

双亲型嵌段聚合物分散剂在水性色浆中的应用

CY-111 分散剂

摘要

采用可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)合成了疏水-亲水双亲型嵌段聚合物水性分散剂CY-111分散剂,对碳黑、有机颜料分散效果好。

制备的FW200碳黑色浆和PV23永固紫色浆稀释稳定性好,色浆中颜料粒径大约100纳米且粒径分布窄,色浆流动性好、热稳定性好。CY-111制备的色浆在乳胶漆中颜色接受性好。

1 前言

在涂料中,颜料是重要的组成部份,粒径优化后的颜料具有最大的遮盖力和着色强度。然而,在运输、储存过程中,颜料初级粒子会形成聚集体或团聚体。在涂料生产过程中,需要将聚集体或团聚体重新分散成初级粒子并稳定初级粒子。只有这样,颜料才能提供高的着色强度、颜料耐候性、储存稳定性。分散过程中,首先是液相润湿颜料粒子,后机械力打碎聚集体。分散剂的作用是稳定打碎后的粒子、阻止粒子再团聚。

在溶剂和水性体系中,颜料分散存在显著差异。在溶剂体系中,润湿通常比较容易,因为溶剂、树脂表面张力较低,不需要特殊添加剂来改善颜料润湿性。由于水表面张力高,需要特殊添加剂来降低表面张力,才能使得低表面张力的颜料被水相充分润湿。在水性体系中,主要是靠静电排斥作用稳定颜料粒子,含丙烯酸或马来酸酐的聚合物常用来分散无机颜料粒子。碳黑、有机颜料主要由壬基酚聚氧乙稀醚稳定,但因为壬基酚具有毒性,涂料配方中已被禁用。疏水-亲水双亲型嵌段聚合物是卓越的颜料分散剂[1,2],分散剂分子中的疏水段通过与碳黑、有机颜料间的疏水作用包覆在粒子表面,亲水段通过静电和位阻双重作用提供稳定性。通过控制疏水段和亲水段的组成、聚合度,能够获得最大限度的分散效果。

可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)[3],可合成嵌段聚合物。采用RAFT技术合成了疏水-亲水双亲型嵌段聚合物水性分散剂CY-111,用于在水中分散碳黑、有机颜料。经测试,CY-111对碳黑、有机颜料分散效果好,用CY-111制备的FW200色浆和PV23色浆,颜料粒径分布窄、流动性好、热稳定性好,色浆在乳胶漆中颜色接受性好。

2 实验

2.1 原料、仪器

颜料：碳黑 FW200；永固紫 PV23。分散剂：CY-111（广州市豫锦贸易有限公司，固含量 40%，丙二醇含量 20%）、竞品 1（迪高 755W）、竞品 2（BYK190）。丙二醇、乙醇胺、消泡剂 3082（广州市豫锦贸易有限公司）。行星式球磨机，型号 KQM-Z/B，咸阳金宏通用机械有限公司。激光光散射仪，型号 BI-200SM，美国 Brookhaven 公司。

2.2 制备色浆

将表 1 配方中的组分（除颜料）按顺序加入到 250 毫升球磨罐中，搅拌均匀，水溶液 pH 值大约为 8，加入颜料，搅拌均匀后，加入 400 克氧化锆球磨珠（直径 1.5 毫米）。第二天，将球磨罐放入球磨机，800 转/分钟，球磨 4 小时。

表 1 色浆配方

	B1#	B2#	B3#	B4#	V1#	V2#
竞品 1	10	12	0	0	0	0
竞品 2	5	3	22.5	0	30	0
DF2100	0	0	0	25	0	30
丙二醇	5	5	5	0	6	0
乙醇胺	0	0	0	0.3	0	0.3
消泡剂 3082	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	64.7	64.7	57.2	59.4	33.7	39.4
颜料	15 (FW200)	15 (FW200)	15 (FW200)	15 (FW200)	30 (PV23)	30 (PV23)

2.3 色浆的展色性

色浆在乳胶漆中颜色接受性问题主要表现为展色性，常用指研法测试。将色漆加入到基础漆中，在混匀机中混合 2 分钟，刮涂制板并进行指研测试。比较指研区和非指研区的色差，色差越大，说明调色越差，不能得到准确一致的颜色。以 TG 平涂为基础漆，做色浆添加量为 3%的展色性测试。

