

改性磺化碱木素陶瓷添加剂的表征及应用

刘志鹏¹, 吴宜锴², 刘明华³

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;

2. 福建工程学院 信息科学与工程学院, 福建 福州 350118;

3. 福州大学 福建省生物质资源化技术开发基地, 福建 福州 350116)

摘要: 对改性磺化碱木素陶瓷添加剂(LST-MA)进行红外光谱分析,表明经改性后的木质素分子已成功引入羧酸基团。将LST-MA的分散性及增强性与市场上的HY和JT添加剂进行了比较,研究表明:其分散性和增强性皆优于对比样HY和JT,可在陶瓷生产企业中加以推广。

关键词: 磺化碱木素; 改性; 陶瓷添加剂; 分散性; 抗折强度

中图分类号: TQ174.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)01-0031-06

Characterization and application of modified sulfonated alkali lignin additive for ceramics

LIU Zhipeng¹, WU Yikai², LIU Minghua³

(1. School of Ecological-Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. School of Information Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

3. Fujian Provincial Technology Exploitation Base of Biomass Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: A modified sulfonated alkali lignin additive for ceramics (LST-MA) was analyzed with infrared spectroscopy. The FTIR indicated that the carboxylic acid group had been introduced into the modified lignin molecule successfully. Then, the dispersion efficiency and reinforcing efficiency of LST-MA were compared with those of the commercial additives, i.e., HY and JT. Results show that LST-MA has better dispersion efficiency and reinforcing efficiency than the commercial HY and JT. Therefore, the LST-MA could be popularized in ceramic manufacture.

Keywords: sulfonated alkali lignin; modification; ceramic additive; dispersion efficiency; breaking strength

随着国内外陶瓷工业的不断发展以及人们对陶瓷功能与质量要求的不断提高,陶瓷添加剂在陶瓷工业中的应用越来越广泛,建筑陶瓷生产的各个工序都有陶瓷添加剂的使用。在陶瓷工业中最常用的陶瓷添加剂有分散剂、助磨剂、增强剂等,选用合适的陶瓷添加剂,可以有效节约能源,减少污染物排放,提高生产效率。与设备升级改

造相比,陶瓷添加剂的使用成本低,效果好,因此,陶瓷添加剂的研发使用是中国陶瓷工业升级的重中之重^[1]。

工业木质素是造纸工业和木材水解工业的副产品,至今还未得到充分利用,成为一种环境污染物。伴随着人们环境意识的逐步提高和技术的进步,工业木质素的高值化利用越来越受到人们的

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 福建省企业技术创新(省属)专项资金补助项目;福建工程学院科研发展基金(GY-Z160120;GY-Z17165)

第一作者简介: 刘志鹏(1989-),女,新疆石河子人,助理实验师,硕士,研究方向:环境友好材料。

重视。由于木质素的结构中含有羧基、酚羟基、甲氧基等活性基团,因此木质素可以通过多种方法进行化学改性制备多种化工助剂^[2]。木质素及其改性产物在混凝土减水剂、木材胶黏剂等领域已经有了十分成熟的研究和应用,但目前国内外对木质素用作陶瓷添加剂的研究依然不多,且绝大多数集中在木质素用作单一功能的添加剂,如 Cerrutti 等^[3]以生物乙醇工厂的废甘蔗渣中提取的木质素为原料,通过羧甲基化反应制备羧甲基木质素,该产品对 Al_2O_3 陶瓷浆料具有良好的分散稳定作用。王安安等^[4]通过对制浆废液中木质素磺酸盐的改性,制备一种新型陶瓷分散剂 WAL,与无机盐分散剂对比样相比具有更好的分散性与稳定性。余爱民等^[5]采用调控相对分子质量、磺化度等工艺,制备出了 3 种木质素陶瓷增强剂。林立等^[6]对黑液进行改性,成功地引入了膦酸基、磺酸基及季铵基等亲水基团,该产品提高了陶瓷的分散性。

