

丙烯酸嵌段共聚分散剂的合成及其在水性工业涂料中的应用

刘木林

(西谱森新材料(宁波)有限公司,浙江 宁波 315475)

摘要: 以偶氮二异丁腈为引发剂,烯丙基聚氧乙烯醚(APE)、 α -甲基苯乙烯(AMS)、甲基丙烯酸(MA)为主要单体,采用溶剂聚合法合成了一系列高分子丙烯酸嵌段共聚分散剂。分别利用傅里叶红外光谱(FT-IR)和凝胶渗透色谱(GPC)证实了丙烯酸嵌段共聚分散剂结构及测量了分散剂的分子量及分布。分别探讨了不同的亲水基与疏水基单体的化学计量比、不同分子量及分子量分布的分散剂对有机炭黑和无机颜料浆的分散效率及对涂料耐水性的影响。将试验合成的分散剂 D3 与市售水性通用型分散剂进行性能比较,表明其综合性能优于市售水性通用型分散剂,实用价值明显。

关键词: 水性工业涂料; 丙烯酸嵌段共聚分散剂; 分散效率; 耐水性

中图分类号:TQ630.+95

文献标志码:A

文章编号:1007-9548(2024)09-0018-05

Synthesis of Acrylic Acid Block Copolymerization Dispersant and Its Application in Waterborne Industrial Coatings

LIU Mu-lin

(SINOBASE New Materials (NingBo) Co., Ltd., NingBo 315475, Zhejiang, China)

Abstract: Using azodiisobutyronitrile as initiator, a series of acrylic block copolymers were synthesized by solvent polymerization with allyl polyoxyethylene ether (APE), Alpha-Methylstyrene (AMS) and methacrylic acid (MA) as main raw materials. The structure of acrylic block copolymerization dispersant was confirmed by Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC), and the relative molecular weight and PDI of the dispersant were measured. The effects of stoichiometric ratios of hydrophilic and hydrophobic monomers, relative molecular weight and PDI of dispersants on the dispersion efficiency of organic carbon black and inorganic pigment pastes and on the water resistance of coatings were discussed. The performance of the synthesized dispersing agent D3 was compared with that of the commercially available water-based universal dispersing agent. The results showed that the synthesized dispersing agent D3 was superior to that of the commercially available water-based universal dispersing agent, and its practical value was obvious.

Key words: waterborne industrial coatings; acrylic acid block copolymerization dispersant; dispersion efficiency; water resistance

0 引言

水性工业涂料通常以水为主要介质,对环境和安

全更为友好,近年来受到用户的青睐。随着水性工业涂料的广泛应用,用户对水性工业涂料的性能要求也相应提高,其中颜料分散技术是影响水性工业涂料性能的重要环节。分散剂的加入可以促使水在颜料表面更好润湿,与颜料表面产生不同的亲和锚固结合方式,并形成“颜料-分散剂-体系”三者间的稳定。颜料的分散及稳定主要是通过分散剂的空间位阻和电荷效应来

收稿日期:2024-04-07

作者简介:刘木林(1978—),男,硕士,主要从事水性涂料用无机硅材料及添加剂的研发管理工作。E-mail:chinabasechemical@163.com。

实现的,水性高分子丙烯酸嵌段聚合物是较普遍的分散剂类型,其在水性工业涂料、无树脂颜料浆等领域的应用成为研究重点^[1-2]。

毕小龙等^[3]用可逆加成-断裂自由基聚合(RAFT)丙烯酸嵌段共聚分散剂,探讨了分散剂结构对酞青蓝颜料分散的影响。蒋桂友等^[4]利用桐油改性马苯聚合物并用其对水性炭黑色浆的分散性进行研究。上述研究虽然有着较好的理论探讨,但在实际生产过程中仍然存在有机无机颜料分散通用性、颜料分散效率、体系相容性、展色及耐水性不佳的问题,因而研制一种具备高分散效率、极佳耐水及树脂相容性的通用型分散剂对水性工业涂料发展至关重要。