3 结果与讨论

3.1 色浆储存稳定性

FW200 色浆粘度， $B2 > B1 > B3 = B4$ 。竞品 2 分散效果比竞品 1 和竞品 2 并用好，CY-111 的色浆粘度小，流动性好。50 摄氏度静置，5 天，B1、B2 凝成果冻状；15 天，B3 中有许多小块，B4 中没有凝块。

激光光散射仪测试 B3、B4 热存放前后色浆中碳黑粒子的粒径，结果见图 1、图 2、表 2。热存放前，竞品 2 制备的 B3，光散射测得其中碳黑粒径大约 100 纳米；CY-111 制备的 B4，光散射测得其中碳黑粒径大约 130 纳米。光散射测得的粒子粒径数值反映了吸附了分散剂的粒子的尺寸，在 B4 中，碳黑粒子表面吸附的分散剂含有聚合度大约 30 的聚丙烯酸盐，并且聚丙烯酸盐会从碳黑粒子表面伸向水中，这样就增大了原有碳黑粒子的粒径。因为无法判断竞品 2、CY-111 引起的碳黑粒子尺寸的增值，所以无法比较热存放前 B3、B4 中碳黑粒子的真实粒径。热存放前，B3 中碳黑粒子粒径分布很窄（图 1a，相对粒径变化值为 0、0 和 0.306），B4 中碳黑粒子粒径分布更窄（图 2a，相对粒径变化值为 0、0 和 0）。热存放后，B3 中碳黑粒子粒径显著变大，由热存放前的大约 100 纳米变为大约 150 纳米，而且粒径分布变宽（图 1b，相对粒径变化值为 0、1.721 和 8.217），并且形成了大约 5 微米的团聚体，说明用竞品 2 制备的碳黑色浆的热稳定性不理想。热存放后，B4 中碳黑粒子粒径变化不大（小于 20 纳米），碳黑粒子粒径分布也没有显著变化（图 2b，相对粒径变化值为 0、0 和 0.407）。说明用 CY-111 作分散剂制备的碳黑色浆具有优秀的热稳定性。

表 2 B3、B4 热存放前后色浆中碳黑粒子的粒径

	B3			B4		
前(nm)	91.0	98.1	162.8	111.1	139.5	140.7
后(nm)	143.9	214.0	804.7	108.1	133.4	158.4

