

第四章 纳米材料的改性

4.1 纳米材料的团聚动力学问题

纳米粒子的团聚是一个具有随机特征的聚集过程，形成的聚集体结构往往具有分形特征，且结构的特殊性又直接影响聚集过程本身。目前有关纳米颗粒团聚动力学的研究主要从两个方面展开，一是使用计算机对聚集过程进行仿真，研究不同条件下所产生的聚集体的结构特性，但计算机模拟的聚集过程与实际情况相差较大；二是通过具体实验形成真实的聚集体，再对它进行观察、分析。

描述纳米颗粒团聚过程的模型已有很多。按粒子空间位置的约束，可分为网格模型和无网格模型；按有无特殊粒子，可分为种子模型和非种子模型；按运动方式，可分为弹道模型和随机行走模型；按聚集概率，可分为扩散控制团簇聚集模型(DLCA)和反应控制团簇聚集模型(RLCA)。实际的动力学过程可能符合上述模型，也可能是这几种模型的变异、派生或组合。Meakin 等人模拟了简单的团聚过程，在不考虑粒子形状、尺寸和空间位置分布条件下，团聚速率会随着团聚体尺寸增大而减小。但实际上团聚过程要复杂的多，会受粒子团结构、孔隙情况和体系粘度等的影响，随后发展的一些模型考虑各种因素的影响。Gonzalez 等人考虑到团聚形态对团聚速率的影响，除了团聚颗粒大小，以团聚方向作为第二个独立变量，运用蒙特卡罗方法得出一个新的团聚动力学模型，得到一个简单的构造规律来解决团聚方向问题，并发现一定尺寸粒子团聚到团聚体的速度依赖于团聚体粒子的数量，较大的团聚体增长会变得缓慢。

胡卫峰等人运用布朗运动理论建立了基于朗之万方程的模拟纳米粒子无规则运动的 DLCA 模型，此模型也适用于其它作布朗运动粒子的聚集过程，计算机模拟研究和实验结果均显示粒子簇的平均大小随聚集时间呈现幂函数增长规律，随着几何形状因子的减小，聚集形成粒子簇的平均增长幂函数指数相应减小，粒子簇的结构越疏松，分形维数越小，几何形状因子也越小。聚集速率仅由粒子簇扩散移动的快慢来决定，而粒子簇的布朗扩散运动与其结构形状有关。

液相中粒子聚集过程的模拟较为复杂，主要是由于液相中影响因素远多于气相体系。蒋新在 MATLAB 平台上运用扩散控制聚集模型，对扩散双电层作用下

的聚集过程进行模拟，模拟显示聚集速率随着双电层厚度的增加而急剧下降，双电层厚度对聚集体结构的影响是液相合成纳米粒子必须解决的关键问题之一。

纳米颗粒团聚过程实验研究的主要困难有两个，一是在用电镜等手段对聚集体进行观测中，难以保持聚集体结构不发生变化；二是难以定量地描述观测到的结构。

已有的纳米粒子团聚过程研究主要针对气、液相中聚集行为，尤其是气相团聚动力学影响因素较为简单，分析比较容易。张世伟等人采用气相合成法制备纳米微粉，纳米微粒在气流装置收集过程中，因相互碰撞、粘附而发生团聚现象，形成较大的颗粒，计算出当团聚粒子直径增大 100 倍时，粒子的热运动速度下降大约 10^6 倍。这意味着在粒子团聚过程中，随若粒径和质量的增大，粒子的热运动速度逐渐变得越来越接近气体宏观流动速度，即粒子作无规则热运动的能力越来越弱。计算发现当粒子的运动特征以宏观流动速度为主时，粒子间因热运动而发生相互碰撞进而发生团聚的机会就变得很小，因而颗粒的直径、质量和体积将不再增长，甚至会因宏观定向速度与气流速度相差过大而受到气流的剪切力作用，致使粒径增长过大的颗粒被重新粉碎成小颗粒。

徐娇珍等人在 3-巯基丙酸(MPA)水溶液中用硼氢化钠还原氯金酸制得金纳米颗粒，利用透射电镜和紫外吸收光谱研究了 pH 值对修饰后金颗粒聚集态的影响，溶胶的 pH 值变化导致颗粒表面的电荷发生变化，随着 pH 值的降低，颗粒的聚集体增大，在 pH 值小于 4 时颗粒下沉，加碱增大溶胶的 pH 值，聚集的颗粒会重新分散。

4.2 纳米材料改性原理

4.2.1 纳米颗粒的作用力

纳米颗粒的分散与团聚取决于颗粒之间表面力的作用，因此，研究纳米颗粒的分散首先要了解颗粒之间的作用力。

颗粒间的相互作用力有两种，长程作用力和短程作用力。颗粒间的长程作用力，又称为表面力。

颗粒间的短程作用力发生在颗粒间距小于 2 nm 处。当颗粒间距达到 1 nm 左

右时，颗粒表面质点(原子或离子)的电子云互相排斥，产生斥力，即玻尔斥力，这是一种短程排斥力；而当两颗粒直接接触时，表面质点通过共价键、配位键、离子键等结合，此时产生很强的短程吸引力，发生化学吸附或反应。

长程作用力发生在颗粒相距 5~100 nm 处。长程作用力是超微颗粒之间的主要作用力。在水中，颗粒间的主要长程作用力有范德瓦耳斯(分子吸引)力、因双电层交叠引起的静电作用力、因有吸附层存在引起的位阻排斥力、因水化或溶剂膜的存在而产生的水化或溶剂化膜作用力、因颗粒表面疏水引起的疏水作用力以及偶极作用力和磁作用力等。各种作用力的延伸距离不同，范德瓦耳斯力和静电作用力可达 100 nm 或更长，位阻排斥力的长短取决于吸附层的厚度，水化或溶剂化膜作用及疏水作用距离一般在 10~25 nm 之内。

以下重点讨论超微颗粒间的各种长程作用力。

(1)颗粒间的范德瓦耳斯作用能及作用力

两个半径分别为 R_1 、 R_2 的球形颗粒，当粒间距离 $h \ll R$ 时，范德瓦耳斯作用能及作用力分别为：

$$UA = -A_{132}R_1R_2/[6h(R_1+R_2)] \quad (4-1)$$

$$F = A_{132}R_1R_2/[6h^2(R_1+R_2)] \quad (4-2)$$

显然，当球形颗粒半径相同，即 $R_1=R_2=R$ 时：

$$UA = -A_{132}R/(12h) \quad (4-3)$$

$$F = -A_{132}R/(12h^2) \quad (4-4)$$

一球形颗粒(半径为 R)与一平面或片状颗粒间的作用能及作用力为：

$$UA = -A_{132}R/(6h) \quad (4-5)$$

$$F = A_{132}R/(6h^2) \quad (4-6)$$

式中， A 为 Hamaker 常数； h 为颗粒间的间距；1、2、3 分别代表颗粒 1、颗粒 2 和液体介质。在液相中颗粒与颗粒的 Hamaker 常数可用下式表示：

$$A_{131} = A_{11} + A_{22} - 2A_{13} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (4-7)$$

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (4-8)$$

式中， A_{11} 及 A_{22} 分别为颗粒 1 及 2 在真空中的 Hamaker 常数； A_{33} 为液体 3 任具中的 Hamaker 常数； A_{131} 为在液体 3 中同质颗粒 1 之间的 Hamaker 常数；

A_{132} 为在液体 3 中异质颗粒 1 与颗粒 2 相互作用的 Hamaker 常数。

表 4-1 为一些物质在真空中的 A_{11} 及在水中的 A_{131} 。

表 4-1 一些物质的 Hamaker 常数

物质	A_{11}	A_{131}	物质	A_{11}	A_{131}
Al_2O_3	15.5~34.0	4.17	金刚石	27.6~59.0	8.2~38.0
$Al(OH)_3$		12.6		(35)	(17)
TiO_2 (锐钛矿)	19.7	2.5	MgO	10.6	1.76
TiO_2 (金红石)	11.0~31.0	3.9~10.0			0.46
	23.2		SiO_2	6.50	
Fe_2O_3	(26)	3.4 (15)		(8.55~50)	(0.2~0.94)
$Fe(OH)_3$	18.0	17.7~20			1.02
SnO_2	25.6	4.3	SiO_2 (石英)	8.86	(1.2~5.6)
KCl	6.2	0.31		(4.2~18.6)	
KBr	5.8~6.7	0.54	石墨	31~47	3.7 (17)
CaO	12.4		水	3.28~6.4	
$CaCO_3$	10.1	1.44	AgI		3~4
	6.55		云母	9.5	1.34
CaF_2	(7.0)	0.87	PET	6.2~16.8	0.55~4.78
$BaSO_4$	16.4	1.77	炭黑	99	60
Hg	43.4	10.5~12.0	烷烃	4.6~10	0.08~0.37
Au	29.6~45.5	0.6~41.0	有机高分子	6.15~8.84	0.35~0.54
		17.5			
Cu	28.4	(17)	聚四氟乙烯	3.8	0.35
Pb	21.4	30.0	辉钼矿	9.1	1.8
PbS	8.17	4.98	硫	23	12
ZnO (立方)	15.2	4.80	滑石	9.1	1.8
ZnO (六方)	9.21	1.89			

(2)颗粒间的双电层静电作用能及作用力

颗粒在分散介质中互相接近到双电层开始交叠时，产生颗粒间的静电作用。静电作用的起因主要是因扩散层中的各种离子互相靠近而产生的相互排斥(同号时)或相互吸引(异号时)作用。对于同质颗粒，这种静电作用恒表现为排斥力；对于异质颗粒，静电作用可能是排斥力也可能是吸引作用，视两者表面荷电状况而异。

① 同质颗粒

对于平板状颗粒，对于对称 1:1 电解质，静电排斥力 F_{el} 的近似式为：

$$F_{el}=64nk_B T \gamma^2 e^{-kh} \quad (4-9)$$

式中， $\gamma=\tanh(Z\Phi_1/4)$ ， $\Phi_1=e\Psi/(k_B T)$ 。

静电排斥能 U_{el} 的近似式为：

$$U_{el}=(64nk_B T/k)\tan^2 h(Z\Phi_1/4)e^{-kh} \quad (4-10)$$

对于半径为 R 的球型颗粒，静电排斥力可用平板状颗粒的静电斥力积分求得。

对于对称 1:1 电解质，球形颗粒的静电排斥能的计算式如下：

$$U_{el}=[8R\epsilon(k_B T)^2/e^2 Z^2]\tan^2 h(Z\Phi_1/4)e^{-kh} \quad (4-11)$$

在上面各式中， $k_B T$ 为 Boltzmann 常数与热力学温度之积，在 20 °C 时 4.12×10^{-21} J； k 为双电层厚度的倒数(Debye-Huckel 参数)， m^{-1} ； Z 为离子价数； e 为电子电荷， 1.6×10^{-19} C； Ψ 为颗粒表面电位，V； h 为颗粒间距。

② 异质颗粒对于半径分别为 R_1 、 R_2 的两个球体，双电层作用能可用下式近似地计算：

$$U_{el}=\epsilon R_1 R_2/[4(R_1+R_2)](\Psi_1^2+\Psi_2^2)\{(2\Psi_1\Psi_2/(\Psi_1^2+\Psi_2^2))\ln[(1+e^{-kh})/(1-e^{-kh})]+\ln(1+e^{-kh})\} \quad (4-12)$$

式中， Ψ_1 、 Ψ_2 为颗粒表面电位， ϵ 为水的电介常数； K 为双电层厚度的倒数(Debye-Huckel 参数)， m^{-1} ； h 为颗粒间距。

(3) 溶剂化膜作用能

颗粒在液体中引起其周围液体分子结构的变化，又称结构化。溶剂化膜的结构、性质和厚度主要取决于颗粒的表面性质、溶剂分子的极性、溶剂分子或离子的种类与浓度、体系温度以及其他物理因素等。S.Marcia 与 N.Redic 根据体系自由能的变化求出了极性液体中颗粒间的水化膜排斥能的表达式：

$$U_s=kl\exp(-h/l) \quad (4-13)$$

式中， h 为作用距离； l 为与溶剂化膜厚度的衰减程度有关的特征长度； k 为与溶剂化膜中液体分子的有序程度及性质有关的参数，对于亲水表面 $k>0$ ，疏水表面 $k<0$ 。

可见，在水中，对于表面亲水颗粒， U_s 为排斥作用；相反，对于表面疏水颗粒， U_s 为吸引作用。

溶剂化作用能的计算目前尚无理论推导，大量研究得出经验关系为：

$$U_s = U_{0s} \exp(-h/h_0) \quad (4-14)$$

对于半径为 R 的同质球形颗粒可用下式表示：

$$U_s = \pi R h_0 U_{0s} \exp(-h/h_0) \quad (4-15)$$

式中， h_0 为衰减长度； h 为作用距离， U_{0s} 为与表面润湿性有关的溶剂化作用能能量参数。

(4) 疏水作用

疏水作用是在水中发生的疏水颗粒间的吸引作用，对于许多疏水性固体表面-水溶液体系都能观察到。可以认为，颗粒间的疏水作用是由疏水颗粒的特殊“水化膜”作用衍生出来的一种特殊的粒间作用。它是一种比范德瓦耳斯吸引力大 10~100 倍的颗粒间吸引力，但作用距离较短。

颗粒间的疏水作用力（能）可用下式表示：

$$U_H = CR \exp(-h/D) \quad (4-16)$$

式中， R 为颗粒半径； h 为颗粒的最短距离； D 为衰减特征常数； C 为疏水力的特征常数。

(5) 位阻作用

颗粒表面的吸附层对颗粒间的作用有显著影响。当吸附物质是长链表面活性剂或高分子时，除了静电排斥力作用及范德瓦耳斯作用的间接影响外，当颗粒接近到吸附层并开始接触时，便产生一种不可忽视的粒间作用，这种作用即位阻效应（steric effect）。

颗粒接触时，受外力作用以及浓度、空间变化的影响，位于颗粒之间的吸附物质将重新建立平衡。小分子或小离子有很高的扩散速度，故重新调整以达到新的平衡所需时间短；而高分子吸附形态的调整，例如链系、链环及链尾的形态和比例的变化以及吸附量的变化却非常缓慢。在颗粒碰撞的短暂瞬间，难以建立新

