

分散方式对纳米炭黑分散稳定性的影响

毛凌波¹, 张仁元¹, 柯秀芳¹, 庞晋山^{1,2}

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510090 2 新会出入境检验检疫局, 广东 江门 529100)

摘要: 为了选择合适的分散设备, 通过磁力搅拌分散、超声波分散、球磨分散等方式分别对质量分数为 0.05% 的纳米炭黑在乙二醇水溶液中的分散性能进行了实验研究. 磁力搅拌和超声波分散均在室温下进行, 时间为 30 min, 球磨分散的转速为 300 r/min, 球磨时间是 4 h, 以质量分数为 0.1% 的阿拉伯树胶作分散剂. 结果表明: 经过一个星期的静置后, 利用磁力搅拌分散的纳米炭黑悬浮液分层很明显, 而利用超声波和球磨分散后的纳米炭黑悬浮液则具有稳定的悬浮性能. 考虑到球磨分散会发生新的物理化学反应以及带来新的杂质, 所以超声波分散是目前最适用的一种分散手段.

关键词: 纳米炭黑; 分散方式; 磁力搅拌; 超声波; 球磨

中图分类号: TK519.7G146.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7162(2009)03-0013-04

炭黑是一种广泛应用于塑料^[1]、橡胶^[2-3]、涂料^[4-5]、油墨^[6]中的着色剂, 它是由一系列处于不同氧化阶段的多环芳烃组成, 这些不同的环状化合物相互重叠形成微晶, 微晶进一步交错聚集, 形成炭黑粒子. 由于炭黑具有优异的光谱吸收性能, 炭黑除了可以用作着色剂外, 还可以用作直接吸收式太阳能集热器的吸热材料. 本工作将纳米炭黑颗粒分散于乙二醇水溶液中, 制备出了一种用于直接吸收太阳辐射的纳米炭黑悬浮液. 由于炭黑在乙二醇水溶液中没有自分散性, 而且炭黑的粒径为纳米级, 具有极大的比表面积和极高的表面自由能, 所以炭黑粒子间极易产生极强的聚集力而形成团聚体, 从而不利于其在水性体系中的分散. 由此可知, 要得到分散均匀稳定的纳米炭黑悬浮液, 必须采取一定的分散手段. 本工作通过磁力搅拌分散、超声波分散和球磨分散等方式并添加分散剂, 分别对质量分数为 0.05%

的纳米炭黑的分散性能进行了实验研究, 分析了各种分散方式对纳米炭黑颗粒在乙二醇水溶液中分散稳定性的影响.

1 实验

1.1 原料与仪器

采用平均粒径为 13 nm 的高色素炭黑 MONARCH[®] 1400(由美国卡博特公司提供), 具体物性参数见表 1(厂家提供); 阿拉伯树胶, 化学纯, 广东汕头市西陇化工厂; 乙二醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 去离子水. JJ-200 型精密电子天平, 常熟双杰测试仪器厂; JB-5 型定时双向数显恒温磁力搅拌器, 金坛市科析仪器有限公司; QM-1SP 型行星式球磨机, 南京大学仪器厂; KQ-50B 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; UV-1600 紫外/可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司.

表 1 MONARCH[®] 1400 炭黑的物理参数

颜料黑	密度 / (g·L ⁻¹)	着色力 / %	DBP 吸油值 / (cm ³ ·g ⁻¹)	粒径 / nm	表面积 / (m ² ·g ⁻¹)
MONARCH [®] 1400	336.4	114	0.9	13	560

1.2 纳米炭黑悬浮液的制备

本工作中纳米炭黑悬浮液的制备采用“两步法”: 将纳米炭黑颗粒添加到基液中, 通过磁力搅拌、超声波振荡、球磨以及添加分散剂等方法, 使纳米炭黑颗粒均匀稳定地分散在基液中. 具体操作如下: 在烧杯中加入适量的分散剂(阿拉伯树胶), 用

一定量的溶液使其充分溶解, 然后将一定量的高色素炭黑 MONARCH[®] 1400 加入到混合液中. 通过磁力搅拌器分散 30 min 或者在超声频率为 40 kHz 的超声仪中边搅拌边超声 30 min 或者通过球磨分散法, 球磨分散时的转速为 300 r/min, 球磨时间是 4 h, 并以质量分数为 0.1% 的阿拉伯树胶为分散

剂, 制备所需的纳米炭黑悬浮液.

