

# 聚环氧琥珀酸对纳米碳酸钙粒子的分散作用

宋春华 魏 刚 熊蓉春\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用自然沉降法和吸光光度法,研究了聚环氧琥珀酸(PESA)等高分子物质对粒径为 60 nm 的碳酸钙粉体在水溶液中的分散行为,然后对它们进行复配,并对复配配方的分散性和稳定性进行了研究。研究结果表明 PESA 对纳米碳酸钙的分散性最好,其次为聚丙烯酸钠、丙烯酸-丙烯酸酯-膦酸-磺酸盐四元共聚物、丙烯酸-丙烯酸酯-磺酸盐和丙烯酸-2-甲基-丙烯酰胺基丙磺酸类共聚物。对 PESA 与其他几种分散剂进行复配,其中加入与碳酸钙的质量比为 1.8% 的 PESA、0.7% 的六偏磷酸钠和 0.1% 的十二烷基硫酸钠 3 元复配的分散性能和稳定性最佳。

**关键词:** 聚环氧琥珀酸; 纳米碳酸钙; 分散性; 分散剂

**中图分类号:** TQ314.255

## 引 言

纳米碳酸钙是一种重要的无机填料,在加工过程中一般首先把碳酸钙配成水悬浮液,分散剂使碳酸钙分散均匀,提高了悬浮液的流动性,再加入到主要体系中搅拌,或者把碳酸钙直接加入含有分散剂的体系中直接搅拌,这样都会使碳酸钙均匀地分散在机体里。造纸、油漆、油墨、涂料、日用化工等行业的加工过程中都会遇到这类情况。纳米碳酸钙具有粒径较小,比表面积大,比表面能高,具有纳米颗粒所特有的小尺寸效应和表面效应,在应用中对产品有增容、降低成本和增强等作用,但纳米碳酸钙在应用过程中易发生团聚,形成普通的碳酸钙,失去纳米碳酸钙所具有的特殊功能。因此,在实际应用中,需要加入某些分散剂来改善碳酸钙表面的性质,降低粒子的表面能,提高与分散介质的亲和力,增加它的分散性能。加入分散剂是提高产品的质量和性能的一种很好的技术手段。

具有无磷、非氮结构的聚环氧琥珀酸(PESA)是一种绿色水溶性聚合物,不会引起水体富营养化,生物降解性好,对钙、镁、铁等离子有较强的螯合力<sup>[1]</sup>,已成为国际水处理剂研究的热点。PESA 最

先是由美国的 BetzDearbon 公司于 1990 年开发的<sup>[2]</sup>,此后日本及欧美的发达国家相继对聚环氧琥珀酸及其衍生物进行了一系列研究。在我国,熊蓉春教授及其学生首先开发了聚环氧琥珀酸对 PESA 的阻垢<sup>[3]</sup>、缓蚀<sup>[4]</sup>、可生物降解性<sup>[5]</sup>等,但关于 PESA 对固体粒子的分散性能,目前尚未见报道。

本文以粒径为 60 nm 的碳酸钙为研究对象,研究不同的分散剂在水溶液中对分散行为的影响,进而对 PESA 进行复配,找出了性能比较好的分散剂配方。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料、仪器

纳米碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ ),工业品,粒径为 60 nm,北京鸿浩清源公司;聚环氧琥珀酸(PESA),工业品,北京化工大学;六偏磷酸钠(SHMP),分析纯,天津市化学试剂六厂;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市化学试剂公司;聚丙烯酸钠(PAAS)、水解马来酸酐(HPMA)、丙烯酸-丙烯酸酯-膦酸-磺酸盐四元共聚物(PAAPS)、丙烯酸-丙烯酸酯-磺酸盐(AAS)、丙烯酸-丙烯酸脂类共聚物(AA)、丙烯酸-2-甲基-丙烯酰胺基丙磺酸类共聚物(AA/AMPS)、马来酸-丙烯酸共聚物(MA/AA),均为工业品,北京鸿浩清源公司;分散介质均为一次蒸馏水。

721 可见分光光度计、PHSJ-4A 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司。800 型离心沉淀器,上海手术器械一厂;79-1 型磁力加热搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

收稿日期: 2007-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(2002BA313B01)

第一作者: 女,1981 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: xiongrongchunmail @263.net