本研究设计制备的聚合物的主要亲水单体为烯丙基聚氧乙烯醚(APEG-500)、甲基丙烯酸(MAA),疏水单体为 α -甲基苯乙烯(AMS)。聚合反应按不同比例进行多元可控共聚,以偶氮二异丁腈为引发剂,通过正交试验合成设计不同的丙烯酸嵌段分散剂,分别探讨不同亲水单体与疏水单体的化学计量比、分子量大小及分子量分布对有机无机颜料分散效率、耐水、展色及不同体系相容性等方面的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

甲基丙烯酸(MAA)、甲基苯乙烯(AMS)、偶氮二异丁腈(AIBN)、氨水(30%):国药集团有限公司;烯丙基聚氧乙烯醚(APEG500):江苏省海安石油化工厂;异丙醇:上海凌峰化学试剂有限公司;正十二烷基硫醇:雪佛龙菲利普斯化工有限公司;有机硅消泡剂 DF800、星型聚醚基材润湿剂 PAG33、成膜助剂 C12、防闪锈剂 CA50、净味中和剂 AMP95D+、水性工业苯丙乳液 7900:西谱森新材料(宁波)有限公司;水性环氧树脂 20WE0152、水性醇酸树脂 01W75:上海元邦树脂有限公司;水性单组分聚氨酯 PU114:合肥安科精细化工有限公司;云母粉(1 250 目):滁州市万桥绢云母粉厂;硫酸钡(1 250 目):南风集团;钛白粉 R2195:山东道恩钛业有限公司;8128 炭黑粉:杭州君一新材料科技有限公司;分散剂 190:市售。

ThermoIS-5 傅里叶变换红外光谱仪:Thermo Fisher Scientific;1515 型凝胶渗透色谱仪:美国 Waters 公司;分散搅拌多用机 FS:浙江力辰仪器科技有限公司;流量型蠕动泵 BT100:兰格恒流泵有限公司;布氏黏度计(NDJ-5S)、斯托默黏度计(STM-IV(B)):上海精天电子仪器有限公司;线棒涂布器 60 μm :标格达精密仪器(广州)有限公司。

1.2 水性丙烯酸嵌段共聚分散剂的合成

在具有温度计和氮气保护回流装置的四口烧瓶中

加入异丙醇、正十二烷基硫醇,升温至回流,开始滴加计量的引发剂与混合单体的混合物并在 180 min 滴完,滴完后再继续保温一定时间。继续补滴引发剂溶液,滴加完成后保温 3 h,降温至室温并加入氨水中,加入计量的水,再进行减压蒸馏除去产物中的溶剂,最后得到水性丙烯酸嵌段共聚分散剂。

根据分散剂聚合试验设计了 2 组样品:1)按表 1 调整单体计量比,分别得到分子量近似的样品 M1~M5;2)依据优选的单体比例调整分子量 M_w 及 PDI,分别得到样品 D1~D5。

表 1 不同物质的量比合成的分散剂

原料	M 系列编号				
	M1	M2	M3	M4	M5
AMS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
APEG500	1.0	1.0	1.5	1.5	2.0
MAA	1.0	1.5	1.5	2.0	2.0

1.3 表征测试方法

1.3.1 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

使用美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet IS5 型傅立叶变换红外光谱分析仪检测红外光谱,ATR 测试方法,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC)测试

使用美国 Waters 公司的 1515 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测试分子量及其分布,THF 做流动相。

1.4 应用评估

将不同分散剂按表 2 配方制备炭黑浆料,通过测试其布氏黏度来评估对有机炭黑的分散效率。按表 3 配方制备无机颜料分散浆料,通过测试其布氏黏度来评估分散剂对无机颜料的分散效率。

