

1. 介简

零缺点性能完美且稳定的涂料配方十分复杂。涂料最复杂的部分是体系中稳定固体颗粒的润湿和分散。固体在液体中的分散包含了大量的胶体化学知识，我们需要了解这些颗粒是如何被润湿，分散和稳定的。涂料中颜料的分散是制得好的色漆最重要的因素。

下面是和涂料有关的润湿，分散和稳定的定义。

1.1 润湿

通常，润湿是指在液体中少量加入一种化合物以增加液体在表面的辅展，或者在液体或固液混合物中增加液体对固体颗粒的渗透。因此，对涂料来讲，有效的润湿剂应该是一种表面活性剂，它有亲和基团能取代包围在固体颗粒周围的空气和水汽，扩展并渗透到固体颗粒的表面。

1.2 分散

分散是一种将附聚体颗粒分散成更小的粒子的行为。理想的状态是将附聚体颗粒分散到它的原始粒径。然而对某些颜料来说这是做不到的。在涂料体系中，大部分时候，分散行为主要取决于作用于其上的机械力，如搅拌，研磨等。分散剂只是加速了这一过程，因而缩短了所需要的时间。

1.3 稳定

这是最复杂的过程，也是一个好的分散剂应该具备的特性。稳定性差会导致很多缺陷，这会在后面讨论。涂料中固体颗粒的稳定性是指在长期贮存后，所有的固体颗粒能保持一定距离的分离，并且不附聚，聚集和絮凝的能力。按照布朗运动，液体中的固体颗粒会在周围运动和相互碰撞。如果这些颗粒没有很好的稳定，颗粒间的吸引力（后面会详细讨论）会使它们重新聚集和絮凝，这不是配方设计者所希望的。

2. 附聚体，聚集体和絮凝

在涂料中，几乎所有情况下，配方中的固体颗粒都是用于着色的颜料，用于填充的填料，或用于特殊目的的其他固体物质，如阻燃剂，抗污剂，蜡，消光剂等。颜料是最重要的固体物质，因为它提供了涂料最直接的外观——颜色，这也是涂料最主要的目的——装饰，而不是保护。

让我们看一下，为会么颜料即使很好的分散在树脂/溶剂介质里后还会发生絮凝的原因。

正如前面所说，体系中的固体颗粒会做布朗运动。因此它们每秒甚至在更短的时间内会相互碰撞。如果有足够的作用力能在它们碰撞后将它们分开，那么这个体系是稳定的。然而，由于颜料颗粒非常小，这些小颗粒间的吸引力非常强，大多数时候需要额外的作用力，如重新研磨或用强剪切，才能将它们分开。因此，防止颜料絮凝最好的方法是阻止它们相互靠近。

下图说明了颜料，填料等固体颗粒抗絮凝倾向的表面特征。

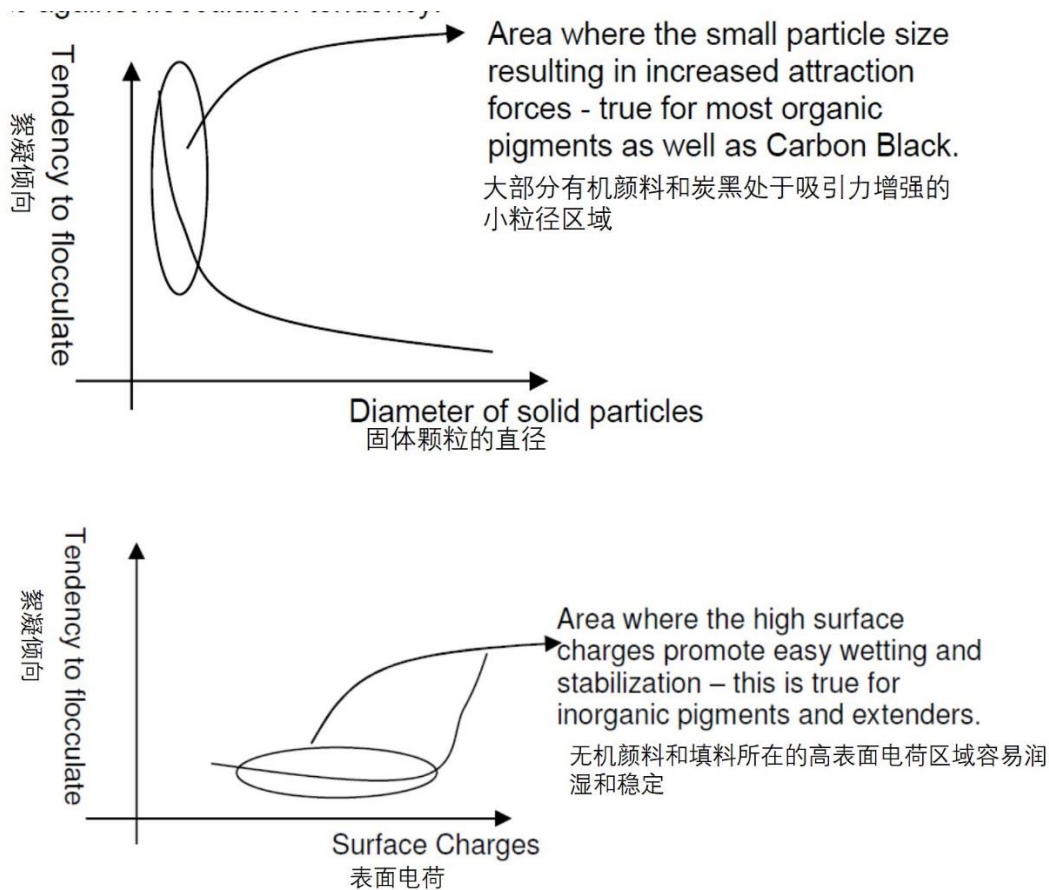


图 1: 颗粒越小, 絮凝倾向越强。另外, 如果颗粒电荷太高, 絮凝倾向越强。

絮凝有几种情况。附聚是指颜料相互间强烈吸引, 如果我们测试体系的细度, 会显示较高的细度。这是一种严重的絮凝, 需要重新研磨使颜料重新分散。

另一种絮凝并不会表现出细度的增加。它们以弱氢键和范德华力相连接, 当受到较小的剪切力, 如喷涂, 刷涂或者晃动时, 大部分这类弱的结合会被破坏, 但如果去掉剪切力后它们又能快速的重新恢复。这是我们要获得稳定的涂料配方所需要克服的一种絮凝。

2.1 产生絮凝的作用力

颗粒分子间的作用力是导致絮凝的主要吸引力。在滑度和流平部分已经广泛的讨论过这些分子间作用力, 他们是包括伦敦色散力和极性作用的色散力, 其中极性作用又包括偶极力, 氢键和离子力

如图 1 所示, 固体粒子的直径在絮凝倾向中起主要作用。另一个因素是如图 2 所示的两个分散的粒子间的距离。

图2: 吸引力和直径, 距离的相关性

$$V_A \sim D/S$$

Diagram 2: Relation of attraction forces Vs diameter and distance

Where, V_A = Attraction Potential 吸引力

D = Diameter of the solid particles 固体粒子的直径

S = Distance between 2 particles 两个颗粒间的距离

图 2 进一步证明保持两个颗粒间的距离或者阻止它们相互靠近是防止絮凝最好的方法, 因为涂料中固体粒子的尺寸是一个常数, 或者换句话说, 配方设计者希望颜料的细度接近粒子的原始粒径, 这个范围在 0.01-2 μ m。

然而, 除了吸引力外, 还存在将两个粒子分开的排斥力。无机颜料和有机颜料表面都会有静电荷积累。排斥力和经典的双电层厚度有关。

图3: 排斥力和双电层厚度的关系

$$V_R \sim E.\delta.D/S$$

Diagram 3: Relation of repulsion forces Vs thickness of electrical double layer

Where, V_R = Repulsion Potential 排斥能

D = Diameter of the solid particles 固体颗粒的直径

S = Distance between 2 particles 两个粒子间距离

E = Dielectric constant of the liquid media 液体介质的双电常数

δ = Thickness of the electrical double layer 双电层厚度

因此, 为了获得稳定的分散, 我们必需使排斥力占优势。分散剂的加入, 无论它们是传统的还是高分子分散剂, 都增加了这种排斥力。

对于传统润湿分散剂, 我们通过使颜料表面有相同的电荷来增加它们的排斥力。而对于高分子分散剂, 我们采用空间位阻来避免它们相互靠的过近, 使它们的间距控制在以排斥力为主或两种力接近零的范围。

根据所含颗粒的特性, 可以作出不同的吸引和排斥两种力之间的平衡图。下图是对两种力平衡的简单的解释。

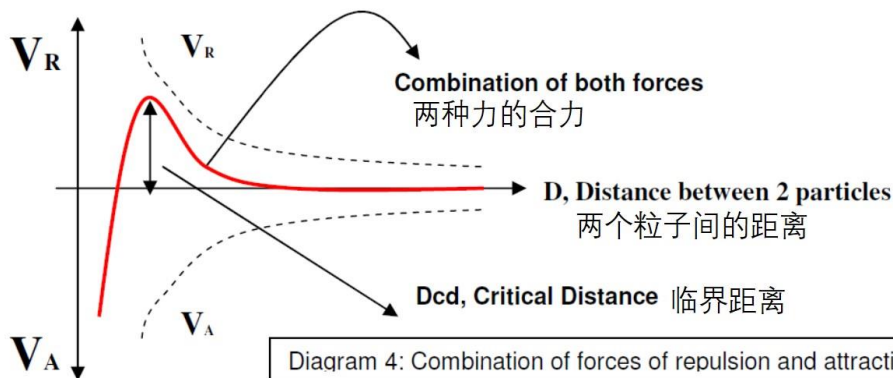


Diagram 4: Combination of forces of repulsion and attraction

图4: 排斥和吸引力的合力

如图 4 所示，两个粒子间最好的分离距离是大于临界距离，或在两种力的合力为零时更好。在大部分情况下，颗粒间的临界距离最好在 200\AA 或 $2 \times 10^{-8}\text{m}$ 。然而，对于一些较难分散的粒径较小的有机颜料和炭黑来说，这一距离要大于 200\AA 。因此，对于这些难分散的颜料，需要高分子量分散剂来获得最佳的颜料稳定性。