## 1.2 分散性的测定

配制一定含量分散剂的水溶液 40 mL,称量 1.0 g 纳米碳酸钙粉末加入配制好的分散剂溶液里,以 700 r/min 搅拌 20 min,所得悬浮液即碳酸钙悬浮液。

观察悬浮液的沉降现象,用沉降法初步测定分散性。静置 30 min 后,用移液管移取 5 mL 上层悬浮液,用 100 mL 容量瓶稀释 20 倍,用分光光度计测其透光率。透光率的大小与单位体积中的粒子数成反比,所以,透光率大小可表征颗粒在体系中的分散性能好坏。透光率越小,分散性越好。

## 1.3 分散稳定性的测定

配制质量分数为 2.5% 的纳米碳酸钙悬浮液,用 4000 r/min 的离心机离心 20 min,测上层液的透光率,透光率越小,所加分散剂的稳定性越好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单组分分散剂对纳米碳酸钙的分散性

所用的分散剂有 PESA、PAAS、HPMA、PAAPS、AAS、AA、AA/AMPS、AA/MA。加入相对于碳酸钙质量 3% 的分散剂,配置好悬浮液静置 5 min,现象如表 1 所示。

表 1 碳酸钙水悬浮液在不同分散剂下的沉降现象  
Table 1 Sedimentation behavior of calcium carbonate aqueous suspensions in different media

分散剂	沉降现象	现象透明度
PAAS	不明显	不透明
PESA	不明显	不透明
HPMA	明显	透明
PAAPS	不明显	不透明
AA/AMPS	稍微沉降	不透明
MA/AA	明显	微浑浊
AAS	不明显	不透明
AA	明显	半透明
空白	明显	透明

由表 1 可知 HPMA 对碳酸钙不仅无分散作用,反而促进絮凝沉降;PESA、PAAS、PAAPS、AAS、AA/AMPS 这 5 种物质具有较好分散作用,而 MA/AA、AA 对碳酸钙的分散性却很差。

用吸光度法测 PESA、PAAS、PAAPS、AAS、AA/AMPS 这 5 种物质的分散性,由图 1 可知 PESA 和 PAAS 对纳米碳酸钙的分散性最好,其次为 PAAPS、AAS 和 AA/AMPS。

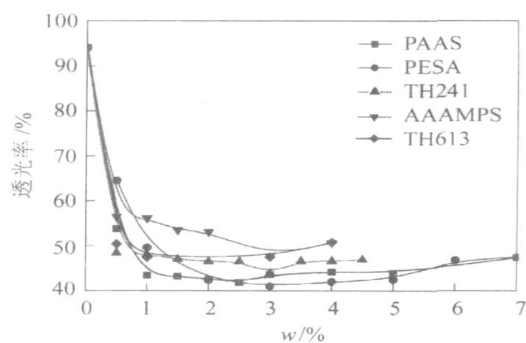


图 1 分散剂浓度对纳米  $\text{CaCO}_3$  颗粒分散的影响

Fig. 1 Effect of dispersant concentration on dispersion of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles

一般认为实现颗粒分散的基础是利用分散剂在颗粒表面的吸附,通过静电物理吸附、特性吸附等方式使颗粒带上正电荷或负电荷,使粒子体系产生双电层结构,具有一定的电位(电位)。随着分散剂的加入,电位升高,增大粒子表面的静电斥力,使粒子在热运动、布朗运动过程中难以进一步靠拢、团聚<sup>[6]</sup>;随着分散剂的过量加入,就会因离子的浓度升高使双电层的电位下降,造成粒子团聚。对于以上的分散剂,由图 1 可以看出,当加入量少时,分散性不明显,是由于高分子分散剂的一个链节上吸附较多粉体颗粒,从而引起重力沉降而聚沉;当加入量增加时,分散性大大提高,分散剂在粒子表面形成单层饱和和吸附,分散效果最好;当分散剂用量过大时,分散性反而有所降低,离子表面的过饱和吸附,使高分子长链相互缠绕而使吸附的颗粒相互聚集而沉降<sup>[7]</sup>。所以图 1 中分散性出现先上升再下降的趋势。

碳酸钙作为填料使用时,提高它的分散性能会使产品质量进一步提高。PAAS 作为分散剂已经工业化。而 PAAPS、AAS、AA/AMPS 对碳酸钙也有分散作用,但分散性能明显的不如 PAAS。PESA 作为分散剂还没有资料可寻。因此绿色化合物 PESA 作为分散剂有广阔的使用前景。

