

D-山梨醇对聚丙烯酸-水基氧化铝悬浮液流变性能的影响

于晓琳, 肖春霞, 郭露村

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 研究了 D-山梨醇(D-sorbitol)对聚丙烯酸(poly(acrylic acid))(PAA)稳定的水基氧化铝(Al_2O_3)悬浮液流变性能的影响. 实验发现: 在 pH 为 9.0 时, 对于固含量为 30vol% ~ 40vol% 的 Al_2O_3 悬浮液, 少量 D-山梨醇的加入皆能明显提高其分散稳定性. 当 D-山梨醇的添加量占分散剂总量(0.5wt%)的 20% 时, 悬浮液粘度最低. 且添加二元分散剂 PAA/D-山梨醇的悬浮液具有更好的抗电解质性能. 分别对单一 PAA 分散的 Al_2O_3 及二元分散剂分散的 Al_2O_3 进行了红外光谱表征. 结合流变与红外实验结果, 分析了山梨醇的作用机理: 部分山梨醇吸附在 Al_2O_3 颗粒表面, 部分山梨醇与 PAA 以氢键形式结合, 增大了颗粒间的空间位阻, 提高了悬浮液的流变性能.

关 键 词: 聚丙烯酸; D-山梨醇; 氧化铝悬浮液; 流变性

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Effect of D-sorbitol on Rheology of Aqueous Alumina Suspensions with Poly(Acrylic Acid)

YU Xiao-Lin, XIAO Chun-Xia, GUO Lu-Cun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Effect of D-sorbitol addition on rheological properties of aqueous alumina suspensions dispersed with poly (acrylic acid) (PAA) was investigated. The results showed that for the aqueous alumina suspensions with 30vol%–40vol% solids loadings, small amount of D-sorbitol can significantly enhance the stability of alumina suspensions with PAA at pH=9.0. When the total amount of dispersant was 0.5wt% and the concentration of D-sorbitol was 20%, the viscosity of suspensions was the lowest. In addition, the suspensions dispersed with binary dispersant were less sensitive to ionic strength than the suspensions containing just the PAA. The role of PAA and D-sorbitol in the alumina suspensions was characterized by FTIR spectroscopy. Based on the rheology and FTIR measurements, a schematic model was established to depict the mechanism for the effect of D-sorbitol in the presence of PAA. D-Sorbitol was absorbed both on alumina surface and the absorbed PAA, leading to an enhanced steric hindrance thus resulting better stability of the suspensions.

Key words: poly (acrylic acid); D-sorbitol; alumina suspension; rheology

高技术陶瓷粉体悬浮液的分散稳定性对浆料各组分的均一性控制、粒度的分布以及湿法成型等都具有至关重要的作用^[1-3]. 影响陶瓷悬浮液分散性能的主要因素包括: 分散剂、固含量、pH 值及离子强度等, 其中又以分散剂的影响作用尤为突出.

与无机分散剂相比, 高分子有机分散剂因其在陶瓷浆料处理工艺过程中具有更多的优点而被广泛应用^[4-6]. PAA 是其中重要的一种高效聚电解质分散剂, 它主要通过静电位阻稳定机制使悬浮液达到好

的分散效果. 另一方面, 有研究表明, 部分有机小分子物质也可以起到分散稳定的作用. Schilling 等^[7]研究了低糖及糖醇作为分散剂对纳米氧化铝陶瓷悬浮液的分散稳定性的影响, 发现蔗糖、果糖、木糖醇及 D-山梨醇等通过增强颗粒间的空间位阻, 均可在一定程度改善悬浮液的流变性能.

目前大多数工作是研究单一分散剂对陶瓷悬浮液的分散稳定效果^[3,5,8], 而对二元分散剂的分散作用报道相对较少. 近年来, 有研究表明将两种或两

收稿日期: 2010-08-11; 收到修改稿日期: 2010-09-29

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目(BE2009169) Science and Technology Pillar Program (Industry) of Jiangsu Province (BE2009169)

作者简介: 于晓琳(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: yuxiaolin1123@163.com