的平衡。

DLVO 理论通常讨论在平衡状态下的粒间作用，而高分子吸附层的位阻效应则往往发生在吸附平衡尚未建立时。

颗粒的吸附层接触时可能发生两种极端情况。第一种情况是吸附物之间相互穿插，在两 吸附层的穿插区形成透镜状穿插带(图 4-1a)，称为穿插作用；第二种情况是吸附层的接触只引起吸附层与吸附层之间的互相压缩(图 4-1b)，称为压缩作用。穿插作用多发生在吸附层的结构比较疏松(即吸附量较小，吸附密度较低，吸附物的相对分子质量较大)的场合，而压缩作用多发生在吸附层结构较为致密，即吸附量大，吸附密度高的场合。

实际上吸附层的作用是穿插作用和压缩作用兼而有之。因此，表面有吸附层的颗粒间的位阻作用是穿插作用与压缩作用的总和。两个球形颗粒之间的压缩作用位阻能可用下式表示：

$$U_{ST} \approx [4\pi R^2(\delta - h/2)]/[Z(R+l)] \times \ln(2l/h) \quad (4-17)$$

式中，R 为颗粒半径； δ 为吸附层厚度；h 为颗粒间的最短距离；l 为吸附分子长度；Z 为单个吸附分子在颗粒表面占据的面积。

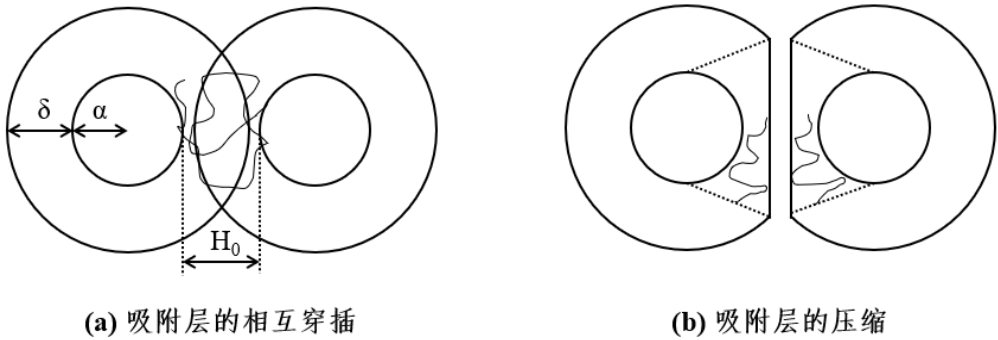


图 4-1 位阻效应的两种极端情况

4.2.2 纳米颗粒的分散原理

4.2.2.1 纳米颗粒的分散基本介绍

- (1) 纳米颗粒的分散原则
- ① 润湿原则(极性相似原则)。

颗粒必须能被介质或基料润湿或浸润，才能很好地分散在介质或基料中。

② 表面力原则

颗粒间的总表面力必须是一个较大的正直，使颗粒间有足够的相互排斥力阻止其粘结或团聚。

(2) 固体颗粒的润湿

固体颗粒在液体中的分散首先经过润湿。固体颗粒在液体中的润湿性常用润湿接触角来度量： $\pi > \theta > \pi/2$ ，表示表面完全不润湿； $\pi/2 > \theta > 0$ ，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。

润湿过程也可以用铺展系数 $S_{L/S}$ 表示：

$$S_{L/S} = \gamma_{S/g} - (\gamma_{S/L} + \gamma_{L/g}) \approx \gamma_{L/g}(\cos\theta - 1) \quad (4-18)$$

当 $\theta = 0$ 时， $S_{L/S} = 0$ ，液体能在固体表面铺展润湿；当 $\theta > 0$ 时， $S_{L/S} < 0$ ，液体在固体颗粒表面的润湿受阻。只要有润湿接触角存在，就意味着液体不能完全润湿固体表面，并在其表面铺展。为了满足润湿原则，需要添加润湿剂或浸润剂；或对粉体进行表面处理，以尽可能降低润湿接触角，最好使其为零，以创造完全浸润的条件。

(3) 超微颗粒悬浮液的分散/团聚状态

固体颗粒被浸入液体介质中时，颗粒群存在两种不同状态：一种是颗粒彼此之间互相吸引，形成团聚体，单一的颗粒形成“二次”大颗粒；另一种情况是颗粒之间互相排斥，能在液体介质中自由运动，形成稳定的分散体系。在某些情况下，体系中同时存在分散颗粒和团聚体，悬浮体呈现不稳定的分散特性，这时，若分散行为占主导，则悬浮体系在一定时期内呈分微稳定特性。但是，悬浮体系的这两种状态不是一成不变的，在定的条件可以改变成相互转化。

(4) 固体颗粒分散的判据

在颗粒悬浮体系中，颗粒分散的稳定性取决于颗粒间相互作用的总作用能，即取决于颗粒间范德瓦尔斯作用能 (U_A)，静电排斥作用能 (U_{el})，吸附层空间位阻作用能 (U_{ST})，疏水作用能 (U_H) 及溶剂化作用能 (U_S) 的相对关系。颗粒间分散与团聚的理论判据是颗粒间的总作用能 U_r ，可用下式表示：

$$U_r = U_A + U_{el} + U_S + U_{ST} + U_H \quad (4-19)$$

由此可见，当颗粒间的排斥作用能大于其相互吸引作用能时，颗粒间处于稳

定的分散状态;反之,则颗粒产生聚团。显然作用于颗粒间的各种作用能随条件变化而变化。添加分散剂或表面活性剂对颗粒在液相中的浸湿及悬浮体的分散与聚团的影响都起着重要作用。

4.2.2.2 纳米颗粒在气体介质中的分散原理

对于存在气体介质中的纳米粉体来说,软团聚可用一般的化学作用或机械作用消除;硬团聚可用大功率超声或球磨等高能机械方式减弱团聚程度。总的来说,存在于气体中的纳米粉体分散方法按有无外来物质参加化学反应,分为物理分散法和化学改性分散法。物理分散有机械分散法、静电分散法、高真空法、惰性气体保护法等。化学改性分散法是通过改性剂与纳米颗粒表面之间发生化学反应而改变纳米颗粒表面的结构、化学成分及电化学特性等,达到表面改性的目的,从而促进纳米颗粒的分散。

机械分散是用机械力把颗粒聚团打散。机械分散的必要条件是机械力(通常是指流体的剪切力及压差力)应大于颗粒间的黏着力。机械分散的实现比较容易,但它是一种强制性分散。互相黏结的颗粒尽管可以通过机械力被打破,但是它们之间的作用力仍然存在,处理过程完成以后它们可能重新团聚。因此,增加后续工作,与其他方法配合使用可以使本方法的工艺更加完善。目前,此方法多用于防止颗粒间软团聚的形成以及消除已经形成的软团聚。静电分散法是一种新的纳米颗粒分散方法,已经在表面喷除、矿粉分选、集尘、印刷和照相等技术领域得到广泛应用。其基本原理是库仑定律,使颗粒表面形成极性电荷,利用同极性电荷相互排斥的作用阻止颗粒团聚,从而实现颗粒均与分散。目前,颗粒荷电主要包括电子束照射荷电、接触荷电、电晕荷电等其中,电晕荷电技术应用最为广泛。已经成功应用于碳酸钙纳米颗粒的规模化分散。但这种方法不能使有液相桥或固相桥的硬团聚粉体分散,常用于干燥环境刚制备的纳米粉体迅速分散。因此保持环境干燥,消除粒间的导电液桥很重要。静电抗团聚分散的极限粒径只具由场强度的函数,与电场强度平方成反比,电场强度越高,抗团聚分散的极限粒径越小。

高真空及惰性气体保护是制备、储存、使用减少乃至消除纳米粉体团聚的有效方法。其原理是,采用高真空维持清洁纳米粉体表面结构,或加入不与纳米粉体起反应的惰性气体,纳米粉体表面仅有物理吸附,表面原子仍保持自身调整结

构与电矩排斥状态，粉体保持静电排斥静电稳定。这种方法的优点是粉体表面无污染，能最大程度的保持纳米粉体的表面效应。如物理气相沉积可制得高质量的无团聚的纳米粉。而在大气环境或有极性气体的条件下制备纳米粉体则很难避免团聚。严防空气与水等外来极性物的进入是获得无团聚纳米粉体的关键。维持无水惰性气体保护需要高密封性能的容器和材料，普通的塑料袋则不符合要求。高真空法需要超高真空才能实现，因而使成本大幅度增加，并给储存和使用带来一定的困难。

4.2.2.3 纳米颗粒在液体介质中的分散原理

对于存在液体中的纳米粉体来说，解决团聚问题一般采用加入分散剂、共沸蒸馏、有机物洗涤、超声分散等方法。

分散剂方法中常用的分散剂主要有：①无机电解质。例如聚磷酸钠、硅酸钠、氢氧化钠及苏打等。此类分散剂的作用是提高粒子表面电位的绝对值，从而产生强的双电层静电斥力作用，同时吸附层还可以产生很强的空间排斥作用，有效地防止粒子的团聚。②有机高聚物。常用的有聚丙烯酰胺系列、聚氧化乙烯系列及单宁、木质素等天然高分子。此类分散剂主要是在颗粒表面形成吸附膜而产生强大的空间排斥效应，因此得到致密的有一定强度和厚度的吸附膜是实现良好分散的前提。有机高聚物类分散剂随其特性的不同在水中或在有机介质中均可使用。③表面活性剂。包括阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂。此类分散剂可以在粒子表面形成一层分子膜阻碍颗粒之间相互接触，并且能降低表面张力，减少毛细管吸附力以及产生空间位阻效应。表面活性剂的分散作用主要表现为它对颗粒表面润湿性的调整上。在颗粒表面润湿性的调整中，表面活性剂的浓度至关重要。适当浓度的表面活性剂在极性表面的吸附可以导致表面的疏水化，引起颗粒在水中桥联团聚，但是浓度过大，表面活性剂在颗粒表面形成表面胶束吸附，反而引起颗粒表面由疏水向亲水转化，此时团聚又转化为分散。

共沸蒸馏法是在纳米颗粒形成的湿凝胶中加入沸点高于水的醇类有机物，混合后进行共沸蒸馏，可以有效地除去多余的水分子，消除了氢键作用的可能，并且取代羟基的有机长链分子能产生很强的空间位阻效应，使化学键合的可能性降低，因而可以防止团聚体的形成，采用此方法已经成功的制备了 Al_2O_3 、 ZrO_2 等

纳米粉末。

有机物洗涤方法就是用表面张力小的有机溶剂充分洗涤纳米颗粒,可以置换颗粒表面吸附的水分,减小氢键的作用,减少颗粒聚结的毛细管力,使颗粒不再团聚。目前此方法采用的洗涤溶剂为醇类,例如无水乙醇、乙二醇等。用醇类可以洗去粒子表面的配位水分子,并以烷氧基取代颗粒表面的羟基团。目前采用此方法已经制备出了具有良好分散性的 Al_2O_3 、 ZrO_2 等粉末。但是它仍然存在一定的缺点,如有机物耗量大,成本高,并且会改变纳米粒子的表面特性等。

超声分散法是近年来研究的热点领域。黄玉强等人报道:利用超声波可以有效地将纳米颗粒的软团聚打开,粉体由于强烈的冲击、剪切、研磨后以更为均匀的小的团聚体分散在介质中。超声时间对颗粒的分散性影响较大,他们把超声时间从 0.5 s 增加到 1 s,颗粒在介质中的分散性明显改善,团聚体体积变小且分布更趋均匀,但超声时间过长时,纳米颗粒的团聚现象反而加剧,这主要由于超声波能量较高,颗粒表面形成了许多高活性点,颗粒间碰撞的概率增加,容易形成新的团聚体,因此分散性反而变差。赵克等人在进行牙科用氧化锆增韧铝瓷粉体研究时也发现随超声时间的增加,粉体粒径减小,即减少了粉体的团聚。经 4 个周期超声处理(一个超声周期为每超声 30 s,停 30 s),粉体粒径较未超声前下降 4 倍多,但第 5 个超声周期后其粒径反而有所增加。

4.3 改性方法

4.3.1 超声分散法

超声分散法是超声学与化学之间有机结合的产物。自上世纪 20 年代中 Richards 和 Loomis 报道了超声波的化学作用以来,由于科学工作者在这一领域中的不断探索,发现它几乎能用于化学中的每一个领域。例如可以提高化学反应速率、缩短反应时间、提高反应的选择性;而且还能够激发在没有超声波存在时不能发生的化学反应。超声化学已在世界范围内引起了极为广泛的关注和重视,超声化学的诞生和发展使整个化学的面貌焕然一新,使实验化学进入一个新的境界。超声化学是当前一个极为重要而又异常活跃的研究领域。

化学处理中能量和物质之间的相互作用及化学反应需要通过某种形式的能

量(如热, 光, 辐射, 电势等)来进行的。精确控制化学反应是成功合成纳米材料的一个关键。但是, 目前这种控制被限制在各种反应参数: 包括时间, 能量输入和压力等的操作上。与传统能源相比, 超声辐照能够提供其它方法无法实现的不同寻常的反应条件(在短持续时间内液体中产生非常高的局部温度和压强。更有趣的是, 这种不寻常的条件不是直接从超声波本身产生的。超声波由一系列疏密相间的纵波构成, 是一种机械波, 通过介质向四周传播, 传播速度一般为~1500 m/s, 频率在 15 kHz~10 MHz 之间, 波长为 10-0.01 cm, 该波长比分子尺寸大得多, 所以超声波本身不能直接对分子起作用。相反, 由高强度超声产生的声空化 (avitation) 导致超声波的化学效应。

- ①波长短，近似于直线传播，传播特性与处理介质的性质密切相关。
- ②能量集中，可形成较大的强度，产生剧烈振动，并导致许多特殊作用，如悬浮体系中的空化作用等。其结果是产生机械、热、光、电化学及生物等各种效应。