与传统的化学反应相比,微波辐射技术在化

学反应中具有节省能源与时间、加快反应速率等优点^[7]。将微波辐射技术运用于陶瓷添加剂的制备研究,旨在利用微波辐射技术的优点,为陶瓷添加剂的制备探寻一种新的方法。本文以制浆黑液中提取的磺化碱木素为原料,采用微波辐射技术,合成改性磺化碱木素陶瓷添加剂(LST-MA),分析了改性磺化碱木素陶瓷添加剂的结构,讨论了合成的陶瓷添加剂的分散性与增强性,同时与两家合作企业的陶瓷添加剂 HY、JT 进行对比分析。

1 实验

1.1 原料及主要仪器

原料:磺化碱木素(LST),福建南纸股份有限公司;陶土,由福建某陶瓷有限公司提供(该公司所提供的陶瓷原料配比如表 1 所示,该配方与该在工厂实际生产中所使用的原料配方一致);HY 陶瓷添加剂, JT 陶瓷添加剂,福建某瓷业有限公司提供,工业级。

表 1 某公司陶瓷原料组成

Tab.1 The ceramic raw material composition provided by a certain company

| 原料名称 | 尤溪黏土 | 龙海黏土 | 仙游叶腊石 | 云龙土 | 后垅土 | 西村土 | 豪业石 | 霞溪石 | 江西镁料 | 南平透辉石 | 上莲土 |
|-------------|------|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|-----|
| $\omega/\%$ | 18 | 18 | 7 | 6 | 8 | 12 | 8 | 10 | 3 | 4 | 6 |

仪器:微波化学反应器 WBFY-201,涂-4 黏度计 XND-1,比重杯 1503/100,旋转黏度计 NDJ-5S,电位分析仪 Zetaplus 90,辊式破碎机 PEF-I,陶瓷研磨机 KM,手动式液压制样机 SB,数显坯料抗折仪 PK,自动电位滴定仪 809 Titrand,傅里叶红外光谱仪 IR Prestige-21,环境扫描电镜 XL30 ESEM-TMP,同步热分析仪 STA499C。

1.2 LST-MA 的制备

取 50g LST 粉末,溶于 50 g 去离子水中,配置成质量分数为 50%的 LST 水溶液,加入微波反应器中,通 N_2 保护,并设定好微波辐射功率与反应温度,加入适量的酸和引发剂,反应一定时间后,关闭微波反应器,将反应所得产物冷却至室温,调节 pH 至 7.5;最后进行喷雾干燥(进风温度 320 $^\circ\text{C}$,出风温度 120 $^\circ\text{C}$),即得到咖啡色改性磺化碱木素陶瓷添加剂(LST-MA)。