3. 稳定的方法

正如前面所讨论的絮凝产生的原因，防止絮凝的方法是使颜料颗粒更稳定。这可以通过很多方法来实现。

3.1 颜料的预处理

对颜料表面进行预处理以使它们更容易被特定体系的树脂所润湿和稳定是一个简易的方法。如果对颜料的处理可以使得它和体系中的树脂更相容，这种方法就是有效的。大部分情况下，由于颜料要用于多种涂料体系中，包括水性和溶剂型体系，因此不太可能找到一种通用的处理颜料的材料使之和所有体系相容并有效。更重要的是，大多数情况下，这些预处理只能改善润湿性而不能提供稳定性。

3.2 分散树脂

另一种方法是使用一种好的分散树脂来润湿和稳定颜料。然而多数情况下这类树脂是低分子量的，所以它能提供好的润湿性但没有好的空间位阻来保证稳定。如果这些树脂是高分子量的，它可能又会产生其它问题，如溶剂对它的溶解性，体系相容性，涂料最终的固含降低，需要溶解力强的溶剂来溶解这类树脂（只能限定在特定的体系中使用）等。

如果通过静电效应来稳定颜料，由于增加了树脂的极性，因而这些电荷会对相容性有限制。高电荷也意味着它们更亲水，这会对涂料的最终性能，如：耐化学性，耐水，防腐等性能有影响。

3.3 体系中的树脂

现在对涂料不仅要求有好的外观更要有好的保护性和功能性。这就使得树脂越来越复杂，出现了如丙烯酸酯，聚酯等树脂。这些树脂对颜料表面的润湿性非常差。因此，通过在树脂中接入颜料亲和基团来改进这些树脂，使之具有更好的润湿性，但这降低了这些树脂的保护功能。同样引起争论的是增加分散树脂的分子量以及引入电荷吸附点。

3.4 作为助剂的分散剂

这是解决稳定性问题最普遍和最有效的方法。这些分散剂加量低且效率高，因此不会影响最终涂膜的设计性能。

4. 作为分散剂的基本要求

作为分散剂，要能提供润湿，帮助分散和稳定颜料，需要考虑满足下面几个条件。

4.1 相容性

好的分散剂要和体系有好的相容性，使它能增强自身进入树脂体系提供稳定性的能力。

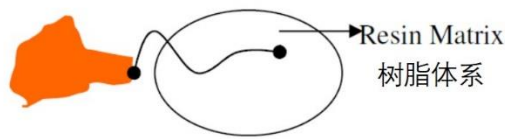


Diagram 5: Dispersant strengthen into resin matrix

图5: 分散剂进入树脂体系

4.2 低表面张力

低表面张力能获得更好的润湿；它能润湿颜料，也有助于在分散中加速润湿过程。

4.3 颜料亲和基团，锚定基团

分散剂另一个重要的要求是它必需有颜料亲和基团使它能牢固的锚定在颜料表面。有很多化学基团可用作锚定基团，在下一章中会广泛讨论。

5. 分散剂和它们的历史

根据我们上面所提及的所有要求，通常市售的助剂可分为三类，它们是润湿剂，分散剂和聚合型分散剂。很多时候润湿剂也具有分散剂的功能（就溶剂型体系而言），因此，事实上市场上只有两种类型的分散剂。

润湿分散剂是一种低分子量的表面活性剂，它可以在分散过程中帮助颜料颗粒在液体介质中的润湿。这类润湿分散剂大部分是基于酸性和碱性基团中和的离子型结构或基于聚醚，羟基和氨基基团的非离子结构。

在 60 年前或更久之前，我们知道在那时还没有有机颜料或炭黑。所有的颜料都是金属氧化物。氧和金属通过离子键结合在一起。因此，这使得离子键结合的化合物晶体表面金属原子部分带“+”电荷，氧原子部分带“-”电荷。使用离子结构的分子更容易在具有高电荷的金属氧化物颜料表面找到吸附点。润湿分散剂上的离子基团通常被称为颜料亲和基团，由于它们的离子行为，它们更倾向于吸附定位在颜料表面。有时候，这类润湿分散剂也被称作传统润湿分散剂。

金属氧化物类颜料提供的色调通常不透明，外观不清晰，有时候甚至有点“发污”。由于对鲜艳更有吸引力的颜色的追求，以及金属涂料的出现，为了满足市场需求，有机颜料和炭黑的用量增加。

为了生产稳定的涂料或得到最佳的颜料效果，涂料配方设计者需要克服一些困难。他们面临的主要问题是絮凝，而这一问题会导致涂料在贮存期间颜色变化，透明度降低，外观雾影。

我们知道有机颜料和炭黑的晶体表面是没有电荷的，因为它们是通过共价键结合的。因此，离子型的润湿分散剂很难在颜料表面找到电荷来锚定，它们对颜料表面的锚定不够强，由于这个原因，它们不能有效的稳定有机颜料和炭黑。另外，这类颜料的粒径非常小，至少比金属颜料小 5 倍，更小的粒径也会增加两个颜料粒子间的吸引力，从而加剧絮凝。解决这一问题需要一种新的更有效的分散剂，聚合物分散剂的介入。

聚合物分散剂是一类功能性聚合物，它通过对颜料分散过程中流变的控制和有效稳定颜料颗粒来阻止颜料的重新聚集和絮凝。和传统的润湿分散剂分散机理不同，它们是通过锚定有机和无机颜料表面，并用空间位阻来稳定和抗絮凝。这在后面会进一步讨论。

图 6：润湿分散剂和聚合物分散剂的区别

	传统润湿分散剂	聚合物型分散剂
主要功能	- 在研磨过程中降低表面张力更容易润湿颜料 - 通过电荷的不同来锚定 - 通过相同电荷的排斥和异性电荷的吸引来稳定	- 在研磨过程中降低表面张力润湿颜料 - 不通过电荷来锚定颜料 - 通过空间位阻来稳定
化学结构	低分子量表面活性剂，多数情况下含有离子基团作为颜料亲和基团。	带有特殊颜料亲和基团的功能型聚合物
分子量	500-2000	4000-25000
加量，有效份对颜料重量	0.4%-5.0%	2%-40%

5.1 传统润湿分散剂

如前所述，这是一类带有离子结构的低分子量物质，主要用于溶剂型体系，有些非离子结构的更多用于水性体系。这类化合物有很多类型。他们中的大部分是酸和胺，或酰胺盐，或者是纯的酸性基团或胺和酰胺基团。然而对于水性体系，广泛的使用脂肪族聚醚。下面是一些用于传统润湿分散剂中的化学基团。