图 4-2 声振动频谱

图 4-3 展示了 SiO_2 胶体颗粒超声分散前后的分散状态。



图 4-3 SiO₂ 胶体颗粒超声分散前（左图）后（右图）的分散状态

4.3.1.1 超声分散的原理

1、声空化作用

超声波在液体介质中的巨大能量除能使介质质点获得很大加速度外，还能引起另一种异常重要的效应——声空化作用。这是液体介质中的一种物理现象，伴随空化现象会产生许多物理和化学效应。由此可见，超声波在液体介质中的空化作用在超声化学中具有十分重要的作用。所谓空化是指液体在高强度超声的作用下形成气泡、振荡并迅速地生长、收缩至崩溃及其引发的物理和化学变化。超声波是一种机械波，需要能量载体——介质来进行传播，超声波在介质中的传播过程中存在着一个正负压强的交变周期。在正压相位时，超声波对介质分子挤压，改变了介质原来的密度，使其增大；而在负压相时，是介质分子稀疏，进一步离散，介质的密度则减少。当均相液体被超声波辐照时，产生的机械波推动液体质点运动形成交替的膨胀波和压力波，当膨胀波来临时，它推动液体膨胀形成空化气泡，气泡在声场中迅速长大并与声场产生共振吸收声场能量。随即压力波来临，气泡受到压缩迅速坍塌、崩溃，产生热量，由于压缩速度很快，气泡产生的热量来不及传送出去，空化泡崩溃时，极短的时间内在空化泡周围的极小空间内，将产生瞬间的高温（~5000 K）和高压（~1800 atm）及超过 10^{10} K/s 的冷却速度，并伴随强烈的冲击波和时速达 400 km 的微射流及放电发光作用（如图 4-4 所示）。这种极端的环境足以诱导各种化学反应的进行。这些强烈的冲击波和高速的微射流足以使有机物、无机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧和热分解等反应，促进

非均相界面之间搅动和相界面的更新，加速界面间的传质和传热过程，这为很多采用传统方法难以进行或者不能进行的反应提供了一种特殊的物理环境，开启了新的化学反应路径。

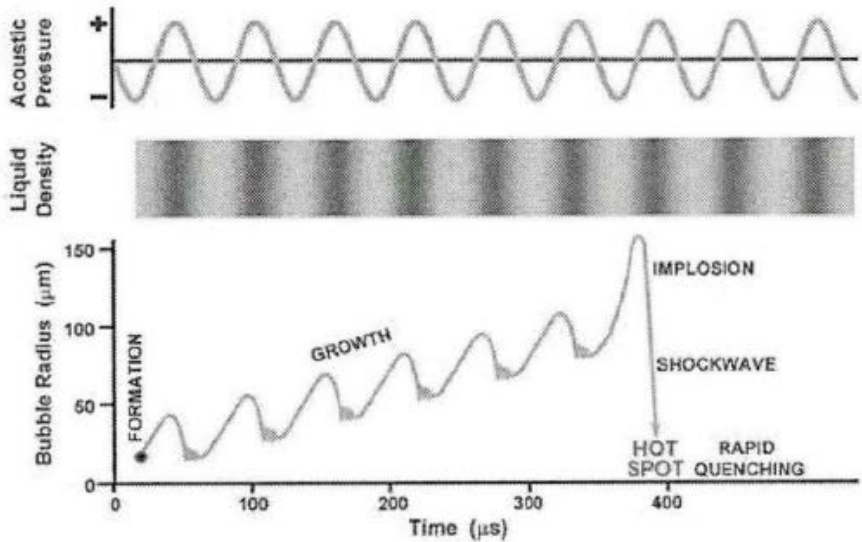


图 4-4 声空化作用形成机制

超声化学的空化效应很大程度上依赖于超声反应所用的溶剂，为了减小溶剂的蒸汽压的影响同时提高超声空化所需要的高温高压，即提高在在超声化学反应过程中气泡奔溃瞬间产生的高压和高温等极端反应条件，高沸点的传统有机溶剂通常被用来使用超声化学法制备纳米材料。可是这两样相结合的话，一是这些传统的有机溶剂很可能使得超声空化的温度达到上限，二是很可能在空化反应的过程中，溶剂发生分解从而产生碳污染。

2、超声空化的化学效应

超声波在水溶液中的化学效应，已进行了多年的探讨，尤其是，超声辐照水的液体生成的自由基以及通过水的超声降解形成的自由基已经得到了充分研究。水的超声波辐照主要产生高活性的 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基，这些基团可以重组以返回到其原始形式或组合产生 H_2 和 H_2O_2 。它们还可以通过与 $\text{O}_2\cdot$ 结合产生 $\text{HO}_2\cdot$ 。这些强氧化剂和还原剂都用于在水溶液中的各种声化学反应。该过程可概括如下：





超声化学效应的主要机制是声空化，包括气泡的形成、生长和崩裂。以水为例，当液体水处于超声辐照中时将产生三个区域，即：空化气泡的气相区、气液过渡区和本体液相。

(1)空化气泡的气相区由空化气体，水蒸气及易挥发溶质蒸气的混合物组成，它处于空化时的极端条件。在空化气泡崩裂的极短时间内，气泡内的水蒸气可发生热分解反应，产生 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{H}\bullet$ 自由基，并且非极性、易挥发溶质的蒸气也会进行直接热分解。

(2)气液过渡区是围绕气相的一层很薄的超热液相层，含有挥发性的组分和表面活性剂。它处于空化时的中间条件，此处存在着高浓度的 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{H}\bullet$ 自由基，且水呈超临界状态。

(3)本体液相区，它基本处于环境条件，在该区域一些反应依然可继续进行，但反应量很小，与前两个区域相比可忽略不计。在以上三个区域中，如果反应发生在流体空化泡中，则空化泡中的温度取决于溶剂的蒸汽压。以水为例，空化泡中最高温度可以达到约 4000 K，当空化泡破裂后，在大于 10^{10} K/s 的冷却温度下，产生的纳米粒子是无定形的。如果反应发生在空化泡与液体的气—液界面上，破裂的空化泡产生的温度可以达到 19000 K，从而生成晶形纳米粒子，经 Suslick 等人的研究和测试，清楚地证明了热点理论(Hot spot theory)，声空化引起的高温及温度梯度，是局限于以空化泡为中心的很有限的范围之内的(<300 m)，其周围广大的液体温度几乎不变。如图 4-5 所示，从内到外可以分为三层：

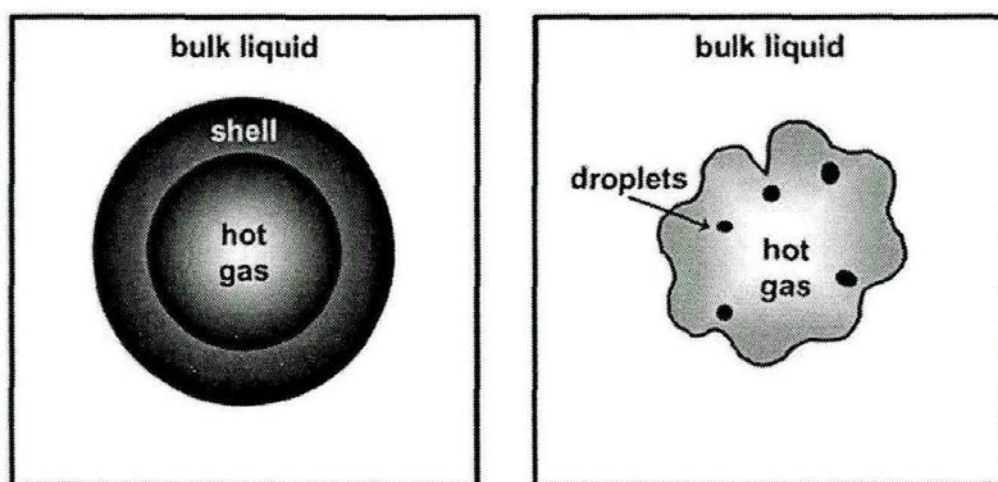


图 4-5 空化泡中发生反应的区域

- (1)流体的空化泡中，其内部是高温气体；
- (2)空化泡与主体液体的气液相界面上，这是很薄的一层；
- (3)主体液体中。

在这三个区域中，气相区温度很高，气液界面略低，主体液体温度相比前二者很低，因此，可以认为超声化学反应主要发生在气相区和气液界面上。

3、超声空化的物理效应

超声空化伴随的物理效应包括：

- (1) 机械效应(体系中的冲击波、冲击流和微射流)；
- (2) 热效应(体系中的高温、高压和整体的升温)；
- (3) 光效应(声致发光)；
- (4) 活化效应(产生自由基)。

纳米材料的制备或修饰过程中，高强度超声波的最重要的物理效应来自于声空化引起的高速射流和强烈的冲击波。它们经常被用于制备乳剂、聚结可锻材料、易碎的材料、修饰固体表面以及剥离层状材料等。强化传质由于声流和批量热采暖的结果，是高强度超声波的另一个物理效应。在纳米材料的制备中，一般利用超声波的空化过程的高温分解、分散、机械搅拌或剪切破碎等作用。实际上，到底哪一种作用机制在起主导作用取决于纳米材料的制备途径以及溶剂和反应体系的性质。液体声空化的过程是集中声场能量并迅速释放的过程。这就为一般条件下不可能或难以实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理环境。在均相的液体介质中，由于超声场是均匀的，空化气泡溃陷过程中保持球形；但在非均相固液体系中，在固体表面附近的空化泡的溃陷是非球形的。气泡崩裂时会产生高速的微射流和冲击波，射流的速度可以高达 100 m/s，射流和冲击波的冲击可以造成固体表面凹蚀。同时，它也可以不断的冲洗固体反应物的表面，保持反应物表面的洁净，从而提高反应速度。在超声辐照液体/粉末悬浮液时，产生的冲击波可以加速固体粒子到高速度，所得粒子间的撞击可以导致表面形态、组成、以及反应性的极大改变。

最早将超声化学方法应用于纳米材料的制备中的是美国 Illinois 大学 Urbana-Champaign 分校的 K.s.Suslick 教授的课题组。他们早在 1991 年就利用超

声辐射方法诱导金属接基化合物的分解从而制备了无定形的 Fe 纳米粒子。超声化学已经实现了向低挥发性有机液体的转向,从而使气泡内容是目标反应物而不溶剂蒸汽。Suslick 以及同事们探讨了金属羰基化合物的声化学(如 $\text{Fe}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$ 等),利用这种非传统的技术生产不寻常纳米结构的无机材料。他们观察到在声空化过程中,挥发性有机金属化合物能完全解高成气泡内的聚基配体,所得到的金属原子聚集形成各种纳米结构材料。声化学合成的强大之处在于它的多功能性,各种形式的纳米结构,如金属、氧化物、硫化物和碳化物等可以简单地通过改变反应条件来制备(如图 4-6 所示)。

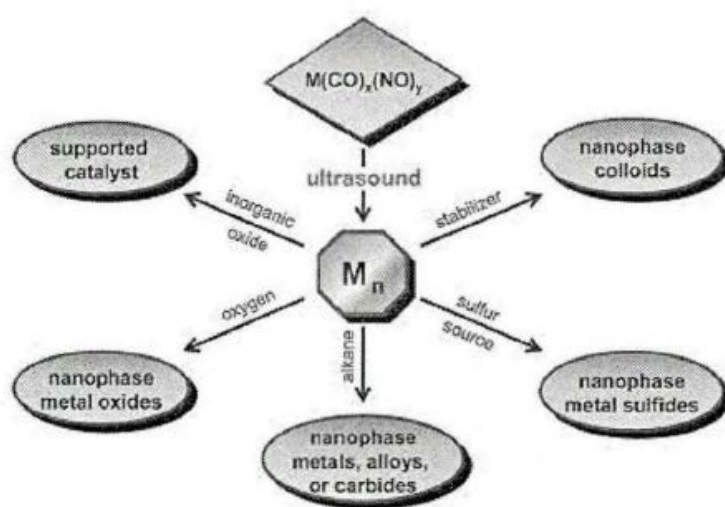


图 4-6 声化学合成纳米结构材料路线图

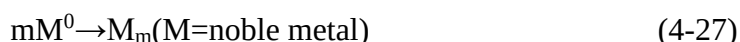
4.3.1.2 纳米结构材料的超声化学合成

1、金属

超声化学也常用来制备纳米结构的贵金属(例如 Au、Ag、Pt 和 Pd)时,非挥发性前体溶解在挥发性溶剂(通常为水或醇),在这些情况下,溶剂蒸汽的超声降解产生强的还原剂($\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$)用于还原前体。该方法具有许多优于传统还原技术的优点:

- (a) 无需额外的化学还原剂;
- (b) 反应速率快;
- (c) 产生的金属颗粒非常小。

溶液中这些反应性基团可与有机添加剂(例如, 2-丙醇, 乙醇或表面活性剂)进一步反应, 以产生次级基团($R\cdot$), 它也能够显著地促进还原速率。即该过程可概括如下:



Gricser 和他的同事对超声化学还原过程进行了系统的研究, 揭示了复杂的还原机理, 并研究了各个参数(例如, 时间, 浓度, 超声频率及不同的有机添加剂)对粒子大小和形状的影响。Okitsu 等人在存在少量的 1-丙醇的溶液中, 不同的频率下进行超声化学还原 $Au(III)$ 制备金纳米粒子, 考察了超声波的频率和还原速率之间的关系。另外, 他们在硝酸银, CTAB 以及抗坏血酸存在下, 声化学还原氯金酸合成了金纳米棒, 考察了溶液的 pH 值对金纳米棒的纵横比的影响。结果发现, 金纳米棒的平均纵横比随着溶液 pH 值的升高而减小

2、金属氧化物

超声化学技术已成功应用于多种金属氧化物的制备, 如 Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO , CeO_2 , MoO_3 , V_2O_5 等。在空气气氛下, 将金属盐水溶液进行超声处理可制备各种形式的纳米结构金属氧化物。与常规方法相比, 超声化学方法合成的金属氧化物具有粒度分布更均匀、有较高的表面积、快速以及纯度较高等优点。

Yu 等人发现利用超声化学法制备的 TiO_2 纳米颗粒比商用 TiO_2 纳米粒子 (Deguss P25) 具有更好的光催化活性, 这是由于在超声存在下水解速率更快从而提高了 TiO_2 的结晶度。超声法还原 MnO_4^- 合成 MnO_2 纳米颗粒也已有报道, 但其还原机制尚未见研究。Okitsu 等人在 Ar 气氛、200 kHz 及 20 °C 时, 在水中超声化学还原 $KMnO_4$ 制备 MnO_2 , 并讨论了还原过程中形成的 H_2O_2 浓度对还原速率的影响。另外, 在 1-丙醇存在下对超声化学还原 MnO_4^- 的速率进行了调查, 结果发现, 有机溶剂 1-丙醇的加入使 $OH\cdot$ 自由基减少, 从而能够控制超声化学产生的 H_2O_2 分子的数量和 MnO_2 的形成。

