

超细粉体填料之间的相互作用^{*}

何光建 瞿金平 任鸿烈

(华南理工大学加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 综述了对于超细粉体团聚有重要影响的范德华力、库仑力和空间阻力的研究进展。对引起范德华力变化的颗粒变形、气体吸附和表面粗糙等因素进行了详细的分析, 这些因素都有可能致理论分析结果的巨大差异, 在实际应用中应仔细区分主次因素。

关键词 超细粉体 团聚 相互作用力

粉体填料在复合材料领域具有广泛的应用, 它们作为低成本材料加入高分子材料中起增量作用以降低成本, 或作为增强剂以提高高分子材料的强度、刚性、表面硬度、热变形温度等物理力学性能, 或者作为添加剂赋予高分子材料新的功能, 甚至能在一定条件下达到刚性粒子增韧的目的。近年来, 粉体填料应用趋于向超细化方向发展, 而超细粉体填料应用于高分子材料中, 超细粒子的分散是一个必须要首先解决的问题。由于颗粒尺寸小、比表面积大, 超细填料很容易团聚在一起^[1,2], 用常规的分散手段难以将其完全分散, 也就不能完全发挥它的特殊优点^[3]。

超细粉体之间的作用力对于颗粒团聚有着非常重要的影响, 深入研究颗粒间的作用力对于深刻理解颗粒的团聚和解决颗粒的团聚都有非常重要的理论和实践意义。笔者综述了超细粉体间相互作用力的研究进展。

1 范德华力作用能

颗粒的能量主要包括重力势能、浮力势能、范德华力作用能、库仑力作用能、空间位阻作用能等。一般而言, 由于超细颗粒的体积非常小, 因此颗粒的重力作用能和浮力作用能都很小, 在计算处理时常常可以忽略不计。

范德华力是宏观物体间相互作用时最重要的一种力, 也是引起颗粒间团聚的非常重要的一种力, 它总是存在^[4]。颗粒间的范德华力来源于分子之间的相互作用, 这种作用力存在于一切分子和原子之间。除了尺寸很小的强极性分子以外, 大多数分子间均以色散力为主。相同分子或原子间的色散作用能可表述为:

$$E_s = - \frac{3a_0^2 I}{16\pi\epsilon_0^2 \gamma} \quad (1)$$

式中: E_s ——色散作用能;

a_0 ——原子极化率;

ϵ_0 ——真空介电常数, 8.854×10^{-12} F/m;

γ ——分子间距离;

I ——电离能, eV。

原子或分子的范德华力作用与原子或分子间距离的六次方成反比, 因此这是一种短程相互作用力, 其有效范围小于 2 nm。但由于粉末颗粒是由大量的原子聚集构成, 因此其作用比上式给出的大得多, 且颗粒间的范德华力是一种长

程力, 作用范围可以达到 100 nm。Hamaker 假设这种作用符合加和作用规律, 并据此推出了含有 n 个原子的两个不同形状的固体粉末间的相互作用能表达式^[5]。

对于两个半径为 a 的同等大小的球形颗粒, 假设颗粒表面间的距离为 H , 范德华力作用能 E_s 为:

$$E_s = - Aa/12H \quad (2)$$

对于两个半径分别为 a_1 和 a_2 的球形颗粒, 则:

$$E_s = - \frac{A}{6H} \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \quad (3)$$

在(2)、(3)式中的 Hamaker 常数 A , 它是由物质的特性参数决定的, 其表达式为:

$$A = \pi^2 C \rho^2 = \pi^2 \rho^2 \frac{3a_0^2 h_0 \gamma}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (4)$$

式中: C ——色散作用能系数;

ρ ——密度, kg/cm³;

h_0 ——普朗克常数, 6.626×10^{-34} J·s。

Hamaker 常数是计算宏观物体间相互作用的范德华力的一个重要参数, 测定颗粒间的 Hamaker 常数是获得范德华力的一种重要手段, 科研工作者们在此方面作了大量研究^[6]。

