



表面活性剂 HLB 值对炭黑色浆分散稳定性的影响

周攀¹, 刘守军^{1,2*}, 张瑞东², 张新毅¹, 刁宏亮²

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 一凡墨水工作室, 山西 太原 030009)

摘要: 考察了表面活性剂的亲水疏水平衡值(HLB)及添加量对色浆中炭黑润湿、分散及稳定性的影响, 借助等效润湿接触角法、润湿热法、分散函数、稳定函数法和理想化模型法等对色浆体系稳定性进行了评价, 并对稳定机理进行了分析. 结果表明, 无论是引入单一型表面活性剂还是复配型表面活性剂, 只有当体系的 HLB 值与炭黑的 HLB 值接近时, 才能达到良好的润湿、分散与稳定效果; 复配表面活性剂对炭黑分散效果优于单一型表面活性剂; 阴离子与非离子表面活性剂复配分散效果明显优于非离子与非离子表面活性剂复配; 添加 5.0wt% 表面活性剂时体系分散稳定性最佳; 基于吸附层理论与结合力理论较好地解释了表面活性剂存在最佳 HLB 值和添加量的原因.

关键词: 炭黑色浆; 表面活性剂; HLB 值; 分散性; 稳定性

中图分类号: TQ630.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)03-0544-07

Effect of Surfactant HLB Value on the Dispersion Stability of Carbon Black Paste

Pan ZHOU¹, Shoujun LIU^{1,2*}, Ruidong ZHANG², Xinyi ZHANG¹, Hongliang DIAO²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

2. Yifan Studio of Gel Ink, Taiyuan, Shanxi 030009, China)

Abstract: The influences of the hydrophilic hydrophobic equilibrium value (HLB) and the amount of surfactant on wettability, dispersivity and stability of carbon black in color paste were investigated. By means of equivalent wetting contact angle, wetting heat, constructing the dispersion function and stable function, setting up the ideal model and so on, the paste stability of the color paste were evaluated. In the meantime, the stability mechanism was analyzed. The results showed that whether added single or complex surfactant, the HLB value was close to the carbon black HLB that good wetting, dispersing and stabilizing effect can be achieved. The dispersion stability of using complex surfactant was better than using single surfactant. In addition, adding anionic and nonionic surfactants had a better dispersion than adding non-ionic and nonionic surfactant. When the amount of surfactant achieved to 5.0wt%, the dispersion stability of the system was the best. The theories of adsorption layer and binding force can explain the phenomenon of the best addition and the best HLB value preferably.

Key words: carbon black paste; surfactant; HLB value; dispersivity; stability

1 前言

兼具油性圆珠笔良好的润滑性与水性圆珠笔优秀的出墨流畅性于一身的中性墨水笔, 以其书写手感舒适、字迹清晰、耐光、耐候与耐水性强的特点^[1]倍受消费者青睐. 高品质的中性墨水是中性笔具有良好书写性能的关键, 但长期依赖进口. 一般而言, 颜料型中性墨水制备工艺分两步: 色浆的制备与中性墨水的调配^[2]. 其中中性墨水的稳定性事关中性笔的书写安全, 是中性

笔品质的保证^[3]. 而分散良好且稳定的颜料色浆是制备优质墨水的前提, 因此制备稳定的颜料色浆对实现高档中性墨水国产化意义重大.

炭黑色浆的制备包括颜料炭黑的分散研磨与稳定化体系构建, 其中发挥润湿、分散、研磨和稳定作用的表面活性剂极为重要. 表面活性剂种类繁多, 选择表面活性剂常参考其带电性和亲水疏水平衡值(Hydrophile Lipophilic Balance, HLB). 张俊等^[4]认为色浆制备较适宜使用阴离子和非离子表面活性剂. 对于依据 HLB 值

收稿日期: 2017-08-21, 修回日期: 2017-11-15

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(编号: 2011BAE31B00)

作者简介: 周攀(1990-), 男, 河南省邓州市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 刘守军, 通讯联系人, Tel: 13303460889, E-mail: 13303460889@163.com.

引用格式: 周攀, 刘守军, 张瑞东, 等. 表面活性剂 HLB 值对炭黑色浆分散稳定性的影响. 过程工程学报, 2018, 18(3): 544-550.
Zhou P, Liu S J, Zhang R D, et al. Effect of Surfactant HLB Value on the Dispersion Stability of Carbon Black Paste (in Chinese).
Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 544-550, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217307.

