

文章编号: 1000-324X(2002)01-0086-05

氯化镁介质中 PAA 在 Al_2O_3 表面吸附作用的研究

孙 静, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 研究了氯化镁介质中分散剂聚丙烯酸在氧化铝表面的吸附情况. 发现盐浓度和 pH 对吸附曲线均有显著影响. 与氯化钠介质中的吸附情况相比, 镁离子的存在使 PAA 的吸附量明显提高, 当 PAA 加入浓度为 1570mg/L 时, 对应吸附曲线的最大值. 镁离子与聚丙烯酸形成络合聚合物吸附在氧化铝表面.

关 键 词: MgCl_2 介质; PAA; Al_2O_3 粉体; 吸附作用

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

制备稳定性好、分散均匀的浆料是陶瓷湿化学成型的关键, 这一步骤也直接影响着制品最终的烧结性能^[1]. 控制体系的 pH 值使粉体表面电位提高^[2] 以及通过添加有效的分散剂增加空间位阻或静电空间位阻作用^[3] 都有可能获得流变性质好的浆料. 后一种方法由于制备条件温和、容易得到高固体含量的浆料、可用于多种组分粉体的分散等优点而更具优势. 聚丙烯酸 (PAA) 是一种应用最为广泛的分散剂, 被添加到粘土^[4] 和 ZrO_2 ^[5]、 Al_2O_3 ^[6]、 TiO_2 ^[7] 等陶瓷粉体中起到良好的分散作用. PAA 在陶瓷粉体上的吸附行为受体系 pH 值、介质浓度、以及它自身分子量的影响. 另外, 当分散体系中的介质含有可能与 PAA 结合的“特性吸附”离子时^[8], 吸附过程将变得复杂. 氧化铝以其优异的性能被广泛应用在结构和功能陶瓷中. 单相氧化铝在烧结过程中常常需要添加助结剂, 起到助烧结、抑制晶粒长大的作用. MgO 是最常用的助结剂之一^[9], 在酸性和中性条件下有较高的溶解度. 研究 Mg^{2+} 存在条件下, PAA 在氧化铝表面的吸附作用可以使镁离子通过化学吸附的方式均匀分布在氧化铝粉体中, 将使第二相的分布情况大大改善. 对多种组份稳定浆料的制备有一定意义.

2 实验方法

2.1 原料

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKP-30) 来源于日本 Sumitomo Chemical Co. 公司, 纯度 >99.9%. 平均晶粒尺寸 370nm, 比表面积 $6.7\text{m}^2/\text{g}$, 杂质含量为 Si 4ppm, Na 2ppm, Cu 1ppm, Fe 5ppm. 分

收稿日期: 2001-02-22, 收到修改稿日期: 2001-05-10

作者简介: 孙 静 (1969-), 女, 博士, 副研究员. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangao @ online.sh.cn

散剂 PAA 来源于 Polymer Sciences, PA, 分子量为 50000. PAA 储备液用重量法配制成为所需浓度, 添加剂量用 mg/L 表示. 用分析纯 NaOH 或 HCl 调节体系的 pH 值.

2.2 吸附实验

将氧化铝粉体加入到介质浓度、 pH 恒定的含 PAA 的混合溶液中, 固液体积比为 10%. 平衡 24h 后, 将悬浮液在 4000 转速的离心机中离心 1h, 固液分离后再重复离心一次获得清液, 用于 PAA 及 Mg^{2+} 的浓度分析. PAA 的吸附浓度采用比色法在紫外分光光度计 (Perkin Elmer Spectrometer, Lambda 18) 上测定. Bio Rad Protein Assay (Bio Rad Chemical Division, Rockville Centre, NY) 用作比色剂, 吸附量通过差减法获得. 首先进行 PAA 浓度工作曲线的测定, 扫描范围在 290~800nm, PAA 与显色剂在 641nm 处有一最强的吸收峰. 取 3mL 已知浓度的 PAA 加入 5mL 稀释的 Bio Rad 溶液, 显色 10min 后测定吸光度, PAA 浓度在 <4000mg/L 的浓度范围里满足 Beer 定律, 同样取未知清液 3mL 加入 5mL 显色剂, 在 641nm 处测定吸光度, 从工作曲线中获知 PAA 的浓度. MgCl_2 浓度在 <1M 的范围里对 PAA 吸光度没有影响. 溶液中镁离子的测定采用 EDTA 滴定法, Black T 为指示剂, 滴定过程中加入 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 缓冲液维持体系 pH 值在 10 左右.

