



作者简介:张清岑,男,55岁,教授,中南工业大学无机非金属材料研究所所长。主要从事超纯超细矿物的加工处理、非金属矿物改性及深加工、磁性材料新工艺与理论研究。

水性体系分散剂应用新进展

张清岑,黄苏萍

(中南工业大学矿物系,湖南长沙410083)

摘要:简述了研究超细粉体在水性体系中的分散、稳定性的重要性,论述了各种分散剂的分散稳定机理(静电稳定机理和空间位阻稳定机理)及其应用前景,总结出分散剂发展的趋势是利用分子设计的方法设计并合成高效的超分散剂。

关键词:超细粉体;分散剂;静电稳定;空间位阻

中图分类号:O647 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2000)04-0032-04

现代科学技术的日新月异对材料提出了日益广泛和苛刻的要求。为了获得综合性能优异的材料,必须提高粉体的性能。超细粉体通常是指粒度在1~100nm、介于微观粒子和宏观物体之间的微小固体颗粒。超细粉体因其体积效应和表面效应而在磁性、催化性、光吸收、热阻和熔点等方面与常规材料相比显示出特异功能,因而受到人们的极大关注。但由于超细粉体粒径小,比表面积和表面能都很大,在水中易于团聚,而团聚的存在又将大大阻碍超细粉体优势的充分发挥,因此研究超细粉体的分散、稳定性将是进一步提高材料性能的前提和基础。根据分散介质不同,分散体系可分为水性体系(水为介质)和非水性体系(以有机溶剂为介质)。由于有机溶剂有毒且对空气有污染,影响环境及人类健康,再加上有机溶剂价格的上涨而使能耗增加,使得非水体系的使用受到了一定的限制。因此,开发和研制超细粉体在水性体系中的分散剂是当今世界研究的重要课题之一^[1]。

1 分散稳定机理

根据粒子间排斥力的产生机理,可将悬浮体的

分散稳定机制分为以下两种^[2]:(1)静电稳定机制;(2)空间位阻稳定机制。

1.1 静电稳定机制

根据双电层理论,超细粉体在水性体系中的稳定性是通过静电排斥位能和范德华吸引位能的平衡来决定的。斥力位能、引力位能及总位能随粒子间距为化而异(如图1所示)。

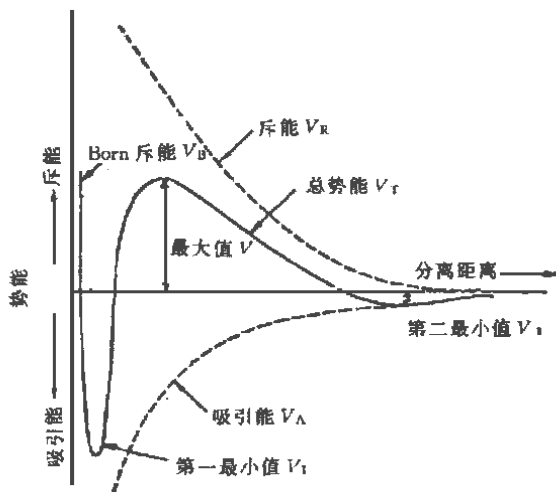


图1 斥力位能、引力位能及总位能曲线图

图1中的总位能曲线要通过一个最大值,这个最大值称为位垒,如果粒子要相互接近,就必须越过这个位垒。位垒的高度越低,粒子在热运动、布朗运动碰撞中越可能粘附在一起发生团聚。因此,要提高超细粉体的分散稳定性就必须提高这个位垒值。提高位垒值的途径有两种:(1)增大粉体表面的静电斥力;(2)减小粉体的范德华吸引力。

1.2 空间位阻机制

空间稳定机理的基本思想是:固体颗粒被聚合物吸附后,当彼此接近时发生相互作用产生排斥能。

吸附了高分子的粒子在相互接近时产生两种情况：(1)吸附层被压缩而不发生相互渗透；(2)吸附层能发生相互渗透、相互重叠(如图 2 所示)。

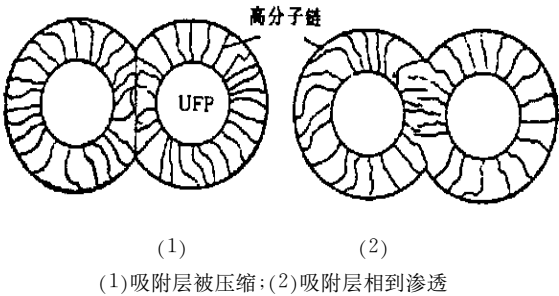


图 2 二个带有高分子吸附层的粒子相互作用示意图

这两种情况都导致体系能量增加，自由能增大。第一种情况由于吸附层的压缩使该区域内聚合物链段的构型熵减小，产生熵斥力；第二种情况由于重叠区域浓度升高，导致产生渗透斥力位能和混合斥力位能。因此吸附了高分子的粒子要团聚十分困难。