选择合适的表面活性剂目前鲜有报道。

本工作研究了单一型和复配型表面活性剂(非离子与非离子型、阴离子与非离子型)的添加量及 HLB 值对炭黑润湿、分散及稳定性的影响,并借助等效润湿接触角、润湿热、分散函数和稳定函数法对所制色浆进行了评价,得出表面活性剂的最佳 HLB 值及最佳添加量;通过构建理想化吸附模型及分析不同 HLB 值的表面活性剂与炭黑的结合力,对分散机理进行了分析,为制备稳定的水性颜料色浆提供一定的理论指导。

2 实验

2.1 试剂及仪器

CSX 865 颜料炭黑(原始粒径 19 nm, 比表面积 145 m²/g, 工业级, 美国 Cabot 公司), 非离子表面活性剂 A~G (HLB 分别为 8.6, 9.4, 11.5, 14.5, 16.5, 18 和 20); 阴离子表面活性剂 X (HLB=20), 市场自购。丙二醇和聚乙二醇 200(AR, 美国陶氏化学公司), 防腐剂 GXL (天津赛菲化学科技发展有限公司)、防锈剂苯并三唑(广州市仁贤化工有限公司)、消泡剂 SN1340(日本诺普科助剂有限公司)、中和剂三乙醇胺(抚顺佳化化学股份有限公司)均为 AR 级, 去离子水自制。

仪器: DSA20 型润湿接触角测定仪(德国 KRUSS 公司), 毛细玻璃管(长 15 cm, 内径 0.8 cm, 带刻度), 秒表, 烧杯, 数显笔式温度计(上海吉煜实业有限公司), JYW-200B 自动张力仪(承德试验机有限责任公司), NDJ-79 型旋转黏度计(上海昌吉地质仪器有限公司), Topsisizer 激光粒度分析仪(珠海欧美克仪器有限公司), Mini Zeta 型实验砂磨机(德国耐驰研磨工业公司), SPX-250-C 型恒温恒湿培养箱(上海琅玕实验设备有限公司), JRJ300-1H 两用高速剪切乳化搅拌机(徐州正浩电子科技有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 色浆制备

加入丙二醇 5.0wt%、聚乙二醇 200 5.0wt%作为溶剂, 依次加入防锈剂 0.2wt%、防腐剂 0.2wt%、消泡剂 0.2wt%、中和剂 2.0wt%, 溶解, 搅拌均匀, 再加入一定量不同 HLB 值的表面活性剂作为润湿分散剂, 加入 25wt%颜料炭黑, 添加去离子水使色浆总量至 100wt%。调配总基料 500 g, 调节 pH=8~9, 用高速剪切乳化搅拌机乳化分散 10 min, 转入砂磨机中研磨 2 h (0.5 mm 氧化锆珠, 腔体填充物体积为 70%, 转速 2000 r/min), 得炭黑色浆^[5]。

表面活性剂的 HLB 值具有加和性, 两种表面活性剂复配时, 混合表面活性剂的 HLB 值计算如下^[6]:

$$HLB_{mix}=HLB_1w_1+HLB_2w_2, \quad (1)$$

式中, HLB_1 , HLB_2 分别为 2 种表面活性剂的 HLB 值, w_1 , w_2 分别为 2 种表面活性剂在体系中的含量(wt%)。

色浆制备中表面活性剂的添加方法分为 3 种: (1) 单一表面活性剂作为分散剂, 添加量分别为 1.0wt%, 2.0wt%, 3.0wt%, 4.0wt%, 5.0wt%, 6.0wt%, 7.0 wt%, 通过测定色浆的分散稳定性确定最佳 HLB 值及对应的最佳用量; (2) 在最佳用量下, 调节非离子表面活性剂 A(HLB=8.6)和 G(HLB=20)的比例, 复配出不同 HLB 值的混合表面活性剂作为分散剂, 测定色浆的分散稳定性, 得到复配表面活性剂的最佳 HLB 值; (3) 相同方法对非离子表面活性剂 A 和阴离子表面活性剂 X 进行复配及性能测定。

2.2.2 炭黑润湿效果的测定

表面活性剂在炭黑表面的接触角越小, 润湿效果越好。接触角不易测得, 采用毛细管浸透速度法等表征, 根据 Washburn 方程^[7]:

$$h^2=r\cos\theta\gamma t/(2\eta_L), \quad (2)$$

式中, h 为 t 时刻液体渗入毛细管的深度(cm), r 为炭黑颗粒间填充空隙的平均几何半径, 即炭黑填充柱的有效毛细管半径(cm), θ 为溶剂与粉末的接触角(°), γ 为溶剂的表面张力(N/m), η_L 为溶剂粘度(Pa·s)。

h^2 与 t 呈直线关系, 斜率 $k=r\cos\theta\gamma/(2\eta_L)$, 作 h^2 与 t 关系图可求出 k 。令 $r\cos\theta=R$, 则 $R=2\eta_L k/\gamma$, 相同件下 R 相同, 所以可以用 R (润湿性等效表征参数)表征炭黑在不同表面活性剂中的润湿性, R 越大, 润湿接触角越小, 润湿性越强。也可用润湿热衡量润湿效果^[8], 润湿效果好, 润湿热较大; 润湿效果差, 润湿热小。

