

双官能团超分散剂的制备及性能研究

刘 银, 吴 燕, 张 铮, 刘禹杨
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用溶液聚合法, 以水为溶剂、丙烯酸和烯丙醇为功能单体、 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 氧化还原体系为引发剂, 合成了一种双官能团的超分散剂. 主要探讨了不同单体配比对超分散剂分散性能的影响. 研究表明, 具有双官能团的超分散剂的分散性能优于常规聚丙烯酸钠分散剂, 其中烯丙醇质量分数为 55% 时的分散性能最优.

关键词: 超分散剂; 丙烯酸; 烯丙醇; 分散性能

中图分类号: TQ423 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)02-0027-03

Preparation and Performance Study of Bifunctional Hyperdispersants

LIU Yin, WU Yan, ZHANG Zheng, LIU Yuyang

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Using solution polymerization, a bifunctional hyperdispersant was developed with water as solvent, acrylic acid and allyl alcohol as functional monomers, and $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ redox system as initiator; and the effects of different monomer ratios on the dispersion of the hyperdispersant was also discussed. Results indicated that the scattering performance of the bifunctional hyperdispersant is better than that of the conventional polyacrylic acid sodium dispersant, and when allyl alcohol mass fraction was 55%, the dispersion is the best.

Key words: hyperdispersants; acrylic acid; allyl alcohol; dispersibility

分散剂在工业生产上广泛应用于印染、纺织、造纸等行业^[1], 主要有阴离子型、阳离子型、非离子型、两性型和高分子型, 其中阴离子型分散剂应用最为广泛.

丙烯酸类分散剂作为阴离子型分散剂的代表, 它的环保性使它广泛地应用于各种领域, 如作为料浆分散剂应用于造纸行业中、在纺织印染行业中作为颜料的分散剂、作为石油黏土分散剂应用于石油开采中等^[2-3].

由于传统分散剂在分子结构上存在亲水基团易解吸而导致粒子重新絮凝以及亲油基团不能起到空间稳定作用的局限性^[4-5], 因此科学工作者转向新型分散剂的研究. 新型分散剂主要有以下几种发展趋势: 增稠类分散剂由天然型向合成型发展; 分散剂向高表面活性发展; 在分散剂的选用上正在由单一向复合型发展, 在使用方法上由单步法向多步法发展.

近几年, 超分散剂的制备已发展成为一种趋势. 超分散剂在分子结构上分为锚固基团和溶剂化链. 锚固基团取代了传统分散剂的亲水基团, 通过离子键、共价键等形式紧紧地吸附于颗粒表面, 难以脱附; 溶剂化链取代了传统分散剂的亲油基团, 它拥有足够的链长对分散体系起到空间稳定的作用, 使颗粒稳定分散. 同时, 传统分散剂在固体颗粒表面的吸附形态主要有卧形、环形和尾形, 大大降低了溶剂化链的利用率, 而超分散剂主要是尾形吸附, 能够充分利用溶剂化链^[2-3, 6-7].

最早研究开发超分散剂是为了解决颜料粒子在有机溶剂中的分散问题, 目前已广泛应用于非水性涂料和油墨中, 并逐步扩展至填充塑料、陶瓷浆料、磁记录材料以及导电聚合物等领域^[8-10].

本文采用丙烯酸和烯丙醇两种单体合成双官能团超分散剂, 探讨不同单体配比的合成产物的分散性

能,并与传统聚丙烯酸钠分散剂进行比较。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

丙烯酸、烯丙醇、异丙醇、亚硫酸氢钠、过硫酸钾、氢氧化钠、碳酸钙,分析纯。

毛细管黏度计,内径 0.5 ~ 0.6 mm; 722 s 型分光光度计; NDJ-9SN 型数字黏度计。

1.2 合成方法

在装有搅拌器、滴液漏斗和温度计的 250 mL 三口烧瓶中,加入一定量的链转移剂和水,搅拌完全溶解后,将体系加热至 70 ~ 80 °C,开始分别滴加丙烯酸、烯丙醇等反应单体及 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 的引发剂水溶液,2 ~ 4 h 滴加完毕,继续保温反应 3 ~ 6 h,然后降温冷却至 40 °C,用氢氧化钠水溶液中和至 pH 为 7 ~ 8,得到淡黄色黏稠状透明溶液,即为双官能团超分散剂。

