

聚羧酸钠盐分散剂分散超细重质碳酸钙的探讨

张 勇 杨 洁 王晓钧 陆鸣晔 于 波

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要 讨论了聚羧酸钠盐分散剂加入量对超细重钙在水中分散效果的影响。指出它比低分子量的分散剂具有长效分散能力, 当它加入量为超细重钙质量的 0.2% 时, 超细重钙在水中的分散性最好。此时, 超细重钙的粒子粒径 D_{50} 为 $3.2\mu\text{m}$, 粒子表面 Zeta 电位为 -72.2mV , 浆料的黏度为 $2.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。试验中, 首次采用核磁共振技术, 表征出分散剂已吸附在超细重钙粒子表面。

关键词 碳酸钙 分散剂 填料 NMR

Dispersal of Ultra-fine Ground Calcium Carbonate with Poly-Carboxylic Salt Dispersant

Zhang Yong Yang Jie Wang Xiaojun Lu Mingye Yu Bo

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

Abstract The influences of the quantity of poly-carboxylic salt dispersant on dispersal of GCC in water are studied. The results show that poly-carboxylic salt dispersant has the long-effect dispersal ability more than the dispersant of low molecular weight. When the dispersant with 0.2% quality content is used, the dispersal effect of GCC in water is the best. The medium particle size D_{50} of GCC is $3.2\mu\text{m}$; Zeta potential is -72.2mV ; and the slurry viscosity of GCC is $2.2\text{mPa}\cdot\text{s}$. For the first time, NMR is used to detect that poly-carboxylic salt dispersant is adsorbed on the GCC surface.

Key words CaCO_3 dispersant filler NMR

超细重钙由于比表面积较大, 比表面能高, 存在碳酸钙粒子团聚问题, 直接应用效果不好, 因此在实际应用前需对其表面进行处理, 以改善其分散性^[1]。

近一年来, 合成橡胶原料价格一直上涨; 2004 年底的印度洋特大海啸给东南亚国家的橡胶种植园区产生破坏, 天然乳胶的价格也在上涨^[2]。乳胶制品工业所需原料价格上涨, 势必造成其成本增加。碳酸钙作为填料加入其中, 可有效降低生产成本, 而解决好碳酸钙在水中的分散性, 一直是研究的热点之一^[3-5]。

聚羧酸钠盐分散剂是一类高分子分散剂, 用于颗粒分散也陆续有报道^[6,7]。本文对这类具有高效锚定基团的分散剂在水中分散超细重钙后的颗粒粒径分布、分散稳定性, 和常用的六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠这类小分子分散剂进行了对比。用 Zeta 电位表征其在超细重钙表面形成二次吸附的模型, 解释分散后超细重钙具有的两个粒径最低点; 针对吸附在超细重钙粒子表面分散剂量少, 不易表征其存在的难点, 首次采用 NMR 技术对其在碳酸钙颗粒表面的特征进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原料和设备

超细重钙, 原生粒径 $D_{50}=5\sim 5.5\mu\text{m}$, 南京欧米亚精细化工有限公司; P998 聚羧酸钠盐高分子分

散剂, 上海长风化工厂; 六偏磷酸钠, 化学纯, 上海化学试剂有限公司; 十二烷基硫酸钠, 化学纯, 上海化学试剂有限公司。

SFJ-400 型高速数字砂磨机, 上海现代环境工程技术研究所; NSKC-1A 离心式透射粒度测定仪, 南京工业大学; BDL-B 表面电位粒径仪, 上海市检测技术所上立检测仪表厂; NDJ-1 型旋转黏度计, 上海天平仪器厂; BRUKER AVANCE 400(SB)核磁共振谱仪, 瑞士 BRUKER 公司。

1.2 实验步骤 制备质量分数为 12% 的超细重钙浆料, 将不同用量的分散剂加入其中, 用高速砂磨机砂磨 20min。由于橡胶制品的胶液需保持在 pH 为 11 的环境, 所以用氢氧化钠溶液把分散好的超细重钙水分散液调到 pH 为 11 的环境。

