

表面活性剂组合使用对纳米金刚石 在水介质中分散行为的影响

许向阳, 王柏春, 朱永伟, 沈湘黔, 谢圣中

(长沙矿冶研究院 研究开发中心, 湖南 长沙 410012)

摘 要: 探讨了纳米金刚石在水介质中稳定分散的问题, 利用粒度检测、光电子能谱、表面电性分析和红外光谱分析等手段, 对表面活性剂的组合使用在纳米金刚石表面改性中的作用机理进行了讨论。研究发现, 加入单一的表面活性剂往往不能使纳米金刚石在介质中稳定分散, 而组合使用离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂, 可以对纳米金刚石进行表面化学修饰改性, 从而得到稳定分散的体系。

关键词: 纳米金刚石; 分散; 表面活性剂; 组合使用; 表面改性

Influence of Combined Use of Surfactants on Nanodiamond Dispersion Behaviour in Aqueous Medium

XU Xiangyang, WANG Bai2chun, ZHU Yong2wei, SHEN Xiang2qian, XIE Sheng2zhong

(Research and Development Center, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: The stable dispersion of nanodiamond in aqueous medium is investigated. The action mechanism of combined use of surfactants on modification of nanodiamond surface is also analysed using such analysis methods as size measurement, X-ray photoelectron energy spectrometry, surface potential measurement and infrared spectrometry. It is found that stable dispersion of nanodiamond in aqueous medium can not be achieved by separate use of surfactants, and combined use of ionic and non-ionic surfactants can lead to surface chemical modification of nanodiamond, establishing a stable dispersion system.

Key words: nanodiamond; dispersion; surfactant; combined use; surface modification

纳米粒子比表面大,比表面能高,处于热力学不稳定状态,容易发生团聚,从而丧失其作为纳米粒子的一些良好物性^[1-2]。纳米金刚石虽然一次粒径较细,但是在制备和后处理中,硬团聚和软团聚的存在使得纳米金刚石粒度明显变粗,应用受到制约,因此有必要对纳米金刚石在介质中的分散进行研究。近年来,国内外研究人员对纳米金刚石在不同介质中的分散进行了探索。Chiganova^[3]用饱和 AlCl₃ 水溶液加热处理纳米金刚石,制得的悬浮液中纳米金刚石的 2 次粒度为几百个纳米范围。JSC Diamond Center^[4]的研究人员在水溶液中超声分散纳米金刚石,所得悬浮液中团聚体的平均粒径在 300 nm 左右。该中心还研究了纳米金刚石在非水体系中的分散^[5],采用聚异戊二烯改性纳米金刚石表面,制得了可稳定 10 d 左右的悬浮液。陈鹏万等人^[6]曾尝试采用水 + Na₃PO₄、乙醇、明胶水溶液 + Na₂CO₃ 等 3 种介质分散纳米金刚石。

很多领域进行固-液界面处理时都应用到表面活性剂。当颗粒在水介质中分散时,不同的表面活性剂在固液界面上的吸附机理不同,对颗粒表面修饰起到不同的作用,导致颗粒在水介质中分散性各异。纳米粉体在介质中的分散是一个复杂的物理化学过程,往体系中添加单一的表面活性剂,往往不能使粒子稳定分散,因此有必要进行表面活性剂组合使用的研究。离子型表面活性剂可以在颗粒表面发生特性吸附,主要通过改变颗粒表面的荷电状态来进行表面改性。而非离子型表面活性剂具有稳定性高、不易受无机电解质和体系的影响、与其他类型表面活性剂相容性好等特点,它主要是通过物理吸附作用于颗粒表面,通过含氧基团来改善颗粒亲水性,其溶剂化链在介质中充分伸展产生空间位阻^[7-9]。在超细和纳米粉体的分散实践中,常常采用表面活性剂组合使用对颗粒进行表面改性。南京理工大学超细粉体研究所采用非离子型表

面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)为基础处理剂,将OP与阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠组合使用来改善超细黑素今在水介质中的分散性,研究结果表明,单独使用OP未能形成较高的电势,而复合表面处理剂则可以使电势绝对值和空间位阻均明显增大,分散稳定性变好^[10]。郑水林等在进行纳米碳酸钙和碳酸锌粉体的表面改性研究时,采用硬脂酸和偶联剂进行组合,可以明显提高这些纳米粉体在水介质中的分散稳定性^[11]。

1 试验样品

1.1 纳米金刚石原料

纳米金刚石样品为爆轰法合成并经过提纯处理,样品中纳米金刚石的含量约为95%。

1.2 原料粒度

利用X射线小角度散射(SAXS)对纳米金刚石样品的一次粒径进行检测(图1),其一次粒径平均值为12 nm,中位径为8.5 nm,粒子粒径分布在1~60 nm之间,其中<18 nm占88.3%。这说明利用爆轰法合成的纳米金刚石一次粒径较小,如能稳定分散,这种纳米材料拥有很好的应用前景。

