

[文章编号] 1004- 0609(2001) 03- 0522- 05

超微 SiO₂ 的分散机理^①

黄苏萍, 张清岑

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 用沉降法研究了超微 SiO₂ 在水溶液中的分散行为, 探讨了超分散剂 PSE 与传统分散剂的分散效果, 并通过颗粒间相互作用能计算进一步研究了超分散剂 PSE 的作用机理。结果表明: A-B 嵌段型超分散剂 PSE 的分散效果最好, 且不受介质 pH 的影响, 其分散稳定作用的实质是增强了微粒间的静电排斥作用和空间位阻排斥作用, 并减弱了范德华吸引作用。

[关键词] 超微 SiO₂; 超分散剂; 分散

[中图分类号] TB 321

[文献标识码] A

超微粉体因其具有常规粉末所不具备的反常特性, 以及其小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 特殊的光、电特性、高磁阻现象、非线性电阻现象以及在高温下仍具有高强、高韧、优良稳定性等特性, 因而具有广阔的应用领域^[1, 2]。但由于其粒径小, 比表面积和表面能都很大, 在溶液中易于团聚, 而团聚的存在又将大大阻碍其优势的充分发挥。因此如何解决团聚、分散问题将是产品升级换代和提高档次的关键技术^[3~ 6]。作者以超微 SiO₂ 为研究对象, 探讨传统分散剂与超分散剂的分散效果及其稳定机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验用 SiO₂ 是分析纯的经 ZJM-20 周期式搅拌球磨机细磨 2 h 后再抽滤、烘干制得的超微 SiO₂ 样品, 其性质如表 1。pH 调整剂(NaOH 和 HCl)、水玻璃、六偏磷酸钠和 CMC 为分析纯。超分散剂 PSE 为实验室合成, 它是 A-B 嵌段型非离子共聚物, 分子量为 25 000 左右。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附试验

称取 2 g SiO₂ 置于锥形瓶中, 加入 20 mL 已知浓度的分散剂溶液, 用 TB180D 型强力电动搅拌机以 300 r/min 的转速搅拌 2 h。离心分离 30 min 后用

表 1 试样性质

Table 1 Characteristics of silica sample

Characteristics	Value
Purity/ %	98.62
Density/ (g·cm ⁻³)	2.63
pH _{PZC}	2.00
Average diameter/ μm	1.02

756MC 型紫外可见光分光光度计测定其吸光度, 利用校正曲线得出吸附平衡后分散剂浓度。根据吸附前后分散剂浓度的变化和溶液体积、吸附剂质量及吸附剂的比表面数据算得吸附量。

1.2.2 沉降试验

实验步骤与吸附实验相同, 只是在搅拌后迅速将悬浮液进行离心沉降, 并隔 5 min 测一次悬浮液上清液的吸光度, 记录其吸光度与时间的关系; 以吸光度 $A = \lg(I_0/I)$ 表征悬浮液的稳定性, A 值越大, 悬浮液越稳定。

1.2.3 颗粒表面 ζ 电位的测定

按沉降试验方法制好 SiO₂ 水分散液, 再用 ζ 电位仪测定 SiO₂ 粒子表面的 ζ 电位。

2 试验结果与讨论

分散剂对超微 SiO₂ 在水溶液中分散稳定性的影响及分散效果随分散剂浓度及 pH 值变化的曲线分别如图 1 和图 2 所示。实验结果表明: 1) 4 种分散剂对超微 SiO₂ 均有明显的抗凝聚、抗互凝作用, 然而分散剂之间存在着明显的分散能力差异; 分散

① [收稿日期] 200- 07- 28; [修订日期] 2000- 10- 31

[作者简介] 黄苏萍(1974-), 女, 硕士研究生。

稳定性均随其浓度的增加而变化, 其中超分散剂 PSE 的稳定性最好, 且分散效果随分散剂用量的变化存在一最佳值。2) 传统分散剂(CMC、硅酸钠、六偏磷酸钠)的分散效果随 pH 值的变化显著, 而超分散剂 PSE 的分散效果却几乎不受 pH 值影响。