1.3 LST-MA 的红外光谱表征

采用红外光谱(FT-IR)法进行表征。

1.4 LST-MA 的应用性能检测

1.4.1 陶瓷浆料的制备及 LST-MA 分散性能的测试

(1)陶瓷浆料的制备:将陶瓷原料,球磨珠,水和陶瓷添加剂加入球磨罐中,将其放入陶瓷研磨机固定好,球磨 10 min 后即得实验用陶瓷浆料。

(2)陶瓷浆料黏度的测定:本实验采用 NDJ-5S 型旋转黏度计测定,单位为 $\text{MPa}\cdot\text{s}$ 。

(3)陶瓷浆料流动性的测定:利用涂-4 黏度计测试陶瓷浆料的流出时间。

(4)陶瓷浆料 Zeta 电位的测定:采用 Zetaplus 90 型电位分析仪测量。

(5)陶瓷浆料的环境扫描电镜(ESEM)分析:将球磨后的陶瓷浆料滴在 1 cm×1 cm 的毛玻璃

上,烘干后进行 ESEM 分析。

1.4.2 陶瓷生坯抗折强度的测定

利用数显坯料抗折仪 PK 测定陶瓷生坯抗折强度。

2 结果与讨论

2.1 LST-MA 的结构分析

图 1 是 LST-MA 的红外光谱图。由图 1 可以看出,经过接枝共聚反应后,与 LST 的红外光谱图相比,3 000~2 800 cm^{-1} 范围内出现了较强、较宽的吸收峰,所测样品的 1 705 cm^{-1} 处出现了明显的羧基团的振动峰;在 1 850 cm^{-1} 和 1 780 cm^{-1} 处未见五元环状酸酐强特征吸收峰,说明接枝共聚物 LST-MA 的 C—C 骨架上所接的均为羧基团,LST-MA 的红外光谱图说明磺化碱木素与酸接枝成功。

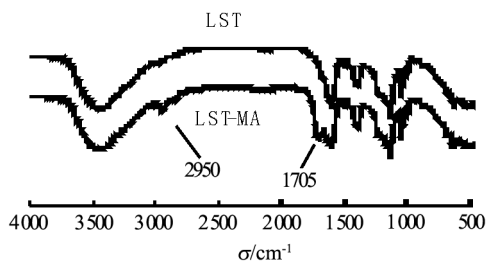


图 1 LST-MA 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of LST-MA

2.2 LST-MA 的应用研究

2.2.1 LST-MA 对陶瓷浆料的分散性能研究

陶瓷浆料为水-固分散系统,在未添加具有分散作用的陶瓷添加剂时,陶瓷浆料中的黏土颗粒具有发生聚集和沉淀的趋势,而陶瓷分散剂的作用就是通过影响陶瓷浆料颗粒间的静电作用来防止团聚和沉淀,使陶瓷浆料水-固分散系统保持稳定^[8-9]。

2.2.1.1 LST-MA 和对比样对陶瓷浆料流出时间与黏度的影响

陶瓷浆料的流动性及黏度是考察陶瓷浆料分散性能的最直观的指标,在同等掺量(质量分数,下同)下,等体积的陶瓷浆料流出时间越短、浆料的黏度越低,则说明陶瓷添加剂的分散减水性能越好。LST-MA 及其对比样在不同掺量下对陶瓷浆料流出时间与黏度的影响,其结果如图 2 和图 3 所示。

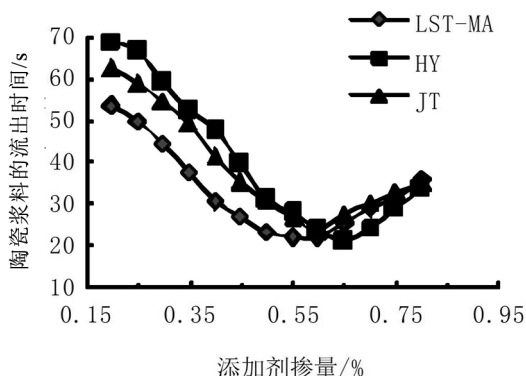


图 2 LST-MA 及对比样对陶瓷浆料流出时间的影响

Fig.2 Effects of the LST-MA and contrast samples on the outflow time of ceramic slurry

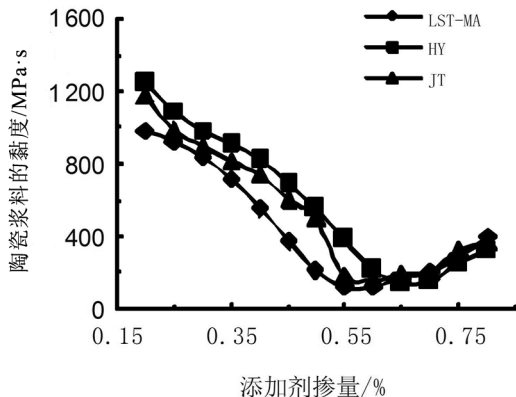


图 3 LST-MA 及对比样掺量对陶瓷浆料黏度的影响

Fig.3 Effects of the content of LST-MA and contrast samples on the viscosity of ceramic slurry

