

分散剂对氧化铝悬浮液分散稳定性的影响

陈启元¹, 王建立^{1,2}, 李旺兴², 尹周澜¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中国铝业股份有限公司郑州研究院, 河南 郑州 450041)

摘要: 研究了柠檬酸、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠和六偏磷酸钠等对 Al_2O_3 粉体表面电性能以及浆体分散稳定性的影响。结果表明, 加入适量的六偏磷酸钠和聚丙烯酸钠可有效地提高浆体的分散稳定性。浆体中加入柠檬酸和聚丙烯酸钠后, 氧化铝表面因特征吸附阴离子而使表面电位变负, 等电点降低; 而聚乙烯醇的加入, 由于高分子链向体相中伸展, 使剪切面向外移动更大的距离, 从而使 Zeta 电位降低, 并使等电点发生微小偏移。

关键词: 氧化铝; 悬浮稳定性; 分散

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)06-0033-04

Influence of Dispersants on Dispersion Stability of Super-fine Alumina Particles Suspension

Chen Qiyuan¹, Wang Jianli^{1,2}, Li Wangxing²,
Yin Zhoulan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2. Zhengzhou Research Institute of Chalco, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: The effects of citric acid, polyvinyl alcohol (PVA), sodium hexametaphosphate and sodium polyacrylate (PAAS) on the dispersion stability and powder surface potential of super-fine alumina particles slurry were investigated. It was found that the addition of appropriate amount of sodium hexametaphosphate, or PAAS could improve the dispersion stability of alumina particles slurry effectively. When citric acid and PAAS were added in the alumina particles slurry, the surface potential of alumina becomes lower due to the adsorption anions on alumina, while the isoelectric point (IEP) decreased. When PVA was added, however, the Zeta potential decreased and the IEP shifted a little because the macromolecule chains stretched to the body phase and drove the shear surface to larger distance.

Key words: alumina; dispersion stability; dispersion

收稿日期: 2008-02-29, 修回日期: 2008-06-09.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目, 编号: 2005CB623702.

第一作者简介: 陈启元 (1948-), 男, 教授, 博士生导师。电话: 0731-8877364, E-mail: cqy@mail.csu.edu.cn

通信作者: 王建立, (1970-), 男, 博士研究生。电话: 0371-68918427, E-mail: jianli_wang@163.com.

α -氧化铝具有硬度高、化学稳定性好等优点, 已被广泛应用在陶瓷、无机膜、研磨抛光材料等领域^[1]。特种陶瓷材料的制备、氧化铝陶瓷过滤膜的涂膜以及电子材料用氧化铝抛光液等均对氧化铝浆体的稳定性提出了很高的要求^[2-3], 因此研究改善氧化铝浆体的稳定性有重要意义。

在极性的水溶液中, 氧化铝浆料中的亚微米级微粒由于受静电引力等作用发生团聚, 出现絮凝、分层等现象, 破坏浆料的分散稳定性^[4]。为此, 人们进行了大量的研究来解决微小颗粒在悬浮液中的稳定与分散问题^[5-13]。陶瓷粉体悬浮液的稳定性与许多因素有关, 分散剂的种类和用量、粉体的粒度及表面性质、pH 值等均会对悬浮液性能有所影响^[14-15]。目前, 主要通过向氧化铝浆体中添加聚电解质, 依靠静电位阻机制来提高浆体的分散稳定性, 通过粉体的表面电位的绝对值大小和流变性来间接表征浆体的分散稳定性^[5-12], 但对小分子电解质和非离子聚合物对浆体分散性能影响的研究相对较少^[16-17]。另外, 对于浆体的稳定性主要采用沉降管测定法来表征^[2, 12], 该法的测量误差相对较大, 对颗粒在浆体中的分散行为不能进行有效地表征, 而 Turbiscan Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪采用多光散射技术, 可以直接研究颗粒在浆体的分散状态, 采用此仪器研究陶瓷浆体的分散稳定性鲜见报道。

1 实验

1.1 实验原料

α 型氧化铝超细粉, 产品编号为 LA-520, 由中国铝业郑州研究院生产。粉末杂质含量小于 0.05% (质量分数), 纯度 >99.9%。激光粒度分析仪测定其平均粒径为 3.13 μm , 从扫描电镜扫描图像 (见图 1) 知其原晶粒度小于 1 μm 。

