

超分散剂分子结构设计的研究

张清岑,刘小鹤,黄苏萍

(中南大学无机材料研究所,湖南 长沙 410083)

摘要:在对超分散剂的分子结构、链段种类和分子量等结构参数进行了合理分析的基础上,结合高分子有机化学、固体表面化学、胶体化学等多学科知识,总结出一套进行超分散剂分子结构设计的原则与方法。结果表明,A-B嵌段型超分散剂是一种最有效的超分散剂,在选择超分散剂的A段时应根据纳米微粒的表面特征来进行选择,且A段的结构单元长度应与纳米微粒的晶格大小接近,超分散剂的B段要有较好的柔性和足够的分子量以在纳米微粒的表面形成足够厚的吸附层。

关键词:超分散剂;分子结构设计;纳米微粒

中图分类号:314.255 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2002)04-0015-05

纳米微粒在生产或应用过程中均不可避免地会遇到分散的问题,而分散效果的好坏

又直接影响产品的最终性能,所以,解决纳米微粒的分散问题已成为提高纳米材料的品质

- 色金属(冶炼部分),2002(1).
- 《环保工作者实用手册》编写组. 环保工作者实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.
- 天津化工学院等编. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1979.
- 柏宏明. 砷烟尘脱砷及砷无害化处理试验研究[J]. 云南冶金,1999(6).

- 王文绍. 工业砷酸钙的中温固化研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1981(3).
- 欧阳辉. 贵溪冶炼厂亚砷酸工艺综述[J]. 有色金属(冶炼部分),1999(4).
- 寇建军,朱昌洛. As_2O_3 湿法提取工艺进展[J]. 矿产综合利用. 2002(1).

Innocuous Management of Arsenic-containing Alkaline Wastewater

LI Hua-lun, ZHU Chang-luo

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A technology which is composed of the cansticization with lime, Solution with sulfuric acid, reduction with sulfurous acid and medial-temperature calcination for acid non-soluble sludge is proposed for treatment of arsenic-containing alkaline wastewater. The results show that the alkaline recycling, producing arsenic products and innocuous management of arsenic-cotaining gypsum could be attained. It provides a new approach for innocuous management of arsenic-containing alkaline wastewater.

Key words: Arsenic; Wastewater; Management; Innocuousness

收稿日期:2002-11-26

作者简介:张清岑(1945—),男,中南大学无机非金属材料研究所所长,教授,主要从事无机非金属材料及矿产深加工方面的教学和研究工作。

和产品升级换代的关键技术之一^[1~2]。

超分散剂是一类新型的聚合物型分散助剂,常用于纳米微粒在水性介质中的分散。它是针对体系而特殊设计的分散助剂,对温度、pH 值以及体系中的杂质离子不敏感^[3],表现出优良的分散效果。

本文以超分散剂作用机理为理论基础,分散体系中各成分物理、化学性质为基本参数,根据纳米微粒的表面性质及超分散剂分子结构与性能之间的关系,进行了超分散剂分子结构的设计研究。

1 超分散剂的分子结构特征及作用机理

1.1 超分散剂的分子结构特征

超分散剂的分子结构按其所具有的功能和性质可分为两段:锚固段(A段)和溶剂化段(B段)。A段是带有多个锚固基团(如 $-R_2$ 、 $-NR_3^+$ 、多元醇及聚醚等)的聚合物链。它们通过离子键、共价键、氢键以及范德华力相互作用,紧紧地吸附在固体微粒表面,防止超分散剂脱附。B段为聚酯、聚醚、聚烯烃以及聚丙烯酸酯等聚合物链。它们在纳米微粒表面形成一吸附层,通过空间位阻作用对微粒的分散起稳定作用。

为使分散体系均匀稳定地存在并满足性能上的要求,吸附在纳米微粒表面的超分散剂必须具备以下三个条件:(1)锚固段与纳米微粒表面能形成牢固的结合;(2)溶剂化段在介质中有一定的厚度;(3)超分散剂在微粒表面能形成比较完备的覆盖层。由于锚固段与溶剂化段存在相互抵触的要求,单一的均聚物往往难以满足条件,而只有那些官能化的聚合物或共聚物才可能达到上述要求。