在水体系中空间稳定作用对高浓度电解质不敏感，为产生有效的空间稳定作用需要聚合物与颗粒表面牢固吸附并形成完整覆盖层，还应具有足够的吸附层厚度($>1\sim10\text{nm}$)。

2 分散剂的应用新进展

迄今为止，有关文献中已介绍了多种提高超细粉体在水性体系中的分散稳定性的方法，如松香处理法、颜料衍生物法、分散剂法、等离子体处理法、超微粒子吸附法等。其中分散剂法是使用最为广泛且分散稳定效果良好的一种方法^[3]。

用于水性体系的分散剂可分为 3 类：无机分散剂、有机小分子分散剂和高分子分散剂(超分散剂)。

2.1 无机分散剂

目前使用最多的无机分散剂主要有聚磷酸盐(如六偏磷酸钠)、硅酸盐、碳酸盐等。无机分散剂的分散稳定机理是静电稳定机制，即主要是通过静电物理吸附、特性吸附、定位离子吸附等方式使粒子带上正电荷和负电荷，增大粒子表面的静电斥力，提高了位能曲线上的位垒值，从而使粒子在热运动、布朗运动过程中难以进一步靠拢、团聚^[4]。

无机分散剂在选矿中用得较多，例如，六偏磷酸钠的分散效果较好，但是应用于精细陶瓷制备过程中，无机分散剂的离子如 Na^+ 、 PO_4^{3-} 会对陶瓷性能如导电率、介电常数等带来不良影响，因此无机分散剂的使用在一定领域内受到限制。而有机小分子和高分子分散剂在高温煅烧时易挥发，对陶瓷性能不

会带来不良影响^[5]。
2.2 有机小分子分散剂
有机小分子分散剂主要是表面活性剂类，其中以非离子型表面活性剂用量较多(如表 1)。

表 1 有机小分子分散剂

化学品	俗名	表面活性剂类型
磺酸钠		
十二酸钠	月桂酸钠	
十八酸钠	硬脂酸钠	
磺化蓖麻油	土耳其红油	阴
二丁基萘磺酸钠	拉开粉 BX	阴
甲撑二萘磺酸钠	扩散剂 NF	阴
甲撑二异丙基捺磺酸(钾)钠	达萨达(钾)钠盐	阴
十二烷基苯磺酸钠	月桂基苯磺酸钠	阴
油酸铵(钾)		
十八酸钾(铵)	硬脂酸钾(铵)	阴
失水山梨醇单月桂酸酯	斯潘	非
月桂酰二乙醇胺		非
氯化三甲基十二烷基铵		阳
氯化十八烷基二甲基苄基胺		阳
氯化十四烷酰胺丙基二甲基苄基胺		阳

有机小分子分散剂除通过改变粉体表面的静电斥力外，还可以与粉体发生化学反应，在粒子外形成一壳层^[6,7](如图 3 所示)。这一壳层增大了两粒子之间最接近的距离，减少了范德华引力的相互作用，提高了总排斥位能，从而使分散体系稳定。

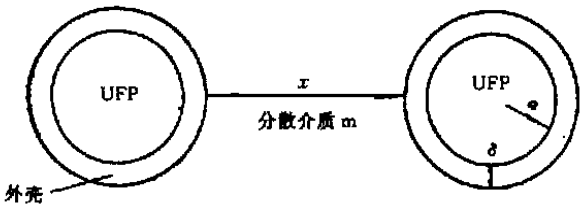


图 3 带有表面活性剂的两粒子作用示意图

有机小分子分散剂虽然不会带来杂质离子，但因其对分散体系中的离子、pH 值、温度等因素很敏感^[8]，分散稳定性弱，分散效果差。所以有机小分子分散剂的应用受到一定程度的限制，其往往与高分子分散剂配合使用。

2.3 高分子分散剂(超分散剂)

超分散剂的分散稳定机理除了改变粉体表面的电性质，增大静电斥力外，主要还是通过增大高分子吸附层厚度来增加空间位阻作用^[9]。高分子分散剂主要有聚丙烯酸钠盐、聚乙烯醇、苯乙烯-丙烯酸等。目前从事这方面工作的国外主要公司是 ICI、

