

表面活性剂和聚乙烯吡咯烷酮在 ZrO_2 上的 吸附对其悬浮体稳定性的影响

赵振国* 钱 程 王 青 刘迎清

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘 要 研究了水溶液中十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、溴代十四烷基吡啶(TPB)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在 ZrO_2 上的吸附及对 ZrO_2 水悬浮体稳定性的影响。结果表明: pH=2.4 时 SDBS 在 ZrO_2 上的吸附等温线为 LS 型, pH=7.0 时 TPB 的吸附等温线为 S 型, 吸附等温线与 ZrO_2 粒子 ζ 电势变化曲线有大体一致的关系。在最大吸附量时 ZrO_2 粒子 ζ 电势较大, 且吸附的表面活性剂离子形成大部分亲水基朝向水相的表面胶团。这两种因素都使 ZrO_2 悬浮体稳定性提高。PVP 在 ZrO_2 上的吸附量较小, 相对而言在带正电荷的 ZrO_2 上比在带负电荷的 ZrO_2 上吸附量和吸附层厚度大。在 PVP 浓度很低时因吸附分子的“搭桥”作用使 ZrO_2 悬浮体稳定性下降, 而浓度高时聚合物的空间稳定作用可使悬浮体稳定性提高。

关键词 十二烷基苯磺酸钠, 溴代十四烷基吡啶, 聚乙烯吡咯烷酮, ZrO_2 , 吸附, 悬浮体稳定性

ZrO_2 的化学稳定性好, 可提高陶瓷制品的强度及光泽, 是陶瓷工业的重要原料。改变粉体的表面性质使其在水中悬浮体稳定性提高, 有助于浆体的均一性。对于成型生坯及烧结体的微观结构产生有利影响^[1]。许多研究表明, 在一定条件下表面活性剂和聚合物在粉体表面上的吸附可改变其表面湿润性质和电性质^[2,3]。但综合考查粉体表面吸附性质、表面电性质及悬浮体稳定性间关系的研究较少^[4,5]。本工作研究了在不同 pH 下 ZrO_2 粉体自水溶液中吸附不同类型的表面活性剂及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的吸附作用, 并考察了吸附对悬浮体稳定性的影响, 探讨了这种作用机制。

1 实验部分

ZrO_2 微粉, BET 氮吸附法测得比表面 $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 化学纯, 日本产。溴代十四烷基吡啶(TPB), 分析纯, 济宁化工研究所试剂厂产品, 经二次重结晶。PVP 分子量各约为 40000、160000 和 360000, 德国 BASF 产品。NaOH 和盐酸为分析纯。各溶液均用去离子水配制。

在磨口锥形瓶中称取 ZrO_2 微粉 1 g, 加入 25 mL 已知浓度和恒定 pH 的表面活性剂或 PVP 溶液, 于 25 ± 0.1 °C 恒温振荡 6 h, 静置过夜, 取上部液体离心分离 30 min (4000 或 12000 r/min), 取上清液用岛津 UV-120 分光光度计测定溶液中表面活性剂或 PVP 浓度, 根据吸附前后溶液浓度变化计算吸附量。使用波长: SDBS, 323 nm; TPB, 280 nm; PVP, 212 nm。

称 ZrO_2 微粉 1 g 加入 100 mL 水, 超声分散 10 min, 放置 3 h, 取上层悬浮液为储备液。取 10 支 10 mL 具塞刻度试管, 分别加入 8 mL 不同浓度的表面活性剂或 PVP 溶液, 再加入 ZrO_2 悬浮体储备液 1 mL, 摇匀后加入 1 mL 一定浓度的聚沉剂 NaCl 溶液(对于同一表面活性剂或

PVP 系列所加 NaCl 溶液浓度必须相同), 迅速摇匀, 放置相同时间(如 4 h), 从相同深度取液, 用 72 型分光光度计测其在波长 600 nm 时的光密度. 显然, 光密度越大表示悬浮体稳定性越好, 故以相同条件下悬浮体光密度的大小作为稳定性比较的依据^[6].

ZrO_2 微粉粒子 ζ 电势用江苏光学仪器厂 DXD 显微电泳仪测定^[7].

