

聚丙烯酸钠超分散剂的合成及其分散性能研究

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: 通过调节共聚单体丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA)、马来酸酐 (MAN) 的摩尔比与引发剂种类及其用量, 合成了一系列低分子质量的聚丙烯酸钠超分散剂。当 $n(\text{AA}):n(\text{MAA}):n(\text{MAN}) = 1.5:1.5:1$ 、还原剂 (NaHSO_3) 与氧化剂 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 的摩尔比为 1.5:1、氧化剂 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 用量为共聚单体质量的 17.4% 时, 合成的超分散剂 GCC-44 对重质碳酸钙悬浮液有较好的降黏作用和分散稳定性。采用红外光谱仪和粒度分析仪对该超分散剂与碳酸钙颗粒表面的相互作用进行了研究, 结果表明, 超分散剂 GCC-44 与碳酸钙颗粒表面存在化学结合, GCC-44 的合适掺量为碳酸钙质量的 0.2%。

关键词: 超分散剂; 聚丙烯酸钠; 重质碳酸钙; 引发剂; 黏度

中图分类号: TQ423.92 文献标识码: A 文章编号: 1001-1803(2008)01-0020-04

Synthesis of sodium polyacrylate hyper-dispersant and its dispersion performance

GAO Bi-ya¹, ZHENG Bai-cun¹, FU Le-feng^{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 Low molecular weight sodium polyacrylate hyper-dispersant was prepared by changing molar ratio of acrylic acid (AA), methylacrylic acid (MAA) and maleic anhydride (MAN) as well as the type and dosage of initiator. Results showed that when the molar ratio of AA, MAA and MAN is 1.5:1.5:1, molar ratio of reductant (NaHSO_3) and initiator ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) is 1.5:1, and the dosage of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ is 17.4% (w) of the overall monomers, the product dispersant GCC-44 has good effect on reducing viscosity and good dispersion stability of dense calcium carbonate suspension. The interaction of dispersant with the surface of the calcium carbonate particles was studied by FT-IR, and particle size analysis. The results showed that there is chemical combination between the dispersant and the surface of calcium carbonate particles, and the optimal amount of hyper-dispersant GCC-44 was 0.2% (w) of the calcium carbonate.

Key words hyper-dispersant; sodium polyacrylate; dense calcium carbonate; initiator; viscosity

重质碳酸钙以其低廉的价格、独特的白度和无毒性, 被广泛应用在牙膏、填料、造纸、涂料、油漆等领域^[1]。在研磨和分散过程中, 由于超细重质碳酸钙表面能大, 颗粒容易出现团聚现象, 而超分散剂的加入则能有效地克服这种现象。超分散剂的制备以及颗粒在液相介质中的分散行为研究一直是粉体工程的研究热点^[2-4]。关于超分散剂的合成, 文献 [5-7] 中采用过硫酸铵引发单体聚合, 然而其聚合速率受过硫酸铵引发效率的限制。作者采用半连续操作方式, 通过氧化还原引发体系提高自由基生成速率, 利用小分子单体均聚的难易度相互协调聚合, 制备出适宜分

子质量的阴离子聚丙烯酸钠超分散剂, 并考察了其超细重质碳酸钙的分散作用。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酸 (AA), 工业级, 北京东方化工厂; 马来酸酐 (MAN), 工业级, 上海试剂三厂; 甲基丙烯酸 (MAA), 工业级, 上海试剂三厂; 重质碳酸钙, 1250目, 工业级, 安徽国风非金属高科技公司; 亚硫酸氢钠 (NaHSO_3), 过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 工业级, 上海凌峰化学试剂

收稿日期: 2007-07-03 修回日期: 2007-09-14

作者简介: 高毕亚 (1983-), 女 (汉), 河南人, 硕士研究生, 电话: (021) 64248064.

