

磺酸型钙粉分散剂的制备及其分散性能

王小荣^{1*}, 李志远¹, 马国艳², 高于涵¹, 朱文婷¹, 惠瑞敏¹

(1. 咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000; 2. 陕西科技大学

陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021)

摘要:以邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯(OPPEA)、苯乙烯磺酸钠(SSS)和丙烯酸(AA)为聚合单体,采用溶液聚合方法,合成了一种分散超细重质碳酸钙(FGCC)颜料性能良好的水溶性分散剂(SAPD)。通过正交实验法探讨了合成条件对 FGCC 颜料水分散体沉降体积的影响,并通过单因素分析研究了合成条件对 FGCC 颜料水分散体表现黏度和 Zeta 电位的影响。实验结果表明,较佳的合成工艺条件为 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})=1:1$,引发剂用量 2.5%,体系反应温度 80℃。通过流变分析研究了不同 SAPD 分散剂用量对颜料分散体表现黏度的影响,随着剪切速率的增加,FGCC 颜料水分散体表现出一定的剪切变稀特性,当分散剂加入量为 8%时,FGCC 颜料水分散体的表现黏度最低,为 229.1mPa·s,粒径测试结果显示,FGCC 颜料水分散体粒径分布较窄,粒径值最小为 445.7nm。

关键词:高分子分散剂; 重质碳酸钙; 黏度; Zeta 电位

引言

随着人们对环境保护的不断重视,以水为分散介质的水性涂料产品发展迅速^[1,2]。在水性涂料的应用过程中,需要添加各种助剂来提升涂料产品的性能。颜料,作为一种着色材料助剂可应用于调色涂料产品中,使得涂料产品的外观和色泽均具有更好的表现性。但在以水为分散介质的涂料中,由于颜料粒子具有较大的比表面积,容易在体系发生聚沉絮凝,使得涂料产品的分散性和稳定性较差^[3~5]。因此,必须着力解决颜料在涂料体系中的分散问题,才能进一步提升水性涂料产品整体的市场竞争力。目前,与传统小分子分散剂分散的颜料体系相比,使用高分子分散剂具有稳定性高、设备损耗低、体系黏度小、分散流变性等优点,因此常采用添加高分子分散剂的方式来克服颜料沉降絮凝的问题。

本研究采用溶液聚合法,以邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯、苯乙烯磺酸钠和丙烯酸为单体,选用挥发性较低二乙醇胺为中和剂,合成了一种分散超细重质碳酸钙(FGCC)颜料性能良好的磺酸型分散剂(SAPD),利用其分子结构中的侧链苯环结构与颜料分子紧密结合^[1],同时分子结构中的磺酸根负离子基团可使得其在水中溶解性良好,且能提供一定的静电保护作用,形成一种紧密的空间位阻屏障,通过空间位阻和静电稳定的双重效应保护 FGCC 颜料粒子不易聚沉。本研究采用正交实验法探讨了 SAPD 分散剂对 FGCC 颜料水分散体沉降体积的影响,找出了较佳工艺合成条件,并通过单因素分析法进一步研究了合成条件对 FGCC 颜料水分散体的表现黏度和 Zeta 电位的影响,并通过流变测试探讨了不同分散剂用量对 FGCC 颜料分散体表现黏度的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

丙烯酸(AA),过硫酸钾(KPS),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;次亚磷酸钠(NaH_2PO_2),工

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.12.008

收稿:2018-06-30;修回:2018-10-17;

基金项目:陕西省自然科学基金(2014JM2-2014),陕西省教育厅科研计划项目(18JK08327),咸阳市二〇一七年科学技术研究计划项目(2017k02-19),咸阳师范学院专项科研项目(XSYK18004),咸阳师范学院校级大学生创新创业训练计划资助项目(2017071);

* 通讯联系人:王小荣(1985-),女,博士,讲师,主要从事水性高分子涂料方面的研究。E-mail: xiaowang200508@126.com.