化学试剂: KCl, AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 柠檬酸, AR, 北京北化精细化学品有限公司; 六偏磷酸钠, AR, 天津市科密欧化学试剂开发中

心;聚乙烯醇,CP,分子量 6 000~7 500,广东省汕头市西陇化工厂;聚丙烯酸钠,CP,北京北化精细化学品有限公司,分子量 500 000。

1.2 实验仪器

Turbiscan Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪:Expert 型,法国 Formulacion 公司生产;表面电位仪:Nano ZS-90 型,英国 MALVERN 仪器公司生产;电子天平:BL610 型,北京赛多利斯(Sartorius)产,感量为 1/100 g;多功能自动滴定仪:MPT-2 型,英国 MALVERN 仪器公司生产。

1.3 实验方法

浆体的配制:用电子天平称取一定量的氧化铝超细粉体和添加剂,加入 100 mL 去离子水,用磁力搅拌器强力搅拌 15 h,之后用超声波分散 15 min。

氧化铝悬浮液分散稳定性表征:利用 Turbiscan Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪分析浆体的分散稳定性。检测方法是将配制好的浆体注入样品管中,样品管中浆体的注入高度约为 45 mm,然后采用自动测量方式对样品进行扫描,扫描方式为每分钟一次,共扫描 61 次。

Zeta 电位检测:采用动态光散射的方法测定,悬浮液中氧化铝的固含量为 0.01%(质量分数),加入 KCl 调节溶液中的离子强度(悬浮液中 KCl 的浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。研究添加剂对粉体表面电位的影响时,为了保证添加剂在粉体表面上吸附充分,在添加剂加入后用磁力搅拌 15 h 后再测定其表面电位。采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液来调整浆体的 pH 值,采用滴定仪和电位仪测定不同 pH 值时粉体的 Zeta 电位。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化铝悬浮液分散稳定性检测

采用 Turbiscan Lab 浓缩体系分散稳定性分析仪分析浆体的分散稳定性。仪器的分析原理是:待测样品装在一个圆柱形的玻璃测试管中。仪器采用脉冲近红外光源,两个同步光学探测器分别探测透过样品的透射光和被样品反射的反射光,从而得出样品管不同高度下的透射光强度和反射光强度(透射光和反射光以分数表示,其含义是相对标准样品的光通量的分数)(见图 2)。扫描曲线给出了透射光和反射光随样品高度的变化关系,这些曲线反映了在给

定时间内微观特征。通常,透射用于透明到浑浊的样品,而反射用于分析不透明样品。

TURBISCAN 主要分析反射光斑的中央部分,因此,测量的反射光通量 B_s 与 λ^* 关系见式(1)

$$B_s \approx \frac{1}{\sqrt{\lambda^*}} \quad (1)$$

式中, λ^* 是光子在分散体系中的光子传递平均自由步长。从物理学的角度,它是光子在分散体系中的平均渗透长度,它与颗粒体积浓度 ϕ 成反比,与颗粒平均粒径 d 成正比(见式(2))

$$\lambda^* = \frac{2d}{3\phi(1-g)Q_s} \quad (2)$$

式中, g 和 Q_s 是由米氏理论(Mie theory)给出的光学参数。

仪器测量的反射光强度与颗粒体积浓度 ϕ 和颗粒平均粒径 d 有关,反射光强度的变化表明不同位置处浆体的固含量和颗粒粒径变化情况,因此通过反射光强度的变化可以直接检测浆体的分散稳定性。

