

聚羧酸类分散剂对超细 CaCO₃ 粉体的吸附行为研究

高毕亚¹, 郑柏存¹, 傅乐峰^{1,2}

(1 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2 上海三瑞化学有限公司, 上海 200237)

摘要: 测定了聚羧酸类分散剂 SDA-30 与超细 CaCO₃ 的吸附动力学曲线。考查了粉体性质、平衡温度及悬浮液 pH 值对吸附量的影响。探讨了聚羧酸类分散剂的电离性质对其在 CaCO₃ 表面吸附构型的影响。测定了分散剂作用前后的悬浮液电性质。结果表明该分散剂在 CaCO₃ 粉体表面的吸附属于 langmuir 型单分子层吸附; SDA-30 在 CaCO₃ 表面的饱和吸附量随粉体目数的增加、温度的降低、pH 值的减少而增大; SDA-30 的分散稳定作用主要取决于静电斥力。

关键词: 超细 CaCO₃; 吸附量; 吸附构型; 聚羧酸类分散剂

中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2008)04-0047-05

Research of Absorption Behavior of Polycarboxylic Acid Dispersant on Superfine CaCO₃ Powders

Gao Biya¹, Zheng Baicun¹, Fu Lefeng^{1,2}

(1 School of Resource and Environmental Engineering East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2 Shanghai Sunrise Chemical Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract The absorption dynamics curve of superfine CaCO₃ to polycarboxylic acid dispersant SDA-30 were studied. The effect of powder property, equilibrium temperature, pH value of suspension on absorption amount were examined. The influence of ionization degree of polycarboxylic acid on its adsorption configuration on CaCO₃ was discussed. And the electrical nature of suspension solution before and after adding dispersants was measured. The result shows that the absorption of this dispersant on CaCO₃ powder surface belongs to the langmuir type monolayer absorption, and the maximal absorption amount of CaCO₃ to SDA-30 increases with increase of number of particle and decrease of temperature and pH value. It's proved that the dispersion and stabilization ability of SDA-30 was mainly subject to static repulsion force.

Key Words superfine CaCO₃; absorption amount; absorption configuration; polycarboxylic acid dispersant

0 引言

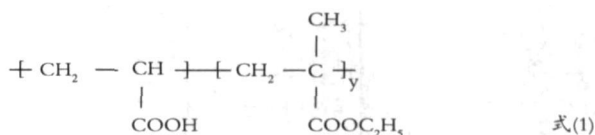
用于纸张涂料的超细 CaCO₃ 在研磨和分散过程中容易出现团聚现象。加入分散剂降低粉体的表面能^[1], 从而使颗粒呈单一化均匀化的存在^[2-3] 成为目前 CaCO₃ 应用前改性的主要方法^[4]。分散剂的作用是通过吸附^[5] 来实现的, 但是目前针对 CaCO₃ 粉体与分散剂的吸附特性及其吸附构型和分散稳定机理研究较少^[6-9], 而这些内容是分散剂改性粉体工程的应用前提。作者选用目前应用较广泛的聚羧酸类分散剂^[10], 对其与 CaCO₃ 粉体的吸附性能进行研究。通过考查不同影响因素下的吸附等温线, 研究其吸附性能。并初步探讨了聚羧酸类分散剂的电离度对其吸附构型^[11] 的影响。通过悬浮液电性质分析明确了该分散剂与 CaCO₃ 粉体的分散稳定机理^[12]。对实际的应用有重要指导意义。

1 原料与仪器

1.1 原料

碳酸钙 (2 500 目): 比表面积 4.899 8 m²·g⁻¹; 碳酸钙 (1 250 目): 比表面积 4.058 9 m²·g⁻¹; 碳酸钙 (800 目): 比表面积 2.772 1 m²·g⁻¹; 碳酸钙 (500 目): 比表面积 1.708 5 m²·g⁻¹, 均为工业级, 安徽国风非金属高科技材料有限公司。

聚羧酸类分散剂 SDA-30 相对分子质量为 1 330, 固含量为 38.53%, 结构如式 (1)。



1.2 仪器

超声波清洗器 (DL-60A): 上海之信仪器有限公司; 电子

天平 (BS300S): 北京赛多利斯天平有限公司; 紫外可见分光光度计 (755B): 上海精密科学仪器有限公司; 酸度计 (HHS-25): 上海伟业仪器厂; 台式离心机 (TDL80-2B): 上海安亭科学仪器有限公司; Zeta电位分析仪: 英国马尔文仪器有限公司。