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂吸附对 ZrO_2 水悬浮体稳定性的影响

实验测得所用 ZrO_2 粒子的等电点约为 pH 5.1, 此值比文献[8]的 pH 6.5 低, 与文献[9]的接近, 这种差异是因为原料来源和后处理方法不同造成的, 金属氧化物(如 Al_2O_3 、 TiO_2 等)表面常有这种情况. 根据等电点的意义可知, 当 $\text{pH} < 5.1$ 时 ZrO_2 粒子表面荷正电; $\text{pH} > 5.1$ 时荷负电. 为了用表面活性剂吸附的方法改变 ZrO_2 粒子表面性质必须使其有较大吸附量. 为此, 选择的吸附条件是在 pH 7.0 介质中吸附阳离子表面活性剂 TPB; 在 pH 2.4 介质中吸附阴离子表面活性剂 SDBS. 图 1 和图 2 中曲线 a 分别是在相应 pH 下 SDBS 和 TPB 的吸附等温线, 曲线 b 是相应体系中 ZrO_2 粒子 ζ 电势变化曲线.

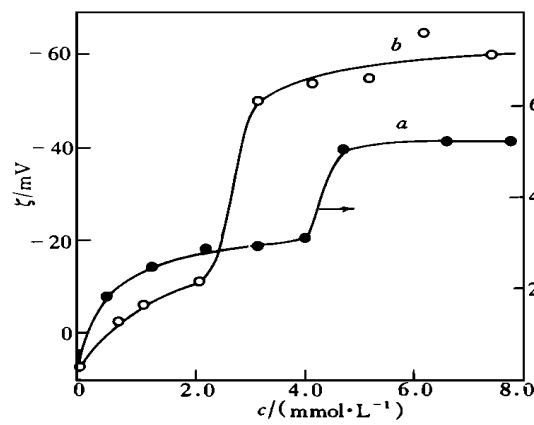


图 1 ZrO_2 自 pH 2.4 水溶液中吸附 SDBS 的等温线(a)及 ZrO_2 粒子 ζ 电势变化曲线(b)

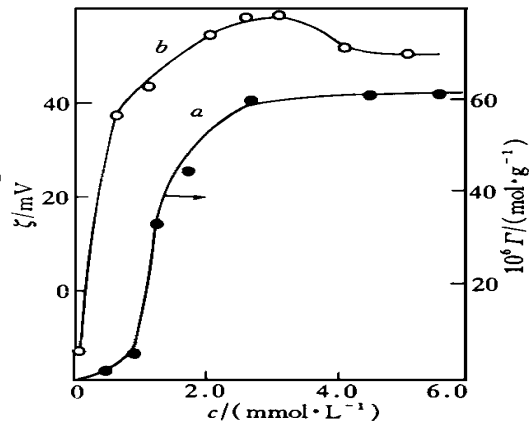


图 2 ZrO_2 自 pH 7.0 水溶液中吸附 TPB 的等温线(a)及 ZrO_2 粒子 ζ 电势变化曲线(b)

由图 1 和图 2 可知, SDBS 在最初荷正电的 ZrO_2 表面上的吸附等温线为双平台(LS)型的, TPB 在荷负电的 ZrO_2 上则为 S 型的^[10], 由最大吸附量和比表面积计算出每个 SDBS 和 TPB 分子占据面积分别约为 0.35 和 0.30 nm^2 , 此值与苯环和吡啶环的单元面积接近^[11]. 一般来说, 表面活性剂在固液界面的吸附等温线以 LS 型最为典型, S 型等温线多发生在表面活性剂离子在带同号电荷固体上的吸附, 这是由于电性相斥使得在低浓度时难以吸附, 只有当少量表面活性剂离子吸附后, 依靠其疏水基相互作用形成表面胶团才使吸附量骤增. 在图 2 的体系中, 虽然 TPB 离子与 ZrO_2 表面带电荷号相反, 但因在实验选用的 pH 条件下, ZrO_2 表面负电荷密度较小, 极少量 TPB 吸附即可使 ZrO_2 表面由带负电变为带正电(图 2b), 故此时表现出同号相斥的性质. 换言之, 因第一台阶极小, 实验上很难测出, 故等温线呈现 S 型.

图 3 是 ZrO_2 水悬浮体光密度与表面活性剂浓度关系曲线. 由图可知, 随表面活性剂浓度增加悬浮体光密度由小或经最低值变大, 最后趋于恒定值. 这就是说, 在表面活性剂浓度低时悬浮体稳定性差, 甚至可能在某一浓度时稳定性有最低值. 随着表面活性剂吸附量增加, 稳定性提高, 并在一定吸附量后稳定性不再改变. 将图 3 与图 1 和图 2 比较, 可对表面活性剂吸附

