

超细粉体在液相中的分散

任俊¹ 卢寿慈²

(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京: 100101; 2. 北京科技大学, 北京: 100083)

超细粉体材料合成与制备是当今科技界极引人注目的研究领域之一。性能不同形状各异的超细颗粒都可通过物理或化学等人工合成的方法制备出来。但是, 由于超细粉体粒度小, 极易产生自发凝并, 表现出强烈的聚团特性, 不论在空气中还是在液相中均易生成粒径较大的二次颗粒, 聚团的结果导致超细粉体材料性能的严重劣化。另一方面, 在复合材料的生产中, 由于超细粉体的这种强烈聚团特性和它与复合基体材料的极性差异, 超细粉体很难均匀地分散在基体材料中形成均质复合材料, 使复合材料的性能难以达到人们预期的效果。可见, 超细粉体的强烈的聚团特性严重制约着超细粉体材料的广泛而有效的应用, 成为超微技术进一步发展的瓶颈。如何保证超细粉体在制备、贮存及随后的应用加工过程中保持分散而不聚团“长大”, 以及超细粉体在复合材料中能充分分散成为超微技术, 特别是纳米复合技术未来发展和应用的关键^[1-7]。因此, 超细粉体在液相中的抗聚团-分散技术对于拓宽超细粉体材料的应用领域, 开发功能复合材料是十分有意义的。

1 超细粉体在液相中的分散原理

从根本上说, 超细粉体在液相中分散受液相介质对超细粉体的润湿作用和液相中颗粒与颗粒的粒间相互作用两者所控制。

1.1 润湿

超细粉体表面的润湿过程实际上是液相与气相争夺固体颗粒表面的过程, 可以看作是固-气界面的消失和固-液界面的形成过程。这主要取决于固体颗粒表面与液体表面的极性差异程度。欲使超细粉体在液体中分散, 首先应使液体在固体颗粒表面铺展润湿。润湿性通常用润湿接触角 θ 来度量。 $\pi > \theta > \frac{\pi}{2}$, 表示表面不润湿或润湿不良; $\frac{\pi}{2} > \theta > 0$, 表示固体表面部分润湿或有限润湿;

$\theta = 0$ (或无接触角), 表示固体表面完全润湿。

也可用铺展系数 S_{LS} 表示^[8]:

$$S_{LS} = \gamma_{sv} \cdot (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)$$

可见, 浸湿现象与气液界面张力 γ_{lv} 和润湿接触角 θ 直接相关。铺展系数为正, 表示液体能在固体表面铺展润湿。反之, 当 $\theta > 0$ 时, 铺展系数为负, 液体在固体表面的润湿受阻。此时, 需要添加润湿剂以创造铺展润湿的条件。

1.2 超细粉体在液相中的粒间作用能

超细粉体被润湿 (无论是自发的或强制的) 后, 在液相中的存在形态不外乎两种, 即形成聚团或分散悬浮。粒间的分散与聚团行为主要受固体颗粒的粒间作用能所制约。在液相中, 存在着不同的粒间作用能。略述如下:

1.2.1 Van der Waals 作用能

Van der Waals 作用能是无所不在的粒间作用能, 两个半径分别为 R_1 和 R_2 的球形颗粒的 Van der Waals 作用能可表示为^[9]:

$$V_w = \frac{A R_1 R_2}{6 H (R_1 + R_2)}$$

如果 $R_1 = R_2 = R$ 时, 则

$$V_w = \frac{A R}{12 H}$$

式中, V_w 为 Van der Waals 作用能, H 一粒间间距, A 一粒子在真空中的 Hamaker 常数。

1.2.2 双电层静电作用能

在自然界中, 颗粒表面在水和非水介质中均形成双电层。由于水和非水介质具有显著差异, 所以颗粒在非水介质中的静电作用能与在水中的静电作用能不同。

1.2.2.1 水中颗粒的静电作用能

从热力学观点来看, 颗粒相互接近时静电作用能 $V_e(H)$ 随粒间间距的变化就是颗粒从无限远处接近到间距为



H处时体系自由能的变化,也就是双电层相互作用自由能的变化。

半径分别为 R_1 、 R_2 球形颗粒的静电作用能可以表示为^[10]

$$V_R = \frac{\epsilon R_1 R_2}{4(R_1 + R_2)} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \left[\frac{2\epsilon_1 \epsilon_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln\left(\frac{1 + e^{-xH}}{1 - e^{-xH}}\right) + \ln(1 - e^{-2xH}) \right]$$