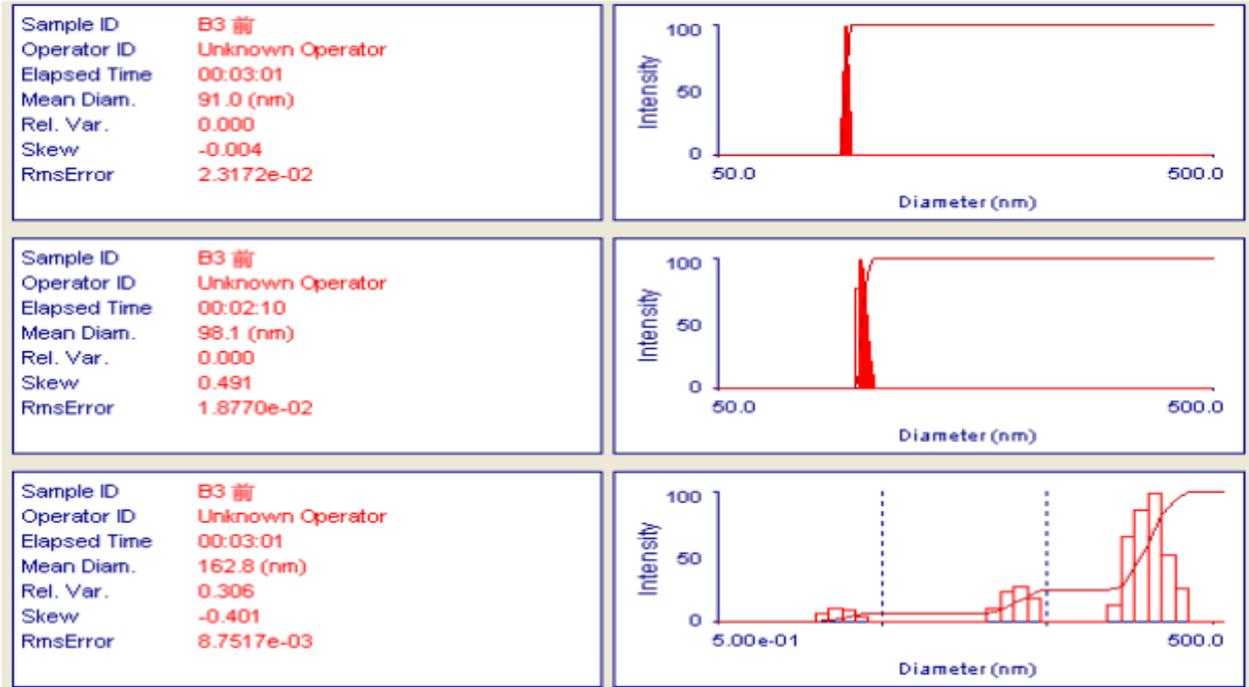


图 1(a) B3 热存放前,色浆的光散射图

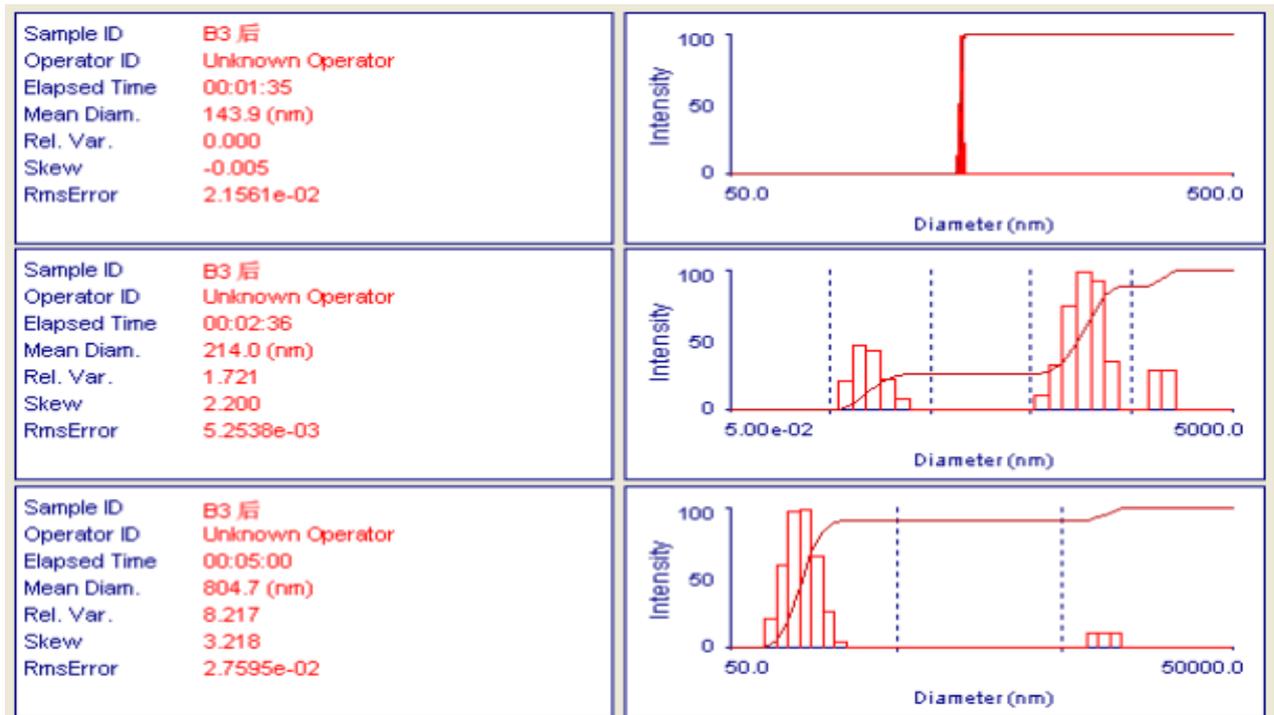


图 1(b) B3 热存放后,色浆的光散射图

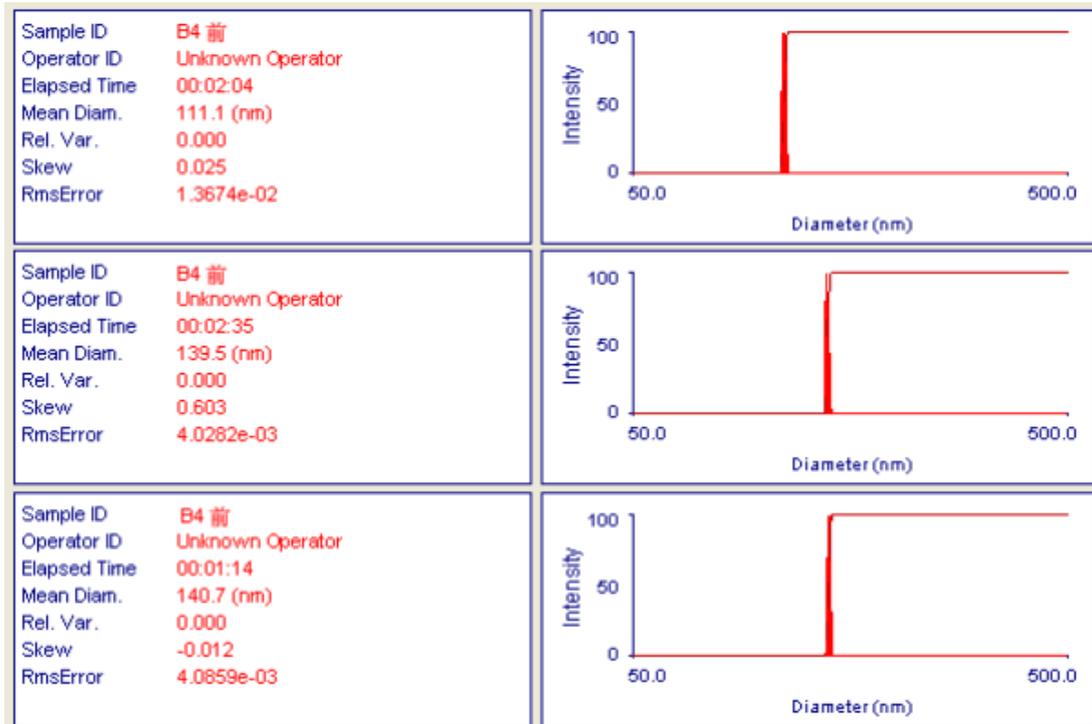


图 2(a) B4 热存放前,色浆的光散射图

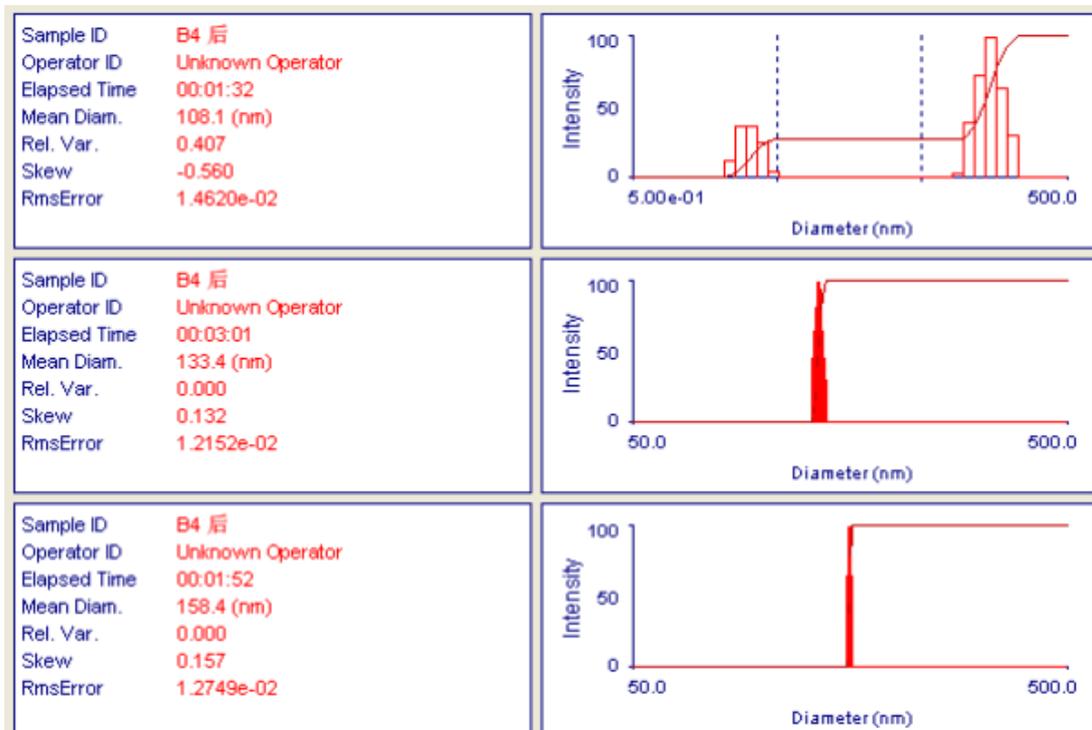


图 2(b) B4 热存放后,色浆的光散射图



永固紫 PV23 色浆粘度，V2>V1。竞品 2 制备的 V1 色浆粘度小，流动好。CY-111 制备的 V2 粘度稍大，但流动性尚可。说明 CY-111 尽管不如竞品 2 优秀，仍是有效的有机颜料水性分散剂。50 摄氏度静置，15 天，V1、V2 中都没有凝块，流动性没变化。

激光光散射仪测试 V1、V2 热存放前后色浆中永固紫粒子的粒径，结果见图 3、图 4、表 3。竞品 2 制备的 V1，CY-111 制备的 V2，光散射测得色浆中永固紫粒径都大约是 100 纳米。热存放前后，V1、V2 中粒子粒径分布都很窄，粒径分布也都没有显著变化（图 3a, 3b；图 4a, 4b）。热存放前后，V2 中永固紫粒子粒径变化不大（大约 10 纳米），说明用 CY-111 作分散剂制备的永固紫色浆具有优秀的热稳定性。

表 3 V1、V2 热存放前后色浆中炭黑粒子的粒径

	V1			V2		
前(nm)	53.5	92.9	255.9	86.4	93.9	96.1
后(nm)	107.7	117.4	130.3	96.0	105.3	105.5

