

纳米粉体在聚合物溶液中的超声分散

高 勇¹, 芦 艾^{1,2}, 黄奕刚^{1,2}

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用超声分散装置对纳米碳酸钙和纳米二氧化硅在聚合物溶液中进行分散, 利用激光粒度分析仪对分散前后的聚合物溶液中的纳米粉体颗粒进行粒度分析, 并讨论了分散结果, 计算了纳米粉体的平均粒径, 而且利用 Kapur 提出的规律对团聚体在超声分散过程中体积分数-粒度分布进行了模拟, 发现了纳米粉体超生分散的二成分性规律, 即超声分散过程中粗径部分的收缩和细径部分的发生和生长。

关键词: 纳米碳酸钙; 纳米二氧化硅; 超声分散

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)06-0051-04

Disperseion of Nano-sized Powder in Polymer Solution by Ultrasonic

Gao Yong¹, Lu Ai^{1,2}, Huang Yigang^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The nano-sized CaCO_3 and SiO_2 powder was respectively dispersed in polymer solution with ultrasonic device, and the particle size of the nano-sized powder before dispersed and after dispersed was analysed by laser particle size analysis device. The dispersed results were discussed and the average particle size of nano- powder was calculated. The development of valume fraction- particle size with Kapur's rule was simulated. Then the two- component rule of nano- powder dispersed by ultrasonic was found, which part of thick diameter contracts and part of thin diameter happened and grew up.

Key words: nano-sized CaCO_3 powder; nano-sized SiO_2 powder; ultrasonic dispersion

超细粉体粒子作为填料加入原料中可以增强增韧材料, 但大多超细粉体粒子均处于团聚状态, 直接掺入必将影响产品的性能。目前工程应用中, 多是将粉体加入聚合物中, 然后进行机械搅拌分散^[1,2], 这种方法简便, 但即使对于微米级的粉体, 除了球形较高

的雾化法金属粒子和玻璃微珠等能够分散良好, 大多数粉体不能很好分散。另外, 试图用提高机械搅拌的速度来改善分散效果的方法^[3], 也因分散介质黏度太低不能象高分子熔体那样传递给粉体较大的剪切力而难以明显改观粉体分散状态。近年来, Petrovic 等^[4]将良好分散的纳米 SiO_2 / 甲乙酮悬浮液与聚醚互溶, 然后蒸去酮, 最后反应得到了 SiO_2 质量分数达 50% 的纳米 SiO_2 / 聚氨酯弹性体复合材料, 但这样的方法在结构材料的工程制造方面应用起来可能非常困难。

本文中采用超声的方法把纳米粉体分散在聚合物中。由于纳米团聚体用弱超声装置分散时, 经长时间分散后, 在悬浮液中肉眼仍看得见大量的颗粒团聚体, 所以弱超声波对纳米团聚体的分散是无效的。本实验中采用了超声强力乳化仪作为分散装置, 最大声强可达 $50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1 实验部分

1.1 原料

聚醚多元醇, 羟值 480 mg/g , 南京塑料厂; 纳米碳酸钙, 平均粒径 70 nm , 华明超细碳酸钙有限公司; 纳米二氧化硅, 平均粒径 15 nm , 浙江明日超细粉体有限公司。

1.2 试验方法

将纳米碳酸钙和纳米二氧化硅分别加入 $500 \sim 1000 \text{ mL}$ 的分散介质聚醚中, 温度用恒温水槽控制在 80°C , 然后对溶液进行分散, 为防止局部过热和加快分散介质过程需持续搅拌, 分散时间为 30 min 。

1.3 实验设备

超声波强力乳化仪, 88- 型(见图 1), 中国科学院声学研究所; 激光粒度分析仪, LS 230 型, 美国贝克曼-库尔特公司; 扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司。