### 2.2 复合分散剂对纳米碳酸钙的分散性

PESA 与其它几种分散剂按一定比例进行复配得到以 PESA 为主二元复配配方。由表 2 可以看出前 4 种(A~D)复配配方分散性能比单组分分散剂的分散性能好,后 5 种(E~I)复配配方比单组分分散剂分散性能稍差,当  $m_{\text{PESA}} : m_{\text{SHMP}} = 1 : 1$  总含量为 1% 时分散性能最佳。

表 2 复合分散剂的组成与浓度

Table 2 Composition of different dispersant mixtures employed

编号	$m_{SHMP}$	$m_{PESA}$	$w_{分散剂}/\%$	透光率/ $\%$
A	1	1	1.0	37.5
B	1	1	2.0	38.0
C	1	3	2.0	38.0
D	1	6	3.5	38.2
E	1	1	3.0	42.3
F	1	3	4.0	41.3
G	1	6	3.5	43.3
H	1	2	1.5	42.7
I	2	3	5.0	43.3
J	0	1	3.0	41.0
K	0	1	2.5	41.9

\*指分散剂的总质量与碳酸钙的质量比

表面活性剂具有降低表面张力和增大颗粒的润湿性能,因而引入一种常见的表面活性剂,进行三元复配,做一组正交试验。此复配中取 3 个因素(A、B 和 C),每个因素各取 3 个水平。分别记为:

(A) PESA  $w_{a1} = 1.8\%$ ,  $w_{a2} = 2.5\%$ ,  $w_{a3} = 1.0\%$ ;

(B) SHMP  $w_{b1} = 0.5\%$ ,  $w_{b2} = 0.7\%$ ,  $w_{b3} = 0.2\%$ ;

(C) SDS  $w_{c1} = 0.1\%$ ,  $w_{c2} = 0.3\%$ ,  $w_{c3} = 0.5\%$ 。

可选择正交表  $L_9(3^4)$  为试验方案,结果与分析如表 3 所示。

表 3 正交试验结果与分析

Table 3 Results and analysis of orthogonal experiments

No.	A	B	C	透光率/ $\%$
1	1	1	1	37.3
2	1	2	2	36.2
3	1	3	3	37.9
4	2	1	2	37.5
5	2	2	3	37.4
6	2	3	1	37.2
7	3	1	3	36.4
8	3	2	1	35.3
9	3	3	2	39.8
$T_{1j}$	111.4	111.2	109.8	
$T_{2j}$	112.1	108.9	113.5	
$T_{3j}$	111.5	114.9	111.7	
极差	0.7	6.0	3.7	

9 次实验中以第 8 次实验结果最好,其透光率值为 35.3%,相应的水平组合(3, 2, 1)是当前的最好的搭配,通过级差分析可推断最佳水平组合为(1, 2, 1) 1.8% PESA、0.7% SHMP、0.1% SDS,但 9 次实验中不包含这个水平组合,故追加实验。实验结果其透光率 33.7%,与上面 9 组实验结果比较,可知水平组合为(1, 2, 1)分散性最好。

当体系中加入表面活性剂后,可以提高颗粒的润湿性,从而提高其在水相中的分散稳定性<sup>[8]</sup>。表面活性剂的提高润湿性和 SHMP、PESA 的双电子层静电排斥、位阻效应 3 种作用大大的提高了三元复配对碳酸钙浆料的分散性能。因此,三元复配效果优于单个的、二元复配的效果。三元复配中 PESA 占主要部分,磷的含量大大降低,为聚环氧琥珀酸系的分散剂,可称为绿色系列的分散剂。

### 2.3 纳米碳酸钙悬浮液的稳定性

表 4 可以看出,分散剂组成和配比为 1.8% PESA、0.7% SHMP、0.1% SDS 时,纳米碳酸钙的动力学稳定性最佳。三者按一定的比例复配时,表面活性剂的增润性和 PESA、SHMP 的分散稳定性提高了碳酸钙的分散稳定性。单分散剂 PESA、PESA 与其他的分散剂复配时,效果比 3 组分复配的分散剂差一些。最不稳定的是 PAAS,可能由于 PAAS 的重复单元里只含有一个羧基而 PESA 含有 2 个。羧基的螯合作用和电解质作用是分散稳定性的关键因素<sup>[9]</sup>,所以 PESA 的分散稳定性比 PAAS 好。当 PESA 与 SHMP 不同比例复配时,动力学分散稳定性相对稳定,其中稳定性最好的是 1.0% PESA 和 1.0% SHMP。可能是由于此比例复配中 SHMP 的静电稳定作用和 PESA 的位阻作用达到平衡,使分散稳定性达到最佳。

