

聚丙烯酸水溶液及 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 悬浮液的流变性研究*

赖 炜, 刘杏芹**

(中国科学技术大学固体化学与无机膜研究所, 合肥 230026)

摘 要: 研究了 pH、聚丙烯酸(PAA)浓度和分子量对 PAA 水溶液的粘度的影响, 发现溶液的流变行为与溶液中 PAA 高分子链的离子化程度和构型密切相关, 高分子链刚性程度的增加和链的伸展使溶液在 pH 为 7~9 时的粘度最大; 研究了在 PAA 溶液中引入陶瓷粉体后悬浮液的粘度变化, 发现当陶瓷粉体和 PAA 的量达到一定比值时悬浮液体系的粘度达到最小值, 同时发现陶瓷粉体的粒径大小与这一粘度最小值和悬浮液流变特性也有关。

关键词: 聚丙烯酸; 悬浮液; 流变行为

中图分类号: O648 **文献标识码:** A

1 前 言

在陶瓷成型工艺中, 胶态成型工艺由于具有操作简单, 易于连续、大批量生产等优点, 一直是陶瓷工作者研究的重点问题。胶态成型工艺的核心问题是得到稳定和分散的悬浮液体系, 通常是在陶瓷粒子悬浮液体系中加入适量的有机添加剂来改善悬浮液的分散行为。聚丙烯酸(Poly(acrylic acid), 简称 PAA) 是在陶瓷工艺中常用的一种聚电解质分散剂, 在碱性条件下 PAA 链上的羧基基团发生离解而带有负电荷, 这些基团可吸附在中性或弱碱性的陶瓷粉体的表面, 从而改变了粉体颗粒的带电状况而增加了粉体粒子之间的静电斥力; 由于这些长分子链本身的位阻作用, 促使粒子分散和起抗凝聚作用, 因此 PAA 的分散机理既有静电作用(electrostatic)又有位阻作用(steric), 通常把这种分散机理称为静电位阻作用(electrosteric)。目前, 对由陶瓷粉体和 PAA 组成的悬浮液体系中 PAA 在粉体表面的吸附行为以及处于吸附态(absorbed)的 PAA 所起的分散作用研究的较多, 且取得了一些进展^[1-3]。然而在实际应用中, 由于悬浮液的操作通常在碱性条件下进行, 在碱性条件下 PAA 的吸附通常是低亲和^[2](low affinity)的, 这样悬浮液中并不只是有吸附态的 PAA, 而经常会存在着自由(free)的 PAA 分子, 特别是为了得到稳定的悬浮液, 人们往往加入过量的 PAA。对这些自由 PAA 分子在悬浮液中所起的作用却研究的不甚清楚, 加之通常的研究多是以陶瓷粉体出发, 研究添加 PAA 后给悬浮液体系带来的变化。本文则尝试首先从不含陶瓷粉体的 PAA 溶液出发, 研究它在不同条件下的流变行为, 然后研究粉体的加入给整个体系的流变性所带来的变化。这可能会更好的理解自由 PAA 分子在悬浮液中所起的作用, 从而完善对悬浮液陶瓷粉体—PAA 相互作用

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: xqliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-09-05; 修回日期: 2000-09-25。

的认识。

2 实验部分

2.1 PAA 水溶液及悬浮液的制备过程

实验中聚丙烯酸 PAA 为实验室自制,分子量分别为 5×10^4 和 1×10^5 ,采用两种平均粒径分别为 1 和 5 μm 的 Al_2O_3 粉体作为模型陶瓷粉体。将 PAA 按一定的比例和水混合制备 PAA 水溶液,将 Al_2O_3 粉体、蒸馏水、PAA 按一定的比例混合制备悬浮液,将混合体系加入到球磨器中,用 NaOH 调节 pH 值,球磨 12 h 后备用。