通讯联系人: 郑柏存, E-mail: baicun@ecust.edu.cn

剂有限公司。JSF-400 搅拌砂磨分散多用机, 上海普申化工机械有限公司; NDJ-79 型旋转式黏度计, 同济大学机电厂; Hydro 2000S (A) 激光粒度分析仪, 英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 超分散剂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中, 加入一定量的去离子水、 NaHSO_3 和 MAn 搅拌溶解, 加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后分别滴加 $\text{AA} + \text{MAA}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液; 反应完毕后, 冷却至 $40\text{ }^\circ\text{C} \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, 用 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 至 $7 \sim 9$ 得琥珀色透明状聚丙烯酸钠超分散剂溶液。

1.2.2 超分散剂分散性能研究

分散性能测试: 分散剂作用后的悬浮液黏度越小, 分散剂的分散性能越好。实验使用不同用量的分散剂配制碳酸钙悬浮液, 并调节其 $\text{pH} = 9$ 在 1000 r/min 的转速下剪切分散 20 min 于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下测试悬浮液黏度 η 。

稳定性测试: 使用不同的分散剂配制碳酸钙 (1250 目) 悬浮液, 控制其 $\text{pH} = 9$ 分散剂用量为最佳掺量; 在 2000 r/min 转速下剪切分散 10 min 将分散后的浆料倒入 100 mL 的量筒中, 分别记下 $t = 0, 2\text{ min}, 4\text{ min}, 6\text{ min}, \dots$ 时刻悬浮液中颗粒层的沉降高度 H , 根据 $V = (H_{t+2} - H_t) / 2$ 计算沉降速率, 做沉降速率对时间的关系曲线。

超分散剂作用前后碳酸钙悬浮液的微观表征: 配制固体质量分数为 60%、 $\text{pH} = 9$ 的碳酸钙悬浮液 (超分散剂用量为最佳掺量), 在 2000 r/min 的转速下剪切分散 20 min , 再超声分散 20 min 取 20 mL 悬浮液做粒径测试; 同时高速离心剩余悬浮液, 离心分离后取下层沉积体, 用 0.1 mol/L 氯化钠电解质溶液洗 3 次后烘干, 进行 FT-IR 测试。

2 结果与讨论

2.1 合成过程重要工艺因素考察

2.1.1 单体比对超分散剂性能的影响

丙烯酸中的烯基在单体引发作用下聚合速率较快, 而马来酸酐很难均聚, 当与丙烯酸共聚时, 能够起到调节聚合物分子质量的作用。

图 1 为由不同单体配比如合成的超分散剂对碳酸钙悬浮液黏度的影响规律 (固定 $n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) = 1 : 1$, 引发体系中还原剂与氧化剂的摩尔比为 $1.5 : 1$, 反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$)。由曲线变化可知, 当所加入的

单体配比为 $n(\text{AA} + \text{MAA}) : n(\text{MAn}) = 3 : 1$ 时, 碳酸钙悬浮液黏度最低。加入适量的马来酸酐, 有助于调节聚合物分子质量, 从而使超分散剂表现出良好的分散性能; 而当马来酸酐用量过大时, 马来酸酐单体自由基增多, 导致产物中马来酸酐单体含量增大, 聚合物分子质量变大, 分散效果反而变差。由此, 单体配比 $n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) : n(\text{MAn}) = 1.5 : 1.5 : 1$ 为宜。

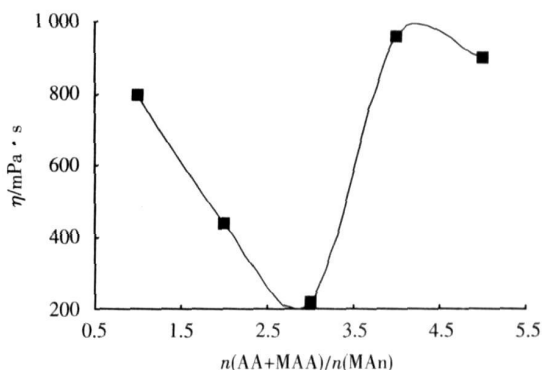
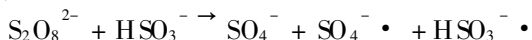


图 1 不同单体配比下分散剂对分散效果的影响
Fig 1 Effect of monomer molar ratio on performance of dispersant

2.1.2 引发体系配比及用量对超分散剂性能的影响

引发剂的生成速率直接影响着聚合物的分子质量。实验采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$ 氧化还原引发体系, 引发机理为:



由于自由基 $\text{HSO}_3^{\cdot -}$ 不与水反应, 不会失去引发能力, 弥补了单一使用过硫酸铵引发时产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 自由基碎片部分与水结合造成的自由基损失, 从而能提高引发效率。

图 2 为采用不同摩尔比还原剂和氧化剂合成的分散剂对碳酸钙悬浮液黏度的影响规律 (固定 $n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) : n(\text{MAn}) = 1.5 : 1.5 : 1$, 反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$)。

