

表面活性剂对相反转法制备金属颗粒的影响

陈 章, 马寒冰

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用相反转悬浮液体系中不同表面活性剂同步修饰的方法制备超细低熔点金属颗粒, 研究阳离子和阴离子表面活性剂对金属颗粒的影响。通过沉降实验观察不同表面活性剂修饰的金属颗粒在水中的分散及稳定性, 并采用激光粒度仪、扫描电镜对低熔点金属颗粒的粒径和形貌进行表征分析。结果表明: 表面活性剂的种类对制备低熔点金属颗粒有重要的影响, 其中阴离子表面活性剂的效果最好。对几种阴离子表面活性剂的研究表明: 油酸钠的作用最明显, 其浓度大小对低熔点金属颗粒的粒径、形貌和分散效果有显著的作用。采用质量分数为 1 % 的油酸钠水溶液可制备出分散稳定、粒径分布窄和球状的超细低熔点金属颗粒, 平均粒径为 0.343 μm 。

关键词: 相反转法; 表面修饰; 低熔点金属

中图分类号: TG146.1 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2010)05-0005-04

Effects of Surfactants on Preparation of Metal Particles by Phase Inversion

Chen Zhang, MA Hanbing

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The ultrafine low-melting-point metal particles were prepared by the synchronous modification of surfactants in water-in-metal suspension. The effects of cation and anion surfactants on the metal particles were investigated. The dispersibility of different surfactants functionalized the metal particles in metal-in-water suspension was evaluated with sediment velocity. The analysis of dispersion behavior, particle size and appearance of particles were demonstrated through hydrodynamic size analysis and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the surfactant species impacted apparently on the particle size, appearance and dispersion of the metal particles. The anion surfactants were the most effective among them. Moreover, the results of reducing experiments with several anion surfactants indicated that the effect of sodium oleate was the most apparent, the surfactant content impacted apparently on the particle size, appearance and dispersion of

the metal particles, and the well-dispersed, narrow size distribution and spherical particles with mean particle size of 0.343 μm were prepared in the sodium oleate whose mass fraction was 1 %.

Key words: phase inversion; surface modification; low-melting-point metal

超细低熔点金属颗粒具有良好的润滑特性, 用作润滑油添加剂可以起到“微轴承”和“支撑垫”作用, 并对工件表面具有抛光修复作用^[1]。将超细低熔点金属颗粒加入到塑料或橡胶中, 可以在不改变机械性能下制备出低渗流阀、高导电率的导电复合材料^[2-3]。目前, 超细低熔点金属颗粒的制备取得了很大的研究成果, 但是金属制成超细颗粒后, 由于有较高的内聚能和较大的表面张力, 因此超细的金属颗粒容易团聚以减小体系总表面能, 从而使超细金属颗粒材料的独特性质不能够充分发挥, 影响产品的开发应用^[4-5]。目前, 国内外对超细低熔点金属颗粒的制备与修饰同步进行的研究还比较少。因此进一步研究不同表面活性剂对相反转法制备超细低熔点金属颗粒的影响机理, 具有重要的现实意义。在相反转法制备超细低熔点金属颗粒的基础上, 本文中选用阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵以及阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和油酸钠作为分散剂对低熔点金属进行分散, 系统研究油酸钠浓度对低熔点金属颗粒的分散性能的影响, 并对其机理进行初步的探索。

1 实验

1.1 试剂和仪器

采用的原料为 Bi-Pb-Sn-Cd 金属, 熔点为 62 $^{\circ}\text{C}$, 深圳市金永安实业有限公司; 金属颗粒制备过程中采用的表面活性剂, 即阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和油酸钠(SO)。

试验仪器: SFJ-400 型砂磨、分散、搅拌多用机; MASTERSIZER-2000 型激光粒度分析仪; TM-10000 型扫描电子显微镜 (SEM); Nicolet-800 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR); RUGAKUD/max X 射线粉末衍射仪。

收稿日期: 2009-11-23, 修回日期: 2010-01-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50803050。

第一作者简介: 陈章(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为聚合物基复合材料。E-mail: boodond@126.com。

通信作者: 马寒冰(1973-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为聚合物基复合材料。E-mail: mahanbing@163.com。

