

纳米氢氧化铝的分散与水悬浮液流变研究

梁磊 郭奋* 曹亚鹏

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 碳分制备的纳米氢氧化铝(ATH)吸水质量高达200 g,质量分数12.9 %的水悬浮液是黏度极高的时变性非牛顿流体。应用激光粒度仪和一种流变方法筛选了分散剂,研究了添加分散剂前后水悬浮液的流变性质,结果表明小分子试剂对ATH水悬浮液流变没有显著作用,而聚电解质等对纳米ATH有良好的分散和稀化作用。添加优化分散剂后的上述悬浮液黏度降低3个数量级以上,成为牛顿流体,黏度与改进的Einstein公式计算结果吻合,对上述现象进行了分析,并获得质量分数高达60 %的高浓度水悬浮液。添加分散剂极大改善了纳米ATH悬浮液的后加工/处理状态,并节省了设备和能源投入。流变方法筛选、定量分散剂快速简易。

关键词: 纳米ATH; 分散剂; 流变; 悬浮液

中图分类号: TQ314.255; TB126

在分散介质中,纳米粒子发挥其独特纳米效应必须达到纳米尺度的分散,由于此时纳米粒子的巨大表面积、表面原子比例增加等原因,纳米粒子在分散介质中容易发生团聚;而溶剂化、颗粒间距减小等原因会导致悬浮液的黏度急剧增大^[1-2],给加工应用带来困难,纳米粒子的高分散与高黏度是不可避免的矛盾。获得低黏度、高固相含量的悬浮体^[3],必然要通过粒子表面改性或使用分散剂改变粒子与介质界面的作用,改变粒子与粒子间作用来实现分散稳定和流变调节。

对粒子分散研究的方法/仪器有透射电镜TEM、沉降体积分数、Zeta电位、激光粒度仪、流变仪^[4]等,其中TEM、激光粒度仪可以直接表达分散效果,而流变的实验方法在涂料^[1,5]、注模凝胶^[3,6]和聚合物加工^[7]等过程中已实际应用,近期还为ATH胶结动力学研究^[8]所采用。悬浮液流变可以通过某些分散剂实现,但分散剂不一定都改变流变。

某些分散剂不仅影响悬浮液中的粒子分散/团聚,也常导致流变的变化。悬浮液流变也对粒子分散/团聚过程产生影响,通过流变研究粒子团聚生长也是控制分散团聚研究的重要方法。纳米ATH是

重要的工业产品^[9],纳米ATH的团聚以及它的悬浮液的流变性质贯穿其反应制备、改性及应用的整个过程,相关研究很有意义。

采用激光粒度仪和一种流变方法研究了多种分散剂的效果,研究了添加分散剂前后的流变状况并分析了原因。分散剂的使用可以大幅度降低纳米ATH后加工性和改性等过程的设备投入及能耗。

1 仪器及药品

1.1 仪器

BROOKFIELD 可编程流变仪 DV-3+, 转速0.01~0.99 r/min 时精度0.01 r/min, 转速1.0~250 r/min 时精度0.1 r/min, 使用支腿, 剪切速率($\dot{\gamma}$)0~0.5 s⁻¹时使用1#转子, 剪切速率0.5~50 s⁻¹时使用4#转子, 样品用Griffin烧杯盛装, 内径8.25 cm。计算机与Rheocalc 3.2软件自动采集流变数据。GFJ-0.4高速分散机, 上海现代环境工程技术研究所, 0~8000 r/min。

1.2 药品

阴离子聚电解质、阳离子聚电解质等表面活性剂为商业产品, 磷酸盐等固体药品为分析纯。固体药品实验中配置成溶液使用, 十二烷基苯磺酸钠, 六偏磷酸钠, Na₃PO₄以及阳离子表面活性剂的浓度分别是6.5%, 20%, 14%和7.3%。

2 实验与讨论

2.1 纳米ATH水悬浮液性质

按文献[10]的方法制备ATH, 得到的ATH颗

收稿日期: 2005-11-01

基金项目: 国家“863”计划(2002AA302605)

第一作者: 男, 1973年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

粒为规则板状,单个粒度 $200\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ (长度 \times 厚度)。ATH 粉体与水混合得到 ATH 水悬浮液,悬浮液质量分数 12.9% ,流变测试前高速分散 60 s 。由图 1 和 2 的流变曲线可见,剪切速率在 $0.01 \sim 0.1$