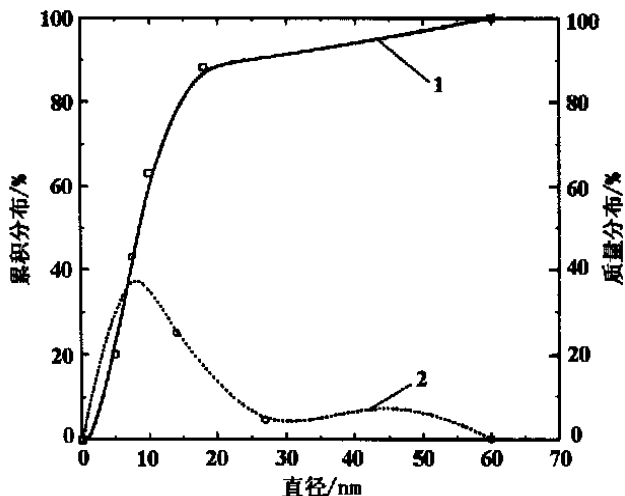


图1 纳米金刚石原料的一次粒径
1——累积分布; 2——质量分布

利用Zetasizer3000HS对水介质中的纳米金刚石粒度进行检测(图2),在水介质中,纳米金刚石粒子团聚严重,在很短的时间内即发生明显沉降。绝大部分(89.3%)粒子在2359.1 nm附近,只有不到6%的粒子粒径在100 nm以下。

1.3 样品表面分析

利用X射线光电子能谱(XPS)对纳米金刚石原料的元素构成进行了分析。从XPS全扫描(图3(a))可以看出,纳米金刚石表面的主要元素为C、O、N,其中C

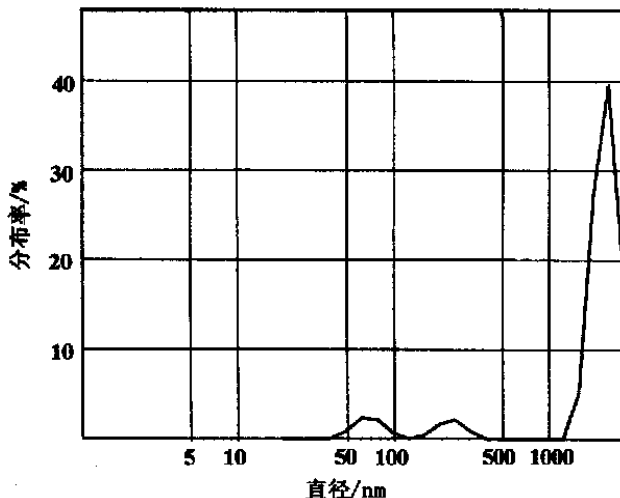
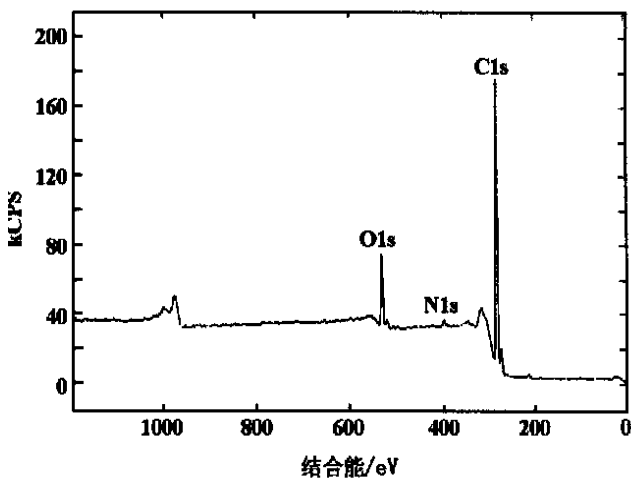
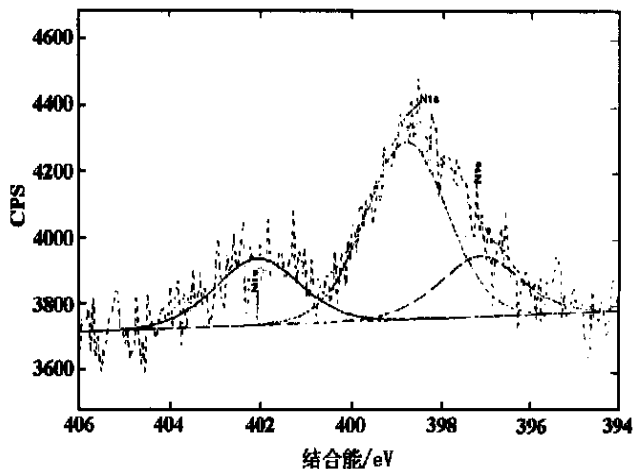