润湿效果实验方法: 室温下用润湿接触角测定仪测定炭黑涂层空气侧的水润湿接触角, 在水滴落下过程中系统自动拍摄微观图并计算接触角, 在炭黑涂层的四角和中心选取 5 个点测定接触角, 取平均值。表面活性剂的粘度较大, 将不同 HLB 值的表面活性剂稀释, 取 20 g 于烧杯中, 加入去离子水 80 g, 搅拌均匀配成溶液备用。将炭黑颗粒装入毛细玻璃管中并均匀振实, 一端用玻璃棉与液体相隔, 每隔一定时间(t)测定液体在炭黑柱中的上升高度(h), 作 h^2 与 t 关系图, 斜率为 k 。用旋转黏度计测得不同溶液的粘度 η_L , 用自动张力仪测得溶液表面张力 γ , 计算得不同 HLB 值下溶液的 R 。

润湿热的测定: 取 50 g 炭黑, 加入去离子水 150 g, 搅拌均匀, 测得温度 T_0 。加入表面活性剂 20 g 搅拌均匀, 测得温度 T_1 , 温差 $\Delta T=T_1-T_0$, 不同 HLB 值的表面活性剂作用下的润湿热, 可用润湿前后的温差 ΔT 表征。

2.2.3 色浆分散性能测定

根据色浆中炭黑颗粒的分散性测定原理, 平均粒径的表征通常用索太尔(Sauter)平均粒径 SMD 表示:

$$SMD=\sum_{i=1}^k n_i d_i^3 / \sum_{i=1}^k n_i d_i^2, \tag{3}$$

式中, n_i 是 i 级单位体积的离子数, d_i 为 i 级炭黑颗粒的粒径.

粒径的分布范围通常用跨度(S_{pan})评价, 定义为

$$S_{\text{pan}}=(D_{90}-D_{10})/D_{50}, \tag{4}$$

式中, D_{90} , D_{10} , D_{50} 是占比分别为 90%, 10%, 50% 的样品的粒度, S_{pan} 越大, 粒径分布越宽.

用分散参数 $D_p(\text{nm}^{-1})$ 评价分散体系的分散性能:

$$D_p=(SMD S_{\text{pan}})^{-1}, \tag{5}$$

D_p 越大, 色浆体系的分散性能越好^[9].

色浆中炭黑颗粒的分散性测定方法: 取 0.5 g 不同 HLB 值的表面活性剂配制的水性色浆, 加入 200 g 去离子水稀释, 超声波分散 3 min, 放入激光粒度分析仪循

环进样系统中, 控制遮光度约为 10%, 测定粒径, 在色浆粒径测量报告中, 查得体积面积平均粒径 $D(3,2)$ 值即为 SMD, 同样可查 S_{pan} , 计算得不同 HLB 值的表面活性剂配制的色浆的分散参数 D_p .

2.2.4 色浆分散稳定性测定

色浆分散稳定性用稳定参数 S 评估.

$$S=D_p/D_p', \tag{6}$$

式中, D_p 是常温下的分散参数, D_p' 为烘烤 48 h 后的分散参数. 对不同 HLB 值的表面活性剂配制的色浆, 分别测 D_p 和 D_p' , 计算可得 S .

3 结果与讨论

3.1 水性炭黑颜料色浆的分散行为分析

图 1 为水在炭黑颗粒表面的润湿接触过程. 从图可以看出, 水在炭黑颗粒表面的润湿接触角 $\theta=136.9^\circ\sim138.4^\circ$, 炭黑颗粒很难润湿, 在水中的润湿性很差.

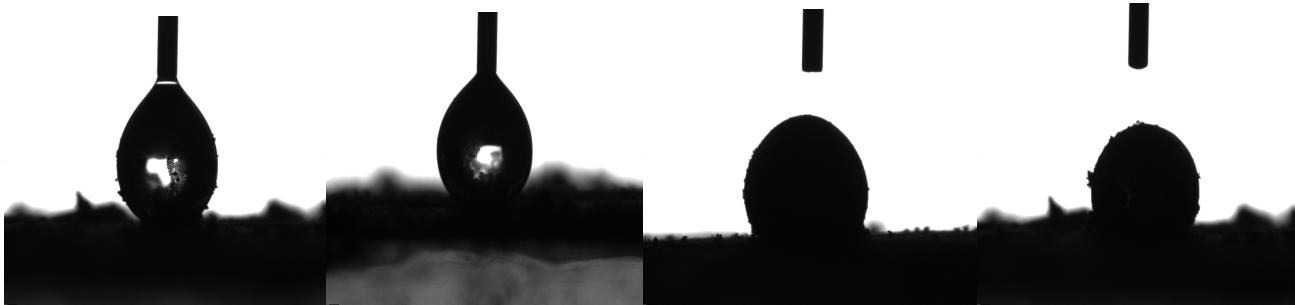


图 1 水在炭黑颗粒表面的润湿接触过程
Fig.1 Wetting contact of water on the surface of carbon black particles

表 1 为炭黑分别以水或水+不同 HLB 值的表面活性剂(单一或复配)为分散介质时的润湿性、分散性和稳定性. 可以看出, 水作分散介质体系的润湿性、分散性、稳定性均比水+表面活性剂作分散介质时小, 表明以水为分散介质时炭黑很难形成分散稳定的色浆体系, 表面活性剂可以提高炭黑的润湿性、分散性和稳定性.