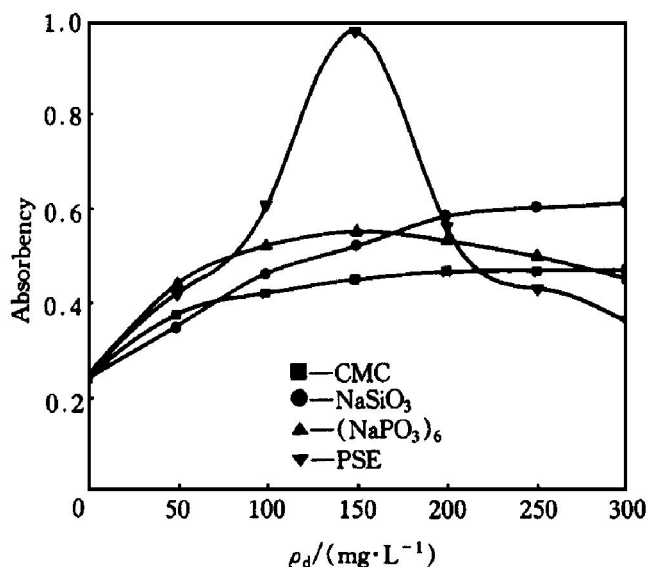


图 1 分散剂浓度对超微 SiO₂ 分散效果的影响

Fig. 1 Effect of dispersants concentration on dispersion of silica colloid

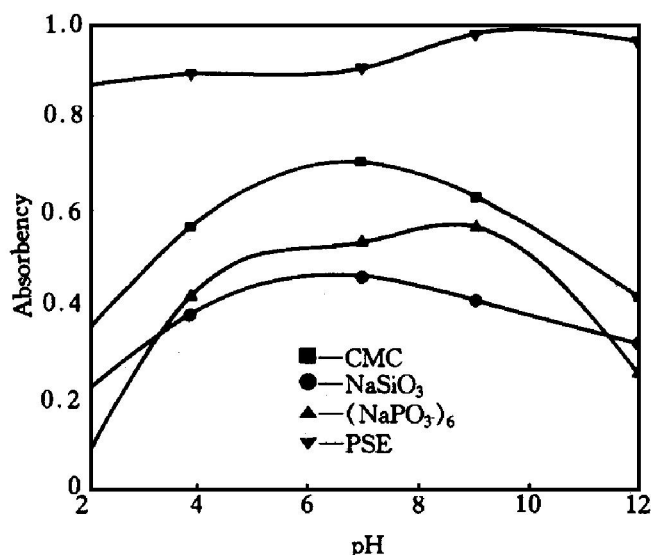


图 2 pH 值对分散剂分散效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on performance of dispersants

3 超分散剂作用机理分析

3.1 超分散剂作用机理模型

扩展的 DLVO 理论认为, 对于非磁、亲水性颗粒在溶液体系中的总作用能 U_T 可由下式表示:

$$U_T = U_A + U_{EL} + U_{ST} \quad (1)$$

式中 U_A 为范德华作用能, U_{EL} 为静电作用能,

U_{ST} 为空间位阻相互作用能。

对于等径同质的两个球形颗粒, 范德华作用能为^[7,8]

$$U_A = -\frac{A_{131}R}{12H} \quad (2)$$

当有吸附层存在时(如图 3 所示), 公式变为^[9]

$$U_A = -\frac{R}{12} \left(\frac{A_{232}}{H} - \frac{2A_{123}}{H + \delta} + \frac{A_{121}}{H + 2\delta} \right) \quad (3)$$

式中 R 为颗粒半径, H 为颗粒间距离, δ 为吸附层厚度, A 为 Hamaker 常数, 其中

$$A_{iji} = (\sqrt{A_{ii}} - \sqrt{A_{jj}})^2 \quad (4)$$

$$A_{ijk} = (\sqrt{A_{ii}} - \sqrt{A_{jj}})(\sqrt{A_{kk}} - \sqrt{A_{jj}}) \quad (5)$$