表 2 有机炭黑颜料浆试验配方

成分	添加量/%
水	53.75
分散剂	6.0
消泡剂 DF800	0.25
炭黑 8128	40.0

表 3 无机颜料浆试验配方

成分	添加量/%
水	49.15
分散剂	0.6
有机硅消泡剂 DF800	0.25
钛白粉 R2195	20.0
云母粉	10.0
硫酸钡	20.0

1.4.1 体系相容性

将分散好的有机和无机浆料与不同类型的水性工业树脂来制备不同类型的水性工业涂料,配方见表4。通过测试7d热贮后斯托默黏度的变化来评估分散剂在不同树脂体系的稳定性。

表4 水性工业涂料试验配方

成分	添加量/%
水性树脂	50.0
有机炭黑浆料(表2)	10.0
无机颜料浆料(表3)	20.0
有机硅消泡剂 DF800	0.2
成膜助剂 C12	3.0
防闪锈剂 CA50	0.8
增稠剂 L6060	0.4
净味 pH 调节剂 AMP95D+	0.1
水	15.0
基材润湿剂 PAG33	0.2

1.4.2 耐水性

将不同分散剂分散好的有机无机浆料制备不同的水性丙烯酸工业涂料,按照 GB/T 1733—2013 来测试水性工业涂料的耐水性。

1.4.3 展色性

将含有不同分散剂的水性丙烯酸工业涂料用线棒制膜,通过目测来对比不同分散剂的展色性。

2 结果及讨论

2.1 不同丙烯酸嵌段分散剂的结构分析

利用红外光谱对所制备的丙烯酸嵌段共聚分散剂进行了结构表征,制备的丙烯酸嵌段共聚分散剂的红外图谱特征基本一致,选取 D3 谱图进行分析(见图1)。由图可知,1 620~1 680 cm^{-1} 处烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰消失,红外光谱分析表明甲基苯乙烯、烯丙基聚醚、甲基丙烯酸单体都参与了共聚反应,3 420.34 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸羧基的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰;3 059.22 cm^{-1} 、3 027.13 cm^{-1} 处为苯环中的 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动,2 927.68 cm^{-1} 为聚合物中甲基吸收峰;1 101.83 cm^{-1} 处为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰,1 601.60 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰;对应共聚物中的甲基苯乙烯结构单元苯环上氢原子的面外弯曲振动在 908.09 cm^{-1} 位置,分析说明上述单体已经合成出既定的丙烯酸嵌段分散剂结构。

2.2 分散剂单体计量比对性能影响分析

不同单体配比分散剂样品黏度、制成颜料浆黏度及涂料耐水性见表5。

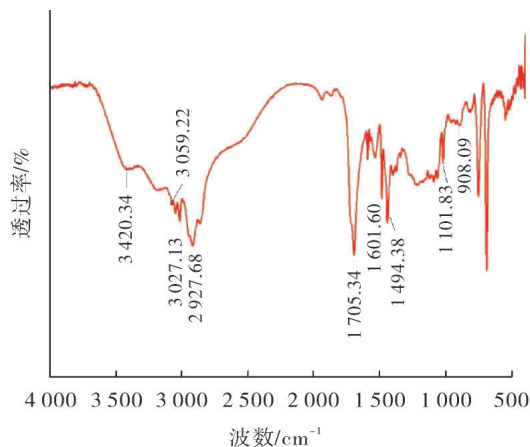


图1 样品 D3 红外谱图

表5 不同单体配比分散剂黏度、制成颜料浆黏度及涂料耐水性

项目	分散剂编号				
	M1	M2	M3	M4	M5
分散剂溶液黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	650	980	1 110	1 130	1 340
炭黑浆料黏度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	930	850	610	770	850
无机浆料黏度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	870	760	580	550	500
48 h 耐水起泡	起泡	轻微起泡	无起泡	轻微起泡	起泡