表 1 不同分散介质时炭黑的润湿性、分散性和稳定性
Table 1 Wettability, dispersivity and stability of carbon black using different disperse medium

Disperse medium	Wettability parameter, R/cm	Dispersion parameter, D_p/nm^{-1}	Stable parameter, S
Water	0.002	0.004	0.41
Water+surfactant	0.012~0.031	0.005~0.031	0.53~0.98

炭黑颗粒难以稳定分散, 原因在于炭黑颗粒表面存在大量不饱和键^[10], 粒径小, 表面能太大, 可相互吸引, 降低表面能. 假设颗粒分散前的总表面积为 A_0 , 团聚后

的总表面积为 A_1 , 单位面积的表面能为 γ_0 , 团聚过程中总表面能变化 $\Delta G=\gamma_0(A_1-A_0)$, 团聚过程中颗粒的有效比表面积被大量遮盖, $A_0\ll A_1$ ^[11], $\Delta G<0$, 团聚过程很容易自发进行, 因此炭黑在水中难以稳定分散.

3.2 表面活性剂对色浆中炭黑颗粒的分散作用

目前色浆中炭黑分散过程的微观理论尚不完善. 炭黑颗粒在溶剂中的分散过程分为 3 个阶段^[12]: (1) 润湿; (2) 在机械力作用下分散成较小的团聚体; (3) 防止小团聚体团聚.

3.2.1 表面活性剂对炭黑的润湿作用

表面活性剂对炭黑润湿过程的影响用润湿性等表征参数 R 和润湿热表征.

从图 2 可以看出, 炭黑的润湿性等表征参数 R 和温度变化 ΔT 随表面活性剂 HLB 值变化的趋势一致, HLB 值从 8.6 变化到 14.5, 炭黑的润湿性依次增强,

HLB=14.5 时炭黑的润湿性最佳, HLB 值增加, 炭黑的润湿性降低. 这是由于炭黑颗粒的 HLB=14~15^[13], 表面活性剂的 HLB 值过低时, 亲水性较弱, 较难溶在水中, 与体系产生反相作用力, 使表面活性剂在炭黑颗粒表面吸附量较少; 表面活性剂 HLB 值过高时, 其亲水性较强, 对炭黑颗粒表面疏水基团的吸附较弱, 在炭黑表面吸附量较少; 表面活性剂的 HLB 值与炭黑的 HLB 值接近时, 二者结合力较强, 从而吸附量较多, 可大幅降低颗粒与水之间的界面张力 γ_{sg} 及液体界面张力 γ_{gl} . 根据杨氏方程 $\cos\theta=(\gamma_{\text{sg}}-\gamma_{\text{sl}})/\gamma_{\text{gl}}$, 在其它条件不变的情况下, γ_{sl} 和 γ_{gl} 降低, $\cos\theta$ 升高, 接触角减小, 润湿过程容易发生, 所以与炭黑颗粒 HLB 值相当的表面活性剂可有效促进润湿过程发生.

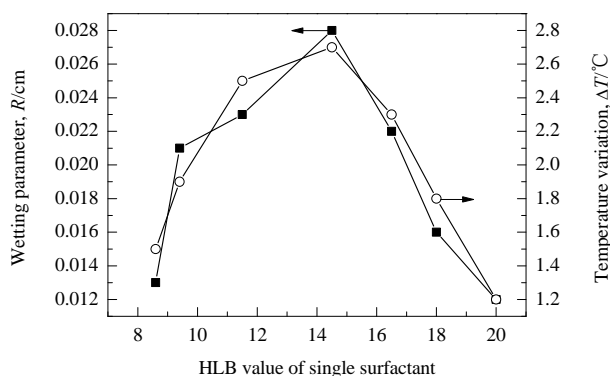


图2 润湿性等表征参数 R 和温度变化 ΔT 与单一表面活性剂 HLB 值的关系

Fig.2 Relationship between wettability equivalent characterization parameter (R), change of temperature (ΔT) and HLB value of single surfactant

3.2.2 表面活性剂对炭黑分散行为的影响

表面活性剂对颗粒分散过程的影响用分散参数 D_p 表征. 图3是炭黑的分散参数随单一表面活性剂添加量的变化. 从图可以看出, 表面活性剂添加量从1.0wt%增加到5.0wt%, 炭黑的分散性参数 D_p 逐渐增加, 添加量约为5.0wt%时分散性最佳, 继续增加表面活性剂量对分散性影响不大, 分散性趋于稳定, 分散性偶尔下降. 这是因为表面活性剂会在炭黑表面形成吸附层, 添加量太少时吸附层太弱, 不利于颗粒分散; 表面活性剂添加量为5.0wt%时, 吸附层较紧凑致密, 分散性较好; 继续增加表面活性剂量, 多余的表面活性剂会形成胶束或多层吸附, 破坏了吸附层的规整性, 使分散性下降. 从图可以看出, HLB 值从8.6变化到14.5, 分散参数增大, HLB 为14.5时分散参数最大, HLB 值再增加, 分散性降低.