由图 2 与图 3 可以看出,随着添加剂添加量的增加,陶瓷浆料的流出时间和黏度均呈先减小后增大的趋势,在 LST-MA 掺量为 0.55% 时,陶瓷浆料的流出时间最短,为 21.9 s;黏度最低,为 130 $\text{MPa} \cdot \text{s}$,对比样 HY 的流出时间和黏度在掺量达到 0.65% 为最低,之后开始逐步回升;对比样 JT 的流出时间和黏度则在掺量为 0.60% 时为最低,之后也开始逐步回升。

这种现象是因为在低掺量的条件下,添加剂分子由于用量少,在陶瓷颗粒表面可能发生平躺式吸附,因而形成的空间位阻斥力不足以克服陶瓷颗粒间的范德华引力,导致在低掺量下陶瓷浆料颗粒分散不好,浆料的流出时间较长。随着掺量的增加,添加剂在颗粒表面达到了饱和吸附,吸

附比较致密,主要以环状和尾状形态吸附占主导,这种吸附形成的空间位阻比较大,陶瓷浆料颗粒之间相互排斥,因而分散稳定性比较好。宏观上体现为陶瓷浆料的流出时间变短,浆料的黏度降低;当添加剂过量时,陶瓷浆料中有许多未被陶瓷浆料颗粒吸附的游离的高分子添加剂,它们可以增加水溶液的黏度,使陶瓷浆料稠化;另外,每一个陶瓷浆料颗粒可能被多个高分子吸附,使得陶瓷浆料颗粒体积增加进而容易聚集,包裹体系中的自由水,从而导致浆体变稠,流出时间延长^[10]。

2.2.1.2 LST-MA 和对比样对陶瓷浆料 Zeta 电位的影响

Zeta 电位可以评价陶瓷浆料颗粒之间吸引力或者排斥力的大小。Zeta 电位(正或负)越高,表明分散体系中陶瓷浆料颗粒间的排斥作用越强,体系抵抗颗粒聚集的能力越强,体系的分散性较为稳定;反之,Zeta 电位(正或负)越低,则表明陶瓷浆料的分散体系中陶瓷浆料颗粒之间的吸引力超过了排斥力,分散体系稳定性被破坏,陶瓷浆料颗粒有发生聚集和沉淀的趋势。LST-MA 及其对比样对陶瓷浆料 Zeta 电位的影响如图 4 所示。

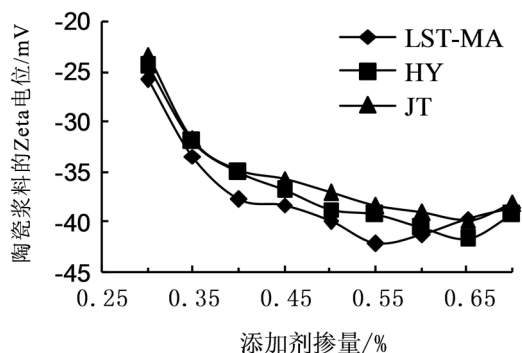


图 4 LST-MA 及其对比样对陶瓷浆料 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effects of LST-MA and contrast samples on the Zeta potential of ceramic slurry

由图 4 可以看出,陶瓷浆料的 Zeta 电位的绝对值随着添加剂掺量的增加呈现出先增大再减小的趋势,且陶瓷添加剂在较低掺量时(小于 0.40%),陶瓷浆料的 Zeta 电位随着陶瓷浆料的增加迅速上升,这是因为在未添加陶瓷添加剂时,陶瓷浆料颗粒表面主要以 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等三价与二价阳离子为主,三价与二价阳离子双电层厚度小,表面电荷密度低,容易使陶瓷浆料颗粒相互吸引发生聚集和沉降,而陶瓷添加的加入带来大量