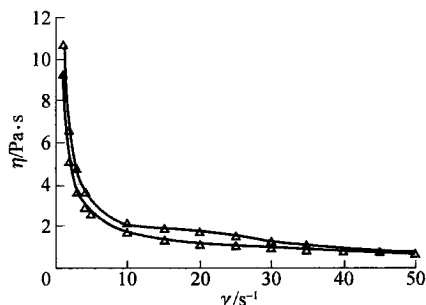


图 1 剪切速率 $1 \sim 50\text{ s}^{-1}$ 时的流变曲线

Fig. 1 UPDOWN flow curve at high shear rates from

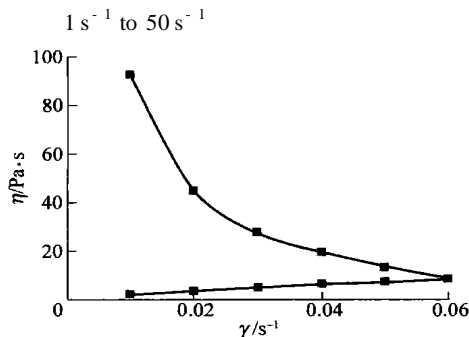


图 2 剪切速率 $0.01 \sim 0.06\text{ s}^{-1}$ 时的流变曲线

Fig. 2 UPDOWN flow curve at low shear rates

s^{-1} 时,悬浮液为膨胀性流体;剪切速率在 $1 \sim 50\text{ s}^{-1}$ 时,为假塑性流体;流体表现出时变性,在低速/高速剪切下分别表现出震凝性与触变性,与文献^[10]相比黏度增大。悬浮液超高的黏度一般认为来自粒子形成的网络结构^[11-12]、似絮凝结构^[13]或颗粒簇^[6],与 ATH 有类似表面特征的粉体有白炭黑^[14]以及 Al_2O_3 ^[11],其过高黏度本质都是粒子表面富含的羟基发生联结或羟基化联结。管道流体和泵送的剪切速率是 $1 \sim 1 \times 10^3\text{ s}^{-1}$,此时 ATH 悬浮液黏度范围约在 $10692 \sim 760\text{ mPa} \cdot \text{s}$,相比水和甘油黏度分别是 $1\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $1500\text{ mPa} \cdot \text{s}$,可见悬浮液黏度是非常高的,尤其是低剪切黏度。ATH 反应制备和加工应用过程都要求良好的混合,流体黏度高是很不利的因素,极大限制了反应浓度和添加浓度,需要对其流变特征进行调节。因此纳米 ATH 分散剂选择与悬浮液流变研究对于其反应制备、改性及应用的整个过程有切实意义。

2.2 分散剂筛选

采用激光粒度仪和一种流变方法,对 15 种表面活性剂及电解质进行了 ATH 的分散和流变研究。

2.2.1 激光粒度仪法 激光粒度仪是研究粒子粒度的准确可靠手段,也就可以研究粒子的分散与团聚、评价分散剂。首先测试样品得到空白粒度,然后滴加试剂测试样品,取最小粒度与空白粒度之比列于表 1,测试样品质量浓度 2 g/L 。表 1 结果表明阴离子聚电解质分散剂、阴离子润湿剂及阳离子表面活性剂对 ATH 有分散作用,而 OP 类润湿剂以及六偏磷酸钠导致团聚,OP 类润湿剂与阴离子分散剂没有协同作用。表面活性剂引起分散的机理有电位、空间位阻等^[3,5,15],其中阴离子分散剂、阴离子润湿剂可以在固体表面吸附提高电荷排斥力,聚电解质亲水链段伸入水中还能提供空间位阻。由于测试时采用超声分散,所以分散的 ATH 粒子为阳离子表面活性剂包裹,因表面疏水而稳定存在,在实际应用中不一定有分散效果。OP 类润湿剂不能提供电能障,由于降低了界面张力,可能破坏了原有的溶剂化水层强度,导致粒子团聚。六偏磷酸钠在水中电解,电离的反离子导致 Zeta 电位下降,压缩双电层厚度,导致粒子团聚。

表 1 激光粒度仪测试结果

Tab. 1 Results obtained from the laser particle analyzer

试剂	粒度比 $^*/\%$
十二烷基苯磺酸钠	30.25
阴离子聚电解质 4	25.17
阴离子聚电解质 2	25.42
阴离子聚电解质 1	21.58
阳离子表面活性剂	27.58
分散剂 8	31.25
六偏磷酸钠	210.33
OP 类润湿剂	189.92
OP 润湿剂 + 聚电解质 2	22.75

