

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.025

纳米 ZnO 颗粒的高速剪切、超声法 与研磨法分散效果对比

杨文虎,潘永,刘响亮,马文涛
(西安热工研究院有限公司,西安 710054)

摘要: 通过粒径分析,对比了经过偶联剂处理的纳米 ZnO 颗粒的高速剪切、超声分散法与研磨分散法的分散效果。结果表明,高速剪切、超声分散法在纳米 ZnO 颗粒分散方面虽有作用,但不能完全均匀分散,而利用适当的工艺,研磨分散法能够把纳米 ZnO 颗粒均匀分散到溶液中,并且利用这种分散方法和特定的工艺制备出纳米 ZnO 颗粒分散良好的环氧纳米复合材料。

关键词: 纳米颗粒;分散;超声;高速剪切;研磨;粒径分析

中图分类号: TM215.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0125-05

Dispersion Effects Comparison of High Speed Shear Combined with Ultrasonic Method and Grinding Method for Nano ZnO Particles

Yang Wenhui, Pan Yong, Liu Xiangliang, Ma Wentao
(Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract : Through particle size analysis, the dispersion effects of the nano ZnO particles treated by the coupling agent with the high speed shear combined with the ultrasonic method and the grinding method were compared. The results show that the high speed shear combined with the ultrasonic method can not completely disperse nano ZnO particles although having limited effect in the dispersion. However, with a suitable process, the grinding method can disperse nano ZnO particles well to the solution. In addition, with this dispersion method and specific process, the nano ZnO particles well dispersed epoxy nanocomposites were produced.

Keywords : nanoparticles ; dispersion ; ultrasound ; high shear ; grinding ; particle size analysis

在纳米水平上复合的聚合物和无机材料,因为各自优势都得到了最充分的体现,可得到性能更优异的材料^[1]。因此聚合物纳米复合材料得到了越来越多的关注和研究^[2-3]。

在实际应用中,由于存在着无机纳米颗粒在聚合物中不易分散的问题,团聚的纳米颗粒不但不会增强聚合物的性能,反而会使其性能恶化,所以研究和解决聚合物中无机纳米颗粒的分散技术是一项非常重要的课题^[4-5]。

为了制备高性能、分散均匀的聚合物纳米复合材料,研究者采用了多种方法,例如插层复合法、原位聚合法等,但是适用面不广,而直接共混法可适用于各种形态的纳米颗粒,也是制造聚合物纳米复合材料最直接的方法^[5-7]。从品种和数量上说,目前无机纳米颗粒的生产规模都已达到了相当高的水平,直接共混法可以利用现有纳米颗粒生产的专业化,达到今后聚合物纳米复合材料生产的工业化。而纳

米颗粒的均匀分散是利用此法制备聚合物纳米复合材料的最大问题。由于纳米颗粒存在很大的界面自由能,易自发团聚,而无机纳米颗粒与聚合物基体之间的高界面能差不能利用常规的共混方法消除。因此需要通过必要的化学预分散和物理机械分散打开纳米颗粒团聚体,才可能将无机纳米颗粒均匀地分散到聚合物基体材料中并具有良好的亲和性^[8],制备出性能良好的聚合物纳米复合材料^[9-10]。

为了找到合适的分散方法,笔者通过实验对比了高速剪切、超声分散法与研磨分散法分散纳米 ZnO 颗粒的效果,并利用直接共混法制备了环氧树脂 (EP)/ 纳米 ZnO 复合材料,以观察纳米 ZnO 在 EP 中的实际分散状况。实验所用纳米 ZnO 是表面偶联剂处理过的纳米颗粒,一方面是为了更易物理

联系人: 杨文虎,高工,博士,研究方向为电气绝缘材料及其在发电机中的应用

收稿日期: 2015-06-15

分散,另一方面是考虑制备聚合物纳米复合材料时纳米颗粒与聚合物混合的相容性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 ZnO 粉末:平均粒径为 30 nm,经 KH560 硅烷偶联剂处理,上海超威纳米科技有限公司;

乙醇、丙酮:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

液态双酚 A 型 EP:WSR618,环氧值 0.48 ~ 0.54 mol/(100 g),蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂;

甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA):浙江嘉兴市东方化工厂;

