

文章编号: 1000-2278(2013)02-0161-06

聚乙烯吡咯烷酮对 PESA-H₂O-SiC 悬浮液流变性能的影响

潘丽吉 叶飞 郭露村

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要

研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对聚环氧琥珀酸(PESA)稳定的水基碳化硅(SiC)悬浮液流变性能的影响。结果表明,在 pH 值为 9.0 时,添加一定比例的少剂量的二元分散剂即可改善 SiC 悬浮液的分散性。当分散剂总添加量为 0.4wt%, PESA 与 PVP 的质量之比为 3:1 时,悬浮液的流变性最佳。固含量为 40vol% 时, PESA 稳定的 SiC 悬浮液完全絮凝,而添加 PVP 作为第二分散剂可使体系较好的分散。此外,添加二元分散剂 PESA/PVP 显著提高了 SiC 悬浮液的抗电解质性能。

关键词 聚乙烯吡咯烷酮 聚环氧琥珀酸 碳化硅悬浮液 流变性

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引言

陶瓷颗粒的分散性及其稳定性几乎影响到陶瓷生产的所有工艺过程,如原料的分散、液相处理、混合以及成型^[1],其中胶态成型是获得高性能陶瓷产品的关键。分散稳定的陶瓷悬浮液能够制备出内部结构及成分较均匀、气孔率小的坯体^[2],对陶瓷性能的提高打下良好的基础,这要求获得固含量高、粘度低、分散性好的陶瓷粉体悬浮液^[3-4]。聚丙烯酸作为广泛应用的陶瓷添加剂,主要通过静电位阻稳定机制来提高陶瓷悬浮液的分散稳定性^[5-6]。但现有的分散剂不具有生物可降解性,陶瓷生产过程中排放的废气及废水对环境有一定的污染,因此,开发环境友好型的绿色分散剂已逐渐成为研究热点。Schilling 等^[7-9]研究了糖类、醇类及蛋白质作为陶瓷添加剂,对水基氧化铝悬浮液流变性的影响,结果表明蔗糖、D-果糖、D-山梨醇、卵清蛋白通过增强空间位阻作用改善陶瓷浆料的流变性。

近年来,有研究表明通过将两种分散剂进行复配,通过其协同作用,能够显著改善陶瓷悬浮液的流变性能^[10-12]。于晓琳等^[13]研究了 D-山梨醇对 PAA 稳

定的氧化铝浆料流变性能的影响,发现 D-山梨醇与 PAA 以氢键形式结合,显著改善了氧化铝浆料的流变性。Xiao 等^[14-15]发现 PESA 分别与小分子分散剂柠檬酸、六偏磷酸钠复配后,分别有效降低了氧化铝水基悬浮液、碳化硅水基悬浮液粘度,主要通过小分子分散剂占据了 PESA 分子之间较小的裸露空间,体系的空间位阻与静电斥力有所增加,使得悬浮液分散性有所改善。

本文主要研究以 PESA 与 PVP 作为二元分散剂,考察分散剂添加量、pH 值、固含量及离子强度对 SiC 水基悬浮液流变性的影响,并探讨二元分散剂的稳定机理。

1 实验

1.1 实验原料

碳化硅粉料:江苏乐园集团,纯度为 99.0%,密度为 3.1 g/cm³, D50 为 0.94 μm (NSKCI 离心式透射粒径测定仪测定)。

分散剂:阴离子型高分子分散剂聚丙烯酸(南京霄科纳米陶瓷技术开发有限公司),数均分子量为 8000~8500。聚环氧琥珀酸(山东泰和水处理有限公

收稿日期:2013-01-24

基金项目:江苏省科技支撑计划项目(编号:BE2009169)

通讯联系人:潘丽吉, E-mail: panlij@126.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

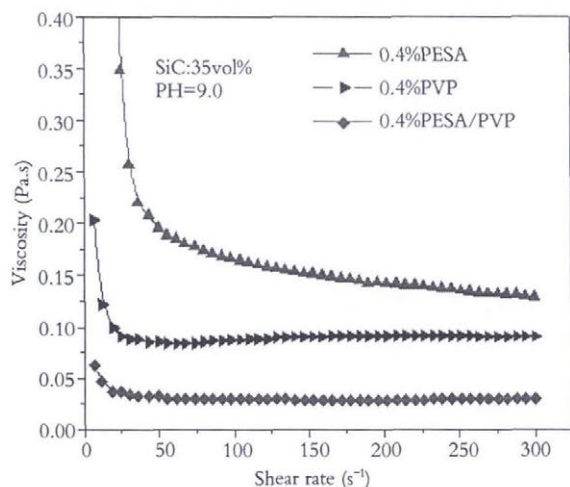


图1 pH 9.0 时,PESA、PVP 和 PESA/PVP 对 SiC 悬浮液稳定性的影响

Fig.1 Effect of PESA, PVP and PESA/PVP on the rheological properties of SiC suspensions at pH 9.0