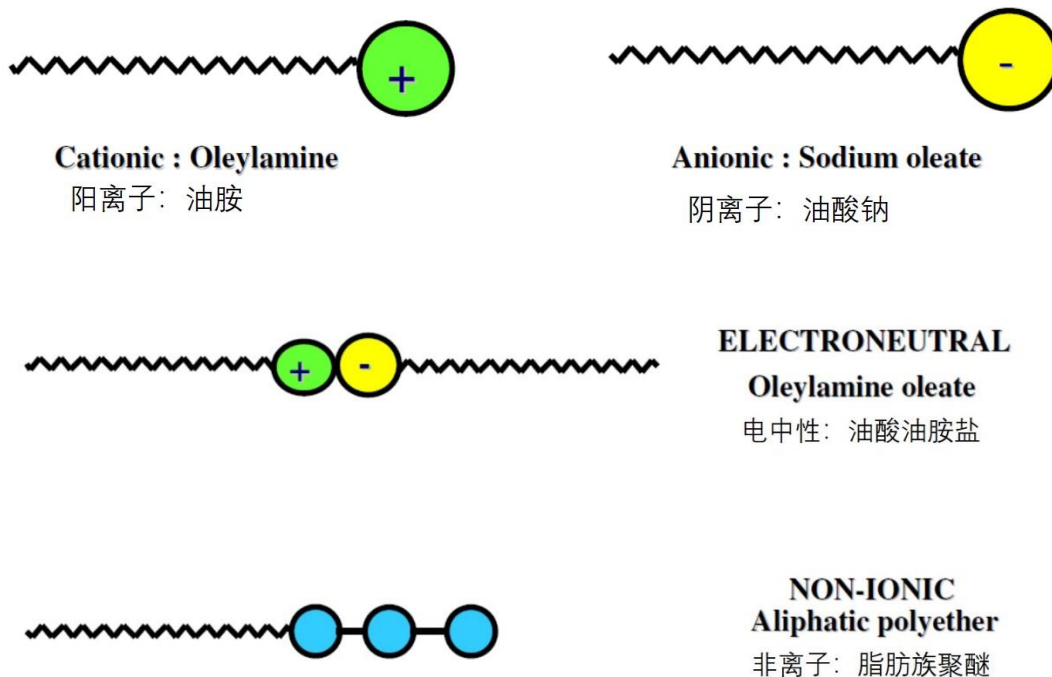


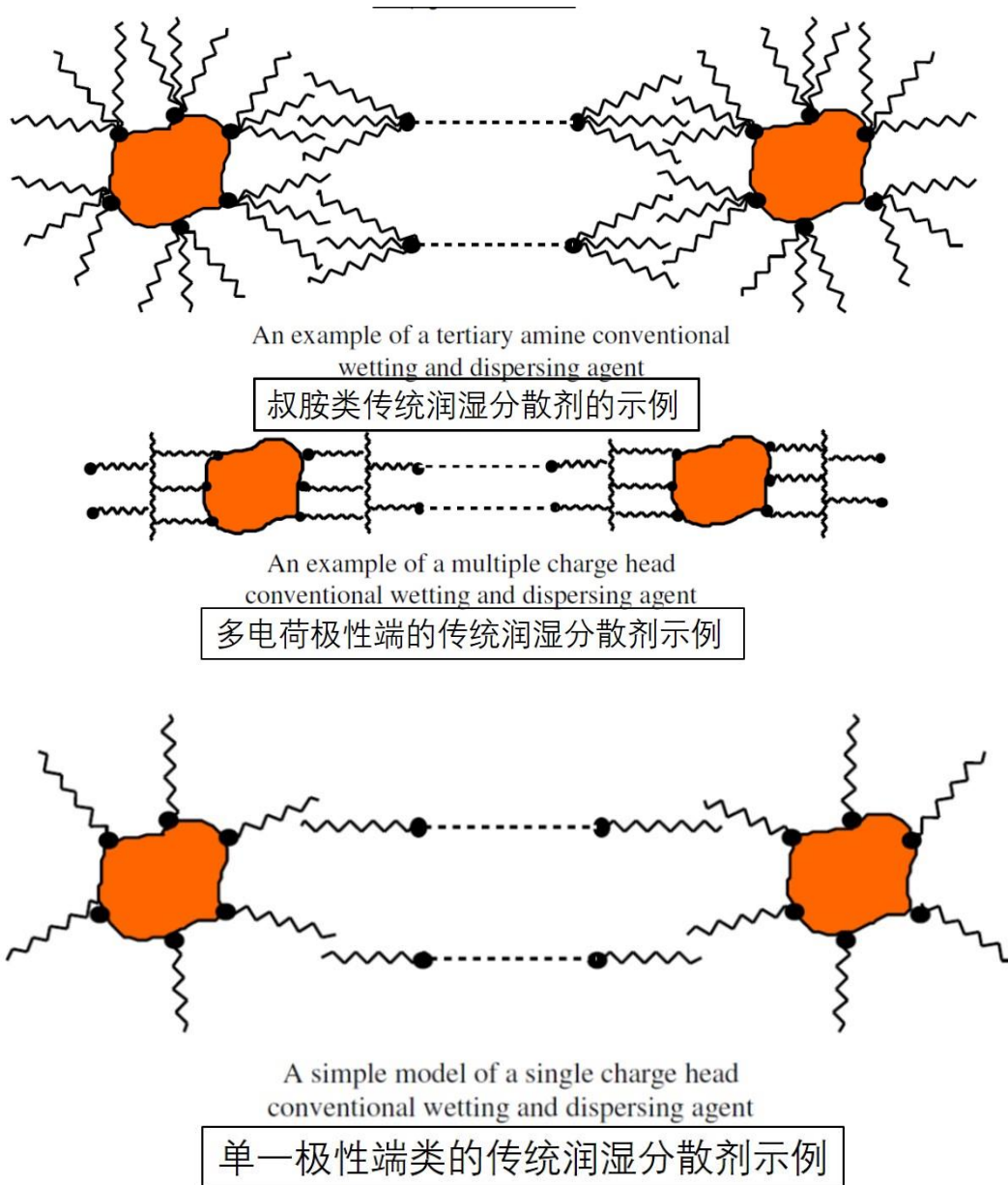
Diagram 7: Chemical compounds commonly used as conventional wetting and dispersing agents

图7：传统润湿分散剂常用的化学结构

如我们所看到的，这些润湿分散剂利用带电荷的极性端作为颜料亲和基团吸附于颜料表面，分子的其余部分进入树脂介质中稳定体系。然而上述例子只是基于每个分子极性端带一个单个的电荷，大部分分散剂会有多个电荷以保证有效的锚定效果。

下面是传统润湿分散剂定位于颜料表面的示意图。

图 8: 不同类型的传统润湿分散剂吸附于颜料表面



5.1.1 控制絮凝

传统的润湿分散剂有时候也被称作控制絮凝型分散剂。回顾一下图 8，由于分散剂自身的高极性和离子结构，它能促使氢键的形成。这些吸附于颜料表面的分散剂和邻近的吸附于另一个颜料表面的分散剂通过氢键相连接。每个分子的极性端极性越强，它们形成的氢键桥越强。如果我们在更大的图中观察，所有颜料实际上是在一个絮凝的体系中相互连接在一起。这一效应被称为控制絮凝。

这个效应也使得传统润湿分散剂具有防沉和其它额外的功能。另外，利用这一效应，传统润湿分散剂也可以作为后添加助剂来解决浮色和发花问题，因为它能使得那些解絮凝的颜料轻微絮凝达到和絮凝的颜料同等的絮凝程度。通过这种方法，使它们的粒径相同，就不会看到浮色和发花现象。然而，絮凝会使最终涂膜光泽下降并且会产生雾影。

控制絮凝的另一个应用是和合适的高分子分散剂配合作为共研磨助剂来防止浮色

发花。

5.1.2 传统润湿分散剂的局限

如前所述，由于有机颜料和炭黑极性低并且表面不带电荷，传统的润湿分散剂不能真正有效的分散它们。传统的润湿分散剂不能找到合适的位置来锚定在这些颜料表面。让我们看一些颜料结构图来更清楚的了解一下。

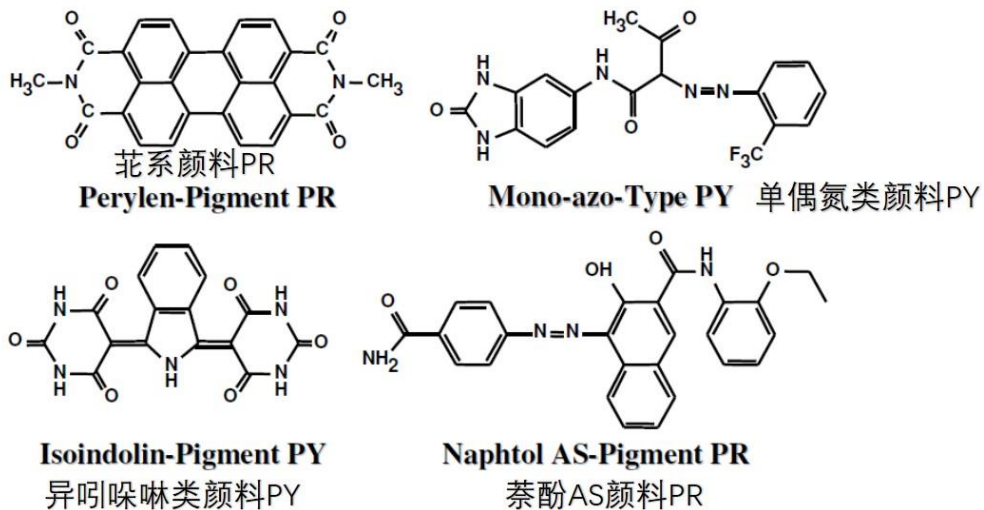
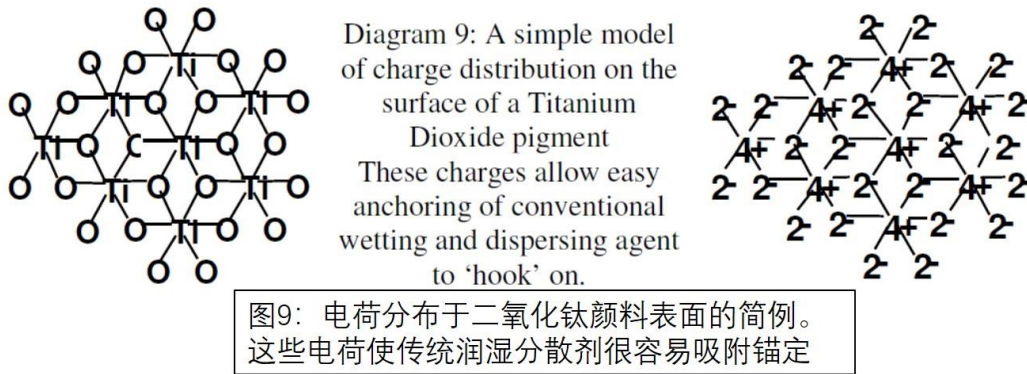


图 10：一些有机颜料的分子结构。由于它们都是以共价键结合，因此电荷类型的锚定基团很难找到锚定位置。

除了有机颜料和炭黑的非极性特性使它们难以被润湿和分散外，这些颜料的粒径相对于无机颜料而言非常小，它们至少比无机颜料小 5 倍。如前面所解释的，对于不带电荷的粒子，作用于其上的静电排斥力也相对更小。所有这些特性使它们有相对更高的吸引力并且更难稳定。因此，需要更有效的分散剂来满足现代涂料技术的要求。

5.2 高分子量分散剂

高分子量分散剂在 80 年代早期已有介绍。此后这一技术得到了迅速的改进和发展。如今，市场上有各类高分子量分散剂来适应涂料配方设计者不同的需要和要求。

能被大部分配方设计者所广泛接受的高分子分散剂的功能性化学结构主要有：聚氨

酯，聚丙烯酸酯和聚酯。选择这三类基本基团的原因是它们能和市售的大部分常规树脂有广泛的相容性。

高分子量分散剂和传统润湿分散剂的主要区别在于它们的分子量，稳定性，对颜料表面的锚定机理和用量。

5.2.1 分子量

下图是高分子量分散剂的通用结构。为了确保更好的空间位阻效应，有效分散两个颜料粒子使它们的间距保持在相互间吸引力接近于零的临界距离，需要高分子结构分散剂。

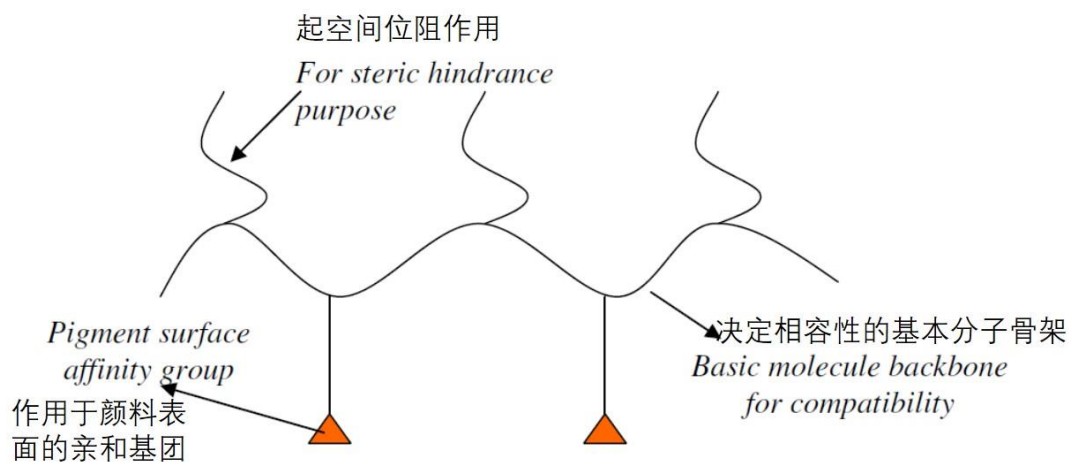


Diagram 11: The common molecular structure of a high molecular weight dispersant

图11: 高分子量分散剂的通用分子结构

正如图 11 所示，为了能引入所有重要的基团，分散剂分子量必需很高。其主要的目的实际上是在两个颜料颗粒间制造障碍使它们分开并保持一定的临界距离。

5.2.2 稳定

稳定是高分子量分散剂最重要的特征，它是通过空间位阻来实现的。究竟什么是空间位阻？

通常，空间位阻的定义是指分子内或分子间大的基团上电子云之间的排斥。让我们看一些空间位阻起作用的实例。

考虑图 12 的反应。这个反应取决于 R 基团。如果 R 基团是 H，那么反应就可能发生，如果这些 R 基团是甲基，那么反应就不可能发生。叔类结构产生的空间位阻妨碍了亲核试剂的进攻，使反应难以发生。

