DOI：10.13732/j.issn.1008-5548.2003.06.010

纳米 SiO_2 与有机物分子的亲和性和分散性

庄清平

（泉州 WPF 有限公司，福建 泉州　362000）

摘　要：介绍纳米 SiO_2 的合成和粒子表面的粗糙形貌以及纳米粒子链具有类似高分子链的弹性力学属性，研究纳米 SiO_2 的亲合性，探讨亲合性对纳米 SiO_2 的分散、改性、应用的影响。研究表明，在极性外加剂（如乙二胺、乙二醇、PEG、PDMS、PTHF、PMMA、PBMA 等）存在的情况下，纳米 SiO_2 的弹性粒子链和硅烷醇对 SiO_2 的分散和改性具有显著的影响。带有大烷基侧链的高分子链与 SiO_2 表面的亲合能较低，而带有官能团的高分子链与 SiO_2 表面具有较高的亲合性。

关键词：纳米 SiO_2；粒子链；亲合；分散

中图分类号：TB383　　**文献标识码**：A

文章编号：1008－5548(2003)06－0036－06

Affinity and Dispersivity of Nano-SiO_2 and Polymers

ZHUANG Qing-ping

（Quanzhou WPF Co.Ltd., Quanzhou 362000, China）

Abstract: The synthesis of nano-SiO_2 and the rough surface of particles and the elastic properties of NCA(nanoparticle chain aggregates) are described. The affinities of nano-SiO_2 with organic compound are studied. The elastic NCA and silanols of the nano-SiO_2 have a significant effect on the dissipation and modification of silica if it can make intimate contact with adding compounds(for example: glycerin, ethylene diamine, ethylene glycol, PEG, PDMS, PTHF, PMMA, PBMA, et al). Polymer chains with larger alkyl side group have lower affinity energy on silica surface. Polymer chains with functional group in the framework have larger affinity energy on silica surface.

Key words: nano-SiO_2; nanoparticle chain aggregates; affinity; dissipation

纳米粒子性质由于具有量子力学上的强关联性而表现出完全不同于宏观和微观世界的介观性质，它的表面特性对分散介质分子在其表面的亲合、吸附有密切关联。纳米粒子链的属性和在介质的分布形态结构，将对纳米粉体的应用产生相当大的影响。纳米粒子的表面相和界面相以及分散形态的设计及控制，是研究新型材料的关键。所有这一切都必须在人们了解纳米粒子的表面性质和纳米粒子与分散介质之间的亲合性与分散性后，才能有效地进行各相优化组合，充分发挥有机物/无机纳米材料的特点，使纳米材料更好为人类服务。

1　纳米 SiO_2 的合成

SiO_2 纳米粒子通常是由处于气态或液态的小分子群生成物凝聚制得。SiO_2 纳米粒子的团聚过程不同于反应合成期中的原生粒子（primary particle）的生长过程。在晶核(或晶胚)形成期，体系中形成了自由小分子群生成物，由于小分子群生成物有极强的活性，在做剧烈的无规则运动时彼此互相碰撞，形成晶核；随即进入原生粒子生长期，小分子群生成物和/或晶核互相碰撞，发生吸附，之后能够进行原子或分子迁移和重组，完全溶入(或熔入)晶核的基体之中，生成了原生粒子。SiO_2 原生粒子是由 Si_xO_{2-x}（$x=0$ 或 1）分子群组成的，内部质点排列基本有序，但存在着位错，粒子表面层的原子配位不全，存在空穴、悬键等，是既无长程有序、又无短程有序的非晶层。随着原生粒子生长的进行，体系内的小分子群生成物的浓度逐渐下降。在未达到饱和度(或临界值)时，原生粒子生长就停止（为了避免产生硬团聚体，此刻要迅速冷却和冲淡该体系的小分子群生成物和粒子浓度）。随后小分子群生成物可能在原生粒子表面的局部位置开始连结成粒子—粒子之间的“脖颈”(neck)，形成带支链、有一定长度的纳米粒子链聚集体(nanoparticle chain aggregates 简称为纳米粒子链)。其实纳米粒子链中的“脖颈”是原生粒子表面之间局部的界面连结。界面有一定厚度，通常只有 3～4 个原子或分子层，界面结构既与长程序的晶态不同，也异于典型的短程序的非晶态，处于无序到有序的中间状态。纳米粒子链有极高的表面自由能，倾向于聚集成团，以降低其表面自由能而使其处