2 实验方法

2.1 吸附量测定

用已知浓度的 SDA-30 水溶液, 在 212 nm 处作出浓度吸光度标准曲线。配制一定浓度的分散剂 SDA-30 作用的 CaCO₃ 悬浮液, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值, NaCl 调节离子强度。控制温度超声分散后, 3 000 r/min 离心分离 1 h 后, 取上层清液测量吸光度。根据式 (1) 计算吸附量。

$$\Gamma = (c_0 - c_e)V/m \quad \text{式 (1)}$$

式中: Γ 为 CaCO₃ 单位质量的吸附量, mg/g; c_0 为溶液的起始浓度, mol/L; c_e 为平衡浓度, mol/L; V 为溶液的体积, L; m 为 CaCO₃ 用量, g

2.2 分散剂 SDA-30 电离度的测定

配制 0.3% (质量分数) 的 SDA-30 水溶液, 用标准 NaOH

溶液滴定, 记录不同 pH 值下消耗 OH⁻ 量。并滴定空白样, 扣除即为 SDA-30 分散剂电离实际消耗净 OH⁻ 量。根据式 (2) 计算表观电离常数。

$$\text{pK}_{\text{app}} = \text{pH} - \lg[\alpha / (1 - \alpha)] \quad \text{式 (2)}$$

2.3 ζ 电位测试

称取 0.2 g CaCO₃ 于 1 000 mL 容量瓶中, 恒温超声分散 10 min, 等分为 6 份, 分别调节 pH 值为不同值后, 继续恒温超声分散 30 min 后测试 ζ 电位。

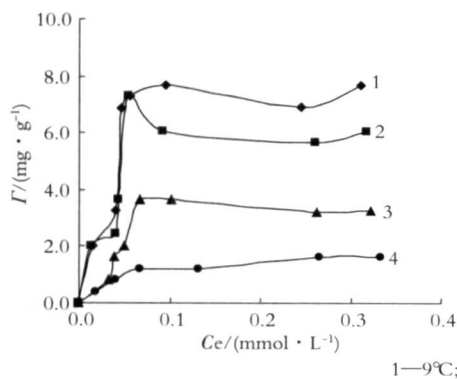
3 结果与讨论

3.1 吸附影响因素分析

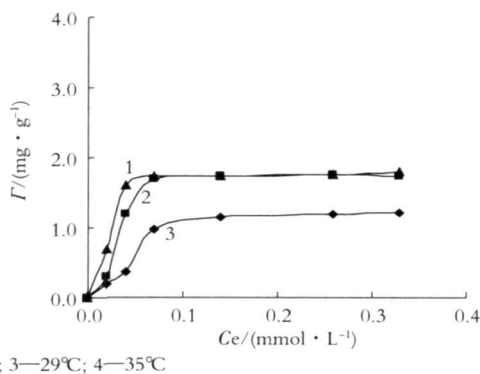
由于 CaCO₃ 粉体与 SDA-30 的作用是靠 Ca²⁺ 与羧基结合的, 两者之间作用受到环境温度、pH 值、颗粒表面特性、离子强度等各种因素的影响。在不同的条件下, 分散剂在颗粒表面的吸附形态也不同, 因而吸附性能也就不同。

3.1.1 吸附剂性质及平衡温度对吸附量的影响

吸附剂性质及平衡温度对吸附量的影响见图 1。



(1) 2 500 目 CaCO₃ 对 SDA-30 的吸附等温线



(2) 500 目 CaCO₃ 对 SDA-30 的吸附等温线

图 1 不同温度下 pH 值 = 9 时 CaCO₃ 对 SDA-30 的吸附等温线

Fig 1 The adsorption isothermal curve of CaCO₃ to SDA-30 at pH=9 under different temperature

对比图 1- (1) 和图 1- (2) 可见, 随着 CaCO₃ 目数的增加, 吸附量变大。CaCO₃ 属于强烈带电吸附位的吸附剂, 不同目数的 CaCO₃ 的比表面积不同, 随着比表面积增大, 单位体积颗粒的表面积增大, 吸附剂的带电吸附位增多, 所以吸附量大。同时由图 1 可见, 随着温度的升高, 吸附量减少。其原因是: 此固液体系吸附过程是放热过程, 温度升高对吸附不利; 随着温度升高, 分散剂在水中呈舒展状态, 其从水中逃离而吸附于固体表面上的趋势相对减少, 故吸附量降低。