* 指最小粒度与空白粒度之比

悬浮液宏观流变现象反映了微观粒子与粒子、粒子与介质的作用,分散剂在解决粒子分散的时候改变了粒子与粒子、粒子与介质的作用,从而可能改变悬浮液流动性质,尤其对于粒子与粒子作用主导黏度的体系,聚合物类分散剂降粘是有效的手段,因此流变也常被用来研究和评价分散剂。

2.2.2 流变方法 取一表面皿,称取 5 g 左右 ATH 粉体,加水至粉体刚刚润湿形成团,此时消耗的水换

算为每 100 g ATH 吸收多少水,就是粉体的吸水质量;在粉体团上滴加试剂并研磨,粉体团会稀化变成液体,当超过试剂最佳用量后,液体黏度又上升,这样就可以确定最佳用量。

测试纳米 ATH 吸水质量达到 200 g,换算后粉团的 ATH 质量分数为 33.3%,也就是 ATH 悬浮液的质量分数极限为 33.3%,继续添加水,在质量分数达到 13.5%时,在试管中倾倒样品发生变形,达到 10.3%左右时,倾倒样品发生流动,综合图 1 和 2 的流变曲线,认为满足实际应用的纳米 ATH 悬浮液质量分数不宜超过 13.5%,这个范围是很小的,一方面导致制备和改性纳米 ATH 的效率很低,另一方面增加了应用纳米 ATH 的难度和能耗。通过分散剂改变流变状态是必要的,添加分散剂等试剂的部分实验结果见表 2。可见有明显降粘作用的有:多聚磷酸盐等聚电解质,其中阴离子型分散剂 2 效果好;它与阳离子表面活性剂具有协同效果(是指试剂用量减少或降粘效果改善);没有效果的有:六偏磷酸钠和 OP 类润湿剂等。与激光粒度仪法结论比较可知,有降粘作用的试剂就有分散作用,但有分散作用的不一定有降粘作用。其原因是流动必须要有自由溶剂,纳米 ATH 巨大的比表面积和表面电荷溶剂化了大量的水,同时粒子通过羟基连接,‘封闭’了更多的水,导致体系黏度急剧上升失去流动性。

表 2 流变法筛选分散剂部分实验结果
Tab.2 Some results of screening experiments for dispersants with the rheology method

序号	分散剂	质量比 [*]	现象
1	阴离子聚电解质 1	0.003	B
	阴离子聚电解质 1	0.012	B
2	阴离子聚电解质 2	0.0075	B
	阴离子聚电解质 2	0.0085	C
	阴离子聚电解质 2	0.015	C
3	阳离子活性剂	0.025	A
	阴离子聚电解质 2	0.017	C
	阴离子聚电解质 2	0.023	C+
4	六偏磷酸钠	0.015	A
5	多聚磷酸盐	0.005	B
	多聚磷酸盐	0.029	B
6	OP 类润湿剂	0.006	A

*相对于 ATH 干粉体
A—凝固; B—稀但未流动; C—流动; +—改善

实验的许多分散剂均能改变溶剂化层的厚度,但只有聚电解质能够在粒子间形成足够的空间距离,并破坏或削弱粒子间羟基吸引作用,释放出大量自由水,从而显著降低悬浮液黏度。

由表 2 可见通过添加合适的分散剂,ATH 粉体团发生流动,也就是说 ATH 悬浮液质量分数可很轻易达到 33%,当然表观流变现象还是很粗糙的,下面进行了细致的流变研究。

2.3 添加分散剂后的流变行为

水悬浮液质量分数 12.9%,分散剂是表 2 中序号 3 的阳离子表面活性剂和阴离子分散剂 2,对加分散剂后的流变行为进行了研究。随着分散剂加入,黏度显著降低,最终达到 1.55 mPa·s,悬浮液成为牛顿型流体,触变性和震凝性消失。与图 1 和 2 比较可见,添加分散剂前后黏度下降三个数量级左右。悬浮液黏度大幅度减小说明此时 ATH 粒子网络非常脆弱,破坏空间网状结构所需能量显著降低。牛顿流体说明 ATH 网络结构破坏时间非常小,此时片状 ATH 沿流场平行方向快速定向,可看做刚性棒状质点,采用忽略粒子间相互作用和速度梯度定向作用的改进 Einstein 公式