1.3 性能测试

1.3.1 黏均相对分子质量

以 0.1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,在 (30 ± 1) °C 下用毛细管黏度计测定纯溶剂的流出时间 t_0 。配制质量分数为 1% 的聚合物溶液,测定聚合物溶液的流出时间 t ,可由式(1)计算出聚合物的特性黏度 η ^[11],可由式(2)计算出聚合物的黏均相对分子质量 M 。

$$\eta = \frac{\sqrt{2[(t-t_0)/t_0 - \ln(t/t_0)]}}{\rho} \quad (1)$$

$$M = \sqrt[0.56]{\eta/0.178} \quad (2)$$

式中 ρ 为聚合物溶液质量浓度, g/mL。

1.3.2 分散性能测试

分散率:将 0.2 g 双官能团超分散剂(纯物质)溶解于 20 mL 水中,在此溶液中加入 5 g 碳酸钙粉末,倒入比色管中,摇匀,静置,开始记录悬浮液的沉降位置,前 20 min 每 1 min 记录一次,20 ~ 60 min 每 5 min 记录一次,60 ~ 120 min 每 10 min 记录一次,最后记录 24 h 后的沉降位置,并用式(3)计算分散率^[12]。

$$F = \frac{H-h}{H} \times 100\% \quad (3)$$

式中: F 为分散率; H 为悬浮液总体高度; h 为悬浮液碳酸钙粉末沉降的高度。

吸光度:沉降 24 h 后,取出上清液,利用 722 s 分光光度计测出各样品在 410 nm 以及 610 nm 的吸光度。

黏度:配制质量分数为 60% 的碳酸钙粉末料浆,

分散剂用量为粉体质量的 0.3%,采用 NDJ-79 数字式黏度仪,测定各组及空白料浆的黏度。

2 结果与讨论

2.1 黏均相对分子质量

丙烯酸、烯丙醇两种单体的不同配比对聚合物的黏均相对分子质量的影响如图 1 所示。

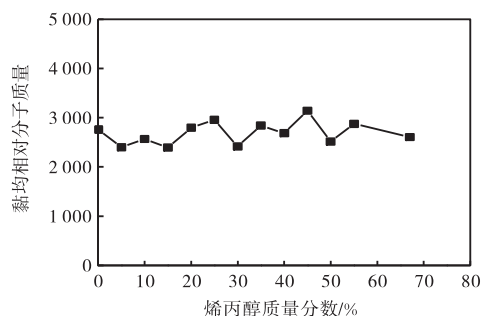


图 1 不同烯丙醇质量分数对黏均相对分子质量的影响
Fig.1 Effect of different allyl alcohol content on stick all relative molecular mass

从图 1 中可以看出,随着烯丙醇单体比例的增加,双官能团超分散剂的黏均相对分子质量变化不大,基本都在 2 400 ~ 3 000 之间波动,维持在中等相对分子质量水平,即烯丙醇单体的引入对聚合物的分子质量影响不大。对于超分散剂并不是分子链越长分散体系越稳定,即并非分子质量越大分散性越好,而是需要一个适中的相对分子质量来维持分散体系的稳定。这是因为当分子质量过大时,一个长链可能吸附多个料浆颗粒,同时一个料浆颗粒表面吸附着多个长链,进而形成网状结构,出现絮凝团聚,最终沉降下来;当分子质量低时,分散剂未能完全包覆于颗粒表面,难以形成稳定的双电层结构,致使很多颗粒絮凝沉降。因此需选取分子质量适中的超分散剂。实验合成的双官能团超分散剂的相对分子质量均处在中等水平,符合要求。

2.2 分散性能

2.2.1 分散率

分散率法是评价分散剂分散性能的最简单也是最直观的方法。通过观察分散质在不同时间段的沉降位置来评价分散剂分散性能的优劣。

丙烯酸和烯丙醇两种单体的不同配比合成的双官能团超分散剂的分散性能如图 2 所示。该图显示的是分散率随时间的变化情况,分散率的数值越大分散效果越好。

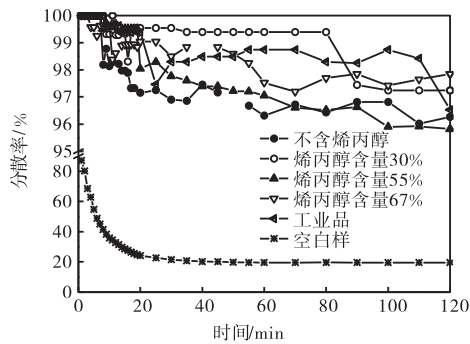


图2 不同时间对分散率的影响

Fig.2 Effect of different times on scattered rate

由图2中数据可以看出,空白样(不加分散剂)的分散率在0~20 min内急剧下降,40 min后逐渐趋于平衡;加入烯丙醇质量分数为0、30%、55%、67%的分散剂和常规聚丙烯酸钠(工业品)分散率都在95%以上且相差不大.在碳酸钙粉体中加入分散剂后,由于双电子结构和空间效应使得粉体分散于溶液中,不至于快速絮凝沉降,而空白溶液中的粉体由于没有加入分散剂而迅速絮凝成团沉降到底部.