1.3 纳米炭黑悬浮液分散稳定性的表征

1.3.1 沉降实验

将不同条件下制备的纳米炭黑悬浮液分别倒入 $d = 20\text{ mm}$ 、 $h = 200\text{ mm}$ 的试管中, 放在试管架上静置, 通过数码相机拍照直观地观察纳米炭黑悬浮液的沉降性能. 或者通过观察、记录体系发生沉降时需要的时间来判断纳米炭黑悬浮液的分散性能. 从倒入开始至可看到纳米炭黑悬浮液上层出现明显分层的时间段为沉降时间.

1.3.2 吸光度的测量

用北京瑞利分析仪器公司的 UV-1600 紫外 可见分光光度计测量纳米炭黑悬浮液静置一星期后上层稀液在一定波长下的吸光度, 以吸光度大小来表征纳米炭黑颗粒的分散性能. 测量吸光度之前, 将所有样品的上层悬浮稀液取出重新搅拌并超声波分散 30 min, 然后将一定量的样品移至比色皿, 记录吸光度 A 和各项制备参数的关系.

2 结果与讨论

2.1 分散方式对纳米炭黑悬浮液分散稳定性的影响

本工作采用磁力搅拌分散 (a)、超声波分散 (b)、球磨分散 (c) 等方式分别对质量分数为 0.05% 的纳米炭黑的分散性能进行了实验研究. 磁力搅拌和超声波分散均在室温下进行, 时间为 30 min, 球磨机的转速是 300 r/min, 球磨时间是 4 h, 以质量分数为 0.1% 的阿拉伯树胶作分散剂, 实验结果如图 1 所示. 从图中可以看出: 经过一个星期的静置后, 利用磁力搅拌器分散的纳米炭黑悬浮液分层很明显, 但是利用超声波振荡和球磨分散后的纳米炭黑悬浮液则仍具有稳定的悬浮性能.

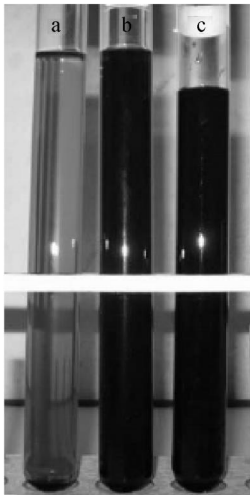


图 1 分散方式对沉降性能的影响

分散方式对纳米颗粒分散性能的影响可以从下面两个方面考虑^[7]: 1) 团聚体发生破碎有效区域的体积分数; 2) 输入体系的能量密度及其有效率. 假设团聚体破碎这一过程发生的总体概率为 P_t , 而团聚进入能够发生破碎的有效区域的概率为 P_ε . 则

$$P_t = \frac{(N_d)_t}{(N_n)_{t=0}} = 1 - e^{-k \frac{V_{eff}}{V_T} t}$$

式中: $(N_d)_t$ 为时间 t 后已破碎的团聚体数目; $(N_n)_{t=0}$ 为初始时刻的团聚体总数; k 为比例因子; V_{eff} 为机械力能够对进入其中的团聚产生破碎作用的有效体积; V_T 为悬浮体体积. 当团聚体在有效区域内时, 假设存在的能量密度能够克服原生颗粒团聚在一起的作用力的概率为 P_ε , 表示为

$$P_\varepsilon = \frac{(N_d)_\varepsilon}{(N_n)_{\varepsilon=0}} = 1 - e^{-k \frac{aE_N}{\sigma V}}$$