1.2 实验过程

将Bi-Pb-Sn-Cd金属在氮气保护下加热到85℃,完全熔化后,在搅拌速度为1750 r/min下,逐渐滴加温度为85℃的表面活性剂水溶液,1 h后,制备出黑色胶体状的悬浮液,取此悬浮液高速离心和真空干燥,得到Bi-Pb-Sn-Cd金属颗粒。

1.3 颗粒的沉降分析和粒度分析

用移液管移取10 mL相反转法制得的悬浮液,倒入具塞量筒(10 mL)中,静置,观察并记录悬浮液的沉降现象,以悬浮液底部出现明显沉淀和上层出现1 cm明显分层时间段为沉降时间,此时间越长,悬浮液的分散稳定性越好。将悬浮液进行粒度的测试。

1.4 形貌分析和物相分析

金属颗粒的形貌分析在TM-1000型扫描电镜上完成,将相反转法制备出的悬浮液滴入导电橡胶上,快速干燥,在扫描电镜下对样品的形貌和颗粒度进行观察;用X射线衍射仪(XRD)考察所得样品的衍射峰值,Cu K α 波长为1.540 6 nm,管流60 mA,管压35 kV,扫描速度为2(°)/min,扫描范围:10~80°。

2 结果及分析

2.1 金属颗粒的形成

在相反转前,加入的少量表面活性剂水溶液以水滴的形式被金属熔体包覆,这种水滴在剪切作用下被拉成细条状,然后破裂为更细小的水滴,此时金属熔体为连续相,溶液为分散相。随着溶液的滴加,体系从金属熔体包裹溶液的相状态逐渐向混合溶液包裹金属熔体的相状态转变,相反转后,金属熔体为分散相,溶液为连续相。在发生相反转时,体系的界面张力最低,大块金属相转变为微细分散相所需的能量最小,从而制备出粒径小且分布较窄的金属颗粒。同时在相反转时体系黏度增大,阻止金属液滴相互融合,使得熔融金属液滴在高剪切力作用下,被拉伸、断裂成更小的金属颗粒。金属液滴由于有较高的内聚能和较大的表面张力,因此较小的金属液滴容易团聚以减小体系总的表面能。然而金属液滴表面具有较高的反应活性,易与活性剂反应,在液滴表面形成活性剂的保护层。金属液滴表面形成保护层后,液滴间的聚集就能较好地受遏制,受保护的金属液滴在剪切力的作用下更能进一步细化^[6],从而得到金属悬浮液,经高速离心收集和真空干燥,就能得到表面活性剂修饰的Bi-Pb-Sn-Cd金属颗粒。

2.2 物相分析

图1中分别为原料Bi-Pb-Sn-Cd金属(a)和所得金属颗粒样品(b)的衍射谱图。可以看出:图1(b)中金属颗粒样品的衍射峰与原料Bi-Pb-Sn-Cd金属

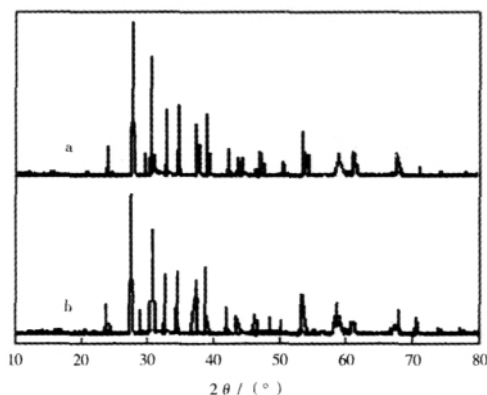


图1 原料Bi-Pb-Sn-Cd(a)和所得金属颗粒样品(b)的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of Bi-Pb-Sn-Cd (a) and the as-prepared samples (b)

(a)的基本一致,没有出现其它物相的峰,表明金属在相反转过程中不易被氧化,性能比较稳定。

2.3 金属颗粒的表征

2.3.1 沉降分析和粒度分析

相反转法制备的熔融低熔点金属液滴由于其物理性质与水相差很大,金属颗粒极易沉淀,从而在范德华力的作用下重新团聚,生成较大的团聚体。因此在相反转过程中,金属颗粒的形成是分散与团聚平衡的过程。相反转法可以实现制备超细低熔点金属颗粒,而添加表面活性剂可以改变金属颗粒表面的性质,从而改变金属颗粒与水相介质、金属颗粒与金属颗粒间的相互作用,使金属颗粒间有较强的排斥力,从而使金属颗粒的团聚得到抑制,悬浮液较稳定存在^[7]。