的一价阳离子(主要是 Na^{+}), Na^{+} 可以将陶瓷浆料颗粒表面的三价与二价阳离子置换出来,提高了陶瓷浆料表面的电荷密度,提高了陶瓷浆料的 Zeta 电位,陶瓷浆料颗粒之间的排斥力大大增强,宏观上表现为陶瓷浆料的分散性与流动性更好。因此,在陶瓷浆料中加入添加剂后,陶瓷浆料的 Zeta 电位一开始呈急剧上升的趋势。

在添加量达到一定掺量后(0.40%)之后,随着陶瓷添加剂掺量的提高,Zeta 电位的绝对值依然呈现上升的趋势,但是其上升的速率已经有所放缓。这是因为继续增大陶瓷添加剂的用量,过量的一价阳离子会进入陶瓷浆料颗粒的扩散层,使扩散层压缩,造成陶瓷浆料颗粒的 Zeta 电位的绝对值降低,陶瓷浆料颗粒间的斥力下降,吸引力上升,颗粒间发生部分聚集沉降,导致陶瓷浆料的稠化,黏度上升,流速下降^[11]。

综上所述,添加 LST-MA 的陶瓷浆料的 Zeta 电位的绝对值在掺量 0.55% 时达到最大,为 42.2 mV,添加 HY 与 JT 的陶瓷浆料的 Zeta 电位的绝对值都在掺量 0.65% 时达到最大,分别为 41.8 mV 和 39.9 mV。这说明对陶瓷浆料的分散性能 LST-MA 最好,陶瓷浆料的稳定性最佳。

2.2.1.3 LST-MA 和对比样分散性能的环境扫描电镜(ESEM)分析

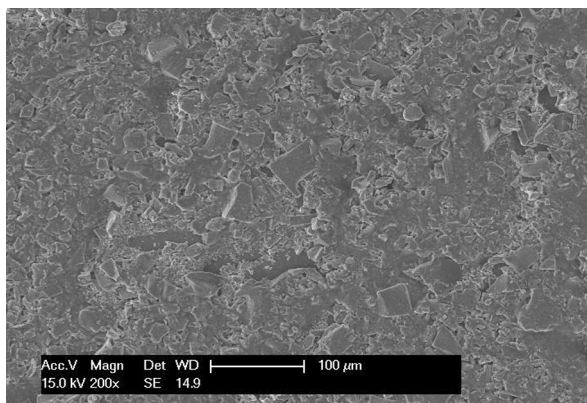
将使用不同陶瓷添加剂进行球磨所得的陶瓷浆料烘干后进行换进扫描电镜(ESEM)分析,通过观察球磨后陶瓷浆料颗粒的大小与分布来评价陶瓷添加剂的助磨性能。使用不同陶瓷添加剂时陶瓷浆料的 ESEM 图像($\times 200$)如图 5 所示。

由图 5 可以看出,使用 LST-MA 的陶瓷浆料的颗粒明显小于使用 JT 和 HY 的陶瓷浆料。在 200 倍的分辨率下,图 5(b)和(c)中都可以清楚地看见密集的陶瓷颗粒聚集在一起,其中图 5(c)中的颗粒状物质更多,且颗粒之间间距较小,而在图 5(a)中,基本看不见颗粒状物质,这表明 LST-MA 的助磨性能明显优于 HY 与 JT,在同等掺量、球磨强度和球磨时间下,能把陶瓷黏土球磨成更细小的颗粒状物质。