式中: E_N/V 为能量密度; σ 为张力; a 为能量效率因子. 因 P_t 和 P_ε 是串联不相干的两个过程, 所以

$$P_T = P_t P_\varepsilon = (1 - e^{-k \frac{V_{eff}}{V_T} t}) (1 - e^{-k \frac{aE_N}{\sigma V}})$$

因此, 颗粒团聚体的破碎概率与团聚体发生破碎有效区域的体积分数、输入体系的能量密度及其有效率以及团聚体的张力强度大小有密切关系.

磁力搅拌和球磨分散都属于机械搅拌分散, 机械搅拌分散是通过强烈的机械搅拌方式引起液流湍流运动而使颗粒团聚体破碎悬浮. 磁力搅拌器是利用永磁直流电机带动磁力转子, 磁力转子在混合液中以一定的转速和转向旋转, 在混合液中转动的过程中形成漩涡流, 从而对悬浮液进行分散. 磁力转子对悬浮液中颗粒的作用力较弱. 球磨分散则不同, 磨球对颗粒的作用主要是由高速滚动的球磨罐壁产生, 靠近球磨罐壁的磨球和颗粒受粘度阻力而随球磨罐壁运动, 被离心力抛向球磨罐壁形成环形滚动的湍流. 磨球间剧烈的运动产生剪切、挤压和摩擦力, 使磨球间的颗粒受力变形产生应力场. 当应力达到颗粒的屈服或断裂极限时, 便产生塑性变形或破碎. 球磨机是通过磨球传递能量而达到破碎的目的, 磨球在随球磨罐公转的同时, 还有本身的自转, 磨球自转产生的附加能产生对粒子的剪切和摩擦的粉碎作用. 磨球自转的角速度越大, 产生的附加能也越大. 当球体不均匀时, 自转运动受阻, 降低了附加能, 不利于球磨, 所以本工作中采用球形度完好、表面光洁度高的不锈钢磨球作为球磨介质, 并采用小球磨瓶, 采用大小不同配比的磨球使球磨罐内有均匀的能量密度而使纳米颗粒粒度分布更均匀, 球磨介质磨耗率更低. 根据磁力搅拌和球磨分散的机理可以

看出: 在相同的纳米炭黑悬浮液中, 由于磁力搅拌器输入的能量密度及其有效性均远远低于球磨机, 因此球磨分散所得纳米炭黑悬浮液的稳定性要明显优于磁力搅拌。

超声波分散是目前实验室应用得最多的一种分散方法。超声波分散是将需要处理的纳米炭黑悬浮液直接置于超声场中, 用适当频率和功率的超声波加以处理, 是一种强度很高的分散手段。超声波分散作用的机理目前普遍认为与空化作用有关。超声波在基液中的传播过程存在着一个正负压强的交变周期, 基液在交替的正负压强下受到挤压和牵拉。当足够大振幅的超声波来作用于基液时, 在负压区内基液分子间的平均距离会超过使基液保持不变的临界分子距离, 基液就会发生断裂, 形成微泡, 微泡进一步长大成空化气泡。这些气泡一方面可以重新溶解于基液中, 也可能上升并消失; 也可能脱离超声场的共振相位而溃陷。这种空化气泡在基液中产生、溃陷或消失的现象就叫空化作用^[8]。空化作用可以产生局部的高温高压, 并且产生巨大的冲击力和微射流, 纳米颗粒在其作用下, 表面能被削弱, 可以有效地防止纳米颗粒的团聚使之充分分散。超声波对分散的作用主要有两点: 1) 利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等, 大幅度地削弱纳米颗粒间的作用能, 从而有效地防止纳米颗粒团聚而使之充分分散; 2) 在超声波作用下, 体系中各种组分(如分子、集合体、颗粒、液珠、气泡等)的共振而引起的共振效应。因超声波具有极高的能量密度, 所以通过超声波振荡同样能制备出分散稳定性很好的纳米炭黑悬浮液。