业品,广州德欣化工有限公司;邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯(OPPEA),工业品,上海鹏渤化工有限公司;苯乙烯磺酸钠(SSS),工业品,广州苏喏化工有限公司;二乙醇胺(DEA),分析纯,江阴创林化工有限公司;超细重质碳酸钙(FGCC),工业品,含量 $\geq 96\%$,原生平均粒径 $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$,白度 95,莱芜诺亚化工有限公司。

Zetasizer Nano ZS 型激光散射粒径仪,英国马尔文公司;V70 型傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;AR2000 型流变分析仪,美国 TA 公司。

1.2 SAPD 分散剂的制备

向三口烧瓶中依次加入计量的 SSS,OPPEA,及占总体系单体含量 8% 的 NaH_2PO_2 ,同时向三口烧瓶中加入一定量的水,搅拌升温,至固体样品全部溶解,向体系中滴加丙烯酸单体(其中,丙烯酸单体含量为总单体含量的 30% (wt))和引发剂 KPS 溶液,控制滴加反应 1.5h 结束,并保温反应 2h ,将温度降至室温后,向体系中加入 DEA 调节体系 pH $8\sim 9$,继续搅拌 10min 后出料,即得固含量为 40% 的 SAPD 分散剂产品。其合成反应机理如图 1 所示。

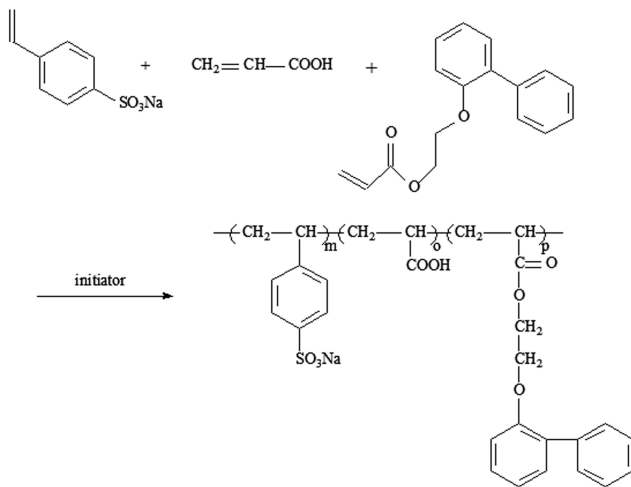


图 1 SAPD 反应机理图

Figure 1 Preparation of SAPD dispersant

1.3 FGCC 颜料水分散体的制备

在三口烧瓶中加入计量的 SAPD 分散剂和去离子水,缓慢加入待分散固体颜料 FGCC(颜料浓度的质量分数记为 c),搅拌进行预润湿,直至烧瓶中无可见干粉颜料,以 2000r/min 的速度搅拌 20min ,保持混合体系温度在 60°C 以下,制得颜料 FGCC 水分散体。

1.4 SAPD 分散剂及颜料水分散体性能测试

将颜料水分散体装于 100mL 具塞量筒中,记录颜料水分散体质量为 m ,静置 48h 后,读取下层沉淀 FGCC 体积 V ,则颜料水分散体沉降体积 X 可用 $X=V/mc$ 计算得出;将所配制的颜料分散体稀释至 0.2% 浓度后,采用 Malvern 公司动态激光光散射粒径分析仪在室温下测定颜料分散体的 Zeta 电位和粒径;采用美国 Waters 公司的 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪对 SAPD 分散剂的相对分子质量和多分散系数进行表征;采用 TA 公司 AR2000 型流变分析仪,利用同心圆筒在室温下测定所配制的不同分散剂含量的颜料分散体的表观黏度。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

采用调控 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 、引发剂用量和反应温度来研究它们对 FGCC 颜料水分散体的沉降体

积的影响,选择上述三个因素,进行正交实验,以便确定优选合成 SAPD 分散剂的较佳工艺条件,分散剂合成正交实验设计及沉降体积结果如表 1 所示。其中, K_1 、 K_2 、 K_3 分别为上述 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 、引发剂用量、反应温度三个因素对沉降体积的影响结果的平均值。 $K_{\text{max}}-K_{\text{min}}$ 称为极差,是在该影响因素下 K 的最大值与最小值之间的差值,表示该影响因素对沉降体积结果的影响幅度,因此,此值越大,表明对结果影响越大。