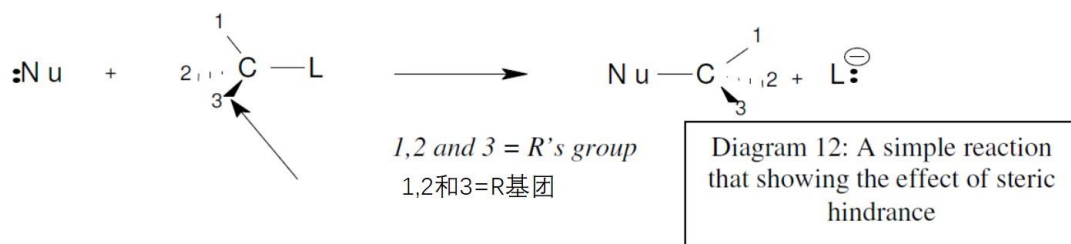


图12: 表示空间位阻效应的反应简例

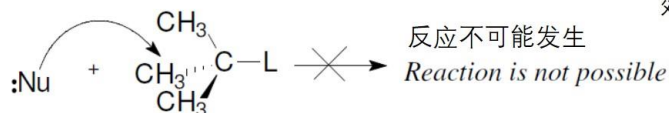


图 13 是另一个分子相互靠近产生空间位阻的例子。

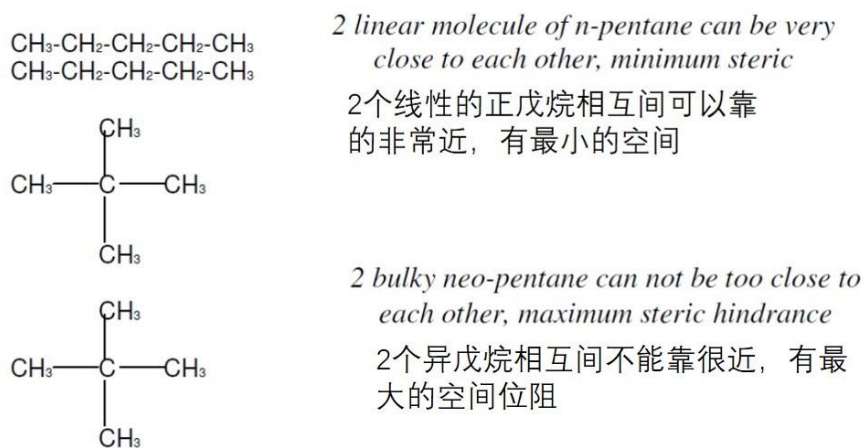


Diagram 13: Illustration of 2 different isomers of pentane on steric hindrance

图13: 戊烷不同异构体对空间位阻影响的说明

图 14 展示了这些分散剂如何在颜料表面定位，以及它们如何相互作用。也说明了空间位阻在保持颜料颗粒解絮凝状态中如何起作用的。

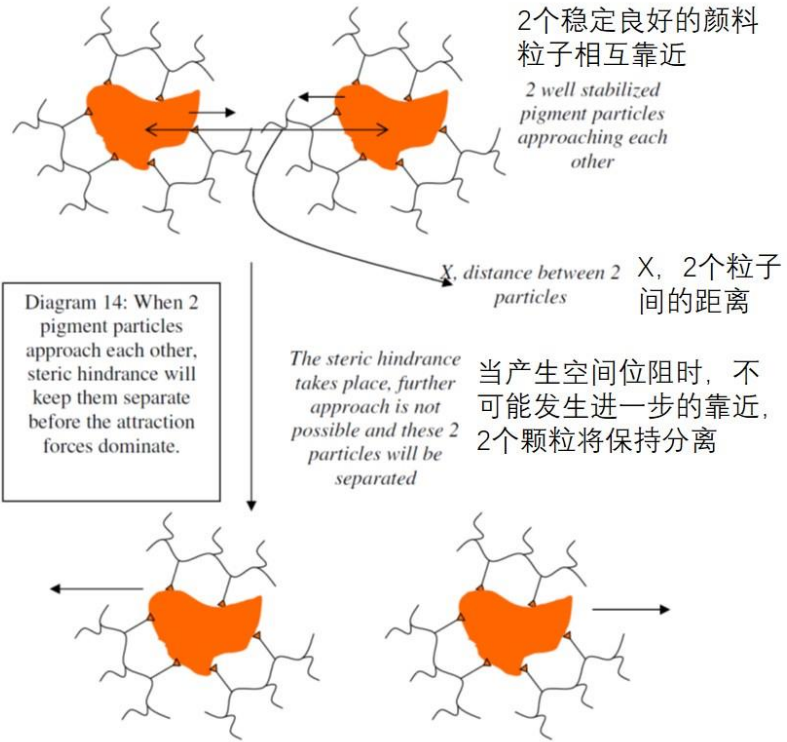


图14, 当两个粒子相互靠近时, 空间位阻在吸引力占主导地位前使它们保持分开状态

Diagram 14: When 2 pigment particles approach each other, steric hindrance will keep them separate before the attraction forces dominate.

The steric hindrance takes place, further approach is not possible and these 2 particles will be separated

当产生空间位阻时, 不可能发生进一步的靠近, 2个颗粒将保持分离

5.2.3 颜料表面的锚定机理

高分子量分散剂并不是基于电荷对颜料表面进行锚定。分散剂中的颜料亲和基团有3种基本的基团, 胺(主要是叔胺), 羧酸和环状结构。选择这3种基团的原因是利用分子间的吸引力来形成对颜料表面的键合, 这一点我们在之前的滑度和流平部分也讨论过。

我们不再详细论述分子间吸引力, 这在滑度和流平部分已充分的讨论过了。因此, 本质上, 我们需要在颜料表面和分散剂之间形成范德华力(伦敦色散力), 氢键和偶极力。

在我们能充分理解锚定机理以及为什么会选择这些基团之前, 让我们先了解一下颜料结构。这些颜料结构在前面的图9和图10中已经讨论过, 我们再来了解一下。

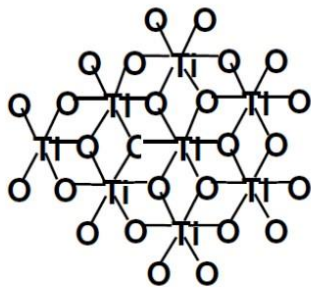
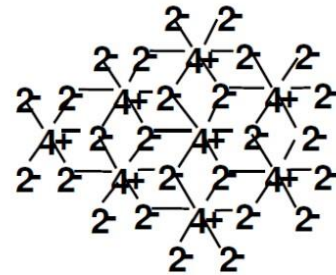


Diagram 15: A simple model of charges distribution on the surface of a Titanium Dioxide pigment

图15: 二氧化钛颜料表面的电荷分布简易模型



如图15所示, 无机颜料表面的高电荷分布使分散剂中的亲和基团更容易锚定, 它们能形成很强的键。这些表面的高电荷和离子行为也意味着它们有更高的表面张力, 使它更容易被有机分子润湿。离子型结构也使得颜料表面可以形成各种类型的分子间键合。