Hamaker 理论是对两个宏观物体中所有分子和原子间力积分所得到的结果, 其前提假设了所有的分子和原子都是不受约束的。Krupp 反对这种计算方法^[7], 他认为分子或原子在从气态转化为固态的时候将不再是自由状态, 按照上述计算公式所得的结果是不正确的。但是, 在考虑到粒子的表面变形、粒子的表面粗糙度及气体或杂质在粒子表面的吸附等作用影响的时候, 由于理论计算上的复杂性, 目前就只能通过 Hamaker 理论来进行理论上的分析计算。

2 气体吸附对范德华力的影响^[8,9]

当颗粒在气体环境中时, 颗粒会吸附气体分子形成吸附层。吸附气体后的颗粒间的相互作用能会增大。按照 Hamaker 理论, 两个颗粒间总的相互作用能为:

* 国家自然科学基金资助项目(20074010); 广东省自然科学基金资助项目(20003013)

$$U_{ss+gs}^0 = \int_{V_1 V_2} q_1 n_2 U_{ss} dV_1 dV_2 + \int_{S_1 V_2} q_1 n_2 U_{gs} dS_1 dV_2 + \int_{S_2 V_1} q_2 n_1 U_{gs} dS_2 dV_1 \quad (5)$$

式中: U_{ss+gs}^0 ——两颗粒间总的相互作用能;
 n_1 、 n_2 ——两种颗粒所含有的分子数;
 q_1 、 q_2 ——两个颗粒表面吸附的气体分子数;
 S_1 、 S_2 ——两个颗粒的表面积;
 V_1 、 V_2 ——两个颗粒的体积;
 U_{ss} 、 U_{gs} ——分别为两个颗粒间和颗粒与吸附气体间的
作用能。

(5) 式中第一个积分为无气体吸附时的相互作用能,第二和第三个积分为吸附气体后增加的相互作用能。经积分后,可以得到:

$$U_{ss+gs} = -\frac{AD}{12z_0} - \frac{BD}{12z_0^2} \quad (6)$$

式中: A ——Hamaker 常数;
 B ——范德华力的吸附常数;
 D ——两个球形颗粒直径 (d_1 、 d_2) 的调和平均值, $D = \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}$;
 z_0 ——颗粒间距离。

一般假定接触颗粒间的距离为 $0.4 \text{ nm}^{[7]}$ 。如果两个球形颗粒发生接触是在气体吸附之前,则颗粒间的距离就不会因吸附而发生变化;如果气体吸附之后两个球形颗粒再发生接触,颗粒间的距离就会增加。另一方面,Hamaker 常数会随着颗粒间距离的减小而降低,因此颗粒间的范德华力波动趋势非常小,不会受到颗粒间距的影响,颗粒间的范德华力为:

$$F_a = \frac{U_{ss+gs}^0}{z_0} = \frac{AD}{12z_0^2} + \frac{BD}{6z_0^3} \quad (7)$$

3 颗粒变形的影响^[9, 10]

当两个颗粒互相作用而发生接触时,由于颗粒不完全是刚性的,因此会发生一定的变形。这种变形会影响到颗粒间的相互作用能,在计算时要加以考虑。处理颗粒变形对颗粒间作用能的影响经常采用两个模型,一个是由 Johnson 等提出的 JKR 模型^[11];另一个是由 Derjaguin 等提出的 DMT 模型^[12]。JKP 模型假设颗粒间的变形是完全弹性的,并且弹性能由形成接触区的弹性储能、荷载所具有的机械能及表面能三部分组成。这种假设意味着接触区没有长程力作用,据此计算的接触变形区的半径 a 为:

$$a^3 = \frac{R}{K} \{ P + 3w_A \pi R + [6w_A \pi R P + (3w_A \pi R)^2]^{1/2} \} \quad (8)$$

式中: a ——接触变形区半径;
 R ——颗粒半径;
 w_A ——热力学粘附功;
 P ——外加载荷。

K 由下式决定:

$$K = \frac{4}{3 \pi (k_s + k_p)}$$
$$k_{s(p)} = \frac{1 - \nu_{s(p)}}{\pi E_{s(p)}}$$

