

胶体间相互作用及凝胶化对水性仿石涂料的影响

常雨鑫 吉 静* 王 峰 刘景军

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 通过对海藻酸钠与其他胶体间相互作用的研究,将海藻酸钠-明胶作为成胶剂应用在水性仿石涂料中。探讨了胶体间的协同作用,共混胶体的配比以及不同浓度交联剂与胶体的凝胶反应对水性仿石涂料渗色性能的影响,并分析了共混胶体的微观形貌和相互作用机理。结果表明:以海藻酸钠-明胶共混胶体作为水性仿石涂料成胶剂,可以明显改善仿石涂料体系的渗色问题;当交联剂氯化钙浓度为 0.05 mol/L,成胶剂质量浓度为 10 g/L,海藻酸钠-明胶共混质量比为 7:3 时,仿石涂料体系最稳定,不易渗色。

关键词: 水性仿石涂料; 海藻酸钠; 明胶

中图分类号: TQ630.4

引 言

水性仿石涂料近年来越来越多地受到人们的关注,这种新颖的环保型涂料用喷枪对墙面进行一次喷涂即可得到天然花岗石、壁纸等高档装饰材料的花纹和色彩,涂层色彩鲜艳,丰富多变,有良好的装饰效果,而且成本低、施工方便、不污染环境^[1]。美、英、日本等国对多彩仿石涂料生产技术的研究起步很早,目前较新的进展是利用絮凝机理,使基料中的阴离子型乳液以及不同多糖类物质与反应介质中金属复合盐溶液反应,形成彩色粒子^[2-3]。由于水性多彩涂料的贮存稳定性等工艺问题,我国目前对水性仿石涂料的研究主要是以实验室研制为主,以丙烯酸树脂和有机合成树脂乳液作为主要成分,加入多种颜填料作为分散相,在合成树脂乳液的分散介质中分散。并利用凝胶化试剂使得分散相粒子表面凝胶化,从而使不同色调之间互不相溶,得到两种或两种以上色彩的仿石涂料^[4-5]。

仿石涂料不同于传统的单相、单色的均一性的涂料产品,而是多色、多相粒子混合共存,故产品稳定性不好,限制了其大量的工业化生产。其中,仿石涂料中彩粒渗色和分散介质混浊是目前水性仿石涂

料产品最常见的问题。造成这种现象的主要原因是彩粒表面凝胶保护膜强度不够、太脆弱,彩粒内部的颜料、填料、助剂等通过脆弱的保护膜不断向外渗透,使分散介质逐渐带上了彩粒的颜色,以致出现混浊的现象。

亲水胶体通常是指能溶解于水,并在一定条件下充分水化形成黏稠、滑腻或胶冻溶液的大分子物质,亲水胶体在性能上既有共性又有各自的特异性,有些亲水胶体之间还能相互作用,达到一种协同效应,产生各单体胶本身并不具有的特性,或能改善各单体胶在某些方面的性能,并在食品、医药、化工及其他许多领域中都有广泛应用^[6-8]。本文则研究了亲水胶体在水性仿石涂料中的应用。通过胶体间的相互作用,改善仿石涂料中彩色凝胶粒子对颜填料的吸附包裹作用,进而解决仿石涂料的渗色问题,提高产品的稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

海藻酸钠,化学纯,上海化学试剂公司;明胶,药用级,焦作明胶厂提供;氯化钙,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;丙烯酸乳液,工业品,北京金嘉源建筑材料有限公司;瓜尔胶,工业品,北京兴达信公司;聚乙烯醇,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

LP2102 电子天平,常熟市衡器厂;NDJ-1 旋转黏度计,上海群旭科学仪器有限公司;UV-2450 紫外可见分光光度计,日本岛津医疗器械有限公司;

收稿日期: 2010-01-25

第一作者: 女,1984年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jjing226@mail.buct.edu.cn

Spectrum100 傅里叶变换红外光谱仪,珀金埃尔默有限公司;S-4300 扫描电镜,日本日立公司。

1.2 水性仿石涂料的制备

在不同的共混配比下,将海藻酸钠分别与明胶、瓜尔胶、聚乙烯醇混合,加入到蒸馏水中,搅拌使其分散均匀,放入到 40 ℃ 水浴中保温 1 h,即得到不同的共混溶胶,室温放置冷却后即可得共混凝胶。

