

ZnO-Al₂O₃ 混合粉体水基悬浮液性能的研究

孙宜华, 熊惟皓, 李晨辉

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 通过 Zeta 电位、粘度、沉降等测试,研究了添加剂含量、pH 值、固含量和球磨时间对 ZnO-Al₂O₃ 混合粉体水基悬浮液的稳定性、流动性等的影响. 实验结果表明:当 pH 值为 9 左右,聚丙烯酸添加质量分数为 0.20% 时,悬浮液粘度最低、稳定性最好. 可制得固相体积分数 55% 的悬浮液. 聚乙二醇添加量的增加,使悬浮液粘度增大、稳定性下降. 该实验条件下,球磨时间以 40h 为佳.

关键词: ZnO-Al₂O₃ 混合粉体; 聚丙烯酸; 聚乙二醇; 分散性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Study on Dispersion Behavior of ZnO-Al₂O₃ Powders Aqueous Suspension

SUN Yi-Hua, XIONG Wei-Hao, LI Cheng-Hui

(State Key of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The stability and fluidity of ZnO-Al₂O₃ mixed powders suspension in aqueous solution adding with polyacrylic acid and polyethylene glycol were investigated. The Zeta potential of ZnO and Al₂O₃ were measured respectively in absence and presence of polyacrylic acid and polyethylene glycol. The influences of milling time, pH value, mass fraction of the additive and solid volume fraction on the stability and fluidity of ZnO-Al₂O₃ powders aqueous suspension were investigated by experiments of viscosity and sedimentation etc. It is noted that ZnO and Al₂O₃ powders have absolute value of zeta potential bigger than 45mV in pH value from 8 to 10.3 with adding polyacrylic acid. It is found that the suspension has the lowest viscosity and the best stability when the pH value is around 9 and the additive amount of polyacrylic acid is about 0.2wt%, in which the 55vol% solids content of slurry is obtained with the apparent viscosity less than 400mPa · s. The saturation absorption amount of polyacrylic acid for ZnO-Al₂O₃ mixed powders could be 0.2wt% in which the apparent viscosity is lower and the suspension stability is good in the pH range from 9 to 10.3. With the additive amount of polyethylene glycol increasing, the viscosity of suspension increase and the stability of suspension decrease. The optimized milling time is 40h.

Key words: ZnO-Al₂O₃ powders; polyacrylic acid; polyethylene glycol; dispersion behavior

ZnO 是一种重要的多功能工业原料,在光电子、抗静电油漆和涂层、防紫外线化妆品、生物医学抗菌剂等方面均有新的应用,通过适当的掺杂,如掺 Al₂O₃ 等,可使 ZnO 成为优异的半导体陶瓷^[1-3]. 水是介电常数较大的极性溶剂,又符合环境保护的要求,是较为理想的分散介质. ZnO 基混合粉体在水溶液中的分散具有重要的实用价值. 由于 ZnO 在酸性介质中容易溶出 Zn²⁺,所以一般采用分散剂使之在碱性范围内

分散. Tang 等^[4,5]分别研究了聚丙烯酰胺和聚乙烯亚胺对 ZnO 单一粉体的分散性影响. Liufu Shengchong 等^[6]还研究了顺丁烯二酐钠盐共聚物对 ZnO 单一粉体的分散性影响. Nasu Akio 等^[7]对 TiO₂、ZnO 混合粉体单独添加三种聚氧乙烯改性硅树脂的分散性进行了研究. 然而,对于 ZnO 基混合粉体水基溶液同时添加聚丙烯酸、聚乙二醇的分散性能的研究还未见报道. 聚丙烯酸是一种被广泛使用的高效阴离子型分散

剂,而聚乙二醇在此主要作为粘接剂加入. 本工作以 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 混合粉体水基分散溶液为对象,研究了添加剂含量、pH 值、固含量对悬浮液的稳定性、流动性等的影响.

1 实验

1.1 实验原料

ZnO 、 Al_2O_3 粉末(日本住友)纯度均为 99.99%, 平均粒径分别为 260 和 320nm,比表面积(BET)分别为 10.8、8.9 m^2/g . 聚丙烯酸(PAA)为分析纯,平均分子量为 5000. 聚乙二醇(PEG)平均分子量为 4000,醇解度为 98%. 氢氧化钠和氯化钠为分析纯;盐酸、氨水和醋酸为化学纯;实验用水为去离子水.

