

电气石水性浆料的制备及其性能研究

程 健^a, 陈建勇^b, 许 丹^a, 王东海^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 利用高速研磨改性的方法制备电气石水性浆料。探讨分散剂的种类、用量以及 pH 调节剂的种类对浆料稳定性的影响。用粒度分布、zeta 电位、SEM、FT-IR 和流变性测试表征样品。研究结果表明:采用 0.4% 的 PMA-3000 作为浆料的分散剂和 AMP-95 作为 pH 调节剂时,可以制备出稳定的电气石水性浆料。粒度分布曲线表明,电气石水性浆料的平均粒度为 3.536 μm ; FT-IR 结果表明,分散剂与电气石颗粒表面发生了化学吸附;流变曲线表明,浆料具有较高的剪切变稀触变性;探讨了浆料 pH 值对其 Zeta 电位的影响。

关键词: 电气石;水性浆料;分散剂;稳定性

中图分类号: TB 34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0543-05 **引用页码:** 070205

0 引 言

电气石是一种天然的具有环状结构的硅酸盐矿物^[1-2],具有压电性和热电效应,因此在外部环境变化的情况下,就能使周围的空气发生电离,产生的电子附着于邻近的水和氧分子上从而产生负氧离子,达到净化空气的目的。电气石还具有其他一系列的特殊功能,例如:释放远红外射线、产生电磁屏蔽及抗菌除臭等^[3-4]。近年,随着水性建筑涂料及浆料的快速发展,将电气石应用于室内涂料和家具、电器等的涂层方面备受关注^[5-7]。有研究表明电气石的一系列性能与其颗粒大小密切相关,较小粒径的电气石具有更优异的性能,伴随着粒径的减小,电气石极易在引用过程中产生聚沉和分散不均匀等现象,严重影响其功能性,故需要对电气石改性,以提高其分散与应用性能。

关于电气石颗粒表面改性的研究早有报道,但其关注的多是电气石颗粒表面的有机化改性,而关于电气石的亲水性改性以及分散体制备的文章却鲜有报道。针对上述问题,本文探讨不同因素对电气石水性浆料稳定性的影响,制备出稳定的电气石水性浆料,

为电气石在水性涂料中的进一步应用提供参考。

1 试 验

1.1 材料与仪器

实验材料:电气石粉,1250 目,灵寿元书矿产品加工厂;PMA-3000 聚丙烯酸铵盐,顺德常昊贸易有限公司;DA-80 萘磺酸缩合物钠盐,上海淡宁化工有限公司;DA-99 聚羧酸钠盐,佛山市三升贸易有限公司;DA-95 超分散剂,东莞市博诚化工有限公司;AMP-95 pH 调节剂,广州市汇翔化工有限公司;氨水,分析纯,杭州高精化工有限公司;三乙醇胺,分析纯,上海涛仁实验有限公司。

实验仪器:SFJ 型砂磨分散搅拌多用机,上海新诺仪器设备有限公司;NDJ-1 型旋转式黏度计,上海力衡仪器仪表有限公司;BSA223S 型电子分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;malvern Zetasizer Nano zs 90 纳米粒径电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;Mastersizer 2000,英国马尔文仪器有限公司;Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪,美国热电公司;JSM-5610LV 扫描电子显微镜,Carl Zeiss SMT Pte Ltd;Anton Paar MCR52 旋转流变

收稿日期:2015-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51273181)

作者简介:程健(1991-),男,安徽滁州人,硕士研究生,主要从事功能型纺织品方面的研究。

通信作者:陈建勇, E-mail:cyj@zstu.edu.cn

仪,安东帕(上海)商贸有限公司。

1.2 电气石水性浆料的制备

按照表1的配方依次加入分散介质去离子水、分散剂 PMA-3000 和各种其他助剂,混合均匀后,加入一定量的电气石粉,预分散一定时间后加入陶瓷珠(平均直径 $D=0.8\text{ mm}$) 在 SFJ400 型球磨机中进行研磨表面改性处理,然后用筛网过滤,得到电气石的水性浆料。

表1 电气石水性浆料的配方

组分名称	类型	质量分数/%
1250 目电气石颗粒	BX-1250	60.0
分散剂	PMA-3000 等	0.4
pH 调节剂	氨水,三乙醇胺等	0.1
防沉剂	进口膨润土	0.5
去离子水	实验室制备	39.0
总计		100.0

