

文章编号: 1000-324X(2004)04-0948-05

吸附途径对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -PAA 悬浮液流变性影响李登好<sup>1,2</sup>, 郭露村<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 淮阴工学院, 淮阴 223001)

**摘 要:** 采用两阶段吸附法(两个 pH 不同的阶段)研究了不同吸附途径制备的浆料的稳定性。结果表明, pH 值为 6.5 的浆料, 经过 pH 值高于粉体等电点阶段的吸附, 浆料的稳定性显著提高。第一吸附阶段的 pH 值对浆料的稳定性有很大的影响, 其 pH 从 8.0 提高到 10.0, 浆料的粘度降低, 稳定性提高, 但当 pH 值增加到 11.0 时, 浆料的稳定性则下降。增加第一阶段的吸附时间, 有利于改善 PAA 在粒子表面的分布状态和提高浆料的稳定性。

**关键词:** 聚丙烯酸(PAA); 氧化铝; 吸附途径; 流变性

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

聚丙烯酸(PAA)是一种高分子聚合物, 在高技术陶瓷胶态成型工艺中, 作为一种高效分散剂, 其对粉体的分散稳定作用受到了人们普遍的关注, 有关聚丙烯酸类分散剂对浆料流变性的影响一直是该领域的研究热点<sup>[1,2]</sup>。

超细粉体比表面积大, 活性高, 易于团聚而失去超细粉体独特的性能。在浆料系统中添加适量的高聚物分散剂可有效的增加粉体粒子间的排斥势能, 降低吸引势能, 从而实现控制浆料流变性的目的。粉体在水系统中的分散稳定性与悬浮液的 pH 值、分散剂添加量、温度和离子强度等有着密切的关系<sup>[3~5]</sup>, 而粉体粒子表面分散剂的吸附状态则是决定浆料稳定性的关键因素<sup>[6]</sup>。GUO<sup>[7~9]</sup>等研究了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面 PAA 的覆盖率与浆料稳定性的关系, 研究发现, 当 pH 值高于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  等电点时, 在不饱和吸附的情况下仍可获得稳定的浆料, 但是随着 pH 值的降低, 保持浆料稳定所需的粒子表面 PAA 覆盖率提高; pH 值在粉体等电点以下的浆料系统, 非均匀吸附现象是导致不饱和吸附浆料发生絮凝的主要原因, 并且发现吸附途径对浆料的流变性有一定的影响。本文旨在研究吸附时间, pH 值和不同 PAA 添加量下吸附途径对浆料流变性的影响, 进一步了解 PAA 在粉体表面的分布状态与浆料稳定性的关系, 探索  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -PAA 悬浮液的稳定机制。

## 2 实验

## 2.1 原料和仪器

超细氧化铝微粉为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.2%, 等电点(iep)8.5, 中位径  $0.77\mu\text{m}$ , 用南京工业大学生产的 NSKC-IA 离心式透射粒径测定仪测定。聚电解质分散剂(PAA)溶液自制,

收稿日期: 2003-07-08, 收到修改稿日期: 2003-10-08

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(01KJB430001); 江苏省招标项目(BK2003004)

作者简介: 李登好(1960-), 男, 博士研究生, 副教授。 通讯联系人: 郭露村。 E-mail: lc-guo@163.com

PAA 含量约为 30%, 粘均分子量为 8000~8500. 采用 pHs-25 型数字酸度计测量 pH 值.

## 2.2 浆料的制备

粉体、水和分散剂按比例混合, 按氧化铝干粉重量百分比添加分散剂, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值, 浆料置于球磨容器中吸附. 所制备的浆料分为 A( $A_0$ 、 $A_1$ ), B( $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ ) 和 C( $C_0$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ )3 组. 同组浆料中, 浆料制备时的吸附途径不同, 但 PAA 固含量、离子强度、总吸附时间等相同. B 组和 C 组浆料的分散剂添加量分别为氧化铝重量的 1.02% 和 1.12%. A 组浆料包括不同 PAA 添加量的若干小组浆料 (PAA 添加量相等的  $A_0$ 、 $A_1$  两份浆料为一个小组). 所制备的浆料中,  $A_0$ 、 $B_0$  和  $C_0$  浆料仅经一阶段 (pH=6.5) 吸附, 其它浆料的制备均通过两吸附阶段. 第一和第二吸附阶段的 pH 值和吸附时间见表 1.