在上述 3 种分散方式中, 虽然超声波振荡和球磨都能有效地分散纳米炭黑颗粒, 但两者均存在一些明显的不足, 因此在应用时具有一定的局限性。超声波分散由于耗能大, 大规模使用成本太高, 因此目前在实验室使用较多, 主要做一些小型实验, 不过随着超声技术的不断发展, 超声波分散在工业生产中的应用是完全有可能的。球磨分散最大的不足是在球磨过程中, 由于球磨罐和磨球的磨损, 磨损的物质进入纳米炭黑悬浮液成为杂质, 这种杂质不可避免地影响纳米悬浮液的纯度和性能。此外, 球磨过程是一个复杂的物理化学过程, 球磨的作用不仅可以使团聚体破碎, 而且通过球磨过程可能大大改变颗粒的物理化学性质。从图 1 很容易看出, 通过球磨分散后, 纳米炭黑悬浮液的体积有所减少。因此, 相比较

而言, 超声波分散法更适合用于纳米炭黑颗粒的分散。

2 2 超声时间对纳米炭黑悬浮液分散稳定性的影响

在超声波分散法中, 超声波振荡时间是分散效果的一个重要影响因素。本工作通过控制不同超声时间制备了质量分数为 0.05 % 的纳米炭黑悬浮液, 所用分散剂为质量分数为 0.2 % 的阿拉伯树胶。图 2、3 所示分别为纳米炭黑悬浮液静置一星期后的沉降情况和吸光度与超声时间的关系。从图 2 可以直观地看出, 随着超声时间的延长, 纳米炭黑悬浮液的浑浊度越大, 分层越不明显。说明超声时间越长, 纳米炭黑悬浮液的分散性能越好、悬浮越稳定。从图 3 可以看出, 随着超声时间的增加, 纳米炭黑悬浮液上层稀液的吸光度呈增大趋势, 与图 2 的沉降情况能很好的吻合。

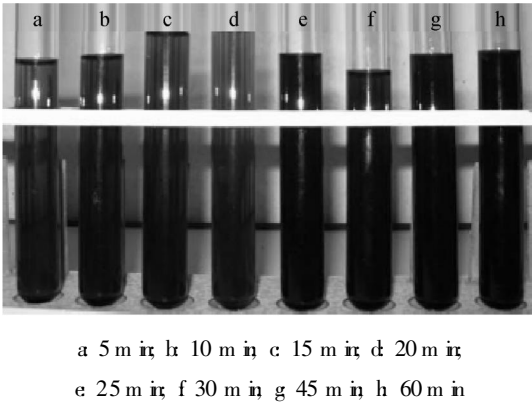


图 2 纳米炭黑悬浮液沉降情况与超声时间的关系

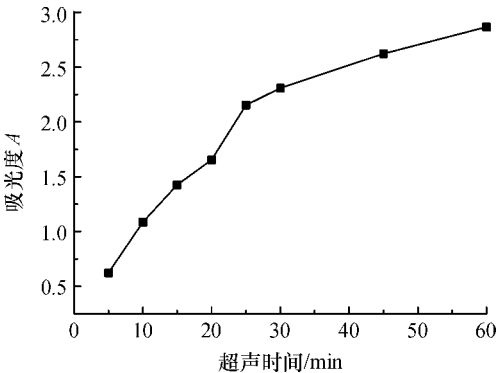


图 3 纳米炭黑悬浮液的吸光度与超声时间的关系曲线

在超声波作用下, 首先破碎的是具有较多缺陷和弱相互作用力的团聚体, 经过一段时间的超声波分散后, 大量有严重缺陷的团聚体已经消耗殆尽, 只有少数粒径较大的颗粒必须在超声波的瞬间冲击力达到分子间的作用力的阈值时, 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积累