司),数均分子量为 400~1500。聚乙烯吡咯烷酮,分析纯,上海化学试剂公司,平均分子量为 44000~54000。

1.2 悬浮液的制备

按一定比例,将 SiC 粉料、去离子水、分散剂加入聚乙烯球磨罐中,充分搅拌后,通过 HCl 与 NaOH 溶液来调节 pH 值,并使用 pH 计测量.最后往已配制好的悬浮液中加入玛瑙球(直径约为 1cm),球磨机中混合 24 小时后待测。

1.3 流变性测试

本实验用 R/S 型流变仪(美国 BROOKFIELD 公司)来测定悬浮液的流变性能。通过测定剪切应力和粘度值随不同剪切速率而变化,可绘制出剪切速率—剪切应力、剪切速率—粘度曲线,从而反映浆料的流变特性。为了避免浆料装填不均匀对测定结果产生干扰,在测定流变性之前,先将浆料试样在恒定速率 100s^{-1} 下剪切 2min,静置 3min 后再开始测定。测定的过程如下:剪切速率 D 从 0s^{-1} 到 300s^{-1} 线性增加,用时 200s,再从 300s^{-1} 到 0s^{-1} 线性降低,用时 200s。

本实验采用 Casson 模型对实验数据进行回归。Casson 模型表达式如下:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta D} \quad (1)$$

式中, τ 为剪切应力[Pa];D 为剪切速率[1/s]; τ_c 和 η 分别为屈服应力[Pa]和粘度[Pa·s]。 τ_c 表示能够克服颗粒间的吸引力使流体开始流动所需要的最小

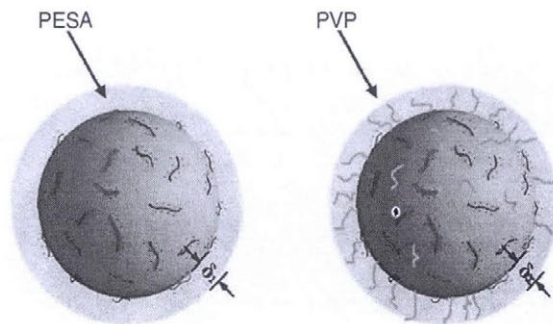


图2 pH 9.0 时,分散剂(a) PESA 和分散剂(b) PESA/PVP 在碳化硅颗粒表面的吸附状态示意图

Fig.2 Schematic illustration for particle surface of SiC suspensions with (a) PESA and (b) PESA/PVP as dispersant

应力。

2 结果与讨论

2.1 单一分散剂与复合分散剂的比较

图 1 表示在 pH 值为 9.0,添加不同分散剂时,固含量为 35vol% 的 SiC 悬浮液的流变曲线。由图可知,添加单一分散剂 PESA 的 SiC 悬浮液的粘度略高于添加 PVP 的体系的粘度,但二元复合分散剂 PESA/PVP 的添加能够显著地降低体系的粘度,与单一分散剂 PESA 或 PVP 相比,提高了浆料的稳定性,浆料呈近似牛顿流体。在碱性条件下,PESA 解离充分,溶液中含有大量的带有 $-\text{COO}^-$ 的分子链,通过静电或吸附作用吸附在碳化硅颗粒表面上,形成带负电荷的位阻层,有效的改善了体系的流变性。而复合分散剂 PESA/PVP 在颗粒表面的吸附为多层吸附,增加了吸附层的厚度,通过静电作用和空间位阻作用来共同稳定悬浮液。由此可知,二元分散剂 PESA/PVP 与单一分散剂相比,更能改善 SiC 悬浮液的流变性能。基于上述讨论,建立了 pH 9.0 时 PESA 及 PVP 在 SiC 颗粒表面的吸附模型示意图,如图 2 所示。

图 3 表示在 pH 6.0 时,添加二元分散剂 PESA/PVP 和单一分散剂 PVP 对 SiC 悬浮液流变性的影响。酸性条件下 SiC 悬浮液较难分散,pH 6.0 时,