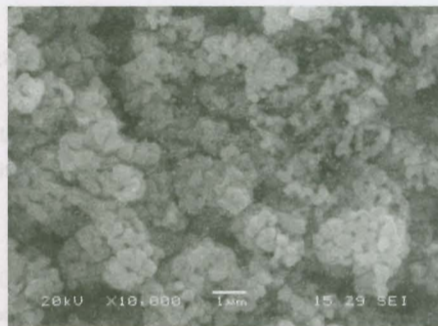


图1 超细氧化铝的 SEM 图像

Fig.1 SEM image of superfine Al_2O_3 particles

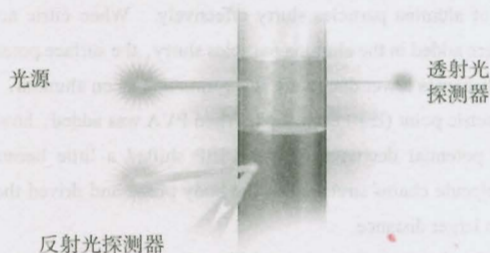


图2 Turbiscan Lab 分析仪工作原理图

Fig.2 Working principle of Turbiscan Lab analyzer

2.2 添加剂对氧化铝水质浆体稳定性的影响

研究了聚丙烯酸钠(PAAS)、聚乙烯醇(PVA)、六偏磷酸钠对氧化铝浆体分散稳定性的影响,试验结果见图 3~5,图中 B_s 代表反射光强度, H 代表样

品管的高度,检测时浆体的温度均为 30 ℃,浆体中氧化铝固含为 150 g·L⁻¹。图中曲线 1~7 分别为添加剂(聚丙烯酸钠、聚乙烯醇、六偏磷酸钠)添加量为浆体中氧化铝质量分数为 0、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、5.0%时浆体静置 1 h 后的不同浆体位置下的反射光强度变化曲线。

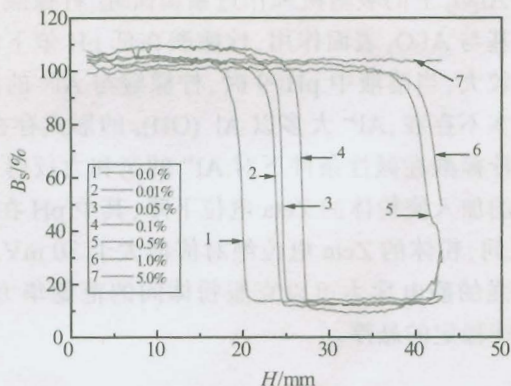


图 3 不同质量分数聚丙烯酸钠对氧化铝浆体分散稳定性的影响

Fig.3 Effect of PAAS with different mass fraction on the dispersion of slurry

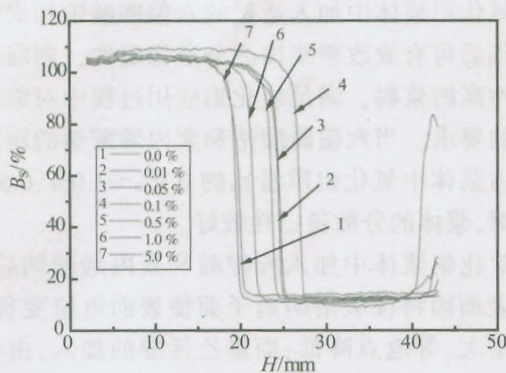


图 4 不同质量分数聚乙烯醇对氧化铝浆体分散稳定性的影响

Fig.4 Effect of PVA with different mass fraction on the dispersion stability of slurry

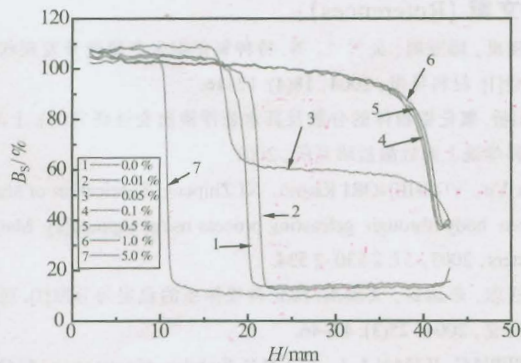


图 5 不同质量分数六偏磷酸钠对氧化铝浆体分散稳定性的影响

Fig.5 Effect of sodium hexametaphosphate with different mass fraction on the dispersion stability of slurry