式中: ——拉伸弹性模量;
 ν_s ——泊松比;
 s 、 p ——分别表示两个相互作用的物体。

DMT 模型则假设接触变形区具有电磁波的性质,从而计算所得的结果一半在接触变形区内部,另一半则不在变形区内。

这两种模型一般只能对小变形并且是完全弹性变形才适用。因此近来采用 Hamaker 理论处理颗粒的变形,通过计算两个接触颗粒的分子间表面自由能来求得粘附力。这种方法的优点是不受颗粒变形的影响^[8]。当两个球形颗粒接触时,它们的接触面会发生变形,图 1 为两个球形颗粒相互接触时的变形示意图。

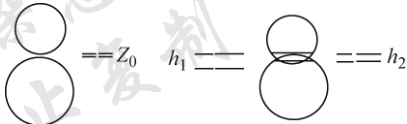


图 1 两个球形颗粒相互接触示意图

如果同时也考虑气体吸附的影响,其相互作用能同样也可以用以下的积分形式来表示:

$$U_{ss+gs} = \int_{V_1 V_2} q_1 n_2 U_{ss} dV_1 dV_2 + \int_{S_1 V_2} q_1 n_2 U_{gs} dS_1 dV_2 + \int_{S_2 V_1} q_2 n_1 U_{gs} dS_2 dV_1 \quad (9)$$

经过积分运算后,可得到:

$$U_{ss+gs} = -\frac{AD}{12z_0} (1 + \frac{a^2}{2Dz_0}) - \frac{BD}{12z_0^2} (1 + \frac{a^2}{2D}) = -\frac{AD}{12z_0} (1 + \frac{s}{2 \pi D z_0}) - \frac{BD}{12z_0^2} (1 + \frac{s}{2 \pi D^2}) \quad (10)$$

式中, a 和 s 分别代表变形区域的半径和面积。

由变形引起的范德华力为:

$$F_{vdw} = \frac{U_{ss+gs}}{z_0} = \frac{AD}{12z_0^2} [1 + \frac{s}{\pi D z_0} + \frac{2B}{A z_0} (1 + \frac{s}{2 \pi D^2})] \quad (11)$$

由式 (11) 可以看到,由于颗粒变形的影响,颗粒间的范德华力增加了。

对于颗粒变形来讲,有弹性变形和塑性变形之分,因此在问题处理上要分开考虑。对于完全弹性变形,假设变形力为 F ,发生变形的面积 s 为:

$$s = 1.63 (\frac{FD}{K})^{2/3}$$

其中 K 由下式决定:

$$\frac{1}{K} = \frac{1 - \nu^2}{E_1} + \frac{1 - \nu^2}{E_2}$$

式中 E_1 和 E_2 分别为两个颗粒的拉伸弹性模量, ν_1 和 ν_2 为二者相应的泊松比。

在变形区面积上的平均压力为:

$$P_m = \frac{F}{s} = \frac{F^{1/3}}{1.63(D/K)^{2/3}}$$

当 P_m 逐渐增大,到达某一特定值时,弹性变形就开始变为塑性变形,此时 $P_m = 1.1Y$ 。其中 Y 为软颗粒的屈服应力,此时 $F_{ep} = 23.2Y^3 R^2 / K^2$ 。如果此时 P_m 的值再进一步增大,变形就会发展到完全塑性变形,此时 $P_m = 3Y$ 。当颗粒既有塑性变形又有弹性变形时,即 $1.1Y < P_m < 3Y$ 时:

$$P_m = \frac{F}{s} = 1.1Y + 0.58Y \ln \frac{E(s/\pi)^{1/2}}{1.15YD} \quad (12)$$

式中 s 为变形区域的实际面积。由(12)式所决定的变形区域的面积才是颗粒接触的真实面积。

4 表面粗糙度的影响

以上的计算公式都没有考虑颗粒的表面粗糙度这一影响因素,均假设颗粒表面为完全光滑平整,而实际上无论用什么方法制备的颗粒,其表面也不是完全光滑的,因此必须要考虑表面粗糙度对颗粒间作用力和作用能的影响^[13]。