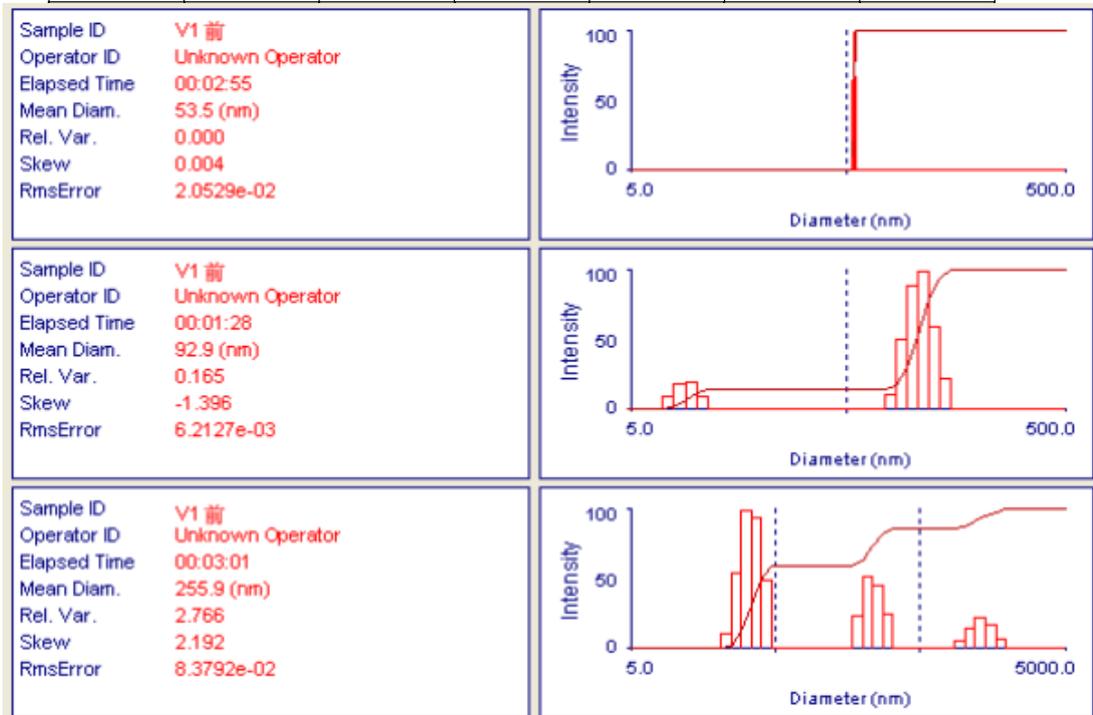


图 3(a) V1 热存放前,色浆的光散射图

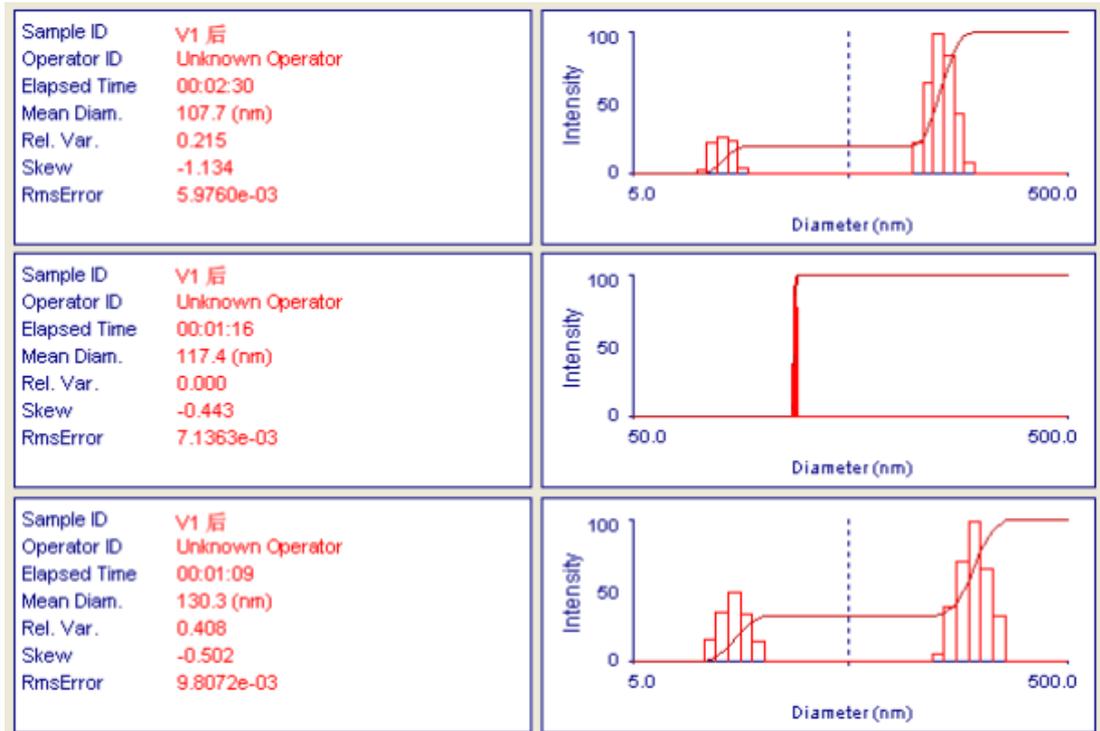


图 3(b) V1 热存放后, 色浆的光散射图

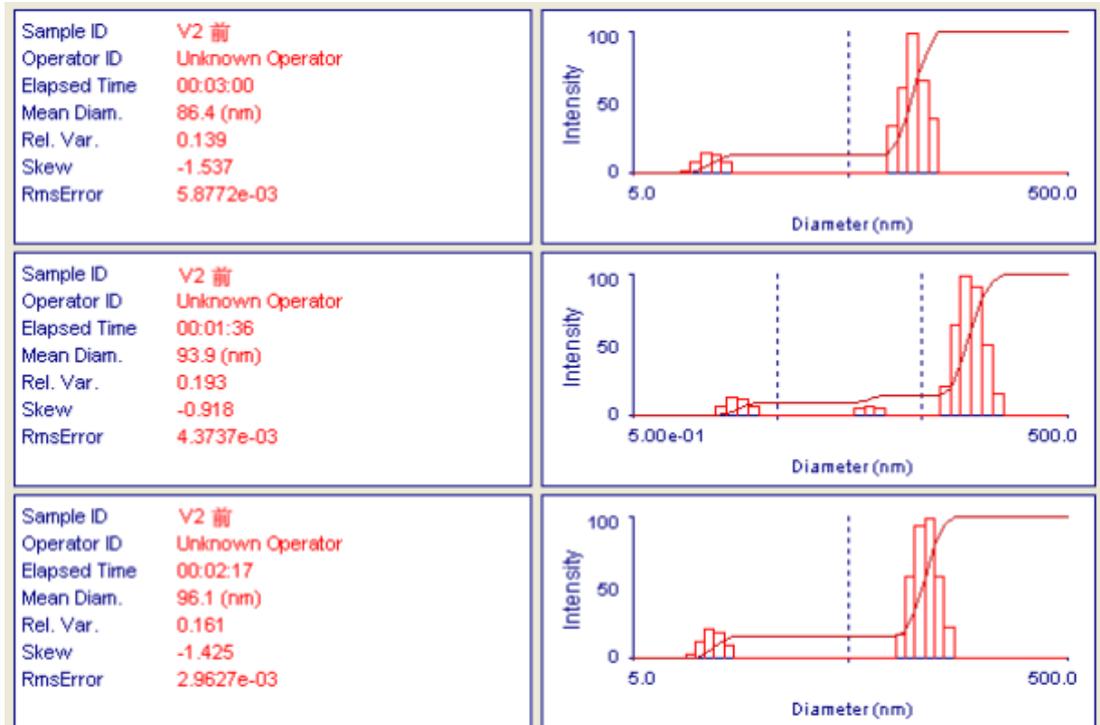


图 4(a) V2 热存放前, 色浆的光散射图

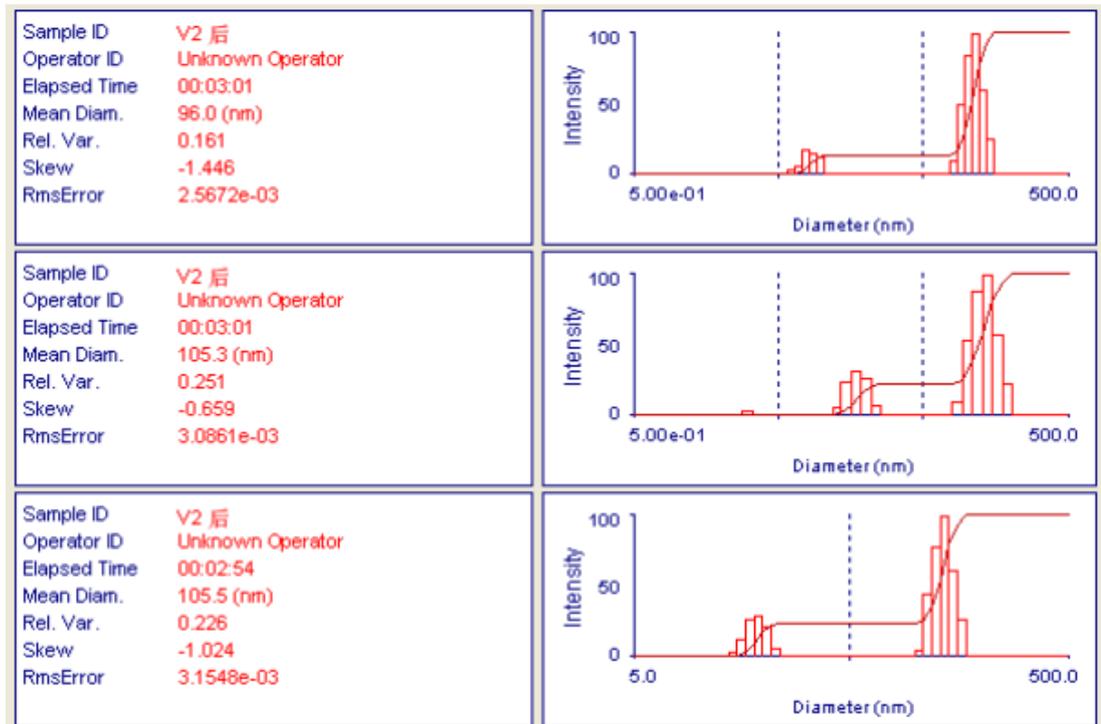


图 4(b) V2 热存放后,色浆的光散射图

激光光散射仪测试的是用水稀释 200 倍后色浆（稀释后颜料含量大约 0.001%）的粒径，B4、V2 粒径分布窄、没有大颗粒，说明 CY-111 制备的色浆稀释稳定性好。

3.2 色浆的展色性

碳黑色浆对比：

表 4 竞品 2 制备的碳黑色浆 B3 的展色性

3%	ΔE	ΔL	Δa	Δb	差别	ΔE 平均值
1	0.23	0.22	-0.03	-0.05	浅	0.235
2	0.24	0.12	-0.02	-0.16	浅，偏艳	

表 5 CY-111 制备的碳黑色浆 B4 的展色性

3%	ΔE	ΔL	Δa	Δb	差别	ΔE 平均值
1	0.11	-0.08	-0.02	-0.05	无	0.135