收稿日期：2003－02－27

第一作者简介：庄清平(1956－)，男，工程师。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

于稳定状态，最终以结构疏松的二次团聚体存在于产品中。例如 Degussa AG 公司 R972 气 SiO_2 产品，其原生粒子的粒径 16 nm，密度 2 560 kg/m^3，它的二次团聚体尺寸在数百微米量级，密度仅为 25 kg/m^3，是原生粒子密度的百分之一 。依据 SiO_2 纳米粉体在介质中分散程度的不同，其尺寸从十几纳米到百微米不等。如果 SiO_2 纳米粉体以疏松的团聚体形式保存至高聚物的最终产品中，其密度又远远小于原生粒子密度，那么团聚体就成了产品的缺陷。所以说无机纳米粒子是否与聚合物的紧密亲合始终是聚合物改性成败的关键。这里需要指出：原生粒子之间的结合有两种方式，链上相邻的粒子之间是牢固的化学键结合，除此以外的粒子之间是范德华力的弱结合——纳米粒子链分散的依据。

纳米粒子聚集成团的特性，一方面使纳米粒子合成后期的粉体收集工艺变得简单(粒径小、重量轻，单凭普通光学显微镜无法直接观察的纳米粒子不会聚集成团，就会以气溶胶形式随气体漂浮扩散而流失，无法收集，也就谈不上应用)；另一方面纳米粒子的团聚体也给粉体分散带来很大的麻烦，影响各方面的应用。

2 SiO_2 纳米粒子表面的粗糙形貌和粒子链具有弹性力学属性

国外文献描述气相法二氧化硅原生粒子组成聚集体时，粒子表面常用粗糙(rough)、粒子之间的结合用熔合(fusion)或熔结(sintering)、粒子结合处的形状用脖颈(neck)等词来形容，说明原生粒子组成聚集体的牢固程度和粒子表面粗糙的形貌。现已观察出纳米粒子表面形貌呈现原子台阶，凹凸不平、构造粗糙(参考炭黑粒子表面微细构造的扫描隧道显微镜图如图 1 所示)，其台阶棱角处的原子能量较高/活性大，导致粒子表面能的不均匀性。粒子表面的台阶易与高分子链发生一些化学作用和强烈的物理作用。当受到外来应力作用时，高分子链可通过粒子将应力分散到其它高分子链，共同负担，减少应力集中，使高分子网络不致迅速破坏。SiO_2 粒子表面 Si 原子台阶的活性大，一方面使得粒子聚结卷曲以降低其表面自由能，形成带有微孔的疏松附聚体；另一方面附聚体的粒子彼此聚集，因而保护内部粒子的部分表面活性，以便往后与介质混合时，附聚体破裂，粒子表面活性与介质分子互相作用(附聚体外层的粒子表面活性受到周围环境的污染如水/气体，使外层的粒子表面带—OH 等基团，而呈现弱酸性，易与高分子链中的—O—、—N—等键形成氢键，造成“结构化”效应)。

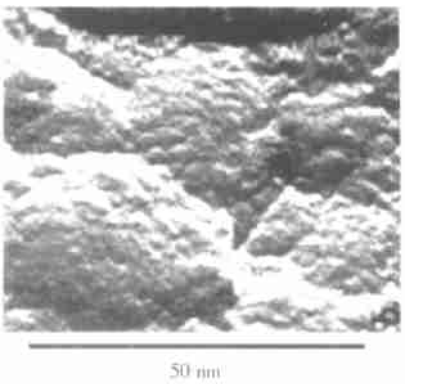

图 1　N330 炭黑粗糙表面的 STM 图像

有学者发现：细胞(尺寸大约 10 μm)能感应材料表面上纳米级的沟槽，沿着 100 nm 左右的沟槽伸展，丝状蛋白质也会一起对齐。若在原来细胞吸附很好的聚己酸内酯(polycaprolactone)材料表面上做出中心距离 50～300 nm 的纳米级凹坑，会发现完全没有细胞吸附。导致这种变化的原因是否由局部化学结构差异、表面能、应力集中还是纳米粒子几何结构(凹坑、沟槽)引起的?纳米粒子粗糙表面的凹坑、沟槽对直径为数纳米至数十纳米的高分子聚合物的吸附是否产生影响，其影响有多大? 还有待于进一步发现。