将图 1- (1)、图 1- (2) 的数据进行处理, 得到图 2- (1)、图 2- (2)。可以看到上述条件下均能较好地满足 Langmuir 单层吸附方程。图中直线的斜率的大小反应出分散剂对粉体亲和力的强弱, 由此可见低温下 CaCO₃ 对分散剂 SDA-30 有更强的吸附作用。并且对比图 2- (1) 和图 2- (2) 可见, 2 500 目下的 CaCO₃ 不同温度下的模拟曲线差距较大, 说明其对于温度变化更敏感, 这主要是因为 2 500 目的 CaCO₃ 有较多的吸附位, 因此温度的轻微变化即引起吸附位的大量变化, 从而

导致吸附量变化。由此图可计算出达到 Langmuir 单层吸附时所对应的吸附值即饱和吸附量。

$$\Delta H / R = d \ln \Gamma / d(1/T) \quad \text{式 (3)}$$

根据式 (3) 通过用 $\ln \Gamma$ 对 $1/T$ 作图, 取斜率, 即可得到 2 500 目和 500 目 CaCO₃ 的吸附热。结果如表 1 所示。

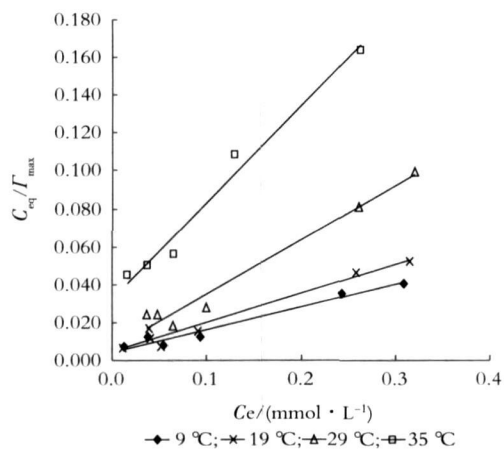
表 1 方程回归所得不同温度下 pH 值 = 9 时 CaCO₃ 对 SDA-30 的单层吸附值及其吸附热数据

Table 1 The monolayer adsorption amount and adsorption heat of CaCO₃ to SDA-30 by simulation under different temperature

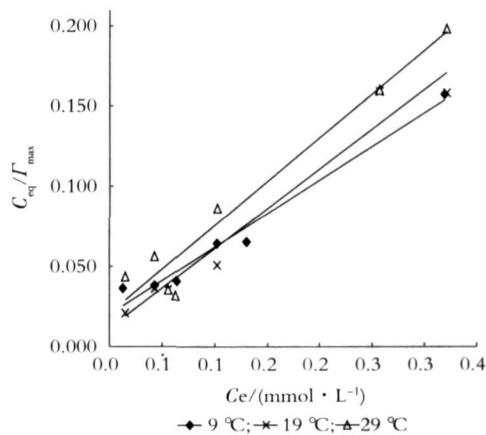
CaCO ₃ / 目	Γ (9 °C) / (mg g ⁻¹)	Γ (19 °C) / (mg g ⁻¹)	Γ (29 °C) / (mg g ⁻¹)	Γ (35 °C) / (mg g ⁻¹)	吸附热 / (J mol ⁻¹)
2 500	8.6	6.6	3.5	1.4	1.45
500	2.1	1.9	1.8		12.61

3.1.2 悬浮液 pH 值对吸附的影响

pH 值的变化对粉体的表面电位和电解质的离解度等均有



(1) 对图 1- (1) 的 Langmuir 模拟曲线



(2) 对图 1- (2) 的 Langmuir 模拟曲线

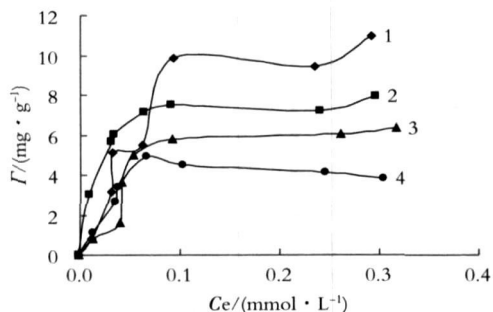
图 2 不同温度下 pH 值 = 9 时 CaCO_3 的 Langmuir 模拟吸附等温线