苄基二甲胺(BDMA):江苏省盐城市城南有机化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速分散机:T25 型,最高转速为 24 000 r/min,德国 IKA 公司;

超声波发生器:BILON-650Y 型,最大功率为 650 W,上海比朗仪器有限公司;

研磨机:01-HDDM 型,批次处理量为 0.75 L,功率为 0.5 kW,青岛联瑞精密机械公司;

粒度分析仪:Malvern Zetasizer Nano Zs90 型,分析精度为 0.3 nm ~ 10 μm,英国马尔文仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6390A 型,日本电子株式会社。

1.3 高速剪切、超声分散法和研磨分散法对比

物理分散法包括机械力分散法和超声波分散

法两大类。机械分散法主要是利用外界的剪切力或撞击力等机械能使得纳米颗粒在介质中均匀分散。机械分散法有球磨分散法、胶体磨分散法、高速剪切法、研磨分散法等。本实验采用高速剪切、超声波分散法和研磨分散法分散纳米 ZnO 颗粒。

高速剪切法是通过机器分散刀头的定子和转子的紧密配合产生强大的剪切力,使得团聚在一起的纳米颗粒发生分裂、破碎并均匀分散于介质中。超声波分散法是一种强度很高的分散手段,是用适当频率和功率的超声波处理颗粒悬浮体,利用空化作用产生局部的高温高压以及巨大的冲击力和微射流来打开纳米颗粒的团聚^[1,11]。高速剪切法和超声波分散法是通常采用的纳米颗粒的分散方法。因高速剪切和超声分散的原理不同,为达到较好的分散效果,一般两者结合起来应用。

研磨分散法是利用剪切力、摩擦力或冲力将粉体由大颗粒研磨成小颗粒,最开始用于制造纳米材料,近年来逐渐应用于纳米颗粒的分散。为避免在研磨过程中发生粉体团聚,可加入适当助剂,即湿法研磨。其分散成功与否的关键有两点:一是如何选择适当助剂,以避免粉体再次凝聚;二是如何选择适当的研磨机控制研磨浆料温度,以降低或避免布朗运动影响^[12]。

1.4 样品制备与表征

(1) 高速剪切、超声分散法制备纳米 ZnO 颗粒分散溶液及其表征。

为了区分高速剪切分散法与超声分散法的效果,实验采用两个烧杯进行制样,两种样品分散的详细流程如图 1 所示。

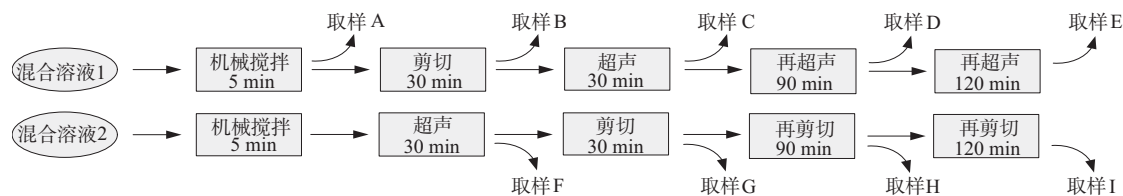


图 1 高速剪切、超声分散法实验流程图

先各加纳米 ZnO 粉末 5 g,乙醇约 200 mL,进行机械搅拌 5 min,使 ZnO 粉末在乙醇中混合均匀,取初始样品 A,然后分别进行高速剪切或超声。混合溶液 1 先高速剪切 30 min,然后超声 30 min,为实验超声时间延长后的效果,再超声 90 min 和 120 min。混合溶液 2 先超声 30 min,然后高速剪切 30 min,同样为实验剪切时间延长后的效果,再进行高速剪切处理 90 min 和 120 min。每一个阶

段结束后均取样(样品 B 到 I)进行粒度分析,以检验分散效果。其中超声设置为功率 600 W,频率 22 Hz,超声 5 s,间隔 5 s,如超声时间长,则每 0.5 h 停一次,等温度降到常温时再进行超声分散。高速剪切的速度为 5 000 r/min。

(2) 研磨分散法制备纳米 ZnO 颗粒分散溶液及其表征。

研磨分散法分散纳米颗粒选用的研磨介质越

小越好。选用的研磨介质是直径为 0.3 mm 的氧化锆球,转速为 3 500 r/min,加乙醇约 200 mL,纳米 ZnO 粉末 5 g,然后进行研磨,在研磨 1,1.5,2,3 h 时取样,分别记为样品 J, K, L, M,进行粒度分析,以检验分散效果。