表1为使用不同表面活性剂时制得样品的平均粒径值和沉降时间。由表中数据可知:没有加表面活性剂制备出来的悬浮液很不稳定,静置10 h,金属颗粒基本完全沉淀;加入表面活性剂后,制备出的悬浮液中,阳离子表面活性剂CTAB的效果比阴离子表面活性剂的效果要差得多,CTAB对金属颗粒的粒径和悬浮液的稳定性的影响都很小;阴离子表面活性剂中SDS、SDBS和SO对金属颗粒的粒径和悬浮液的分散性稳定性能都有较好的效果,尤其是SO制备出的金属颗粒粒径可以达到0.343 μm ,静置3 d,量筒底部沉淀很少。

表1 使用不同表面活性剂时制得样品的平均粒径值和沉降时间

Tab.1 Average particle size and sedimentation time of samples prepared by different surfactants

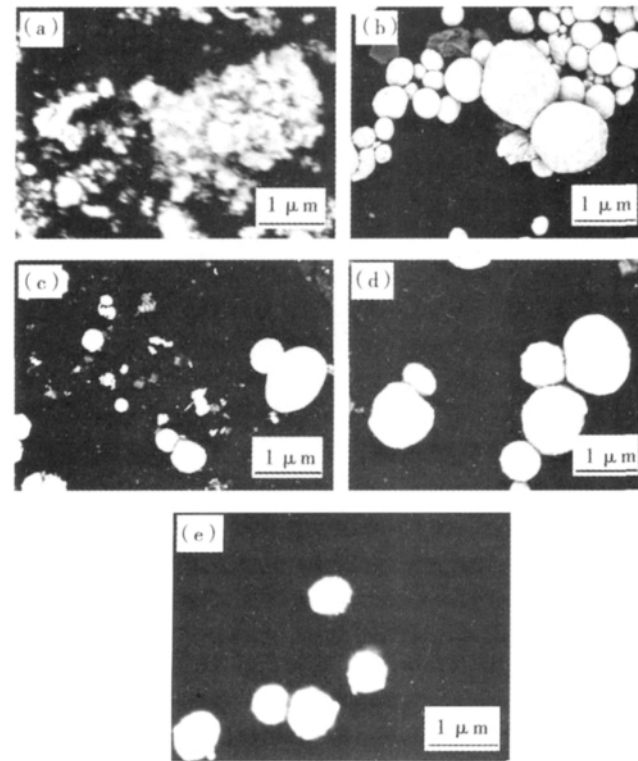
表面活性剂	平均粒径 $d / \mu\text{m}$	沉降时间 t / h
无	1.023	10
CTAB	1.004	18
SDS	0.728	49
SDBS	0.757	44
SO	0.343	75

2.3.2 金属颗粒的形貌

图2 为无表面活性剂和不同表面活性剂时制备的金属颗粒的扫描电镜图像。可以看出:无表面活性剂时制备的金属颗粒形状不规则,平均粒径为 $1.023\text{ }\mu\text{m}$, 聚集成为一个大的金属团聚体(图 2(a))。加入阳离子表面活性剂 CTAB(图 2(b)),金属颗粒基本成球状,但是颗粒的粒径分布不均,平均粒径为 $1.004\text{ }\mu\text{m}$,颗粒之间的团聚较明显。阴离子表面活性剂制备出的金属颗粒,颗粒球状较好,但金属颗粒粒径和团聚现象与活性剂的类型有较大的关系。由图可见:用 SDS(图2(c))和 SDBS(图 2(d))制备的金属颗粒,粒径大小、粒径分布和团聚现象相差不大;其中以用 SO 制备出的金属颗粒,粒径最小,颗粒团聚最少(如图 2(e))。总之,相反转法制备超细低熔点金属颗粒过程中,阴离子表面活性剂的作用明显优于阳离子表面活性剂。金属颗粒的粒径及其分布和团聚与阴离子表面活性剂的分子质量有关系,当分子质量较小时,颗粒表面的吸附较弱,使得吸附层较薄,影响位阻的发挥^[8],因此选择分子质量较大的油酸钠作为阴离子表面活性剂。

2.4 油酸钠对反应体系的影响

本文中研究了不同浓度的油酸钠(SO)对超细低熔点金属颗粒制备过程的影响。图 3 所示为在相反转



(a) 无表面活性剂;(b) CTAB;(c) SDS;(d) SDBS;(e) SO。

图 2 无表面活性剂和不同表面活性剂时制备的金属颗粒的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of as-prepared samples prepared with no surfactant and different surfactants