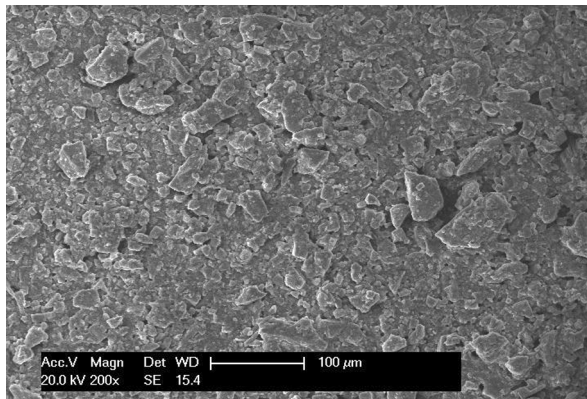
综上所述,ESEM 图像表明,LST-MA 的助磨效果优于对比样。

2.2.2 LST-MA 的增强性能研究

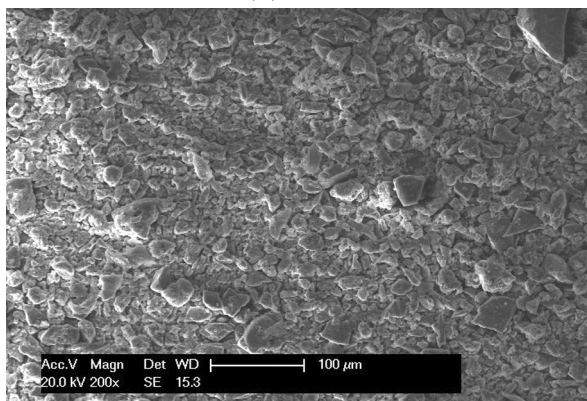
陶瓷的生坯强度是考察陶瓷添加剂性能的核心指标,在实际工业生产中,陶瓷生坯在成型后往



(a) 添加 LST-MA



(b) 添加 JT



(c) 添加 HY

图 5 使用不同添加剂时陶瓷浆料的环境扫描电镜 (ESEM) 图像 ($\times 200$)

Fig.5 ESEM images of ceramic slurry with different additives ($\times 200$)

往因不具备足够的强度,而在输送、搬运、施釉等后续工艺中出现裂纹、缺角等缺陷,有时破损率高达 20% 以上,这严重影响了陶瓷产品的质量与成品率,降低了生产效率,还严重浪费黏土以及水、电、天然气等宝贵资源,这一问题需要在陶瓷生产过程中加入陶瓷增强剂来实现。本部分主要研究

了 LST-MA 对陶瓷生坯强度的影响,并与对比样 HY 和 JT 复合添加剂进行了性能比较。

从图 6 可知, LST-MA 对陶瓷生坯强度的增强效果明显优于其对比样 HY 和 JT。随着 LST-MA 加入量的增加,陶瓷的生坯强度呈现出先逐步上升再趋于平缓的趋势。当 LST-MA 的添加量达到 0.55% 后,陶瓷生坯的抗折强度达到了 3.222 MPa,之后即使继续加大添加剂的掺量,生坯的抗折强度也趋于稳定。对比样 HY 与 JT 也有同样的趋势。

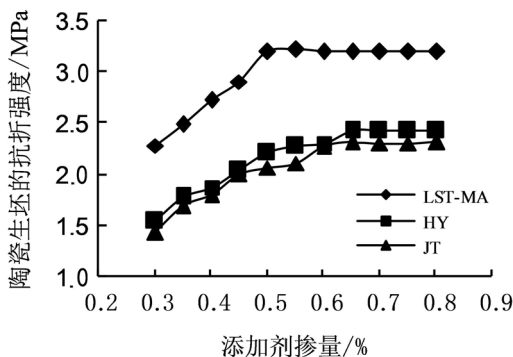


图 6 LST-MA 及对比样对陶瓷生坯抗折强度的影响
Fig.6 Effects of LST-MA and contrast samples on the strength of green ceramic body

这种趋势是因为具有增强效果的陶瓷添加剂一般为高分子聚合物,加入陶瓷浆料时,能吸附在陶瓷浆料的表面,在各陶瓷浆料颗粒之间形成相互交联的网状结构,压制成型后,当陶瓷生坯收到外力作用时,这种相互交联的网状结构就像钢筋混凝土结构中的钢筋一样承担了相当部分的外力,使陶瓷生坯的抗折强度提高,与此同时,吸附在陶瓷浆料颗粒表面的添加剂分子之间产生了氢键作用,也起到了增强陶瓷生坯强度的作用;随着陶瓷添加剂掺量的增加,当掺量足够大时,陶瓷颗粒表面完全被添加剂分子包裹,随着包裹层加厚,颗粒之间的距离将会加大,双电层变厚,层间距变大,降低了颗粒之间的毛细管力和吸附力,结果导致坯体强度的提高幅度下降,宏观表现为陶瓷生坯的强度趋于平缓^[12]。