1.3 测试与表征

1.3.1 稳定性测试

将制备的电气石水性浆料样品,放在 NDJ-1 型旋转式黏度计上测量黏度,设定转数为 12 r/min 。通过热储存加速的方法,可以得到分散体的储存稳定性。将制备的浆料放在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热储存 72 h ,用上述同样的方法测试样品的黏度,通过热储前后黏度的变化来表征浆料的稳定性。

1.3.2 粒度分布和 zeta 电位测试

取适量电气石水性浆料样品,在 Mastersizer 2000 上测其粒径分布图,得到其体积平均粒径。用 malvern Zetasizer Nano zs 90 纳米粒径电位分析仪测试其不同 pH 值条件下,电气石水性浆料中颗粒表面的 Zeta 电位(ζ)。

1.3.3 扫描电镜的观测

将制备的电气石水性浆料用去离子水稀释到一定的倍数,取少量的溶液滴在硅片上,干燥,镀金,在 JSM-5610LV 扫描电子显微镜上观察电气石浆料的分散形态和形貌。

1.3.4 傅里叶红外光谱分析

将制备的电气石水性浆料抽滤,用去离子水清洗 3 次,然后将获得的电气石粉末放在烘箱中干燥,干燥后的样品用 KBr 研磨压片,再用 Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪观察样品表面的官能团情况。

1.3.5 流变曲线测试

采用 Anton Paar MCR52 旋转流变仪测试样品的流变性,分析电气石水性浆料的表观黏度与剪切速率之间的关系,得到电气石水性浆料的流变曲线。

2 结果与讨论

2.1 分散剂种类对浆料稳定性的影响

固定其他条件,选用不同的分散剂来研究分散剂种类对电气石水性浆料黏度的影响,测量黏度 V 和在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热储存 72 h 后的黏度 V_1 ,分散剂种类与黏度的实验结果见图 1。

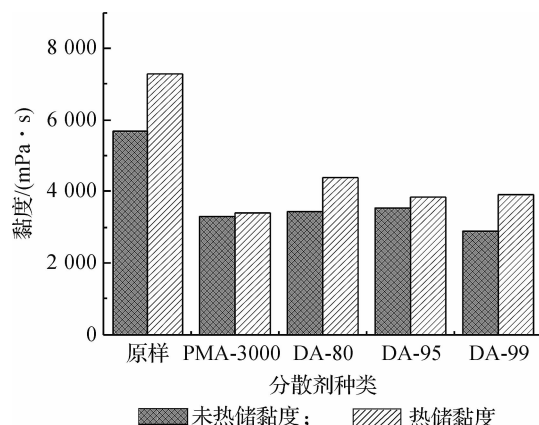


图1 分散剂种类对浆料黏度的影响

由图 1 可见,加入分散剂后,浆料的黏度明显下降。既电气石在水中的分散效果变好,分散效果由高到低顺序为:DA-99>PMA-3000>DA-80>DA-95>原样。但制备的浆料不仅需要良好的分散效果,还需要较高的稳定性。热储后浆料的黏度增加的越少,说明浆料的稳定性就越好。由图 1 可知,不同分散剂的分散稳定性由高到低为:PMA-3000>DA-95>DA-80>DA-99>原样。综合分散效果和浆料的稳定性可知,选用高分子分散剂 PMA-3000 为本研究的分散剂,在获得较好的分散效果的同时,也兼顾了浆料的稳定性^[8]。

2.2 分散剂用量对浆料稳定性的影响

选用 PMA-3000 作为分散剂,固定其他条件,通过控制分散剂用量研究其对电气石水性浆料黏度的影响,测量黏度 V 和在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热储存 72 h 后的黏度 V_1 ,分散剂不同用量与黏度的实验结果如图 2 所示。

由图 2 可见,随着分散剂 PMA-3000 的加入,浆料的黏度明显下降,当分散剂的用量达到 0.4% 时,浆料的黏度最低,说明此时浆料的分散效果最好,这可能是因为当分散剂的用量小于 0.4% 时,电气石的颗粒表面没有完全的被分散剂包裹,因此颗粒间仍然会相互团聚、絮凝;当分散剂 PMA-3000 的用量超过 0.4% 时,分散剂大分子间就会出现桥连、絮凝现象,使粒子间重新发生团聚,分散效果下降,表现为图 2 中未热储黏度的上升。图 2 表明热