将共混胶体及氯化钙溶液分别作为成胶剂和交联剂,加入到基料与反应介质中。再把基料加入反应介质中混合搅拌,形成彩色粒子,最后加入适量的成膜物质、各种助剂等制备成仿石涂料。

1.3 性能测试

1.3.1 单体溶胶及共混胶溶胶黏度

分别用蒸馏水配制海藻酸钠、明胶、瓜尔胶、聚乙烯醇四种单体胶溶液,质量浓度 ρ 为 10 g/L,体积为 100 mL。用旋转黏度计测定黏度,重复 3 次。

将海藻酸钠分别与明胶、瓜尔胶、聚乙烯醇以质量比 1:1 制备共混溶胶, $\rho_{总}$ 为 10 g/L、体积为 100 mL。用旋转黏度计测定黏度,重复 3 次。

1.3.2 单体胶及共混胶体结构的表征

利用傅里叶变换红外光谱仪,对干燥的明胶、海藻酸钠和共混胶体粉末测定谱图进行分析。并利用扫描电镜观测明胶、海藻酸钠及共混凝胶的微观表面形貌。

1.3.3 仿石涂料彩色粒子渗色性能的测试

仿石涂料中彩粒发生渗色时,体系中分散介质明显地呈现出与彩粒相同的颜色,或者分散介质变成乳状混浊液体。故利用紫外可见分光光度计,测定涂料的可见光区透射率来表征涂料体系中彩粒的渗色程度。透射率越低,说明涂料中彩粒渗色情况越严重,透射率越高,则彩粒稳定性越好,不易渗色。

2 结果与讨论

2.1 胶体间的协同作用及成胶剂的选择

2.1.1 胶体间协同作用对黏度的影响

由表 1 可知,不同共混胶体间相互作用对黏度有不同的影响。当海藻酸钠与明胶一起作用,经分子间的相互作用,在相同的条件下,其溶胶黏度比两者单独黏度之和还大,说明两者具有明显的协同增稠作用。而其余组合之间皆无明显协同增稠作用。

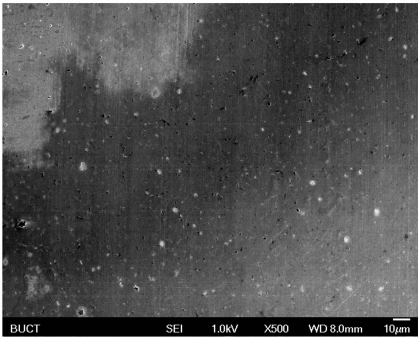
2.1.2 胶体间协同作用对表面形貌的影响

通过对共混配比为 1:1 的海藻酸钠-明胶共混

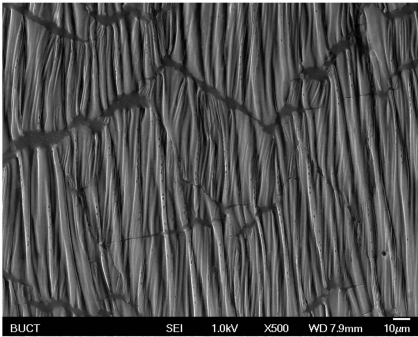
胶和海藻酸钠电镜扫描(图 1)可以看出,海藻酸钠-明胶协同体系中形成了明显的凝胶胶束结构,说明海藻酸钠与明胶间通过胶体间反应可以发生协同增效作用。

表 1 单胶溶胶与共混溶胶黏度
Table 1 Viscosity of the colloids and blended colloids

单体溶胶	黏度/ mPa·s	共混溶胶	黏度/ mPa·s
海藻酸钠	4.0	海藻酸钠-明胶	8.0
明胶	3.0	海藻酸钠-瓜尔胶	5.0
瓜尔胶	3.5	海藻酸钠-聚乙烯醇	4.0
聚乙烯醇	5.0		