收稿日期: 2008-03-16, 修回日期: 2008-05-26。

第一作者简介: 高勇(1981-), 男, 硕士研究生。电话: 13541760901, E-mail: open22220@163.com。

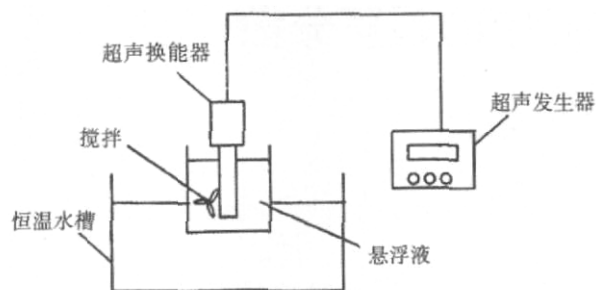


图1 超声分散装置示意图

Fig.1 Scheme of ultrasonic dispersing device

2 结果与讨论

2.1 超声分散结果

用乙醇作为介质对分散前的纳米粉体和分散后的悬浮液进行激光粒度分析测试,结果如图2所示。可以看出,分散前纳米粉体团聚体粒度对数正态分布曲线收缩,并且在细粒径处出现新的正态分布曲线,而中等粒径的分布曲线并未发生偏移,只是两端向中间收缩变得更加尖锐,所占体积分数也没明显减少。以上现象说明,纳米粉体的超声分散包括两个过程:大的团聚体分散成小的团聚体和小的团聚体分散成更小的团聚体或原生粒子。

纳米团聚体超声分散的二成分性反映了超声波对纳米团聚体的液体介质中的分散规律并由此决定了超声的极限。粉体颗粒间粘结的原因是由于颗粒间的静电、液桥和分子间的范德华力共同作用的结果,而范德华力在这里起着主导作用^[5]。在超声波作用下,首先解构的是具有较多缺陷和弱相互作用力的团聚体,经过一定时间的超声分散后,有严重缺陷

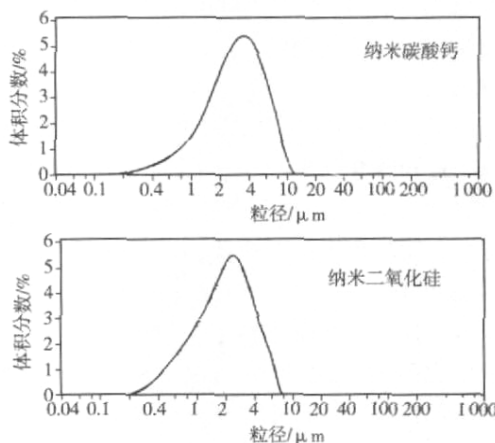


图2 未经超声分散的纳米粉体的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of nano-sized powder before dispersion

的大大小的团聚体已经消耗殆尽,使超声波的瞬间冲击必须达到克服分子间作用力的阈值,才能产生破碎作用,也就是说超声波的能量在破碎作用方面失去了累积效应,大量的能量消耗在难以分散的粒子上变成声热,使超声空穴的有效作用几率大大降低,团聚体的粒径分布在很长时间内并不产生明显的变化,此时就达到了超声分散的极限。

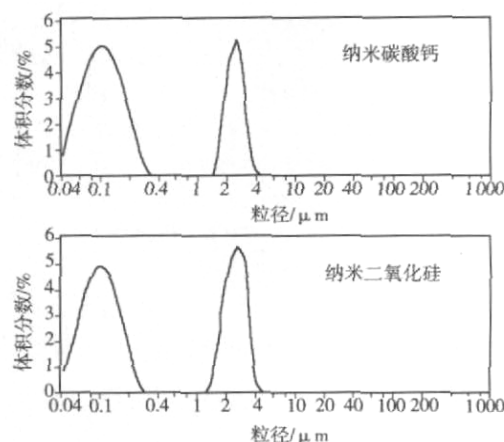


图3 纳米粉体在超声分散后的粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of dispersed nano-sized powder

2.2 纳米粉体平均粒径计算

假设颗粒为圆球,那么颗粒的平均粒径一般可用 $d(p,q)$ 来表示,其定义如下:

$$d(p,q) = \left(\frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^p}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^q} \right)^{1/(p-q)} \quad (1)$$

式中, n_i 是直径为 d_i 的颗粒的数量,不同的 $d(p,q)$ 具有不同的物理意义; $d(4,3)$ 是体积平均粒径; $d(1,0)$ 则是数均粒径。

由式(1)可得:

$$d(4,3) = \frac{\sum_{i=1}^k \frac{\pi}{6} n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^k \frac{\pi}{6} n_i d_i^3} = \frac{\sum_{i=1}^k V_i d_i}{V_{\text{总}}} = \sum_{i=1}^k \phi_i d_i \quad (2)$$

$$d(1,0) = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k \varphi_i d_i \quad (3)$$