2.3 电性测量

粉体的 Zeta 电位在 Zeta-sizer MK IV (Malvern Instruments Ltd. UK) 上测定. 吸取一滴悬浮液加入到离心分离的清液中测定悬浮体的 Zeta 电位值, 测定前样品超声 30s.

3 结果和讨论

3.1 氧化铝粉体表面的电学性质

图 1 为 PAA 存在条件下 1mM NaCl 、 MgCl_2 介质中氧化铝粉体表面的 Zeta 电位随 pH 的变化情况. 为了便于比较, 图中也给出了相同条件下, 没有分散剂存在时 Zeta 电位的变化情况. 1mmol/L NaCl 介质中氧化铝粉体的等电点 pH_{iep} 在 9.2 处. 1mmol/L MgCl_2 介质中, Zeta 电位在所测定的 pH 由 3~11 的范围里始终为正值, 没有等电点存在. 当 pH 大于粉体的等电点时, 粉体表面由于吸附了较多的氢氧根离子应该带负电. 在 MgCl_2 介质中, 这种超过等电点时粉体表面的电荷反转现象说明镁离子在氧化铝表面产生了特性吸附. 在 CoCl_2 溶液中测定 SiO_2 、 TiO_2 的等电点时发现了类似的现象^[10]. 加入分散剂后, PAA 吸附在粉体表面使 Zeta 电位降低, 等电点从 9.2 降至 1.9. $\text{pH}<2.6$ 时, 添加 PAA 的两条曲线 Zeta 电位值基本重合. pH 在 2.6~12 的范围里, MgCl_2 介质中测得的 Zeta 电位始终在 -27mV 左右, 较 NaCl 介质中的 Zeta 电位值平均高出 25mV. 电位测定结果说明 Mg^{2+} 、PAA 及 Al_2O_3 粉体之间存在一定的相互作用.

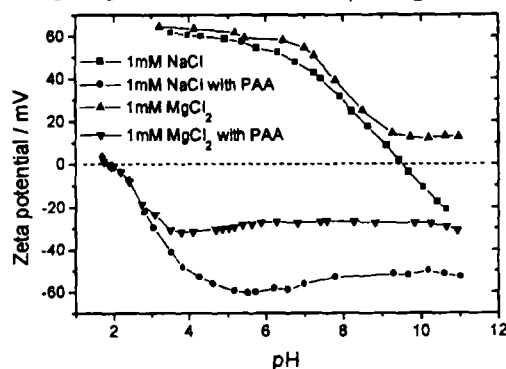


图 1 1m mol/L NaCl 、 MgCl_2 介质中 Zeta 电位随 pH 的变化关系

Fig. 1 Zeta potential of alumina powder in solutions containing polyacrylic acid in 1mmol/L electrolyte solutions

The zeta potential curves of alumina without PAA are also added as a reference

3.2 NaCl、MgCl₂ 介质中 pH 对 PAA 吸附情况的影响

图 2(a) 和 (b) 中分别给出 NaCl 和 MgCl₂ 介质中, pH 对 PAA 吸附情况的影响. NaCl 介质浓度为 15mmol/L, MgCl₂ 介质浓度为 5mmol/L, 保持相同的离子强度, 两者吸附行为的差异仅和阳离子与 PAA 的作用有关. 图 2(a) 和 (b) 中的曲线具有一些相似的变化规律, 即 PAA 吸附量随 pH 的提高而显著下降, 由酸性到碱性, 最大吸附值降低约三倍; 在 pH=2.9 时, 吸附曲线与 100% 的吸附曲线几乎重合; 当 PAA 加入量超过 2500mg/L 时, 加入 NaCl 或 MgCl₂ 均可使吸附量显著提高.