(3) EP 纳米复合材料的制备及其表征。

制备 EP 纳米复合材料,观察纳米 ZnO 颗粒在 EP 中的实际分散状况。因为丙酮更容易在 EP 复合材料制备后期挥发完全,所以在实际制备 EP 纳米复合材料时,选择丙酮取代分散实验中的乙醇作为纳米 ZnO 颗粒的分散溶剂。

将一定量的纳米 ZnO 加入到适量丙酮中,制备纳米 ZnO 丙酮溶液,分别取纳米 ZnO 质量占 EP 纳米复合材料质量 1%,5% 的纳米 ZnO 丙酮溶液,加入到 EP 中,再放入温度为 70℃ 的水浴中,电动搅拌直到丙酮完全脱去。抽真空脱去 EP 中的气泡,再加入合适比例的固化剂与促进剂,搅拌均匀。将混合溶液倒入经脱模剂处理的模具中,再次抽真空并以 45℃ 保温 0.5 h,脱去其中的气泡。最后升温至 120℃ 后固化 8 h,待温度缓慢降至室温,取出样品。

对 EP 纳米复合材料样品的断面进行喷金处理,用 SEM 观察 EP 纳米复合材料中纳米 ZnO 颗粒的实际分散效果。

2 结果与讨论

2.1 高速剪切、超声法的分散效果分析

对混合溶液 1 各阶段所取样品的平均粒径和 100 nm 以下颗粒占比分别进行统计,结果见图 2 和图 3;同样对混合溶液 2 各阶段所取样品的平均粒径和 100 nm 以下颗粒占比分别进行统计,结果见图 4 和图 5。

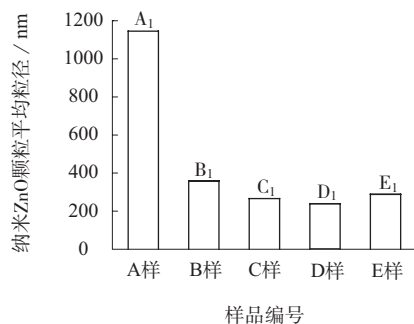


图2 高速剪切、超声法分散混合溶液1各阶段所取样品中纳米 ZnO 颗粒的平均粒径统计图

从图 2 和图 3 可以看出,混合溶液 1 经过高速剪切分散后,纳米 ZnO 颗粒的平均直径从 1 100 nm 以上下降到 360 nm 左右(图 2 中的 A₁ 到 B₁),但

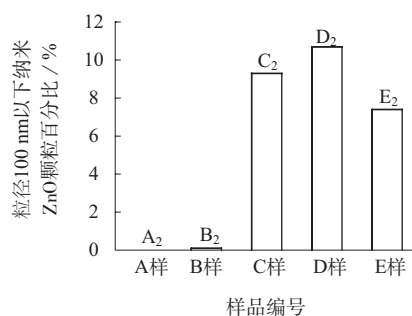


图3 高速剪切、超声法分散混合溶液1各阶段所取样品中粒径在 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒百分比统计图

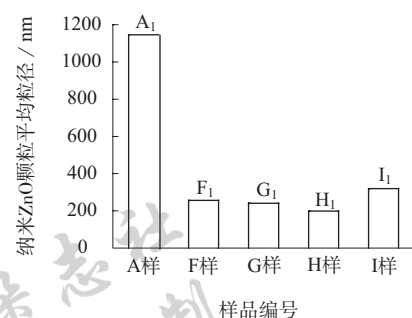


图4 高速剪切、超声法分散混合溶液2各阶段所取样品中纳米 ZnO 颗粒的平均粒径统计图

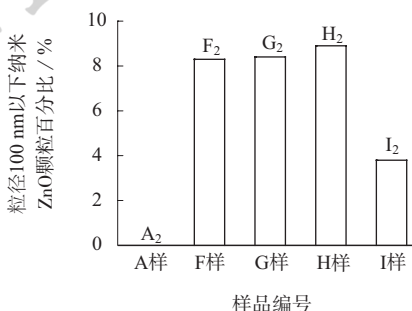


图5 高速剪切、超声法分散混合溶液2各阶段所取样品中粒径在 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒的百分比统计图