1.2 粉体 Zeta 电位测试

用美国产 Brookhaven 90 Plus 电位仪测量粉体的 Zeta 电位. 将 ZnO 和 Al_2O_3 粉末分别用去离子水制成 1vol% (体积分数)的悬浮液, PAA、PEG 的添加量分别为 0.1g/L,以 10^{-4}mol/L 的 NaCl 调节悬浮液离子强度,用 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,用 pHs-25 型数字酸度计测量 pH 值. 取上层清液测量 Zeta 电位,实验温度为 25℃.

1.3 悬浮体的制备

将去离子水、添加剂(其含量为粉体的重量百分数)和 ZnO 、 Al_2O_3 混合粉末(ZnO 与 Al_2O_3 的重量比为 100:2)按不同的固含量(20vol%、30vol%、40vol%、45vol%、50vol% 和 55vol%)放入尼龙罐中,在球磨机上混料制备成悬浮液. 球磨介质为 $\phi 7\text{mm} \times 7\text{mm}$ 的氧化锆球,球料比 3:1,尼龙罐转速为 120r/min,研磨 40h. 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOH 调节 pH 值,用 PHSJ-3F 型 pH 计测量悬浮体的 pH 值.

1.4 悬浮体的性能测试

用 NDJ-1 型粘度计测量悬浮体粘度(粘度值以 60r/min 读数计算). 将浆料放入 100mL 的量筒中放置 5d,肉眼观察固、液界面高度的变化. 用固-液界面高度(沉降体高度)来表征料浆的分散稳定性,沉降体高度越大,则表示分散稳定性越好.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 和 Al_2O_3 粉体的胶体特性

如图 1、2 所示, Al_2O_3 和 ZnO 的等电点在添加 PAA 后都向小的 pH 值方向移动. ZnO 的等电点由初始的 9.2 变为 5.0, Al_2O_3 的等电点由初始的 8.0 变为 3.9. 这是因为聚丙烯酸为阴离子型聚合物,在水溶液中易电离出 RCOO^- 离子,荷负电的羧酸基团很容易通过电荷吸附到氧化物表面,同时还包括氢键、共价键、

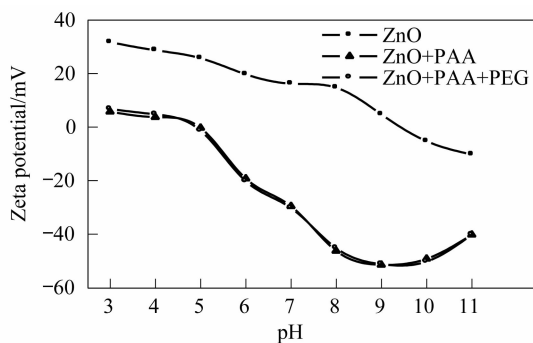


图1 氧化锌的电位与 pH 值的关系

Fig. 1 Zeta potential of zinc oxide as a function of pH in absence and presence of PAA and PEG

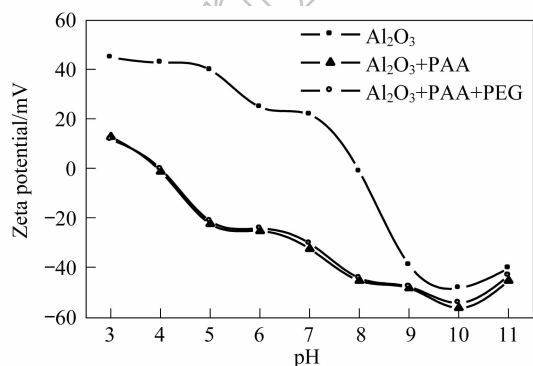


图2 氧化铝的电位与 pH 值的关系

Fig. 2 Zeta potential of alumina as a function of pH in absence and presence of PAA and PEG

强碱和范德华力等作用^[8],从而导致粉体颗粒表面所带负电荷增加,Zeta 电位变得更负. 与单独添加 PAA 相比,同时添加 PEG 时 Al_2O_3 和 ZnO 的 Zeta 电位没有明显地变化. 这是由于聚乙二醇为非离子型聚合物,主要通过氢键吸附,因而对颗粒表面所带电荷影响不大^[9]. 从体系荷电情况来看,当加入聚电解质后, Al_2O_3 和 ZnO 的 Zeta 电位在碱性范围内得到扩大,在酸性范围内缩小,甚至为小的正值. 在 pH8.0 ~ 10.3 的碱性范围内体系有较高的 Zeta 电位(>45mV). 重要的是:两个体系在共同的 pH 值范围均有较高的 Zeta 电位,并且在该范围内两种粉体荷电性相同,从而避免了因电性相反造成的异质聚沉. 分散剂的加入给 ZnO 和 Al_2O_3 混合粉体创造了良好的稳定分散条件.