2.2 PAA 水溶液及悬浮液的表征

用 pHS-25 型数字酸度计(上海雷磁仪器厂)测量水溶液及悬浮液的 pH 值;以 NDJ-1 型旋转粘度仪(上海天平仪器厂)测量水溶液及悬浮液的表现粘度。

3 结果与讨论

3.1 pH 对 PAA 水溶液的流变性的影响

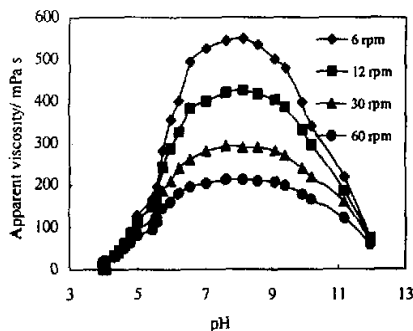
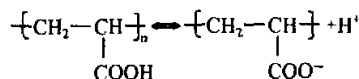


图1 PAA 溶液的粘度 - pH 变化关系
($M_r = 1 \times 10^5$, 5 g/L)

Fig. 1 Dependence of viscosity of PAA solution
on pH ($M_r = 1 \times 10^5$, 5 g/L)

图1是分子量 $M_r = 1 \times 10^5$, 5 g/L 的 PAA 溶液的粘度随 pH 的变化关系图。从图中可以看到,随着 pH 的增加, PAA 溶液的粘度先是比较明显的增加,当 pH 达到 7 时,粘度的增加变得非常缓慢,在 $\text{pH} \approx 8$ 时达到最大粘度,接着溶液的粘度缓慢减小,直到达到 9 以后溶液的粘度才明显下降。

PAA 在水中的离解反应为



PAA 随碱性的增加离解程度增加,与单酸不同的是,由于离解基团的增加,离解基团之间的排斥作用使得链上基团的进一步离解变得困难。我们可以把 PAA 溶液中的高分子链看作是通常意义上的悬浮液中的粒子, PAA 溶液的粘度与高分子链的构型和刚性程度有关。根据 Mathieson 的电势滴定^[4]和 Turro 等的荧光光谱分析^[5]对 PAA 离子化程度和构型的研究,我们知道在酸性条件下 PAA 的离解程度低,高分子链为弯曲的线圈状态而且比较柔软,所以粘度比较小;当 pH 从酸性增加到 7 时, PAA 链上的羧基基团的离解程度增加的很快,一方面使得高分子链的刚性程度快速增加,另一方面高分子链逐渐伸展,高分子链的伸展相当于增加了高分子链的纵横比,可把此时的高分子链看作是有一定纵横比的棒状粒子,这种粒子具有较大的不对称性,所以溶液的粘度逐渐增加;当 $\text{pH} > 7$ 时,离解程度已较高且离解速度变慢,同时 PAA 链已基本是伸展态,所以粘度随 pH 变化不大。在 pH 约为 8 时, PAA 溶液的粘度达到最大值后,继续增大 pH 使得溶液的粘度逐渐减小,这可能是因为在 pH 约为 8 时 PAA 的离解程度已经接近 90%,这时高分子链的刚性程度和链间距离已变化不大,但是增加 pH 可以提高 ξ 电位(如果把高分子链比作粒子),提高 ξ 电位可以增加静电斥力,因此降低了溶液的粘度。也就是说在强碱性条件下,高的离子强度

产生的静电屏蔽减弱了负电基团之间的静电斥力,使得高分子链的刚性减弱而且又开始弯曲;同时由于溶液中存在着大量的 OH^- ,高分子链间通过氢键互相连接起来并从溶液中析出,所以溶液中出现混浊而且粘度减小。

比较图 1 中的四条曲线还可以看到在不同的剪切速度下, PAA 溶液的粘度并不相同,说明在这种条件下 PAA 溶液是非牛顿流体。随着剪切速度从 6 rpm 增加到 60 rpm,在各种 pH 条件下溶液的粘度都是减小的,表现出剪切变稀 (shear thinning) 的行为;当 $\text{pH} < 6$ 时,剪切变稀行为并不明显,而 $\text{pH} > 6$ 时 PAA 溶液的剪切变稀比较明显,在 pH 为 7~9,剪切变稀的现象最为明显:在 60 rpm 剪切速度下的溶液的粘度只有 6 rpm 下的 1/3。在 $\text{pH} > 6$ 的情况下,根据上面的讨论,如果把这时的高分子链看作是有一定的纵横比的棒状粒子,这种粒子具有较大的各向异性。在低剪切力下,这种棒状粒子杂乱无章的排列在溶液中,增加了流动时的阻力,降低了整个溶液的流动性;而在高剪切力的作用下,这种棒状粒子可以沿剪切力的方向发生重定向 (reorientation),重定向减小了整个体系的能量耗散^[6],表现为溶液的粘度减小。