若 $R_1 = R_2 = R$, 则

$$V_R = -\frac{1}{2} \epsilon R_2 \varphi^2 \ln[1 + e^{-xH}]$$

式中, φ 为颗粒的表面电位, ϵ 为水的介电常数, x 为 Debye 长度的倒数 m^{-1} , H 为粒间间距。

1.2.2.2 非水介质中颗粒的静电作用能

在非水介质中,离子浓度小,双电层厚, $xR \ll 1$, 双电层相互作用能可以描述为^[11]

$$V_R^{el} = \frac{\epsilon R^2 \zeta^2}{r} \exp(-xH)$$

其中, ϵ —介质的介电常数, ζ —Zeta 电位, x^{-1} —双电层厚度, r —颗粒的中心距离,即 $r = 2R + H$ 。

由于 $xH \rightarrow 0$, V_R^{el} 的极限值最适用于非水介质,即可得:

$$V_R^{el} = \frac{\epsilon R^2 \zeta^2}{r}$$

在非水介质中粒间的静电作用能主要受粉体 ζ -电位的控制。

1.2.3 空间位阻作用能

颗粒表面吸附有高分子表面活性剂时,它们在接近时将产生排斥作用,可使粉体分散体系更为稳定,不发生聚团,这就是高分子表面活性剂的空间位阻作用。空间位阻作用能用下式表示^[9]:

$$V_{kj} = \frac{4\pi R^2 (\delta - 0.5H)^2}{A_p (R + \delta)} \cdot kT \ln \frac{2\delta}{H}$$

式中, A_p 为一个高分子在颗粒表面所占据的面积, δ 为高分子吸附层厚度, H 为粒间间距。

1.2.4 溶剂化作用能

颗粒在液相中引起其周围液体分子结构的变化,称为溶剂化作用。当颗粒表面吸附阳离子或含亲水基团($-OH$ 、 PO_4^{3-} 、 $-N(CH_3)_3^+$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COOH$ 等)的

有机物,或者由于颗粒表面极性区域对相邻附近的溶剂分子的极化作用,在颗粒表面会形成溶剂化作用。当有溶剂化膜的颗粒互相接近时,产生很强大的排斥作用能,称为溶剂化作用能。

半径分别为 R_1 和 R_2 的球形颗粒的溶剂化作用能可表示为^[12]

$$V_{\eta} = \frac{2\pi R_1 R_2 (\delta - 0.5H)^2}{R_1 + R_2} h_0 V_{\eta}^0 \exp\left(-\frac{H}{h_0}\right)$$

式中, h_0 为衰减长度, H 为相互作用距离, V_{η}^0 为溶剂化作用能能量参数,与表面润湿性有关。

1.3 超细粉体的分散稳定性

在超细粉体悬浮体中,粉体分散的稳定性取决于粒间相互作用的总作用能,即取决于粒间 Van der Waals 作用能、静电排斥作用能、吸附层空间位阻作用能及溶剂化作用能的相对关系。粒间分散与聚团的理论判据是颗粒间的总作用能,可用下式表示^[22]

$$V_T = +V_w + V_R + V_{kj} + V_{\eta}$$

当粒间的排斥作用能大于其相互吸引作用能,则粒间处于稳定的分散状态;反之,则粒间产生聚团。显然,作用于粒间的各种作用能是随条件变化而变化。添加分散剂或表面活性剂对超细粉体在液相中的润湿、碎解及悬浮体的分散与聚团的影响都起着重要作用。

2 超细粉体在不同液相介质中的分散行为特征

介质是悬浮体系的重要组成部分,它的性质在某种程度上决定着悬浮体系的分散稳定性。在自然界中,可把液相介质分为水和非水介质两类,其中非水介质又可分为有机极性和有机非极性介质两种。水、乙醇及煤油是三种具有不同组成、结构和极性的物质,是自然界中存在的三大类型液体介质的典型代表。

超细粉体的分散行为除了受粒间相互作用之外,还受超细粉体与分散介质作用的影响。介质不同,超细粉体的分散行为有着明显的差异。图1为亲水性的二氧化硅和碳酸钙及疏水性的滑石和石墨粉体在水、乙醇及煤油三种介质中分散的分散率与分散时间的关系。可以看到,亲水性粉体在水、乙醇和煤油中的分散行为截然不同,在水和乙醇中均具有较好的分散性,但在煤油中它们几乎