2.2 球磨时间的影响

为了确定球磨时间,实验测试了料浆粘度随球磨时间的变化. 浆料的 pH 值为 8,固含量为 30vol% (下同),同时添加 0.5% PAA 和 0.5% PEG. 如图 3 所示,料浆粘度随球磨时间的增加逐渐下降,球磨 40h 时料浆粘度最低,而后随球磨时间的延长料浆粘度开始增大. Santhiya 等^[10]研究了 PAA 和聚乙烯醇对 Al_2O_3 的吸附,发现 PAA 达到吸附平衡在数小时内完成,而聚乙烯醇的吸附密度达到饱和值则需十几到二十几个

小时. 然而,球磨过程的研磨作用将不断地打开粉体团聚和磨细颗粒. 新暴露的表面又将发生吸附,溶液中的聚合物浓度将逐渐减小,体系粘度逐渐降低. 与此同时,随着颗粒不断地被磨细,比表面增加,整个体系溶剂化层中水含量增加,自由水量会减少,这又将引起体系浓度的增大. 这一动态过程到 40h 时达到平衡. 当球磨时间大于 40h 后,自由水量减少引起的体系粘度增加超过了聚合物浓度减少引起的体系粘度下降,最终导致体系粘度增大^[11].

2.3 pH 值的影响

体系 pH 值的变化不仅影响粉体的表面电位,还对聚电解质的离解度和吸附构象有影响^[12]. 当 pH 值为 3 时,PAA 的电离度接近于 0,链节所带电荷为零;随 pH 值的增大,PAA 的离解度增大,链节所带的负电荷随之增加;当 pH > 9.0 时,PAA 的离解度接近于 1,链节带有较多的负电荷^[13]. 从图 4 中可见,pH 值在 8.0 ~ 10.3 之间,悬浮液粘度较低,稳定性较好. 这时聚电解质几乎完全电离,带负电荷的聚电解质吸附在颗粒表面,颗粒的 Zeta 电位较大,颗粒间静电斥力较大;此时高分子链以环式、尾式构型占优,空间位阻作用也较大,因而悬浮体具有较低的粘度和较高的稳定性. pH 值低于 8 时,颗粒与 PAA 发生高亲和吸附,饱和吸附量增大,所需聚电解质的用量增大;又因 PAA 的电离度低,同量聚电解质所带的负电荷数量较少,颗粒的 Zeta 电位较低,颗粒间静电斥力较小;此时高分子链以链轨式构型占优,空间位阻作用降低,因而悬浮体的絮凝倾向较大,粘度较大、稳定性较差. pH 值大于 10.3 后悬浮液粘度较大,稳定性较差,则是由于 PAA 的吸附量随 pH 值增大而减少^[14],剩余的高分子进入液相,使其浓度增大;又因体系中离子浓度较大,高的离子强度压缩了颗粒表面的双电层厚度,降低了 Zeta 电位值,以及高分子链的桥连作用也增大体系的絮凝倾向,悬浮液粘度增大,稳定性下降. 当 pH 值为 9 时,体系粘度最低,稳定性最好. 在静电

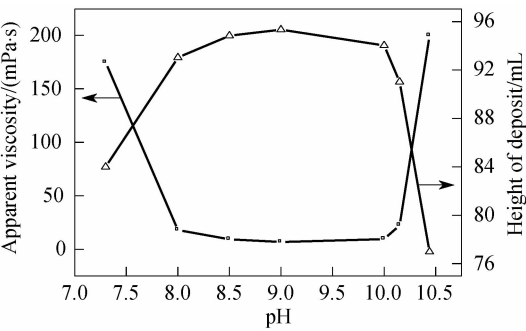


图 4 pH 值与料浆粘度和沉降体高度的关系
Fig. 4 Relationships between pH and viscosity or height deposit of slurry (with adding 0.2% PAA + 0.2% PEG)

和空间位阻效应的共同作用下,聚合物链伸展,在粉体表面形成环式、尾式吸附,吸附层较厚,在较远范围内提供静电位阻作用,使体系的分散性能最好.