上世纪末，美国研究气溶胶的科学家 S K Friedlander 和研究人员发现，炭黑、白炭黑、二氧化钛、三氧化二铁、三氧化二铝以及其它过渡金属氧化物的纳米粒子链都具有类似弹性力学属性。他们在电子显微镜栅上的薄膜中一小孔放置无机氧化物纳米粒子链状聚集体，横跨于孔的中间，粘结于孔的边缘，如图 2(A)所示；在电子束照射下，局部薄膜蒸发，孔的扩大，纳米粒子链随之伸直拉长，伸长率可达 90%，如图 2(B)所示；当纳米粒子链一端脱离孔的边缘，链另一端依旧粘结于孔的边缘时，纳米粒子链就收缩卷曲成一团，并位于孔的边缘，如图 2(C)所示。就单位体积的变形能量(deformation energy)而言，纳米粒子链与普通的高聚物分子链相比是在同一数量等级。在拉力作用下，纳米粒子链会伸直拉长；拉力解除后，链就收缩卷曲，从而发现纳米粒子链具有类似高分子链的弹性力学属性。随后，又发现纳米粒子链形成的网络也具有类似高分子的弹性力学属性。纳米粒子链力学属性的研究为炭黑/白炭黑补强高聚物的抗拉强度和弹性模量的提高找到纳米范畴最直接的依据。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 纳米 SiO_2 与有机物分子的亲合性

由于 SiO_2 纳米粒子表面活性大，易吸附水分，使粒子表面带 Si—OH 基团，呈现弱酸性（相当于羧酸），相邻粒子的硅醇基之间形成氢键、Van der Waals 力，构成疏松的三维立体结构。这种结构越显著，凝胶化作用也越强。SiO_2 粒子的三维结构在剪切力作用下而破坏，粘度也随之下降。在静置条件下又会自行恢复三维结构。这种由外力变化引起结构随时间变化的可逆性就是通常所说的触变性。通过对 SiO_2 纳米粒子与有机物分子吸附的研究发现：凡是与 SiO_2 纳米粒子表面有亲合性的有机物分子，当有机物分子与纳米粒子的互相作用在能量上远大于纳米粒子自己之间的互相作用时，体系内就难于形成 SiO_2 粒子的三维网状结构。例如 SiO_2 纳米粒子在高极性液体（含氧极性基团、含氮极性基团）中，液体分子与纳米粒子的亲合性高，有氢键键合，分子包裹粒子，阻碍粒子间的相互作用，体系内就难于构成三维立体结构（如图 3(A) 所示）；凡是与 SiO_2 纳米粒子表面亲合性差的有机物分子，当有机物分子与纳米粒子的互相作用在能量上远小于纳米粒子自己之间的互相作用时，体系内就易于形成 SiO_2 粒子的三维结构。例如 SiO_2 纳米粒子在完全非极性液体（如烃类、卤代烃类溶剂）中，液体分子与纳米粒子的亲合性极差，无氢键键合，SiO_2 纳米粒子易形成三维立体结构，凝胶化作用显著，在分散后的几分之一秒就形成凝胶。这就是气相法 SiO_2 在非极性液体中有最大增稠性的原因（如图 3(B)所示）。

纳米 SiO_2 在极性液体（含有至少两个能形成氢键的官能团的小分子如水、甘油、乙二胺、乙二醇等）中能使体系内的粘度增加；体系内含纳米 SiO_2 量减少时粘度下降，此时，有足够的极性小分子封闭 SiO_2 粒子表面的硅醇基，阻碍粒子间的相互作用，就不能形成三维网状结构；在相同的用量时，如果纳米 SiO_2 的分散程度差，以疏松的团聚体形式分布于液体，团聚体密度又较低，体系内的粘度也可能增加，但是不形成链状的网络三维结构，而是形成结构疏松的团聚体堆垒的三维结构（如图 3(C)所示）。在极性体系中，正是 SiO_2 粒子表面的硅醇基与介质中的极性官能团形成氢键，使得三维网状结构失稳，所以要提高极性体系的触变性必需对 SiO_2 粒子表面进行疏水处理。