表 1 SAPD 分散剂合成正交实验设计及沉降体积结果
Table 1 Design and results of orthogonal experiment of SAPD dispersants

编号	因素			沉降体积/(mL·g ⁻¹)
	$n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$	引发剂用量/%	反应温度/℃	
1	1:2	1.5	80	0.35
2	1:2	2.5	75	0.45
3	1:2	3.5	70	0.25
4	1:1	1.5	75	0.67
5	1:1	2.5	70	0.66
6	1:1	3.5	80	0.66
7	2:1	1.5	70	0.3
8	2:1	2.5	80	0.68
9	2:1	3.5	75	0.36
K_1	0.35	0.44	0.56	
K_2	0.66	0.6	0.49	
K_3	0.44	0.42	0.4	
$K_{\text{max}}-K_{\text{min}}$	0.31	0.18	0.16	

从表 1 中可以看出, $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 是影响颜料分散稳定性的主要因素,引发剂用量的影响次之,反应温度的影响在这三个因素里最小。依正交实验数据分析可知,最优的 SAPD 分散剂合成条件为苯乙烯磺酸钠与邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯的摩尔比为 1:1,引发剂用量 2.5%,反应温度 80℃。

2.2 单因素分析

2.2.1 不同 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 对颜料分散效果的影响 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 是影响颜料分散稳定性的主要因素,图 2 为不同 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响关系图,其中,选取颜料分散体在剪切速率 80s⁻¹下的表观黏度进行研究,固定引发剂用量 2.5%,反应温度 80℃,分散剂添加量 8%。从图 2 中可以看出,随着 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 的摩尔比从 1:4增至 1:1,颜料分散体的黏度逐渐从 465.3mPa·s 减小到 229.1mPa·s,Zeta 电位绝对值逐渐从 45.6mV 增加到 60.8mV,而后随着苯乙烯磺酸钠含量的继续增大,表观黏度增加和 Zeta 电位绝对值减小。所合成的分散剂分子结构中同时包含侧链的疏水基团和磺酸根,羧酸根负离子基团,侧链的疏水基团苯环为亲颜料基团,可以与颜料分子形成较强的吸附作用,从而使得分散剂可通过物理作用牢固地吸附在颜料粒子表面,同时负离子基团在颗粒表面可形成一层水化膜,使得颜料分散体系稳定^[5],其作用机理如图 3 所示。随着体系中苯乙烯磺酸钠摩尔比的不断增加,磺酸根负离子也不断增加,颜料粒子的表面逐渐吸附一层带有一定厚度的 SAPD 高分子分散剂,使得颜料粒子表面电荷分布发生变化,此时 Zeta 电位绝对值较大,在 FGCC 颜料粒子表面形成的静电排斥力增加,同时此时侧链的疏水基团也较多,位阻效应较大,表明分散效果较好,粒子间不易团聚,因此体系黏度也逐渐降低^[6];而当体系中苯乙烯磺酸钠的摩尔比较大时,体系中侧链疏水基团含量相应减小,依靠侧链锚固于颜料粒子表面的作用必然减小,同时,磺酸根负离子基团的持续增

加,使得体系中原本稳定的静电稳定层中负离子基团过多,形成的静电稳定层遭到破坏,增加了颜料粒子间的碰撞几率^[7],体系粒子间排斥力减小,分散效果变差,进而使体系表观黏度增加和 Zeta 电位绝对值减小。

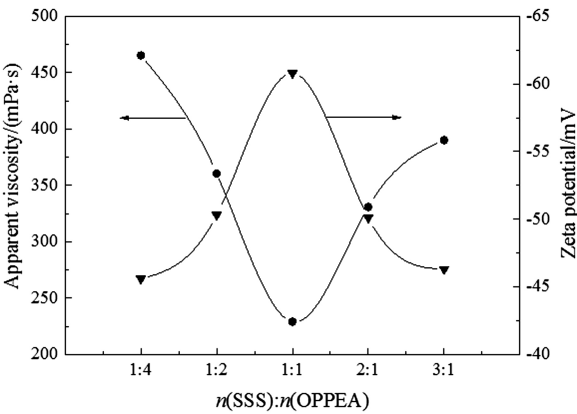


图 2 不同 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响
Figure 2 Effect of different $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ on the properties of pigment dispersion