图2为颗粒表面粗糙点示意图。由图2可以看出,两个球形颗粒间有一个粗糙点,则颗粒间的距离就增加了粗糙点的高度,即为: $Z_0 + R'$ 。如果仅考虑这一因素,计算出的范德华力为:

$$F^{0'} = \frac{AD}{12(z_0 + R')^2} = \frac{F^0}{(1 + R'/z_0)^2} \quad (13)$$

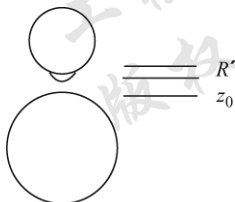


图2 颗粒表面粗糙点示意图

以 $F^{0'}/F^0$ 对 R' 作图,见图3。由图3可见,当粗糙点的直径大于 1 nm 后,两个颗粒间的范德华力值就已经下降了很多。

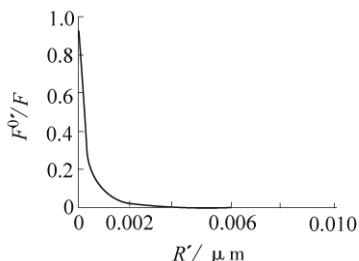


图3 表面粗糙点对颗粒间范德华力的影响

但是,这样的计算忽略了粗糙点与另一颗粒的相互作用,因此计算结果是不准确的。真实的相互作用力为:

$$F^0 = \frac{AD}{12(z_0 + R')^2} + \frac{AD'}{12z_0^2} \quad (14)$$

据此计算的结果,当粗糙点的直径小于 0.01 μm 时,颗粒的表面就可以视为光滑的,而当粗糙点的直径大于 0.1 μm 时,粗糙点和另一个颗粒的作用力就占了主导地位。

在实际应用中,真正的接触不仅仅决定于上述的结果,同时要考虑到粗糙点的分布和半径及粗糙点在变形过程中所做的功。

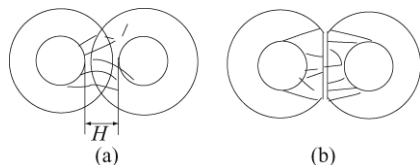
5 静电力作用能^[14,15]

材料在超细加工过程中,由于冲击、摩擦及粒径的减小,在新生的超细颗粒的表面积累了大量的正电荷或负电荷。新生颗粒的形状各异,极不规则,新生颗粒的表面电荷极易集中在颗粒的拐角及凸起处。这些带电颗粒为了趋于稳定,它们互相吸引,尖角处互相接触连接,使颗粒产生团聚。此过程的主要作用力是静电库仑力。

Burnham 等的研究结果认为,小颗粒表面间的静电力甚至会超过范德华力,即使颗粒整体不显电性,它们所具有的“补丁”电荷也会在纳米范围内起到重要作用^[16]。

6 空间位阻效应

颗粒经过表面处理,吸附有其它有机高分子,在颗粒表面形成牢固的吸附层时,颗粒间的作用力还要计算空间位阻效应。当颗粒运动时,这些吸附物将随着颗粒一起运动。当颗粒接近时,这种特殊的吸附层之间产生相互作用。相互作用有两种:一种是吸附层的相互穿插,在两吸附层接触的区域形成凸透镜状的穿插带,见图4a;第二种相互作用是吸附层间不发生相互穿插,吸附层间相互排挤并压缩,形成压缩带,见图4b。



a—吸附层相互穿插; b—吸附层相互压缩

图4 吸附层相互作用的两种模式

实际上,当穿插作用和压缩作用相伴发生且难以截然分开时,可近似地认为表面有吸附层的颗粒间的位阻效应是穿插作用与压缩作用的总和。通常情况下,在数值上穿插作用远比压缩作用重要得多。

上述是两种极端的情形,事实上颗粒在运动中相互接近时,穿插作用和压缩作用都存在。有关两个固体颗粒吸附高分子形成表面吸附层及吸附层间相互作用的理论分析,很难从基本模型出发获得定量预测关系,这主要是有两个基本问题没有解决:一个是有关吸附高分子在界面的构象描述问题,另一个是两个颗粒发生吸附层相互作用的热力学基本参数的确定。解决好这两个问题对于分析超细颗粒在聚合物熔体中的拖曳流动和分散过程具有尤其重要的意义。