$$\delta = \frac{l \sqrt{M_B/M_0}}{\sqrt{6}} \quad (6)$$

式中 M_B 为超分散剂溶剂化段分子量, M_0 为一个结构单元分子量, l 为一个结构单元长度。

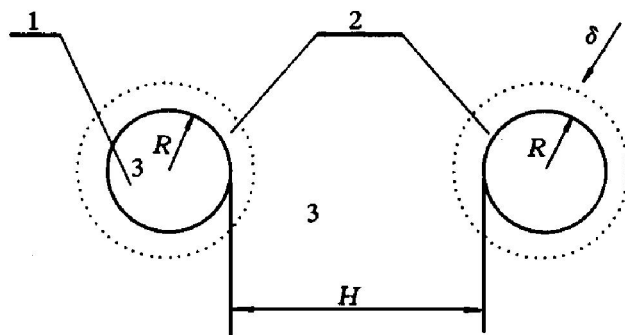


图 3 具有高聚物吸附层颗粒间的相互作用示意图

Fig. 3 Interaction between particles

1—Ball particle; 2—Absorbed polymer layers;
3—Dispersed medium

对于等径同质颗粒表面电荷恒定时, 静电作用能计算公式为^[10]

$$U_{EL} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r R \varphi^2 \ln(1 + \exp(-\kappa H)) \quad (7)$$

式中 κ^{-1} 为双电层厚度, 取 $\kappa^{-1} = 9.6 \text{ nm}$; ϵ_0 , ϵ_r 分别为 SiO₂ 在真空中介电常数和相对介电常数; φ 为颗粒表面电位, 以 ζ 电位代替, 其它符号同上文。

颗粒表面有吸附层时, 空间位阻作用能计算公式为^[11]

$$U_{ST} = \frac{4\pi R^2 (\delta - \frac{H}{2})}{Z(R + \delta)} kT \ln\left(\frac{2\delta}{H}\right) \quad (8)$$

式中 Z 为每个大分子在颗粒表面吸附占据的面积, $Z = M/(\Gamma L)$, Γ 为此浓度时分散剂吸附量, L 为阿佛加德罗常数, M 为 PSE 分子量, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, 其它符号同上。

3.2 超分散剂作用机理

3.2.1 超分散剂对颗粒间范德华作用势能的影响

六偏磷酸钠、硅酸钠、CMC 在颗粒表面的吸附很薄(< 0.1 nm), 故其吸附层厚度可忽略不计, 而超分散剂 PSE 的吸附层厚度由式(6) 计算得 $\delta=11.84\text{ nm}$, SiO_2 颗粒间范德华吸引能计算结果示于图 4, 其计算原始数据如表 2。结果表明, 超分散剂吸附层的存在减弱了相应颗粒间的范德华作用能。

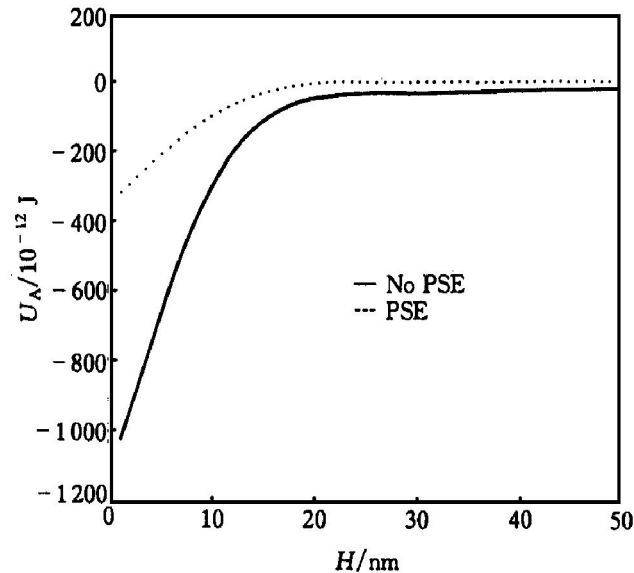


图 4 超分散剂对颗粒间范德华作用能的影响

Fig. 4 Effect of PSE on Van der Waals energy

3.2.2 超分散剂对颗粒间静电排斥能的影响

图 5 给出了超分散剂对 SiO_2 颗粒表面 ζ 电位的影响关系图。由图可知, PSE 的加入使 ζ 电位绝对值减小。

由于加入 PSE 后, 虽然颗粒表面 ζ 电位绝对值变小了, 使反号离子与颗粒表面的距离却增大了(外推距离为吸附层厚度 δ)。从 Stern 层中挤走反号离子, 使扩散双电层变厚, 两个颗粒接近时, 重叠部分增多, 静电斥力增大, 如图 6, 其中 U —势能; U_{EL} —静电排斥能; U_{A} —范德华吸引能; U_{T} —点势能。此时, 静电排斥作用能计算公式变为^[12, 13]