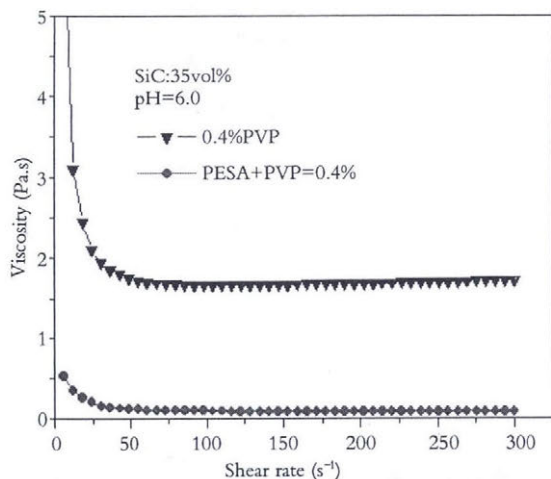


图 3 pH 6.0 时, PVP 和 PESA/PVP 对 SiC 悬浮液稳定性的影响

Fig.3 Effect of PVP and PESA/PVP on the rheological properties of SiC suspensions at pH 6.0

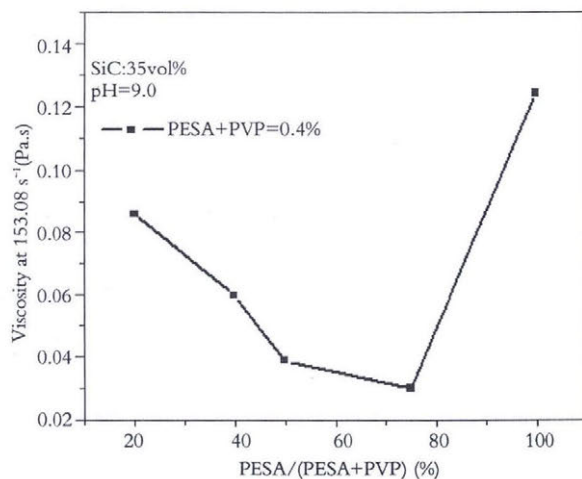


图 4 二元分散剂中 PESA 含量对 SiC 悬浮液粘度的影响

Fig.4 Effect of PESA content on the rheological properties of SiC suspensions with PESA/PVP

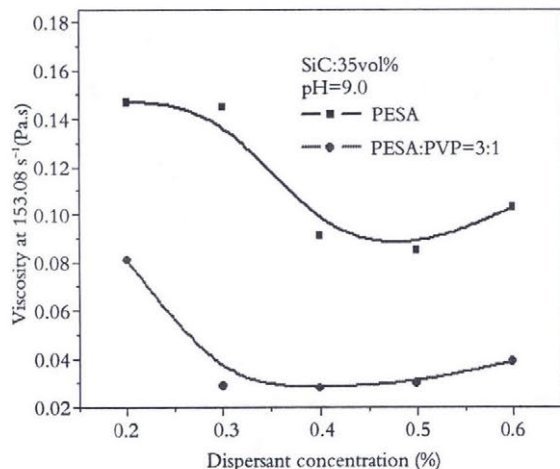


图 5 不同分散剂的添加量对 SiC 悬浮液粘度的影响

Fig.5 Effect of the concentration of dispersants on the viscosity of SiC suspensions

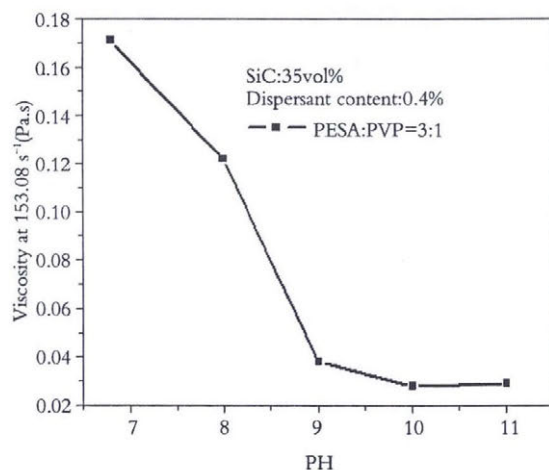


图 6 pH 值对 SiC 悬浮液粘度的影响

Fig.6 Effect of the pH on the viscosity of SiC suspensions

添加相同含量的 PESA 无法分散 SiC 浆料,体系完全絮凝,无法测试该体系的流变性。但从图 3 可以看出,相比于仅添加 PVP 分散的悬浮液,添加 PESA/PVP 的悬浮液的粘度有明显的降低,有效地改善了 SiC 悬浮液的流变性。