图4是最佳用量下混合表面活性剂 HLB 值与分散

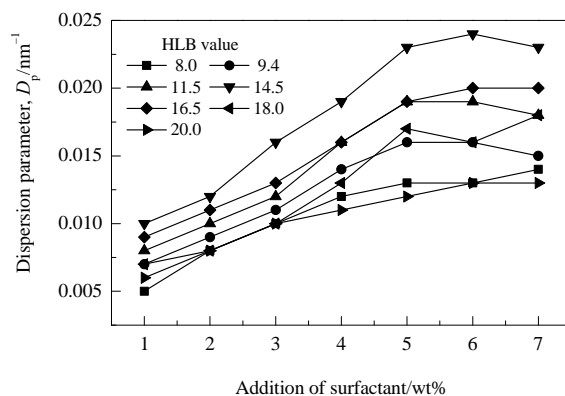


图3 分散参数 D_p 随表面活性剂 HLB 值和用量的变化
Fig.3 Change of dispersion parameter with HLB value of single surfactant and its addition

参数的关系. 从图可以看出, 两种表面活性剂复配的 HLB 值对炭黑分散性的影响与单一表面活性剂 HLB 值变化对分散性的影响(图2)一致, 均是 HLB 值为14~16时分散性较好. 表明单一或复配表面活性剂的 HLB 值与炭黑的 HLB 值接近时才有较好的分散性, 这是因为此时二者的结合力较强, 在机械力作用下吸附层不易脱落, 从而有较好的分散性.

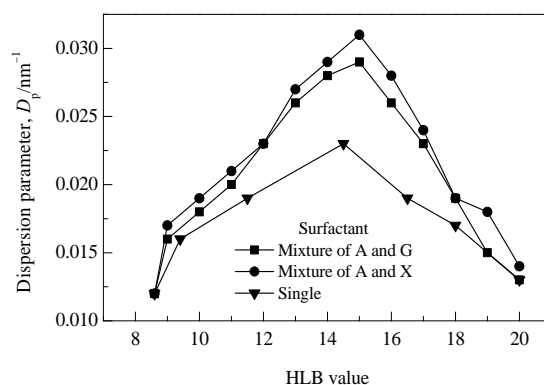


图4 分散参数 D_p 随单一和复配表面活性剂 HLB 值的变化
Fig.4 Change of dispersion parameter with the HLB values of single and compound surfactants

可以看出复配表面活性剂比单一表面活性剂的分散性好, 这是由于复配表面活性剂有更多的基团与炭黑基团发生作用, 有利于炭黑表面吸附层平衡, 更有利于分散. 值得注意的是, 非离子表面活性剂 A (HLB=8.6) 与阴离子表面活性剂 X (HLB=20) 复配时, 分散效果比2种离子表面活性剂 A 与 G (HLB=20) 复配时分散效果好. 这是因为在砂磨机的强剪切力作用下, 原来的小团聚体产生微小裂缝, 加入的非离子表面活性剂会自动渗透其中, 吸附在颗粒表面, 如同在缝隙中打入一个“楔子”, 起到了一定的劈裂作用, 阻挡团聚体间裂缝愈合, 从而有利于炭黑颗粒分散; 加入阴离子型表面活性剂时, 其

吸附在颗粒表面, 颗粒间相同电荷相互排斥, 提高了炭黑颗粒的分散性。

3.2.3 表面活性剂对水性炭黑色浆分散稳定性的影响

表面活性剂对色浆分散稳定性的影响用稳定参数 S 表征。图 5 是炭黑的稳定参数随单一表面活性剂 HLB 值及表面活性剂添加量的变化。可以看出, HLB 值从 8.6 变化到 14.5, 稳定性参数增强, HLB 值为 14.5 时最佳, 之后随 HLB 值增加稳定性有所降低。

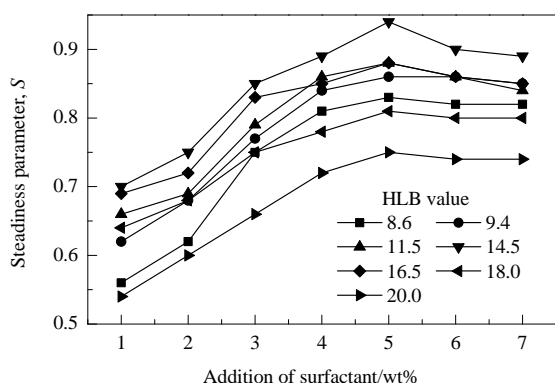


图 5 稳定参数 S 随单一表面活性剂 HLB 值和用量的变化
Fig.5 Change of stable parameter with a single surfactant HLB value and the amount

图 6 是在最佳用量下, 单一表面活性剂或 A 和 G 及 A 与 X 复配时, HLB 值与分散性参数的关系。可以看出, 复配的表面活性剂 HLB 值对分散性的影响与单一表面活性剂一致, 复配表面活性剂的 HLB 值在 14~16 时分散性较好, 与单一表面活性剂最佳 HLB 值吻合。