表 1 浆料制备过程的有关参数

Table 1 Parameters related in the preparation of the suspensions

Sample	The first stage		The second stage	
	pH	Adsorption time	pH	Adsorption time
		$T_1/\text{h}$		$T_2/\text{h}$
$A_0$	6.5	18		
$A_1$	9.0	12	6.5	6
$B_0$	6.5	24		
$B_1$	9.0	6	6.5	18
$B_2$	9.0	10	6.5	14
$B_3$	9.0	12	6.5	12
$C_0$	6.5	24		
$C_1$	8.0	12	6.5	12
$C_2$	10.0	12	6.5	12
$C_3$	11.0	12	6.5	12

## 2.3 流变性测试

采用美国 BROOKFIELD 公司制造的 RHEOMETRY(R/S) 测定浆料的流变性. 测定前, 浆料在恒定剪切速率下剪切 3min, 再静置 3min. 图 1 曲线中粘度和剪切应力数据均从相应的流变曲线中读取 (剪切速率为  $75.65/\text{s}^{-1}$ ).

## 3 结果和讨论

### 3.1 吸附途径的影响

在分散剂添加量为 0.3%~1.6% 范围内, A 组浆料中同一小组中的  $A_0$  与  $A_1$  浆料的粘度和剪切应力对比如图 1(a)、(b) 所示. 从图 1(a)、(b) 可以看出: 吸附途径对浆料的稳定性有着显著的影响. 图 1(a)、(b) 中  $A_1$  点位于与其同一小组的  $A_0$  点的下方, 即  $A_0$  浆料的粘度和剪切应力分别低于相同分散剂添加量的  $A_1$  浆料的粘度和剪切应力. 表明经历 pH 值为 9.0 阶段的吸附, 在一定程度上强化了 PAA 对氧化铝粒子的分散稳定作用.

吸附途径影响氧化铝粒子表面 PAA 的分布状态是其影响浆料稳定性的重要原因. pH 值为 6.5 时, 氧化铝颗粒表面的净电荷为正, PAA 分子长链中带负电荷基团与颗粒表面间的作用是典型的高亲合力吸附<sup>[10]</sup>. 高亲合力吸附的特点是吸附速率大, 一般只需数十分钟

或数小时即可达到吸附平衡<sup>[11]</sup>, 而且在不饱和吸附系统中, 至吸附平衡时, 几乎不存在游离的 PAA<sup>[3]</sup>. 吸附过程同时也是二次粒子的打开过程, 因此, 吸附过程中将不断产生大量新的裸露表面.  $A_0$  浆料在 pH 值为 6.5 下吸附, 经过一段时间的吸附后, 由于浆料中游离的 PAA 浓度极低, 部分新产生的裸露表面的 PAA 覆盖率最终将远低于平均值甚至为零. 而有