KVK、Du Pont、BASF、Sun Chemical, 其中 ICI 的产品较多, 影响较大, 其主要产品及应用场合如表 2 所示。杜邦公司近年来也投入了大量的人力和物力, 对高分子分散剂及分散技术进行研究与开发。其下属的 R&D Marsh 实验室分别从事产品开发和基础研究, 并同加州大学(伯克利分校)和荷兰农业大学进行合作, 对分散体系性能进行了理论预测和分散剂产品系列开发, 形成了 AB、ABA 型高分子分散剂。荷兰 Efkα 化工公司也研制出分子量高、无溶剂、无 pH 依赖性等特点的分散剂“Efkα-4550”。此外, 丹麦 KVK 公司也推出了一些商品颜料分散剂, 如 Hypersol Dispersant D4963、Hypersol Additive P4981、Hypersol Synergist L4740、Hypersol Dispersant L4742、Hypersol Synergist L4708 和 Hypersol Dispersant L4744 等。

国内也出现了一些聚合物分散剂品种, 但效果不理想, 产品也未系列化, 如 NBZ-3、DA-50、WH-1、PD-5 等分散剂。

表 2 ICI 产品系列及应用^[10]

分散剂 系列号	Solsperse 号				应用 场合
	100%	在 SBP3 中	在甲苯中	在 HSPF 中	
3	3000				铁蓝, 碳黑, 湖红 C
5	5000			酞青颜料	
6		6150(50%)	6250(50%)	6950(50%)	4B 洋红, 湖红 C
13		13150(50%)	13240(50%)	13940(40%)	1 联苯靛黄, 碳黑
17	17000	17140(40%)	17240(50%)	17940(40%)	同 5000, 22000 协同作用
20	2000				

高分子分散剂虽然降低表面张力的能力较低, 但其与无机分散剂和有机小分子分散剂相比, 具有十分明显的优越性:

(1)无机分散剂和有机小分子分散剂主要通过静电稳定机理对颗粒进行分散, 而高分子分散剂是通过以空间位阻效应对颗粒进行分散。位阻稳定与静电斥力相比, 其优点在于位阻机制在水和非水介质中都有效, 并且位阻稳定是热力学稳定, 而静电稳定是热力学亚稳定。因此高分子分散剂对分散体系中的离子、pH 值、温度等敏感程度小, 分散稳定效果好^[10]。

(2)高分子分散剂可显著降低分散体系的粘度, 改善了分散体系的流变性, 使得产品更易操作处理, 节省了能源^[11]。

(3)高分子分散剂比无机分散剂和有机小分子

分散剂所分散的体系稳定性高, 阻止了沉降和絮凝, 因而延长了贮存期, 降低了贮存损耗, 不需再分散费用等。

(4)高分子分散剂提高了固体含量, 在高固体含量下具有较好的流动性, 从而降低了原料成本, 减少了设备的磨损, 对于无机颗粒, 最高固体含量可达 80%以上, 有机颗粒可达 40%~50%。

(5)用高分子分散剂分散的粉体表面吸附有溶剂化段长链, 这种粉体用在复合材料中, 不仅可以增加粉体的填充量, 消除体系粉体不均匀性, 更为重要的是粉体表面的有机长链可与有机基体之间发生相互作用, 使粉体与有机基体之间形成一个比单分子层厚得多的柔性树脂层, 即变形层。它能松弛界面应力, 防止界面裂缝的扩展, 改善界面的结合强度, 进而可改善复合材料的力学性能和韧性^[12]。

3 结 论

(1)因有机溶剂的毒性、价格以及对人体和环境的污染, 使它的应用范围在一定领域(如陶瓷)受到了限制, 所以, 粉体的分散稳定性研究正朝着水性体系的方向发展;

(2)无机分散剂虽然可满足分散的要求, 但易带入杂质离子, 使用受到限制;

(3)有机小分子分散剂对温度、pH 值及体系中的杂质离子很敏感, 分散性差, 其应用范围较小;

(4)高分子分散剂对温度、pH 值及体系中的杂质离子不敏感, 分散稳定效果好, 且可提高固体含量, 增强粉体与有机基质间的结合力, 因此已成为分散剂研究的主要方向。尤其是利用分子设计的方法设计出有效的高分子分散剂是未来发展的主流。

〔参考文献〕

〔1〕李子勇, 李自法, 梁华. 水溶性涂料的发展〔J〕. 涂料工业, 1991, (4): 29—32.