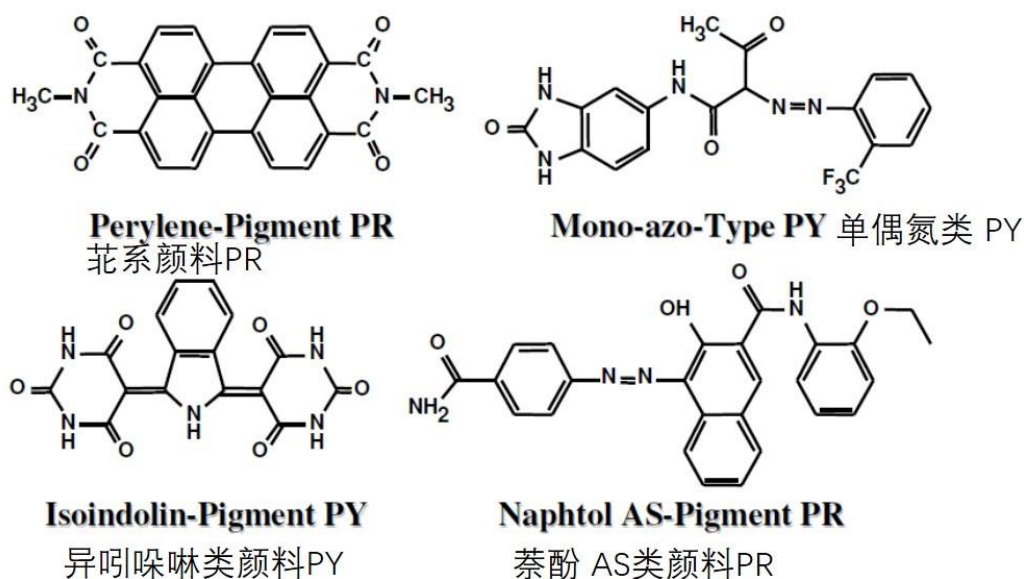


图 16: 某些有机颜料的分子结构。它们通过共价键结合, 使表面具有低极性和低表面张力。

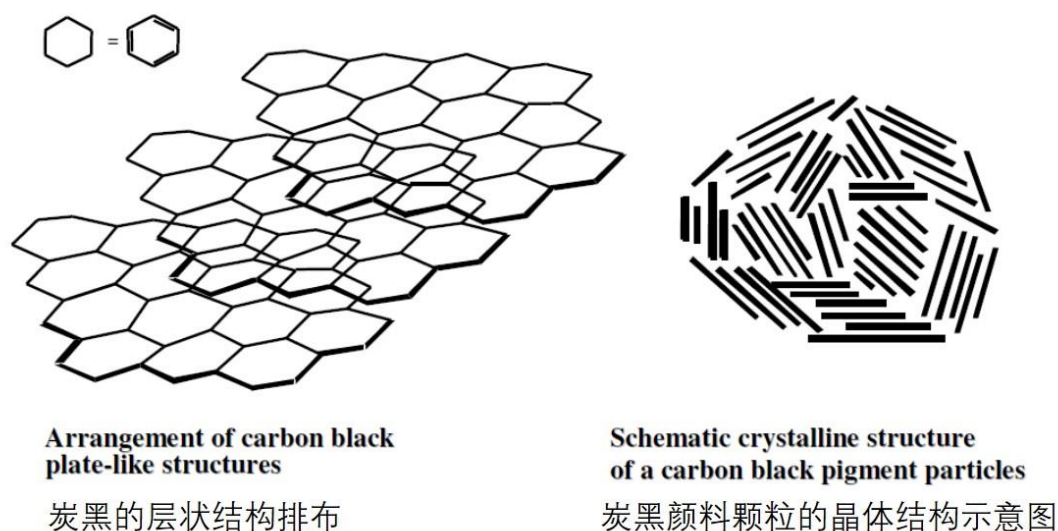


图 17: 炭黑通过芳香类环状堆积起来的分子结构

如果我们仔细观察, 有机颜料包含了氮的衍生物和芳香环。这些结构使有机颜料具有所希望的特定的深色和纯色, 它们也称为颜料发色团, 提供了颜料的颜色。因此, 在分散剂中所用的锚定基团也是基于环状结构和胺类 (主要是叔胺), 这会产生双偶极作用, 氢键和伦敦范德华吸引力。

然而对于炭黑来讲, 主要的吸引力是伦敦范德华力, 这种力在芳香环间的电子云轨道共享, 并且只有芳香环的环状结构可以对表面进行有效的锚定。因此, 很多情况下, 炭黑是最难稳定的颜料, 而高色素炭黑的粒径又非常小, 使稳定更困难。

下面简单说明如何在颜料表面形成这些相互作用的。

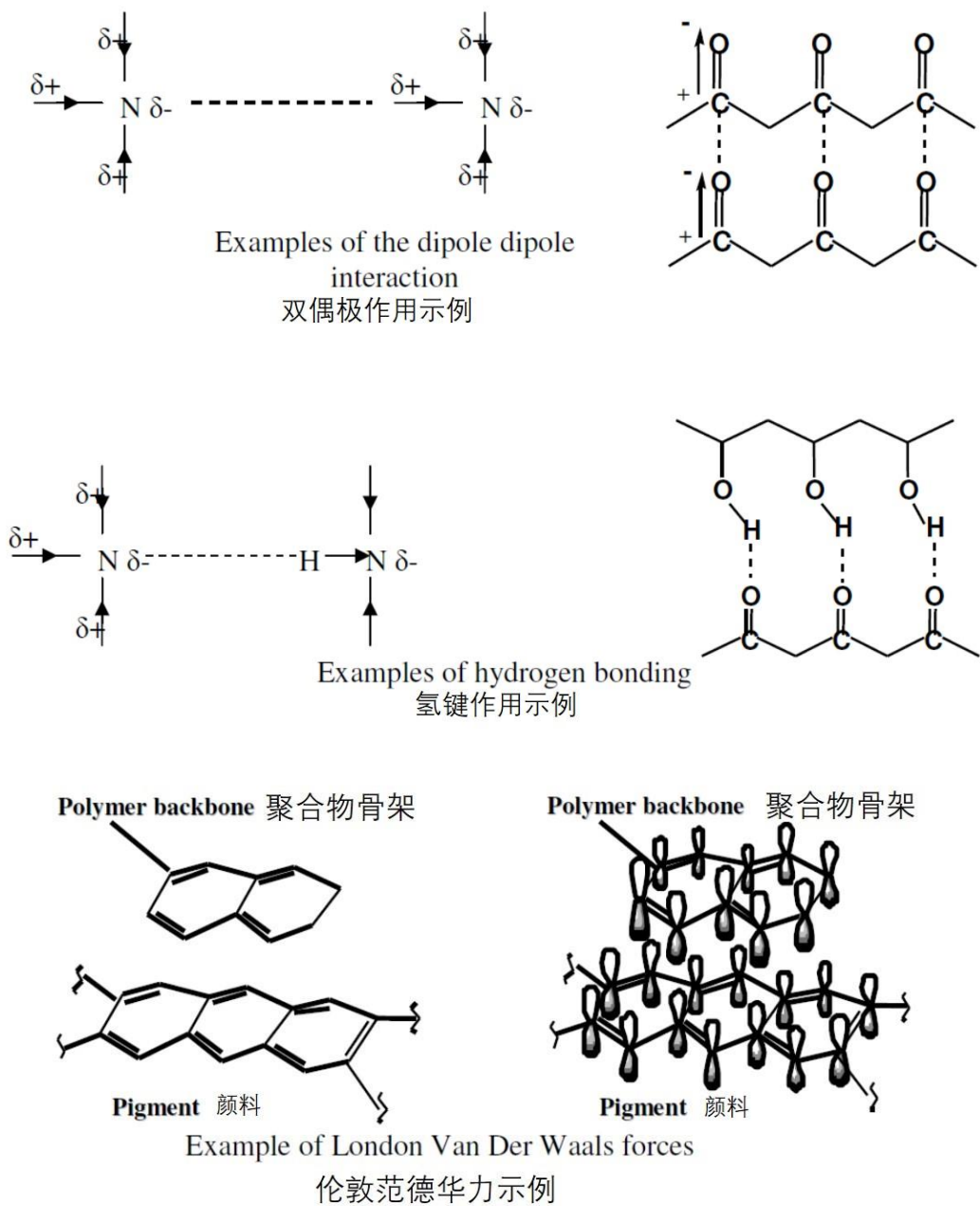


图 18: 分散剂和颜料表面通过分子间吸引力的锚定

请注意以上所有示例都是为了理解锚定机理所作的假设。另外，可能有更多的吸引力。事实上，将这些颜料亲和基团结合在一个高分子量分散剂中，颜料的稳定性得到很大的改善，这也进一步证实了这一假设。

5.2.4 添加量

在任何情况下，和传统润湿分散剂相比，高分子量分散剂都需要更高的添加量。很多配方设计者会认为高分子量分散剂应该添加量更低并且更有效。事实上，这是不对的。只有当颜料的大部分表面被分散剂润湿和覆盖时，颜料的分散才能有效和稳定。所以分散剂的加量很大程度取决于颜料的表面积。

传统润湿剂分子量比高分子量分散剂要低很多。以相同的重量添加量来对比这

两种分散剂，传统润湿分散剂有更多的分子，这也意味着它们比高分子量分散剂能覆盖更大的表面积。毋庸置疑，和低分子量的传统润湿分散剂相比，为了覆盖同样的面积，高分子量分散剂需要更高的添加量。

高分子量分散剂通常的推荐加量如下：

颜料类型	基于固体对固体的计算	基于表面积值
二氧化钛	2-3%	吸油量的 10%
氧化铁颜料	3-4%	吸油量的 10%
氧化铬颜料	2-4%	吸油量的 10%
填料（粘土，碳酸钙，高岭土，硫酸钡）	1-2%	吸油量的 10%
消光粉	2-3%	吸油量的 10%
酞菁系颜料	15-25%	比表面积的 10-25%
有机红	15-25%	比表面积的 10-25%
有机黄	15-25%	比表面积的 10-30%
有机紫	15-30%	比表面积的 10-30%
普通炭黑	20%	DBP 吸油值的 20%
高色素炭黑	30-40%	DBP 吸油值的 30-40%

图 19：高分子量分散剂对几种通用颜料，填料和消光粉的推荐加量

6. 分散剂分散稳定性的测试方法

有几种方法可以测试分散剂的分散稳定性。最通用和快速的方法是刮涂制膜并观察色强和透明度。无机颜料应该是不透明的，而有机颜料和炭黑应该有很高的透明度。然后，这些分散体会在 50-60°C 的环境下做加速贮存以观察长期稳定性。

这种方法只能确认和对比标样和几种分散剂的性能，但不能立刻知道长期的分散稳定性。长期稳定性是分散剂最重要的指标，它反应了分散剂的性能。如果所有的颜料分散体都要等几周后才能知道结果，对于设计一个好的涂料配方来说就太浪费时间了。为此，我们推荐两个快速的方法来筛选那些颜料分散剂，以避免那些费时但又必需的长时间的贮存测试。

6.1 指研测试

分散后，调入制成最终的涂料（根据研磨配方可以省略这一步），将颜料浆和白色基料混合，刮涂，并开始涂膜的一个位置上做划圈擦涂直到涂膜半干。如果涂膜干燥时间很长，可以间隔几分钟后重复做指研。对比指研区域和没有指研区域，如果颜色变深，那么颜料是不稳定的，如果颜色变浅，那么白色基料是不稳定的。

指研的理论背景是如果某一颜料发生絮凝，它们会有更大的粒径。我们知道，大的粒径会降低颜料的着色强度。然而这些絮凝颗粒是以很弱的键相互连接在一起的，如果给予一个弱的剪切，如用手指擦涂，就会打破絮凝状态使之恢复到原来的分散粒径，而这样就会使色强增强，我们就会观察到不一样的颜色。这一现象我们会在颜料分散和稳定对浮色发花的影响部分进一步讨论。

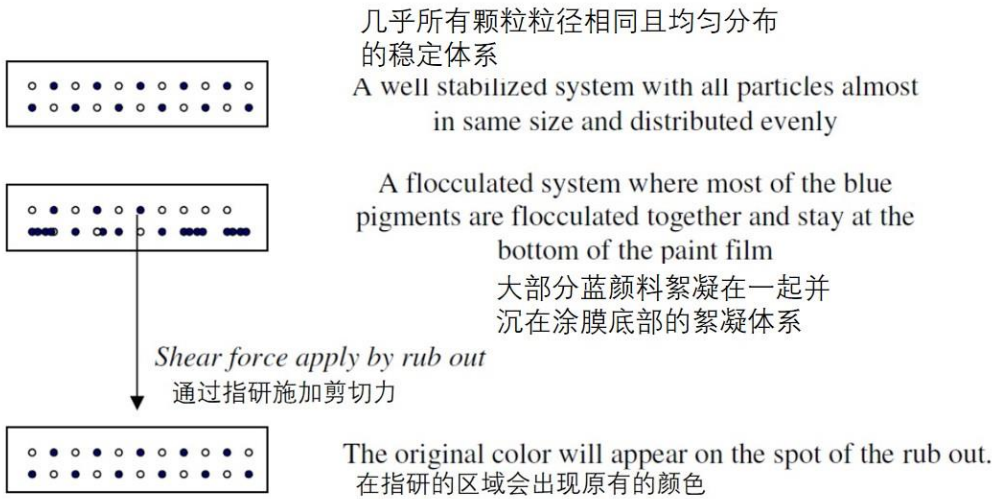
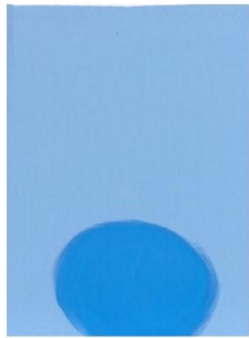


Diagram 20: An illustration of how color different can be observe on a not well stabilized system upon rub out

图20: 示例说明: 在一个不稳定的体系中如何通过指研来看到颜色的差异



None stabilized system, the blue pigment is not sufficient stabilized.
不稳定的体系, 蓝颜料没有充分的稳定



A more stabilized system. There is still some small white rub out (color turn lighter) where the white based is not sufficient stabilized. However, you can notice that the rub out area has different color tone, a high possibility that both pigments are still not sufficient stabilized.