$$\eta = \eta_0 \{ 1 + (2.5 + 3 \frac{R}{R_0} + \frac{J^2}{16}) \phi \}$$

R 为水化层的厚度,一般 10~20 nm; R_0 为粒子半径; ϕ 为分散相体积分数; η_0 为连续相黏度,这里忽略分散剂对水黏度影响,取 1.005 mPa·s; $\phi = 5.76\%$; J 是长短轴之比, $J = 200 \text{ nm} / 20 \text{ nm} = 10$ 。计算得到 $\eta = 1.52 \sim 1.53 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,计算值非常接近剪切速率 50 s^{-1} 下的测定值 $1.55 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,偏离原因是:1) 质点溶剂化(悬浮液中的 ATH 为高分子聚合物包裹,水化层厚度不能准确确定,但随着粒子粒度减小,这种体积分数增长显著,对于纳米尺度粒子尤其突出)。2) 长短轴之比(ATH 长短轴长来自电镜照片,是一定数量粒子的统计值。由于测试和计算流变数据的基本接近,表明电镜统计数据具有代表性,而且分散剂对 ATH 分散效果非常接近一次粒子)。

悬浮液黏度是介质黏度、温度、质量分数、粒子大小和形状的函数,利用悬浮液黏度可以研究粒子的大小。流变方法已经用于确定高聚物分子量,但无机悬浮液体系的流变受多因素影响,尚缺乏质点大小与黏度的定量关系。在添加分散剂的状态下消除了纳米 ATH 粒子间的作用,采用改进 Einstein 公式,可以准确计算悬浮液黏度;反之,悬浮液黏度也

就可以用来研究粒子大小。

2.4 高浓度纳米 ATH 的制备

根据所获得的优化分散剂,得到 60 % 的高质量分数 ATH 水悬浮液,其黏度见图 3,在 $1 \sim 50 \text{ s}^{-1}$ 剪切速率下的黏度范围是 $5400 \sim 513 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,满足加工和处理要求。与未添加分散剂的悬浮液(图 1)相比,悬浮液浓度提高 4 倍以上,但黏度却减少了接近一半。因此,添加分散剂可大幅度节省制备和水热改性 ATH 的反应器等设备的体积,提高反应器效率,减少水热改性过程的热水等介质用量,降低过程中 ATH 悬浮液的泵送和干燥的能量消耗。

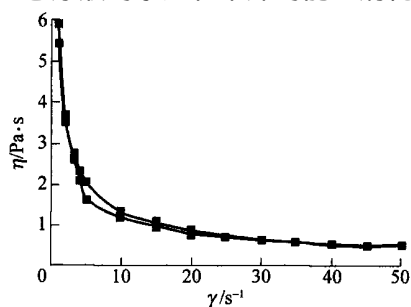


图 3 高浓度 ATH 悬浮液流变曲线

Fig. 3 UPDOWN flow curve of the concentrated ATH aqueous suspension

2.5 分散剂筛选方法比较

激光粒度仪对介质和样品有一定要求:介质清澈、不宜有酸/碱/腐蚀性等,测试样品浓度小。这样添加的分散剂中大部分用于形成临界胶束浓度,很难为实际应用的添加量做参考,这里也没有列出。采用的流变方法和流变仪则没有这些问题,可见,流变方法更贴近实际应用,与流变仪配合不仅可以筛选定量分散剂,还可以得到悬浮液流变特征。而且方法快速,测试浓度范围宽,动态测量可以模拟搅拌、存放等过程,由于不限制 pH、温度等条件,还可作为反应过程的辅助研究。

3 结论

(1) 碳分制备得到纳米 ATH 粉体,吸水质量高达 200 g,纳米 ATH 悬浮液黏度很高,悬浮液极限质量分数为 33.3 %,实际上质量分数达到 13.5 % 后很难加工处理。

(2) 实验多数分散剂都对 ATH 有分散作用,但并不都有降低黏度的作用,例如:低分子量无机盐以及阳离子等不能形成空间位阻的分散剂。

(3) 阴离子分散剂,特别是一种阴离子分散剂与

一种阳离子配伍的分散剂对纳米 ATH 有良好的分散和降粘作用。

(4) 添加上述优化分散剂后,质量分数 12.9 % 悬浮液流变性质发生很大改变,黏度降低 3 个数量级以上,成为牛顿流体,黏度与改进 Einstein 公式非常吻合。