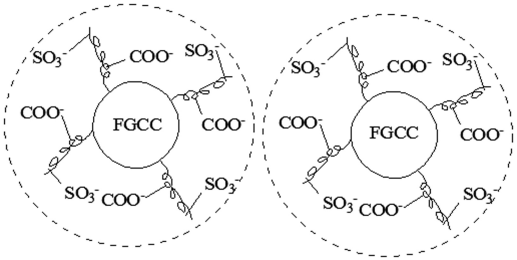


图 3 SAPD 分散剂在 FGCC 粒子表面作用机理
Figure 3 Mechanism of SAPD dispersant on the surface of FGCC particles

2.2.2 不同引发剂用量对颜料分散效果的影响 图 4 为不同引发剂用量对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响关系图,其中,选取颜料分散体在剪切速率 80s^{-1} 下的表观黏度进行研究,固定 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 为 1:1,反应温度为 80°C ,分散剂添加量为 8%。从图 4 中可以看出,随着引发剂用量从 1% 增至 2.5%,颜料分散体的黏度逐渐从 $456.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 减小到 $229.1\text{mPa}\cdot\text{s}$,Zeta 电位绝对值逐渐从 42.1mV 增加到 60.8mV ,而后随着引发剂用量的继续增大,表观黏度增加,Zeta 电位绝对值减小。随着引发剂含量的增加,聚合速率加快,且反应活性位点增加,分散剂中负离子基团和侧链基团易于与 FGCC 颜料粒子形成稳定的静电层结构^[8],从而使得表观黏度降低,Zeta 电位绝对值增加,但随着引发剂用量的进一步增加,活性位点持续增加,使得所合成的分散剂聚合物分子量降低,导致分散剂分子链过短,从而不能形成有效的空间位阻效应来稳定颜料粒子体系,使得粒子表面吸附分散剂量减少,从而表观黏度增加,而 Zeta 电位绝对值又有所降低。

2.2.3 不同反应温度对颜料分散效果的影响 图 5 为不同反应温度对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响关系图,其中,选取颜料分散体在剪切速率 80s^{-1} 下的表观黏度进行研究,固定 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 为 1:1,引发剂用量为 2.5%,分散剂添加量为 8%。从图 5 中可以看出,随着反应温度从 70°C 升至 80°C ,颜料分散体的黏度逐渐从 $433.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 减小到 $229.1\text{mPa}\cdot\text{s}$,Zeta 电位绝对值逐渐从 41.3mV 增加到 60.8mV ,而后随着反应温度的继续增大,表观黏度增加,Zeta 电位绝对值减小。随着反应温度的升高,引发剂分解速率加快,反应活性中心增多,易于分散剂分子链的增长,从而在颜料粒子表面形成稳定的静电层结构,使得表观黏度降低,Zeta 电位绝对值减小,但随着反应温度的进一步升高,反应活性中

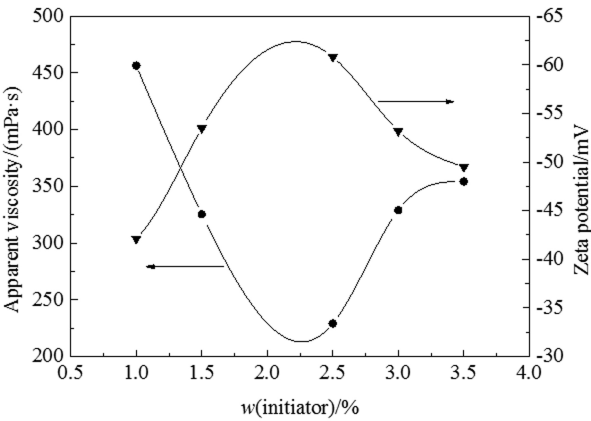


图 4 不同引发剂用量对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响
Figure 4 Effect of different dosage of initiator on the properties of pigment dispersion