7 结语

近年来,随着超细粉体填料应用范围的扩大,对超细粉体团聚和分散问题的研究也逐渐引起了人们的重视,但是对于超细粉体团聚和分散理论的研究至今仍然处于探索阶段,所得的研究结果还难以完全解决实际中碰到的问题。在实际应用中处理超细粉体团聚和分散的问题时,应具体分析粉

体间相互作用的各种引力和斥力, 以及这些相互作用中那些占主导地位, 这样才有助于选用合适的分散设备、采用合适的表面处理方式来解决超细粉体的团聚和分散问题。

参考文献

1 Kevin K, et al. Power Technology, 2001, 121: 223

2 高艳阳, 等. 华北工学院学报, 1996(2): 124

3 Lee B I, et al. Colloid and surfaces, 1991, 56: 25

4 梁叔全, 等. 粉末注射成形流变学. 长沙: 中南大学出版社, 2000. 12

5 Hamaker H C. Physica, 1937, 4: 1 058

6 Roger H. J Am Ceram Soc, 2000, 83(9): 2 117

7 Krupp H. Adv Colloid Interface Sci, 1967(1): 111

8 Cottaar E J E, et al. J Colloid Interface Sci, 1986, 109: 249

9 Xie H Y. Powder Technology, 1997, 94: 99

10 Rimai D S, et al. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 165: 3

11 Johnson K L, et al. Proc R Soc London A, 1971, 324: 301

12 Derjaguin B V, et al. Colloid Interface Sci, 1975, 53: 314

13 Adam J, et al. J Colloid Interface Sci, 2000, 223: 133

14 Burnham N A, et al. Physical Review Letters, 1992, 69: 144

15 Sounilhac S, et al. Applied Surface Science, 1999, 140: 411

16 Burnham N A, et al. Nanotechnology, 1993(4): 64

INTERACTION OF THE ULTRA-FINE POWDER FILLERS

He Guangjian, Qu Jinping, Ren Honglie

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, SCUT, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The development of the research of the Van der Waals force, the Coulomb force and the space resistance, which have an important influence on the agglomeration of the ultra-fine powders, is reviewed. The effects of the powder deformation, gas adsorption and surface roughness on the Van der Waals force are analyzed in detail. All these factors may lead to a great difference in the theoretical analysis result and the primary and secondary factors should be carefully differentiated in the practical application.

KEYWORDS ultra-fine powder, agglomeration, interaction

北京实达丰商贸有限公司

中国塑料加工工业协会会员单位

中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会会员单位

中国塑料工程学会塑料改性专业委员会会员单位、中国色母粒专业委员会会员单位

本公司专业从事各种塑料助剂产品的经营,代理或经销多家世界著名化工公司的塑料助剂产品。本公司一贯坚持以“诚信、务实、效率、发展”为根本宗旨,以“真诚为客户服务”为基本原则,在长期的经营中始终坚持与客户保持技术交流,在客户中形成了坚实的合作基础和良好的商业信誉。我们真诚期待着以优质的产品和服务早日与您取得合作。我公司可为您提供以下产品:

油 酸 酐 胺 硬 脂 酐 胺 沙 索 蜡

芥 酸 酐 胺 乙撑双硬脂酰胺——EBS

聚丙烯增刚增韧剂

本品可极大地提高聚丙烯的刚性、尺寸稳定性、结晶温度、耐热性能,巩固及增强耐冲击性。广泛应用于饮料容器、啤酒牛奶包装箱、可乐及矿泉水瓶盖、家庭用品、玩具、洗衣机内桶、汽车保险杠、电烤炉及食品加工器具等。

聚丙烯成核透明剂 MILLAD3988

MILLAD 3988 极大地降低聚丙烯的雾度,提高透明度,提高强度和改善结晶性能。广泛应用于各种透明塑料制品,如饮料杯、食品容器、医疗器械、微波炉、电烤箱、电子产品,及其他需要改善透明度的塑料制品。本品无毒无味,可安全用于食品工业。

地址: 北京市朝阳区北四环中路 6 号深蓝华亭 A 座 18A 电话: 010 - 82840787 传真: 010 - 82840790

联系人: 李 明 手机: 013701294026 邮编: 100029 Http: // www. goodplastic. com E-mail: lm823@sohu. com