3.2 PAA 浓度对 PAA 水溶液流变性的影响

如图 2 是在 pH 分别为 4.5、8、11 和 11.5 时 PAA ($M_r = 1 \times 10^5$) 溶液的粘度 (60 rpm) 随 PAA 的浓度的变化关系图。在四种 pH 条件下 PAA 溶液的粘度都随着浓度的增加而增加,但变化关系并不是一样的。在 $\text{pH} = 4.5$ 和 8 时,溶液的粘度随浓度基本是线性增加的,这与稀悬浮液的粘度随固含量的变化关系是一致的。由上面的分析可知,这是由于在这两种 pH 条件下 PAA 溶液和稀悬浮液是类似的缘故;在 $\text{pH} = 11$ 和 11.5 时,这种线性关系就不太好, PAA 溶液的粘度 ~ 浓度关系呈现较为复杂的变化关系,这可能是因为在这种强碱性条件下,溶液中的 PAA 已开始存在着相互作用,这时 PAA 溶液已不能近似看作稀悬浮液。

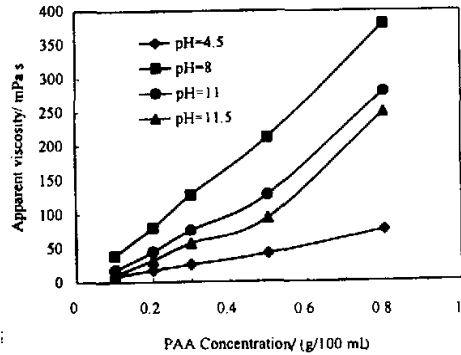


图 2 PAA 浓度对 PAA 溶液粘度的影响 ($M_r = 1 \times 10^5$)
Fig. 2 Effect of concentration on viscosity of PAA solution, $M_r = 1 \times 10^5$

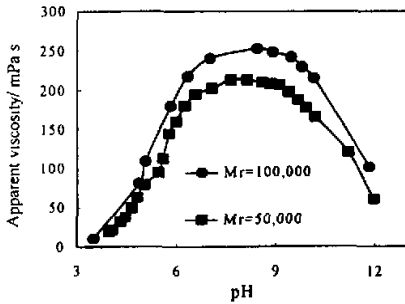


图 3 不同分子量下 5 g/L PAA 的粘度 - pH 关系

Fig. 3 Viscosity - pH relationship of PAA solution at 5 g/L under different molecular weight

3.3 PAA 分子量对 PAA 溶液流变性的影响

图 3 为浓度均为 5 g/L 而分子量分别为 5×10^4 、 1×10^5 的 PAA 溶液在 60 rpm 的剪切速度下的粘度随 pH 的变化关系。可以看到两种分子量的 PAA 溶液的粘度 ~ pH 变化关系基本是相同的,不同的是在各种 pH 条件下 PAA 分子量越大,溶液的粘度越大,这是因为分子量越大,分子量的刚性和构型变化对整个溶液的影响越大。由于实验条件限制,目前仅做了两个分子量的 PAA 的实验,有关工作正在进行之中。

3.4 PAA 对 Al_2O_3 悬浮液流变性的影响

图4是分别在1和2 g/L的PAA ($M_r = 1 \times 10^5$) 溶液中加入平均粒径为5 μm 的 Al_2O_3 粉体, 在1 g/L的PAA溶液中加入平均粒径为1 μm 的 Al_2O_3 粉体后悬浮液的粘度随 Al_2O_3 加入量的关系图 ($\text{pH} = 9$)。可以看到PAA溶液加入 Al_2O_3 粉体后, 悬浮液的粘度先是随固含量的增加而减少, 达到极小值后又缓慢上升, 到达某一特定固含量时粘度随固含量的增加而快速增大。