心数量仍不断增加,但同时终止反应的速率也不断增大^[9],吸附在 FGCC 颜料粒子上的分散剂不能形成有效的空间位阻,粒子间排斥力减小,从而使得表观黏度增加,Zeta 电位绝对值降低。

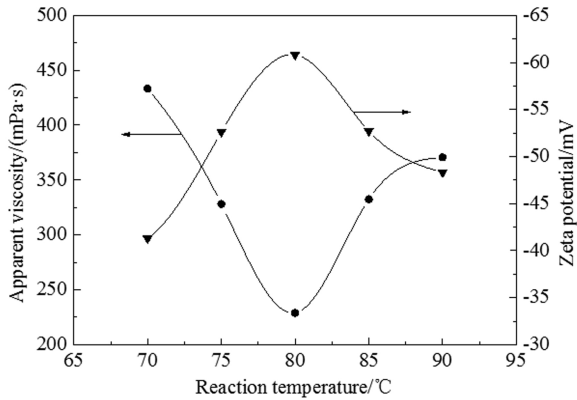


图 5 不同反应温度对颜料水分散体表观黏度和 Zeta 电位的影响
Figure 5 Effect of different reaction temperature on the properties of pigment dispersion

2.3 SAPD 分散剂的凝胶渗透色谱分析

分散剂的相对分子质量及分子量分布也是影响分散剂分散效果的一个重要因素。分散剂要想发挥更好的分散作用及立体位阻效应,其分子链上至少要含有 65 个及以上的碳原子,且分散剂的分子量分布要尽可能的窄^[9,10]。图 6 和表 2 中所示为在 $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})$ 为 1:1,引发剂用量为 2.5%,反应温度为 80℃ 条件下,所合成 SAPD 分散剂的相对分子量分布图测定结果。从图 6 可以看出,在较佳的分散条件下,SAPD 分散剂的相对质量分布出现两个峰,其中一个强峰即为所合成 SAPD 共聚物的峰,另外一个则可能是体系中存在的相对分子质量较小的多聚体,从表 6 可以看出,此 SAPD 分散剂的数均相对分子质量为 1.5 万左右,相对分子质量较小,多分散系数也较小为 1.98,说明分子量分布较窄,由此可见,在此条件下所合成的 SAPD 分散剂确实能起到较好的分散效果,与正交实验结果一致。