3、金属硫族化合物和碳化物

超声化学也可用于各种金属硫族化合物的合成,如 CdS, CdSe, ZnS, PbS, MoS₂, Bi₂S₃ 等。这些材料的合成过程中,将金属盐水溶液和硫或硒源(例如,硫脲为硫源、硒脲为硒源)在超声波的照射下,通过超声处理分解硫或硒源产生 H₂S 或 H₂Se 与金属盐反应,生成金属硫属化物或硒化物纳米颗粒。若同时使用结构导向剂,可制备各种纳米结构(如纳米棒、纳米线、纳米粒子等)。Suslick 等人在 Ar 气保护下,在 1, 2, 3, 5-四甲基苯溶液中用 20 kHz 超声波辐照 Mo(CO)₆ 和硫,合成了粒径约 15 nm 左右的球形纳米 MoS₂, 并与传统方法合成的 MoS₂ 的催化性能进行比较。研究发现超声化学法合成的 MoS₂ 的催化活性更高,并且该方法具有高效、经济等特点。

4、复合材料

超声化学在复合材料的合成中也起到了极其重要的作用。Chen 等人在常温常压下利用超声化学法已成功地合成了 MoO₃-CdS 核壳复合纳米微球,且无需使用任何模板或表面活性剂。发现该复合材料独特的核壳纳米结构为制氢和光降解中光催化活性的提高发挥了关键作用。Wu 等人用简单的超声化学方法已成功地制备了 SnO₂ 量子点/石墨烯复合材料。结果表明,石墨烯被剥离并饰以 SnO₂ 量子点,将其均匀地分散在石墨烯的两侧,SnO₂ 量子点的尺寸分布范围从 4-6 nm,平均尺寸约 4.8±0.2 nm。形成 SnO₂ 量子点/石墨烯复合材料的原理如图 4-7 所示。

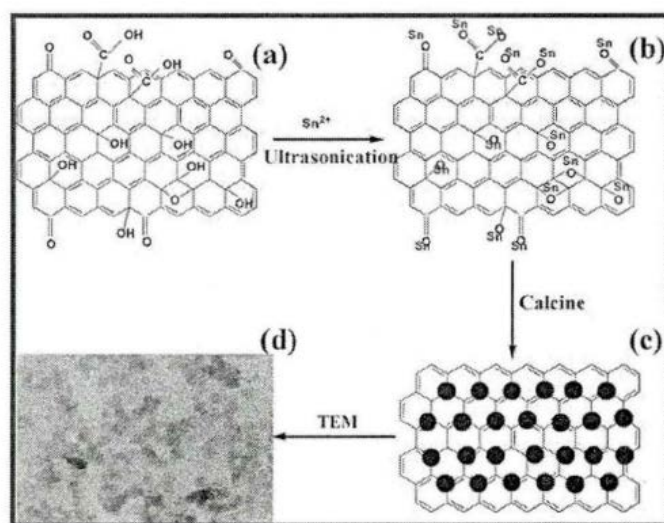


图 4-7 SnO₂ 量子点/石墨烯复合材料的原理示意图

总的来说,利用超声化学法可方便地制备各种纳米材料,如纳米金属、金属氧化物及复合材料等。与常规的纳米材料制备方法相比较,超声化学法具有许多优点,主要包括以下几点:

(1)利用超声波在反应体系中产生的局部极端条件,可制备常规方法难以制备的材料;

(2)对于采用常规方法时反应条件要求较高的某些反应,利用超声波可降低反应条件的要求,使之在室温或接近室温的条件下反应,使反应易于控制;

(3)在纳米材料的制备中,采用常规的液相方法时,为防止品粒的团聚,常需要引入添加剂(如稀释剂、表面活性剂等)来控制反应速度,可能会引入一些杂质;采用超声化学法时,由于超声波产生的物理效应(如冲击波、冲击流和微射流等)起强烈分散作用,对反应速度控制方面的要求降低,可简化实验方法,降低生产成本,同时提高产品的纯度等;

(4) 反应速率快、产率高;

(5)制备过程安全可靠、所需仪器简单。操作方便、经济高效。

4.3.1.3 基于超声方法的纳米加工国内外现状

2009 年国家自然科学基金委设立了“纳米制造的基础研究”重大研究计划,其目标是瞄准学科发展前沿,面向国家发展的重大战略需求,针对纳米精度制造,纳米尺度制造和跨尺度制造中的基础科学问题。探索制造过程由宏观进入微观时能量、运动与物质结构和性能间的作用机理与转换规律。建立纳米加工理论基础及工艺与制备原理。中学物理课本上的蛇香尾图,形象地表示了物质空间尺寸的层次,见图 4-8。当物质尺度在 10^{-9}m 的量级时,便进入纳米领域,对其的加工和组装便属于纳米加工的范畴。为了实现在纳米领域的加工,根据尺寸变化的方向不同,纳米加工可以分为自下而上的组装制造,与自上而下的技术制造。自上而下的常用手段包括光,电微系统技术。自下而上是采用分子尺度材料作为组元来构建纳米尺度装置的方法。这意味着自下而上方法制得的器件将依赖于纳米尺度材料,包括大分子(如 DNA 分子)和低维纳米结构(如金属颗粒和单层)。

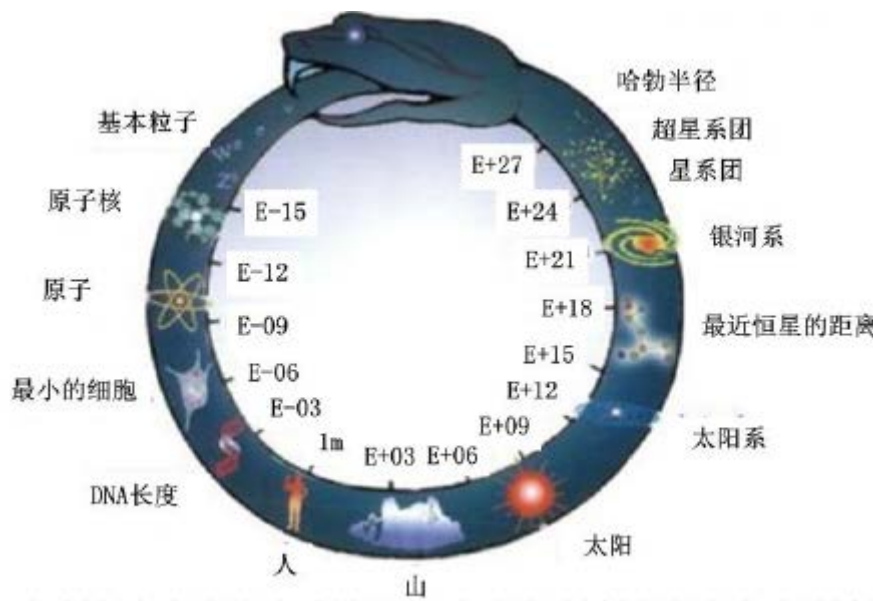


图 4-8 蛇吞尾图

针对微纳米加工的需求，已涌现出不同原理的微纳加工方法，如光学方法，沉积方法。机械方法，电学方法。以下对国内外研究现状进行简要介绍。

1、超声纳米钳的研究现状

探针型超声微/纳米钳利用微探针的超声振动对微纳尺度物体进行捕捉、移动和释放，作者的研究团队在 2012 年首次提出，是一类全新的超声工具。探针型超声微/纳米钳具有的特点包括：

- 1)具有对单个物体和多个物体进行操控的能力;
- 2)可在用户给定的一般的光滑基板(无微纳沟道，无励振系统)上进行操控;
- 3)器件结构较简单、制造方便;
- 4)对纳尺度样品进行操控时样品的温度非常低;

5)可兼具其它的操控功能如旋转驱动和纳米清除。它在纳米测量与组装、纳米加工、生物医学样品处理、微/光电子器件的制造以及新材料合成等领域有着很好的应用前景。

2012 年李宁通过结构上包含一根工作微探针、一根振动传输杆和一个夹心式超声换能的纳米钳实现了对单根银纳米线的接触式捕捉。在该方法中，当微探针靠近到银纳米线，银纳米线会被吸附到微探针表面，其稳定位置和微探针相垂直，并位于振动传输杆与微探针构成的平面中。2014 年李华清通过结构上包含

一根末端带微喙的声学针和一个夹心式超声换能器的纳米钳实现了对单根银纳米线的非接触式捕捉。在该方法中，超声换能器激励超声振动，声学针将超声换能器的振动传输到微喙，微喙对液滴-基板界面处的纳米线进行捕捉。当微喙靠近到银纳米线时，银纳米线会被吸引到微喙附近，其稳定位置指向微喙。对于小振动情形，当银纳米线接近微喙时，其速度先增加后减小至零，即最终停在微喙下方。这是因为在小振动情形下，声学流的力会达到平衡。对于大振动情形，当银纳米线接近微喙时，其速度单调增加，这意味着银纳米线不能停在微喙下方，会被吹走。

2、超声微纳米切割的研究现状

2008 年 Iowata 等利用触觉装置控制的原子力显微镜作为人机界面进行纳米机械加工和超声切削。在该工作中，工作频率为 9 MHz。施加的平均力大小为 120 nN，振动速度达 300 nm/s。2010 年 Shcn 等利用 FIB 刻蚀技术从商业 AFM 悬臂梁中制备了纳米刀。由于纳米刀位于悬臂梁下方，不易获得在线加工过程中的工作台面上切割部位的俯视图。2013 年 Rahman 等提出了一种用于单细胞壁切削的压电驱动刚性纳米针。所使用的工作频率为 1 Hz 和 10 Hz。在该工作中，由于纳米针位于商用 AFM 探针的下方，不易实现被切割部位的实时观测。2014 年 Wang 等提出了一种利用超声振动的微针和真空捕捉夹钳进行组织切削的方法。该仪器可提供频率为 15 kHz-50 Hz，振幅为 0.001 μm -3 μm 的超声波振动网。在该研究中，被切削的组织厚度约为 5-40 μm ，刚性比常规振动切削小。2015 年 Kong 等设计并测试了一个谐波驱动的 Si_3N_4 刀片。该刀片能够对细胞尺度物体进行切削。然而由于刀片与细胞所处的工作台是线性接触而非点接触，需要对刀片前端与工作台的平行度进行精确控制。

3、超声方法制备纳米片的研究现状

目前，超声方法主要用来制备具有层状结构的石墨烯材料。2016 年东华大学刘霞综合超声剥离法和溶液交换法的优势，以天然磷片石墨为原料，通过微波加热法制备膨胀石墨，通过超声剥离，离心，过滤，溶液交换等简单易操作的制备工艺方法制备了稳定分散在乙醇溶液中的石墨烯纳米片(GNSs)网。然而，金属

纳米片的制备中尚未有采用超声方法的报道。

4、超声微纳升移液器的研究现状

目前，利用超声方法进行液滴操控的方法主要为喷射，如喷印法。类似喷墨打印机的原理，就是将样品直接喷射到玻片上。方法具有速度快，液体量精度高并且准确可靠等优点，但这种点样方法需要特殊的点样喷头以及复杂的控制系统，因此目前进入实际应用阶段的产品很少。并且主要为微升液滴。而随着技术进步，有必要将移取的液体量进一步向纳升液滴拓展。

4.3.2 机械分散法

4.3.2.1 方法分类

1、普通球磨法

影响高能球磨的变量很多，对于不同的球磨，影响因素的侧重不同，在科学研究中，需要明确每一个影响因素，抓住明显的影响因素。下面介绍下主要影响高能球磨的影响变量：

（1） 球磨的类型

通常使用的球磨机类型，主要有行星式，振动式和搅拌式，行星式和振动式球磨机多用于实验室科研，搅拌式球磨机多用于商业生产。不同球磨机具有不同的球磨强度和效率，以及最大球磨粉料量，根据不同的要求，选取的球磨机类型也不同。

（2） 球磨容器和球磨介质

球磨容器与球磨介质的材质较多，常见的有不锈钢，碳化钨，玛瑙等，材质不同，在球磨过程中的效率也不相间，一般密度比较低的材质(如玛瑙)，相同体积大小的磨料质量就轻，作用于粉末的效果相对于密度大一些的(如碳化钨)就差一些。另外，在球磨过程中，由于小球与小球，小球与球磨罐内壁的碰撞，会使自身材质脱落进入粉末中而造成污染，所以在选取球磨材质时，要根据情况尽量避免球磨带来的污染，如球磨粉料内有铁元素时，应尽量选取不锈钢球磨。另外，球磨容器底部是圆底或是平底对球磨效率影响也比较明显。

（3） 球磨速率

球磨速率越大，球磨罐内小球所具有的能量就越高，使得撞击效应越剧烈。通常会提高球磨效率。但是，并不是所有的球磨中，球磨速率越高越好，转速的提高，使得碰撞越加剧烈，会使球磨罐内部温度升高过快而来不及散热，高温度有时是不利于实验及仪器的，比如，细小的纳米级颗粒在高的温度下易于再长大。

（4） 球料比

球料比决定球磨罐内，单位体积内粉末颗粒的数量，影响粉末颗粒单位时间内被小球碰撞的次数，高的球料比，即单位体积粉末数量较少，单个粉末颗粒被小球碰撞的概率相对较高:低的球料比时，单位体积内粉末数量较多，则在其他参数相同的情况下，碰撞的次数就少一些。在球磨过程中，反应动力学依赖于球料比，而不是小球的数量。通常球料比的选择范围在 5:1 到 100:1 之间

（5） 球磨时间

球磨时间在高能球磨变量中，是一个重要的参考因素。在球磨过程中，同时存在着粉末晶粒之间、颗粒之间的破碎和焊合，随着球磨时间的增加，这种效果会达到动态平衡，这就是所谓的颗粒尺寸细化到一定临界尺寸而不再改变，达到平衡点后，再增加球磨时间，则会对实验起到不利影响，过长的球磨时间会引入大量杂质。所以，球磨时间并非越长达到的效果越好，而是根据期望的结果确定最佳球磨时间。