2.4 聚丙烯酸添加量的影响

图 5 为 pH = 9、PEG 的添加量为 0 和 0.2% 时,悬浮体粘度和沉降体高度随 PAA 添加量的变化. 分散剂 PAA 吸附在氧化物颗粒表面,高分子链可起到空间稳定作用;电离出来的带负电性的羧基离子又增大颗粒表面的负电荷,使其 Zeta 电位增大,增加粒子间的静电排斥力,起到静电稳定作用,PAA 的分散机制属于静电空间稳定机制^[8]. 当 PAA 的添加量小于 0.2% 时,由于未达到饱和吸附,PAA 的添加量与吸附量成正比关系. 随 PAA 添加量的增加,吸附量增加,Zeta 电位随之增大,颗粒间的排斥力增大,悬浮体粘度随之降低;反之由于 PAA 不足以覆盖颗粒表面,颗粒易相互接触,体系的絮凝倾向随 PAA 添加量的减少而增大,沉降体高度随之下降. 当分散剂的加入量达到饱和吸附量后,颗粒表面聚电解质的吸附量不再增加. 此后随分散剂加入量的增加,过剩的聚电解质将进入液相中,液相中的自由聚电解质浓度增大,离解出的羧基离子增加了体系的离子强度以及高分子的桥连作用都增大体系的絮凝倾向,使体系的稳定性恶化,沉降体高度减小. PAA 添加量为 0.2% 时为饱

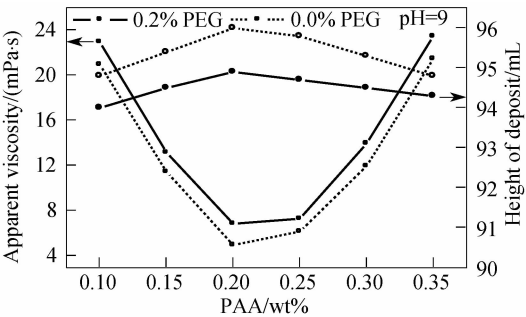


图 5 PAA 添加量与料浆粘度和沉降体高度的关系
Fig. 5 Effect of PAA concentration added in absence and presence of 0.2% PEG on slurry viscosity and height of deposit

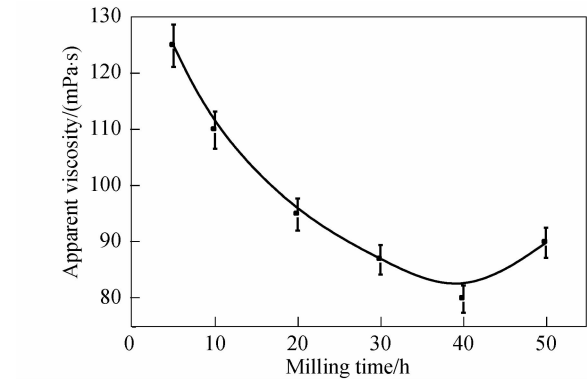


图 3 料浆粘度与球磨时间的关系
Fig. 3 Apparent viscosity of slurry as a function of milling time (pH = 8, with adding 0.5% PAA + 0.5PEG)

和吸附量,沉降体高度最大和悬浮体粘度最小。

2.5 聚乙二醇添加量的影响

PEG 是非离子型聚合物,不易受强电解质、无机盐的影响,也不易受酸碱度的影响^[9]。如图6所示,在 pH=9、0.2% PAA 时,随 PEG 添加量的增加,液相中过剩的 PEG 浓度增大,体系的粘度随之增加,同时液相中过剩的 PEG 高分子通过桥联作用增大体系的絮凝倾向,悬浮体高度下降。从图5中还可以看出:当加入 0.2% PEG 时,与 PEG 添加量为 0 时比较,PAA 对沉降体高度和悬浮液粘度影响的变化趋势并未改变。PAA 的添加量为 0.2% 时,仍是饱和和吸附量,沉降体高度和体系粘度均为最大和最小值。PEG 的加入使体系粘度增大,稳定性有所下降。但是,PEG 的加入使沉降体高度和悬浮液粘度随 PAA 添加量的变化趋势变得平滑,这可能是由于颗粒表面同时吸附了一定量的 PEG,PEG 高分子也发挥了空间位阻作用。

2.6 固含量的影响

如图7所示,悬浮体的粘度随固相体积分含量的增加而增大。通过曲线拟合,悬浮体的粘度随固相含量的增大呈指数增加^[15]。悬浮体固含量越大,悬浮颗粒间的距离越小,颗粒间范德华力作用的几率增大,从

而阻碍了悬浮体的层间运动,悬浮体的粘度增大、稳定性变差^[16]。浆料 pH 值为 9,分散剂 PAA 的添加量为 0.2%,悬浮体的粘度最低。此时,PEG 的添加量为 0.2%,固相体积分含量在 55vol% 以下时,可制得粘度小于 400mPa·s 的料浆。