不能分散。亲水性粉体在水、乙醇及煤油介质中的分散性顺序为：乙醇>水>煤油。在水、乙醇及煤油中，疏水性粉体与亲水性粉体具有截然相反的分散行为特征，表现为疏水性粉体在水中具有显著的聚团行为，且聚团行为较亲水性粉体在煤油中的聚团速度慢，强度弱，在乙醇中均有良好的分散行为。疏水粉体在这三种介质中的分散性顺序为：乙醇>煤油>水或煤油>乙醇>水。

亲水性和疏水性粉体在水、乙醇及煤油中的润湿接触角及分散性如表1。由此可得，粉体表面亲液程度越强，则其分散性越好，反之，分散性差。

表1 亲水性和疏水性超细粉体在水、乙醇及煤油中的润湿接触角及分散行为特征[14]

颗粒名称	润湿接触角(θ)/°			分散性		
	水	乙醇	煤油	水	乙醇	煤油
二氧化硅	0.0	0.0	88.0	○	○	×
碳酸钙	10.0	0.0	86.0	△	○	×
滑石	56.0	0.0	45.0	×	○	△
石墨	69.0	9.0	0.0	×	△(○)	○(△)

○-分散性好, △-分散性一般, ×-分散性差

3 超细粉体在液相中的分散途径

3.1 物理分散

3.1.1 超声分散

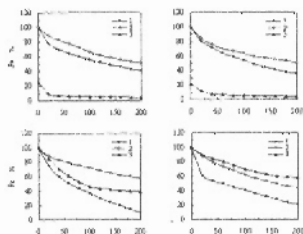


图1 超细粉体在水、乙醇及煤油介质中的分散率与分散时间的关系 [15]

超声波(20kHz~5×10⁸Hz)具有波长短、近似于直线传播、能量容易集中的特点。超声波可使液相分子产生剧烈的振动,导致液相中空化作用等许多特殊作用。超声分散是将所需分散的超细粉体悬浮体直接置于超声场中,用适当的超声频率和作用时间加以处理。它是一种高效的分散手段。在超细粉体分散中,超声处理主要用于以下几个方面:

(1) 超声乳化,主要用于分散难溶于液态的药剂和难以相溶的两种或多种液态物质。

(2) 超声分散,用于超细粉体在液相介质中的分散,如在超细粉体(纳米粉体)处理与制备中,在测量超细粉体粒度时,通常使用超声分散预处理。

(3) 超声清洗,用于清除粉体表面微粒覆盖层及药剂的吸附膜。

(4) 超声雾化。

超声波在超细粉体分散中的应用研究较多。研究证明,超声波的第一个作用是在介质中产生空化作用所引起的各种效应;第二个作用是在超声波作用下体系中各种组分(如分子、集合体、颗粒、液珠、气泡等)的共振而引起的共振效应。介质可否产生空化作用,取决于超声的频率和强度。

超声波用于超细粉体悬浮体的分散虽然效果很好,但是由于其能耗大,大规模使用在经济上还存在许多问题。不过随着超声技术的不断发展,这个问题将会得到解决,超声分散在生产上应用是完全可能的。

3.1.2 机械搅拌分散

机械搅拌分散是指通过强烈的机械搅拌方式引起液流强湍流运动而使超细粉体聚团破碎悬浮。这种分散方法几乎在所有的工业生产过程都要用到。机械分散的必要条件是机械力(指流体的剪切力及压应力)应大于粒间的粘着力。

超细粉体被部分润湿后,用机械的力量可使剩余的聚团破碎。润湿过程中的搅拌能增加聚团的破碎程度,从而也就加快了整个分散过程。事实上,强烈的机械搅拌是一种破碎聚团的简便易行的方法,在实际工业生产中被广泛采用。

机械分散离开搅拌作用,外部环境复原,它们又可能重新聚团。因此,采用机械搅拌与化学分散方法结合的复合分散手段通常可获得更好的分散效果。

3.2 化学分散

超细粉体在液相中的化学分散途径大致有介质调控、药剂分散调控两种。化学分散是工业生产广泛应用的一种超细粉体悬浮体的分散方法。通过在超细粉体悬浮体中添加无机电解质、表面活性剂及高分子分散剂使其在粉体表面吸附,改变粉体表面的性质,从而改变了粉体与液相介质以及粒间的相互作用,实现体系的分

散。

3.2.1 介质调控

根据超细粉体表面的性质选择适当的分散介质, 可以获得分散的悬浮液。选择分散介质的基本原则是: 非极性粉体易于在非极性液体中分散, 极性粉体易于在极性液体中分散, 即所谓相同极性原则。另外, 相同极性原则需要同一系列确定的物理化学条件相配合才能保证良好分散的实现。极性粉体在水中可以表现出截然不同的分散聚团行为就说明物理化学条件的重要性。