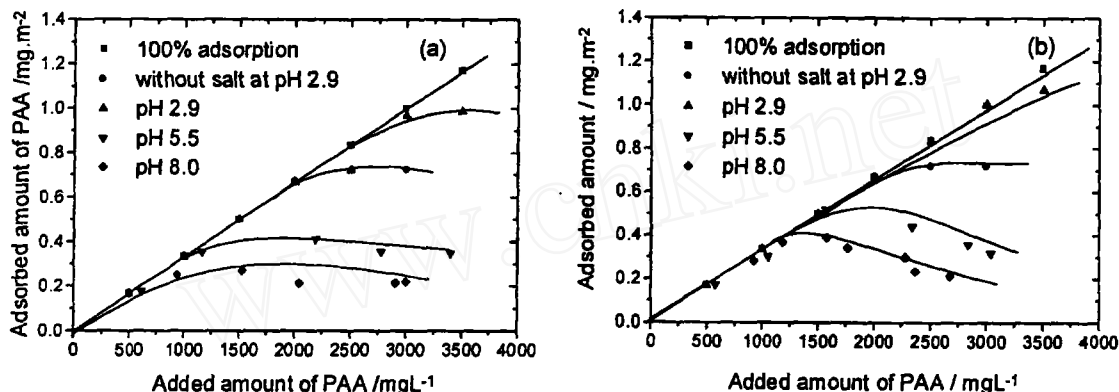


图 2 不同 pH 条件下, PAA 在 15mmol/L NaCl 介质 (a) 和 5mmol/L MgCl₂ 介质 (b) 中的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of polyacrylic acid on alumina at various pH-values from a solution containing 15mmol/L NaCl (a), 5mmol/L MgCl₂ (b)

PAA 在 pH=2.9 的条件下, 解离程度几乎为零呈卷曲构象, 以链环和链轨在粉体表面形成较厚的吸附层. 当 pH=5.5 时, 氧化铝表面带正电, 部分解离的 PAA 带负电, 由于静电吸引作用 PAA 吸附在氧化铝粉体表面. 随 pH 提高, 氧化铝表面带负电, 彼此的排斥作用使吸附量减少. 另外, PAA 的解离程度提高呈伸展构象, 吸附 PAA 后颗粒之间的排斥作用也使吸附量下降. 两个图中曲线不同的变化规律是 NaCl 介质中吸附量随 PAA 加入量的提高而提高, 当 PAA 加入量超过一定值时, 吸附量不随 PAA 加入量的变化而变化, 达到一个吸附平台, 与 PAA 在 Si₃N₄^[11]、TiO₂^[6] 上的吸附行为相似. 说明 NaCl 介质中 PAA 在氧化铝表面的吸附为亲和型吸附. MgCl₂ 介质中, 在中性和碱性条件下, 起初 PAA 吸附量随加入量的增加而增加, 达到一个最高值后, 吸附值随加入量的增加而下降. 另外, 在 NaCl 介质中对应于 pH 5.5、8.0 的最大吸附值分别为 0.35mg/m²、0.21mg/m²; 在 MgCl₂ 介质中对应于 pH 5.5、8.0 的最大吸附值分别为 0.52mg/m²、0.39mg/m², 较 NaCl 介质中有显著提高. 说明 Mg²⁺ 的存在可以显著增强 PAA 在氧化铝表面的吸附作用. 在 5mmol/L MgCl₂ 介质中, 恒定 PAA 加入量为 2300mg/L, pH 对 PAA 在氧化铝表面吸附量的影响如图 3 所示. 可以看到随 pH 的增加, PAA 的吸附量迅速下降. 体系 pH 的升高, 使得 PAA 基团的解离程度增加, 带负电的羧基基团数量增加, 同时氧化铝粉体表面的正电荷数量减少, 两者之间的电荷吸引作用减弱, 当 pH 超过粉体的等电点时, 两者之间只有排斥作用, 因此 PAA 的吸附量大大下降.