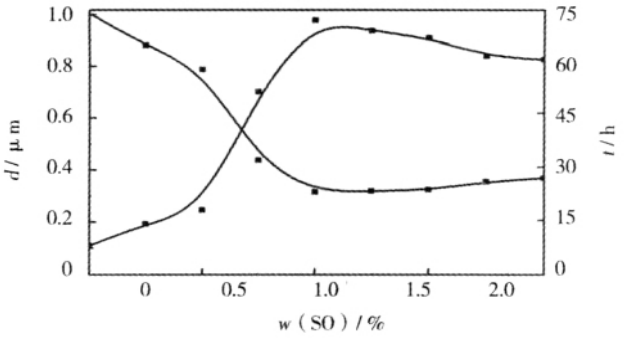


图 3 SO 用量与平均粒径和沉降时间的关系曲线

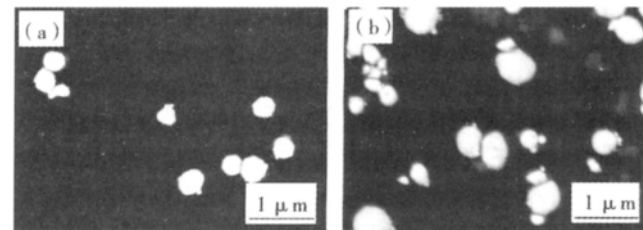
Fig.3 Relationship between average particle size, sedimentation time and mass fraction of SO

体系中加入不同质量分数 SO 制备的金属颗粒的平均粒径和沉降时间。SO 用量较少时,SO 在金属颗粒表面形成的界面膜的强度较弱,金属颗粒在范德华力的作用下,容易聚集,从而聚集成为较大的颗粒。因此 SO 质量分数为 0~1%阶段,金属颗粒平均粒径随 SO 用量增加而明显减小,同时制备出的悬浮液稳定性逐渐上升;SO 的质量分数为 1%~2%阶段,由于 SO 在溶液中形成胶团,在搅拌等作用下,胶团碰撞和结合,从而自发形成二次颗粒,使颗粒的粒径增大,悬浮液的稳定性降低,因此最佳的 SO 质量分数为 1%,此时制备出的金属颗粒的扫描电镜图像如图 4(a))。颗粒基本没有团聚现象,而且颗粒的粒径也小。图 4(b)为 SO 质量分数为 2%时的扫描电镜图像,此时颗粒粒径明显比 SO 质量分数为 1%时的要大,金属颗粒间的团聚也相对较明显。图 5 为 SO 质量分数为 1%时所制备的金属颗粒粒径分布。可以看出:颗粒的粒径分布较窄,其中粒径在 $0.321\sim0.365\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒数量最多。

3 结论

1)采用相反转法,加入表面活性剂,能够有效地使低熔点金属熔体分散成为超细的金属颗粒,表面活性剂吸附在金属颗粒的表面,从而改善金属颗粒的分散效果,削弱颗粒间的团聚现象。

2)以阳离子表面活性剂为分散剂时,制备的低熔点金属颗粒成球状,但金属颗粒的粒径和分散性与不



(a) $w(\text{SO})=1\%$ (b) $w(\text{SO})=2\%$

图 4 不同用量 SO 制备的样品的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of samples prepared with different mass fraction of SO

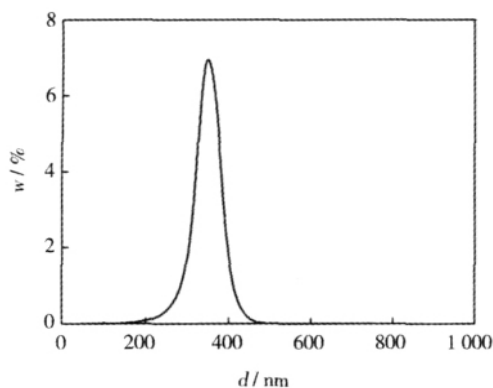


图 5 表面活性剂为 SO 时制得的样品的粒度分布图

Fig.5 Partide size distribution curve of as-prepared sample prepared with SO as surfactant