1.2 超分散剂的作用机理

超分散剂的作用机理是其分子结构设计的理论依据(如图1),主要包括锚固机理^[4]和稳定机理^[5]。

超分散剂的锚固机理是以分散剂必须与

微粒的表面形成牢固的结合为基础的。对于极性不同的纳米微粒可通过不同的锚固方式(“单点锚固”、“多点锚固”或“协同作用”)来进行锚固。

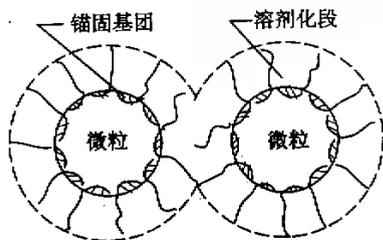


图1 超分散剂作用机理示意图

超分散剂的稳定机理主要有两种理论:静电稳定机制^[5~6]和空间位阻稳定机制^[7~9]。静电稳定机制是超分散剂发生电离而在纳米微粒表面形成双电层并通过静电斥力而使纳米微粒稳定存在于介质中。空间位阻稳定是以超分散剂在纳米微粒表面形成牢固的吸附并具有足够的吸附层厚度($>1\sim 10\text{nm}$)的完整的覆盖层为理论基础。

2 超分散剂的分子结构设计

以超分散剂作用机理为理论依据,以分散体系中各种组分的物理、化学性质为基本参数,根据超分散剂分子结构中各因素之间的相互关系来进行超分散剂的结构设计,并确定合理的合成路线。

2.1 A、B段序列分布及配比的选择与优化

超分散剂在纳米微粒表面的吸附形态、吸附层厚度以及表面覆盖度均受A、B段序列分布以及配比的影响,因此在研制超分散剂时必须加以考虑。

2.1.1 A、B段序列分布的选择

超分散剂在纳米微粒表面主要有五种吸附形态,常见的三种吸附形态有尾形、环形和卧形。通过理论分析证明^[10]尾形与环形更具空间位阻稳定作用,并且尾形吸附时溶剂化段的链段利用率比环形吸附还要高1倍以

上。单端官能化的聚合物或 A—B 两嵌段共聚物更有利于单纯的尾形吸附,研究表明^[11],A—B 型两嵌段共聚物是 A—B—A 型、B—A—B 型、A—(B)_n—型、-(A·B)_n—型聚合物中分散作用最有效的。

2.1.2 A、B 段配比选择

对 A、B 段配比进行优化,不仅可以提高超分散剂的效率,而且对降低超分散剂的合成成本也是有利的,因为带有特征官能团的锚固段往往要比溶剂化段的成本高。

根据 A、B 段的性质及其作用机理,发现 A、B 过长或过短均不利于超分散体系的稳定,且 A、B 段的配比存在一最佳值,其确定的原则是:

B 段最高分子量的 F 溶剂化力 = A 段锚固基团的 F 吸附力

2.2 超分散剂锚固段(A 段)的选择与优化

对于 A 段来说,重要的是与纳米微粒表面牢固地结合,并形成完整的覆盖层。因此在选择 A 段时要考虑 A 段本身的结构,也要考虑纳米微粒的表面性质、分散介质和锚固基团等有关因素。

2.2.1 锚固基团的选择

在选择锚固基团时主要考虑微粒的表面性质及锚固基团与微粒表面的作用两个方面的因素。

(1)微粒本身的化学结构及其表面吸附的其他物质(表面处理剂、水、杂质等)对锚固段与微粒的吸附有着重要的影响^[12~13]。

本研究以 SiO₂ 超细微粒为原料来设计新型超分散剂,SiO₂ 是架状硅酸盐矿物,每个 O²⁻ 都是桥氧,且 [SiO₄] 四面体间共顶连接(如图 2)。SiO₂ 经机械粉碎后,新生表面上产生游离基,在水和空气的作用下表面易产生 Si—OH、Si—O—Si 等几种基团,这些基团的存在为 SiO₂ 与超分散剂的键合提供了一定基础。

(2)锚固基团与 SiO₂ 微粒表面的作用程度可用基团电负性和分子轨道指数来表征。

基团电负性方法简单、有效,是目前设计基团的主要方法,而分子轨道方法虽能得到更为精确的结果,但计算复杂,因此我们在研究过程中主要采用基团电负性方法表征锚固基团与微粒表面的作用。