通讯联系人: 郭露村, 教授. E-mail: lc-guo@163.com

种以上的分散剂共同使用,可产生协同效应,制备出分散效果更好的悬浮液^[9-13]。吕明静等^[9]报道了在分散剂总量不变的情况下,柠檬酸三铵的加入可通过填充吸附增强空间位阻,提高 PAA-Al₂O₃-H₂O 悬浮液的流变性能。Pradhan 等^[12]研究了蔗糖对聚甲基丙烯酸铵稳定的氧化铝悬浮液流变性能的影响,发现蔗糖可通过增强空间位阻作用,降低浆料的粘度,提高稳定性。Xiao 等^[13]发现丙烯酸与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚而成的 PAA-PAMPS 与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的协同作用可有效改善 SiC 悬浮液的稳定性,两大分子分散剂之间通过氢键结合,产生更强的空间位阻作用,悬浮液的流变性能明显提高。

本工作以 PAA 与 D-山梨醇作为二元分散剂,对 Al₂O₃ 悬浮液流变性能进行对比研究。考察二元分散剂的配比、固含量及离子强度对 Al₂O₃ 悬浮液流变性能的影响,并对二元分散剂对悬浮液稳定的机理进行探讨。

1 实验

1.1 实验原料

氧化铝粉料: α -Al₂O₃(山东铝业股份有限公司),密度为 3.9g/cm³,平均粒径(D_{50})为 0.89 μ m(NSK 离心式透射粒径测定仪测定)。

分散剂:聚丙烯酸(南京霄科纳米陶瓷技术开发有限公司),平均分子量 8000~8500。D-山梨醇(国药集团化学试剂有限公司),分子量为 182.17。

1.2 悬浮液的制备

首先将 α -Al₂O₃ 粉料、去离子水和分散剂按一定比例加入到高密度聚乙烯罐中。然后用一定浓度的 HCl、NaOH 溶液调节悬浮液的 pH 值。最后加入玛瑙球于悬浮液中球磨 24h 后备测。

1.3 流变性的测量

使用 R/S 型流变仪(美国 BROOK-FIELD 公司)测量悬浮液的流变性能。通过测定不同剪切速率下悬浮液的剪切应力及粘度,绘制剪切速率-剪切应力、剪切速率-粘度曲线,来反映悬浮液的流变性能。在测定之前,先将悬浮液在 100/s 的恒定速率下剪切 2min,然后静置 2min 再进行测量。测量过程如下:剪切速率从 0 到 400/s 线性增加,用时 200s,再从 400/s 到 0/s 线性降低,用时 200s。

Casson 模型已经广泛应用于许多陶瓷悬浮液体系流变性能的研究中^[14-16],本实验用该模型来拟合流变曲线。Casson 模型表达式如下,

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta_c D}$$

式中 D 为剪切速率(1/s), τ 、 τ_c 及 η_c 分别为剪切应力(Pa)、Casson 屈服应力(Pa)和 Casson 粘度(Pa·s)。其中 τ_c 为克服颗粒之间的吸引力使悬浮液开始流动所需要的最小剪切应力。

1.4 红外光谱分析

采用红外光谱仪(JASCO-410 UK)分别对单一 PAA 分散的 Al₂O₃ 和二元分散剂 PAA/D-山梨醇分散的 Al₂O₃ 进行红外光谱分析,波数范围为 4000~400cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 D-山梨醇添加量的影响

首先对单独添加 PAA 的氧化铝悬浮液进行流变测试。图 1 为在 pH 为 9.0 时,剪切速率为 48.98/s 时,悬浮液的粘度变化曲线。从图 1 可以看出,随着 PAA 添加量的增加,悬浮液的粘度逐渐降低。在添加量 > 0.5wt% 后,粘度又略有升高。这是因为在 pH 为 9.0 时, PAA 分子链上的羧基(-COOH)几乎全部电离为 -COO⁻,分子链呈高度伸展状态,产生很强的静电斥力^[17],通过静电位阻作用稳定悬浮液。随着 PAA 量的增多,Al₂O₃ 颗粒表面上的 PAA 吸附量也随之提高,产生的静电排斥力增大,悬浮液分散性也越好。但是,当 PAA 过量时,其高分子链相互缠绕,产生桥联作用,颗粒之间排斥力下降,浆料稳定性变差。

本实验中二元分散剂的总添加量为 0.5wt%。图 2 为二元分散剂中 D-山梨醇添加量对悬浮液的 Casson 屈服应力的影响,从图中可以看出,随着 D-山梨醇添加量的增多,悬浮液的屈服应力先降低后升高。并且在 D-山梨醇与总分散剂的质量比为