储后黏度变化由低到高是:0.6%<0.4%<0.2%<0.8%<1%<原样。综合图2中未热储与热储后的数据和图2中未热储与热储后的数据可知分散剂用量为0.4%和0.6%时浆料的分散效果和稳定性都比较好,但从经济角度考虑,分散剂用量越少越好,所以采用0.4%作为分散剂的最佳用量。

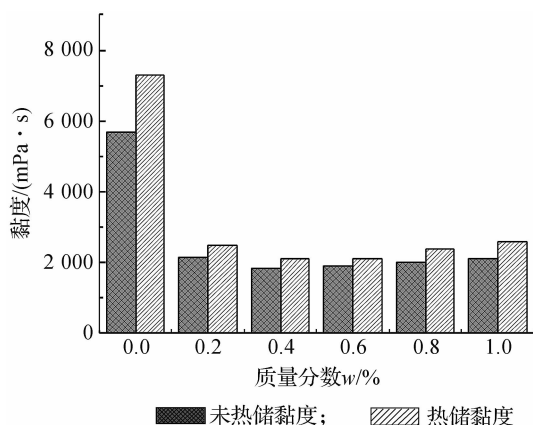


图2 分散剂用量对浆料黏度的影响

2.3 pH 调节剂对浆料稳定性的影响

采用PMA-3000作为分散剂,加入量为0.4%,固定其他条件,研究pH调节剂种类对电气石水性浆料稳定性的影响,测量黏度 V 和在55℃烘箱中热储存72h后的黏度 V_1 ,pH调节剂的种类与黏度的实验结果如表2所示。

表2 pH调节剂的种类对黏度的影响

pH调节剂种类	$V/(mPa \cdot s)$	$V_1/(mPa \cdot s)$	分层情况
氨水	1700	1900	分层
AMP-95	1850	2100	无
三乙醇胺	2800	3500	无

由表2可以发现,不同的pH调节剂对浆料的分散效果和浆料稳定性的影响各有优劣。氨水虽然使浆料的分散效果最好,但是用氨水作为pH调节剂的浆料热储存后出现了分层现象。pH调节剂AMP-95和三乙醇胺分散效果虽然没有氨水好,但热储后没有出现分层现象,且AMP-95对浆料的分散效果和分散稳定性都比三乙醇胺效果好,故采用AMP-95作为浆料的pH调节剂。

2.4 电气石水性浆料的粒径分析

对采用0.4%的PMA-3000作为浆料的分散剂和AMP-95作为pH调节剂制备的电气石水性浆料进行粒径测试,结果如图3所示。

由图3中可以看出,浆料中电气石的体积平均粒径为 $3.536\mu m$,粒径分布在 $1\sim 10\mu m$ 之间,分布率相对较窄,说明粒径分布比较均匀,制备的电气石能在水性浆料中均匀稳定的分散。

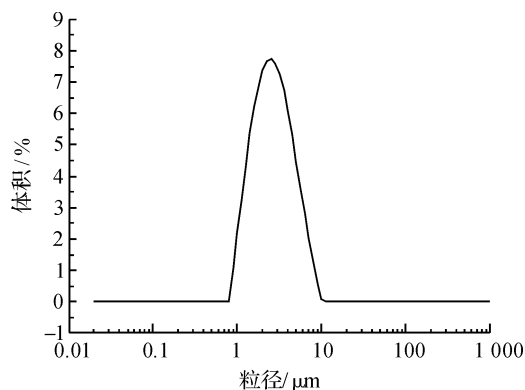


图3 电气石水性浆料的粒径分布

2.5 电气石水性浆料的形貌观察

对制备的电气石水性浆料的形貌进行观察,结果如图4所示。

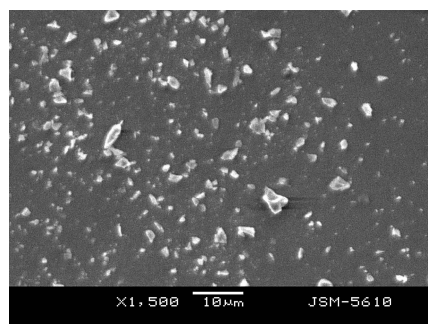


图4 电气石水性浆料的扫描电镜照片

由图4可见,电气石粒子在水性浆料中分散比较均匀,没有明显的团聚现象出现,且颗粒的大小也较为均匀,只有少量的颗粒粒径较大,与图3粒径分布曲线的情况一致,说明电气石颗粒能在水性浆料中均匀稳定的分散。