24 h后各试样的分散率见表1.

表1 24 h后各样品的分散率

Tab.1 Scattered rate of samples with 24 h

样品	分散率/%	样品	分散率/%
空白样	18.39	含55%烯丙醇	92.33
不含烯丙醇	88.20	含67%烯丙醇	78.02
含30%烯丙醇	84.83	工业品	80.65

从表1中可以看出空白液的分散率最低,这是因为空白液未加分散剂,在24 h内已基本沉淀完全,不具有分散效果.对比其他加入分散剂的试样可知,分散剂在24 h后依然有分散作用,其中实验室合成的单官能团聚丙烯酸钠的分散率比工业品(常规聚丙烯酸钠)高7.55%,而烯丙醇质量分数为55%的双官能团超分散剂的分散率高达92.33%,比常规聚丙烯酸钠分散剂高出11.68%,比合成的聚丙烯酸钠分散剂高4.13%,效果显著.这是由于烯丙醇的引入,使得分子链上的羟基与颗粒之间形成氢键而牢牢地吸附在颗粒表面,使得颗粒不易沉降,同时锚固基团由传统单一的羧基转变为羧基和羟基的混合体,进而提高了超分散剂的分散性能.

2.2.2 吸光度

吸光度的大小与单位体积中粒子数成正比,可以反映溶液的浑浊程度,吸光度越大,溶液越浑浊,溶液中悬浮的粉体越多,分散性越好,因此可以用吸光度的大小来表征颗粒在水性体系中的分散稳定性,碳

酸钙料浆沉降24 h后上清液的吸光度见表2.从表中吸光度数据可以看出,实验室合成的单官能团聚丙烯酸钠的碳酸钙料浆上清液在410 nm和610 nm处的吸光度比工业品(常规聚丙烯酸钠)高,而烯丙醇质量分数为55%的双官能团超分散剂的碳酸钙料浆上清液在410 nm和610 nm处的吸光度均最大,分别为2.041和2.127,说明该试样的上清液中存在更多的碳酸钙粉体,其分散效果更好.

表2 24 h后各样品上清液的吸光度

Tab.2 Absorbance of supernatant in samples with 24 h

样品	A_{410}	A_{610}
空白样	0.074	0.072
不含烯丙醇	2.024	2.077
含30%烯丙醇	1.940	1.830
含55%烯丙醇	2.041	2.127
含67%烯丙醇	1.835	1.516
工业品	1.243	0.827

2.2.3 碳酸钙料浆黏度

丙烯酸、烯丙醇单体不同配比合成的分散剂的黏度对分散性能的影响见表3.

表3 烯丙醇质量分数对黏度的影响

Tab.3 Effect of allyl alcohol content on viscosity

样品	黏度/(Pa·s)	分散能力
空白样	1.697	差
不含烯丙醇	0.220	较好
含30%烯丙醇	0.216	较好
含55%烯丙醇	0.191	好
含67%烯丙醇	0.201	较好
工业品	0.238	较好

由表3中数据的变化可看出,添加分散剂之后的碳酸钙料浆的黏度明显下降,这是由于加入分散剂后在颗粒周围形成双电层结构,使得带同种电荷的颗粒相互靠近时产生排斥,形成静电斥力,使颗粒之间保持一定的距离,防止颗粒絮凝沉淀,黏度降低,从而达到分散的效果.其中实验室合成的聚丙烯酸钠的碳酸钙料浆黏度比工业品(常规聚丙烯酸钠)低,而加入烯丙醇质量分数为55%的双官能团超分散剂的碳酸钙料浆黏度最小,为0.191 Pa·s,空白液的碳酸钙料浆黏度最大,为1.697 Pa·s.

3 结 语

采用溶液聚合法,通过引入单体烯丙醇来改变原有锚固基团的种类,制得了一种双官能团超分散剂.

(下转第38页)