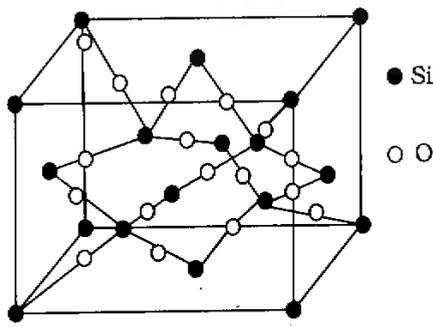


图 2 SiO₂ 的晶体结构

锚固基团与纳米微粒表面的作用包括物理吸附和化学吸附,但在超分散剂的设计中我们着重考虑锚固基团与微粒表面形成的吸附作用很强的共价键或离子键的影响,其价键特性可用价键因素判据 X_g 及 $\Psi\%$ 来表征:

$$\Psi\% = 100 \{1 - \exp[-0.25(X_g - X_M)^2]\} \text{ 或}$$

$$\Psi\% = 16(X_g - X_M) + 3.5(X_g - X_M)^2$$

式中 X_g 和 X_M 分别为锚固基团电负性和微粒表面键合原子电负性。 $\Psi\%$ 为键的离子性百分数, $(X_g - X_M)$ 是表征锚固基团与微粒成键的极性大小。离子性百分数 $\Psi\%$, 可用来判断锚固基团与微粒作用的键合类型和强弱程度。当锚固基团与微粒形成共价键时,锚固基团电负性与微粒键合原子电负性差值 $\Delta X = (X_g - X_M)$ 越小, $\Psi\%$ 越小,键的共价性越强,键合越牢固。当锚固基团与纳米微粒形成离子键时,则应选择具有较大基团电负性的锚固基团。

由 SiO₂ 微粒表面结构分析可知:SiO₂ 表面 Si 原子一般与空气中的水作用形成 Si—OH 键,锚固基团在 SiO₂ 表面的吸附实际是

与其表面的—OH基或O原子发生作用。欲使微粒与锚固基团形成牢固的共价键,就必须选择电负性与—OH基($XOH=3.9$)或氧原子电负性($XO=3.5$)接近的锚固基团。

锚固基团与微粒的作用键合强弱不仅与键价因素(基团电负性)有关,还与锚固基团的大小和数目有关。实验研究表明:锚固基团的大小与纳米微粒晶格大小愈接近,作用愈容易发生;单位长度锚固段上含有的锚固基团数目愈多,相互作用力愈大,吸附愈牢固。

2.2.2 锚固段结构单元的选择

(1) 结构单元长度

研究表明,超分散剂A段在纳米微粒表面的吸附以卧形吸附最为牢固,这就要求超分散剂锚固段的结构单元长度应与 SiO_2 晶格大小接近,如果锚固段的结构单元长度比 SiO_2 微粒晶格大很多,则因不能形成一一对应的排列关系,只能疏松地覆盖在微粒表面,而使超分散剂同微粒的作用减弱。

(2) 结构单元种类

在多相分散体系中,介质会与A段发生竞争吸附。超分散剂与介质竞争吸附能力的大小可以用溶度参数表征。溶度参数越低,越容易吸附在微粒表面。因此应选择不溶于水的物质作为超分散剂的锚固段。

2.3 超分散剂溶剂化段(B段)的选择与优化

B段的作用是形成足够厚度的溶剂化层,以克服微粒间引力,对分散体系起空间稳定作用。因此,一方面要求溶剂化段有较好的柔性,且与分散介质有较好的相溶性,以保证溶剂化段在水溶液中的充分伸展,另一方面,溶剂化段本身要有足够的分子量以形成足够厚的吸附层。

基于这种分析,对 SiO_2 表面溶剂化层厚度进行了研究,当其为1~10nm以上时,其分散稳定作用最佳。另外对溶剂化段的分子量和溶解度进行了分析研究。认为对超细 SiO_2 的分散稳定的超分散剂的溶剂化段的

分子量应以下式计算为宜^[14]。

$$\delta = \frac{L \sqrt{M_B/M_0}}{\sqrt{6}}$$

其中 δ 为吸附层厚度, M_B 为超分散剂B段分子量, M_0 为一个结构单元分子量,L为一个结构单元长度。

为了获得足够厚的吸附层以达到空间位阻稳定作用,应使B段在溶剂中保持足够伸展的构象,应选择易溶于水的聚合物。

3 超分散剂PSE1、PSE2的合成

根据上述分析,我们选择溶度参数低、结构单元长度与 SiO_2 的晶格大小接近的聚硅氧烷为锚固段和溶解性好、且柔性又好的聚乙二醇、聚丙烯酸为溶剂化段来合成A—B嵌段型超分散剂PSE1、PSE2。