Fig 2 The langmuir adsorption isotherm curve of CaCO_3 to SDA-30 at pH=9 in different temperature

影响, 而这将影响两者间的静电作用; 另外 pH 值的变化对聚电解质吸附构型也有影响, 这些都将在吸附量上有所反映。

3.1.3 悬浮液初始 pH 值对吸附量的影响

图 3 为 19°C 时不同 pH 值下 2 500 目 CaCO_3 对 SDA-30 的吸附等温线。



1, 2, 3, 4 依次为 pH 值 = 7, pH 值 = 8.5, pH 值 = 9, pH 值 = 10 时的吸附等温线。

图 3 19°C 不同 pH 值下 2 500 目 CaCO_3 对 SDA-30 的吸附等温线

Fig 3 The adsorption isotherm curve of CaCO_3 to SDA-30 at 19°C in different pH value

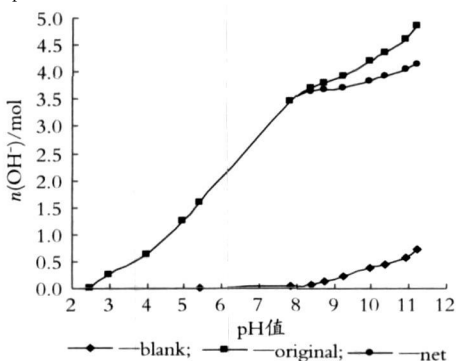


图 4-1 0.3% 的 SDA-30 水溶液的滴定曲线

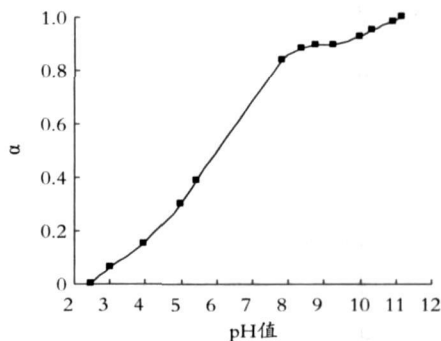


图 4-2 0.3% 的 SDA-30 水溶液的离解度曲线

图 4 SDA-30 水溶液的滴定曲线和离解度曲线

Fig 4 The titration curve of 0.3w% SDA-30 solution

由图 3 可见, 随着 pH 值增加, 饱和吸附量显著降低。 CaCO_3 随溶液 pH 值向碱性区域变化, 表面逐渐从正电转为负电, pH 值越高, 带负电荷越多, 而分散剂 SDA-30 属于阴离子分散剂, 所以同性电荷相排斥, 分散剂吸附到 CaCO_3 颗粒表面上的数量就少; 碱性条件下, 电离羧基间的排斥力将使聚合物链较为伸展, 从而使其水力学半径增加^[13], 使吸附量降低; 同时, 碱性条件下, 溶液中较多的 OH^- 离子也将竞争吸附到粉体表面的正电位置上, 这也将导致吸附量的降低。

3.1.4 悬浮液 pH 值对 SDA-30 的离解特性对其在 CaCO_3 粉体表面吸附构型的影响

图 4 为 SDA-30 水溶液的滴定曲线和离解度曲线。

由图 4- (1)、图 4- (2) 可见, 在 pH 值 = 2.5 左右, SDA-30 开始离解, 随 pH 值的增加电离度 α 逐渐增大; 当 pH 值 = 11 左右时 SDA-30 完全离解, $\alpha = 1$ 。SDA-30 较文献报道的聚丙烯酸酸的解离度大, 主要是因为其结构中中性的酯基在一定程度上减弱了羧基间的相互作用, 使离解更容易所致。这也证明了 pH 值使悬浮液的电性质及其吸附特性发生变化, 所以随 pH 值升高, 吸附量下降。

聚电解质的离解度对高分子链的构型有显著影响^[14]。一般来讲, 随着解离度的增大, 离解基团间的静电斥力加大, 高分子链的构型会由卷曲态逐渐向伸展态过渡。这种构型的变化可以通过其 $pK_{\text{app}} \sim \alpha$ 曲线来预测, 见图 5。