2.6 pH值对浆料Zeta电位值的影响

按照配方,采用PMA-3000作为分散剂,用量为0.4%和AMP-95为pH调节剂制备电气石水性浆料。调节浆料的pH值在1~13范围内变化,测定浆料在不同pH值条件下的Zeta电位,结果如图5所示。

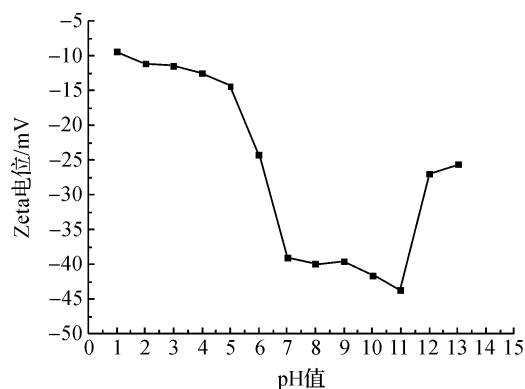
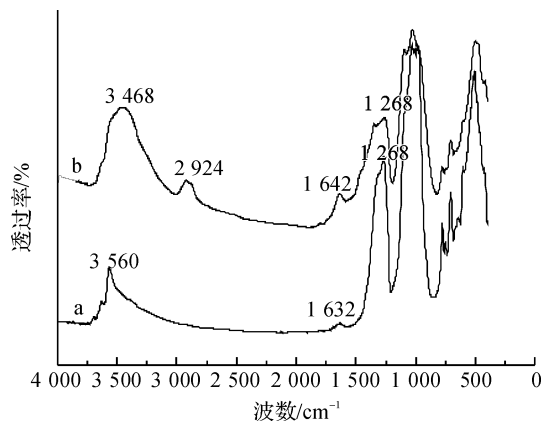


图5 电气石浆料中pH值与Zeta电位的关系

从图5中可以看出,当电气石水性浆料的pH值在1~13的范围内变化时,浆料的Zeta电位值均为负,这是因为吸附在电气石颗粒上的高分子分散剂具有较大电离所致^[9]。当电气石水性浆料的pH值为1时,其Zeta电位的绝对值最小,说明此时浆料的稳定性最差,随着pH值在1~11之间变化,浆料的Zeta电位的绝对值逐渐增大,在pH值为7~11范围之间时,浆料的Zeta电位的绝对值变化不大,已经逐渐趋于稳定,且在pH=11时达到最大,表明此时浆料中的电荷密度最大,浆料稳定性最好。当浆料的pH值超过这一值时,Zeta电位的绝对值呈现下降趋势,浆料的稳定性下降。

2.7 红外光谱分析

对采用0.4%的PMA-3000作为浆料的分散剂和AMP-95作为pH调节剂制备的水性浆料进行红外光谱分析,结果如图6所示。



a. 未改性电气石; b. 改性电气石

图6 电气石样品的红外光谱图

由图6可以看出,图6中a、b曲线分别为研磨过程中未改性的电气石粉和改性后的电气石粉的红外光谱图,图6a曲线为研磨过程中未加入分散剂的电气石粉红外吸收光谱图,其中波数为3560 cm^{-1} 和1632 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的吸收峰^[10],波数为1268 cm^{-1} 处的吸收峰是B—O键吸收峰;图6b曲线为加入分散剂的电气石的红外吸收光谱图,在波数为2924 cm^{-1} 新增加了甲基的吸收峰;且经过分散剂改性处理后,电气石粉体在波数分别为3560 cm^{-1} 处和1632 cm^{-1} 处的吸收峰位置发生了偏移,说明分散剂PMA-3000与电气石表面发生了化学反应,形成了新的化学键。