式中, ϕ_i 和 φ_i 分别是粒径为 d_i 的体积分数和数量分数。

图4和图5是分别是超声分散后纳米碳酸钙和纳米二氧化硅两种粒径分布的直方图。表1是两种

纳米粒子的两种平均粒径的计算结果。可以看出,分散后的纳米团聚体的体积平均粒径与分散前相比虽然大为减小,但比纳米尺度还是要高两个数量级。但如采用数均粒径的话,则可以认为完全达到了纳米分散。

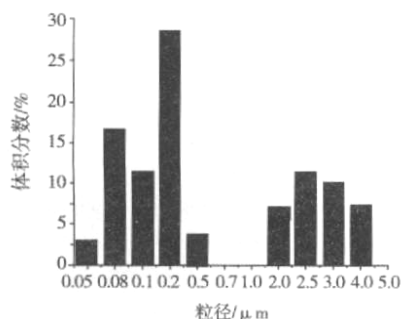


图4 纳米碳酸钙的两种粒径分布直方图

Fig.4 Particle size distribution histograms of nano-sized CaCO_3 powder

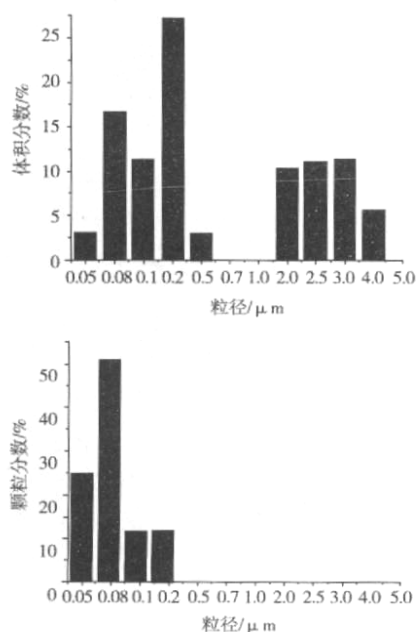


图5 纳米二氧化硅的两种粒径分布直方图

Fig.5 Particle size distribution histograms of nano-sized SiO_2 powder

表1 超声分散前后纳米粉体的平均粒径

Tab.1 Average particle size of nano-sized powder before and after dispersion μm

$d(p, q)$	CaCO_3 分散前	SiO_2 分散前	CaCO_3 分散后	SiO_2 分散后
$d(4, 3)$	3.568	3.391	1.136	1.150
$d(1, 0)$	0.739	0.612	0.089	0.091

2.3 超声分散中团聚体粒径分布

按照 Kapur^[6]提出关于颗粒分布的规律,即在分散过程中,颗粒团聚体在很短时间内形成了一条分布曲线,这条曲线中,颗粒相对于中径的基本形状不随时间发生变化。

所以,纳米团聚体细径部分和粗径部分的体积分数分别可以近似为:

$$\phi_{\text{细}} = \frac{f_f(t)}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(w^2/2) dw \quad (4)$$

$$\phi_{\text{粗}} = \frac{1-f_f(t)}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(w^2/2) dw \quad (5)$$

由图3可知,细径部分的中径为 $0.1 \mu\text{m}$,其粒径上限为 $0.4 \mu\text{m}$;粗径部分的中径为 $2.5 \mu\text{m}$,其粒径下限为 $1.25 \mu\text{m}$,粗细部分没有交叠。利用正态分布函数的对称性和正态分布函数表,可以分别计算并做出粗细粒径部分的粒径-累计体积分数图和粒径-体积分图(由图6可知,为0.5)。