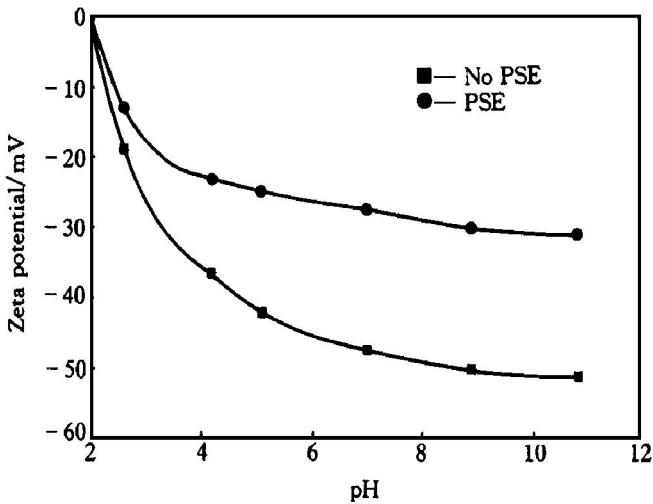


图 5 超分散剂 PSE 对 SiO_2 表面电位的影响

Fig. 5 Effect of PSE on ζ potential of silica

$$U_{\text{EL}} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r R \varphi \ln[1 + \exp(-\kappa(H - 2\delta))]\quad (9)$$

不同 pH 值条件下, SiO_2 颗粒间静电作用势能计算结果如图 7 所示。结果表明: 1) 等电点附近颗粒间静电作用势能很小, 几乎为零, 随 pH 值的增大, 静电排斥能增大; 2) 超分散剂 PSE 的加入虽然降低了颗粒表面的 ζ 电位, 但由于分散剂吸附层的存在, 使扩散双电层变厚, 极大地增加了颗粒间静电排斥势能。

3.2.3 超分散剂吸附层对空间位阻排斥能的影响

SiO_2 水溶液无分散剂存在时, 空间位阻势能可视为零, 胶体的分散稳定性只取决于范德华作用势能和静电作用势能。加入超分散剂 PSE 后, 超分散剂 PSE 在 SiO_2 颗粒表面的吸附等温线如图 8, 通过计算得: $Z = 2.306 \times 10^{-17}\text{ m}^2$ 。根据公式(8) 算得 SiO_2 颗粒间空间位阻排斥能如图 9 所示, 可见, 超分散剂 PSE 的吸附使颗粒间存在着明显的空间排斥能。

4 结论

1) 4 种分散剂对超微 SiO_2 均具有抗凝聚、抗互凝作用, 传统分散剂(CMC、六偏磷酸钠、硅酸钠)的分散效果随分散剂浓度的增加而增加, 但

表 2 颗粒间相互作用能计算原始数据

Table 2 Primary data used to calculate interaction energy between particles

$R/\mu\text{m}$	$A/10^{-20}\text{ J}$			$M_{\text{B}}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_0/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	l/nm	κ^{-1}/nm	$\epsilon_0\epsilon_r/(10^{-10}\text{ F}\cdot\text{m}^{-1})$
	SiO_2	Water	Dispersant					
0.35	15	4	9.6	20000	44	4.3	9.6	7.08