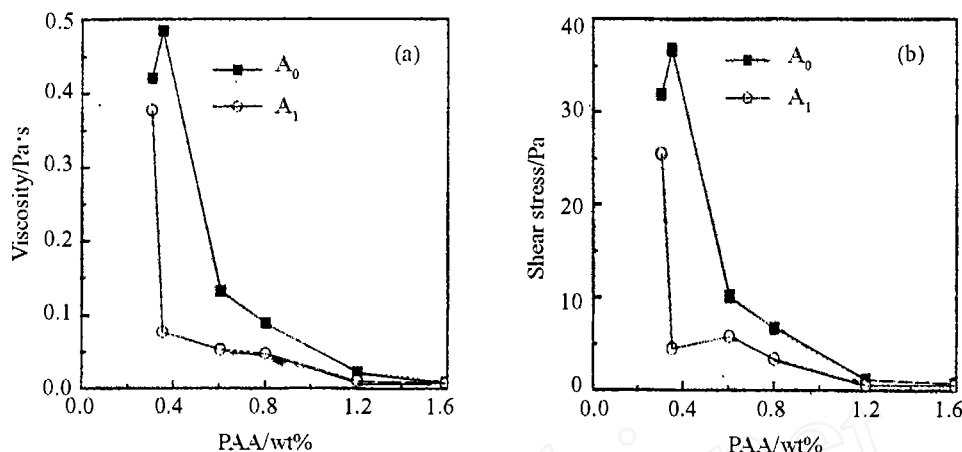


图 1  $A_0$  和  $A_1$  浆料的流动性比较

Fig. 1 Comparison of flow behaviors for different suspensions  $A_0$  and  $A_1$  with various dosage of PAA added

(a) Dosage of PAA-viscosity; (b) Dosage of PAA-shear stress

些粒子则因吸附了较多的 PAA, 其表面 PAA 的覆盖率大于平均覆盖率, 甚至可能处于饱和吸附状态. 由此必然导致不同的粒子表面甚至同一粒子表面的不同区域 PAA 的不均匀分布. 部分或全部裸露的粒子表面吸附有大量正电荷离子, 这些带正电粒子势必与吸附了 PAA 的带负电粒子之间产生静电吸引作用, 其结果导致粒子絮凝.  $A_1$  浆料的制备经历了高 pH 值 (9.0) 的吸附阶段. pH 值为 9.0 时, 颗粒表面净电荷为负, PAA 在氧化铝粒子表面的吸附属于非亲合力吸附. 非亲合力吸附的饱和吸附量很小, 吸附过程缓慢, 至吸附平衡时, 即使 PAA 低于饱和吸附添加量, 浆料系统中仍存在一定浓度的未被吸附的 PAA. 因此, 团聚粒子破碎后所形成的新鲜表面仍能获相当数量的 PAA. 显然, 相对于 pH 值 6.5 下的吸附, PAA 在粒子表面的分布相对均匀, 由 PAA 带负电荷基团所形成的静电位阻层也较为完整. 尽管  $A_1$  浆料其后在 pH 值为 6.5 下继续吸附了 6h, 但 pH 值的改变对已吸附的 PAA 在粒子表面的分布没有影响. 需要指出的是, 尽管  $A_0$  和  $A_1$  浆料的制备途径不同, 但浆料的最终 pH 以及其它条件均相同. 因此, PAA 添加量相同时, 其对应的两份浆料中粒子表面的总吸附量相等<sup>[10]</sup>. 由此可以认为, 吸附途径不同是导致分散剂添加量相同的  $A_0$  和  $A_1$  浆料中粒子表面 PAA 分布状态和浆料稳定性不同的原因所在.

### 3.2 第一阶段吸附时间的影响

图 2(a)、(b) 是  $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  和  $B_3$  浆料的流变曲线图. 图中表明, 经过高 pH 阶段的吸附,  $B_1$ 、 $B_2$  和  $B_3$  浆料的稳定性较之  $B_0$  浆料均有所提高. 但同是经过高 pH 阶段的吸附的浆料, 由于吸附时间不同,  $B_1$ 、 $B_2$  与  $B_3$  浆料的稳定性却有着显著的差别.  $B_1$  和  $B_2$  浆料为非牛顿型流体, 剪切速率增加, 粘度逐渐降低, 即剪切变稀. 在高 pH 阶段吸附时间为 12h 的  $B_3$  浆料为牛顿型流体, 浆料的粘度不随剪切速率的增加而变化, 流动曲线是平滑的直线. 显然高 pH 阶段吸附时间是影响浆料稳定性的重要因素. 这种影响与高 pH 值吸附

阶段氧化铝粒子表面的 PAA 吸附量有直接的联系. 高 pH 阶段的吸归属于非亲合力吸附, 吸附速率小, 需要较长的时间才能达到吸附平衡. 增加高 pH 阶段的吸附时间, 提高了粉体粒子在该阶段 PAA 的吸附量, 从而改善了 PAA 在粒子表面的分布状态, 粒子表面所形成的静电位阻层将更加完整, 粒子间的絮凝作用减弱, 所以, 浆料的稳定性提高.