2.2 分散剂添加量的影响

图 4 为 pH 为 9.0, 分散剂总添加量为 0.4%, PESA 的添加量对 SiC 悬浮液粘度的影响。从图中可以看出,随着 PESA 含量的增加,体系的粘度明显地降低,当 PESA:PVP=3:1 时,体系的粘度值达到最

低。随着 PESA 含量的增大,体系粘度反而提高。这主要是由于当 PESA 含量较少时, PESA 和 PVP 没有完全覆盖在 SiC 颗粒表面上,没有达到饱和吸附,且体系中 PESA 电离出来的 $-COO^-$ 的数量有限,导致 SiC 颗粒表面上所带的净电荷密度较小,静电作用较弱,对降低体系粘度没有太大的帮助。当 PESA:PVP=3:1 时,颗粒表面的静电荷密度大,同时少量的大分子 PVP 也吸附在颗粒的活性点上,其分子链向溶液相充分伸展,提高颗粒表面的吸附层,从而通过静电位阻机制显著地降低体系的粘度。

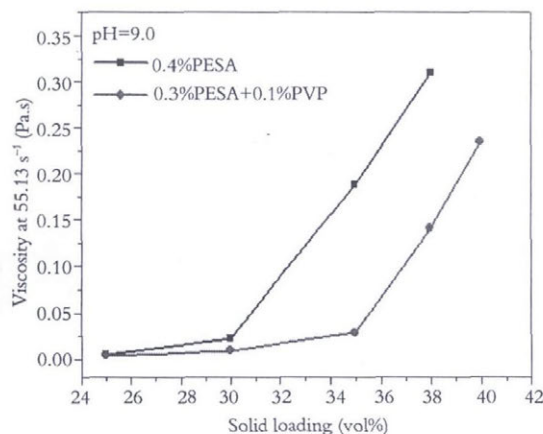


图 7 pH=9.0, 固含量对 SiC 悬浮液粘度的影响

Fig.7 Effect of the solid loading on the viscosity of SiC suspensions at pH9.0

从图 5 可以看出, 总分散剂添加量在 0.2% 到 0.6% 之间, 当 PESA 和 PVP 的最佳添加比例为 3:1 时, SiC 悬浮液的粘度比添加单一 PESA 时的粘度有显著的降低, 且两种分散剂对 SiC 悬浮液的表现粘度的影响趋势一致。对于添加 PESA/PVP 的 SiC 悬浮液体系, 当总分散剂添加量为 0.2% 时, SiC 悬浮液的表现粘度很大, 可能是因为 SiC 颗粒表面没有饱和吸附分散剂, 高聚物的浓度较低, 易引起桥连的产生, 降低浆料的流变性。分散剂添加量为 0.4% 时, SiC 悬浮液的粘度最低, 流变性最好, 而当添加量大于 0.5% 后, 体系的粘度反而增大, 可能是由于过量的分散剂游离在悬浮液中, 发生搭桥现象而导致絮凝引起的。

2.3 pH 值的影响

SiC 浆料在酸性条件下较难分散, 而在碱性条件下, 分散剂的添加能有效改善浆料的分散性。pH 值不仅影响分散剂在陶瓷粉体表面的吸附形式, 还影响分散剂官能团的电离情况, 进而影响粉体颗粒表面的电荷密度^[16]。

图 6 表示不同 pH 值对固含量为 35vol% 的 SiC 悬浮液的粘度的影响。当 pH=7、8 时, PESA 解离不完全, 分子链呈蜷缩状态, 静电位阻作用较小, 导致体系的粘度很高^[17]。而 pH=9~11 时, 体系的粘度显著地降低, 且随着 pH 值的增大, 粘度变化不大。这可能是 pH>9 时, PESA 完全解离出 $-COO^-$, 增大了分子链间的排斥作用, 分子链呈高度伸展的构型, 形成电荷