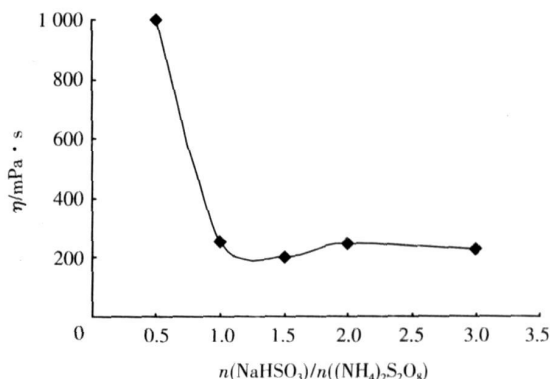


图 2 NaHSO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的摩尔比对分散效果的影响

Fig 2 Effect of molar ratio of NaHSO_3 to $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ on performance of dispersant

结合图 2 的曲线变化, 起初随着 $n(\text{NaHSO}_3) :$

$n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 的增大, 浆料黏度急剧下降; 当 $n(\text{NaHSO}_3) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 为 1.5 : 1 时, 浆料黏度最低; 继续增大 NaHSO_3 用量, 作用效果不明显。这表明, 加入适量的 NaHSO_3 可以显著提高超分散剂的分散性能, 而当 NaHSO_3 用量过大时, 单位体积内自由基数量过多, 导致自身发生歧化终止, 降低了单体的引发效率, 使产物聚合度增大, 分散性能变差, 由此确定 $n(\text{NaHSO}_3) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1.5 : 1$ 为较佳反应条件。

图 3 为不同氧化剂用量 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 相对于单体的质量分数) 所制备的超分散剂对碳酸钙悬浮液黏度的影响规律 (固定 $n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) : n(\text{MAn}) = 1.5 : 1.5 : 1$, 反应温度为 80°C , $n(\text{NaHSO}_3) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1.5 : 1$)。随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的增大, 超分散剂的作用效果先变好后趋于平稳; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为单体质量的 17.4% 时, 降黏效果最为显著; 当用量超过 17.4% 时, 所得超分散剂的降黏效果变差。分析原因为: 氧化剂用量较少时, 生成的自由基量较少, 由于自由基寿命很短, 很快达到稳态 (生成速率 = 消失速率), 在其寿命周期内没有碰撞或引发到单体, 则无法引发单体, 从而导致聚合产物分子质量较大, 限制了其降黏效果; 随着氧化剂用量增加, 形成的单体自由基增多, 相互间竞争加成后使得产物聚合度下降, 分子质量减小; 当氧化剂用量过多时, 单位时间内氧化剂碰撞到还原剂的几率降低, 氧化剂的利用率降低, 使得聚合产物的降黏效果减弱, 由此确定 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的适宜用量为单体质量的 17.4%。

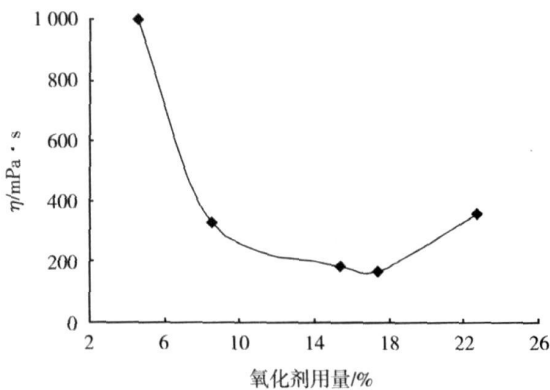


图 3 不同氧化剂用量的分散剂对分散效果的影响
Fig. 3 Effect of dosage of oxidant on performance of dispersant

2.2 超分散剂的分散稳定性能研究

2.2.1 超分散剂的用量对碳酸钙悬浮液黏度的影响

对比研究自制的 GCC-44 超分散剂 ($n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) : n(\text{MAn})$ 为 1.5 : 1.5 : 1, $n(\text{NaHSO}_3) :$

$n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 为 1.5 : 1, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为单体质量的 17.4%) 与进口产品 WLL-1 的分散性能。

图 4 为碳酸钙悬浮液的黏度随不同超分散剂用量 (相对于碳酸钙质量) 的变化曲线。由图 4 可见, 自制的 GCC-44 与进口产品 WLL-1 黏度变化趋势基本一致, 同等用量时自制产品的降黏效果更为显著。随着超分散剂用量的增加, 碳酸钙悬浮液黏度先降低后升高, 超分散剂的最佳掺量为碳酸钙固体质量的 0.2%, 可能的原因是此时超分散剂在碳酸钙颗粒表面形成了定向排列的单分子层吸附。当超分散剂用量过多时, 界面吸附达饱和, 超分散剂通过碳氢键的疏水作用缔合成胶团, 从而导致黏度升高。由此确定 GCC-44 的合适掺量为碳酸钙质量的 0.2%。