效应,大量的能量消耗在难以分散的粒子上变成声热,使超声空穴效应的有效作用几率大大降低,团聚体的粒径分布在较长的时间内并不产生明显的变化,此时便达到了超声波分散的极限,也就是超声波分散的最佳分散时间。

虽然图 3 中纳米炭黑悬浮液的吸光度随超声时间的增加呈单调上升趋势,但并不能下结论说超声时间越长纳米炭黑悬浮液就越稳定,因为在超声波分散的过程中,还存在着超声介质温度的影响。超声时间过长将导致纳米炭黑悬浮液温度的升高,随着纳米炭黑悬浮液温度的升高,颗粒碰撞的几率也增大,因此将进一步引起悬浮液中纳米颗粒间的二次团聚。在本工作中之所以没有出现纳米炭黑悬浮液吸光度随超声时间的增加呈先增大后减小的趋势,是因为在超声波分散的同时,本工作在超声仪中一直通着循环自来水,将超声仪中的水温控制在一较低的温度范围内。

3 结论

1) 分散方式对纳米炭黑颗粒的分散性能有显著影响,其中磁力搅拌分散法的分散性能较差,而超声波和球磨分散则具有较好的分散效果。

2) 纳米颗粒的分散性能与输入分散体系的能量密度及其有效率密切相关。

3) 超声波分散受分散介质温度的影响,存在一

个最佳的分散时间。如果可以控制分散介质的温度在一个较低的温度范围,则可以通过较长时间的超声波振荡获得分散性能较好的纳米悬浮液。

参考文献:

- [1] Zielinski T, Kijenski J. Plasma carbon black-the new active additive for plastics[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2005 36(4): 467-471
- [2] Mostafa A, Abouel-Kasen A, Bayoum i M R, et al Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds[J]. Materials & Design, 2009, 30(5): 1561-1568
- [3] Li Zong-huan, Zhang Jun, Chen Shuang-jun. Effect of carbon blacks with various structures on electrical properties of filled ethylene-propylene-diene rubber[J]. Journal of Electrostatics 2009 67(1): 73-75
- [4] 许海燕, 方亮, 许楠, 等. 固相原位接枝炭黑的制备及其在涂料中的应用 [J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2007, 33(5): 662-665.
- [5] 黄鹏波, 张怀智, 曹宏安, 等. 包装用炭黑防静电涂料制备工艺研究 [J]. 包装工程, 2007, 28(11): 60-67.
- [6] 孙淑香. 炭黑接枝改性与新型喷印墨水的探索研究技术 [J]. 橡胶资源利用, 2008(4): 36-38
- [7] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [8] 李廷盛, 尹其光. 超声化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1995.

Influence of Dispersion Mode on Stability of Carbon-black Nano-suspensions

Mao Ling-bo¹, Zhang Ren-yuan¹, Ke Xiu-fang¹, Pang Jin-shan^{1, 2}

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China

2. Xinhui Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangmen 529100, China)

Abstract To select suitable dispersion equipment, magnetic stirring dispersion, ultrasonic dispersion and ballmilling dispersion were experimental researched with $w(\text{nan}\alpha\text{-carbon-black}) = 0.05\%$ in Ethylene Glycol aqueous solutions. Magnetic stirring and ultrasonic waves were dispersed at room temperature and dispersion time was 30 min. The rotational speed of ballmilling dispersion was 300 r/min, and ballmilling time was 4 h. Gum Arabic was used as dispersant and $w(\text{Gum Arabic})$ was 0.1%. The results show that the carbon-black nano-suspensions dispersed by magnetic stirring are laminated obviously after being stewed for one week while the carbon-black nano-suspensions dispersed by ultrasonic waves and ballmilling are steady. New physicochemical reactions are generated and new impurities are dragged-in by ballmilling dispersion, so ultrasonic dispersion is better for dispersing nano-carbon-black.

Key words nano-carbon-black; dispersion mode; magnetic stirring; ultrasonic; ballmilling