3 结论

添加 PAA 后,ZnO 和 Al₂O₃ 悬浮液在 pH8.0 ~ 10.3 的碱性范围有较高的 Zeta 电位,其绝对值均大于 45mV。与单独添加 PAA 相比,同时添加 PEG、ZnO 和 Al₂O₃ 的 Zeta 电位没有明显改变。ZnO-Al₂O₃ 混合粉末悬浮液在 pH 值为 9、PAA 的添加量为 0.2% 时,粘度最低、稳定性最好。0.2% 的 PAA 为饱和吸附量。PAA 为饱和吸附量时,悬浮液在 pH8.0 ~ 10.3 范围内粘度较低、稳定性较好。悬浮体的粘度和沉降高度随 PEG 添加量的增加而增大。悬浮体的粘度随固含量的增加呈指数关系增大。球磨时间以 40h 为佳。在 pH=9、PAA 和 PEG 的添加量均为 0.2% 时,可制得粘度小于 400mPa·s、固含量为 55vol% 的悬浮液。

参考文献:

- [1] Cai K F, He X R, Zhang L C. *Mater. Lett.*, 2008, **62** (8-9): 1223-1225.
- [2] Lee W S, Chen W T, Lee Y C, et al. *Ceram. Intern.*, 2007, **33** (6): 1001-1005.
- [3] Bernik S, Daneu N. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2007, **27** (10): 3161-3170.
- [4] Tang F Q, Sakka Y, Uchikoshi T. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38** (2): 207-212.
- [5] Tang F Q, Uchikoshi T, Sakka Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (9): 2161-2165.
- [6] Liu F S C, Xiao H N, Li Y P. *Chinese Sci. Bull.*, 2005, **50** (15): 1570-1575.
- [7] Nasu A, Otsubo Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **310** (2): 617-623.
- [8] Li J G, Gao L, Guo J K. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21** (6): 509-511.
- [9] Liufu S C, Xiao H, Li Y. *Powder Technol.*, 2004, **145** (1): 20-24.
- [10] Santhiya D, Subramanian S, Natarajan K A. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **216** (1): 143-153.
- [11] Liu X L, Huang Y, Yang J L. *Ceram. Int.*, 2002, **28** (2): 159-164.
- [12] Lewis, Jennifer A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (10): 2341-2359.
- [13] Kirby H G, Harris D J, Qi L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (2): 181-186.
- [14] 刘付胜聪,肖汉宁,李玉平. 高等学校化学学报, 2005, **26** (4): 742-746.
- [15] Song Y L, Liu X L, Chen J F. *Colloids Surf. A*, 2004, **247** (1-3): 27-34.
- [16] Tan Q Q, Zhang Z T, Tang Z L, et al. *Mater. Lett.*, 2003, **57** (16-17): 2375-2381.

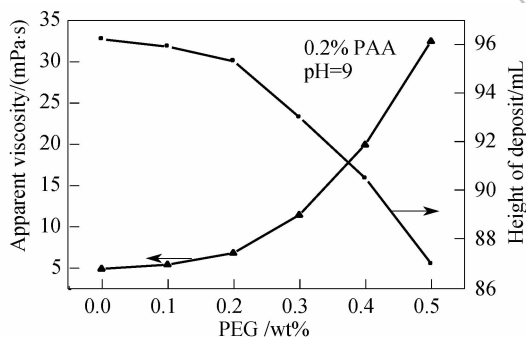


图6 PEG 添加量与料浆粘度和沉降体高度的关系

Fig.6 PEG concentration as a function of viscosity and deposit height of slurry

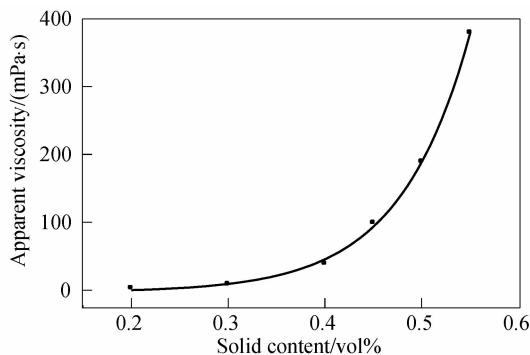


图7 料浆粘度与固含量的关系

Fig.7 Slurry solids content as a function of apparent viscosity (pH=9, with adding 0.2% PAA + 0.2% PEG)