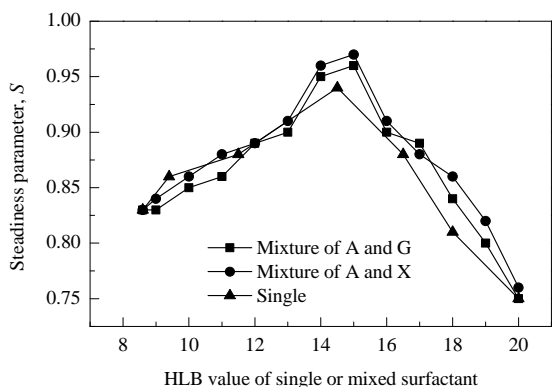


图 6 稳定参数 S 随单一和复配表面活性剂 HLB 值的变化
Fig.6 Change of stable parameter with HLB values of single and compound surfactants

综合图 5 和 6 可以看出, 表面活性剂的 HLB 值与炭黑 HLB 值(14~15)接近时稳定性最好, 这与炭黑分散性与 HLB 值的关系相符, 这是因为润湿、分散是稳定的前提, 润湿、分散的效果对稳定性影响较大, 当表面

活性剂的 HLB 值与炭黑的 HLB 值接近时, 两者结合力较强, 在强机械力和热能条件下, 两者不易分离, 表面活性剂在炭黑表面吸附牢固, 从而保证了较好的稳定性。

从图 6 可以看出, 表面活性剂复配比单一表面活性剂时稳定性好, 这是由于复配时两种不同 HLB 值的表面活性剂对炭黑的吸附结合力可相互补充, 共同发挥稳定作用。值得注意的是, 非离子表面活性剂 A (HLB=8.6) 与阴离子表面活性剂 X (HLB=20) 复配时的稳定性比非离子表面活性剂 A (HLB=8.6) 与非离子表面活性剂 G (HLB=20) 复配时的稳定性好, 这是由于, 一方面表面活性剂 A 能产生空间位阻稳定作用, 其疏水基团吸附在颗粒表面, 亲水长链在溶剂中伸展, 在颗粒表面形成立体屏障, 起到了一定的阻隔作用, 有效降低了颗粒间团聚几率; 另一方面表面活性剂 X 有静电排斥稳定作用, 随浓度增加, 阴离子基团增多, 挤进吸附层, 使颗粒带电量增加, 提高颗粒间的静电排斥力, 增加了颗粒的 Zeta 电位, 有效阻碍团聚发生; 三是溶剂化膜的排斥稳定作用, A 和 X 共同作用有效提高了颗粒的亲水性和润湿性, 有利于颗粒表面形成溶剂化膜, 颗粒碰撞时溶剂化膜会产生法向变形和作用力而弹开, 有利于体系稳定。综上, 与非离子相比, 复配表面活性剂在混合离子的双重作用下^[14], 产生的空间稳定作用明显提高了炭黑颗粒的分散稳定性。

3.3 表面活性剂影响炭黑分散稳定性机理

3.3.1 表面活性剂加入量对色浆分散稳定性的影响

由图 3 和 5 可以看出, 表面活性剂添加量为 5.0wt% 时色浆分散稳定性最佳, 加入量过低或过高都不好。色浆分散体系的稳定性存在一个表面活性剂临界值, 对应表面活性剂分子在炭黑颗粒表面以最紧密规整方式形成吸附层。体系的内核是疏水的炭黑颗粒, 吸附层提供了从炭黑颗粒到溶剂过渡的微环境, 对降低体系的熵和能量作用巨大。用理想化吸附模型描述颗粒表面吸附状态随表面活性剂量的变化, 如图 7 所示。表面活性剂量较少时, 颗粒表面会因吸附量不足而产生“空洞”[未被表面活性剂吸附的炭黑颗粒表面区域, 图 7(a)]; 这些“空洞”会因结构相似引发颗粒间团聚[图 7(b)], 同时溶剂化膜由于缺少表面活性剂的有效支撑, 分散稳定效果不佳; 提高表面活性剂量, 颗粒表面的“空洞”消失, 表面活性剂在颗粒表面饱和和吸附, 排列最紧密[图 7(c)], 颗粒间作用力处于一定的均衡状态^[15], 对界面张力降低效果最好, 颗粒间的位阻和斥力增加^[16], 范德华力作用降低, 同时致密的吸附层对溶剂化膜起到很好的支撑作用, 使其发挥较好的分散稳定作用, 因此颗粒间的分散稳定性最好; 表面活性剂量过高时, 在颗粒表面形成过

饱和和吸附甚至是多层吸附,疏水基团伸向水中^[17],表面活性剂形成胶束,排斥吸附层,一定程度影响了吸附层的堆积方式和规整性,颗粒间作用力失衡,导致体系失稳[图 7(d)],伸向溶剂中的分子链相互缠绕,过剩的表

面活性剂在颗粒间架桥而使颗粒团聚聚沉,体系的分散稳定性降低.以上理论解释了表面活性剂含量为 5.0wt% 时体系分散稳定性最佳,提高含量,体系分散稳定性不变或降低.