从图 3 可以看出,加入聚丙烯酸钠后,在样品管的 0~20 mm 处,反射光强度几乎相等,而在样品管的 20~40 mm 处,聚丙烯酸钠添加量为 5.0%时,反射光强度最高,其次为 1.0%和 0.5%,添加量为 0、0.01%和 0.05%时的反射光强度都很低,说明聚丙烯酸钠的添加量对浆体的稳定性有较大影响,加入 PAAS 后浆体的稳定性显著提高。从图 4 可以看出,浆体中添加聚乙烯醇后,从反射光强度与样品管高度的关系曲线知,样品的稳定性稍有提高,但效果不显著,加入量达到 5.0%时,浆体的上部出现乳化现象,这是颗粒在聚乙烯醇的作用下絮凝并悬浮在浆体上层,使上层固含量升高。加入聚乙烯醇浆体的稳定性不如加入同样量聚丙烯酸钠的浆体,这是因为聚丙烯酸钠为阴离子型聚电解质,羧基阴离子吸附在氧化铝表面,使氧化铝表面电位绝对值变大。而聚乙烯醇为非离子型分散剂,加入后对粉体的表面电位影响较小,其稳定分散属于空间位阻机制,当加入量较少时,粉体表面吸附的聚乙烯醇较少,无法有效起到空间位阻作用,浆体的稳定性较差,当加入量较大(粉体表面达到或接近饱和和吸附量),浆体因空间位阻作用而稳定。

从图 5 可以看出,浆体中六偏磷酸钠加入量占氧化铝质量分数 0.1%~1.0%时浆体的稳定性提高,加入量小于 0.1%时与不加添加剂相比,浆体的稳定性稍有提高,当加入量进一步提高至 5.0%时,浆体的稳定性大幅度降低,样品管中浆体出现分层,下部出现浓缩层,上部出现清液层。这是因为六偏磷酸钠属于阴离子型小分子电解质,在悬浮液中氧化铝粉体特征吸附磷酸根离子,使粉体表面的 Zeta 电位变得更负。研究表明^[2],当分散剂浓度达到接近氧化铝的饱和吸附($\Gamma/\Gamma_{lim}=95\%$)时,分散稳定性最好。若加入的分散剂过量时,过量的离子会压缩双电层,使 Zeta 电位绝对值降低,从而减小颗粒间的静电斥力,降低了静电排斥产生的稳定作用。

2.3 氧化铝粉体表面电性能研究

粉体的表面电位是粉体最重要的表面性质之一,对粉体的悬浮分散性能有重要的影响^[15]。表面电位的绝对值越大,颗粒间的静电斥力越强,颗粒间因静电排斥而稳定分散。在浆料制备过程中,为提高其分散性及稳定性,常加入一些分散剂。分散剂对氧化铝粉体等电点(IEP)的影响结果见图 6 和图 7,检测表面电位时浆体的温度均为 25 ℃。

图6和图7分别为浆体中加入聚乙烯醇、聚丙烯酸钠及柠檬酸后pH对浆体表面电性能的影响,其中control为不加添加剂。

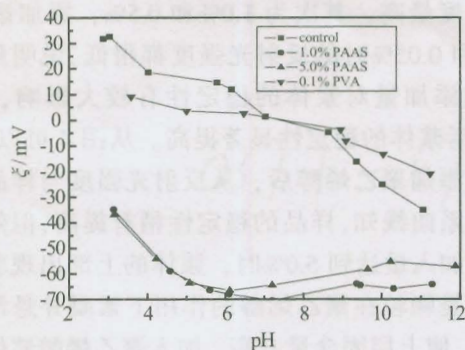


图6 不同质量分数聚丙烯酸钠和聚乙烯醇对LA520等电点的影响
Fig.6 Effect of PAAS and PVA with different mass fraction on IEP of LA520

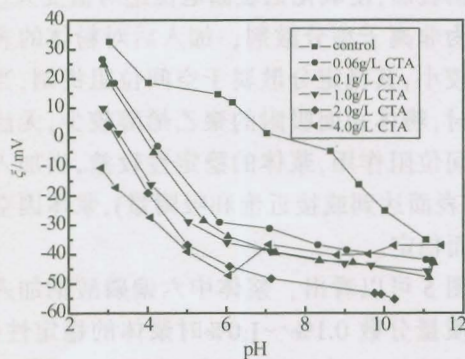


图7 不同浓度的柠檬酸对LA520等电点的影响
Fig.7 Effect of citric acid with different mass concentration on IEP of LA520