在常温下, 测试分散好的超细重钙的粒径、Zeta 电位及其浆料黏度, 样品并进行 NMR 实验。

2 结果与讨论

2.1 分散剂加入量与分散效果的关系 分散碳酸钙的效果, 可通过分散后碳酸钙的粒径分布和分散液存储稳定性的好坏来判断。如分散后碳酸钙粒径很小, 但很快产生絮凝, 这种分散剂也不适于这种物质的分散。超细重钙中位径与聚羧酸钠盐分散剂加入量之间的关系, 如图 1 所示。在贮运过程中, 表面未经处理的超细重钙颗粒已团聚, 此时 $D_{50}=7.1$

μm , 大于其原生粒径 $D_{50}=5.5\mu\text{m}$ 。随着聚羧酸钠盐分散剂的加入, 碳酸钙颗粒的中位径趋于减小, 这是由于分散剂的加入, 使其颗粒表面吸附一层带电较强的聚羧酸盐分子层, 该层通过本身所带电荷排斥周围的粒子; 又利用较长的分子链产生空间位阻效应, 防止以布朗运动方式运动的超细重钙粒子靠近, 产生静电排斥-空间位阻的复合稳定作用^[8,9]。当分散剂加入量为 0.2Wt% 时, 粒径分布达最小值, D_{50} 为 $3.2\mu\text{m}$; 继续增加分散剂用量, 超细重钙粒径则开始增大, 在分散剂加入量为 0.5% 处出现第二最小值, 此后超细重钙粒径则又开始增大。

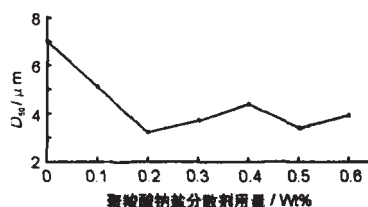


图 1 超细重钙粒子粒径与聚羧酸钠盐分散剂加入量之间的关系

六偏磷酸钠用量与超细重钙粒子粒径的关系, 如图 2 所示。随其加入, 超细重钙颗粒表面逐渐吸附一层带电的六偏磷酸钠分子层, 该层通过本身所带电荷排斥周围的粒子, 达到分散碳酸钙颗粒的效果, 在其加入量为 0.8Wt% 时, 粒径分布达最小值, D_{50} 为 $2.8\mu\text{m}$ 。

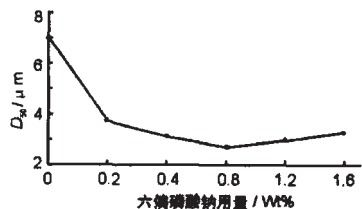


图 2 超细重钙粒子粒径与六偏磷酸钠加入量之间的关系

十二烷基硫酸钠用量与超细重钙粒子粒径的关系, 如图 3 所示。这是由于随其加入, 超细重钙颗粒表面逐渐吸附其一层带电的分子层, 较短的十二烷基的碳链也具有空间位阻效应, 静电排斥-空间位阻的共同作用达到了分散碳酸钙颗粒的效果, 在其加入量为 0.6Wt% 时, 粒径分布达最小值, D_{50} 为 $3.0\mu\text{m}$ 。