（6） 填充率

填充率即为球磨介质和粉料体积的总和占球磨罐容积的百分比。填充率的大小影响球磨效率和结果，填充率过大，会使球磨介质和粉料没有足够大的空间活动而使彼此之间的碰撞能量变小:填充率过小，则生产率下降，一般填充率在 5%-50%之间。

（7） 球磨环境

球磨过程中，施加能量较高，局部温度会很高，同时粉料细化一定程度后，化学性质变得十分活泼，会与环境中的气体发生反应，如与空气中的氧气反应而氧化，或被空气中的氨气所氨化，这些都可能引入不期望的物质，而导致样品的污染。因此，在高能球磨中，一般在真空中进行，或者球磨罐内有化学性质稳定的保护气体，如氢气。有时为了特殊的需要，需引入球磨气氛中的气体时，可以在球磨罐内充入特定的气体如氮气、氨气和氢气时进行球磨，在球磨过程中

发生气相-固相反应。

(8) 过程控制剂

在球磨过程中，小球的随机碰撞一般会使颗粒的形貌不规则。同时分散不够均匀、与粉末之间团聚，或团聚在小球和球磨罐壁等情况，阻碍反应的正常进行。针对以上所述情况，会在球磨中加入一些过程控制剂。常见的过程控制剂有硬脂酸，硬脂酸乙烷，甲醇和乙醇等。加入过程控制剂的同时，要考虑到对样品的污染情况，另外，加入过程控制剂后，会降低球磨效果，甚至改变球磨过程中的反应机制，所以根据情况来确定引入的数量。

2、高能球磨法制备复合材料

Fogagnolo 等研究了高能球磨法下微米级 $\text{AlN}_p/\text{6061Al}$ 复合材料粉末的演化，归纳出高能球磨法在韧性基体中分散脆性硬质相的原理。如图 4-9 所示，在变形阶段，延性的基体粉末发生变形成为片状粉，与此同时硬质粉末(脆性)发生破碎并分散到片状粉末周围；在冷焊阶段，周围分散有硬质相的片状粉末相互焊合成为层叠结构；在破碎阶段，层叠结构发生破碎，最终使硬质相实现随机均匀分布。

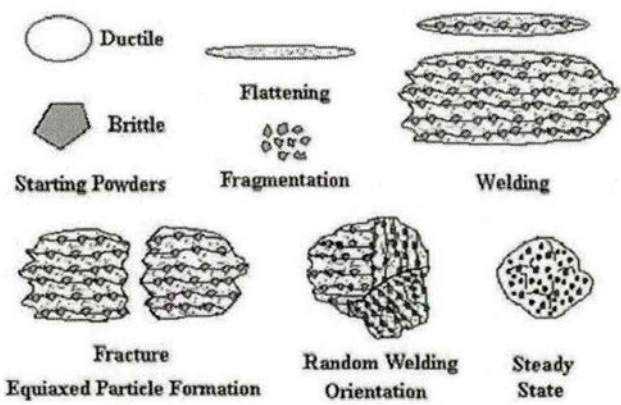


图 4-9 高能球磨法分散增强的原理图

利用这一原理，高能球磨法已广泛用于制备非连续增强金属基复合材料粉末。Liu 等对比了普通混料和高能球磨混料热压态 $\text{SiC}/2009\text{Al}$ 复合材料中 SiC 分布形式的不同，见图 4-10，发现普通混料下球形 Al 粉几乎不发生变形，机械作用使 SiC 分散在球形的 Al 粉表面，从而形成类似“项链”状的富集 SiC 分布区以及大片无 SiC 分布的贫颗粒区；而经过球磨后，球形 Al 粉发生变形成为片状粉末，

SiC 镶嵌分散在片状粉的表面,从而使 SiC 以更加随机的方式分散在 Al 基体中。高能球磨法不仅可以分散微米级增强体,而且对于分散纳米级增强体效果更加明显。Thakur 等用球磨法将总含量 1vol.%的纳米 SiC 和碳纳米管分散到 Mg 基体中,结果发现纳米增强颗粒在基体中分散非常均匀,虽然加入量很少但复合材料的热膨胀系数下降明显。

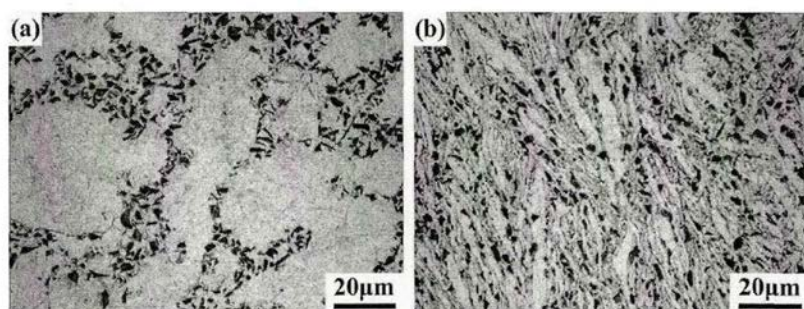


图 4-10 热压态 SiC/2009Al 复合材料的颗粒分布: (a)普通混料, (b)球磨 2h。

高能球磨法的高能输入一方面使增强相在金属基体中更均匀的分散,一方面又使增强相发生破裂。Lu 等人在球磨 SiC/Al-4.5Cu 复合材料粉末时发现,球磨会促进 SiC 的破碎,且球磨时间越长 SiC 的碎化越严重,如图 4-11。增强相的破碎虽然使增强相的尺寸变小,有利于增加其热错配位错从而提高屈服强度,但又会使增强体内部的缺陷增多,易于优先萌生出裂纹,不利于得到高的抗拉强度。而对于某些增强体,如晶须、短纤维,应尽量避免增强体在球磨过程中的损伤。

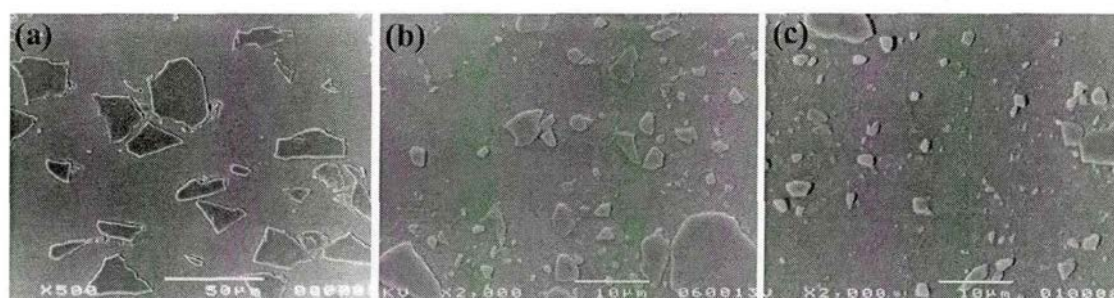


图 4-11 挤压态 SiC/Al-4.5Cu 复合材料的颗粒分布, 球磨(a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h。

高能球磨法还常用来制备原位生成纳米颗粒增强金属基复合材料粉末。一些研究者高能球磨法过程中将 CuO、ZnO、SiO₂ 等纳米粒子加入到 Al 基体中,利用高能球磨法的高能分散作用,使其均匀分散到金属基体中。在后续球磨或热压、热等静压等热成型过程中使其发生原位化学反应,从而生成细小而弥散的硬质相。Tavoosi 等直接通过球磨 Al 和纳米 ZnO 粉末,在球磨 60 h 后激活铝热反应得到

细小且分散均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Zn}$ 复合粉末；John-Samuel-Dilip 等将亚微米级 TiO_2 粉末与 Al 粉末进行高能球磨预分散，随后在后续的热退火过程中，发生化学反应生成亚微米级别的 Al_2O_3 及 Al_3Ti 粒子。这为制备高性能原位生成颗粒增强复合材料提供了一种重要的方法。

3、搅拌摩擦加工法

搅拌工具由轴肩与搅拌针组成。加工不同的材料，搅拌工具的材料并不相同。铝合金和镁合金搅拌摩擦加工过程中温度较低，搅拌工具一般采用工具钢。而加工较硬的钢、钛时，搅拌区的温度高达 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，则需要使用难熔合金、硬质合金或立方氮化硼。轴肩主要有两个作用：一是轴肩与待加工件表面摩擦产生热量；二是为搅拌区域提供一个封闭的环境，防止搅拌区金属的溢出并附加一个锻造力使搅拌区成型。搅拌针的主要作用是使搅拌区材料得到充分的塑性流动与材料混合，其形状对材料的流动形式有重要影响。最初搅拌针的外形有柱形螺纹、锥形螺纹和柱形凹槽螺纹等，如图 4-12 所示。螺纹锥形针旋转时产生向下的锻造力，大大增强了在搅拌区的搅拌作用，使得塑性材料更易流动从而得到广泛的使用。

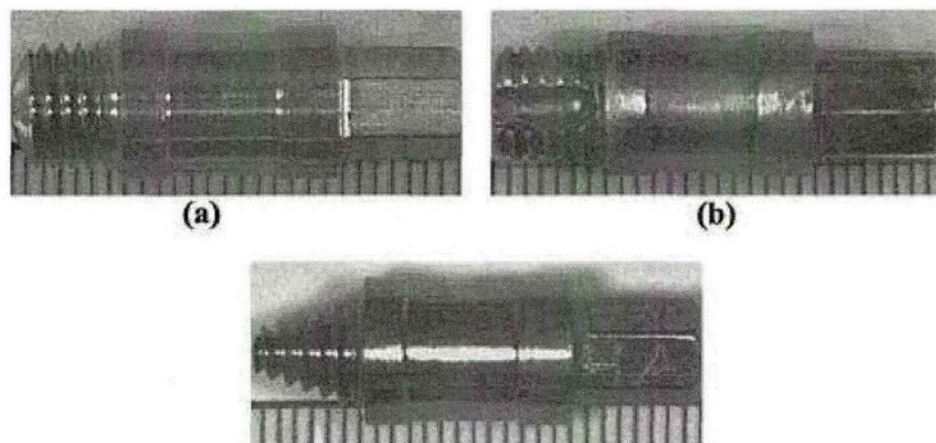


图 4-12 三种典型的搅拌针：(a) 圆柱螺纹针，(b) 圆柱凹槽螺纹，(c) 圆锥螺纹。

Schmidt 等利用 X 射线和 CT 技术，以薄铜片为示踪材料，使搅拌区中材料的流动实现了可视化观察。结果表明，搅拌针首先将前方的材料挤入轴肩的空腔，材料沿着针旋转方向由前进侧流向后退侧。Chen 等采用急停技术，观察了搅拌

区材料与搅拌针之间的交互作用，如图 4-13 所示，结果表明，材料在搅拌针螺纹的作用下层层剪切流动，随着搅拌针前进，从而造成搅拌区内应变的不均匀，具体的搅拌区温度变化如图 4-14 所示。

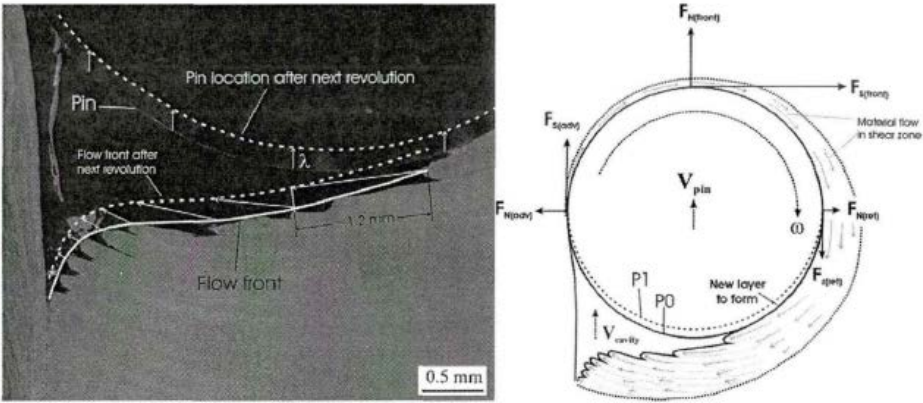


图 4-13 搅拌针螺纹与周围材料作用及模型

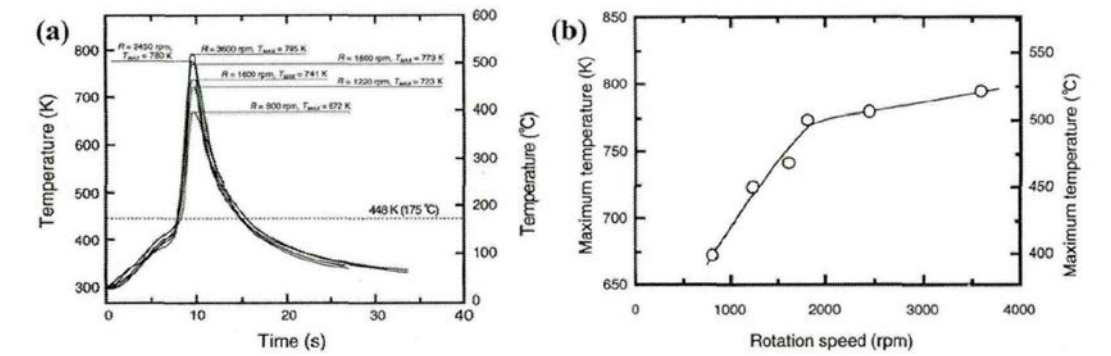


图 4-14 6063Al 搅拌区的温度变化：(a) 温度变化曲线，(b) 峰值温度与转速的关系。

搅拌摩擦加工法制备复合材料主要有两种模式。一种是基体板材开孔或开槽预埋增强颗粒，随后进行一道或多道次搅拌摩擦加工法加工，该方法会出现增强颗粒的损伤，且不易精确控制增强体含量。目前，利用该方法已成功制备出微米尺寸 SiC 或纳米尺寸 Al₂O₃、SiO₂ 增强金属基表面复合材料，见图 4-15。