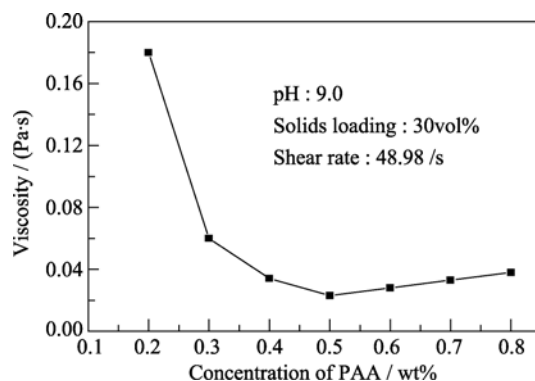


图1 PAA 添加量对 Al₂O₃ 悬浮液粘度的影响
Fig. 1 Effect of the concentration of PAA on the viscosity of Al₂O₃ suspensions with adding PAA

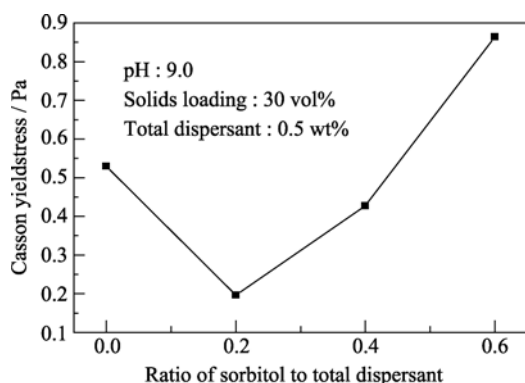


图2 二元分散剂中D-山梨醇添加量对 Al_2O_3 悬浮液Casson屈服应力的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of D-sorbitol on the Casson yield stress of Al_2O_3 suspensions with adding PAA+D-sorbitol

0.2 时, 悬浮液的屈服应力最低, 此时悬浮液的流变性能最佳. PAA 与 D-山梨醇最佳配比时悬浮液的流变曲线如图 3 所示. 从图中可以看出, 在 PAA 与 D-山梨醇质量比为 4:1 时, 悬浮液的粘度相比于单分散剂 PAA 及 D-山梨醇分散的悬浮液粘度有了明显降低. 因此, 一定量 D-山梨醇的加入可有效改善

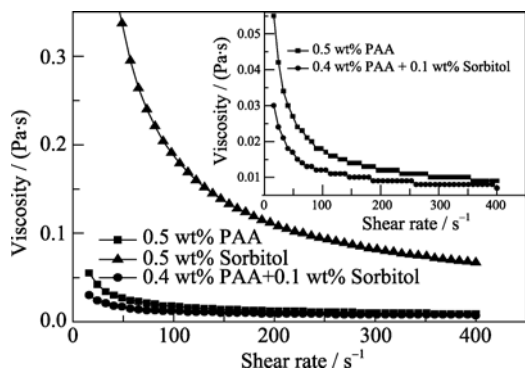


图3 PAA 与 D-山梨醇最佳配比时悬浮液的粘度曲线

Fig. 3 Viscosity curves of suspensions with the optimum ratio of PAA to D-sorbitol

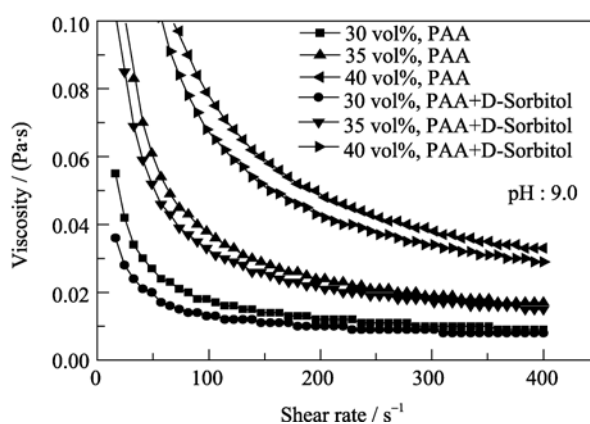
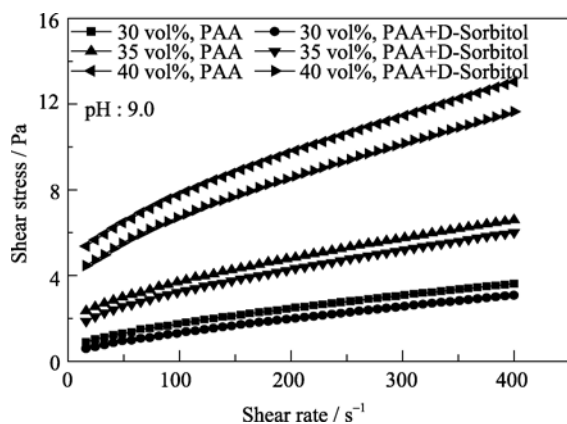