由图 5 可见, 曲线共分为三个区域, pH 值 < 4.0 (区域 A) 时, pK_{app} 值随 α 的增加而增加, 且近似为线性关系, 在该范围内, SDA-30 链是卷曲的; pH 值继续增加至 8.4 (区域 B), 曲线斜率较区域 A 下降, 此时 SDA-30 的离解度达到 0.75, 即 75% 以上的羧基发生离解, 高分子链由卷曲向伸展大幅过渡; 当 pH 值 > 10 时 (区域 C), SDA-30 的离解度达到 90% 以上, 离解的羧基之间的静电斥力使高分子链伸展。

聚羧酸类电解质具有柔顺性, 其在水介质中的构型 (如图 6 (a)、(b)、(c)) 会随解离度、溶剂性质等改变。

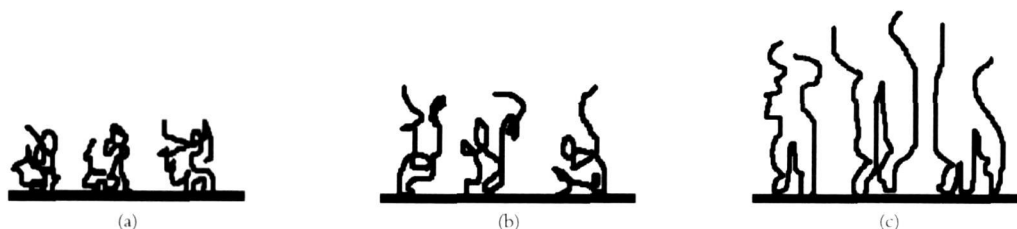


图 6 SDA-30 在 CaCO_3 粉体上的吸附构型
Fig 6 Absorption diagram of SDA-30 on CaCO_3

具有不同构型的 SDA-30 吸附在 CaCO_3 粉体上, 呈现出不同的吸附构型。当 pH 值 < 4.0 时, SDA-30 几乎不离解, 如图 6 (a), 此时其以线团的方式存在于固液界面上, 吸附层很薄, 几乎无位阻作用; 随 pH 值的增加, SDA-30 的离解度增加, 链节间静电斥力使其逐渐伸展开来, 如图 6 (b), pH 值 = 7~8 时, 此时可形成回线型吸附, 吸附层较厚, 吸附量较多, 共聚物在颗粒表面的回线型吸附可大大加强其碱性条件下的位阻作用, 使得悬浮液更加稳定; 继续增大 pH 值, 一方面 CaCO_3 粉体表面电荷由正变负, SDA-30 链节与 CaCO_3 粉体间的排斥力增加, 导致吸附量减少, 另一方面 SDA-30 的大量离解, 如图 6 (c), 其相互静电排斥, 使大部分已离解的 SDA-30 链节不可能平铺在带相同电荷的 CaCO_3 表面。这两种效应的共同作用使 SDA-30 链伸展, 并在界面形成链尾型吸附, 此种吸附构型不稳定。

4 悬浮液的电性质

图 7 为 CaCO_3 ζ 电位随 pH 值的变化。

由图 7 可见, CaCO_3 粉体的等电点为 pH 值 ≈ 10.1 。加入少量浓度的 SDA-30 即可大幅降低悬浮液的 ζ 电位。这主要是因为 SDA-30 离解后生成带负电荷的阴离子, 这种阴离子在 CaCO_3 表面的特征吸附使表面负电量增加, 从而使等电点向酸性范围移动。另外, 由图 7 可见, 随着 SDA-30 用量的增加, 相同 pH 值下的 ζ 电位绝对值变大, 说明粉体间静电排斥力增大, 因此该氛围内制得的浆料稳定性更强。在 pH 值 = 7~8 时, SDA-30 对提高碱性条件下粉体表面的负电量更为有效, 分散剂用量分别为 C_1 、 C_3 、 C_7 可使 ζ 电位由 -15 mV 将到 -33 mV 再到 -45 mV 。粉体表面的负电量越大, 其稳定性越