(5) 通过添加上述优化分散剂,得到质量分数高达 60 % 且流动性良好的悬浮液,可以大幅度提高纳米 ATH 制备和改性等过程的浓度,节省设备投入并降低能耗。

(6) 流变方法可以快速筛选分散剂,是研究许多过程中粒子分散团聚的良好方法。

参 考 文 献

- [1] 贾志谦,杜振霞,陈建峰,等. 改性纳米 CaCO_3 悬浮液流变行为及填充聚酯氨基清漆性能研究[J]. 材料科学与工程,2000,18(1):100 - 102.
- [2] 王浚,高濂. 高固含量 Y-TZP 悬浮液的流变学特性[J]. 无机材料学报,1999,14(4):651 - 656.
- [3] 谭训彦,尹衍升. 氧化铝陶瓷的凝胶注模成型研究(1) 悬浮液的分散与流变性[J]. 山东大学学报:工学版,2004,34(3):1 - 4.
- [4] 王栋,林耀,顾利霞. 纳米锑掺杂二氧化锡水悬浮液性质的研究[J]. 中国粉体技术,2004(1):10 - 14.
- [5] Calbo L J. 涂料助剂大全[M]. 上海:上海科学技术文献出版社,2000.
- [6] 张立明,马天,扬金龙,等. 氧化铝悬浮液剪切流变特征的研究[J]. 无机材料学报,2004,19(5):1145 - 1150.
- [7] 邹海魁,陈建峰,王国全,等. 纳米 CaCO_3 -PVC 增塑糊体系触变性能研究[J]. 高校化学工程学报,2003,17(2):207 - 211.
- [8] Anieke M W, Tjerk A J, Lenstra, *et al.* Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 134(8): 359 - 371.
- [9] 郭奋,梁磊,王星明,等. 超重力碳分反应法合成纳米拟薄水铝石[J]. 材料科学与工艺,2001,9(3):305 - 307.
- [10] 梁磊,郭奋. 碳分纳米氢氧化铝悬浮液的流变行为与纳米粒子团聚[J]. 北京化工大学学报,2006,26(2):48 - 52.
- [11] 张业范,李楠,李友胜. $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 结合铝镁质悬浮液流变特性的研究[J]. 耐火材料,2004,38(2):94 - 96.
- [12] 韦园红,王相田,刘洪来,等. 超细 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 悬浮液的

- 流变性研究[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(5): 518 - 526.
- [13] 张战营, 孙承绪, 陈飞跃, 等. 氧化铝微粉-水浓悬浮液流变行为的研究[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(1): 90 - 93.
- [14] 梁磊, 朱元斌, 郭奋, 等. 水性树脂的消光规律与配方分析[J]. 化学建材, 2006, 22(1): 9 - 11.
- [15] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

Dispersion and rheology studies for the nano alumina trihydroxide aqueous suspension

LIANG Lei GUO Fen CAO Ya-peng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Alumina trihydroxide (ATH) particles size from the carbonation precipitation is in the nano-range and its water demand reaches 200 g and its aqueous suspension with 12.9 % mass fraction is a very sticky time-dependent Non-Newtonian fluid. The laser particle analyzer and a rheology method are used to select dispersants for the suspension. The rheologies of the suspension with/without dispersant are investigated and the result show that polyelectrolyte change viscosity a lot, while the reagents of the low molecular weight have little effect. Added with optimum dispersants, the suspension turns into the Newtonian fluid and its viscosity decreases more than three orders of magnitude and can be calculated with modified Einstein formulation. The mentioned phenomena are discussed and a concentrated aqueous suspension with 60 % mass fraction is obtained. The dispersant improves the suspension rheology so much that the ATH and its derivatives' equipment investment and energy cost reduce greatly during its production and application processes. The rheology method can be used to select the dispersant and to research the agglomeration quickly and accurately.

Key words: nano alumina trihydroxide; dispersant; rheology; suspension

在线投稿启事

今年 4 月以来, 本刊已通过“远程稿件处理系统”对来稿全部实行在线处理, 不仅方便了作者投稿及专家审稿、缩短了稿件处理周期, 也为编辑部稿件自动管理、即时发布预印本提供了运作平台, 极大地提升了本刊办刊现代化水平。目前, 本刊已不再接受电子邮件投稿或邮寄投稿(包括软盘稿), 所有来稿均请采用在线投稿方式, 其具体投稿步骤如下:

投稿作者请先登陆本刊网站(www.journal.buct.edu.cn/tech), 进入《北京化工大学学报(自然科学版)》主页, 查看本刊对来稿的要求; 然后点击“作者在线投稿”栏目, 提供作者信息, 进行注册; 接着按照页面提示, 分别提交稿件各相关信息, 逐步完成投稿步骤; 最后, 对提交的稿件进行确认, 完成最终投稿。编辑部在收到稿件后, 将通过电子邮件向通讯作者发送通知, 告知稿件处理状态。同时, 作者也可主动进入“作者在线查稿”页面, 及时了解稿件的相关处理流程。

欢迎校内外读者登陆我刊网站, 欢迎作者使用我刊远程投稿系统投稿。

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部