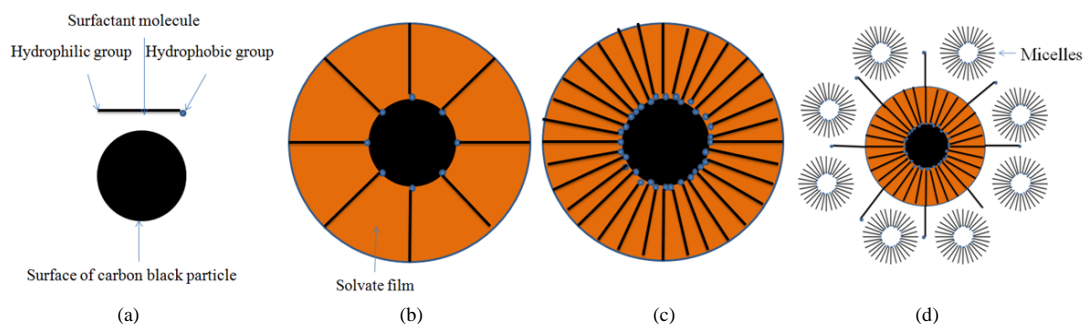


图7 表面活性剂在炭黑表面吸附状态的变化模型

Fig.7 Model diagram of surfactant adsorption state on carbon black surface

3.3.2 表面活性剂 HLB 值对色浆分散稳定性的影响

综合分析图 4、6 可得,无论单一表面活性剂或复配表面活性剂,HLB 值与炭黑的 HLB 值接近时分散稳定性最佳,过高或过低都对色浆稳定性不利.原因是表面活性剂的 HLB 值表征其在分散介质中的亲和力^[18],也可称作亲水疏水的综合效应值^[19],随 HLB 值变化,表面活性剂在维持色浆稳定性上表现出一定差异,这是表面活性剂在悬浮液体系中与炭黑颗粒之间的结合力不同所致. HLB 值较高的表面活性剂的亲水性较强,疏水基团与炭黑颗粒之间的亲和力较弱,炭黑颗粒表面界面膜强度较低,对颗粒的保护能力下降,在机械剪切力、离心力、热能等的作用下容易脱离颗粒表面,从而造成颗粒团聚,加大了颗粒分布的不均匀性,导致粒度分布变宽,色浆分散稳定性下降;亲水性较弱的表面活性剂在水中相容性不强,形成局部两相分离,表面活性剂在颗粒表面吸附减弱,颗粒团聚;只有当表面活性剂的 HLB 值与炭黑颗粒的 HLB 值(14~15)接近时,两者的相互结合力最强,界面膜稳定存在,可降低表面张力,阻止颗粒团聚,有利于炭黑颗粒分散稳定.

4 结论

考察了不同 HLB 值的表面活性剂(单一或复配)对色浆中炭黑分散过程的影响,改变表面活性剂的 HLB 值和添加量,分析了润湿接触角、分散参数和稳定参数,构建理想化模型从微观机理上分析了色浆体系分散稳定性与表面活性剂 HLB 值和加入量的关系,得到如下结论:

(1) 表面活性剂有助于炭黑分散,无论是单一还是复配型表面活性剂,当其 HLB 值与炭黑颗粒的 HLB 值

接近时两者的亲和力较强,形成的吸附层更牢固,所制色浆具有良好的润湿、分散与稳定性.

(2) 复配表面活性剂的基团与炭黑基团之间受力多元化及阴离子与非离子表面活性剂复配产生协同静电空间位阻效应,对色浆的分散稳定性优于单一型表面活性剂,阴离子与非离子表面活性剂复配优于非离子与非离子表面活性剂复配.

(3) 表面活性剂添加量为 5.0wt% 时,其在炭黑表面吸附层最规整致密,利于炭黑吸附,所制炭黑色浆具有良好的分散性与长期稳定性.

参考文献:

- [1] 杨昕宇, 向卫东, 潘明初. 粘度对中性墨水书写性能的影响 [J]. 温州大学学报(自然科学版), 2007, 28(4): 15-16.
Yang X Y, Xiang W D, Pan M C. Viscosity Influence on Gel Ink Writing Property [J]. Journal of Wenzhou University (Natural Science Edition), 2007, 28(4): 15-16.
- [2] 钱纪军, 陈爱平, 刘众鑫, 等. 炭黑中性笔墨水书写性能的流变学表征 [J]. 精细化工, 2009, 26(5): 506-508.
Qian J J, Chen A P, Liu Z X, et al. The Rheological Characterization of the Writing Performance of Carbon Black Gel Ink [J]. Fine Chemicals, 2009, 26(5): 506-508.
- [3] 刘众鑫, 陈爱平, 钱纪军, 等. 表面活性剂对中性墨水稳定性的影响 [J]. 华东理工大学学报自然科学版, 2009, 35(5): 723-727.
Liu Z X, Chen A P, Qian J J, et al. Effect of Surfactant on the Stability of Gel Ink [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2009, 35(5): 723-727.
- [4] 张俊, 李忠平, 董川. 表面活性剂在墨水制造中的应用 [J]. 日用化学工业, 2004, 34(6): 381-383.
Zhang J, Li Z P, Dong C. Application of Surfactants in Ink Manufacture [J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 2004, 34(6): 381-383.
- [5] 冯征宇, 陈爱平, 钱纪军. 中性墨水用碳黑色浆的分散稳定性 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 796-801.