纳米 SiO_2 在半极性或弱极性的高分子溶液（如长链脂族、一元或二元胺长链脂族的脂和醇类、烷基季胺盐或聚乙二醇等）中能使体系内的粘度增加。高分子中的疏水基团体积大，会遮盖 SiO_2 粒子表面的硅醇基，阻碍粒子间的相互作用；如果纳米 SiO_2 的分散效果差，同样也可能形成以密度低的 SiO_2 团聚体

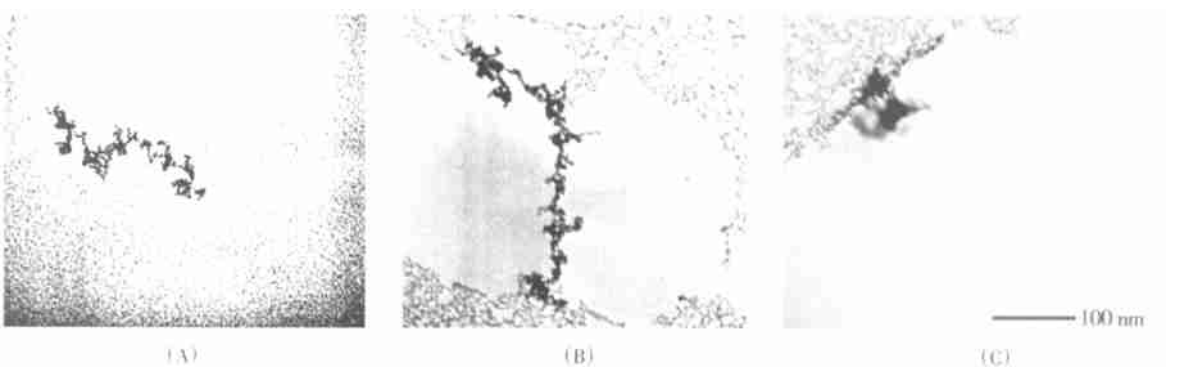

图 2　激光烧蚀生成的二氧化钛纳米粒子链（原生粒子直径 7 nm，链长为 250 nm）**伸缩过程的图像**

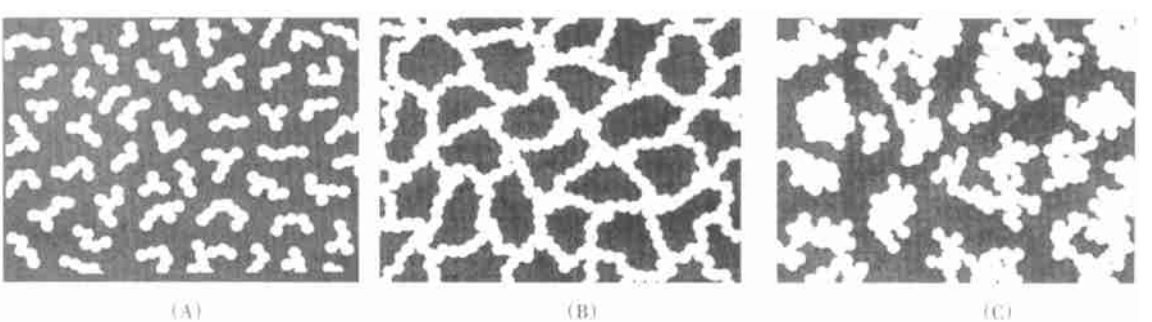

图 3　SiO_2 纳米粒子在介质中的分布结构

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

堆垒的三维结构。

纳米 SiO_2 要在介质中有良好分散和稳定保存，粒子表面必须要有一定厚度的吸附层，如气相法 SiO_2 需要 1～2 nm 厚度的吸附层，长链季胺盐表面活性剂可形成这样的吸附层。颗粒越大，吸附层越厚。粒径为 200～1 000 nm 填料的分散，需要有效稳定的吸附层厚度为 10～20 nm，只有高分子聚合物才能满足这样要求。