(a) 海藻酸钠



(b) 海藻酸钠-明胶共混胶

图 1 胶体(ρ 为 10 g/L)扫描电镜照片

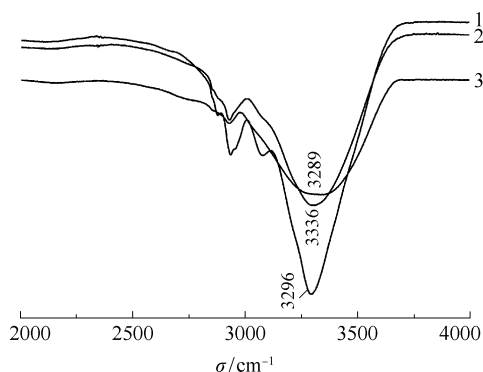
Fig.1 TEM micrographs of hydrocolloids(ρ = 10 g/L)

2.1.3 红外光谱分析

进一步对海藻酸钠,明胶以及共混配比为 1:1 的海藻酸钠-明胶共混凝胶,进行红外光谱分析。

由图 2 可知,海藻酸钠和明胶的缔合羟基伸缩振动峰分别在 3335.55 和 3296.27 cm^{-1} 处,两胶体共混反应后,羟基伸缩振动峰移至 3289.29 cm^{-1} 处,向低波位方向移动,并且峰形变宽。这说明这两种胶体共混相互作用后,羟基伸缩振动峰得到了一定的增强,产生分子间氢键,即分子间相互作用增

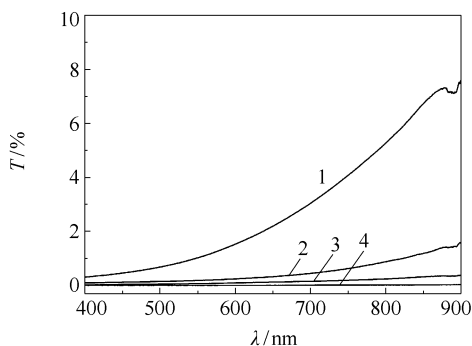
强^[8-9]。并通过氢键,形成了凝胶胶束结构,协同增效作用增强。



1—明胶; 2—海藻酸钠; 3—海藻酸钠-明胶
图2 海藻酸钠、明胶及共混凝胶的 FT-IR 谱图
Fig.2 FT-IR spectra of sodium alginate, gelatine and the gelation mixture

2.1.4 成胶剂的选择

由以上试验可知,海藻酸钠-明胶共混胶体有明显的协同增效作用,故选用海藻酸钠-明胶作为多彩仿石涂料的成胶剂,并进一步考察其对仿石涂料渗色性能的改善效果。将海藻酸钠-明胶共混胶与其他共混胶及海藻酸钠单体胶分别作为成胶剂制备仿石涂料,考察其对涂料体系渗色性能的影响,结果见图3。



1—海藻酸钠-明胶; 2—海藻酸钠-瓜尔胶; 3—海藻酸钠; 4—海藻酸钠/聚乙烯醇

图3 不同胶体间作用对涂料体系渗色性能的影响

Fig.3 Effect of different hydrocolloids on the transmittivity of the coating

从图3中可知,海藻酸钠-明胶共混胶体作为成胶剂的涂料体系可见光透射率最高,即体系抗渗色性能最好,而其它共混胶及单体胶对体系的渗色情况没有明显改善。由此可说明,海藻酸钠-明胶间的协同作用确实可以加强凝胶粒子对颜填料的吸附包裹作用,从而有效的阻止了粒子中颜料组分向

分散介质中扩散,改善了体系渗色情况。

通过进一步对涂料进行喷涂对比实验,可以发现,以海藻酸钠单体胶为成胶剂的仿石涂料,由于彩色粒子强度不够,在喷涂时粒子易发生破碎,造成混色现象。而以海藻酸钠-明胶共混胶为成胶剂的仿石涂料的在混色情况上有明显改善,彩色粒子间边界清晰,色彩鲜明。

2.2 海藻酸钠-明胶共混比例对涂料体系渗色性能的影响

以海藻酸钠-明胶组合胶作为成胶剂制备仿石涂料可以显著改善涂料渗色现象,进一步考察海藻酸钠-明胶共混比例对涂料渗色性能的影响。

保持共混胶溶液 ρ 总为10 g/L,交联剂浓度为0.05 mol/L,改变海藻酸钠与明胶共混比例 $r = m_{\text{海藻酸钠}} : m_{\text{明胶}}$ 分别为:0.25, 0.67, 1.0, 2.33和4配制得共混溶胶,并作为成胶剂制备仿石涂料,通过测试仿石涂料的透射率来表征涂料体系渗色性能,作用结果如图4。