- Feng Z Y, Chen A P, Qian J J. Stability of Carbon Black Dispersion for Gel Ink [J]. Chin. J. Process Eng., 2007, 7(4): 796–801.
- [6] 赵谋明, 徐巨才, 刘雷. 不同 HLB 值的表面活性剂对核桃仁酶解特性的影响 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(7): 109–114.
- Zhao M M, Xu J C, Liu L. Effects of the Hydrophile–Lipophile Balance Value of Surfactants on the Characteristics of Enzymatic Hydrolysis in Walnut Kernels [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(7): 109–114.
- [7] 张宇, 刘家祥. 颗粒分散 [J]. 材料导报, 2003, 17(1): 158–161.
- Zhang Y, Liu J X. Dispersion of Particles [J]. Materials Review, 2003, 17(1): 158–161.
- [8] 张磊, 阙国和, 邓文安. 表面活性剂 HLB 值与渣油乳化体系分散性及电学性质的关系研究 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 189–193.
- Zhang L, Que G H, Deng W A. Relation of the Surfactant HLB Parameter with the Dispersion and Electrical Properties of Residue Emulsified System [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(2): 189–193.
- [9] Choi W, Tuteja A, Mabry J M, et al. A Modified Cassie–Baxter Relationship to Explain Contact Angle Hysteresis and Anisotropy on Non-wetting Textured Surfaces [J]. J. Colloid Interface Sci., 2009, 339(1): 208–210.
- [10] 付文, 刘安华, 李建雄. 炭黑水分散稳定性改性研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4): 905–908.
- Fu W, Liu A H, Li J X. Progress on Modification of Carbon Black Aqueous Dispersion Stability [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(4): 905–908.
- [11] 张利民. 纳米颗粒分散过程机理研究 [J]. 安徽电子信息职业技术学院学报, 2005, 4(6): 93–94.
- Zhang L M. Study on Mechanism of Dispersion of Nanoparticles [J]. Journal of Anhui Vocational College of Electronics & Information Technology, 2005, 4(6): 93–94.
- [12] 周细应, 李卫红, 何亮. 纳米颗粒的分散稳定性及其评估方法 [J]. 材料保护, 2006, 39(6): 51–54.
- Zhou X Y, Li W H, He L. Dispersion Stability of Nanoparticles and Its Evaluation Methods [J]. Materials Protection, 2006, 39(6): 51–54.
- [13] 陈荣圻. 有机颜料 HLB 值计算 [J]. 上海染料, 2004, 32(6): 27–33.
- Chen R Q. Calculation of HLB Value of Organic Pigments [J]. Shanghai Dyestuffs, 2004, 32(6): 27–33.
- [14] Tyukova I S, Safronov A P. Electrostatic and Steric Mechanisms of Iron Oxide Nanoparticle Sol Stabilization by Chitosan [J]. Polym. Sci. Ser. A, 2014, 56(4): 498–504.
- [15] 王海波, 刘德山, 李艳梅. 表面活性剂对分散体系粘度影响的特殊性 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 737–741.
- Wang H B, Liu D S, Li Y M. Specific Effect of Surfactant on the Viscosity of Dispersion System [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2005, 26(4): 737–741.
- [16] Holmes N S, Morawska L. A Review of Dispersion Modelling and Its Application to the Dispersion of Particles: An Overview of Different Dispersion Models Available [J]. Atmos. Environ., 2006, 40(30): 5902–5928.
- [17] Mkarewicz E, Michalik A. Research on the Influence of the Type of Surfactant and Concentrator in Aqueous Dispersion of Pigments [J]. J. Surfactants Deterg., 2014, 17(4): 773–784.
- [18] 陈飞飞, 余宪虎, 宋鹏. 表面活性剂 HLB 值及种类与牛仔布防返染性能的关系 [J]. 武汉纺织大学学报, 2008, 21(2): 5–8.
- Chen F F, Yu X H, Song P. The Effect of the HLB Value and Variety of Surfactants on Reducing Indigo Backstaining of Denim [J]. Journal of Wuhan Textile University, 2008, 21(2): 5–8.
- [19] Orafidiya L Q, Oladmejif A. Detemination of the Required HLB Values of Some Essential Oils [J]. Int. J. Pharm., 2002, 237(12): 241–249.