表 4 不同分散剂的分散稳定性

Table 4 Stability of different dispersants

分散剂组成及配比	$w_{分散剂}/\%$	透光率/ $\%$
$m_{SHMP} m_{PESA} = 0 1$	3.0	84.5
$m_{SHMP} m_{PAAS} = 0 1$	2.5	94.0
$m_{PESA} m_{SHMP} = 1 1$	1.0	88.1
$m_{PESA} m_{SHMP} = 1 1$	2.0	85.0
$m_{PESA} m_{SHMP} = 3 1$	2.0	89.0
$m_{PESA} m_{SHMP} = 6 1$	3.5	88.8
$m_{PESA} m_{PAAS} = 3 1$	4.0	92.0
$m_{PESA} m_{PAAS} = 6 1$	3.5	91.0
$m_{PESA} m_{AAS} = 3 2$	5.0	89.0
$m_{PESA} m_{SHMP} m_{SDS} = 1.8 0.7 0.1$	2.6	84.0

### 3 结论

(1) 针对质量分数为 2.5% 的纳米碳酸钙悬浮液, 考虑分散效果和环境问题, PESA 可以选作最佳分散剂。

(2) 二元复配配方  $m_{\text{PESA}} \quad m_{\text{SHMP}} = 1 \quad 1$ , 总用量为 1.0% 时, 分散性能和动力学稳定性较佳。

(3) 考虑到分散性、稳定性和性价比, 三元复配配方  $m_{\text{PESA}} \quad m_{\text{SHMP}} \quad m_{\text{SDS}} = 1.8 \quad 0.7 \quad 0.1$ , 总含量为 2.6% 时效果最佳。

#### 参考文献:

- [1] 熊蓉春, 董雪玲, 魏刚. 绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略[J]. 环境工程, 2000, 18(2): 22 - 25.
- [2] BROWN J M, MCDOWELL J F. Methods of controlling scale formation in aqueous systems: US, 5062962 [P]. 1991-11-05.
- [3] 熊蓉春, 魏刚, 周娣. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成[J]. 工业水处理, 1999, 19(3): 11 - 13.
- [4] 熊蓉春, 周庆, 魏刚. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的缓蚀协同效应[J]. 化工学报, 2003, 9(54): 1323 - 1325.
- [5] 魏刚, 许亚男, 熊蓉春. 阻垢剂的可生物降解性研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, 1(28): 59 - 62.
- [6] KUNIO E, AKIHIRO T, MASAYA G, et al. Adsorption characteristics of cationic surfactants on titanium dioxide with quaternary ammonium groups and their adsolubilization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 202:377 - 384.
- [7] 黄毅, 彭兵, 柴立元, 等. 聚合物分散剂对纳米  $\text{TiO}_2$  水悬浮液分散稳定性的影响[J]. 粉体纳米技术, 2006, 2: 24 - 28.
- [8] 卢毅屏, 陈志友. 表面活性剂对微细滑石的分散作用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(1): 16 - 19.
- [9] ZÜRCHER S, GRAULE T. Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly concentrated zirconia dispersions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(6): 863 - 873.

## Dispersion effect of polyepoxysuccinic acid on nano calcium carbonate

SONG ChunHua WEI Gang XIONG RongChun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The effect of different polymer dispersants and their mixtures on the dispersion behavior in aqueous suspensions of calcium carbonate particles with diameter of 60 nm has been investigated by photometric methods and free sedimentation. The results show that the dispersivity of calcium carbonate is much greater with polyepoxysuccinic acid (PESA) than with sodium polyacrylate (PAAS), PAAPS, AAS and AA/AMPS. Furthermore, the dispersivity of PESA could be further enhanced by combination with other inorganic or organic dispersants. The optimal dispersivity and stability were obtained for a composite dispersant of composition 1.8% PESA, 0.7% sodium hexametaphosphate (SHMP) and 0.1% sodium dodecyl sulfate (SDS).

**Key words:** polyepoxysuccinic acid; nano calcium carbonate; dispersivity; dispersant