图4 不同固含量下D-山梨醇对PAA分散稳定的 Al_2O_3 悬浮液流变性能的影响

Fig. 4 Effect of D-sorbitol on rheological properties of Al_2O_3 suspensions with PAA at different solids loadings (a) Shear stress vs shear rate; (b) Viscosity vs shear rate

Al_2O_3 悬浮液的流变性能.

2.2 固含量的影响

在陶瓷浆料的湿法成型过程中, 要获得均匀致密的陶瓷素坯, 制备具有较高固含量的浆料是关键的因素. 而对于高固含量的悬浮液, 单独增加 PAA 的添加量并不能有效降低其粘度, 使用二元分散剂是提高高固含量浆料流变性能的一个有效途径^[18]. 二元分散剂 PAA/D-山梨醇对不同固含量悬浮液的流变性能的影响如图 4 所示. 可以看出, 在分散剂添加量为 0.5wt% 情况下, 浆料的粘度随固含量升高而变大, 流变性能变差. 但是在几种不同固含量下, 二元分散剂 PAA/D-山梨醇(PAA 与 D-山梨醇质量比为 4:1)相比于单分散剂 PAA, 分散效果都有了一定程度的提高, 悬浮液的流变性能变好. 因此, 对于较高固含量的悬浮液, 可以通过 PAA 与 D-山梨醇的复配来降低其粘度, 达到好的分散效果.

2.3 离子强度的影响

图 5 为 pH 值为 9.0, 添加 NaCl 下, 离子强度对 Al_2O_3 悬浮液 Casson 屈服应力的影响. 从图 5 可以看出, 随着离子强度的增加, Casson 屈服应力逐渐增大, 悬浮液的分散稳定性降低. 这是因为电解质的加入不仅会屏蔽粒子表面的电荷, 还会屏蔽聚电解质功能基团所带的电荷^[1,19]. 从而导致 Zeta 电位降低, 所引起的静电排斥力也会变小, 粒子间易于团聚, 悬浮液流变性变差. 而在相同的离子强度下, 使用二元分散剂 PAA/D-山梨醇的悬浮液屈服应力比使用单一 PAA 的悬浮液的屈服应力小, 即前者比后者具有较强的抗离子强度能力. D-山梨醇是一种非离子型分散剂, 在悬浮液中并不电离, 表面不带电荷, 主要通过空间位阻稳定机制来提高悬浮液的稳定性, 电解质的加入, 对其分散稳定作用影响较

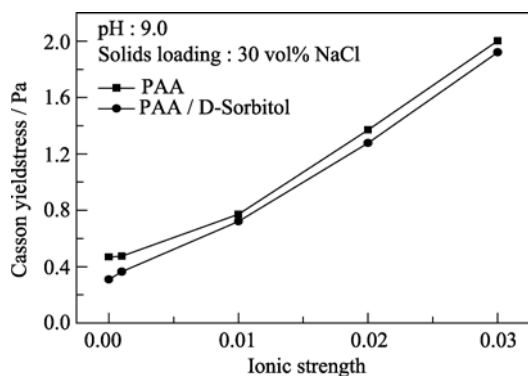


图 5 离子强度对 Al_2O_3 悬浮液 Casson 屈服应力的影响
Fig. 5 Effect of ionic strength on the Casson yield stress of Al_2O_3 suspensions

小, 所以以 PAA/D-山梨醇做分散剂的悬浮液抗电解质性能要好于单一 PAA 做分散剂的悬浮液。

为进一步探讨二元分散剂 PAA/D-山梨醇的稳定机理, 分别对单一 PAA 分散的 Al_2O_3 及二元分散剂分散的 Al_2O_3 做了红外光谱分析, 如图 6 所示。其中 3450 、 3440cm^{-1} 为 Al_2O_3 表面及山梨醇中羟基的伸缩振动峰, 1630 、 1560cm^{-1} 为羧酸根离子的反对称伸缩振动峰, 1390cm^{-1} 为羧酸根离子的对称伸缩振动峰^[20], 在 $1000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 之间的峰则是 Al_2O_3 基体的振动峰^[21-23]。山梨醇的加入致使羧酸根的反对称伸缩振动峰发生红移, 是由于山梨醇分子上的羟基与 PAA 分子羧基中的氧原子之间形成氢键引起的^[13]。即: 部分山梨醇分子与吸附在 Al_2O_3 颗粒表面的 PAA 分子以氢键方式结合, 增大了悬浮颗粒间的空间位阻, 从而提高了悬浮液的分散稳定性。