是粒径 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒的百分比却没有太大变化(图 3 中的 A₂ 到 B₂);超声 0.5 h 后纳米 ZnO 颗粒的平均直径下降不多(图 2 中的 B₁ 到 C₁),但是 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒的百分比从接近 0% 提高到约 10%(图 3 中的 B₂ 到 C₂);再继续超声,从图 2 的 C₁, D₁, E₁ 和图 3 的 C₂, D₂, E₂ 变化趋势看,纳米 ZnO 颗粒的平均粒径和 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒的百分比都变化不大,甚至时间过长出现了负效应。

从图 4 和图 5 可以看出,混合溶液 2 经过超声处理后,纳米 ZnO 颗粒的平均粒径也下降很快(图 4 中的 A₁ 到 F₁),粒径 100 nm 以下纳米 ZnO 颗粒的百分比从 0% 提高到约 8%(图 5 中的 A₂ 到 F₂);再继续剪切处理,纳米 ZnO 颗粒的平均粒径仅稍有

下降(图4中的 F_1 到 G_1),粒径100 nm以下纳米ZnO的颗粒也只是稍有增加(图5的 F_2 到 G_2);剪切处理时间超过2 h后,剪切分散的效果反而变差(图4中的 H_1 到 I_1 和图5中的 H_2 到 I_2)。

由以上分析可以看出,高速剪切对于团聚的纳米ZnO颗粒分散到微米级有很大的作用(见图2),但对于分散到纳米级别则几乎没有作用(见图5);而超声对于团聚的纳米颗粒分散到微米级也有很大作用(见图4),但对于分散到纳米级别只有有限的作用(见图3)。无论是超声还是高速剪切,分散纳米材料到一定程度后效果不再提高。

2.2 研磨法的分散效果分析

采用研磨法分散纳米ZnO颗粒,研磨时间对纳米ZnO颗粒平均粒径和粒径100 nm以下百分比的影响如图6所示。

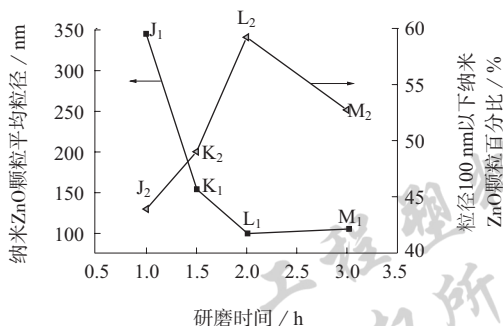


图6 研磨时间对纳米ZnO颗粒平均粒径和粒径100 nm以下百分比的影响

从图6可以看出,研磨法的分散效果比高速剪切、超声法的分散效果要好得多。研磨1 h后,虽然纳米ZnO颗粒的平均粒径在350 nm(图6中的 J_1 点),但粒径100 nm以下纳米ZnO颗粒的百分比却达到约43%(图6中的 J_2 点),明显好于高速剪切、超声法的分散效果;随着研磨时间的延长,分散效果越来越好,在研磨2 h时,纳米ZnO颗粒的粒径分析结果达到最好(图6中的 L_1 , L_2 点),纳米ZnO颗粒的平均粒径达到100 nm左右,粒径100 nm以下的纳米ZnO颗粒约占60%。研磨3 h时,粒径又有变大的趋势(图6中的 L_1 到 M_1 和 L_2 到 M_2),说明再继续延长研磨时间,反而会造成纳米ZnO颗粒的部分团聚。因此本实验研磨时间为2 h时的效果最佳。