3.2.2 药剂分散

超细粉体在液相中的良好分散所需要的物理化学条件, 主要是通过添加适当的分散剂来实现的。它的添加强化了粒间的相互排斥作用。增强排斥作用主要通过以下三种方式来实现:

(1) 增大超细粉体表面电位的绝对值, 以提高粒间的静电排斥作用能;

(2) 通过高分子分散剂在粉体表面形成吸附层, 产生并强化位阻效应, 使粒间产生强位阻作用能;

(3) 增强粉体表面对分散介质的润湿性, 以提高表面结构化, 加大溶剂化膜的强度和厚度。

1、无机电解质

焦磷酸钠、六偏磷酸钠、水玻璃等无机分散剂对超细粉体在水中均有明显的分散作用。研究表明, 无机电解质分散剂在颗粒表面的吸附, 不仅能显著提高颗粒表面电位的绝对值从而产生强大的双电层静电排斥作用, 同时无机电解质也可增强颗粒表面对水的润湿程度。因此有效地防止颗粒在水中的聚团。

2、表面活性剂

阳离子型、阴离子型及非离子型表面活性剂均可用作分散剂。表面活性剂作为分散剂在涂料和颜料工业中已经获得广泛地应用。表面活性剂的分散作用主要表现在它对粉体表面润湿性的调整。我们对碳酸钙、滑石和石墨的实验结果可以证明这一点。

在水介质中, 当油酸浓度较低时, 油酸对超细粉体均显示出强烈聚团作用, 当油酸浓度达到一定程度, 它们几乎完全聚团; 当油酸浓度进一步增大, 粉体的聚团行为随浓度进一步增大而逐渐减弱, 逐渐由强聚团过渡

到弱聚团直至呈分散状态。在乙醇中, 油酸对超细粉体几乎不起作用。在煤油中, 随着油酸浓度增大, 油酸对亲水性粉体有较强的分散作用; 而对疏水性粉体的分散作用影响非常特殊, 随着油酸浓度的增大, 分散与聚团行为呈周期性变化。油酸对粉体的分散与聚团行为的影响主要是受颗粒表面性质、介质性质及粉体表面与油酸的作用形式所支配。油酸对粉体的分散与聚团行为特征的影响(图2)可用如下吸附层结构模型来解释(图3)。在水中, 当浓度较低时, 油酸分子的存在形式是自由无序的, 通过物理或化学吸附形式在颗粒表面形成以疏水基朝水的局部单分子层(图3b), 使粉体表面疏水性增强, 粒子周围的水分子有排挤“异己”的趋向, 为减小固/液界面, 降低体系的自由能, 迫使疏水性粉体互相靠拢产生聚团作用; 当浓度大到一定数值时, 由于分子间的疏水化作用, 形成以分子的亲水基朝水相的第二吸附层(图3c)或表面小胶团^[8](图3d), 使粉体表面重新亲水化, 产生分散作用; 当浓度进一步增大, 油酸分子在水中也将形成胶团, 亲水基指向水相与水分子相互作用形成极性表面, 而其疏水基则避开与水的接触, 形成一非极性芯子(图3e), 此时, 油酸对粉体的分散聚团行为不再做新的贡献。

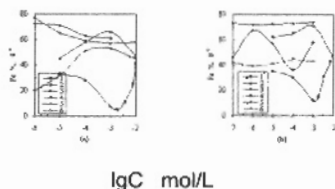


图2 在不同介质中, 油酸对超细粉体分散行为(FS)及润湿接触角(θ)的影响^[15]

1-水-Fs, 2-乙醇-Fs, 3-煤油-Fs, 4-水- θ , 5-乙醇- θ , 6-煤油- θ , (a)-碳酸钙, (b)-滑石

在乙醇中, 由于乙醇分子中既含有极性的羟基又含有非极性的烷基, 它对油酸的极性基团和非极性基团均有较好的相溶性, 不论粉体与油酸的作用形式如何(油酸的非极性基或极性基朝向乙醇液体), 粉体表面与其周围的乙醇介质作用均无较大差异。因此, 油酸对粉体的表面润湿性及分散行为几乎无明显影响。

在煤油中, 油酸的极性基与亲水性粉体表面亲和形成一层疏水基朝油相的单分子层(图3b), 使粉体表面疏水亲油化, 呈分散状态; 当油酸浓度进一步增大, 由

于分子间的疏油化作用, 将以极性基为核, 相互聚集形成反转胶团 (图 3f), 这时它对亲水性粉体分散不再起作用。

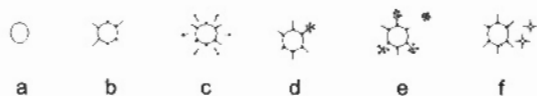


图3 在水和煤油中, 油酸在超细粉体表面吸附模型示意^[15]
 a - 自然状态, b - 单层吸附, c - 双层吸附,
 d - 表面小胶团, e - 胶团, f - 反转胶团