更稳定的体系。指研区域仍有少量的白色(颜色变浅), 其中白色基料没有充分稳定。然而, 你可以注意到指研区域不同的色相, 更大的可能是两个颜料都还没有充分稳定。



A perfect no rub out system, the system is well stabilized. 完美的没有指研色差的体系，体系很好的被稳定了

Diagram 21: Panels to illustrate the stabilized and non-stabilized system through rub out test

图21：通过指研来说明稳定和不稳定体系的图例

指研是对颜料分散稳定性做出大概评估的一种快速方法。从图 20 和 21，我们可以看到，通过指研测试，我们仍不能 100% 的确定体系是否稳定。如果白色颜料和彩色颜料有同样程度的絮凝，将不会有指研色差或者很小的色差。因此，为了能 100% 的确认，我们推荐另一种方法，流板测试。

6.2 流板测试

流板测试也是一种简单快速的操作。分散结束，细度达到标准后，调漆以得到最终的涂料（可以根据研磨配方忽略这一步），将它们对稀至 F#4 号杯或 NK#2 号杯粘度 13-15 秒。加入少量聚有机硅类流平剂，加量为 0.1-0.2%，例如 AFCONA3030，以避免产生贝纳德涡和丝纹。丝纹的详细情况见滑度和流平部分。请注意，在最终的配方中可能不需要 AFCONA3030，也许其它的滑度和流平剂有更好更全面的效果，添加 AFCONA3030 只是为了在测试时消除贝纳德涡或丝纹，以避免在流板测试中得到错误的结论。

在垂直的位置，缓慢的将涂料淋涂在干净的玻璃板或透明度高的聚酯片上。使板保持垂直状态，直到涂膜半干燥。对室温干燥固化的体系可以在烘箱中强制烘干，对烤漆体系可以在固化温度烘烤。

观察淋涂的涂膜。对于有机颜料和炭黑，稳定性好的体系涂膜应该均匀透明光泽高，对于无机颜料，涂膜也应该均匀光泽高，但不透明。对一些像氧化铁类的无机颜料，在流板后应该立即稍微做下指擦，稳定性好的氧化铁颜料不应该有色差。

流板的理论基础是不用任何剪切或只有非常小的剪切，以免在分散过程中形成的絮凝受到破坏。将涂料稀释到非常低的粘度，这样增加了布朗运动，从而增加了颜料颗粒相互碰撞的机会。如果体系不稳定的话，就会增加和加速颜料絮凝的概率。在流板测试中，只有非常小的剪切力，或只有重力作用，如果有颜料絮凝的话，这些絮凝就不会被破坏。如果体系是絮凝的，那么，就会出现前面所说的那些现象，这些都和絮凝问题有关。

流板是确定絮凝更精确的方法。大多数情况下，能通过流板测试的颜料分散体会有非常稳定的贮存性能，具有良好的色稳定，高光泽，指研没有色差。因此，这是确定颜料分散稳定性的更好的方法。

下面是一些稳定性好的和不好的体系的示例。

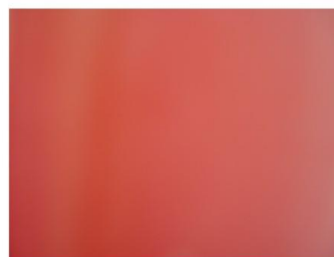


A well stabilized system for organic red that has high transparency and high gloss

稳定性好的有机红体系透明度
高光泽也高

图22: 有机红颜料稳定性好和不好的流板结果说明

Diagram 22: Illustration on a well stabilized and a not stabilized organic red on pour out result



A flocculated system for organic red that is matt and low transparency

絮凝的有机红失光且透明度低

我们也可以观察存放在罐内的涂料的絮凝情况。很多人以前都见过这种现象，而多数时候我们都忽略了它，因为只要搅拌涂料就能使它恢复均匀一致。

为了进一步阐述这一点，在玻璃瓶中观察稳定和絮凝体系的区别。如果这两种涂料经过流板测试，在板上也能看到同样的结果。下面展示了这种差异。

Diagram 23: In can observation of a stabilized and a flocculated system

图23: 在罐内观察稳定和絮凝体系



where the pigments separate and formed an un-homogenous
颜料分离并且不均匀



where the pigments dispersion formed a homogenous film
颜料分散体形成均匀的膜

7. 和稳定性差有关的问题

如果体系没有很好的稳定，会出现很多问题，由于颜料没有充分的分散，会产生涂料缺陷，降低涂料性能，得不到最好的色强。

7.1 色强/展色差

颜料的展色很大程度取决于它的粒径。粒径越大，色强越低。因此，如果体系是絮凝的，絮凝的颜料聚体在一起形成更大的颗粒，它们的表现行为就如一个颗粒。颜料粒径越大最终的色强越低。

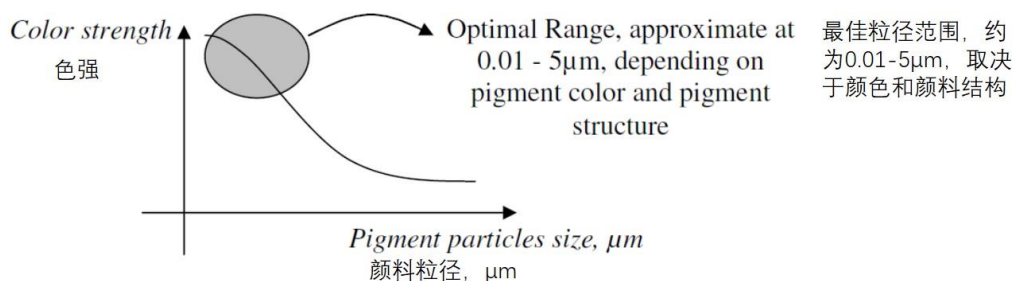


Diagram 24: Color Strength vs. Pigment Particles Size

图24：色强和颜料粒径关系



蓝色絮凝颜料表现出的弱色强

A flocculated blue pigment show poor color strength

A better stabilized blue pigment show much better color strength

稳定性更好的颜料表现出的更好的色强

Diagram 25: Color strength difference in practice for a blue pigment on a good stabilized system and a very poor stabilized system

图25：蓝色颜料在稳定性好的和差的体系中表现出的色强的差异

可以通过选择合适的分散剂来获得稳定的颜料分散体系来解决这一问题。

7.2 颜色稳定

在不稳定体系中，分散阶段结束后，絮凝会立刻发生，然而那时的絮凝程度会因配方中使用的分散剂不同而不同。如果一个体系絮凝了，流板测试会马上发现这一点。

絮凝也会随着时间而产生。对于一个不稳定的体系，产生严重的絮凝只是时间问题；有的是几天有的是几个月。如 7.1 中所述，产生絮凝后，色强会降低，颜色会随时间逐渐变化。在商用调色中用一个难分散的颜料来调一个特定的颜色时，这一现象会很明显。

灰色的色差最容易被人眼觉察，即使 ΔE 小于 0.5 也能看到。而黑色颜料是最难稳定的颜料之一。要确保灰颜色的稳定必需要能稳定的分散炭黑。

这同样需要选择合适的分散剂获得稳定的颜料分散体系来解决。

7.3 浮色和发花

浮色和发花大部分情况下是同一类缺陷，浮色是颜色在水平方向的分离，而发花是颜色在涂料表层的分离，有时也称作垂直方向的颜色分离。

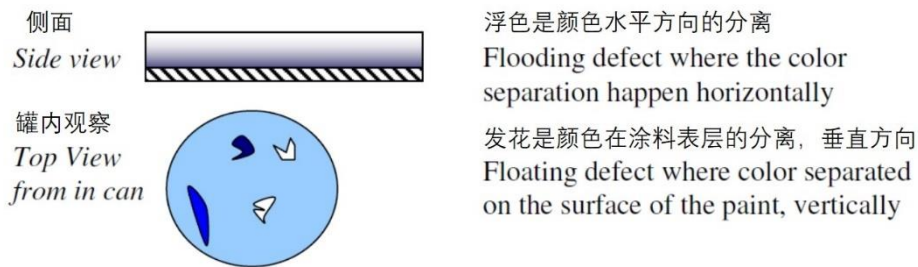
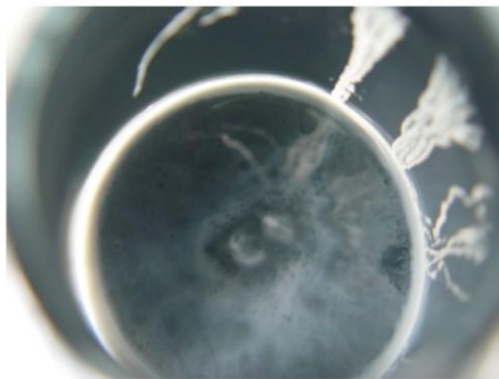
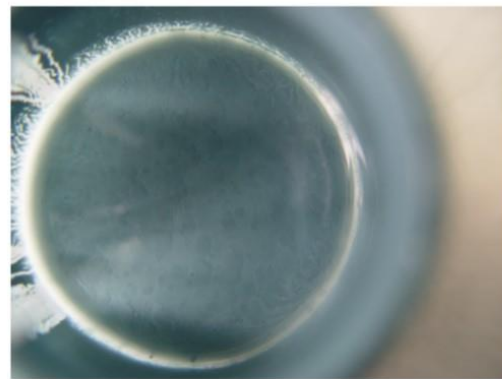