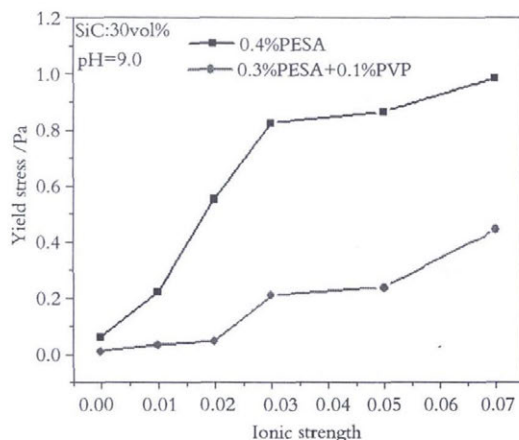


图 8 pH=9.0, 添加 NaCl 时, 离子强度对 SiC 悬浮液 Casson 屈服值的影响

Fig.8 Effect of ionic strength on the Casson yield stress of SiC suspensions at pH 9.0

密度大、较厚的位阻层。此外, 由于 PVP 不带电荷, pH 值对其在水溶液中的吸附构型和吸附层影响不大, 因此 PESA/PVP 通过静电位阻作用阻止颗粒的进一步靠近, 使悬浮液分散稳定。

2.4 固含量的影响

图 7 为剪切速率为 $55.13s^{-1}$ 时, 不同固含量对 SiC 浆料的表现粘度的影响。由图可知, 体系的粘度随着固含量增加而增大。低固含量下, 碳化硅颗粒间的距离较大, 大分子 PVP 的添加对进一步降低体系的粘度作用不明显。当固含量达到 35vol% 后, 随着固含量的增加, 体系的表现粘度急剧增大。对于添加 PESA 的固含量为 40vol% 的 SiC 体系, SiC 颗粒之间的距离小, 吸附在颗粒表面上的分子链容易较在一起从而引起絮凝, 流动性差、粘度很大, 已经超出流变仪测试的量程。与添加 PESA 的 SiC 悬浮液相比, 添加了 PESA/PVP 的体系的表现粘度增加的趋势比较缓和, 很大程度上改善了浆料的流变性, 浆料依然能较好的分散稳定。从图中可看出, PESA/PVP 稳定的 40vol% 的 SiC 悬浮液的表现粘度小于单一 PESA 稳定的 38vol% 的 SiC 悬浮液。这主要是因为高固含量时, 添加大分子 PVP 可以在颗粒表面形成更厚的位阻层, 阻止颗粒靠近, 达到分散悬浮液的效果。

2.5 离子强度的影响

陶瓷浆料中电解质的存在, 不仅会影响分散剂的功能基团的解离, 分散剂在颗粒表面的吸附构型, 还

会屏蔽颗粒表面带的电荷,压缩扩散层,削弱颗粒间的静电排斥力,颗粒极易发生团聚现象,降低体系的稳定性[18-19]。

如图 8 所示,随着 NaCl 离子强度的增加,SiC 悬浮液的屈服应力增大,粘度也增大。但在相同离子强度下,添加复合分散剂 PESA/PVP 的 SiC 悬浮液具有较强的抗电解质性能,该体系的屈服应力均比添加 PESA 时的体系屈服应力小,且屈服应力增大的趋势较为平缓。当 NaCl 离子浓度为 0.02mol/L 时,添加 PESA/PVP 的 SiC 悬浮液的屈服应力仅为 0.047Pa,而添加单一分散剂 PESA 的体系的屈服应力为 0.552 Pa,且该值远大于 NaCl 离子浓度为 0.03mol/L 时添加 PESA/PVP 的体系的屈服应力值。这主要是因为添加复合分散剂的 SiC 浆料中,NaCl 的加入使得 PESA 解离程度变小,颗粒表面的部分电荷被中和,导致 Zeta 电位降低,颗粒间的静电排斥力减弱^[20],但由于 PVP 是非离子型聚合物,在溶液中不电离,NaCl 的引入对 PVP 吸附在颗粒表面形成的位阻层影响较小,此时主要通过 PVP 的位阻作用来稳定悬浮液。所以,添加 PESA/PVP 作为分散剂的悬浮液的抗电解质性明显优于单一 PESA 作为分散剂的悬浮液。

3 结 论

在碱性条件下,复合分散剂 PESA/PVP 能有效地提高 SiC 悬浮液的分散稳定性,分散效果优于添加单一分散剂 PESA 时的效果。当复合分散剂总添加量为 0.4%,PESA:PVP=3:1 时,SiC 悬浮液的粘度最低,分散稳定。同时由于非离子型 PVP 受电解质的影响较小,以 PESA/PVP 作为分散剂的 SiC 悬浮液具有很好的抗电解质性能。