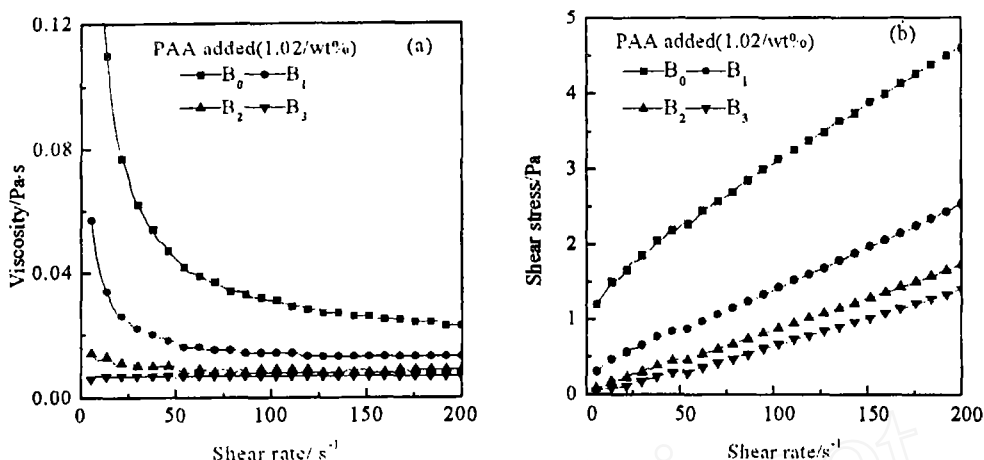


图 2 高 pH 值阶段吸附时间对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料流变性影响

Fig. 2 Effect of adsorption time at high pH stage on the flow behaviors of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions

(a) Shear rate-viscosity; (b) Shear rate-shear stress

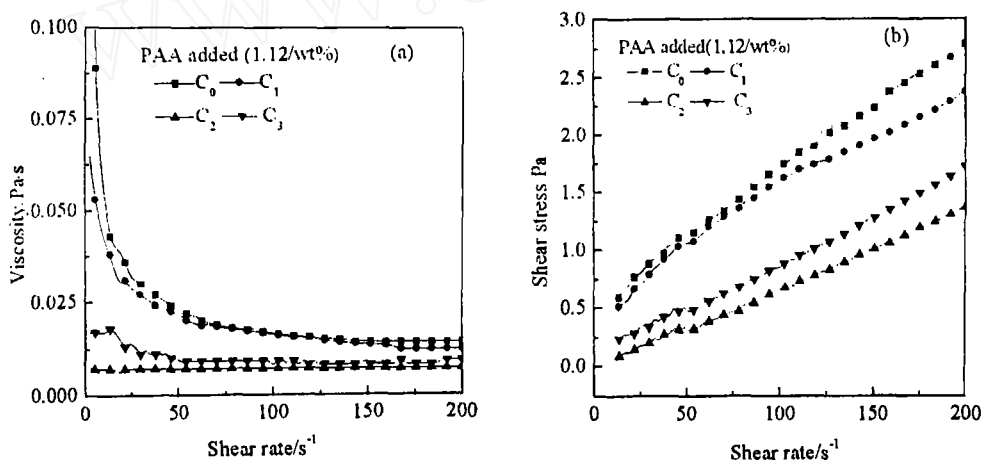


图 3 第一吸附阶段的 pH 值对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料流变性影响

Fig. 3 Effect of the pH value of the first adsorption stage on the flow behaviors of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions

(a) Shear rate-viscosity; (b) Shear rate-shear stress

### 3.3 第一吸附阶段 pH 值的影响

同一吸附阶段 pH 值的变化对浆料流变性的影响如图 3(a)、(b) 所示. 从图 3(a)、(b) 中不难看出,  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  浆料虽然都经历了两阶段吸附, 但第一吸附阶段的 pH 不同, 浆料的稳定性也不同. pH 从 8.0 提高到 10.0 时, 浆料由非牛顿型转为牛顿型流体, 稳定性有了很大的提高. 但当 pH 值提高到 11.0 时, 浆料的稳定性则降低. 这是因为  $C_1$  浆料在 pH 值为 8.0 的条件下吸附, pH 值处在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的等电点 (iep 8.5) 之下, PAA 在粒子表面上的吸附仍属于高亲合力吸附. 因此, 与  $C_0$  浆料相比,  $C_1$  浆料中 PAA 在粒子表面的

分布状态并没有实质性的改变,所以,浆料的稳定性变化不大; pH 值为 11.0 时,吸附虽然是在粉体的等电点之上进行,但在此 pH 值时,粒子表面的负电荷密度太高,对 PAA 长链中带负电荷功能基团的斥力大,不利于吸附的进行,结果该阶段吸附的 PAA 量反而减少.因此, C<sub>3</sub> 浆料的稳定性比 C<sub>2</sub> 浆料稳定性有所降低.

#### 4 结论

吸附途径对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浆料的稳定性有着显著的影响. 制备 pH 值低于粉体等电点的浆料时,采用先高 pH 值与后低 pH 值吸附相结合的二阶段吸附途径可有效地改善 PAA 在颗粒表面的分布状态. 第一吸附阶段的 pH 值和吸附时间对浆料的稳定性都有着很大的影响. 选择适当的第一吸附阶段的 pH 值和增加高 pH 吸附阶段的吸附时间都将有利于 PAA 在氧化铝粒子表面的均匀分布,同时也有利于强化 PAA 对氧化铝粒子的分散稳定作用.

#### 参考文献

- [1] Kuo P, Chang T C, Lu L M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **44**: 859-864.
- [2] Liang W, Bognolo G, Tadros T F. *Langmuir*, 2000, **16**: 1306-1310.
- [3] Cesarano III J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (12): 1062-1067.
- [4] Dupont L, Foissy A, Mercier R, et al. *J. Colloid, Interf. Soc.*, 1993, **161**: 455-464.
- [5] Linse P. *Macromolecules*, 1996, **29**: 326-336.
- [6] Napper D H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London: Academic Press Inc., 1983, (a): 1-30; (b): 181-196.
- [7] Guo L C, Zhang Y, Uchida N, Uematsu K. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, **17**NOS: 2-3, 345-50.
- [8] Guo L C, Zhang Y, Nozoum, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 549-556.
- [9] Guo L C, [Dissertation]. Nagaoka University of Technology, 1998. 59-80.
- [10] Cesarano III J, Aksay I A, Bleier A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (4): 250-255.
- [11] Chen Z C, Ring T A, Lemaître J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (12): 3201-208.

### Effect of Adsorption Processes on the Rheology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-PAA Suspensions

LI Deng-Hao<sup>1,2</sup>, GUO Lu-Cun<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Huaiyin Institute of Technology, Huaiyin 223001, China)

**Abstract:** The rheological behaviors of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-PAA suspensions prepared by two-stage adsorption (at two different pH values) were studied. The results show that the stability of the suspension with a final pH 6.5 is improved considerably if it experiences an adsorption stage at pH above the iep of the alumina. The pH values of the first adsorption stage have a great impact on the stability of slurries. When the pH value increases from 8.0 to 10.0, the viscosity of the slurry decreases and the stability is enhanced. But when the pH reaches 11.0, the viscosity of the slurry increases and the stability declines. Increasing the time of the first adsorption stage is helpful to the stabilization of suspensions, due to improved homogeneity of the distribution of PAA on the particle surfaces

**Key words** PAA;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; suspension; adsorption-route; rheology