Diagram 26: Above - Simple model to illustrate flooding and floating.
Below - Floating phenomena in practice

图26：上图：浮色发花的说明简图，下图：浮色现象的实例



浮色实例
Floating defect in practice



浮色很轻微的体系
System that has less floating

7.3.1 斯托克斯定律在浮色发花中的应用

浮色发花问题可以通过斯托克斯定律来解释，它和特定粒径的颗粒沉降速率，以及液体的密度有关。下图是斯托克斯定律的公式。

$$V = \frac{g}{18\eta}(dp - dl) r^2$$

Where V = Fall rate of particle
 g = Gravity
 dp = Density of the pigment
 dl = Density of the liquid
 r = Radius of the particles

这里 V = 颗粒沉降速率
 g = 比重
 dp = 颜料的密度
 dl = 液体的密度
 r = 颗粒的半径

Diagram 27: Stokes Law for calculating the falling rate of pigment in liquid

图27：斯托克斯定律计算颜料在液体中沉降速率

根据上面的公式, 沉降速率高的颗粒会沉在底部, 而沉降速度低的颗粒会浮在表面。由于是在同样粘度和密度的同一液体中, 所有因素都是恒定的, 仅有的可变因素是颜料的密度和颗粒粒径。

让我们做一些计算来看看颜料颗粒半径和密度对浮色的影响。以钛白粉和炭黑的混合颜色作为例子。

假设:

- 1) 只有 $(d_p-d_l)r^2$ 是需要计算的, 其余参数都是常数。
- 2) 涂料的密度= 1g/cm^3 。
- 3) 所有颜料都没有絮凝, 而且研磨至原始粒径。

TiO₂

密度= 4.1g/cm^3

平均半径= $0.23\mu\text{m}$

沉降速度= $(4.1-1)(0.23)^2=0.164$

普通炭黑

密度= 1.8g/cm^3

平均半径= $0.05\mu\text{m}$

沉降速度= $(1.8-1)(0.05)^2=0.002$

我们看到炭黑的沉降速度要比钛白粉小 82 倍。因此炭黑应该是浮在表面的。但实际上炭黑的分散不可能达到它的原始粒径。事实上我们也看到炭黑是最难防止浮色和发花的颜料之一。

理论上, 为了和钛白粉有同样的沉降速度, 需要 9 倍的炭黑半径。如前所述, 不可能把炭黑研磨至它的原始粒径, 因此它们通常是以几个原始粒径的粒子集合在一起存在于体系中 (在有效的研磨中, 它们通常是 3-6 个粒子的聚集体), 并作为一个颗粒来运动的。采用高分子量分散剂, 使之吸附于颜料的表面, 会进一步增加聚集体整体的半径, 这有助于减少浮色和发花。这意味着一个分子量很高的分散剂会比分子量低的在炭黑分散中表现出更好的性能。

因此, 基于同样的计算, 如果这些炭黑没有被很好的稳定, 有絮凝, 那么它们的沉降速度会因为半径平方的因素而大幅的增加。下面是 20 个原始粒径的炭黑颗粒絮凝在一起的例子, 通过简单的计算表明它和沉降速度的关系。

20 个炭黑粒子的絮凝体

密度= 1.8g/cm^3

平均半径= $1\mu\text{m}$

沉降速率= $(1.8-1)(1)^2=0.80$, 比钛白粉的沉降速度高 5 倍。

如上面计算所示, 絮凝的程度决定了炭黑浮色的程度。由于钛白粉很容易稳定, 因此它们的沉降速度很稳定, 如果絮凝的炭黑和它相混合, 就会产生浮色, 指研测试有色差, 这些絮凝的炭黑就会显现出来。请记住, 絮凝会随时间而增长, 而浮色程度也会随着絮凝程度的增加而同比增长。

对高色素槽法炭黑也同样如此, 因为这类炭黑的原始半径更小, 只有 $0.01\mu\text{m}$, 因

此总是会有浮色问题。为此，槽法炭黑总是推荐用于纯色漆以获得高的黑度。

总之，密度和粒径是产生浮色的主要因素。然而，每种颜料的密度是个常数，我们是可以控制的，而颜料颗粒粒径和颜料分散的稳定性有关，会有不同的粒径。通过良好的分散控制颜料粒径来阻止絮凝，从而防止浮色是重要的一步。

7.3.2 发花的解释

按照斯托克斯理论，沉降速率较低的颗粒会浮在上面，而沉降速率较高的颗粒会沉在底部。事实上，我们注意到，即使我们认为絮凝的颜料会浮色沉在底部，但也还是会有一些浮在涂料的表面。斯托克斯定律假设液体中不含有任何涂料中会用到的挥发性溶剂。斯托克斯定律并没有考虑两个颗粒间的相互作用，树脂和溶剂的极性，电荷等等。通常，斯托克斯定律只是对浮色发花现象简单和通用的解释，特别是对浮色。但为了更好的理解发花，必需考虑其它因素。

溶剂的挥发使涂料在表层下面产生了作循环运动的力。如果体系的表面张力梯度足够大，我们也能看到贝纳德涡的形成。按照亥姆霍兹流动分布理论，每个局部循环的边缘会产生液体流，在循环运动中这些边缘流体包裹着颜料，同时由于不同的颗粒会有不同的运动能力，因此产生分离，表面可以看到发花现象。循环运动的大小也影响发花，如果膜厚薄，分离非常小，人眼就不会看到。因此，如果涂料是正常的施工膜厚，就不会看到发花，然而在如果在罐内，发花现象就很明显。

如果发花是因为贝纳德涡的形成而产生的，有时候是可以通过调节液体的表面张力梯度来解决的。然而，如果发花是由于颜料的絮凝，加入表面活性剂可以减小发花现象但不能消除这一问题。

通常，解决发花唯一的方法还是选择合适的分散剂来稳定颜料的分散。

7.4 分水

一个不稳定的体系在贮存期间也会产生分水的倾向。这是一种液相和颜料相分离的弊病。体系分成两层，上层是树脂，溶剂和其它可溶性的助剂，下层是分散在一些树脂和溶剂中的絮凝的颜料。图 26 很好的说明了这一弊病。

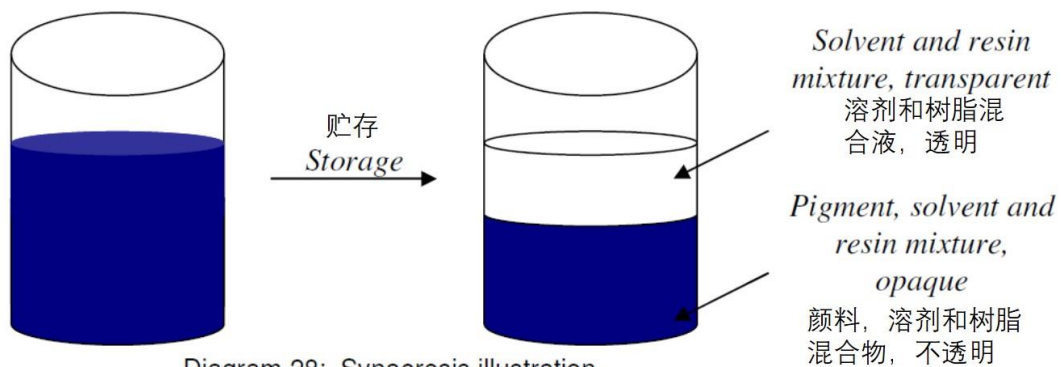


Diagram 28: Synaeresis illustration

图28: 分水现象说明

在絮凝的体系中，经过贮存，絮凝的程度会随着越来越多的颜料结合在一起而增加。每次两个颗粒絮凝时，这些颗粒间的距离就变短。试想一下，如果体系中所有的颜料都和它们邻近的颜料颗粒结合，每个聚集体颗粒就缩小，因为颜料颗粒间的距离变小，使颜料在体系中占有的体积就变小。这就导致颜料相分离留在底部（如果颜料密度大于树脂溶剂混合

物), 而树脂和溶剂相就在上面。

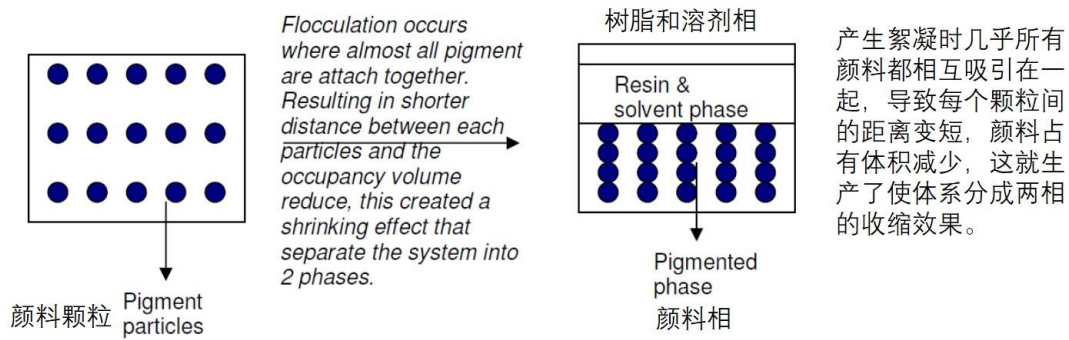


Diagram 29: explanation on how Syneresis occurs in a flocculated system

图29: 絮凝体系中发生分水现象的解释

许多涂料配方设计师会把分水看作一种沉降问题, 通过添加合适的防沉剂来解决。这并不完全正确。防沉剂有时对延长分水发生的时间有帮助, 但不能阻止分水的发生。添加防沉剂会增加体系的流变行为, 使体系具有较高的静态粘度, 这会延缓分水的过程。高粘度也会降低布朗运动, 因此降低了絮凝的速度。