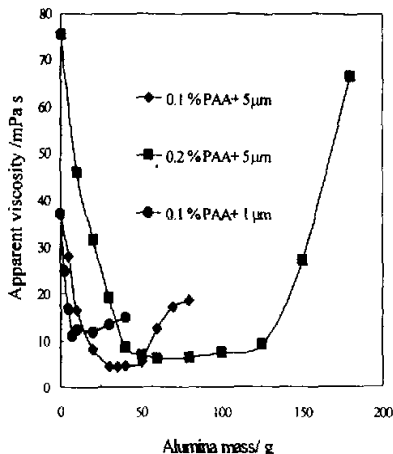


图4 PAA溶液中加入的 Al_2O_3 含量对悬浮液体系粘度的影响 ($\text{pH} = 9$)

Fig. 4 Dependence of suspension viscosity on the amount Al_2O_3 added to PAA solution ($\text{pH} = 9$)

小, 悬浮液的流变性主要取决于“自由”PAA, 所以由于 Al_2O_3 粉体加入量的增加减少了悬浮液

在加入 Al_2O_3 粉体之前, 2 g/L 纯 PAA 溶液的粘度 (76 mPa s) 是 1 g/L 纯 PAA 溶液的两倍 (38 mPa s), 由 3.2 的分析不难看出这是由于 PAA 的浓度也是两倍的。当加入平均粒径为 5 μm 的 Al_2O_3 粉体后, 整个悬浮液体系的粘度随之减小, 对 1 g/L PAA 溶液来说, 当固含量约在 300 g/L 时悬浮液体系粘度减小到最小值; 对 2 g/L 的 PAA 溶液来说, 当固含量约在 600 g/L 悬浮液体系粘度减小到最小值, 固含量恰巧也是两倍的。这就是说相对于溶液中的 PAA 来讲, 达到最小粘度时的 Al_2O_3 粉体/PAA 的比例是相等的 (300 g/L : 1 g/L = 600 g/L : 2 g/L)。这可以合理解释为当 Al_2O_3 粉体加入到 PAA 溶液 (图 5a) 后, 粉体表面吸附了溶液中的 PAA。

(1) 当粉体含量少时 (图 5b), 粉体表面所能吸附的 PAA 的量也很少, 悬浮液中仍有大量剩余的“自由” (free) PAA, 而粉体对悬浮液粘度的贡献

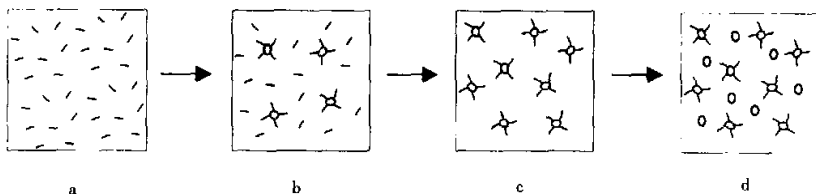


图5 PAA 在 Al_2O_3 粉体上的吸附随粉体加入量的变化示意图

a. PAA 溶液, b. 部分吸附, c. 完全吸附, d. 过剩 Al_2O_3 粉体

Fig. 5 Sketch of the influence of Al_2O_3 content on the adsorption behavior of PAA

a. PAA solution, b. incomplete adsorption, c. complete adsorption, d. excess Al_2O_3 powder

中的“自由”PAA 的量, 因此悬浮液的粘度随之减小; (2) 当 PAA 溶液中的 PAA 几乎完全被 Al_2O_3 粉体吸附时 (图 5c), 悬浮液的粘度达到最小值。因此两种悬浮液达到最小粘度时两者的 Al_2O_3 粉体/PAA 的比是相同的, 这一实验结果可进一步证明 PAA 在固体表面是单分子吸附的; (3) 当 Al_2O_3 粉体的固含量继续增加 (图 5d) 时, 悬浮液中几乎已没有自由的 PAA, 而且

粉体的表面也没有吸附足够的PAA,所以悬浮液的粘度随固含量的增加而增大。在实验中发现当粘度达到最小值后再增加固含量,在悬浮液中通过肉眼就可以观察到粉体的出现,说明此时悬浮液的分散效果很差。