2.3 纳米ZnO颗粒在EP纳米复合材料中的分散观察

纳米ZnO颗粒在EP纳米复合材料中的分散效果如图7所示。

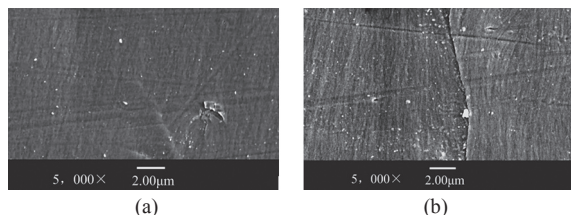


图7 EP纳米复合材料断面的SEM图

从图7可以看出,在两种纳米ZnO含量的EP纳米复合材料中,纳米颗粒在EP基体中分散均良好,以单个的纳米颗粒存在,基本无团聚。

3 结论

(1) 高速剪切、超声法分散纳米ZnO颗粒的效果是有限的,不能把团聚的纳米ZnO颗粒完全分散开,利用研磨法可将纳米ZnO颗粒在溶液中分散到纳米级。

(2) SEM测试的结果表明,纳米ZnO颗粒在制备的EP纳米复合材料中分散均匀,没有团聚,为聚合物中添加纳米颗粒、改善其性能提供了保证。

参考文献

- [1] 刘吉平,郝向阳. 聚合物基纳米改性材料[M]. 北京:科学出版社,2009.
Liu Jiping, Hao Xiangyang. Polymer based nano modified materials[M]. Beijing:Science Press,2009.
- [2] Nelson J K. Dielectric polymer nanocomposites[M]. USA:Springer, 2010.
- [3] Ajayan P M, Schadler L S, Braun P V. Nanocomposite science and technology[M]. USA:Wiley, 2006.
- [4] 刘圣环,孟平蕊,于立娟,等. 纳米有机聚合物材料研究的进展[J]. 上海塑料,2010(4):1-4.
Liu Shenghuan, Meng Pingrui, Yu Lijuan, et al. Progress in nano-organic polymer materials[J]. Shanghai Plastics, 2010(4):1-4.
- [5] 杜善义. 纳米复合材料研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版),2014,20(1):1-14.
Du Shanyi. Advances and prospects of nanocomposites[J]. J Shanghai University(Natural Science Edition), 2014, 20(1):1-14.
- [6] 徐国财. 纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
Xu Guocai. Nanocomposite materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2002.
- [7] 王萍萍,王芸,金良茂,等. 制备聚合物基无机纳米SiO₂复合材料的几种方法[J]. 化学通报,2014,77(4):324-327.
Wang Pingping, Wang Yun, Jin Liangmao, et al. Preparation methods of polymer based inorganic nano SiO₂ composite[J]. Chemistry, 2014, 77(4):324-327.
- [8] 吴大鸣,杨振洲,刘颖. 聚合物中无机微纳米阻燃剂分散技术的研究进展[J]. 塑料,2014,43(4):84-86.

- Wu Daming, Yang Zhenzhou, Liu Ying. Research progress of dispersion of inorganic micro-nano flame retardant in polymer[J]. Plastics, 2014, 43(4):84-86.
- [9] 黄庆红,孙强. 纳米复合材料研究回顾与展望(下)[J]. 新材料产业, 2014(8):51-55.
- Huang Qinghong, Sun Qiang. Review and prospect of nanocomposite materials[J]. Advanced Materials Industry, 2014(8):51-55.
- [10] 刘景富,陈海洪,夏正斌,等. 纳米颗粒的分散机理、方法及应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2010(2):36-40.
- Liu Jingfu, Chen Haihong, Xia Zhenbin, et al. Advance on the nano-particles dispersion mechanism, methods and application[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010(2):36-40.
- [11] 杨新伟. 试论纳米材料的分散及其应用[J]. 化学工程与装备, 2011(12):149-151.
- Yang Xinwei. On the dispersion of nano materials and its application[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2011(12):149-151.
- [12] 雷立猛. 纳米无机颜料之陶瓷喷墨超细纳米研磨技术交流[J]. 陶瓷, 2012(8):29-33.
- Lei Limeng. Nano powder of puhler nano grdingin tech communion[J]. Ceramics, 2012(8):29-33.

氯化法钛白粉生产改变我国依靠进口现状

钛白粉是目前世界公认的最好的白色颜料。氯化法钛白粉生产的关键核心技术长期受到国外封锁。

氯化钛白粉被广泛应用于涂料、塑料、油墨、纸张、陶瓷等领域。据云南冶金集团董事长、党委书记田永介绍,云南冶金集团控股企业——云南冶金新立钛业有限公司是我国唯一从原料到高钛渣、海绵钛、钛白粉的全产业链企业,已申请专利 156 项,授权专利 74 项,制定行业和地方标准 14 项。