参 考 文 献

- 1 肖春霞.陶瓷粉体复合分散悬浮系统稳定性的研究.南京:南京工业大学,2011
- 2 LEWIS J A. Colloidal processing of ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(10): 2341~2359
- 3 JANNET M A, OMATETE O O, WALLS C A, et al. Development of low-toxicity gel-casting systems. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(3): 581~91
- 4 PPRABHAKARAN K, PAVITHRAN C. Gelcasting of alumina using urea-formaldehyde. Ceramics International, 2000, 26: 67~71
- 5 李登好,郭露村.吸附途径对 α -Al₂O₃-H₂O-PAA 悬浮液流变性的影响.无机材料学报,2004, 32(1):80~84
- 6 WISNIEWSKA M. Influences of polyacrylic acid adsorption and temperature on the alumina suspension stability. Powder Technology, 2010, 198(2): 258~266
- 7 SCHILLING C H, LI C, TOMASIK P, et al. The rheology of alumina suspensions: influence of polysaccharides. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22(6): 923~931
- 8 SCHILLING C H, GARCIA V J, SMITH R M, et al. Ultrasonic and mechanical behavior of green and partially sintered alumina: Effects of slurry consolidation chemistry. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(10): 2629~2639
- 9 SCHILLING C H, TOMASIK P, LI C, et al. Protein plasticizers for aqueous suspensions of micrometric- and nanometric-alumina powder. Materials Science and Engineering A, 2002, 336(1-2): 219~224
- 10 HIDBER P C, GRAULE T J, GAUCKLER L J. Competitive adsorption of citric acid and poly(vinyl alcohol) onto alumina and its influence on the binder migration during drying. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(7): 1775~1780
- 11 WANG X L, GUO L C. Effect of sucrose on rheological properties of aqueous zirconia suspensions with polyacrylate. Powder Technology, 2008, 186(2): 107~112
- 12 吕明静,肖春霞,郭露村.复合分散剂稳定的氧化铝悬浮液抗电解质特性的研究.陶瓷学报,2010, 31(1): 91~95
- 13 于晓琳,肖春霞,郭露村.D-山梨醇对聚丙烯酸-水基氧化铝悬浮液流变性能的影响.无机材料学报,2001, 26(5): 545~549
- 14 肖春霞,陈涵,樊繁等.六偏磷酸钠对 PESA-SiC-H₂O 悬浮液流变性的影响.南京工业大学学报,2011, 33(4): 38~42
- 15 XIAO C X, CHEN H, YU X L, et al. Dispersion of aqueous alumina suspensions with biodegradable polymers. J. Am. Ceram. Soc., 2011, 94(10): 3276~3281
- 16 LEONG Y K, SCALES P J, HEALY T W. Interparticle forces arising from adsorbed polyelectrolytes in colloidal suspensions. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 1995, 95: 43~52
- 17 XIAO C X, NI Q, CHEN H, et al. Effect of polyvinylpyrrolidone on rheology of aqueous SiC suspensions dispersed with poly(aspartic acid). Colloids Surf. A: 81(3): 581~91

- Physicochem. Eng. Aspects, 2012, 399: 108~111
- 18 LUNDIN M, MACAKOVA L, DEDINAITE A, et al. Interactions between chitosan and SDS at a low-charged silica substrate compared to interactions in the bulk: The Effect of ionic strength. *Langmuir*, 2008, 24(8): 3814~3827
- 19 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987: 242~251
- 20 CESARANO J, AKSAY I A. Processing of highly concentrated aqueous alumina suspension stabilized with polyelectrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71(12): 1062~1067

Effect of Polyvinylpyrrolidone on Rheology of Aqueous SiC Suspensions with Polyepoxysuccinic Acid

PAN Liji YE Fei GUO Lucun

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

Abstract

Effect of polyvinylpyrrolidone on rheology of aqueous SiC suspensions stabilized with polyepoxysuccinic acid was investigated. The results showed that low dosage of binary dispersant was able to enhance the dispersion of SiC suspension at pH 9.0. When the total amount of dispersant was 0.4wt% and the ratio of PESA to PVP was 3:1, the slurry obtained the lowest viscosity. With 40vol% solid loadings, SiC suspensions with PESA were completely flocculated, while those with the co-addition of PESA and PVP were well dispersed. In addition, adding PESA/PVP as a binary dispersant was able to significantly increase the anti-electrolyte property of SiC suspension.

Key words polyvinylpyrrolidone; polyepoxysuccinic; SiC suspensions; rheology