对悬浮体稳定性影响作如下解释. (1) 在纯水中 $\text{pH} = 7$ 左右, ZrO_2 表面羟基的亲水性及表面负电荷的静电排斥作用都使得悬浮体有一定稳定性. (2) 在一定 pH 的水中, 表面活性剂浓度很低时, ZrO_2 上吸附与其带电荷符号相反的表面活性剂离子使粒子的 ζ 电势为零时粒子间静电排斥作用最小, 悬浮体稳定性降低至最小值. 表面活性剂浓度继续增加, 已吸附的和液相中的表面活性剂离子的疏水基相互作用形成大部分亲水基指向水相的表面胶团(根据每个离子占据面积的大小可以认为在最大吸附量时这种表面胶团有单层紧密排列的特征), 同时 ZrO_2 粒子的 ζ 电势急剧增加, 从而使悬浮体稳定性提高. (3) 当表面活性剂吸附量达到一定值后粒子表面的亲水基团和 ζ 电势趋于恒定, 悬浮体的稳定性也不再有很大的变化. 以上结果与表面活性剂吸附对 Al_2O_3 微粉水悬浮体稳定性的影响结果相似.

2.2 PVP 吸附对 ZrO_2 水悬浮体稳定性的影响

图 4 是 PVP40000 和 PVP360000 在 $\text{pH} 4.1$ 和 $\text{pH} 5.8$ 时 ZrO_2 上的吸附等温线, 选用的浓度范围是以使 ZrO_2 悬浮体可达稳定为准(见后文). 由图可知: (1) 在实验浓度范围内 PVP 的最大吸附量约为 $0.4 \sim 2.3 \text{ mg/g}$, 等温线近似为 Langmuir 型. (2) 相同浓度的同一分子量的 PVP, 在介质 $\text{pH} 4.1$ 中的比在 $\text{pH} 5.8$ 中的吸附量大, 此结果与在 $\text{pH} 3.5 \sim 10.3$ 范围内 PVP 在高岭土上的吸附量随 pH 减小而增加相似^[12]. 对这一结果的可能解释是, 随介质 pH 减小 ZrO_2 表面质子化增强, 由此而引起的 Zr-OH_2^+ 与 PVP 分子中的 O 和 N 原子形成氢键的吸附增加的作用大于因 PVP 分子略带正电性对吸附的不利影响.

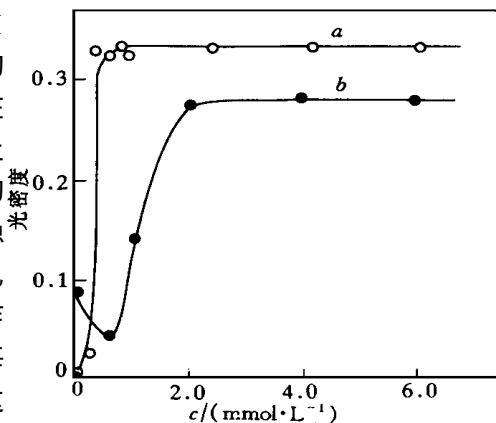
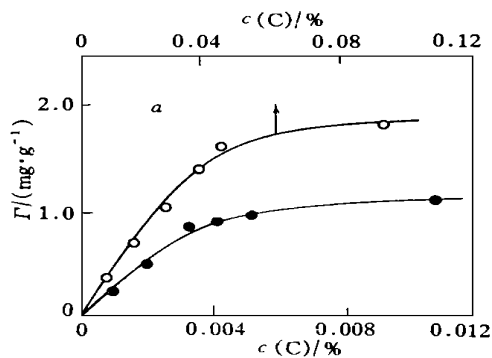


图 3 ZrO_2 水悬浮体光密度与表面活性剂浓度的关系

a. SDBS, $\text{pH} 2.4$, 0.1 mol/L NaCl ;

b. TPB, $\text{pH} 7.0$, 0.01 mol/L NaCl

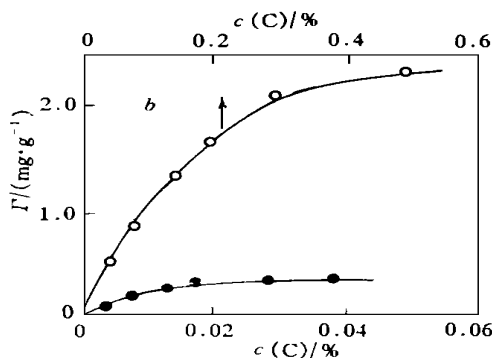


图 4 在 $\text{pH} 4.1$ (a) 和 $\text{pH} 5.8$ (b) 介质中 PVP40000(○) 和 PVP36000(●) 对 ZrO_2 的吸附等温线