另外，含苯基的小分子中有 C＝C 双键，其双键的电子定域与 SiO_2 粒子有特殊的相互作用，具有一定亲合性，所以体系内的结构化程度就相对差一点。最近，利用苯乙烯单体的渗透作用，进入 SiO_2 团聚体内部，通过辐射化学方法使苯乙烯单体在 SiO_2 纳米粒子进行表面接枝形成大分子链，然后用常规的共混方法，将接枝后的纳米 SiO_2 填充聚丙烯，已取得很好效果。Chun Hwa See 和 John O Haver 用原子力显微镜研究聚苯乙烯改性 SiO_2 补强橡胶，发现表面活性剂和苯乙烯单体的用量少时，其两者主要存在于 SiO_2 团聚体的微孔口处，并且对橡胶的补强有益；用量过多，反而不利于补强橡胶。

纳米 SiO_2 在高聚物分子溶液或熔体中，同样要求高分子与 SiO_2 纳米粒子表面的亲合性要好，两者的互相作用在能量上要大于纳米粒子自己之间的互相作用，在基体才能有良好分散，使体系内不易“结构化”，便于生产加工。一般地说，纳米 SiO_2 在结晶性的聚合物基体中呈单分散，就能起晶核作用，使得聚合物晶粒超细化，从而增强增韧高聚物。通常白炭黑以纳米粒子链形式分布于有机基体中，纳米粒子链与高分子链的缠结与否取决于两链之间的亲合性。若链的极性相近，两链就互相亲合，才能互相吸附和缠结，即“相近相亲相缠”原则。链/链之间在无应力条件下又会重新无规卷曲成团聚体，这种团聚体是无机/有机的分子链束水平的复合团聚体。张立群等人用电镜观察这种团聚体结构时发现：在小放大倍率下看到的团聚体是由更小的、在更高的放大倍率下才能看到的团聚体组成，说明纳米粒子链增强高分子聚合物的分散结构层次比单分散的纳米粒子或微米粒子增强高分子聚合物的分散结构更复杂，不同的电镜分辨率和放大倍率下观察团聚体结构是不一样。以气相法白炭黑/炭黑两大补强填料为例，将两者分别填充硅橡胶，炭黑补强效果甚微，白炭黑补强率高达 40 倍。“同性相聚”，高极性 SiO_2 纳米粒子链在混炼过程中难于在低极性的聚合物伸展和分散，低极性的聚合物分子链也难于与高极性的 SiO_2 纳米粒子链亲合。这时要添加表面处理剂对 SiO_2 粒子改性，减少 Si－OH 基团，降低其表面极性，使得粒子与聚合物分子的极性相近，从而互相吸附和紧密缠绕。若把 SiO_2 粒子表面的－OH 基团全部去除，表面处理剂中的烷基完全屏蔽 SiO_2 粒子表面，反而影响极性或半极性聚合物分子链与 SiO_2 纳米粒子链的亲合性（这时，完全被烷基屏蔽 SiO_2 粒子在极性体系中起触变性的作用）。这类例子说明，改性后的 SiO_2 粒子表面极性必须与分散介质的极性相近时，两者才能互相亲合和吸附。

具有相同官能基团、不同的主链或支链结构的高分子对 SiO_2 纳米粒子的亲合性也不同，如 PTHF 比 PEO 的主链多了两个次甲基（－CH_2－），其亲合程度就减弱；又如 PBMA 比 PMMA 多了两个次甲基（－CH_2－），其亲合程度也减弱。纳米 SiO_2 和硅橡胶（PDMS）都是以 Si－O 键为骨架，极性相近（有－OH 基的地方则不同），SiO_2 纳米粒子链与 PDMS 分子链之间亲合性好，交错吸附，对补强硅橡胶有贡献。如果是将 PDMS 分子的 HO(－$SiMe_2$－O－)$_n$ $SiMe_2$－OH 主链中的醚键(－O－)换成次甲基(－CH_2－)，那么合成的 HO(－$SiMe_2$－CH_2－)$_n$ $SiMe_2$－OH 橡胶，再与纳米 SiO_2 混炼，其结果是结构化现象没了，补强效果也变差了。这说明醚键和脂键在 SiO_2 纳米粒子表面的亲合程度远大于次甲基。另外，位于高分子支链的次甲基或甲基会遮蔽有机官能基团与粒子表面的接触；主链含有醚键(－O－)的聚合物本身的柔软性好，分子链易于变形，在对 SiO_2 粒子表面微细构造的吸附时，能找准较好的亲合方位，因此 PEO 和 PTHF 的亲合程度大于 PMMA 和 PBMA。若改变下列因子：(1)高分子支链的大小；(2)官能团的种类和位置及数量；(3)次甲基或甲基的位置和数量；(4)苯基的位置和数量(苯基中的 C＝C 双键的电子定域与 SiO_2 粒子表面有特殊作用)。就能控制高分子与 SiO_2 粒子表面的亲合程度，从而可以根据不同的用途，合成各种聚合物基/纳米复合材料。