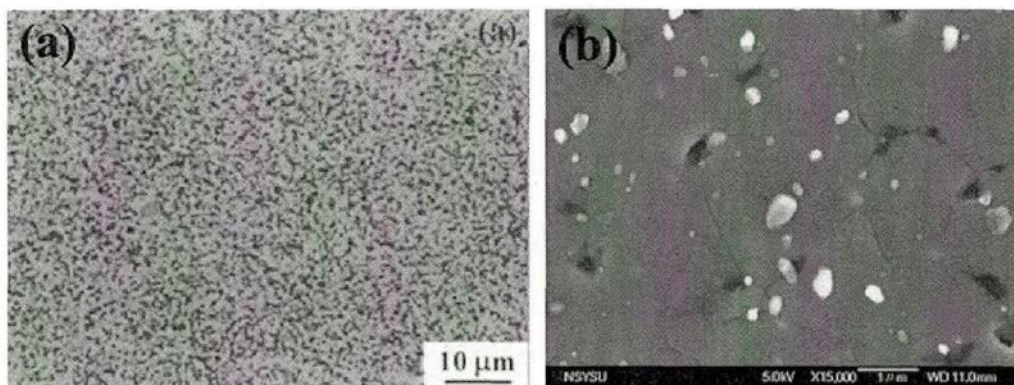


图 4-15 搅拌摩擦加工法制备复合材料的颗粒分布：(a) SiC/Al，(b) SiO₂/AZ31。

另一种模式是先用常规 PM 法制备出复合材料坯锭，再对坯锭进行搅拌摩擦加工法加工。该方法的优点是增强颗粒在 PM 法制备后可实现宏观均匀分散，且增强体的含量可以精确控制。Zhang 等利用这-模式已经成功制备出原位 Al₃Ti/Al 复合材料。其工艺如下：首先将金属 Ti 粉和 Al 粉进行简单混合，经过冷压、真空热压制成 Ti-Al 圆柱形热压坯；然后在 723 K 对 Ti-Al 进行高度比为 4:1 的锻造使成为饼状；最后对锻造饼进行 1-4 道次的搅拌摩擦加工法加工。结果发现原位反应生成的 Al₃Ti 在 Al 基体中均匀分布，见图 4-16。随后，Zhang 等又利用类似的方法，通过 TiO₂-Al 在搅拌摩擦加工法下原位反应得到在 Al 基体中均匀分散的纳米级 Al₃Ti、Al₂O₃。这一加工模式有望用于制备碳纳米管/Al 复合材料。

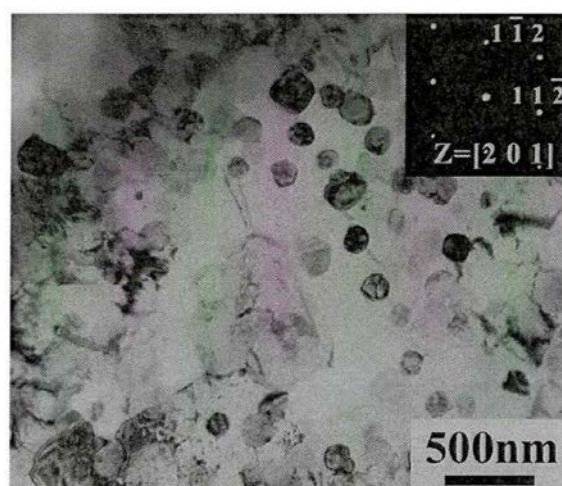


图 4-16 搅拌摩擦加工法制备的 Al₃Ti/Al 复合材料的微观组织

搅拌摩擦加工法不仅可以得到组织均匀、性能优良的小区域加工组织，而且可以通过多次搭接工艺得到大块加工区域。Xue 等对比了单道次搅拌摩擦加工法与多道次搭接加工细晶纯铜的硬度和拉伸曲线，结果发现搭接区域的硬度分布比

较均匀,而且大块搭接加工材料的均匀延伸率与单道次搅拌摩擦加工法加工的数据十分接近,如图 4-17 所示。这就说明,可以通过多次搭接的方式制备出大块与搅拌摩擦加工法单道次加工性能相近的材料。

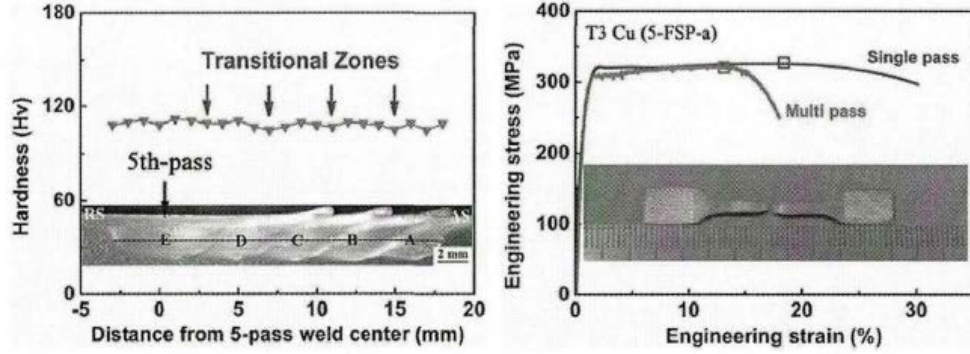


图 4-17 多道次搅拌摩擦加工法搭接纯铜的硬度分布及其应力应变曲线

4、湿法机械分散

湿法机械分散是指通过强烈的机械搅拌引起液流强湍流运动而造成颗粒聚团破碎悬浮。机械分散的必要条件是机械对液流的剪切力及压应力大于颗粒间的黏着力。

聚团的破碎要考虑能量和体积因素。聚团破碎这一过程发生的总体概率 P_T 分为以下两部分。

- ① 聚团进入能够发生破碎的有效区域的概率 P_t 。
- ② 当聚团在有效区域内时,存在的能量密度能够克服原生颗粒聚团在一起的作用力的概率 P_e 。

对于悬浮体 V_t 体系,只有一部分体积 V_{eff} 能够在分散机械力作用下,对进入其中的聚团产生破碎作用。假定在某一时刻聚团总数为 N_n ,并均匀分布于整个悬浮体中,则有 $N_n V_{eff}/V_t$ 数目的聚团处于有效破碎区域内,能够发生破碎。这样在某一微分时间 dt 内,聚团的数目减少 dN_n ,可假定正比于在有效聚团的数目,即:

$$-dN_n/dt = (kN_n V_{eff})/V_t \quad (4-28)$$

积分该式得:

$$\frac{(N_n)_t}{(N_n)_{t=0}} = e^{-k \frac{V_{eff}}{V} t} \quad (4-29)$$

在时间 t 时,未破碎的聚团和已破碎的聚团数目满足总的聚团数目恒定原

则。对聚团数目作衡算得:

$$(N_n)_{t=0}=(N_d)_t+(N_n)_t \quad (4-30)$$

则在时间 t 时, 聚团已破碎的概率, 即聚团进入有效区域的的概率 P_t 为:

这里有一个隐含假设, 所有进入有效区域 V_{eff} 内的聚团在足事高的能量密度下全布发生破碎及破碎总概率的第二部分 $P_\varepsilon=1$ 。①和②是串联不相干过程。因此, $P_T=P_tP_\varepsilon$, P_T 是聚团破碎过程发生的总概率。事实上, P_ε 并不一定等于 1, 它取决于张力强度和能最密度等因素的大小。

对于均匀张力 σ 的聚团, 只有当能量密度 E_N/V 超过张力强度时, 破碎才成为可能。因此, 随着 E_N/V_σ 的增加, 聚团数目的减少可认为正比于悬浮体中聚团的数目, 即:

$$-dN_n/d(E_N/V_\sigma)=aN_n \quad (4-31)$$

对上式在 $E_N/V_\sigma=0\sim\varepsilon$ 范围内积分, 化为指数形式, 得:

$$\frac{(N_n)_t}{(N_n)_{t=0}} = e^{-\frac{\alpha E_N}{\sigma N}} \quad (4-32)$$

同样进行聚团数目衡算, 得到在一定能量密度时聚团的破碎概率:

$$P_\varepsilon=(N_d)_\varepsilon/(N_n)_\varepsilon=0=1-\exp\frac{-\alpha E_N}{\sigma V} \quad (4-33)$$

无量纲常数 α 的值代表能量输入聚团的破碎, α 越大, 能量传输给聚团的效率越高, 即 α 为能量效率因子。因此, 颗粒聚团的破碎总概率为:

$$P_T=P_tP_\varepsilon=N_d/N_n=[1-\exp(-kV_{eff}/V_t)][1-\exp(-\alpha E_N/V_\sigma)] \quad (4-34)$$

颗粒聚团的破碎概率与颗粒所处衡算有效区域的体积分数、输入体系的能量及其有效率和聚团的张力强度大小有密切关系。

颗粒被浸湿过程中的搅拌能增加聚团的破碎程度, 从而也就加快了超微颗粒在悬浮液中的整个分散过程。强烈的机械搅拌是一种破碎聚团的简单易行的方法。工业上湿法或浆料的机械分散主要采用各类搅拌机、砂磨机、胶体磨等。

4.3.2.2 机械分散法制备碳纳米管增强金属基复合材料

由前两节论述可知, 机械分散法, 包括高能球磨法和搅拌摩擦加工法能够有效地分散增强颗粒, 更有操作简单、可制备大块复合材料的优点, 因此已有部分研究者采用机械分散法制备了碳纳米管增强金属基复合材料。

1、高能球磨法制备碳纳米管增强金属基复合材料

作为一种传统的制备纳米增强金属基复合材料的技术,近几年已有大量报道用该方法制备碳纳米管/Al, 碳纳米管/Mg 及碳纳米管/Cu 复合材料。Esawi 等系统研究了行星式球磨机球磨时间对于复合材料粉末形貌、碳纳米管分散状况和力学性能的影响。结果发现,在 200 rpm 较低运转速度下,行星式球磨机可以成功实现 1.5 vol.%碳纳米管在 Al 中的分散。继续增加碳纳米管含量到 2 vol.%后,即使球磨时间延长到 48 h 仍会产生团聚,从而造成复合材料力学性能的下降。Xu 等研究了行星球磨机在更高转速下(300 rpm) 碳纳米管在 Al 中的分散情况,发现最大碳纳米管加入含量提高到 3 vol.%, 如图 4-18 所示。

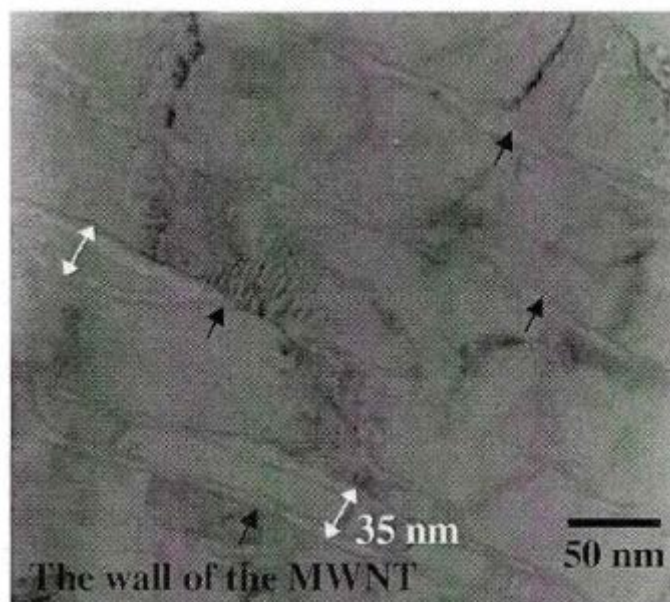


图 4-18 高能球磨法制备的 4.5 vol.%的碳纳米管/Al 复合材料中 CNT 的分布

随后,该研究小组研究了搅拌球磨机转速对复合材料碳纳米管分散和力学性能的影响,发现过低的转速不足以分散碳纳米管而过高的转速对碳纳米管损伤太大,都不利于得到高性能的复合材料。也有少量研究者采用合金作为碳纳米管的基体,Stein 利用高能球磨法将碳纳米管加入到了 5083Al 合金基体中。通过选择合适的球磨参数,2.25 vol.%的碳纳米管/5083Al 复合材料的强度相对于其基体提高了约 30%,但碳纳米管的分散情况并没有给出直接的结果。

综上所述,高能球磨法在分散碳纳米管上已取得了一定的进展,但对控制碳纳米管长度及损伤,界面反应等缺少相关研究,且复合材料在强度提高的同时塑性下降严重。此外,目前大部分工作仍都集中使用纯金属而非合金作为基体。

纯金属由于其强度较低，通常不适合结构应用。虽然也可以通过晶粒细化或加工硬化来提高强度，但这会对塑性造成更大伤害。利用高能球磨法开发碳纳米管增强合金体系有望制备出强度更高的结构用复合材料。

2、搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强金属基复合材料

搅拌摩擦加工法相对于球磨法的优势在于，它的杂质(包括球磨介质磨损和氧化物)引入量少，有望在获得高强度复合材料的同时还能保持一定的塑性。

Johannes 等率先采用在 Al 板上开槽预埋 SWNT 粉末，随后进行搅拌摩擦加工法加工的方式制备了 SWNT/Al 表面复合材料，其工作原理见图 4-19，断口分析表明该方法可以实现 SWNT 在 Al 中的分散。Morisada 等人用相同的方法制备了 MWNT/AZ31 表面复合材料，发现降低行进速度有助于提高 MWNT 的分散均匀性。Lim 等研究了旋转速度对加工区碳纳米管分散的影响，表明旋转速度和压下量增加能提高碳纳米管分散的均匀性，然而并未得到均匀的加工区。Ilzadi 等采用该方法制备了碳纳米管体积分数高达~50 %的碳纳米管/Al 复合材料。但以上的研究均未能得到一个均匀的搅拌区，故而都缺少力学性能数据。此外，目前搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强金属基复合材料均是采用在基板上开槽或开孔预置碳纳米管，再用搅拌摩擦加工法加工的方法。该方法的缺点是难以获得一个较均匀的搅拌区，且碳纳米管在加工过程中会损耗散失，故而含量无法精确控制。而采用 PM 预制碳纳米管增强金属基复合材料坯料，再对其进行搅拌摩擦加工法的加工方式则可以解决这个问题，有望制备出碳纳米管分布均匀、强—塑性配合良好的复合材料。