根据扩散双电层理论, 粒子表面滑动面电势为 ζ 电势. 在表面电势一定时, 滑动面距粒子表面距离越大 ζ 电势越小, 当粒子表面吸附不带电分子时滑动面外移. 因吸附作用引起的 ζ 电势变化与吸附层厚度 δ 间有下述关系^[13]: $\kappa\delta = \ln[\tanh(ze\zeta/4kT)] / [\tanh(ze\zeta_0/4kT)]$. 式中 z 为离子价数, e 为电子电荷, k 是 Boltzmann 常数, T 为实验温度(K), ζ_0 和 ζ 分别为无吸附层和有吸附层时粒子的 ζ 电势. κ 为扩散双电层厚度的倒数. 对于 1-1 价电解质, 25 °C 时,

$\kappa^{-1} = (3.06/c^{1/2}) \times 10^{-8} \text{ cm}$, c 为反离子浓度.

比较图 5 和图 4 可见, 对于同一分子量的 PVP, 随其浓度增加吸附量趋于恒定时 ζ 电势也近于不变. 根据 PVP 浓度为零时 ζ 的和较大浓度时基本不变的电动电势 ζ 依上二式算出的 PVP40000, PVP160000, PVP360000 的相应吸附层厚度 δ/nm 在 $\text{pH}=4.1$ 时为 24.6, 25.9, 39.9; 在 $\text{pH}=5.8$ 时为 8.9, 11.7, 13.8.

由以上数据可知, 在相同 pH 介质中 PVP 分子量越大, 吸附层越厚; 对同一种 PVP, 介质的 pH 低时 δ 成倍增加. 这些结果与吸附等温线的规律一致. 应当说明的是, δ 是滑动面与粒子表面的平均距离, 并非在此厚度内是紧密堆积的 PVP 分子.

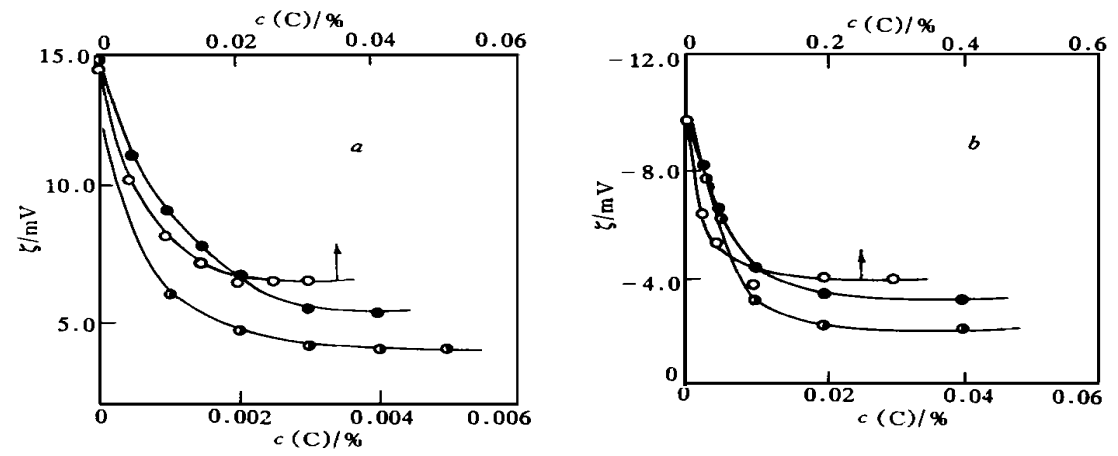


图 5 ZrO_2 粒子 ζ 电势与 PVP40000(○)、PVP160000(●)、PVP360000(○) 浓度关系图
a. $\text{pH}=4.1$; b. $\text{pH}=5.8$

Sato 研究 PVP 吸附对 TiO_2 悬浮体稳定性影响时得出, 在水中 TiO_2 对 PVP 的吸附量很小, 故对悬浮体稳定性影响不大; 自甲醇水溶液中则吸附量和吸附层厚度大大增加. 他们认为这是因 PVP 的溶解性能造成的^[14]. 从我们的结果看出, ZrO_2 自水中吸附 PVP 时都有相当大的吸附量和吸附层厚度, 因而可以预料 PVP 的吸附应对 ZrO_2 悬浮体的稳定性有明显影响.

在 $\text{pH} 4.1$ 和 5.8 介质中加入聚沉剂 NaCl 时 ZrO_2 悬浮体的光密度随 PVP 浓度增加而变化. PVP 浓度低时悬浮体稳定性差, PVP 浓度达到一定值后稳定性急剧增加, 随后趋于恒定.