加表面活性剂时变化不大;以阴离子表面活性剂为分散剂时制备的低熔点金属颗粒为球状,颗粒的粒径减小和分散稳定性提高。

3)在几种阴离子表面活性剂中,油酸钠对制备出的低熔点金属颗粒的效果随着油酸钠溶液浓度的变化而变化,当质量分数为 1%时,制备的金属悬浮液分散稳定最好,金属颗粒平均粒径能达到 0.343 μm 。

参考文献(References):

- [1] RAPOPORT L, LESHCHINSKY V, LVOVSHY M, et al. Friction and wear of powdered composites impregnated with WS_2 inorganic fullerene-like nanoparticles[J]. Wear, 2002, 252(5): 518-527
- [2] 熊传溪, 闻荻江. 低熔点金属与聚合物原位复合的构思[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(2): 55-59
- [3] TOMMOTO M, MIZUHARA K, YAMAMOTO T. Effect of particles on lubricated friction-verification of dead time phenomenon and friction theory[J]. Tribology Transaction, 2002, 45(1): 94-102
- [4] XIONG C X, WAN Y, WEN D J. Promoter flow action of solid-state low melt point metal on the polypropylene[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science, 1997, 12 (3): 41-47
- [5] 陈洪杰, 李志伟, 吴志申, 等. 超声辐射法制备与表征 DDP 修饰锡纳米微粒[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 241-24
- [6] 赵彦保, 张治军, 吴志申, 等. 液相分散法制备硬脂酸修饰铋纳米微粒[J]. 无机化学学报, 2003, 9(19): 997-1 000
- [7] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 15
- [8] 魏丽丽, 徐盛明, 徐刚, 等. 表面活性剂对超细银粉分散性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 9(3): 595-600

2011 年《化学工程》征订启事

《化学工程》于 1972 年创刊, 月刊, 国内外公开发行。现由中国国际图书贸易总公司代理对外发行, 发行代号: 4814BM。

《化学工程》是国家科技部中国科技核心期刊(中国科技论文统计源期刊), 中文核心期刊, 为被引频次最高的 500 名中国科技期刊之一。期刊发表的论文被国际著名索引系统 CA、俄罗斯文摘杂志、美国剑桥科学文摘等引用, 在国内被“中国化学化工文摘”、“中国科学引文数据库”、“中国期刊全文数据库”、“中国学术期刊综合评价数据库”、“中文科技期刊数据库”、“中国科技期刊精品数据库”等机构收录。期刊获历届陕西省优秀科技期刊一等奖, 2006 年第六届全国石油和化工行业优秀期刊一等奖, 首届《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊奖。从 2010 年起《化学工程》期刊的每期页数从 80 页增至 104 页。

主办单位: 全国化工化学工程设计技术中心站(中国石油和化工勘察设计协会化学工程设计专业委员会)

办刊宗旨: 积极宣传化学工程学科的科研、开发成果; 推广化学工程设计、生产新技术及经验; 交流化学工程信息、工程建设产品; 促进科技成果的转化, 积极为设计、生产、科研、教学服务, 不断提高化学工程学术与技术水平。

开辟栏目: 蒸馏、萃取、吸附、吸收、干燥及其他传质过程及设备; 传热、蒸发、结晶、燃烧过程及设备; 流体流动、搅拌、混合、流态化等流体动力过程及设备; 气、液、固非均相分离过程及设备; 反应工程和反应器; 生物化学工程; 环境工程; 材料科学; 粉体工程; 膜技术; 系统工程; 化工热力学; 煤化工; 能源工程; 精细化工; 医药工程; 技术开发; 化学工程设计技术; 工艺技术及应用; 新技术介绍; 国内外化学工程技术进展; 化工节能技术; 化工技术改造、技术转让、技术服务、技术咨询; 工程建设信息及产品的宣传和推广应用。

订阅办法: 国内订户请到当地邮局订阅, 国外订户请与中国国际图书贸易总公司联系, 必要时也可与编辑部联系。每期定价 15 元, 全年 180 元。

刊号: ISSN 1005-9954 CN 61-1136/TQ CODEN HUGOEN

地址: 西安市太乙路 255 号《化学工程》编辑部

电话: (029)82238189-3429、3430

E-mail: chem_eng@chinahualueng.com

Http: // www.ntced.com; //imiy.chinajournal.net.cn; //www.cntpti.com

《化学工程》——设计与科研人员的良师益友

《化学工程》——企业家开拓创新与发展的园地

邮发代号: 52-52

邮政编码: 710054

传真: (029)82234725