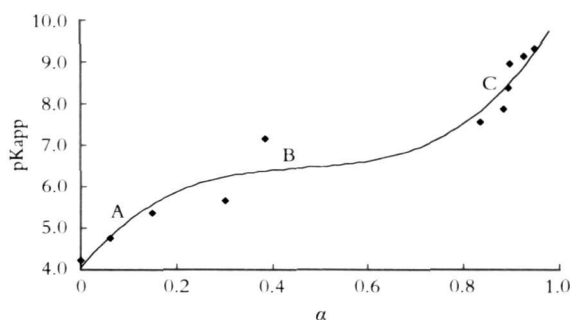


图 5 聚羧酸分散剂 SDA-30 的表现离解常数随离解度的变化
Fig 5 The effect of pH value on the dissociation degree of SDA-30

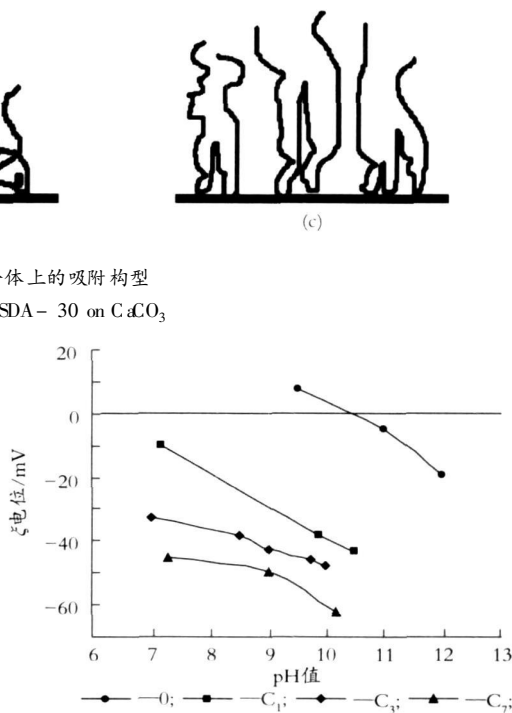


图 7 CaCO_3 的 ζ 电位随 pH 值的变化 ($C_1 < C_3 < C_7$)
Fig 7 ζ potential of calcium carbonate vs pH value

强, 说明聚羧酸类分散剂 SDA-30 是以静电稳定机理^[15]作用的。

5 结 语

(1) 聚羧酸类分散剂 SDA-30 与 CaCO_3 在较短时间内即达到吸附平衡; SDA-30 在表面 CaCO_3 表面的吸附属于 Langmuir 型吸附; 随温度的降低, 粉体目数的增加、 pH 值的降低饱和吸附量增大。

(2) 悬浮液 pH 对吸附量的影响主要是通过影响聚羧酸电解质 SDA-30 的解离度而实现的, 在 0.3% 的 SDA-30 水溶液中, 当 pH 值 < 4.0 时, 分散剂呈卷缩状态, 其在 CaCO_3 粉体表面的吸附量少, 位阻作用小, 不稳定; 当 pH 值 = 7~8.4 时, 分散剂部分伸展, 在粉体表面形成多点的回线型吸附, 吸

附量大, 吸附作用牢固; 当 pH 值继续增大, 分散剂在过高碱性溶液中呈完全伸展状态, 并且分散剂与粉体带同性电荷, 导致此时分散剂在粉体表面呈水平躺式吸附, 吸附量少。

(3) CaCO_3 粉体的等电点为 pH 值 ≈ 10.1 ; ζ 电位升高, 吸附量变大。加入分散剂 SDA-30 后, 悬浮液的 ζ 电位大幅变小, 分散剂作用后的悬浮液主要通过静电排斥从而稳定, 即符合经典 DLVO 理论。

参考文献

- [1] 刘付胜聪, 李玉平, 胡智荣, 等. TiO_2 在水及丙二醇介质中表面电性质的研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 1(1): 79-83
- [2] 刘梅堂, 牟伯中. 多分散高分子固液界面吸附构型的 Monte Carlo 模拟 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 4(32): 434-439
- [3] 马进, 邓先河, 潘朝群. 纳米碳酸钙的表面改性研究进展 [J]. 橡胶工业, 2006(53): 377-380.
- [4] 胡庆福. 纳米级碳酸钙生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 220-240
- [5] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. FDN 在石膏表面的吸附特性及其对流动度影响 [J]. 科学技术与工程, 2004, 4(3): 367-370.
- [6] JHANN PLANK, PANAGIOTIS CHATZIAGORASTOU, CHRISTIAN HRSCH. New model describing distribution of adsorbed superplasticizer on the surface of hydrating cement grain [J]. Journal of Building Materials 2007, 2(10): 7-13.
- [7] SAKAL E, YAMADA K, OHTA A. Molecular structure and disper-