由表5可知,随着亲水基单体 MA 和 APE 占比的升高,分散剂溶液的黏度也随之升高,由于亲水基占比增加,分散剂的高分子链在水中易形成大量的水合效应,导致分散剂更加黏稠。随着分散剂聚合物亲水基占比提高,对无机颜料分散降黏效率更高,无机浆料黏度更低,这是由于亲水基团的增加有助于在无机颜料表面更好地润湿和静电排斥。而有机炭黑浆料则由于亲水基的增加,降黏效果表现为先增加后减小。这是因为“有机颜料-分散剂-体系”三者之间的相互作用是决定有机炭黑颜料分散的重要因素,当炭黑上的苯环与分散剂的苯环进行亲和锚固后,亲水性溶剂化链段的增加能够提高其在水性体系的分散效率,随着分散剂的亲水性的溶剂化链段进一步提高,分散剂中的有机颜料亲和锚固基团占比则会变小,分散剂与炭黑粒子表面锚固效率降低,使得分散剂亲水性溶剂化链段在水中自身聚集增加,不利于对有机颜料的分散降黏,炭黑浆料表现出更高的黏度。将含不同分散剂的水性丙烯酸工业涂料(按表4配方制备)制板进行耐水试验,从耐水数据可知,随着疏水单体的占比增加其耐水性呈现先提升后降低的现象,这是由于分散剂的疏水性增加,整个涂膜的耐水也逐步增加,但疏水单体增加到一定的比例后,分散剂会变得过度疏水,与涂料中乳液中的乳化体系进行竞相缔合,破坏了水性工业涂料原有的亲水亲油平衡,致使水性工业涂料的乳液粒径变

化而引起成膜致密性变差,耐水性也随之变差^[5-9]。因此,在制备水性高分子丙烯酸嵌段分散剂时,亲水性单体与亲油性单体要维持合理的物质的量比,一般将 $n_{AMS}:n_{APE}:n_{MAA}$ 控制在 1.0:1.5:1.5 较为合适。

2.3 分散剂分子量及分子量分布的影响分析

在保持亲水单体与疏水单体化学计量比一致的情况下,制备了一系列分子量及分布指数不同的样品(见表 6),分别测试其分散性能,结果见表 7。

表 6 样品 GPC 测试数据

分散剂编号	平均分子量 M_n	分子量分布
D1	6 000	1.8
D2	10 000	1.6
D3	12 200	1.2
D4	12 600	1.4
D5	15 000	1.5

表 7 不同分子量分散剂样品的黏度、颜料浆黏度

项目	分散剂编号				
	D1	D2	D3	D4	D5
分散剂溶液黏度/(mPa·s)	650	690	720	750	780
炭黑浆料黏度/(mPa·s)	940	810	600	750	850
无机浆料黏度/(mPa·s)	480	520	580	720	830

由表 7 可知,随着分子量从 6 000 开始增加,分散剂的分子量不断增大,其水溶液自身的黏度也随之增加。分子量在 6 000~15 000 范围内,由炭黑及无机颜料的分散降黏效率与分散剂分子量及分布指数的对应关系数据可以得出,随着分散剂的分子量不断增加,对无机颜料的分散降黏效率随着分子量的增加而呈下降趋势。这是由于分散剂分子量增加,导致其在无机颜料表面的润湿性变差,另外高分子链中亲水的溶剂化链段与水的缔合效应削弱了分散剂对无机颜料分散效应。而随着分散剂分子量的逐渐增长,分散降黏效率出现先升后降的趋势,分散剂分子与炭黑表面锚固效率先是逐步提高,分散效率随之提升,但随着分散剂分子量的进一步增大,加之分子量分布过宽导致分子链相互缠绕或自身折叠而引起分散效率下降。综合平衡分散效率,分子量 12 000、分布指数在 1.2 的分散剂 D3 更适合水性工业涂料^[10]。