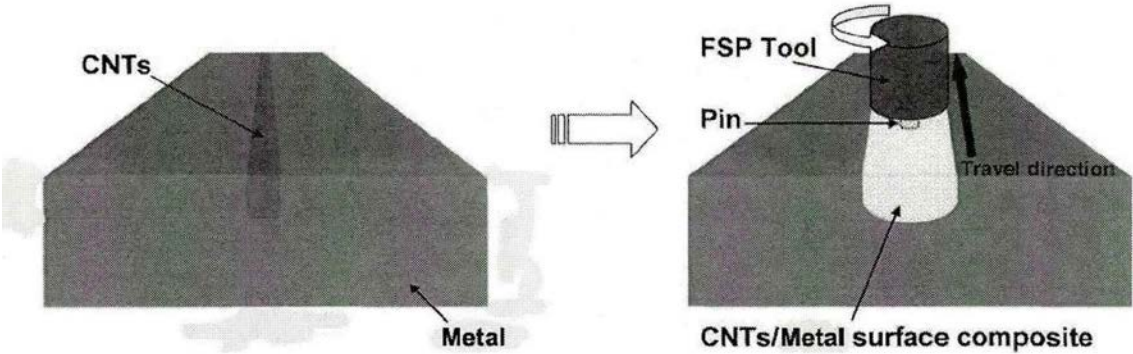


图 4-19 预置碳纳米管粉末—搅拌摩擦加工法工艺示意图

机械分散虽然是一种简单有效且广泛使用的分散方法，但其分散时效性不长，

在停止机械作用一段时间后超微颗粒可能重新团聚。因此，要使超微颗粒在更长的时间呈有效分散状态，还要在机械分散的同时辅之以化学(分散剂和表面处理剂)分散。

4.3.3 化学分散法

4.3.3.1 分散剂介绍

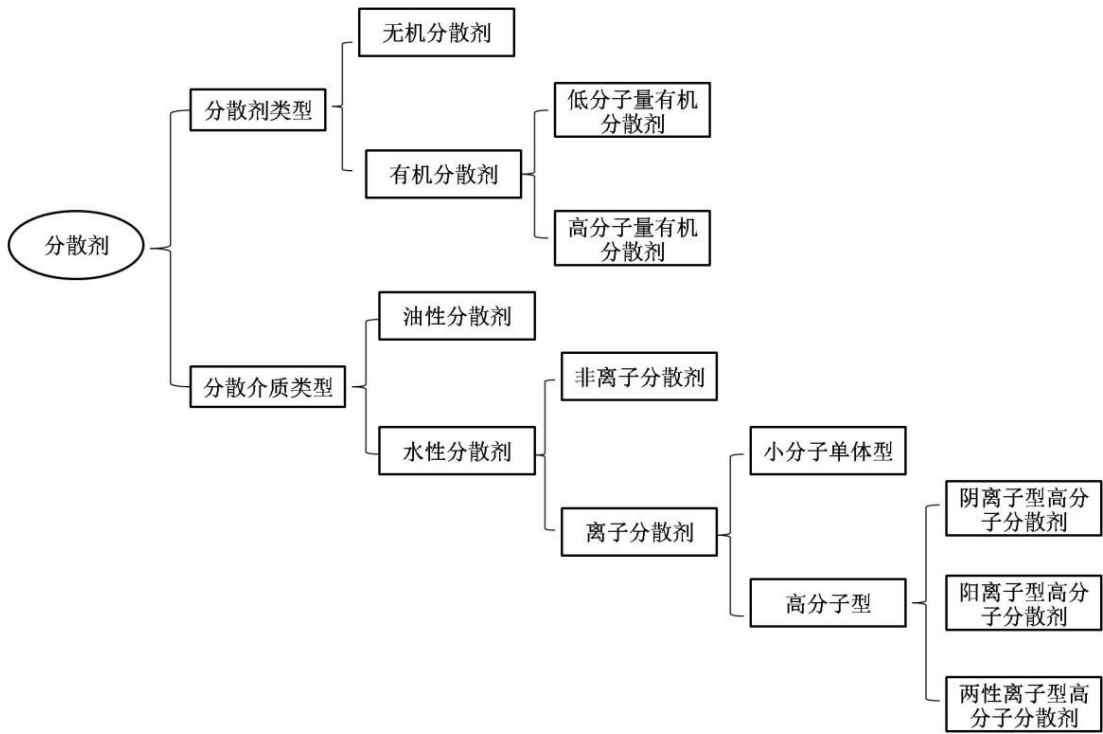


图 4-20 化学分散剂的分类

根据组成和结构的不同，分散剂可分为无机分散剂和有机分散剂两大类，如图 4-20 所示。无机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增强双电层静电排斥作用，而且也可增强水对颗粒表面的润湿性从而增加溶剂化膜的强度和厚度，进一步增强颗粒的互相排斥作用。有机分散剂根据其在水中的解离状态又可细分为阴离子型分散剂、阳离子型分散剂、非离子型分散剂和两性离子分散剂等，根据其分子量和结构的不同可分为一般有机分散剂和高聚物或高分子分散剂。表 4-2 是常用的有机和无机分散剂。

表 4-2 常用的有机和无机分散剂

类型	名称	品种	应用
无机分散剂	磷酸盐	六偏磷酸钠、焦磷酸钠、多聚磷酸钠	硅酸盐、碳酸盐、金属氧化物等无机粉体
	硅酸盐	硅酸钠、水玻璃等	硅酸盐、金属氧化物等无机粉体
	碳酸盐	碳酸钠、碳酸氢钠等	硅酸盐、金属氧化物、黏土等无机粉体
有机分散剂	羧酸盐	硬脂酸钠、硬脂酸三乙醇铵盐	碳酸盐、硅酸盐等无机粉体
		聚丙烯酸盐(脂)、聚马来酸	无机颜料和填料
		丙烯酸-马来酸共聚物	无机颜料和填料
		羧甲基纤维素、羧甲基淀粉	碳酸盐、硅酸盐等无机粉体
		丙烯酸接枝淀粉	无机颜料和填料
		水解丙烯腈淀粉	碳酸盐、硅酸盐等无机粉体
	磺酸盐	十二烷基苯磺酸钠、二丁基苯磺酸钠	无机颜料和填料
		木质素磺酸盐聚苯乙烯磺酸盐	无机颜料和填料
	磷酸盐	高级醇磷酸酯二钠	碳酸盐、硅酸盐等无机粉体
		高级醇磷酸双酯钠	
	硫酸酯盐	十二烷基硫酸钠、十二烷基苯硫酸钠	无机颜料和填料
		缩合烷基苯醚硫酸酯	
	胺盐	伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐、季铵盐	
		吡啶盐、阳离子淀粉	
		氨基烷基丙烯酸酯共聚物	
		聚乙烯苯甲基三甲胺盐	
	非离子型	聚氧乙烯、多元醇	无机颜料和填料
	其他	聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙二醇	碳酸盐、硅酸盐等无机粉体
		聚乙 烯基醚、聚丙烯酰胺	

高分子分散剂的致密吸附膜对颗粒的聚团/分散状态有显著影响。水溶性高

分子作为分散剂主要是利用它在颗粒表面的吸附膜的空间位阻排斥作用。由于高分子分散剂的吸附膜厚度通常能达到数十纳米，故几乎与双电层的厚度相当甚至更大。水溶性高分子或聚合物类分散剂是高固含量超微粉体悬浮液常用的分散剂。如在造纸颜料浆料的生产(超细研磨)中使用聚丙烯酸盐类分散剂：为提高超细碳酸钙在水性涂料中的分散性使用聚马来酸、聚丙烯酸或马来酸丙烯酸共聚物。

表面活性剂也是一类广泛应用的分散剂，阳离子型、阴离子型及非离子型表面活性剂均可作为分散剂。表面活性剂的作用比较复杂。首先表现在它对颗粒表面润湿性的调整。对于亲水性颗粒，在表面活性剂的浓度较低时使它们的表面疏水化，产生疏水作用力，使颗粒在水中形成疏水聚团，而对于表面天然疏水性颗粒，表面活性剂的作用恰好相反，其烃链通过疏水缔合作用吸附于颗粒表面，极性基团朝外，使颗粒表面亲水，这就是疏水颗粒添加润湿剂的主要作用。

目前工业上水性体系中常用的无机分散剂是多聚磷酸盐(六偏磷酸钠、焦磷酸钠、多聚磷酸钠等)，硅酸盐(硅酸钠、水玻璃等)以及碳酸钠，碳酸氢钠(小苏打)等；常用的有机分散剂是聚丙烯酸盐(聚丙烯酸钠，聚丙烯酸铵)，聚丙烯酸酯，聚马来酸，丙烯酸-马来酸共聚物、丙烯酸-马来酸-磺酸共聚物、纤维素、羧甲基淀粉、聚丙烯酰胺、淀粉等。

分散剂对颗粒的分散性有重要调节作用，但是，分散剂的品种和用量是调节颗粒分散性的关键因素。一般来说，对于同种粉体物料，不同的分散介质需要用不同的分散剂；分散剂的用量要适当，过少和过量都不能达到良好的分散，甚至可能促使超微颗粒团聚。

其分散稳定性用颗粒的沉降时间 $T_{1/2}$ (沉降到悬浮液高度的 $1/2$ 所需的时间)表示。 $T_{1/2}$ 越大，悬浮液的稳定性越好。在分散剂浓度较低时，分散稳定性随分散剂浓度(用量)增加而提高；当浓度达到一定值后，分散性达到最佳并在一定范围内稳定；当浓度继续增大时，其分散稳定性急剧下降。因此，对于不同的分散剂和相应的分散体系，均存在一个合适的分散剂浓度或用量。

4.3.3.2 水性高分子分散剂

1、两性型水性高分子分散剂

两性型水性高分子分散剂是指水性高分子分散剂结构上同时存在带有正、负电荷的官能团,该类型分散剂是具有阴离子和阳离子型两种分散剂特点的一类水性高分子分散剂。其特殊的分子结构及其官能团决定了它特殊用途,该分散剂主要应用于污水处理中作为一种高分子絮凝剂,并得到了人们的广泛关注。李付萱等人以甲基丙烯酸、衣康酸、苯乙烯、丙烯基磺酸钠这几种单体为原料,合成了一种四元的两性型水性高分子分散剂,它的高分子的结构具有两亲性,其优点是在不同的 pH 值条件下分别表现出了阳离子型、阴离子型水性高分子分散剂的特性,因此,该种分散剂可适用于较宽的 pH 值范围。两性水性高分子分散剂在不同 pH 值的溶液中分别可以表现出阴离子型、阳离子型或者中性型水性高分子分散剂,因此,其主要特点是对具有不同 pH 值的悬浮液均可使用。

2、阳离子型水性高分子分散剂

阳离子型水性高分子分散剂的分子结构中含有氨基基团或者铵盐离子的单体,它是一种新型的水性高分子分散剂。该类型的分散剂广泛应用于环境,建筑和汽车等行业。李辉茹等人将羟乙基纤维素(HEC)与单体二甲基二丙烯基氯化铵进行接枝聚合得到淡黄色的粘稠状的阳离子型水性高分子分散剂,并在高温条件下将其应用成型加工的粉体泥浆的分散。但由于阳离子型水性高分子分散剂的单体种类比较少,单体价格也比较高,且其来源不便等缺点,因而限制了该类型分散剂在其他方面的应用。

3、阴离子型水性高分子分散剂

相对于阳离子型水性高分子分散剂而言,阴离子型水性高分子分散剂研究与应用较为广泛,其中研究与应用最多的是聚羧酸类的水性高分子分散剂,其次为磷酸盐,磺酸盐类等。舒绪刚等人采用水溶液自由基聚合的方法合成了聚丙烯酸苯乙烯类水性高分子分散剂,并将其应用于水中分散氧化锆颗粒的研究,结果表

明，在其用量为 1 wt% 时，颗粒分散效果最优。王浩东等人采用上述同样的聚合方法合成了具有支链结构的阴离子型水性高分子分散剂，并将其应用于对二氧化钛颗粒的分散研究。结果表明，在其用量为 0.4 wt% 时，二氧化钛颗粒的分散效果最佳。刘安华等人以顺丁烯二酸、苯乙烯为单体，通过本体聚合法合成了阴离子型水性高分子分散剂，该分散剂对导电粉和炭黑具有较好的分散稳定效果。

4、水性高分子分散剂的合成

水溶液自由基聚合：众所周知，大约 60% 的高分子材料是通过自由基聚合方式制备的。同样，聚丙烯酸类分散剂的合成大部分也是通过单体在水溶液介质中的自由基聚合的方式所制备的。自由基聚合是一种链式聚合，最少有三个基元反应：链引发，链增长，链终止，还可能伴随有链转移反应。

链引发：

(1) 引发剂分解产生初级自由基 R·



(2) 初级自由基与单体加成，形成单体自由基



链增长：在链引发阶段形成的单体自由基不断和单体分子结合生成链自由基的过程，实际上是多步加成反应。

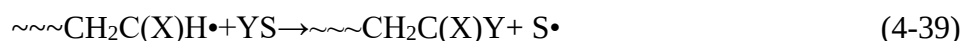


(3) 链终止：链自由基失去活性，反应停止形成稳定聚合物的反应称为链终止反应。



链终止反应可分为偶合终止和歧化终止两种形式。

(4) 链转移：活性种从一条大分子链转移给另一分子，形成新的活性种继续增长，而原来的大分子终止，称为链转移反应。



YS：单体，引发剂，溶剂或特殊的链转移剂等。

RAFT 聚合：在传统的水溶液自由基聚合体系中，由于链转移过程的不可逆，这导致了所合成的水性高分子分散剂的聚合度降低，并且无法控制聚合的过程。

近年来，有些相关报道公开了通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合方式合成新型嵌段高分子分散剂，采用 RAFT 聚合制备的高分子分散剂在分散领域具有广泛的应用前景。秦敦忠等人通过 RAFT 聚合的方法合成了 ABA 型嵌段高分子分散剂并应用于农药烯酰吗啉干悬浮剂中，得到比较好的分散效果。Bouhaned 等人以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸作为 RAFT 聚合反应的链转移剂，偶氮二氰基戊酸为引发剂，以 2-丙烯酰胺 2-甲基丙磺酸钠盐(AMPS)和聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯为单体，聚合得到了一种梳状型高分子分散剂，对 Al_2O_3 粉体起到很好的分散作用。RAFT 聚合方式是一种可控聚合的方式，它是在聚合体系中添加链转移常数较大的多硫酯类链转移试剂，调节自由基转移和平衡，使得链增长自由基具有较低的浓度范围以及活性聚合的特征。通过对 RAFT 聚合的链转移试剂结构调整，可合成嵌段、梳型、树枝状等聚合物。RAFT 聚合为获得相对分子质量分布窄，结构可控的高分子分散剂提供新的研究方向。图 4-21 为 RAFT 聚合反应机理，在聚合过程中， $(\text{SC}(\text{Z})\text{S}-\text{P}_n)$ 休眠中间体的形成通常由 $\text{SC}(\text{Z})\text{S}-\text{R}$ 链转移试剂与增长链 $\text{P}_n\cdot$ 自由基反应所得，该休眠中间体会限制增长链 $\text{P}_n\cdot$ 自由基之间聚合反应，使得该聚合反应得以有效控制。另外，该休眠中间体也会发生自身裂解，从而产生新的活性自由基 $\text{R}\cdot$ ，该活性自由基 $\text{R}\cdot$ 可以与单体结合形成增长链 $\text{P}_m\cdot$ 。该增长链 $\text{P}_m\cdot$ 能与 $(\text{SC}(\text{Z})\text{S}-\text{P}_n)$ 休眠中间体之间发生链平衡反应，并在此之间迅速转移，使得所得到的聚合物分子量分布变窄，从而实现可控聚合。