3.3 PAA、Mg²⁺ 的浓度变化对吸附情况的影响

图 4 给出 $\text{pH}=8.0$ 时, 5mmol/L MgCl_2 介质中, 吸附的 PAA 与 Mg^{2+} 随 PAA 加入量的变化. 可以看到两条曲线的变化趋势完全一致. 随 PAA 加入量的增加, PAA 与 Mg^{2+} 的吸附量逐渐增加, 达到一个最大值. 超过这个点后, 二者的吸附量随 PAA 的继续增加而下降. 当 PAA 加入量为 1570 mg/L 时, PAA 在氧化铝粉体表面的最大吸附值为 0.391mg/m^2 ($5.43\mu\text{mol/m}^2$), Mg^{2+} 的最大吸附值为 $7.80\mu\text{mol/m}^2$. 说明 Mg^{2+} 与 PAA 的最大吸附量受 PAA 浓度的影响.

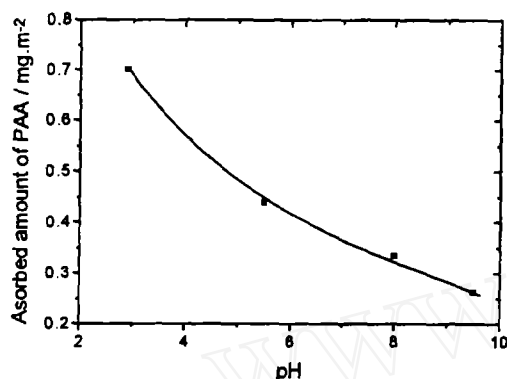


图 3 PAA 浓度为 2300mg/L , MgCl_2 介质浓度为 5mmol/L 时, pH 对 PAA 吸附量的影响

Fig. 3 pH effect on the adsorption amount of PAA in 5mmol/L MgCl_2 salt solutions with PAA concentration as 2300mg/L

进一步提高 pH 值, 镁离子将以氢氧化镁的形式产生沉淀, 我们发现这种沉淀在 PAA 存在的条件下消失, 说明镁离子与 PAA 首先形成络合聚合物, 然后吸附在氧化铝表面. 图 5 为恒定 PAA 浓度在 2200mg/L , 吸附的 PAA 与 Mg^{2+} 随 $[\text{Mg}^{2+}]$ 加入量的变化. 为了排除离子强度对吸附产生的影响, 体系中始终加入 50mmol/L NaCl 来维持离子强度. 可以看到当 PAA 浓度恒定时, PAA 和 Mg^{2+} 的吸附量随 Mg^{2+} 加入量的增加而增加. 初始时溶液中镁离子浓度较低, 随溶液中镁离子浓度的提高, $[\text{Mg}^{2+}]$ 与 PAA 形成络合物的浓度不断增加, 直到接近最佳比值, PAA 吸附量在这个过程中是不断增加的. 更多镁离子的加入可以进一步吸附在已经吸附 Mg^{2+} -PAA- 的氧化铝表面, 一方面可以降低氧化物表面所带的负电荷,

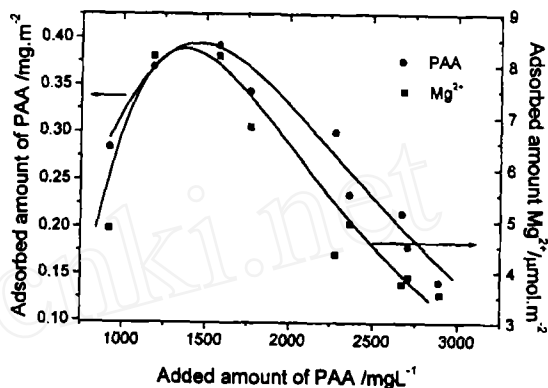


图 4 $\text{pH}=8$, 5mmol/L MgCl_2 介质中, PAA 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 的吸附量随 PAA 加入量的变化