其中,公司通过对国际先进技术的引进消化和集成创新,6 万 t/a 钛白粉项目成功产出全流程氯化法产品,一举打破国外巨头近半个世纪的技术封锁。

该产品质量已基本与国际知名品牌相当,实现了高性能氯化法钛白粉生产的大型化、清洁化和高效量产,改变了我国多年来高端钛白粉只能依靠进口的现状。

云南冶金集团通过科技创新,突破了氯化法钛白粉产业化生产系列核心技术,建成了具有国内领先、世界一流水平的氯化法钛白粉生产线。(工程塑料网)

国际油价影响塑料市场,高分子材料企业需转型

2014 年,油价的暴跌让人始料未及。进入 2015 年,国际油价并没有止住下跌的脚步,国际油价暴跌,已经成为一张推倒的多米诺骨牌,深刻影响着塑料市场和塑料生产企业的生产经营。

1~6 月份,规模以上工业企业利润总额同比下降 0.7%,降幅比 1~5 月份收窄 0.1%,其中 6 月份当月利润总额同比略降 0.3%,5 月份为增长 0.6%。橡胶和塑料制品业规模以上企业实现主营业务收入 14 553.2 亿元,同比增长 5.3%,利润总额 829.4 亿元,同比增长 5.1%。

虽然中国的塑料用量已占到世界首位,但在人均消费上仅为发达国家的七分之一,中等发达国家的四分之一,这说明我国塑料行业今后还有非常大的市场发展空间。

2015 年世界经济仍处于阶段性筑底、蓄势上升的整固阶段。对于塑料企业来说,行业经济换挡期往往伴随着阵痛,尤其在进入新常态的初期,增长失速、利润滑坡伴随着迷惘和无所适从,将严峻考验着众多企业的经营发展。

2015 年对于高分子材料企业,转型升级依然迫在眉睫且任重道远,而降本增效、开源节流是最现实的。降本和节流在于梳理业务流程,削减压缩非合理成本支出,尤其是财

务费用支出;也在于优化企业管理,堵住跑冒滴漏,止住出血点。增效和开源在于努力扩大产品应用、开拓市场渠道,尤其应注重拓展广阔的国际新市场;更在于加快科技创新,生产出更多差异化、高利润的高精尖产品,开辟出新的市场。

伴随着市场震荡趋势的稳定,塑料行业必将会呈现出稳定提升的新景象。相信随着塑料和相关行业的共同努力,在政府相关部门的大力协助下,塑料产业一定会实现更大的增长。(工程塑料网)

台塑石化考虑在美新建聚烯烃装置

台塑石化正在审核一个计划,考虑在美国路易斯安那州新建一个聚乙烯(PE)及相关产品生产厂,可为当地创造 9 000 多个工作岗位。

台塑高层在 9 月 3 日召开新闻发布会,称该联合项目投资金额将达 94 亿美元,将坐落于路易斯安那州圣詹姆斯教区。项目分为两期,将包括 PE、乙烯、乙二醇、聚丙烯(PP)和相关产品的生产。目前公司正在研究可行性方案。

如果台塑继续推进这个项目,将会收到 1 200 万美元基于绩效的政府补助,并通过该州的质量工作和工业免税项目获得免税资格。台塑也将与当地劳动力发展项目 LED Fast Start 进行合作。

因为新发现的天然气供应源,一些石化产品制造商——包括陶氏、埃克森美孚化工和雪弗龙菲利普斯——都已经宣布在墨西哥湾岸区扩建 PE 装置。大部分项目计划在 2017 年上线。(工程塑料网)

帝人开始在泰国生产新型芳纶纤维

日本帝人公司旗下全资子公司帝人(泰国)公司近日表示,公司已经开始在泰国大城府邦巴茵工业园区生产新型间位芳纶纤维“Teijinconex neo”,这是一种新型的具有高耐热和后染色性能的芳纶纤维。帝人公司是首家在东盟地区生产高功能高性能纤维的公司。

帝人公司投资约 45 亿日元(3 630 万美元)建设这家设计产能为 2 200 t/a 的工厂,当前已经开始运营。Teijinconex neo 拥有卓越的耐热和染色性能,可以为防护服的设计和制造提供多样化的解决方案。当前亚洲和全球其它地区对于耐热阻燃材料的需求正在日益增长,帝人计划在全球防护服市场取得领导地位,到 2020 年实现销售收入 200 亿日元。(工程塑料网)