在1 g/L的PAA溶液中加入平均粒径为1 μm 的粉体的粘度随固含量的变化关系与2 g/L溶液的变化关系很类似,不同的是:(1)1 μm 的粉体达到粘度最小值的固含量减小到约为70 g/L,约是5 μm 粉体粘度最小时固含量的1/5。根据比表面积计算公式 $S = 6/(\rho d)$ (S 为比表面积, ρ 为密度, d 为粒径),这可能是因为1 μm 和5 μm 粉体的比表面的比是5:1的关系,由于1 μm 粉体的比表面大,所以只需加少量就能将PAA溶液中的PAA分子完全吸附;(2)达到粘度最小值的粘度不同,1 μm 粉体在70 g/L时的最小粘度比5 μm 粉体在300 g/L的最小粘度要大,这可能是由于1 μm 粉体之间的距离比5 μm 粉体之间的距离要小的缘故。根据^[7]

$$\bar{H} = d \left[\left(\frac{1}{3\pi\varphi} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

式中, \bar{H} 为粒子之间的距离; d 为粒子粒径; φ 为粒子固含量。由于这两种悬浮液的浓度都较低,所以 φ 因子的影响不大,而1 μm 的 d 因子只有5 μm 的1/5,所以总的效应是1 μm 粉体的比5 μm 粉体要小,造成1 μm 粉体在70 g/L时的最小粘度比5 μm 粉体在300 g/L的最小粘度要大。所以对不同粒径的粉体,达到最小粘度时的PAA量也是不同的。

4 结 论

1. PAA溶液的粘度随pH的增加先增大后减少,pH在7~9变化缓慢,在pH约为8时达最大值,这是由于PAA高分子链的离子化程度和构型改变与溶液的pH值密切相关。

2. 在酸性和弱碱性条件下,PAA稀溶液的粘度与浓度呈线性关系;但在强碱性条件下,由于溶液中存在着高分子链的相互作用,粘度与浓度呈现较为复杂的变化关系。

3. 对实验中使用的PAA来讲,PAA的分子量越高,PAA溶液的粘度越大。

4. PAA溶液中加入 Al_2O_3 粉体后,悬浮液体系的粘度随 Al_2O_3 的加入量先是逐渐减小,此时悬浮液的流变性主要取决于“自由”PAA的量,当加入的 Al_2O_3 使得PAA全部吸附在粉体表面并达到饱和和吸附时悬浮液粘度最小;继续增加 Al_2O_3 的加入量,悬浮液的粘度先是经过缓慢的上升,到达某一特定值时,粘度随加入量迅速的上升。同时,加入的 Al_2O_3 粉的粒径大小也会影响这一最小粘度值和悬浮液的流变性能。

参 考 文 献

- [1] Cesarano J, Aksay IA. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**: 1062
- [2] Hackley VA. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 2315
- [3] Hackley VA. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 2421
- [4] Mathieson A R, McLaren J V. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, 1965, **3**: 2555
- [5] Turro N J, Arora K S. *Polymer*, 1986, **27**: 783
- [6] Bergstrom L. *Colloid and Surf. A*., 1998, **133**: 151
- [7] Barnes H A, Hutton J F, Walters K. *An Introduction to Rheology. Rheology Ser.*, 3. Elsevier, Amsterdam, 1989

Investigation On the Behavior of Poly(acrylic acid) in Water Solution and Its Effect on the Rheology of $\alpha - \text{Al}_2 \text{O}_3$ Suspension *

Lai Wei, Liu Xingqin **

(Solid State Chemistry & Inorganic Membrane Institute
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The influence of pH, relative molecular weight and concentration of poly(acrylic acid) (PAA) on the viscosity of PAA solution was investigated. It was found that the rheology of PAA solution was closely related to the ionization and conformation of PAA chains. The increasing rigidity and the stretching of polymer chain resulted in a maximum viscosity at pH = 8. The viscosity change of PAA solution with addition of alumina powder was studied. It was found that the suspension viscosity reached its minimum when the amount of ceramic powder and PAA was at a certain ratio. At the same time, the viscosity minimum was also influenced by the particle size of powder.

Key words Poly(acrylic acid), Suspension, Rheology

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China

** To whom correspondence should be addressed, Email: xqliu@ustc.edu.cn