- sin-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan [J]. J Adv Concr Techn, 2003(1): 16-25
- [8] JOHNSON R E, MORRISON W H. Ceramic powder dispersion in nonaqueous systems [J]. Advances in Ceramics 1987, 21(2): 323-326.
- [9] 张清岑, 黄苏萍. 非离子型超分散剂对 SiO_2 分散稳定性的影响 [J]. 矿产综合利用, 2001, 8(4): 15-18.
- [10] 徐静, 谭训彦. 纳米 ZnO_2 粉体的分散机理研究 [J]. 山东大学学报(工学版), 2003, 2(1): 47-49.
- [11] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 纳米 SiO_2 表面吸附聚丙烯酰胺及其液相分散稳定性 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 7(7): 816-821
- [12] SUN JING, GAO LIAN, GUO JINGKUN. Influence of the initial pH on the adsorption behavior of dispersant on nano zirconia powder [J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(9): 1725-1730.
- [13] LAKHWANIS, RAHAMAN M N. Adsorption of polyvinylpyrrolidone (PVP) and its effect on the consolidation of suspensions of nanocrystalline CaO_2 particles [J]. J Mater Sci, 1999, 34(16): 3909-3912
- [14] 王昌建, 吉捷, 蒋惠亮, 等. 纳米碳酸钙的防团聚研究 [J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(5): 10-13
- [15] 高源, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

收稿日期 2007-08-28

(上接第 46 页)

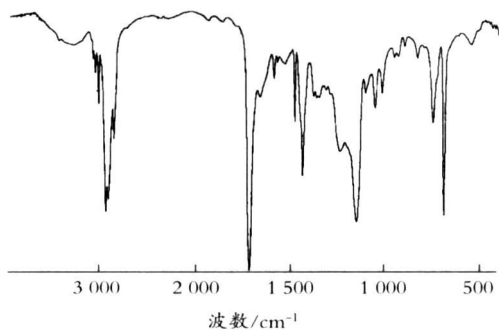


图 1 未固化漆膜的红外谱图

Fig 1 FT-IR spectrum of film before cured

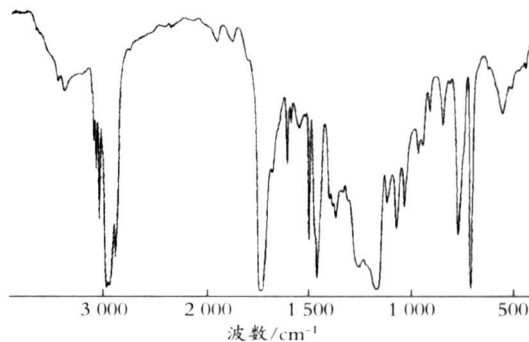


图 2 固化漆膜的红外谱图

Fig 2 FT-IR spectrum of film after cured

3 结 语

以双丙酮丙烯酸酰胺为官能性单体, 采用乳液共聚合技术制备了带有活泼酮基的共聚物, 利用酮基与酰胺基的反应, 进一步得到室温固化涂层材料。随着 $n(\text{酰胺基}):n(\text{酮基})$ 的增加, 漆膜的硬度、耐水性、交联度相应提高, 而当比值大于 1:1 后, 这些性能基本不变。通过测定不同干燥时间下漆膜的交联度发现, 7 h 后交联度达到 82.07%, 超过 72 h 以后, 交联度基本不再提高, 表明该体系室温下干燥时间应在 72 h 以上。

参考文献

- [1] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

- [2] 肖新颜, 夏正斌, 张旭东, 等. 环境友好涂料的研究新进展. 化工学报 [J]. 2003, 54(4): 116-122
- [3] 唐黎明, 阚成友, 杜奕, 等. 室温交联丙烯酸酯聚合物涂料的研制 [J]. 中国涂料, 2000(4): 23-25.
- [4] 张晓龙, 唐黎明, 刘德山, 等. 室温固化乳液涂料的新进展 [J]. 化学世界, 2000, 41(12): 8-11.
- [5] 余樟清, 李伯耿, 潘祖仁. GAD 室温自交联乳液的合成及其涂膜性能 [J]. 高分子通报, 2001(4): 80-84.
- [6] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999

收稿日期 2008-01-23(修改稿)