Fig. 4 Adsorbed amount PAA and $[\text{Mg}^{2+}]$ versus the added amount of PAA

The adsorption data corresponds to an initial MgCl_2 concentration at 5mmol/L and pH 8.0

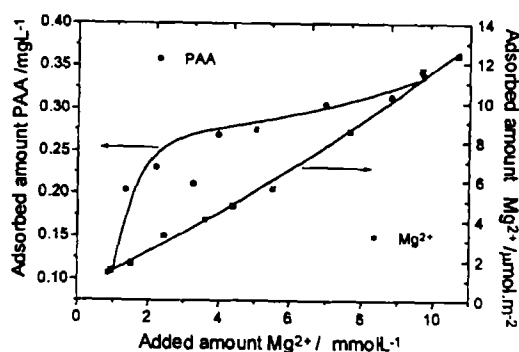


图 5 $\text{pH}=8$, PAA 加入量为 2200mg/L , PAA 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 的吸附量随 $[\text{Mg}^{2+}]$ 加入量的变化

Fig. 5 Adsorbed amount PAA and $[\text{Mg}^{2+}]$ versus the added amount of $[\text{Mg}^{2+}]$

The adsorption data corresponds to an initial PAA concentration at 2200mg/L at pH 8. The ionic strength is kept as constant with the addition of 50mmol/L NaCl

使 PAA 与氧化铝表面的排斥能进一步下降, 另一方面使 PAA 呈卷曲构象, 这两个因素都可以起到促进吸附的作用. 因此, PAA 与镁离子的吸附量随镁离子加入量的增加而不断增加.

4 结论

MgCl₂ 介质中 PAA 在氧化铝表面的吸附量受 pH、介质浓度、PAA 加入量的影响. 与 NaCl 相比, 镁离子具有显著提高 PAA 吸附量的作用. 当离子强度为 7.5mmol/L 时, NaCl 介质中对应于 pH 5.5、8.0 的最大吸附值分别为 0.35mg/m²、0.21mg/m²; MgCl₂ 介质中对应于 pH 5.5、8.0 的最大吸附值分别为 0.52mg/m²、0.39mg/m². 镁离子与 PAA 形成络合物的最佳比值决定 PAA 与镁离子吸附量的多少.

参考文献

- [1] Lange F F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (1): 3-15.
- [2] Gauckler L J, Graule T J. *Swiss Patent*, 1992, No. 02377/92-1.
- [3] Cesarano J, Aksay I A, Bleier A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (4): 250-255.
- [4] Järnström J, Stenius P. *Colloids Surfaces A*, 1990, **50**: 47-73.
- [5] Pedersen H G, Bergström L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (5): 1137-1142.
- [6] Cesarano J, Aksay I A, Bleier A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (12): 1062-1067.
- [7] Foissy A, Attar A El, Lamarche J. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1983, **96**: 275-287.
- [8] Dupont L, Foissy A, Mercier R, et al. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1993, **161**: 455-464.
- [9] Bae S I, Baik S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (10): 2499-2504.
- [10] James R O, Healy T W. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1972, **40** (1): 42-52.
- [11] Hackley V A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (9): 2315-2325.

Adsorption Study of PAA onto Alumina Powder in Magnesium Chloride Solutions

SUN Jing, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The paper presents the results on the adsorption behaviour of polyacrylic acid onto alumina with the presence of magnesium ions. Both the salt concentration and pH have great influence on the adsorption isotherms. Comparing with the adsorption behaviour in sodium chloride solution, magnesium ions can enhance the adsorption amount obviously. Magnesium ions are co-adsorbed onto alumina powders as a complex with PAA.

Key words magnesium chloride solution; alumina; PAA; adsorption behaviour