基于上述分析, 建立了 pH 为 9.0 时 PAA 与 D-山梨醇在 Al_2O_3 颗粒表面吸附的模型图, 如图 7 所示。图 7(a)为只添加 PAA 时, 颗粒表面的吸附状态。在 pH 为 9.0 的条件下, 单一 PAA 做分散剂, PAA 分子的 $-\text{COOH}$ 几乎全部电离, 由于相同分子链或相

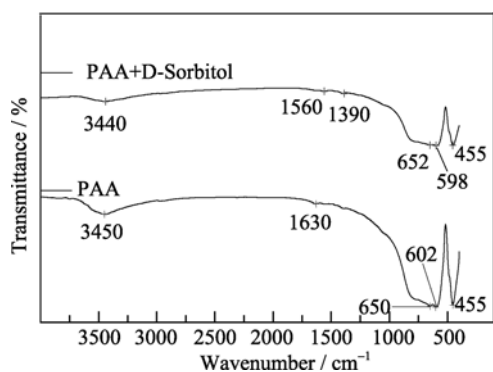


图 6 PAA 及 PAA+D-sorbitol 分散的 Al_2O_3 的红外光谱
Fig. 6 FTIR spectra of Al_2O_3 with PAA and PAA + D-sorbitol as dispersant

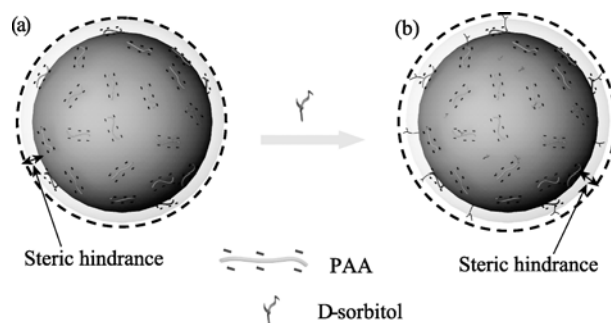


图 7 分散剂(a)PAA 和(b)PAA+D-sorbitol 在氧化铝颗粒表面的吸附状态示意图

Fig. 7 Schematic illustration for particle surface of Al_2O_3 suspensions with (a) PAA and (b) PAA + D-sorbitol as dispersant

邻分子链之间存在较大的斥力, 分子呈高度伸展状态, 但是, 因为 PAA 分子体积较大, 颗粒表面仍然存在一定数量的不能被其占据的小的“裸露”区域, 导致饱和吸附量降低^[18]。图 7(b)为同时添加 PAA 与 D-山梨醇时, 颗粒表面的吸附状态。D-山梨醇分子体积小, 将其加入 PAA 分散稳定的悬浮液, 部分分子可填充吸附在颗粒表面的“裸露”区域, 增大了空间位阻。同时由红外分析可知, 部分未填充吸附到 Al_2O_3 表面的 D-山梨醇分子以氢键形式与 PAA 分子结合, 使颗粒间的空间位阻再次增大, 悬浮液的稳定性能得到显著提高。

以上研究表明, 二元分散剂 PAA/D-山梨醇对 Al_2O_3 悬浮液的稳定作用中, PAA 占主导地位, D-山梨醇起辅助作用。而 PAA 为阴离子型分散剂, 在酸性条件下, 对 Al_2O_3 悬浮液并不能起到好的分散稳定作用^[24]。因此, 本实验只对碱性条件下 pH 为 9.0 时二元分散剂的作用进行了研究。

3 结论

在 pH 值为 9.0 时, 二元分散剂 PAA/D-山梨醇对 Al_2O_3 悬浮液的分散效果明显优于单一 PAA 做分散剂的效果, 并且在分散剂总添加量为 0.5wt%, PAA 与 D-山梨醇的质量比为 4:1 时, 悬浮液的流变性最好。部分 D-山梨醇分子吸附在氧化铝表面, 部分 D-山梨醇分子与 PAA 分子间以氢键方式结合, 两种情况皆增大了颗粒间的空间位阻, 提高了悬浮液的流变性能。通过将 PAA 与 D-山梨醇复合, 可以得到较低粘度的高固含量悬浮液。同时以 PAA 与 D-山梨醇做二元分散剂的悬浮液具有更好的抗电解质性能。