图2 纳米金刚石原料在水介质中的粒度分布



(a) 纳米金刚石原料XPS分析(全扫描图)



(b) 纳米金刚石原料XPS分析(N1s扫描图)

图3 纳米金刚石原料XPS分析

元素占90.65%,O为8.09%,N为1.14%,此外还有S、Cl等。从N1s扫描(图3(b))可以得知,纳米金刚石表面的N处于多种化学环境中,其中以结合能为398.81 eV处的能峰最强,说明其主要化学状态是胺基团形式。

2 试验及结果

本研究对纳米金刚石在水介质中的稳定分散工艺及其机理进行了探索。采用化学2机械方法对纳米金刚石进行表面改性,在机械力作用的同时,加入无机电解质、表面活性剂等对分散介质和纳米金刚石表面性质进行调整,通过表面活性剂的组合使用,来调整粒子表面电位和亲水层,增大粒子的电垒和空间位阻。

试验考察了单独加入离子型表面活性剂、单独加入非离子型表面活性剂以及将离子型和非离子型表面活性剂组合使用时,纳米金刚石在水介质体系中的分散情况和稳定性。选取阴离子型表面活性剂 RDC - 25S 和几种非离子型表面活性剂 RGN - 10、RGN - 40、RGN - 80,考察它们组合使用的效果。表面活性剂组合使用以及单独加入时,体系中纳米金刚石的平均粒径稳定性随时间变化的关系如图 4 所示。仅加入非离子型表面活性剂,体系仍然很不稳定,放置较短的时间,粒子粒度即明显变粗。同样地,单独加入阴离子型表面活性剂 RDC - 25S,体系分散稳定性也不如与非离子型表面活性剂组合使用时好。

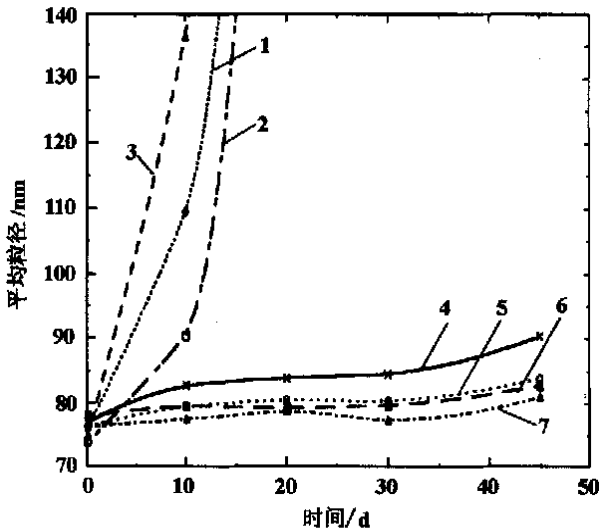


图 4 表面活性剂组合使用对体系分散稳定性的影响

1—RGN - 10; 2—RGN - 40; 3—RGN - 80; 4—RDC - 25S;
5—RDC - 25S 与 RGN - 10 组合; 6—RDC - 25S 与 RGN - 40 组合;
7—RDC - 25S 与 RGN - 80 组合

RDC - 25S 这种含有羧基极性基的表面活性剂和非离子型高分子表面活性剂 RGN - 10 组合,对纳米金刚石进行表面改性,所得水介质分散体系静置 45 d 后的粒度检测结果如图 5 所示。从粒度分布可以看出,经过长时间的放置,体系仍然可以保持良好的分散状态。体系中纳米金刚石粒度均在 100 nm 以下,其中 - 25.7 nm 颗粒占 83.5 %。