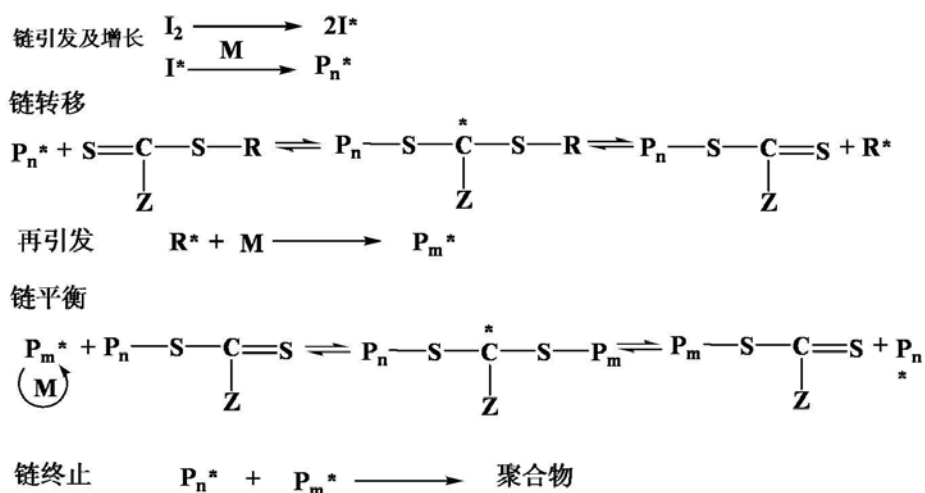


图 4-21 可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的机理

4.3.3.3 超分散剂

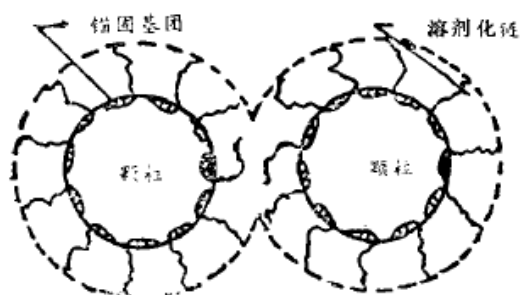


图 4-22 超分散剂分散颜料示意图

Napper 等人从热力学角度讨论了高分子分散剂对胶体颗粒分散的稳定性作用。当高分子覆盖了颗粒后，由于布朗运动，颗粒间产生碰撞。这种碰撞有两种结果，一种是排斥力大于吸引力，颗粒稳定分散。另一种是吸引力大于排斥力，颗粒发生团聚。这两种现象可以用热力学中的 Gibbs 函数来描述，当刚性杆状高分子吸附在颗粒上，两个颗粒距离很远时，高分子可在颗粒表面 180 度角内自由运动，具有较多的构型概率，熵较大；当两个颗粒接近时，颗粒间距小于高分子长度时，高分子运动受到了限制，熵变小，这种由熵引起的排斥作用，称为熵稳定化作用。

在两个颗粒相碰撞时，高分子层交叉，是相互吸引还是排斥，Fisher 提出了过剩渗透压理论(渗透效应)。即高分子在相溶性好的体系中，产生排斥作用；在相溶性差的体系中，产生吸附作用引起颗粒聚集。

影响空间位阻效应的因素很多。吸附分子的分子量，离子强度和体系温度等，但影响最显著的主要是分子量和离子强度。

1、超分散剂锚固基团选择

(1)颗粒表面性质。颗粒本身的化学结构，以及表面吸附的其它物质(水分，杂质或表面处理剂等)，对锚固基团与颗粒表面的结合都有极大影响。颗粒表面特性包括表面化学结构，比表面等。锚固基团与颗粒表面能发生的较强相互作用力，包括氢键，共价键，酸碱作用等。若颗粒表面含有-OH，-COOH，-O⁻等极性基团，在颗粒表面棱角凹凸部位，更易与锚固段形成牢固的结合，提高分散体系的稳定性。

(2)溶剂的竞争吸附。在非均相分散体系的颗粒表面，溶剂及其它助剂都会与锚固基团争夺颗粒表面的吸附位，发生竞争吸附。当分散介质为超分散剂的不良溶剂时，有利于锚固基团在颗粒表面的吸附。

(3)锚固基团中锚固官能团的大小和数目。锚固基团中锚固官能团数目越多或体积越大，与颗粒表面的吸附作用越强，吸附越牢固，分散稳定性越好。

2、超分散剂溶剂化链选择

(1)为获得足够厚度的溶剂化层，以达到较大空间位阻作用，应使溶剂化链段在分散介质中保持足够伸展的构象。在一定的分散介质中，对溶剂化链段的选择主要有三种依据。溶度参数接近，极性相似，相互作用因子小于 0.5。这三者均需要通过实际应用试验来判断。

(2)在一定的分散体系中，能起到稳定作用的溶剂化链段的最低分子质量与固体颗粒大小有关。一般随粒度增大，对溶剂化链段分子量的要求就越高。但溶剂化段长度存在一最佳值，若太短，不足以发生空间位阻稳定作用，若太长，一方面会在粒子表面引起颗粒间的编结(架桥累凝)或发生“折叠”，另一方面介质对溶剂化链段的溶剂化作用可能太强，对锚固基团所产生的拔离力较大，引起锚固基团脱附，这均不利于分散体系的稳定，会引起累凝。如图 4-34 所示。



图 4-23 超分散剂的缠结（左图），超分散剂的折叠（右图）

3、超分散剂分类及应用

在超分散剂的分子结构中，由于锚固基团的适用范围相对较广，有些锚固基

团，特别是梳状超分散剂的大锚固基团，往往能同时适用多种颗粒的吸附，而同一颗粒的吸附，有时又可以采用不同的锚固基团。由于锚固基团在整个超分散剂分子结构中所占的比重在 5~10%之间，锚固基团相对较少，故超分散剂种类不按锚固基团进行分类。

聚酯型超分散剂：

聚酯型超分散剂的溶剂化链段，一般可通过内酯化合物开环或羟基酸缩聚反应得到的，其在非极性溶剂中具有良好的相溶性，能够形成较大的空间位阻效应。共溶剂化链段长度可通过外加单元羧酸或单元醇来控制，用来达到分散体系稳定的作用。聚酯型超分散剂较为需用的是羟基硬脂酸和 ϵ -己内酯两种。

共分散效果与溶剂化链段的分子量，以及锚固基团种类密切相关。以羟基为锚固基团吸附量较小，以胺基为锚固基团吸附量受胺的种类影响。当溶剂化链段分子量为 700、锚固基团为羰基和氨基的混合物。分子结构为“梳状”结构时，超分散剂的分散磁浆悬浮体效果最佳。并提出了一种假设：吸附过程仅发生单分子吸附，锚固基团大小可忽略，给出了以聚己内酯为溶剂化链段的超分散剂理论吸附层厚度计算公式：

$$\delta_{th} = \frac{0.867M_n}{114} \quad (4-40)$$

其中 δ_{th} 是吸附层厚度， M_n 是超分散剂分子量。由此计算出，超分散剂对磁浆悬浮液分散稳定性较好的吸附层厚度约为 5 nm 左右。

在羟基酸及内酯化合物的聚合过程中，用脂肪酸作封端剂，可以得到端羧基聚酯。该聚酯分散剂可直接用于金属氧化物粉末在芳烃类溶剂中的分散，或通过化学反应与极性锚固基团相连。冯开才等人以聚己内酯为溶剂化链段，以多乙烯多胺或四乙烯五胺为锚固基团，合成了具有“梳状”结构的超分散剂。研究了超分散剂对聚丙烯/高岭土填料复合体系力学性能的影响。端氨基聚酯分散剂，对复合材料具有明显分散和增强效果。分子量为 2000 的超分散剂对复合材料的拉伸强度提高明显，用量为 2.0% (wt)时，复合材料的拉伸强度比未加分散剂的提高 22.8%，较纯 PP 的提高 7.4%。

端羟基聚酯超分散剂可以通过端羧基聚酯与环氧化物反应制得，也可由单元醇经羟基酸缩聚或内酯化合物开环反应制得。Qianping Ran 等人利用马来酸酐和聚乙二醇合成了梳状超分散剂，应用于三氧化二铝的分散体系。聚合物通过离子

对作用吸附于三氧化二铝表面，柔韧性的梳状基团提供空间位阻效应，使得分散体系稳定。试验还考察了电位以及溶剂化链段长度对分散性的影响，结果表明吸附分子数随着分子量的增大而减小。

聚醚型超分散剂

聚醚型超分散剂的溶剂化链主要是四氢呋喃，环氧乙烷，环氧丙烷等均聚物与共聚物，其中主要包括环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物。其合成以锚固基团为起始剂，在加压及催化剂存在的条件下，通过环醚开环反应制得。张清岑等人对聚醚型超分散剂的链段种类，分子结构和分子量等结构参数进行了研究，证实了 A-B 嵌段型超分散剂，是最有效的分子结构。其中 A 链段的选择应根据颗粒表面特性选择，其单元长度应与颗粒的晶格大小接近，B 链段需有较好的柔性和合适的分子量，以保证在颗粒表面形成足够厚的吸附层。基于理论分析，对 SiO₂ 固体表面的溶剂化链段厚度进行了研究，总结出溶剂化链段分子量与吸附层厚度之间的关系式：

$$\delta = \frac{L \sqrt{M_B / M_O}}{\sqrt{6}} \quad (4-41)$$

其中， δ 是吸附层厚度，L 为一个结构单元长度， M_B 是超分散剂 B 段分子量， M_O 是一个结构单元分子量。

对于 SiO₂ 颗粒分散的最佳吸附层厚度在 1~10 nm 以上时，其分散稳定作用最好。Stephen Tanundjaja 等人对氧化铝的表面进行改性，用醇将氧化铝的亲水表面性能进行疏水化，研究改性后在烷烃中的分散性能。用辛醇、葵醇、十六烷基醇等不同长度链段的醇进行对比，考察悬浊液体系固含量、黏度以及流变性能影响。

聚丙烯酸酯型超分散剂

由于丙烯酸酯单体的选择空间较大，可通过改变烯丙基单体以及投料比调节聚丙烯酸酯型超分散剂的溶剂化链极性和溶度参数。在聚合过程中用巯基酸，巯基酶等物质作为链转移剂，控制溶剂化链的分子量，最终得到单端官能化的聚丙烯酸酯型超分散剂。

采用红外光谱仪对吸附超分散剂的碳酸钙进行分析，结果表明碳酸钙颗粒表面与超分散剂存在化学结合。Bimnal P. Singh 等人研究了纳米颗粒的分散性能，

特别是纳米钛白粉的分散主要依靠化学改性和离子对作用。纳米钛白粉使用聚丙烯酸类超分散剂进行分散，吸附量可达 13.75~14.75 mg/g，表面电荷的变化使 PH 值从 5.99 降至 3.37。并对纳米钛白粉吸附超分散剂的等温吸附进行了研究，结果显示吸附数据符合 langmur 等温吸附模型。

聚烯烃类超分散剂

聚烯烃类超分散剂较常见的是端氨基聚异丁烯，其在烃类介质中具有优异的分散效果。特别是在固体含量 65%以上分散体系中，体系粘度仍能保持较低的状态。宋云等人研究了超分散剂在聚酰胺中对炭黑的分散性能，考察了不同超分散剂和分散介质对色母料加工性能的影响。结果显示分散介质 N，N-二甲基甲酰胺对炭黑粒子具有较好的润湿性能，用超分散剂预处理的炭黑在聚酰胺中分散性能较好，炭黑分布均匀，平均粒径为 50~70 nm，添加 5 %色母料的聚酰胺/炭黑复合材料，拉伸强度可达 105.1 Mpa，比纯聚酰胺材料提高了 38.72%。

4、超分散剂研究现状

超分散剂在胶体系统内能够提高固含量而不增加体系黏度；减少染料分散时间，提高设备效率；提高产品的流动性和色泽；抗凝累，抗团聚；增强颜色稳定性等特点。因其独特的应用效能，超分散剂广泛用于油墨，颜料涂料，磁记录材料，陶瓷，塑料，纳米级材料，导电聚合物等领域，成为引人注目的工业助剂产品。

目前商品化的超分散剂，主要是 ICI 公司的 SolsPerse，巴斯夫 EFKA，丹麦 KVK 公司和德国 BYK 等公司的颜料分散剂。另外，Dupont 公司的聚丙烯酸酯类高分子分散剂，美国 D amiel 和 MeadWestvaco 公司的 Dispese AYD 系列分散剂产品，德国 Hils 公司的 SER-AD 以及英国联合化学胶体的 DISPEX 等产品，均可用来制备颜色均匀，耐久性和化学稳定性良好的颜料。

国内也出现了一些超分散剂品种，如 NBZ-3，DA-50，WH-1，PD-5 等分散剂，但使用性能与国外产品相比仍有一定差距。由国家超细粉末工程研究中心，华东理工大学，三正公司共同研制和开发的 WL 系列超分散剂，在溶剂型涂料和油墨中的应用得到了市场认可。但由于国外公司对超分散剂的技术进行专利保护，高附加值产品被国外大公司所垄断，国内产品在某些性能上还存在较大差距，为

促进国内涂料及相关行业的发展，有必要对超分散剂进行研究，提高行业整体技术水平。