表 2 SAPD 分散剂的相对分子质量测定结果
Table 2 The detection results of the SAPD dispersant

数均相对分子质量/ M_n	重均相对分子质量/ M_w	多分散系数
15753.58	31192.09	1.98

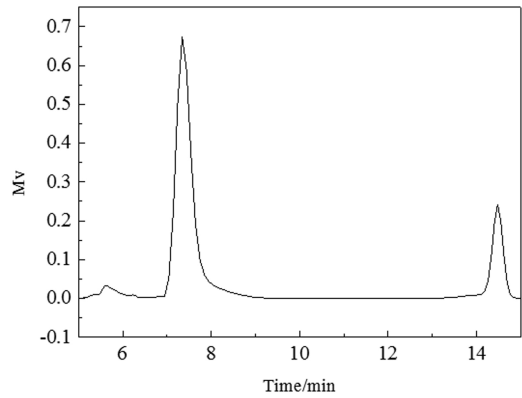


图 6 SAPD 分散剂的相对分子质量分布图

Figure 6 The distribution of the SAPD dispersant molecular weight

2.4 不同 SAPD 含量对颜料分散体粒径的影响

FGCC 颜料分散体的粒径是影响分散体的分散效果、着色力和储存稳定性的一个重要因素^[11]。FGCC 大多以初级粒子的附聚体和凝聚体混合形式存在,易聚集或絮凝,通过加入 SAPD 分散剂在外力作用下,把 FGCC 中的附聚体和凝聚体粉碎成细小的粒子,并依靠 SAPD 分散剂的特殊分子结构,使得 FGCC 不再聚集或絮凝,形成稳定的分散体系。图 7 为不同 SAPD 分散剂含量对 FGCC 颜料分散体粒径的影响关系图,从图中可以看出,当 SAPD 分散剂含量从 4% 增加到 8% 时,粒径逐渐减小,且粒径分布范围逐渐变窄,这主要是因为,较低含量的分散剂不足以完全润湿 FGCC 颜料粒子表面,在分散介质中粒子间引力作用仍较强,使得粒子容易团聚,粒径测试表现为粒径分布较宽,且粒径值较大,随着 SAPD 分散剂含量的增加,FGCC 颜料粒子逐渐被完全润湿,粒子间存在比引力稍大的静电斥力作用,使得体系粒径分布变窄,粒径减小,最低为 445.7nm,当 SAPD 分散剂含量持续增加时,颜料分散体粒径又表现为有些许增加,这主要是因为,随着 SAPD 分散剂含量的持续增加,颜料分散体体系所形成的稳定双电层结构会遭到破坏,从而使得粒子间又出现团聚,表现为粒径变大,分布变宽。

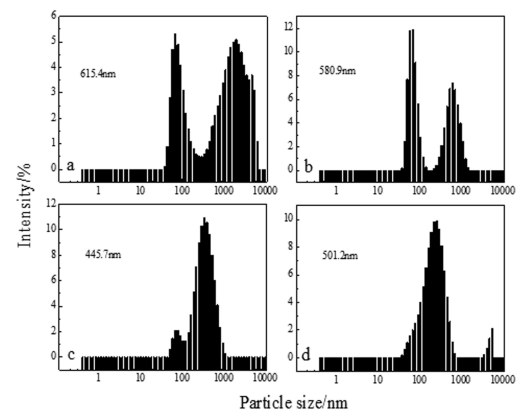


图 7 不同 SAPD 含量对颜料分散体粒径的影响

a)4%;b)6%;c)8%;d)10%

Figure 7 Effect of different SAPD content on the particle size of the pigment dispersion

a)4%;b)6%;c)8%;d)10%

2.5 不同 SAPD 含量对颜料分散体表观黏度的影响

图 8 为不同 SAPD 分散剂含量对颜料分散体表观黏度的影响,从图中可以看出,随着剪切速率的增

加,颜料分散体的表观黏度先降低后基本稳定,表现出剪切变稀的特性,这主要是因为随着剪切速率的增加,流体动力不断增加,将原来体系中颜料粒子打散成较小的流体单元^[10],从而使得黏度降低,此时颜料分散体粒径也较小。同时,从图中也可以看出,随着分散剂含量从 4% 增加至 8%,颜料分散体表观黏度减小,再进一步增加分散剂含量时,表观黏度又有所增加。添加分散剂后,颜料分散体的表观黏度均有所下降,这主要是因为分散剂通过增加静电排斥力和侧链空间吸附颜料粒子并形成空间位阻等效应,使得颜料水分散体的稳定性提高,同时颜料粒子间不易聚结,表观黏度下降,但当分散剂添加量过多时,颜料粒子表面所形成的水化层厚度会增加^[12],导致颜料水分散体不易流动^[9],也会导致表观黏度有所增加,此时颜料分散体粒径也有所增加。因此,较佳的 SAPD 分散剂用量为 8%,且流变测试结果与上述粒径分析测试结果一致。

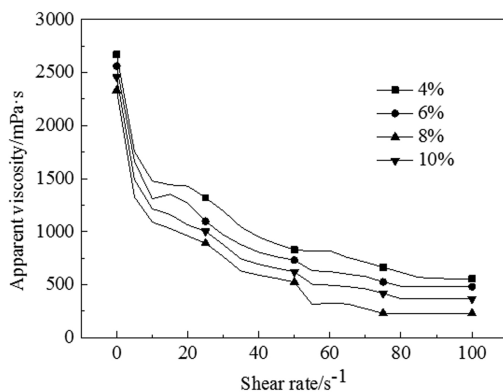


图 8 不同 SAPD 含量对颜料分散体表观黏度的影响

Figure 8 Effect of different SAPD content on the apparent viscosity of pigment dispersion