参考文献:

- [1] Lewis J A. Colloidal processing of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 2000, **83(10)**: 2341–2359.
- [2] Marco P, Labanda J, Llorens J. The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions. *Powder Technol.*, 2004, **148**: 43–47.
- [3] 李登好, 郭露村(LI Deng-Hao, *et al.*). 吸附途径对 α - Al_2O_3 - H_2O -PAA 悬浮液流变性影响. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(4)**: 948–952.
- [4] Tomasik P, Schilling C H, Jankowiak R, *et al.* The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23(6)**: 913–919.
- [5] Guo L C, Zhang Y, Uchida N, *et al.* Adsorption effects on the rheological properties of aqueous alumina suspensions with polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81(3)**: 549–556.
- [6] Binner J G P, Mcdermott A M. Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions. *Ceramic International*, 2006, **32(7)**: 803–810.
- [7] Schilling C H, Sikora M, Tomasik P, *et al.* Rheology of alumina-nanoparticle suspensions: effects of lower saccharides and sugar alcohols. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22(6)**: 917–921.
- [8] Schilling C H, Li C P, Tomasik P, *et al.* The rheology of alumina suspensions: influence of polysaccharides. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22(6)**: 923–931.
- [9] 吕明静, 肖春霞, 郭露村. 复合分散剂稳定的氧化铝悬浮液抗电解质特性的研究. 陶瓷学报, 2010, **31(1)**: 91–95.
- [10] Wang X L, Guo L C. Effect of sucrose on rheological properties of aqueous zirconia suspensions with polyacrylate. *Powder Technol.*, 2008, **186(2)**: 107–112.
- [11] Hotta Y, Tsugoshi T, Nagaoka T, *et al.* Effect of oligosaccharide alcohol addition to alumina slurry and translucent alumina produced by slip casting. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86(5)**: 756–760.
- [12] Pradhan M, Bhargava P. Influence of sucrose addition on rheology of alumina slurries dispersed with a polyacrylate dispersant. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88(4)**: 833–838.
- [13] Xiao C X, Gao L, Lu M J, *et al.* Synergistic effect of copolymer and poly(vinylpyrrolidone) mixtures on rheology of aqueous SiC suspensions. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, **355(1/2/3)**: 104–108.
- [14] Wang X L, Guo L C. Effect of ionic strength on rheological properties of binary $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ suspensions. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **297(1/2/3)**: 7–13.
- [15] Tseng W J, Wu C H. Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al_2O_3 nanoparticle suspensions. *Acta Mater.*, 2002, **50(15)**: 3757–3766.
- [16] Studart A R, Amstad E, Antoni M, *et al.* Rheology of concentrated suspensions containing weakly attractive alumina nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(8)**: 2418–2425.
- [17] Cesarano J, Aksay I A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71(12)**: 1062–1067.
- [18] 吕明静. 二元分散剂对氧化铝水性悬浮液稳定性影响的研究. 南京: 南京工业大学硕士论文, 2010.
- [19] Vermöhlen K, Lewandowski H, Narres H D, *et al.* Adsorption of polyelectrolytes on oxides-the influence of ionic strength, molar mass, and Ca^{2+} ions. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2000, **163(1)**: 45–53.
- [20] 邢存章, 于跃芹. 有机化学. 济南: 山东大学出版社, 2001: 494–513.
- [21] 刘 银, 张明旭. 高能球磨氧化铝的微观结构和红外光谱分析. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2008, **28(4)**: 62–64.
- [22] 李莉娟, 孙凤久, 楼丹花, 等. 纳米氧化铝的晶型及粒度对其红外光谱的影响. 功能材料, 2007, **38(3)**: 479–484.
- [23] 赵春芳, 尹正勇, 李 波. α 型氧化铝的微观结构对红外光谱图的影响. 光谱实验室, 2007, **24(3)**: 341–344.
- [24] Guo L C. Surface and Colloidal Chemistry in Processing of Advanced Alumina Ceramics. Nagaoka, Japan: Nagaoka University of Technology, 1998.