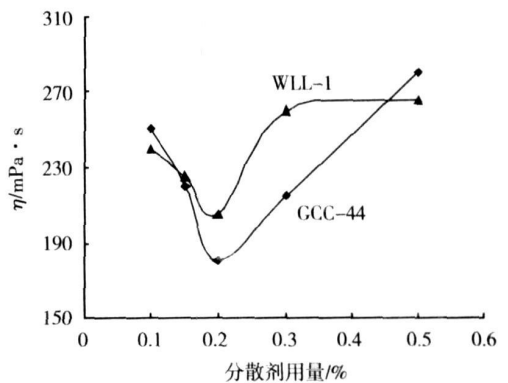


图 4 分散剂用量对碳酸钙悬浮液黏度的影响
Fig. 4 Effect of dosage of dispersant on viscosity of calcium carbonate suspension

2.2.2 超分散剂作用后碳酸钙悬浮液的分散稳定性

一定时间内, 浆料悬浮液沉降越慢, 分散稳定性越好。由图 5 可见, 经 GCC-44 和进口产品 WLL-1 处理的重质碳酸钙的沉降速率随时间变化基本相同, 与未加分散剂的空白样相比, 沉降速率变慢。

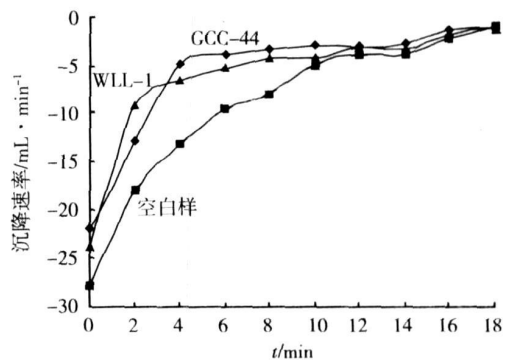


图 5 颗粒沉降速率随时间变化规律
Fig. 5 Change of particle settling rate with time

结合表 1 可知, 在适宜添加量 (0.2%) 作用下的碳酸钙悬浮液, GCC-44 与 WLL-1 的黏度稳定性基本一致: 即其黏度随时间增长呈逐渐增加的趋

势; 在 8 h 以内, 悬浮液黏度变化不大。

表 1 分散剂作用的碳酸钙悬浮液黏度随时间的变化结果

Tab 1 Viscosity of modified calcium carbonate suspension with time

	<i>t</i> (静置) /h					
	0	5	8	24	48	168
$\eta_{GCC-44} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	190	207	220	240	255	270
$\eta_{WLL-1} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	205	210	225	257	269	275

2.2.3 超分散剂作用前后悬浮液粒径分布变化

对比图 6 (纵坐标代表不同粒径颗粒的累计体积分数) 中两条曲线可知, 经超分散剂 GCC-44 作用后的碳酸钙悬浮液体系, 粒径分布明显变窄, 一致性变好, 颗粒较之前均匀存在, 表明碳酸钙颗粒团聚程度明显减弱。

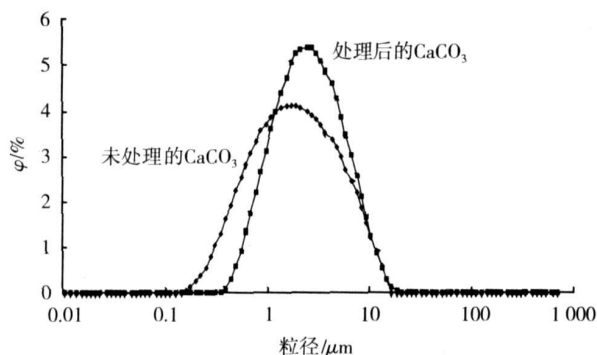


图 6 分散剂作用的碳酸钙悬浮液粒度分布图

Fig. 6 Distribution of particle size of calcium carbonate suspension

2.2.4 超分散剂在碳酸钙表面的吸附研究

实验采用傅立叶红外光谱法对聚丙烯酸钠超分散剂在碳酸钙上的吸附机理进行了研究。图 7 中曲线 a 为超分散剂 GCC-44 的红外谱图, 曲线 b 为 pH = 9 时吸附超分散剂 GCC-44 后的碳酸钙的红外谱图, 曲线 c 为碳酸钙粉体的红外谱图。