这同样要通过选择合适的分散剂来稳定颜料的分散来解决。

7.5 光泽差/失光

很明显, 在实践中, 稳定性差的体系会比稳定性好的体系光泽低。光泽是通过特定角度的反射光来测量的, 并由一个传感器来检测没有被散射的光度。

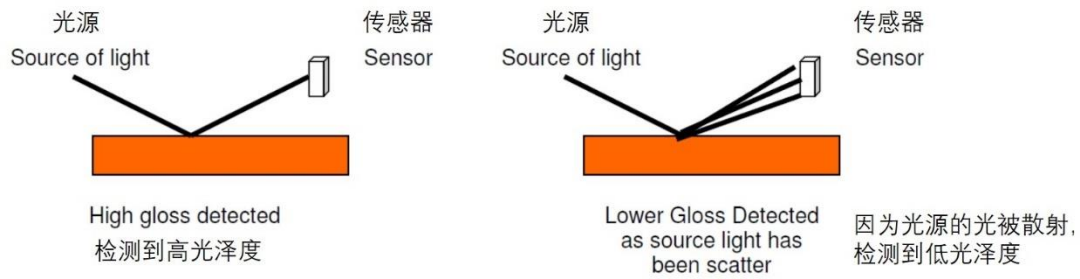


Diagram 30: Measurement of Gloss

图30: 光泽的测量

絮凝体系的涂膜表面会有轻微的发花和消泡, 这些会散射光线, 使涂膜光泽降低或产生雾影。

7.6 有机颜料和炭黑的透明度

如果我们观察光谱, 可以看到光谱的波长范围从 200nm (0.2μm) 紫外光到 700nm (0.7μm) 的红色光。图 31 展示了光线的所有光谱。

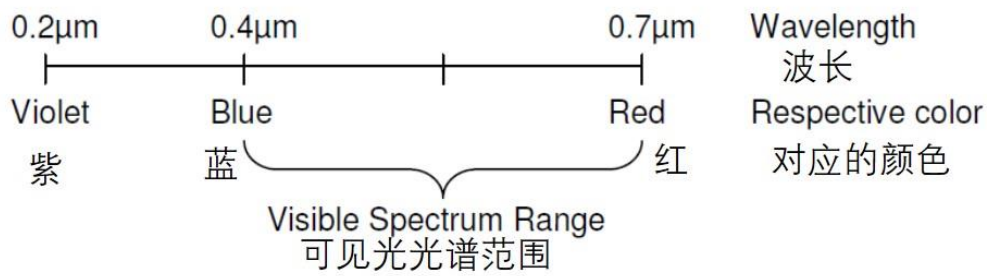


Diagram 30: The full spectrum of light

图31: 光线的全部光谱

简而言之，如果颜料粒径在可见光范围内或更大，它的外观是不透明的。如果粒径小于可见光，那么涂膜是半透明，并接近全透明。如果粒径小于 $0.2\mu\text{m}$ ，涂膜就全透明了。

这就解释了为什么无机颜料是不透明颜料，因为研磨后它们的粒径范围在 $0.2\text{--}5.0\mu\text{m}$ 。对于有机颜料和炭黑，它们的原始粒径范围是 $0.01\text{--}0.10\mu\text{m}$ ，这意味着，在大部分情况下，它们应该有很好的透明度。

涂料配方设计师如果想要得到好的透明度应该选择原始粒径小的有机颜料来达到目的。请记住，实际上，大部分涂料厂的研磨工艺不能把颜料研磨至它们的原始粒径。

图32: 颜料粒径对雾影和透明度的影响

Diagram 31: Haziness and transparent effect on pigment size



Stabilized system with particles size at $0.10\text{--}0.15\mu\text{m}$

粒径在 $0.10\text{--}0.15\mu\text{m}$ 的稳定体系



Flocculated system with particles size at $0.2\text{--}0.4\mu\text{m}$

粒径在 $0.2\text{--}0.4\mu\text{m}$ 的絮凝体系

7.7 流平和流动

我们在滑度和流平部分已经广泛的讨论过流平和流动。絮凝改变了体系的表面张力，因此也影响了体系的表面张力梯度。絮凝的颗粒具有更高的表面张力，因为分散剂没有完全覆盖它们，而我们知道固体颗粒都会有更高的表面张力。这会打破体系的表面张力梯度，最终使流平和流动变差。更重要的是，絮凝体系会有更高的粘度和触变。这也会使流平变差。

8. 其它因素对分散剂效率的影响

涂料配方由很多成份组成, 而分散剂只是其中很小但对色漆来说又是最重要的成份之一。配方中的其它成份, 如果不仔细筛选, 会影响分散剂的分散效率。

8.1 相容性

如前所述, 相容性是分散剂在体系中起作用的关键。没有相容性, 分散剂就不能很好的进入树脂体系中提供稳定性。

8.2 研磨树脂量

研磨树脂的量也很重要。如果树脂加太多, 它在研磨基料中会起润滑作用而减少研磨工艺的效率, 最终增加了研磨时间。

这同样会降低分散剂的作用, 因为分散剂在颜料表面的吸附是一个平衡状态。太多的树脂会使分散剂更多的留在树脂相而不是颜料表面。这会进一步降低分散剂锚定颜料的可能性。降低树脂百分含量也使颜料自身可以作为研磨介质使它们接触时自身相互碰撞和分离。

研磨树脂最佳加量推荐如下。

<u>颜料类型</u>	<u>研磨树脂加量% (基于固体份对颜料固体)</u>
TiO ₂	30-40%对颜料固体
其它无机颜料	50-60%对颜料固体
有机颜料	150-200%对颜料固体
难分散有机颜料 (PV23, PR177, PR122 等)	250-350%对颜料固体
炭黑	400-600%对颜料固体

8.3 研磨粘度

研磨粘度也是确保分散更有效的一个非常重要的因素。低粘度的研磨配方会有更好的研磨效率且间接的增加了分散剂的效率。

请记住, 大部分无机颜料在细度下降后研磨粘度也会降低, 而对有机颜料和炭黑, 研磨粘度会随细度下降而同比增加。最好的研磨粘度是当细度达到后, 研磨料的粘度应该有触变但又有流动性。

过量的高分子量分散剂也会降低研磨粘度。

8.4 协同分散剂的加入

协同分散剂通常是和分散剂一起使用, 除非树脂有很好的润湿性能, 否则单独使用不那么有效率。在特定的难分散颜料如炭黑, 有机颜料和氧化铁颜料方面, 协同分散剂有助于改善分散剂的锚定机理。

它们对颜料表面有亲和性并为分散剂提供锚定位置。它们能比分散剂更早的润湿颜料, 并使分散剂更容易锚定颜料, 提供稳定性。遵循斯托克斯定律, 这一过程也增加了颜料颗粒的粒径, 提供了更好的抗浮色发花性能。

可用的协同分散剂基本上有如下几种:

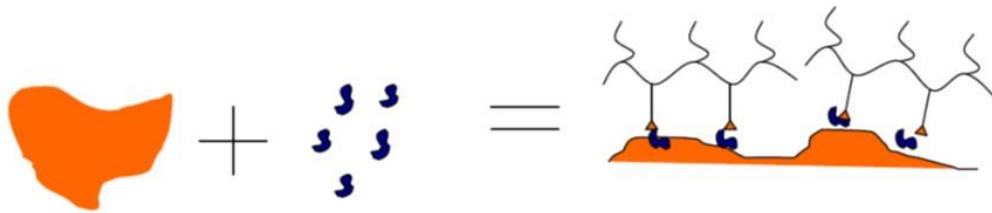
- 蓝到绿色系协同分散剂, 用于酞菁系颜料, 紫色和炭黑, 这些是基于酞菁系颜料的磺酸盐。这是一种极性颜料衍生物, 在很多溶剂中具有部分可溶性, 有部分染料特性。因此它不会影响原来颜料的透明度。
- 黄色系协同分散剂, 用于有机黄和红, 是基于偶氮类黄颜料的磺酸盐。这是一种极性颜

料衍生物，在很多溶剂中具有部分可溶性，有部分染料特性。因此它不会影响原来颜料的透明度。

- c) 微粉化硫酸钡，用于氧化铁颜料和有机紫（PV23）。沉淀硫酸钡也能用作填料。这类原料会影响原来颜料的透明度。

图33: 协同分散剂是如何作用改进分散剂性能的

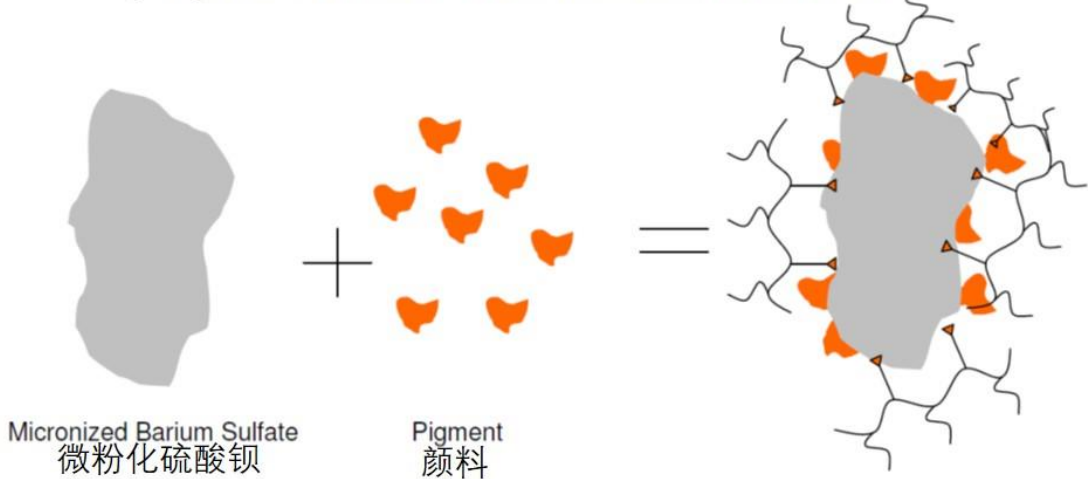
Diagram 32: How a synergic agent work to improve the dispersant performance



Pigment 颜料 Synergic agent 协同分散剂

How synergic agent of a) and b) work to help improve the dispersant performance

a)和b)类协同分散剂如何作用来帮助改进分散剂性能



Micronized Barium Sulfate
微粉化硫酸钡

Pigment
颜料

c)类协同分散剂如何作用改进分散剂性能

How synergic agent of c) work to help improve the dispersant performance