如前所述, SDBS 和 TPB 离子在与其带电荷号相反的 ZrO_2 上吸附使 ZrO_2 悬浮体稳定性提高, 除了因形成亲水基向水相的表面胶团外, ζ 电势的增加也是重要原因. 但是吸附 PVP 时 ζ 电势是下降的(见图 5), 因此 PVP 吸附使悬浮体稳定性提高不是依靠表面电性质的变化, 而主要是由于吸附的 PVP 阻碍了粒子的聚结, 即大分子的空间稳定作用造成的.

在 pH 分别为 4.1 和 5.8 的溶液中, 聚沉剂 NaCl 浓度相同时, 使悬浮体达到相同或相近的稳定程度所需 PVP 的浓度随其分子量增加而降低, 这显然是由于在相同浓度时分子量大的吸附量大、吸附层厚所致. 在 $\text{pH} 4.1$ 介质中使悬浮体稳定所需的 PVP 浓度比在 $\text{pH} 5.8$ 介质中要低得多, 这也与吸附量的大小有关. 在 pH 为 4.1 的体系中 PVP 浓度很低时悬浮体稳定性有最低点, 这种现象可用“搭桥”机制解释, 即当粒子表面有空白部分时大分子长链可同时吸附在两个或若干个粒子上使它们聚集而絮凝. 显然发生这种作用要求粒子表面不能被大分子所覆盖, 即大分子浓度要很低. 因此, 絮凝作用都是在很低的大分子浓度时发生的. 由于在

pH 4.1 时所用 PVP 浓度比 pH 5.8 时低得多, 故前一体系显现出絮凝作用.

参 考 文 献

- 1 Aksay L A, Lange F F, Davis B L. *J Amer Ceram Soc*, 1983, **66**: 190
- 2 Lembach J, Sigg J, Rupprecht H. *Colloids and Surfaces A*, 1995, **94**: 1
- 3 Hough D B, Rendall H M. In "Adsorption from Solution at Solid/Liquid Interfaces" (Parfitt G D, Rochester C H Eds). London: Academic Press, 1983: 247
- 4 钱建刚, 顾惕人. 应用化学, 1997, **14**(2): 40
- 5 赵振国. 精细化工, 1992, **9**(5~6): 76
- 6 Ma C, Li C. *Colloids and Surfaces*, 1990, **47**: 117
- 7 北京大学化学系胶体化学教研室. 胶体与界面化学实验. 北京: 北京大学出版社, 1993: 246
- 8 Голиква Е В, Рогоза О М, Шеркунов Д М *et al.* КоллЖурн, 1995, **57**: 25
- 9 刘万兴, 刘家臣, 杜海燕. 硅酸盐学报, 1992, **20**: 25
- 10 Zhu B, Gu T. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1989, **85**: 3813
- 11 Келтцев Н В. "Основы Адсорбционной Техники", Москва: Изд. Химия, 1976, гл 2
- 12 Hild A, Sequaris J, Narres H *et al.* *Colloids Surfaces, A*, 1997, **123** ~ **124**: 515
- 13 Духид С С. "Электропроводность и Электрокинетические Свойства Дисперсных Систем", Киев: Наукова Думка, 1975, стр 27
- 14 Sato T, Kohnosu S. *Colloids Surfaces*, 1994, **88**: 197

Effect of Adsorption of Surfactants and Polyvinylpyrrolidone on the Stability of ZrO_2 Suspension

Zhao Zhenguo^{*}, Qian Cheng, Wang Qing, Liu Yingqing
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS), tetradecyl pyridine bromide(TPB) and polyvinyl pyrrolidone(PVP) onto the ZrO_2 particles in aqueous solutions and the effect of the adsorption on the stability of ZrO_2 suspension have been studied. The results show that the isotherms are of LS type for SDBS at pH 2.4 and of S type for TPB at pH 7.0, respectively. The adsorption isotherms for both surfactants are roughly identical with potential change curves of ZrO_2 particles: at maximum adsorption ZrO_2 has greater potential value and the adsorbed surfactant ions form surface micells with more parts of their hydrophilic groups being towards water phase, increasing the stability of ZrO_2 suspension. The amount of PVP adsorbed on the positively charged ZrO_2 is greater than that on the negatively charged ZrO_2 . In concentrated PVP solution the ZrO_2 suspension has higher stability.

Keywords sodium dodecylbenzene sulfonate, tetradecylpyridine bromide, polyvinylpyrrolidone, ZrO_2 , adsorption, suspension stability