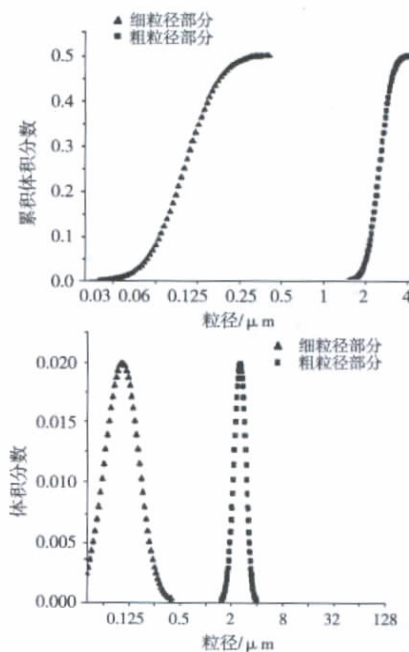


图6 团聚体粒径分布图

Fig.6 Particle size distribution of aggregated particles

3 结论

纳米碳酸钙和纳米二氧化硅在聚合物溶液中进行分散后,呈现了二成分性规律,对比分散前后的粒径正态分布曲线图,可以看出粗粒径部分收缩和细粒径部分开始和成长,而且讨论了数量平均粒径并不能真正反映分散的效果,而体积平均粒径更能够合理地体现分散的效果。

参考文献(References):

[1] ELAINE Barbe, JOHN Nelson, WARREN Back. Improving proper-

ties in rigid urethane foams using glass bubbles [J]. Journal of Cellular Plastics, 1977, 13: 383.

[2] MARVIN Rice D, DOMINGUEZ J G. Impact properties of reinforced rim fascia[J]. Journal of Cellular Plastics, 1983, 19: 114.

[3] JANG S Y, KIM J, SEO K H. Physical properties of garnet-filled polyurethane foam composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 79: 1 336.

[4] PETROVIC Z S, JAVNI I, WADDON A, et al. Structure and properties of polyurethane-silica nano-composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 133.

[5] JARAEKACHIVILI J N. Intermolecular and surface forces [M]. London: Academic Press, 1991: 45.

[6] KAPUR P C. Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism[J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27: 425.

[7] 浙江大学数学系. 概率论与数理统计[M]. 北京:人民教育出版社, 1979: 337.

浙江丰利两个省级科研项目通过验收

由国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司承担的两项浙江省科技计划项目——“QFJ 纤维超细剪磨机”(项目编号 2003C31055), 以及“生物医药工程的超低温微粉制备成套设备”(项目编号 2006C21056), 均于日前通过验收。

QFJ 纤维超细剪磨机(又名 CXJ 超细纤维粉碎机)是一种高性能、适应性广的新一代高速旋转剪切式超细粉碎设备。专家认为项目产品采用轮流单角剪切粉碎原理,转子和静刀床上分布有若干把动刀、定刀,形成一定剪切角度,而且间隙可调;动、定刀采用特种合金耐磨材料,使用寿命长,且可多次修磨。产品具有超细粉碎效果好、能耗小、粉碎物料温升低、出料流畅、维修保养方便等特点。该设备实现了对绒状、絮状、薄膜等类纤维的粉碎,其技术处于国际先进技术,对造纸业、化纤、轻工业、水溶性纤维素醚以及中药材等行业的纤维性物料深加工提供了理想的超微粉碎设备,明显提高其产品的附加值。经多家用户使用效果良好。

超低温粉碎技术是最重要的粉体加工技术之一,在新药研制、保健品开发、生物工程、食品加工等行业得到了广泛应用。专家认为生物医药工程的超低温微粉制备成套设备项目产品通过对超低温状态下粉碎工艺的粉碎效果的关系的研究以及低温粉碎的特殊要求,研制了内分级式高精度涡轮超微粉碎设备,满足超低温粉碎要求;开发了低温粉碎设备的计算机控制系统,可以根据物料的特性及时调整工作温度,降低了产品的工作能耗。该成套设备选用航空航天技术制成的空气式超低温冷冻装置,可粉碎在常温下难以粉碎的物料,如中药材、高附加值食品、动物骨骼、高附加值生物材料等热敏性及受热易变质、易分解的物质,通过低温粉碎使这些物质的细度大大提高;而且可利用物料的脆化温度不同进行选择性的粉碎,最终各自分离成纯净单一的粉体。其推广应用不仅为这些行业提供了理想的低温粉碎加工设备,同时由于共性技术的突破,使得相关产业的核心竞争力增加;如中药的超微细粉体材料的制成将有效提高产品的疗效;生物工程行业的超微细粉体材料的制成将使各种保健品的吸收性大大增加等。

《中国粉体工业通鉴》吴宏富