2	0.16	-0.14	0.02	-0.06	深	

竞品 2 制备的碳黑色浆 B3 的 ΔE 值为 0.235，HD-111 制备的碳黑色浆 B4 的 ΔE 值为 0.135，说明 CY-111 制备的碳黑色浆 B4 的展色性比竞品 2 制备的 B3 好，B4 在乳胶漆中颜色接受性比 B3 好。

永固紫色浆对比：

表 6 竞品 2 制备的永固紫色浆 V1 展色性

3 %	ΔE	ΔL	Δa	Δb	差别	ΔE 平均值
1	0.51	0.50	0.14	-0.08	浅偏艳，红	0.465
2	0.42	0.38	0.34	-0.26	浅偏艳，红	

表 7 A11 制备的永固紫色浆 V2 展色性

3 %	ΔE	ΔL	Δa	Δb	差别	ΔE 平均值
1	0.33	0.32	0.01	-0.23	浅	0.36
2	0.39	0.34	0.28	-0.38	浅，偏艳	

竞品 2 制备的永固紫色浆 V1 的 ΔE 值为 0.465，CY-111 制备的永固紫色浆 V2 的 ΔE 值为 0.36，说明 CY-111 制备的永固紫色浆 V2 的展色性比竞品 2 制备的 V1 好，V2 在乳胶漆中颜色接受性比 V1 好。

4 结论

双亲嵌段水性分散剂 CY-111 可在水中分散碳黑、有机颜料，用 CY-111 制备的 FW200 色浆和 PV23 色浆，颜料粒子粒径大约是 100 纳米且粒径分布窄，色浆流动性好、热稳定性好。CY-111 制备的 FW200 色浆和 PV23 色浆稀释稳定性好，在乳胶漆中颜色接受性更好，展色性更优秀。



北京晨洋科技有限公司
Beijing Chenyang Technology Co.

参考文献

- [1] J.A. Simms, H.J. Spinelli, *Journal of Coatings Technology*, 1987, 59(742):125.
- [2] H. J. Spinelli. Group transfer polymerization and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilizers. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 27(1-4):255-260.
- [3] Roshan T. A. Mayadunne, Ezio Rizzardo, John Chiefari, et al. Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. *Macromolecules*, 1999, 32(21):6977-6980.