在煤油中, 油酸对疏水性粉体的润湿接触角无明显影响, 而对分散聚团行为的影响呈周期性变化, 究其这一特殊现象的起因尚未有充分的证据加以解释, 还有待进一步深入研究。

3、高分子分散剂

高分子分散剂的吸附膜对超细粉体的聚团状态有非常显著的作用。这是由于它的膜厚通常能达到数十纳米, 几乎与双电层的厚度相当, 因此它的作用在粉体相距较远时便开始表现出来。高分子分散剂是常用的调节超细粉体分散与聚团的化学药剂。其中, 聚合物电解质易溶于水, 通常用作以水为介质的分散剂; 其它的高分子分散剂则往往用于以非水介质的超细粉体分散。例如天然高分子类的卵磷脂, 合成高分子类的长链聚酯及多氨基盐等。

高分子作为分散剂主要是利用它在粉体表面的吸附膜的强大空间位阻排斥效应。实际应用中高分子分散剂的用量较大。

4 结语

超细粉体在液相中具有强烈的聚团趋向, 传统的机械搅拌分散是一种强制性分散方法, 难以保证超细粉体持久的稳定分散。采用机械搅拌与化学分散方法结合的复合分散手段通常可获得更好的分散效果。

超声分散是一种强度很高的分散手段, 但是该方法能耗大, 大规模使用在经济上还存在许多问题。不过随着超声技术的不断发展, 这个问题将会得到解决, 超声分散在生产上应用是完全可能的。

化学分散具有显著的分散效果, 是超细粉体在液相中分散的有效途径。在科研和生产实践中, 通常与物理

分散结合的复合分散法是集两者优点于一体的高效分散方法, 它更适用于要求分散性高, 且单一分散方法难以有效长久性地保持充分分散的场合。

参考文献

- 任俊, 沈健, 卢寿慈, 颗粒分散科学与技术, 南京: 南京大学出版社, 2002
- Jun Ren (任俊), Shouci Lu (卢寿慈), Jian Shen (沈健), Chunhong Yu (喻春红), Research on the Composite Dispersion of Ultra Fine Powder in Air, Materials Chemistry and Physics, 2001, 69: 204 - 209
- Jun Ren (任俊), Shouci Lu (卢寿慈), Jian Shen (沈健), Chunhong Yu (喻春红), Electrostatic Dispersion of Fine Particles in the Air, Powder Technology, 2001, 120 (3): 187 - 193.
- 奥山喜九夫, 向坂保雄, 气相分散体系の性质, 粉体工学会志 (日), 1986, 23 (3): 180 - 191
- 小林敏胜, 涂膜外形と颜料の分散, 表面科学 (日), 1995, 16(11): 705 - 709
- 池田承治, 颜料分散の研究における最近の进步, 色材协会志 (日), 1995, 68(1): 2 - 12
- 大楼权昭, 颜料分散とその界面科学, 色材协会志 (日), 1986, 59(2): 75 - 102
- Parfitt G.D., Dispersion of Powders in Liquids, Applied Science Publishers Ltd, 1981
- 卢寿慈, 翁达, 界面分选原理与应用, 北京: 冶金工业出版社, 1992
- Israelachvili J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, 1985
- Ayao Kitahara and Akira Watanabe, 邓彤, 赵学范译, 界面电现象, 北京: 北京大学出版社, 1992, 103 - 123
- Marcelja S. and Radic N., Chem. Phys.Lett., 1976, 42 (1): 129 - 136
- 任俊, 卢寿慈, 亲水性及疏水性颗粒在水中的分散行为研究, 中国粉体技术, 1999, 5 (2): 6 - 9
- J. Ren (任俊), S. Song (宋少先), Lopez-Valdivieso A, S, Lu (卢寿慈), J. Shen (沈健), Dispersion of silica fines in water-ethanol suspensions, J. Colloid. Interface and Sci., 2001, 238 (2): 279 - 284
- Ren Jun (任俊), Lu Shouci (卢寿慈), Shen Jian (沈健), Hu Boxing (胡柏星), Dispersion Characteristics of Fine Particles in Water, Ethanol and Kerosene, Chinese Science Bulletin, 2000, 45 (15): 1376 - 1380