4 纳米 SiO_2 与硅烷处理剂的亲合性

为了减小纳米 SiO_2 与分散介质两者的极性差异，通常用硅烷处理剂对 SiO_2 粉体进行改性。纳米 SiO_2 与硅烷处理剂的亲合性极大影响两者的键合程度和反应效率。在相同的反应条件、不同的硅烷处理剂的条件下，由于硅烷处理剂与纳米 SiO_2 的亲合性不同，纳米 SiO_2 的改性效果也不同。如：双－[r－三乙氧

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

基硅丙基]四硫烷(TESPT)和氰硫基丙基三乙氧基硅烷(TCPTS),分子式分别为:$(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si-(OEt)_3$和$(EtO)_3Si-(CH_2)_3-SCN$。由于氰硫基(—SCN)的极性较高,TCPTS对纳米SiO_2表面亲合力较强,能直接迁移和吸附在SiO_2粒子表面,提高了反应效率;而TESPT分子链的中间链节是非极性的,妨碍对纳米SiO_2表面的接触,使TESPT分子的第二个三乙氧基难于与SiO_2表面的Si—OH反应,降低了反应效率。王锐等人以EG为分散介质分别用$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OMe)_3$(简称A1120)、$MeSi-(OMe)_3$(简称A1630)、$HO-(-SiMe_2-O-)_n-H$(称羟基硅油)和$HO-(CH_2CH_2-O-)_n-H$(简称PEG)处理纳米$SiO_2$。其分散效果以A1120、A1630、羟基硅油、PEG排列逐一变差。其原因是A1120的三乙氧基的极性较低,而SiO_2表面的Si—OH是弱酸性。开始时,A1120主要靠硅烷分子链上的(—NH_2)和(—NH—)直接与纳米SiO_2表面Si—OH的酸/碱作用形成氢键,有较强亲合力,促使A1120的三乙氧基与粒子表面的Si—OH快速接触和产生化学反应,在SiO_2表面包裹一层化学物质膜,使得SiO_2粒子因表面的Si—OH间氢键作用相互团聚的几率大大降低,提高了其分散性和稳定性。而A1630的Si—OMe要通过水解生成的Si—OH显示极性,然后向SiO_2粒子表面迁移,吸附在其表面,与粒子的Si—OH产生缩合反应,形成牢固的化学键;同时水解的A1630自身的Si—OMe和/或Si—OH也可以产生缩合反应进行交联,消耗部分偶联剂。两者的差别在于A1120可以直接迁移和吸附在SiO_2粒子表面,而A1630要先水解才能与SiO_2粒子表面亲合。PEG与SiO_2粒子表面Si—OH的作用在能量上要小于纳米粒子之间的互相作用,而且PEG的—OH难以与SiO_2粒子表面的Si—OH进行缩合反应,所以PEG处理纳米SiO_2的分散性差。一般地说,处理剂的烷基与分散介质的极性相近时,越易与SiO_2粒子表面Si—OH缩合反应的处理剂,其分散效果就越好,稳定性也越高。