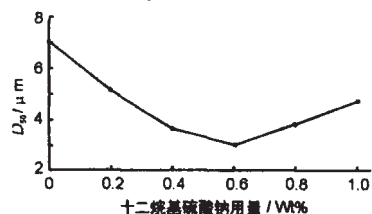


图 3 超细重钙粒子粒径与十二烷基硫酸钠加入量之间的关系

从以上三种分散剂的实验结果可得出: 最佳用量的六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠分散后的碳酸钙粒径, 比用最佳用量的聚羧酸钠盐分散剂分散后的碳酸钙粒径小。推论这是因为它们是与碳酸钙疏松地吸附在一起所致, 但所形成的结构不稳定, 致使分散后的碳酸钙易产生絮凝; 碳酸钙分散液样品放置 48h 后, 碳酸钙沉淀成为硬的块状物。聚羧酸钠盐分散剂分子链上的多羟基结构, 可在多点位置和碳酸钙表面的羟基结合, 这样的吸附结构比用小分子量分散剂形成的结构更为紧密, 碳酸钙形成体积庞大而疏松的絮凝物; 含有聚羧酸钠盐分散剂的样品放置 48h 后, 在玻璃棒搅动后仍能成为均匀的分散液, 这显示该分散剂对碳酸钙有长效分散能力, 碳酸钙分散液可较长时间地存储。因此, 含有高效锚定基团的聚羧酸钠盐分散剂与普通高分子类分散剂相比, 对填料粒子有更强的吸附力, 分散剂用量更少, 分散效果更好。

2.2 Zeta 电位与聚羧酸钠盐分散剂加入量的关系

在图 1 中, 超细重钙的粒径与聚羧酸钠盐分散剂加入量之间的关系呈现 W 型变化趋势, 这是由于分散剂在碳酸钙表面形成不同的吸附结构造成的, 可通过 Zeta 电位来解释。Zeta 电位绝对值大小, 可表示分散剂表面带电状态, 越大, 分散后的超细重钙稳定性越好。如图 4 所示, 随分散剂的加入, 分别在其用量为 0.2Wt% 和 0.5Wt% 时存在两个高电位点, 表明这两点颗粒分散性好、粒径较小。分析认为: 这是由于分散剂用量在 0%~0.2% 条件下, 超细重钙粒子表面形成了不完全的单层吸附剂结构, 这时颗粒表面带的电荷不多, 电荷排斥力小(图 5a); 在分散剂用量达到 0.2% 时, 超细重钙粒子表面形成了一层聚羧酸钠盐分子吸附层, 电荷排斥力达最大, 导致超细重钙粒径最小(图 5b), 其表面粒子形成完全单层吸附剂结构。

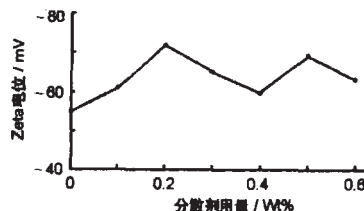


图 4 超细重钙粒子 Zeta 电位与分散剂加入量之间的关系

随分散剂的逐渐加入, 超细重钙粒子表面逐渐形成双层聚羧酸钠盐分子层, 其结构模型如图 5c^[10] 所示; 当分散剂用量为 0.5% 时, 在超细重钙粒子表

面形成双层吸附结构,这时的粒径 $D_{50}=3.4\mu\text{m}$,与分散剂用量为 0.2%时的粒径 $D_{50}=3.2\mu\text{m}$ 接近。

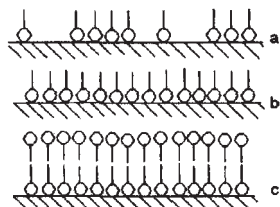


图 5 分散剂分散碳酸钙结构示意图

结构:a-超细重钙不完全单层吸附分散剂;b-超细重钙完全单层吸附分散剂;c-超细重钙双层吸附分散剂

2.3 超细重钙分散液黏度与聚羧酸钠盐分散剂加入量的关系 超细重钙分散液黏度过大,加入到天然乳胶中会增大体系黏度,这会影响到乳胶制品的成膜工艺。实验中,考察了用聚羧酸钠盐分散剂分散后的分散液的黏度。在图 6 中,随其加入量的增加,分散液黏度逐渐下降,在其最佳用量为 0.2%时趋于稳定。这表明碳酸钙颗粒与水性介质分子之间的相容性和结合性得到了提高。随后体系的黏度略有小幅度波动,这是碳酸钙表面分散剂吸附层结构的变化引起的,超细重钙颗粒表面开始出现第二层包覆,生成了半胶束或胶束,影响了其颗粒与水性介质的相容性。