(1) 低聚体的合成

将硅氧烷、水、催化剂、引发剂按一定配比,在一定条件下反应一段时间,然后加入阻聚剂终止反应并萃取均聚物,再挥发除去溶剂即得低聚体。

(2) 嵌段共聚物的合成

将低聚体溶于苯中,加入溶剂化段,在一定条件下反应一段时间后,加热并挥发除去溶剂,再用蒸馏水萃取以除去未反应的低聚体,并用混合溶剂在室温下萃取即得产物。

研究过程中,我们把嵌段超分散剂PSE1、PSE2和传统的分散剂硅酸钠、六偏磷酸钠和CMC进行了比较,结果发现,嵌段超分散剂PSE1、PSE2要比传统的分散剂对 SiO_2 超细粉的分散好、稳定性高。我们对影响分散的有关因素(如分散剂浓度、温度、pH值、电解度等)进行研究时发现,所设计的超分散剂PSE1、PSE2对温度、pH值等的影响也不敏感,说明该超分散剂是一种优良的水性 SiO_2 超细粉的分散剂。

4 结 论

1. SiO_2 微粒本身的化学结构及微粒表

面吸附的其他物质对超分散剂 A 段与微粒表面的结合都有重要影响,微粒的表面性能主要包括比表面积、表面极性、表面化学结构、表面酸碱性等。因此,需要根据纳米微粒的表面特性来选择超分散剂的 A 段类型。超分散剂 A 段在纳米微粒表面的吸附以卧形吸附为主且在微粒表面形成完整的覆盖层时最为牢固,这就要求 A 段的结构单元长度应与 SiO₂ 纳米微粒的晶格大小接近。

2. 超分散剂 B 段相对分子量过小时,会发生多层吸附;B 段相对分子量过大时,会卷曲;只有在合适的相对分子质量下,B 段才会向介质充分伸展,吸附层厚度与理论值接近。

参考文献:

- 1 刘景春,韩建成. 跨世纪高科技材料纳米 SiO₂ 的应用领域[J]. 化工新型材料,1998(7):3~6.
- 2 Novotny V. Application of Nonaqueous Colloids. Colloids and surfaces,1987,24:361~364.
- 3 汪剑炜,王正东,胡黎明. 超分散剂的应用[J]. 涂料工业,1995(1):29~33.
- 4 王世荣,陈启凡,周春隆. 新型表面处理剂——高分子(超)分散剂的开发与应用[J]. 化工商品科技情报,1995(3):51~56.
- 5 Ayao Kitahara 等. 界面电现象[M]. 北京:北京

大学出版社,1990.

- 6 Goodwin J W. Colloidal Dispersion. Britain: Dorset Press,1981.
- 7 Napper D H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion. New York: Academic Press, Inc.,1983.
- 8 Janardhan R, Kannan M V K, et al. Studies on The Sequential Adsorption of Alkyd Resin on Anatase TiO₂ and Iron Powder. Journal of Coating Technology,1990,62(788):69~51.
- 9 陈振兴,等译. 高分子水处理剂[M]. 北京:化学工业出版社,1985,216~245.
- 10 Goddard E D, Vincent B. Polymer Adsorption and Dispersion Stability. Am: Chem Soc Symp Ser.,1984.
- 11 Tadros Th F. The Effect of Polymers on Dispersion Properties. London: Academic Press, 1982.
- 12 Gallas B, Hartmann J M, et al. Influence of Doping on Facet Formation at the SiO₂/Si Interface. Surface Science,1999,44:41~48.
- 13 Tadros Th F. Solid/Liquid Dispersions. England: Bury St Edmunds,1987.
- 14 范克蕾维纶编著. 聚合物的性质(性质的估算及其与化学结构的关系)[M]. 北京:科学出版社, 1981,67~89.

A Study on Molecular Structure Design of Hyperdispersants

ZHANG Qing-cen, LIU Xiao-he, HUANG Su-ping

(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: In this paper, after rational analyzing the structural parameters of the hyperdispersants such as molecular structure, polymeric type and molecular weight, and considering the knowledge of high polymer chemistry, solid surface chemistry and colloidal chemistry, provides the basic principle and methods of the molecular structure design of the hyperdispersants. It is shown that the A-block-B hyperdispersants are the most efficacious hyperdispersants, the choice of A segment must base on the surface characteristic of the nano-particulates, and the length of A segment's structure cell ought to close to the crystal lattice's size of the nano-particulates, B segment of the hyperdispersants must be flexible and have enough molecular weight in order to pose the adsorption layer of enough thick at surface of the nano-particulates.

Key words: Hyperdispersant; Molecular design; Nano-particulate