〔2〕左藤 T·鲁赫 R T. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响〔M〕. 北京: 科学出版社, 1988. 32—54.

〔3〕吴昱, 王利军. 水性涂料/油墨用聚合物型分散剂〔J〕. 涂料工业, 1999, (1): 31—34.

〔4〕吴其胜, 张少明, 马振华. 聚分子电解质对 α-Al₂O₃ 料浆分散性能的影响〔J〕. 中国粉体技术, 1999, 5(3): 33—35.

〔5〕James R O. Characterization of colloids in aqueous systems〔J〕. Advances in Ceramics, 1987, 21: 349.

〔6〕Johnson R E, Morrison W H. Ceramic powder dispersion in nonaqueous systems〔J〕. Advances in Ceramics, 1987, 21: 323.

- [7] Kunio Esumi, Akihiro Toyoda. Adsorption characteristics of cationic surfactants on titanium dioxide with quaternary ammonium groups and their adsolubilization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 202: 317—384.
- [8] 张卫红, 龙复. 水性涂料用聚合物分散剂新进展 [J]. 涂料工业, 1991, (4): 29—32.
- [9] Janardhan R, Kanman M V K. Studies on the sequential adsorption of alkyd resin on anatase TiO_2 and iron powder [J]. Journal of Coating Technology, 1990, 62(788): 69.
- [10] 汪剑伟, 王正东, 胡黎明. 超分散剂的应用 [J]. 涂料工业, 1995, (1): 29—33.
- [11] 刘宣勇, 苏文强, 钱端芬, 等. 陶瓷粉料在液体介质中分散的稳定机制 [J]. 陶瓷工程, 1999, 1, 52—55.
- [12] 郑水林, 钱柏太, 卢寿慈. 非金属矿物填料表面改性研究进展 [J]. 粉体技术, 1998, 4(2): 24—34.

Prospect of Dispersant's Application in Aqueous Systems

ZHANG Qingcen, HUANG Suping

(Department of Mineral Processing, Central South University of Technology, Hunan Changsha 410083)

Abstract The importance of studying the dispersion and stabilization in aqueous systems is summarized, the dispersion mechanism of two kinds of dispersants (electrostatic stabilization and steric hindrance stabilization) and their prospects are also analyzed. A conclusion is drawn that the trend of dispersant is to design an efficient macromolecule dispersant by using the molecule-designing methods and synthesize it.

Key words ultrafine particle; dispersant; electrostatic stabilization; steric hindrance stabilization

信息之窗

本刊被评为山东省优秀期刊

本刊讯 在 1999 年山东省自然科学技术期刊质量评审中, 本刊被评为优秀期刊。此外, 本刊在正式出版的 1 年多时间里, 已先后被美国《化学文摘》、英国《剑桥科学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》收录, 被《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录, 成为中国学术期刊综合评价数据库源刊, 并上网“China Info(中国信息)”网络资源系统《电子期刊》进入因特网。2001 年, 本刊将力争进入《Ei》等国际著名检索机构。

另外, 从 2001 年起, 本刊将交由邮局发行, 敬请广大订户注意。

国内会议信息

□第六届全国颗粒制备与处理学术会议, 将于 2000 年 10 月 18~20 日在北京航空航天大学如心会议中心举行。

联系人: 沈志刚 电话: 010—82317516

地址: 北京市学院路 37 号 北京航空航天大学流体力学研究所 邮编: 100083

□第七届中日流态化会议, 将于 2000 年 10 月 20~22 日在西安建筑科技大学举行。

联系人: 徐德龙 电话: 029—2202022

地址: 陕西省西安市西安建筑科技大学粉体技术研究所 邮编: 710055

□2000 年中国材料研讨会(C 会场: 纳米材料和纳米结构), 将于 2000 年 11 月 7~11 日在北京劳动大厦举行。

联系人: 张立德 方旭 电话: 0551—5591412

地址: 安徽省合肥市中国科学院固体物理研究所 邮编: 230031

□2001 年国际污染、控制技术设备和产品展览会, 将于 2001 年 5 月 17~22 日在北京民族文化宫举办。

联系人: 中国颗粒学会秘书处 电话: 010—62647657

地址: 北京市中关村 中国科学院化工冶金所 邮编: 100080

□第五届全国颗粒测试学术会议将于 2001 年 9 月或 10 月在辽宁省丹东市举行。

联系人: 曲政 电话: 010—62331507

地址: 北京市学院路中国矿业大学北京研究生部 邮编: 100083