采用硅烷处理剂改性纳米SiO_2时应注意以下问题:(1)硅烷处理剂的分子量一般较小,高于常温时易挥发,与纳米SiO_2混合就存在着吸附/解吸平衡。特别在高温下,平衡主要偏向硅烷处理剂从SiO_2粒子表面解吸一侧。这就可能导致未反应的硅烷处理剂挥发污染环境和增加成本。(2)硅烷处理剂(如有机氯硅烷等),易与湿气和/或水剧烈反应。如果应用于含水体系中,有机氯硅烷会快速水解,生成硅氧烷聚合物,而不与SiO_2粒子表面的Si—OH反应。这是人们不愿意得到的结果,应尽量避免。其反应式:$R_2SiCl_3+H_2O\rightarrow HCl+$硅氧烷聚合物,或$R_2SiCl_2+H_2O\rightarrow HCl+$硅氧烷聚合物。(3)带有酸/或碱官能团的硅烷处理剂可以改变SiO_2粒子表面的酸/或碱性。SiO_2粒子与分散介质的碱/酸作用,会密切两者之间的接触,减少了出现微空隙的几率,增强分散介质与SiO_2粒子的相互作用。(4)白炭黑通常以疏松的团聚体形式存在,只有受到拉应力时,SiO_2粒子链才能伸展与处理剂接触。这一特点将对白炭黑的改性效果和效率产生重大影响。(5)由于纳米SiC粒子表面含Si—OH,就表面性质而言,它相当于纳米SiO_2,在改性时应等同于纳米SiO_2的处理方法。总的说来,要根据具体需要,选择合适的硅烷处理剂和合理的工艺是纳米SiO_2处理的关键。

5 纳米SiO_2的分散法

良好的分散是纳米SiO_2使用的前提。最近几年,人们做了大量研究性工作:高速搅拌机、超声波分散法、球磨机分散法、振动磨分散法、三辊机分散法、搅拌球磨分散法等。赵安赤等人分别采用高速搅拌机、超声波、振动磨3种设备对纳米SiO_2进行分散,其效果是振动磨最好,它可以使纳米SiO_2在基体中达到纳米级分散,粒子基本不产生团聚,并兼备分散、混合、改性3种功能。高速搅拌机、超声波两种的分散效果很差。王锐等人将一定量的纳米SiO_2分散剂及EG配成SiO_2含量为15%的混合液,分别采用高速搅拌机、超声波、搅拌式球磨机3种设备进行分散。搅拌式球磨机的分散效果比其它两种方法好,纳米SiO_2团聚体在高能小球的撞击下,不断细化,解聚成纳米级颗粒,同样兼备分散、混合、改性3种功能。多种试验表明,超声波分散纳米SiO_2的效果并不是最佳的方法。其原因可能是:超声波是指频率范围在10 kHz～10 MHz的机械波,波速一般约为100 m/s,波长范围为0.01～10 cm,由一系列疏密相间的纵波构成的,通过液体介质向四周传播。当足够强度的超声波产生"超声空化"现象时,会形成强烈冲击力的微射流,击碎液体中的纳米SiO_2团聚体。应该指出:超声波只有通过液体介质才能形成强的冲击力。要是介质分子直径大于团聚体的孔隙(纳米SiO_2团聚体的孔隙大小不一,团聚体外部的孔隙大,芯部的孔隙小),液体就无法进入团聚体芯部的孔隙产生空化时,其分散效果就有限。这大概是超声波分散效果比较差的缘故。高速搅拌机是根据重力设计的,当颗粒的粒径为毫米级时,

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

重力作用明显大于表面力，搅拌机的浆叶可以驱赶颗粒，使颗粒之间产生相对运动。随着粒径减小，重力作用快速衰弱，颗粒的表面力逐渐起支配作用。当粒径小于微米级时，颗粒飘浮在空中，搅拌机的桨叶无法把颗粒赶入限制区，也就不能产生颗粒之间相对运动，因此不能实现分散和混合。三辊机分散法是通过液体（或熔体）介质传递剪切力，使粒子的团聚体破裂。当剪切速率达到某一值后，增大剪切力已不能有效地作用于纳米粒子上，纳米粉体的分散效果就不再随剪切速率的增加而发生明显改善，因此三辊机分散法存在一定极限性。

Mclaughlin John R 等人研究立式搅拌球磨机生产纳米矿物粉体材料，使用比重大（比重高达 16.0 的碳化钨）、粒径小（粒径在 500～25 μm）的研磨介质，采用的磨机是大直径、短筒体、高转速（几千转），研磨时间大多在几分钟至几十分钟。