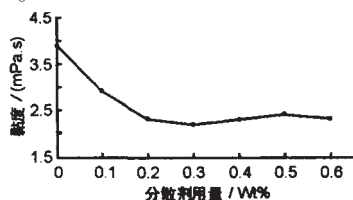


图 6 超细重钙分散液黏度与分散剂加入量之间的关系

2.4 分散后超细重钙的核磁共振分析 针对吸附在超细重钙粒子表面分散剂量少,不易表征的难点,尝试采用傅立叶变换核磁共振技术对其分析。经多次积分,检测出微量有机物的存在。将分散剂用量为 0.2%的分散后的超细重钙样品,烘干,取 1.5g 的样品,用重水浸泡,取上层清液,做核磁共振分析。谱图如图 7a 所示,与未经表面处理的超细重钙表面(图 7b)比较:在 4.79ppm 处的强峰是重水溶剂峰,在 3.58ppm 处的强峰和 3.93ppm 处的小峰是碳酸钙厂生产时所加的助磨剂——多元醇。不同之处:添加分散剂的样品在 2~0ppm 处存在分散剂饱和碳链上的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团的峰,由于吸附在超细重钙上的分散剂量很少,所以峰的强度弱,这证明有聚羧酸盐分散剂吸附在超细重钙表面。

3 结论

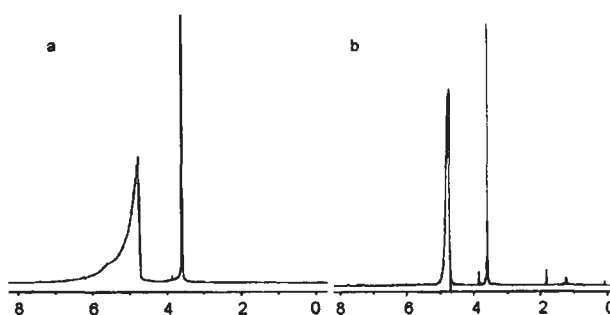


图 7 ^1H NMR 谱

a-用重水洗过的超细重钙;b-用重水洗过的含有分散剂的超细重钙

1. 聚羧酸钠盐分散剂分子链上的多羟基结构,可多点和碳酸钙表面羟基结合,这样的吸附结构比用分散剂六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠的结构更为紧密,因此,它比低分子量的分散剂具有长效分散能力,48h 后,用玻棒搅动,分散液仍很均匀。

2. 聚羧酸钠盐分散剂加入量为超细重钙质量的 0.2%时,超细重钙粒径达最小, D_{50} 为 $3.2\mu\text{m}$ 。

3. 当最佳分散剂加入量为 0.2%时,超细重钙粒子表面 Zeta 电位绝对值最高,为 -72.2mV ,此时超细重钙浆料黏度最低,为 $2.2\text{mPa}\cdot\text{s}$,在水中分散效果最好。

4. 首次采用核磁共振检测到在超细重钙颗粒表面有分散剂存在,聚羧酸钠盐分散剂饱和碳链上的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团谱峰明显,这为研究颗粒表面的吸附提供了一种有效的方法。

参考文献

- 1 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化工出版社, 2002: 586~589
- 2 文凡. 近期国内天然橡胶市场动态[J]. 中国橡胶, 2005 (12): 22
- 3 陈均志, 赵艳娜. 轻质碳酸钙的表面改性及其界面行为[J]. 中国造纸, 2004(1): 14~16
- 4 刘立华, 等. 铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙效果研究[J]. 化工矿物与加工, 2005 (3): 4~6
- 5 贾德民, 等. 新型改性纳米碳酸钙对天然橡胶的补强作用[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2004, 32(3): 94~96
- 6 张娜, 等. ND 超分散剂制备及其对超微 CaCO_3 颗粒的分散性能[J]. 非金属矿, 2002, 25(1): 20~21, 17
- 7 公瑞煜, 等. 水溶性梳状共聚物超分散剂结构与其对水泥浆分散性能关系的研究[J]. 精细石油化工, 2003(1): 50~54
- 8 德鲁·迈尔斯. 表面、界面和胶体: 原理及应用[M]. 北京: 化工出版社, 2005: 176~178
- 9 马文有, 等. 纳米颗粒分散技术研究进展 -- 分散方法与机理(1)[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 28~31
- 10 顾惕人. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 124~126

收稿日期: 2005-07-12