2.8 电气石水性浆料的流变性研究

对采用0.4%的PMA-3000作为浆料的分散剂和AMP-95作为pH调节剂制备的浆料进行流变性测试,其流变曲线如图7所示。

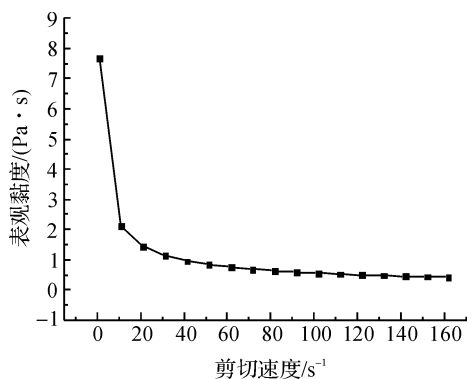


图7 电气石水性浆料的流变曲线

由图7可见,电气石水性浆料的黏度随着剪切速率的增加而减小,具有较高的剪切变稀触变性。在低剪切速率时,随着剪切速率的增加浆料的黏度迅速变小,黏度变化幅度较大。而在高剪切速率时,随着剪切速率的增加浆料的黏度虽然也减小,但变化幅度不大,趋向于稳定,属于非牛顿流体^[11]。因可用涂料流变性来评价其性能,故制备的电气石水性浆料具有良好的使用性能。

3 结论

a)采用0.4%的PMA-3000作为浆料的分散剂和AMP-95作为pH调节剂时,所制备的电气石水性浆料具有优良的热储稳定性。

b)pH=11时,Zeta电位的绝对值达到最大值,此时电气石水性浆料的稳定性最好。

c)制备的电气石水性浆料粒径分布比较均匀,体积平均粒径为3.536 μm ,FTIR表明分散剂在电气石表面发生的是化学吸附,且电气石水性浆料具有较高的剪切变稀触变性。为电气石进一步应用于室内涂料和家具、电器等的涂层方面提供了参考。

参考文献:

- [1] 莫尊理,孙豫,郭瑞斌,等. 电气石的性能及应用研究进展[J]. 硅酸盐通报,2011,30(4):822-826.
- [2] 杨雪,胡应模,刘洋,等. 电气石等粉体表面改性的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2010,32(6):18-21.
- [3] JIN Z Z, JI Z J, LIANG J S, et al. Observation of spontaneous polarization of tourmaline [J]. Chinese Physics, 2003,12(2):222-225.
- [4] WANG Y, YE H J T, YUE T, et al. Surface modification of superfine tourmaline powder with titanate coupling agent[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 284:1465-1470.
- [5] 张心亚,王利宁,谢德龙. 建筑涂料最新研究进展[J]. 涂料工业,2013,12(2):74-79.

- [6] WANG G, YANG J. Influences of glass flakes on fire protection and water resistance of waterborne intumescent fire resistive coating for steel structure[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 15(5): 78-82.
- [7] 王晶晶, 叶章基. 新型环保电气石材料应用于防污涂料中的可行性研究[J]. 材料开发与应用, 2013, 30(2): 49-55.
- [8] 钱逢麟, 竺玉书. 涂料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 52-80.
- [9] LUO Q, CAMPBELL D R, BADU S V. Stabilization of lumina slurry for henical-echanical polishing of copper [J]. Langmuir, 1996(12): 3563-3566.
- [10] 蔡梦军, 马新胜, 吴秋芳. 负离子粉体材料的超细化和表面改性研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(3): 18-21.
- [11] WANG Q J, HUANG H X. Detecting extensional viscosity of polypropylene melt using the Rheotens test; A comparison between standard and steady state test modes[J]. Polymer Testing, 2013, 32(8): 28-32.

Study on Preparation of Tourmaline Aqueous Slurry and Its Performance

CHENG Jian^a, CHEN Jianyong^b, XU Dan^a, WANG Donghai^a

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Tourmaline aqueous slurry was prepared by using the high-speed grinding modification method. The influence of types of dispersant, dosage and types of pH regulator on the stability of the slurry was discussed. The sample was characterized by particle size distribution, zeta potential test, SEM, FT-IR to rheological property test. The results show that: when the 0.4% PMA - 3000 is used as slurry dispersant and AMP-95 is used as a pH regulator, the stable tourmaline aqueous slurry can be prepared. Particle size distribution curve shows: average particle size of tourmaline aqueous slurry is 3.536 μ m; FT-IR. The result shows that: chemisorption happens on the surface of dispersant and tourmaline particles. The rheological curve shows that slurry has high shear thinning thixotrop. The influence of pH value of slurry on the Zeta potential was discussed.

Key words: tourmaline; slurry; dispersant; stability

(责任编辑: 许惠儿)