3 结论

本文采用溶液聚合法合成了一种分散 FGCC 颜料性能良好的分散剂,通过正交实验法测定了 SAPD 分散剂对 FGCC 颜料水分散体沉降体积的影响,并通过单因素分析研究了合成条件对其表观黏度和 Zeta 电位的影响,较佳的合成工艺条件为: $n(\text{SSS}):n(\text{OPPEA})=1:1$,引发剂用量 2.5%,反应温度 80℃。在此条件下颜料分散体的黏度最低,为 229.1mPa·s,Zeta 电位绝对值最大,为 60.8mV,红外分析证实了成功制得了 SAPD 分散剂,粒径测试表明,随着 SAPD 分散剂含量的增加,粒径分布变窄,粒径减小,流变测试表明,随着剪切速率的增加,颜料分散体表现出剪切变稀的特性,较佳的分散剂用量为 8%。

参考文献:

- [1] 马立治. 水性涂料高分子分散剂的合成与性能研究. 北京:北京化工大学硕士学位论文, 2003.
- [2] Prabhakaran K, Sooraj R, Melkeri A, Gokhale N M, Sharma S C. Ceram Int, 2009, 35(3):979~985.
- [3] Nsib F, Ayed N, Chevalier Y. Colloid Surface A, 2006, 286(1): 17~26.
- [4] Otieno G, Kim J Y. J Ind Eng Chem, 2008, 14(2): 187~193.
- [5] 周守发, 刘爱英, 庞浩, 计红果, 廖兵. 精细化工, 2013, 30(11): 1269~1273.
- [6] Zhang G H, Zhu N, Li Y B, Zhu J F, Jia Y R, Ge L. Fuel Process Technol, 2017, 161: 1~7.
- [7] Ran Q P, Somasundaran P, Miao C W, Liu J P, Wu S S, Jian S. J Colloid Interf Sci, 2009, 336(2): 624~633.
- [8] Zhu J F, Zhang G H, Miao Z, Shang T. Colloid Surface A, 2012, 412: 101~107.
- [9] 刁丽. SMA 系列分散剂的合成及其在水性涂料中的应用. 大连:大连工业大学硕士学位论文, 2012.
- [10] Moraes S L D, Lima J R B D, Neto J B F. J Mater Res Technol, 2013, 2(4): 386~391.
- [11] Zhang K, Zhang X H, Jin L E, Cao Q, Li P. Fuel, 2017, 200: 458~466.
- [12] Zhu J F, Zhang G H, Liu G J, Qu Q Q, Li Y B. Fuel Process Technol, 2014, 118: 187~191.

Synthesis and Dispersion Property of Sulfonate Type Dispersants for Calcium Powder

WANG Xiao-rong^{1*}, LI Zhi-yuan¹, MA Guo-yan², GAO Yu-han¹, ZHU Wen-ting¹, HUI Rui-min¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and
Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A dispersant with good dispersion property of ultra-fine ground calcium carbonate (FGCC) pigment was prepared by using 2-(2-Biphenyloxy) ethyl acrylate (OPPEA), Sodium p-styrene sulfonate (SSS) and Acrylic acid (AA) as polymerized monomers with solution polymerization. The effect of reaction conditions on the settlement volume of FGCCpigment dispersion was discussed with the orthogonal experiment. The effect of reaction conditions on the apparent viscosity and Zeta potential of FGCCpigment dispersion were also investigated by the single factor analysis. The results showed that the optimum reaction conditions are the molar ratio of SSS to OPPEA 1 to 1, the dosage of initiator 2.5%, the reaction temperature 80°C. The effect of SAPD content on the apparent viscosity of FGCCpigment dispersion was discussed. With the increment of the shear rate, the dispersions possess the shear-thin behavior. When the SAPD content was 8%, the apparent viscosity could be low to 229.1mPa•s. The particle size distribution is narrow, and the particle size is 445.7nm.

Key words: Polymeric dispersant; Ultra-fine ground calcium carbonate; Viscosity; Zeta potential