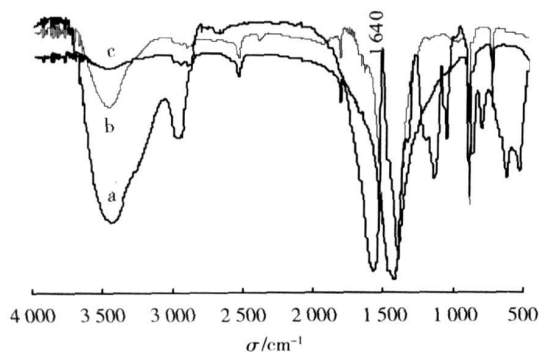


图 7 分散剂作用的碳酸钙颗粒表面官能团的 FT-IR 分析谱图

Fig 7 FT-IR spectra of functional group of surface of modified calcium carbonate particle

由图 7 可见, 曲线 a、b、c 均在 $3375 \text{ cm}^{-1} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 出现吸收峰, 曲线 c 的峰弱而窄, 是碳酸钙表面与少量结合水形成表面晶格点 -CaOH (对应

一个 $-\text{Ca}^+$ 晶格点和一个结合 OH^-) 的特征吸收峰^[9]; 曲线 b 的峰强而宽, 呈现超分散剂的主要官能团羧基中的羟基特征峰。上述表面晶格点 -CaOH 在水中被离子化为 $-\text{Ca}^+$ 晶格点, 溶解在水中的聚丙烯酸钠将与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 OH^- 等反离子竞争吸附到 $-\text{Ca}^+$ 晶格点上, 溶液的 pH 越小, 越有利于聚丙烯酸钠吸附到 $-\text{Ca}^+$ 晶格点上。实验控制超分散剂 - 碳酸钙悬浮液的 $\text{pH} = 9$, 从吸附聚丙烯酸钠后碳酸钙的红外曲线 b 上可清楚地看到 1640 cm^{-1} 处出现羧酸钙的特征吸收峰^[10]。以上结果表明聚丙烯酸钠分散剂与碳酸钙粉体存在牢固的化学吸附。

3 结论

1) 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用 AA 和 MAA 向 MAN 中滴加的方式合成了低分子质量聚丙烯酸钠超分散剂。当 $n(\text{AA}) : n(\text{MAA}) : n(\text{MAN}) = 1.5 : 1.5 : 1$, 并且引发体系为 NaHSO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (摩尔比为 $1.5 : 1$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为单体质量 17.4%) 时, 合成的超分散剂 GCC-44 性能较佳。

2) 低分子质量聚丙烯酸钠超分散剂是超细重质碳酸钙悬浮液合适分散剂。当超分散剂 GCC-44 掺量为碳酸钙质量的 0.2% 时, 其对碳酸钙悬浮液的降黏效果最显著。超分散剂中的有机分子链与碳酸钙表面发生化学吸附作用, 分散后的悬浮液中碳酸钙固体颗粒呈单一化、均匀性分散, 并且黏度受时间的影响不大。

参考文献:

- [1] 毋伟, 陈建峰, 卢寿慈. 超细粉体表面修饰 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 260-261.
- [2] 宋晶, 李友明, 唐艳军. 纳米碳酸钙的表面改性及其界面行为 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(10): 43-46.
- [3] 高瑞民. 活性 SiO_2 纳米粉体改善油田注水技术研究 [J]. 油田化学, 2004, 21(3): 249-250.
- [4] WANG J, LIW, GAO L. The role of dispersant in the formation of spherical ZnO_2 particles prepared by heating of alcohol aqueous salt solution [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(2): 159-161.
- [5] 杨晓华, 任显诚, 吴建国, 等. 表面处理剂对纳米碳酸钙表面性能的影响 [J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2): 41-43.
- [6] 韦园红. 高分子在固液界面的吸附及悬浮体流变性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2000.
- [7] SELVARAJAN R, HURLOCK JR. Process for producing water soluble anionic dispersion polymers US, 5837776 [P]. 1998-11-17.
- [8] 韩哲文. 高分子科学教程 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 48-78.
- [9] GEFFROY C, PERSELLO J, FOISSY A, et al. Surface complexation of calcite by carboxylates in water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(1): 45-53.
- [10] 王宗明, 何欣翔. 实用红外光谱学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1990.