3 经济和环境效益分析

试生产 100 t LST-MA,可实现产值 50 万元,利税 17.5 万元。与国内同类产品(如 HY、JT、PSE 系列,SD-05、DA-50、FS-20)对比,本产品的

价格约低15%,且性能优于同类产品,在相同使用量情况下(按添加剂用量占陶瓷原料的0.55%计),使用本项目产品生产的陶瓷(以挤压砖为例)每吨可节约3.5~4.0元,那么100 t LST-MA可生产2.5万t陶瓷,间接节约费用(8.75~10)万元;另一方面,本产品还具有提高陶瓷生坯强度的作用,在陶瓷生产中无需添加增强剂,可直接减少增强剂费用6.25万元(用量为0.05%,增强剂以5 000元/t);煤的含硫量以0.3%计,则可减少SO₂排放1 500 kg。同时,还可减少二氧化碳、粉尘、固体废物的排放。

4 结论

(1)制备的LST-MA红外光谱分析表明,经改性后的木质素分子已成功地引入了羧酸基团。

(2)对LST-MA及其对比样HY和JT进行性能研究与比较。研究表明,LST-MA的最佳添加量为0.55%,在此添加量下陶瓷浆料的流出时间为21.9 s,黏度为130 MPa·s,Zeta电位的绝对值为42.2 mV。同时,陶瓷生坯的抗折强度达到了3.222 MPa,LST-MA的分散性和增强性皆优于对比样HY和JT,并具有良好的经济和环境效益,可以在陶瓷生产企业中加以推广。

参考文献:

- [1] SANGITA B, Siddhartha D, CHIRANJIB B. Performance study during ultrafiltration of Kraft black liquor using rotating disk membrane module[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14(5): 497-504.
- [2] SAFARIK I, HORSKA K, POSPISKOVA K. Microwave assisted synthesis of magnetically responsive composite materials [J]. *Magnetics*, 2013, 49(1): 213-218.
- [3] CERRUTTI B M., SOUZA DE C S, CASTELLAN A, et al. Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions[J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 36(1): 108-115.
- [4] 王安安,邱学青,庞煜霞,等.改性木质素磺酸盐分散剂对陶瓷料浆性能的影响[J].*中国陶瓷*,2010,46(9):38-41.
- [5] 余爱民,夏昌奎,张勇,等.新型陶瓷坯体增强剂的应用研究[J].*中国陶瓷工业*,2011,18(5):12-14.
- [6] 林立,刘明华,黄映芳,等.造纸黑液制备多功能改性木质素基陶瓷添加剂的性能研究[J].*江苏陶瓷*,2017,50(2): 24-28.
- [7] BALLARD T S, MALLIKARJUNAN P, ZHOU K. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compound from peanut skins[J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(4): 1185-1192.
- [8] 潘蕾.新型陶瓷添加剂的制备及应用研究[D].唐山:河北理工大学,2006.
- [9] 俞康泰.陶瓷添加剂应用技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [10] DAVIES J, BINNER J G P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing high solids content alumina suspensions [J]. *J Eur Ceram Soc*,2000,10(20):1539-1553.
- [11] 贾陆军,王海滨,霍冀川,等.接枝改性木质素磺酸钙的制备及应用[J].*中国造纸学报*,2009,24(3):112-115.
- [12] 张海峰.多功能复合陶瓷添加剂的研究与应用[D].长沙:长沙理工大学,2012.

(特约编辑:黄家瑜)