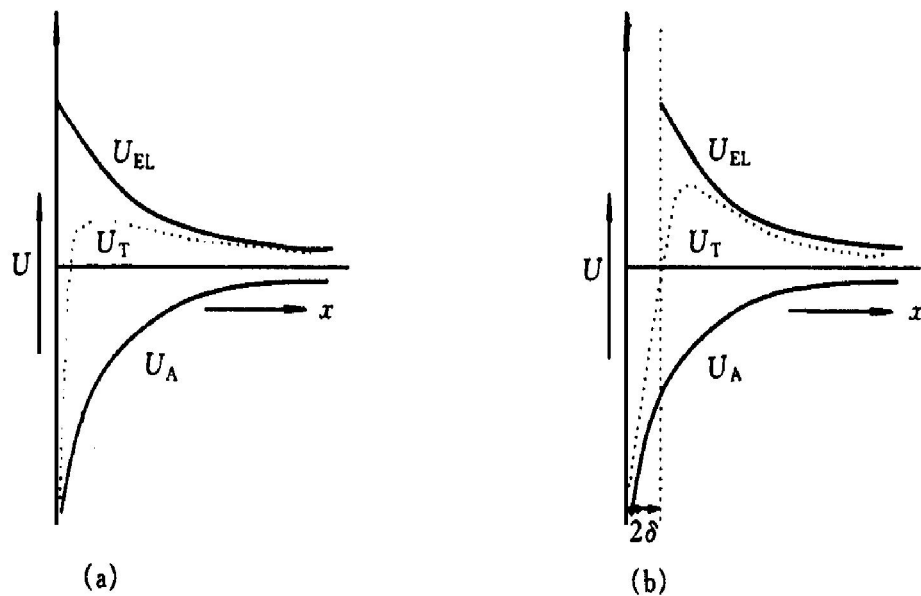


图 6 非离子型超分散剂 PSE 吸附层相互作用的影响

Fig. 6 Effect of PSE on interaction between particles

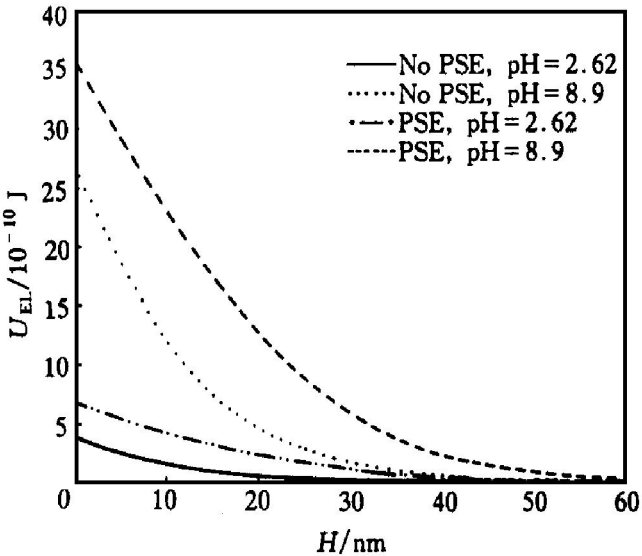


图 7 超分散剂对颗粒间静电作用能的影响

Fig. 7 Effect of PSE on electrostatic energy

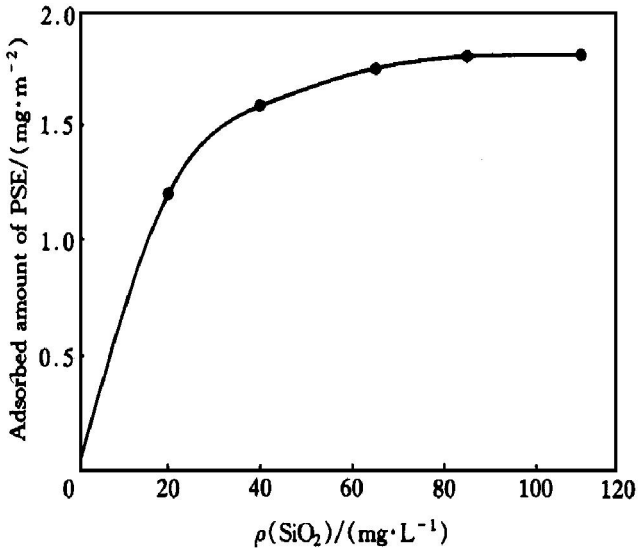


图 8 超分散剂 PSE 在 SiO₂ 表面的吸附等温线

Fig. 8 Isotherm of PSE on silica surface

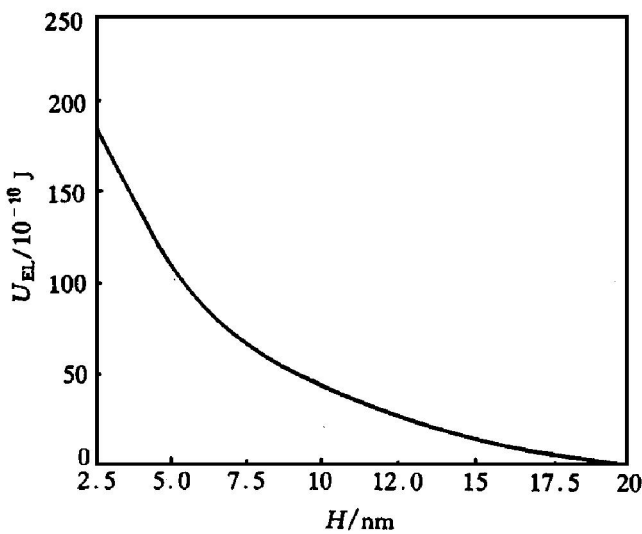


图 9 超分散剂对颗粒间空间位阻作用能的影响

Fig. 9 Effect of PSE on steric energy

效果不太明显, 而超分散剂 PSE 的分散效果随浓度的增加存在一最佳值, 在最佳浓度时, 悬浮液稳定性增加幅度显著。

2) 传统分散剂(CMC、六偏磷酸钠、硅酸钠)受外界因素(如 pH)的影响很大, 而超分散剂 PSE 却几乎不随外界因素变化。

3) 超分散剂 PSE 的加入明显地改变了超微 SiO₂ 的范德华作用能、静电排斥能和空间位阻排斥能, 使得总排斥势能大幅度增加, 这直接导致 SiO₂ 体系的分散稳定性得到显著提高。

[REFERENCES]

[1] LIU Jing-chun(刘景春), HAN Jiar-cheng(韩建成). 跨

- 世纪高科技材料纳米 SiO₂ 的应用领域[J]. The New Type Material of Chemistry Engineering(化工新型材料), 1998(7): 3- 6.
- [2] Novotny V. Application of nonaqueous colloids [J]. Colloids and Surfaces, 1987, 24: 361- 364.
- [3] Lee B I, Rives J P. Dispersion of alumina powders in nonaqueous media [J]. Colloids and Surfaces, 1991, 56: 25- 27.
- [4] Lange F F. Powders processing science and technology for increased reliability [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (1): 3- 15.
- [5] Bowen H K. Basic research needs on high temperature ceramics for energy applications [J]. Mater Sci Eng, 1980, 44(1): 1- 56.
- [6] XING Xin(邢 欣), XIE Kai(谢 凯), PAN Yi(盘毅), et al. 纳米陶瓷微粉的表面性能研究进展[J]. Materials Review(材料导报), 2000(8): 41- 42.
- [7] Israclachvili J N. Intermolecular and Surface Forces [M]. London : Academic Press Inc, 1985. 295.