从图6中可以看出,不加聚丙烯酸钠和聚乙烯醇时,LA520的等电点为7.39,接近文献中提供的 α 型 Al_2O_3 的等电点^[2,16],加入1.0%和5.0%的聚丙烯酸钠后,粉体的表面电位向负的方向变化,在pH为2~13之间没有等电点。这是因为,聚丙烯酸钠为阴离子型聚电解质,氧化铝粉体表面征吸附阴离子,使粉体的表面电位为负值。从图中还可以看出,当pH值大于6时,加入1.0%和5.0%的聚丙烯酸钠粉体的表面电位变化不大,说明粉体表面已达到饱和和吸附。加入0.1%的PVA后,等电点偏移到7.48,粉体表面电位绝对值减少,这与韦国红等^[8]的研究结果相近。这是由于PVA高分子链向体相中伸展,使剪切面向外移动更大的距离,从而使Zeta降低。

从图7可以看出,当柠檬酸添加量为0.06、0.1、1.0、2.0 g/L的LA520的等电点分别为4.11、3.92、3.57、3.20,这些结果与刘阳桥等^[17]的实验结果相近,

但当添加量为4.0 g/L时,氧化铝粉体表面电位均为负值,不存在等电点。这说明,柠檬酸的加入使氧化铝的Zeta电位降低,等电点向低pH方向移动,使等电点降低。这是因为柠檬酸属于阴离子型分散剂,在悬浮液中氧化铝粉体特征吸附阴离子,从而使粉体表面的Zeta电位向负的反向变化。Hidber^[18]曾就柠檬酸在 Al_2O_3 上的吸附机理作过系统研究,柠檬酸主要靠羧基与 Al_2O_3 表面作用,柠檬酸在低pH值下的吸附量较大,当溶液中pH>9时,柠檬酸与 Al^{3+} 的配合物基本不存在, Al^{3+} 大多以 $Al(OH)_4^-$ 的形式存在^[19],说明柠檬酸在碱性条件下对 Al^{3+} 的亲合力较弱。柠檬酸的加入使粉体的Zeta电位下降,其中pH在6~10之间,粉体的Zeta电位绝对值都大于30 mV。此时较强的静电斥力可以克服粉体间的范德华力,使颗粒能稳定的悬浮。

3 结论

氧化铝浆体中加入适量的六偏磷酸钠和聚丙烯酸钠等后可有效改善浆体的分散稳定性,制取分散稳定性高的浆料,满足氧化铝应用过程中对浆料稳定性的要求。当六偏磷酸钠和聚丙烯酸钠的添加量分别占浆体中氧化铝质量比的0.1%~1.0%、0.5%~5.0%时,浆体的分散稳定性较好。

氧化铝浆体中加入柠檬酸和聚丙烯酸钠后,氧化铝表面因特征吸附阴离子而使表面电位变负,绝对值增大,等电点降低;而聚乙烯醇的加入,由于高分子链向体相中伸展,使剪切面向外移动更大的距离,从而使Zeta降低,并使等电点发生微小偏移。

参考文献 (References):

- [1] 宋晓岚,邱冠周,吴雪兰,等.特种氧化铝生产研究开发现状及展望[J].材料导报,2004,18(4):12-16.
- [2] 刘阳桥.氧化铝粉体的分散及其水悬浮液流变性研究[D].上海:中国科学院上海硅酸盐研究所,2001.
- [3] JIA Yu, YOSHIINORI Kanno, XI Zhipeng. Fabrication of alumina green body through gelcasting process using alginate[J]. Materials Letters, 2003, 57: 2 530-2 534.
- [4] 乐红志,彭达岩,文洪杰.陶瓷料浆体系的稳定与分散[J].现代技术陶瓷,2004,25(3):42-46.
- [5] JOSEPH C, ILHAN A A, ALUN B. Stability of aqueous α - Al_2O_3 suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte[J]. Am Ceram Soc, 1988, 71(4):250-255.
- [6] AMALDO J Millán I, MARÍA Isabel Nieto, CARMEN Baudín, et