在搅拌球磨机中的微珠数量是恒定的，被粉碎材料的颗粒数量随时间呈指数上升。当颗粒粒度为微珠粒度的 1/2 000 时，每个微珠就对应有 8 亿个颗粒，粒径减少基本停止。在整个磨矿时间的前几分钟，有 90%～96%矿物颗粒达到纳米级。纳米粒子的团聚体的解聚相对于矿物粉碎要容易，采用搅拌球磨机分散纳米粉体是有效方法之一。

由此可见，凡是与 SiO_2 纳米粒子表面有亲合性的有机物分子，并且与纳米粒子的互相作用在能量上大于纳米粒子自己之间的互相作用，该有机物就能吸附于 SiO_2 粒子表面，削弱粒子之间的互相作用，获得良好的分散效果。一般采用有两种方法：(1)在 SiO_2 纳米粒子表面引入能与分散介质亲合和能削弱粒子团聚的基团，称为纳米 SiO_2 粒子表面处理；(2)在分散介质的分子链上引入能与 SiO_2 粒子表面亲合和削弱粒子团聚的基团，直接使两者互相分散，有效地利用纳米粒子的表面特性和分散介质的特性。总之，纳米粒子的极高表面能和粒子表面的粗糙形貌以及粒子链的弹性等性质极大影响纳米 SiO_2 的分散和应用，必须引起人们的注意，并加以研究。

参考文献：

[1] Friedlander S K, Jang H D, Ryu K H. Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates [J]. App Phys Lett, 1998, 72: 173－175.

[2] 庄清平. 纳米 SiO_2 粒子链增强增韧硅橡胶机理的探讨[A]. 全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集[C]，南京：南京理工大学化工学院，2003. 377－381.

[3] Kohls D J, Beaucage G. Rational design of reinforced rubber[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6: 183－194.

[5] Ogawa K, Vogt T, Ullmann M, et al. Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of titania, alumina and iron oxide generated by laser ablation[J]. J Appl Phys, 2000, 87: 63.

[6] Friedlander S K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates[J]. Journal of Nanoparticle Research, 1999, 1(1): 9－15.

[7] 钱逢麟，竺玉书. 涂料助剂——品种和性能手册[M]. 北京：化学工业出版社，1990. 215－217, 662.

[8] 容敏智，章明秋. 纳米 SiO_2 增韧增强聚丙烯的界面效应和逾参行为[J]. 复合材料学报，2002, 19(1)：1－4.

[9] Chang-Yuan Cheng. Molecular dynamics simulation of polymers adsorbed on silica surface with carbon Tetrachloride[J]. Chemistry(Taipei), 1998, 56(1): 1－6.

[10] 幸松民，王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京：化学工业出版社，2000. 550.

[11] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京：科技出版社，1998. 149.

[12] Chun Hwa See, John O'Haver. Atomic force microscopy studies of admicellar polymerization polystyrene－modified amorphous silica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87: 290－299.

[13] 张立群，王益庆，王一中，等. 填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究[J]. 北京化工大学学报，2000, 27(2): 10－14.

[14] He Peng, Zhao Anchi. Nano－SiO_2 filled HDPE composite[J]. Plastics, 2001, 30(1): 39－43.

[15] 王 锐，武荣瑞，张大省，等. PET/纳米 SiO_2 复合材料的制备（Ⅱ）：纳米 SiO_2 在 PET 中的分散性研究[J]. 现代化工，2002, 22(9): 34－37.

[16] 盖国胜. 干式介质研磨方式超细粉体加工系统的研究[J]. 中国粉体技术，1999, 5(6): 28－30.

[17] McLaughlin John R. Process for rapid production of colloidal particles[P]. 美国专利：5704556, 1998－01－066.

[18] Liversidge Gary G, Cundy Kenneth C, Bishop John F, et al. Surface modified drug nanoparticles[P]. 美国专利：5145684, 1992－09－08.

[19] Nishida Masamitsu, Ando Hamae, Kugimiya Koichi. Media agitating mill and method for milling ceramic powder[P]. 美国专利：5065946, 1991－11－19.

[20] Lundquist Ingemar. System for filling and inflating and deflating a vascular dilating cathether assembly[P]. 美国专利：4332254, 1982－06－01

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net