- [8] Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry [M]. New York: Marcel Dekkey Inc, 1977.
- [9] Schulze H J. Physical-Chemical Elementary Processes in Flotation [M]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 3849.
- [10] Xu Z, Yoon R H. The role of hypdrophobic interactions in coagulation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, (2): 532- 541.
- [11] QIU Guanzhou(邱冠周), HU Yuehua(胡岳华), WANG Dian-zuo(王淀佐). Interactions between Particles and Flotation of Fine Particles(颗粒间相互作用与细粒浮选)[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993.
- [12] WANG Guoting(王果庭). The Stabilization of Colloid(胶体稳定性)[M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [13] Sato T, Ruch R J. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption [M]. London: Marcel Dekker Inc, 1980.

Dispersion mechanism of ultrafine silica

HUANG Sur-ping, ZHANG Qing-cen

(Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The dispersion behavior of ultrafine silica in aqueous system was investigated by the sedimentation test, and the effect of hyperdispersant PSE was studied comparing with traditional dispersants. Furthermore, the mechanism of PSE in the systems was revealed through calculating the interaction energies between particles. It is showed that the diblock hyperdispersant PSE is efficient and not affected by the pH of medium, and its main action is to increase the electrostatic force and the steric force and decrease the Van der Waals force due to adsorption dispersants.

[Key words] ultrafine SiO₂; hyperdispersant; dispersion

(编辑 朱忠国)