2.4 自制丙烯酸嵌段共聚分散剂与市售分散剂性能比较

依据前述合成的有机无机颜料通用型分散剂样品 D3,将其与市售有机无机颜料通用型分散剂 190 进行性能对比,评价指标包括炭黑颜料分散效率、无机颜料

分散效率、不同树脂体系相容性,评估结果见表 8。在分散有机炭黑颜料浆和无机颜料浆料时,自制丙烯酸嵌段分散剂 D3 相对于市售分散剂 190 分散降黏效率更高,用水性环氧树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂、水性醇酸树脂体系制成的不同树脂类型的水性涂料经过热贮存后黏度变化保持了与市售分散剂 190 类似的稳定性。由水性涂料展色性对比(见图 2)可知,自制分散剂 D3 的展色性明显优于市售 190。由耐水性对比(见图 3)可知,自制分散剂 D3 耐水性明显优于市售 190。分散剂 D3 具备合适的单体计量比、分子量及分子量分布,相比市售分散剂 190,自制丙烯酸嵌段分散剂 D3 的综合性能具有优异的实际应用价值。

表 8 分散剂 D3 与市售分散剂 190 性能对比

项目	分散剂 D3	市售分散剂 190
炭黑浆料黏度(KU)	55.0	无法分散
无机颜料浆料黏度(KU)	56.0	65.0
水性丙烯酸体系黏度变化(Δ KU)	2.0	1.5
水性醇酸树脂体系黏度变化(Δ KU)	1.0	1.5
水性聚氨酯树脂体系黏度变化(Δ KU)	1.5	1.0
水性环氧树脂体系黏度(Δ KU)	3.0	2.5

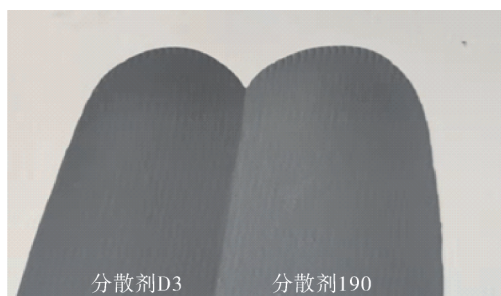


图 2 分散剂 D3 与 190 制备的水性工业漆展色性对比

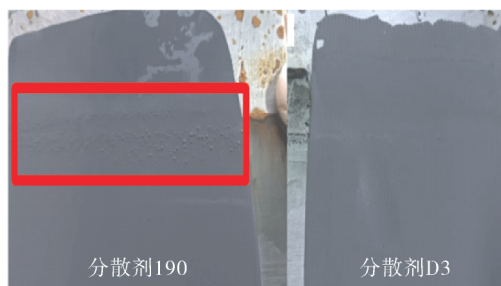


图 3 分散剂 D3 和 190 制备的水性工业涂料的耐水性比较

3 结语

以偶氮二异丁腈为引发剂, α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸和烯丙基聚醚、异丙醇为主要原料制备出一系列通用型丙烯酸嵌段共聚分散剂,红外谱图分析说明

成功制备了丙烯酸嵌段分散剂。探讨了分散剂的不同亲水性与疏水性单体的化学计量比、分子量及分子量分布对有机炭黑和无机颜料浆的分散效率、水性工业涂料耐水性的影响,并与市售分散剂比较不同树脂体系相容性、涂料耐水性、展色性的影响。结果表明:具备适合疏水亲水化学计量比和分子量及分布的分散剂对有机无机颜料有比较高效的分散效率,其制备的水性工业涂料具有优异的耐水性及展色性,同时也有较好的树脂相容性,综合性能优于市售分散剂。

参考文献:

- [1] 许飞,李宜敏,胡中,等.水性苯丙分散剂的合成及其分散性能影响因素的研究[J].涂料工业,2019(12):54-58.
- [2] 刘木林.分散剂在水性建筑涂料中的应用研究[J].中国涂料,2023(10):39-43.
- [3] 毕小龙,王木立,狄志刚,等.基于RAFT法合成丙烯酸类嵌段共聚物及其分散性能研究[J].涂料工业,2022(3):19-23.
- [4] 蒋桂友,葛毅,李阳,等.桐油改性苯乙烯-马来酸酐共聚物的制备及其对水性炭黑色浆的分散性研究[J].涂料工业,2022(4):24-30.
- [5] 陈军,任天瑞,吁松瑞,等.丙烯酸类共聚物分散剂的合成及其分散性能[J].过程工程学报,2009(6):1204-1209.
- [6] 陈楨,任天瑞.丙烯酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物分散剂的合成及其应用[J].过程工程学报,2008(2):240-247.
- [7] 姜东,王朝生,江振林,等.不同结构分散剂对颜料炭黑分散稳定性的影响[J].过程工程学报,2015(1):153-158.
- [8] Agbo C, Jakpa W, Sarkodie B, et al. A review on the mechanism of pigment dispersion [J].Journal of Dispersion Science and Technology,2018,39(6):874-889.
- [9] Pu Z, Fan X, Su J, et al. Aqueous dispersing mechanism study of nonionic polymeric dispersant for organic pigments[J].Colloid and Polymer Science,2022,300(3):167-176.
- [10] Zeng T, He G, Li X, et al. Synthesis of reactive self adhesive branched polyurethane dispersant for textile pigment printing[J]. Journal of Applied Polymer Science,2021,138(32):50790.

(上接第14页)防腐材料应用的防护技术是普通混凝土耐久性提升的新思路,可以使普通混凝土表层以及表层以下2~10 mm的孔隙结构得到整体加强,达到防水或疏水效果,从而有效抵御有害物质伴随水分渗入混凝土内部,最终实现混凝土的高效防护效果,不仅如此,该材料还具备了一定的抗沾污、抗磨蚀性能。

目前国内有关渗透型防腐材料的研究主要侧重在混凝土单方面功能的改善,如防水、耐磨、耐候、抗沾污等;而全方位、多角度提升混凝土耐久性的渗透型防腐材料应用研究对于普通混凝土工程而言,无疑是一种全新的耐久性提升措施,具有封闭型防腐涂料厚涂防护无法相提并论的技术优势。

综上所述,渗透型防水剂可以延长混凝土的使用年限,对混凝土抗氯盐侵蚀和抗冻融破坏效果显著。渗透型防水剂处理的混凝土吸水率比平均值为5.64%,渗透组的防水效果比封闭组防水效果优异;渗透组的抗氯离子吸收降低率高达97.6%,远高于封闭组的50.2%,抗氯盐侵蚀优异;渗透组干燥系数达51.9%,远高于封闭组的15.9%,其使得更多水分子从混凝土内部挥发出来,提升了混凝土抗冻融破坏的能力,延长混凝土使用年限,经济效益显著,应用前景广阔,必将成为国内西部盐渍土、欠发达地区高性价比的增强普通混凝土耐久性的材料之一。

参考文献:

- [1] 贺奎.恶劣环境下混凝土用有机功能材料及其防护机理研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [2] 裴须强,朱玉雪.硅烷防水材料的研制及其在混凝土防护中的应用工艺探究[J].新型建筑材料,2022(7):67-71.
- [3] 张国铮,施德安,蒋涛.混凝土用硅烷防护与修复材料的研究进展[J].混凝土与水泥制品,2018(10):23-28.
- [4] 宋福春,安娜.混凝土内部钢筋的腐蚀及使用寿命[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2013(4):669-674.
- [5] 张国梁.溶剂反应型环氧基混凝土防腐材料的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [6] 龙勇.有机硅异氰酸酯预聚体改性环氧树脂灌浆材料[D].西安:长安大学,2012.
- [7] 赵庆贵,于明磊,姜言刚,等.聚脲涂料在多领域的应用[J].弹性体,2018(6):74-76.
- [8] 党俐,陆文雄,梁晶晶.新型混凝土防护涂层的合成及其性能研究[J].混凝土,2006(10):91-93.
- [9] 何朋祥,吕平,周琦,等.喷涂聚脲在混凝土防护中的应用[J].河南建材,2005(2):38-40.
- [10] 郑敏升.表面涂层材料对混凝土耐久性影响及应用研究[J].福建建设科技,2008(2):36-39.