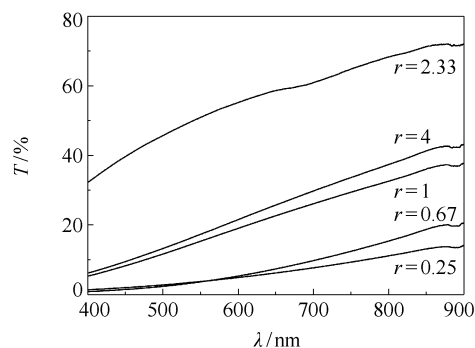


图4 海藻酸钠/明胶不同比例组合对涂料渗色性能影响

Fig.4 Effect of different ratios of sodium alginate and gelatine on the transmittivity of the coating

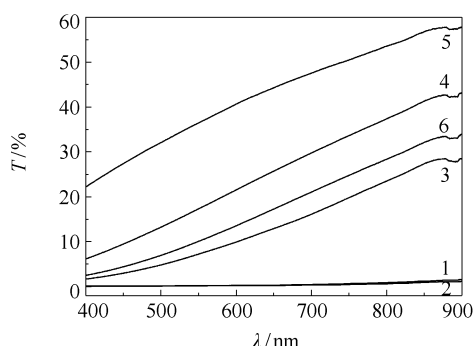
结果表明,当海藻酸钠与明胶共混胶比例 $r = 2.33$ 时,仿石涂料体系的透射率最高,即涂料体系渗色性能最好,同时也说明海藻酸钠/明胶共混胶在该比例下的协同增效作用达到最佳,随着 r 的减小,涂料体系的透射率下降,即共混胶协同作用减弱,其原因可能是因为少量的明胶在海藻酸钠中高度扩散和伸展,能充分与海藻酸钠相互作用形成三维网状结构^[10];而当明胶用量增加时,致密的聚肽链反而阻碍了它与海藻酸钠的相互作用,从而使得协同作用减小。

2.3 不同浓度氯化钙与共混胶体作用对水性仿石涂料体系的影响

实验中选用海藻酸钠-明胶共混胶作为成胶

剂,以氯化钙溶液作为交联剂与其发生凝胶反应得到彩色凝胶粒子,氯化钙盐溶液浓度对凝胶化粒子及涂料渗色性能有一定影响。

保持海藻酸钠-明胶共混胶溶液质量浓度 $\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L 及涂料其他组分不变,考察不同浓度氯化钙溶液与海藻酸钠-明胶共混胶作用对涂料体系渗色性能的影响,结果如图 5。



1—0.01 mol/L; 2—0.02 mol/L; 3—0.03 mol/L;
4—0.04 mol/L; 5—0.05 mol/L; 6—0.06 mol/L

图5 不同浓度氯化钙与涂料体系透射率关系

Fig.5 Effect of varying the mass of electrolytes on the transmittivity of the coating

从图 5 中可知,随著交联剂氯化钙浓度的增大,体系透射率逐渐增大,即体系渗色情况逐渐改善,这是由于溶液中钙离子通过影响海藻酸钠-明胶分子的水化而改变了其分子构象和链的相互作用,增加了凝胶粒子内部的强度,加强了对颜填料的包裹吸附作用,进而改善了涂料体系的渗色性能。当氯化钙浓度达到 0.05 mol/L 时,体系透射率最大,体系抗渗色效果最佳。但当钙离子浓度达到 0.06 mol/L 时并继续加大时,体系透射率开始降低,这是由于二价钙离子达到一定浓度时就会与涂料体系中作为成膜物质的乳液发生絮凝,即破乳^[11]。故既要使彩色凝胶粒子的渗色性能得到最大改善,又保证整个涂料体系的稳定性,不使成膜物质发生破乳。该体系中交联剂氯化钙溶液的最佳浓度为 0.05 mol/L。

3 结论

(1) 选用海藻酸钠-明胶共混胶体作为水性仿石涂料成胶剂可以明显改善仿石涂料体系的渗色问题。

(2) 当交联剂氯化钙浓度为 0.05 mol/L,成胶剂共混溶液质量浓度 ρ 为 10 g/L,海藻酸钠-明胶共混胶质量比为 7:3 时,仿石涂料体系最稳定,不易渗

色。体系可见光区平均透射率最大可达到 60%。

参考文献:

- [1] 林民华, 洪宗耀. 一种新型建筑装饰材料-全水性多彩建筑涂料[J]. 上海涂料, 2006, 44(1): 32-33.
Lin M H, Hong Z Y. A new type of architectural coating-new water-based multicolor architectural coating [J]. Shanghai Coatings, 2006, 44(1): 32-33. (in Chinese)
- [2] Rossetti, Edoardo. Method for the formulation and preparation of heterochromatic paints and related products: US, 5125972 [P]. 1992-06-30.
- [3] Masseus B, Sylvia, Kolk V D, et al. Aqueous multiphase dispersions for multicolor coatings: US, 6005031 [P]. 1999-12-21.
- [4] 甘文君, 李肇强. 水包水型多彩涂料的研制[J]. 上海工程技术大学学报: 自然科学版, 2000, 14(1): 38-41.
Gan W J, Li Z Q. Preparation of water-based multicolor coating[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science: Natural Science, 2000, 14(1): 38-41. (in Chinese)
- [5] 孙幼红, 李小华, 李健, 等. 水包水型多彩涂料的研制[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 55-56.
Sun Y H, Li X H, Li J, et al. Study on the preparation of W/W multicolor coating[J]. Chemical Industry Time, 2004, 18(1): 55-56. (in Chinese)
- [6] 何东保, 黎丽华. 阳离子瓜尔胶与黄原胶的凝胶化性能研究[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2003, 49(2): 197-200.
He D B, Li L H. Study on the gelation of cationic guar gum and xanthan gum[J]. J Wuhan Univ: Nature Science, 2003, 49(2): 197-200. (in Chinese)
- [7] 丁金龙, 孙远明, 郑灿忠, 等. 亲水胶体相互作用的研究[J]. 华南农业大学学报: 自然科学版, 2001, 22(2): 79-82.
Ding J L, Sun Y M, Zheng C Z, et al. Studies on the interaction of hydrocolloids[J]. Journal of South China Agricultural University: Nature Science, 2001, 22(2): 79-82. (in Chinese)
- [8] 何东保, 石毅, 冯峰, 等. 壳聚糖/黄原胶凝胶化性能的研究[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2001, 48(6): 717-720.
He D B, Shi Y, Feng F, et al. Study on synergistic interaction and gelation of chitoan and sodium alginate [J]. J Wuhan Univ: Nature Science, 2001, 48(6): 717-720. (in Chinese)
- [9] 孙哲浩. 明胶与卡拉胶共凝胶体的热力学特性及微观

- 结构的研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(7): 649 – 663.
- Sun Z H. Thermodynamic properties and microstructure of gelatin-carrageenan co – gels[J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24 (7): 649 – 663. (in Chinese)
- [10] 黄惠君, 程晋生. 胶原与明胶分子的化学基础和明胶的凝胶化[J]. 明胶科学与技术, 2008, 25(2): 82 – 86.
- Huang H J, Cheng J S. The Basic Chemistry of gelatin and collagen and study on gelation of gelatin[J]. The Science and Technology of Gelatin, 2008, 25(2): 82 – 86. (in Chinese)
- [11] 孙桂香, 张明祖, 许杨, 等. pH 响应性阳离子型微凝胶的制备及性质研究[J]. 化学学报, 2009, 67(14): 1685 – 1690.
- Sun G X, Zhang M Z, Xu Y, et al. Synthesis and Properties of pH-Responsive Cationic Microgels [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(14): 1685 – 1690. (in Chinese)

Effects of mixed hydrocolloids on water-based multicolor coatings

CHANG YuXin JI Jing WANG Feng LIU JingJun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A study of the synergistic interactions between some hydrocolloids and their application in water-based multicolor coatings is reported. The gelling properties of the sodium alginate-gelatine system and the effect of electrolytes have been investigated in detail in order to improve the gel strength of dispersed globules in the coating. The interactions between sodium alginate and gelatine have been investigated by FT-IR spectrometry. The results showed that the sodium alginate-gelatine system had good gelling ability and can give significant improvements in coating performance. The optimum electrolyte concentration is 0.05 mol/L, the optimum gelatinizing agent concentration is 10 g/L, and the optimum ratio of sodium alginate to gelatine is 7:3.

Key words: water-based multicolor coating; sodium alginate; gelatine