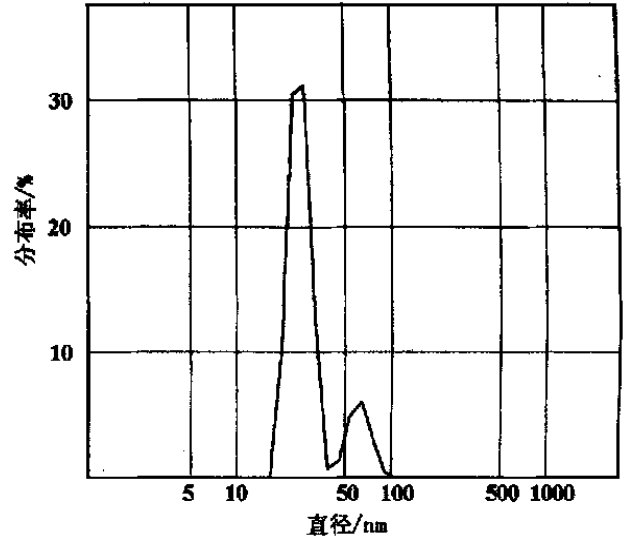


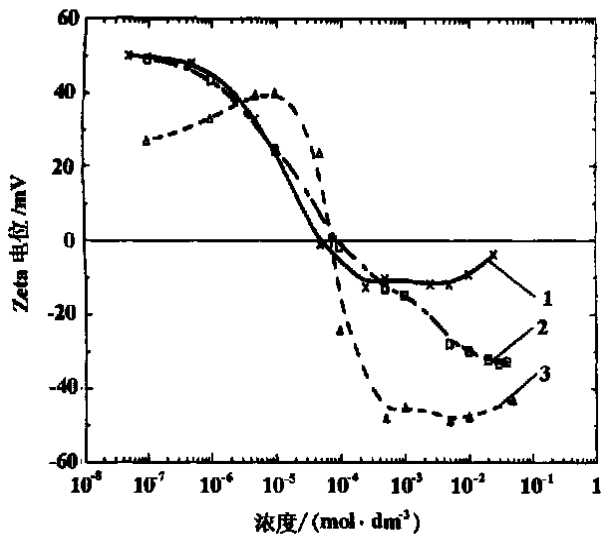
图 5 表面处理后体系中纳米金刚石粒度分布

3 机理分析

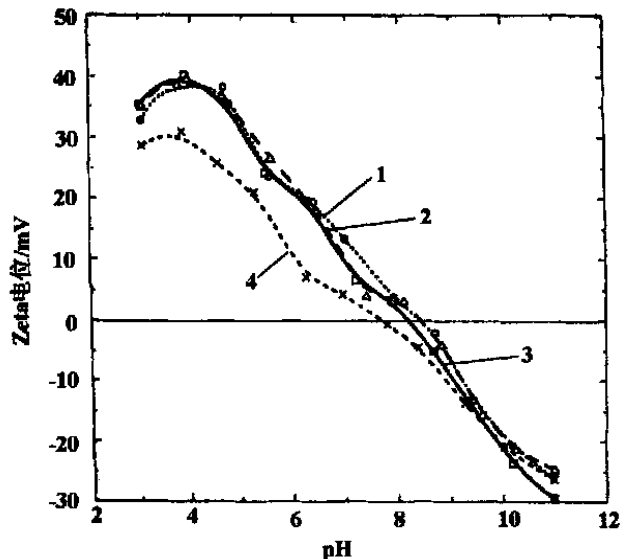
3.1 表面电性分析

图 6(a) 是水介质体系中几种阴离子型表面活性剂浓度变化时对纳米金刚石表面电位的影响。从图中可以看出,在阴离子型表面活性剂浓度较低时,电位变化缓慢,浓度达到一定值(一般在 10^{-4} mol/L 数量级)时,电位急剧下降,其中以 RDC - 25S 下降的幅度较大。说明阴离子型表面活性剂在纳米金刚石表面发生特性吸附,改变了纳米金刚石表面双电层的离子组成,使得纳米金刚石粒子带上较高的负电荷。图 6(b) 是不同阴离子型表面活性剂对纳米金刚石进行表面改性处理时,纳米金刚石表面电位与体系酸碱度的关系。这几种表面活性剂加入后,均使得 pH 曲线向左下方移动,电位值显著降低,等电点 IEP 明显减小,甚至在所观测的 pH 范围,电位均为负值。在 $\text{pH} = 8 \sim 10$ 附近(一些应用领域所要求为碱性介质环境),RDC - 25S 可以使电位降至 - 50 mV 以下,表面改性的结果是:纳米金刚石表面电位绝对值显著增加,粒子间的库仑斥力增大,在水介质中的分散效果得到改善。

单独加入非离子型表面活性剂对纳米金刚石表面电性没有多大的影响,图 7(a) 为不同浓度的非离子型表面活性剂 RGN - 10、RGN - 40、RGN - 80 对纳米金刚石表面电位的影响。可以看出,非离子型表面活性剂不能使电位反号变为负值,在纳米金刚石表面没有发生特性吸附。加入后,粒子表面电位变化不明显。图 7(b) 是在非离子型表面活性剂作用时,纳米金刚石粒子表面电位与体系 pH 的关系,加入非离子型表面活性剂的 pH 曲线与未加活性剂前样品的曲线能很好地重合。说明非离子型表面活性剂对粒子表面电垒增大没有贡献。

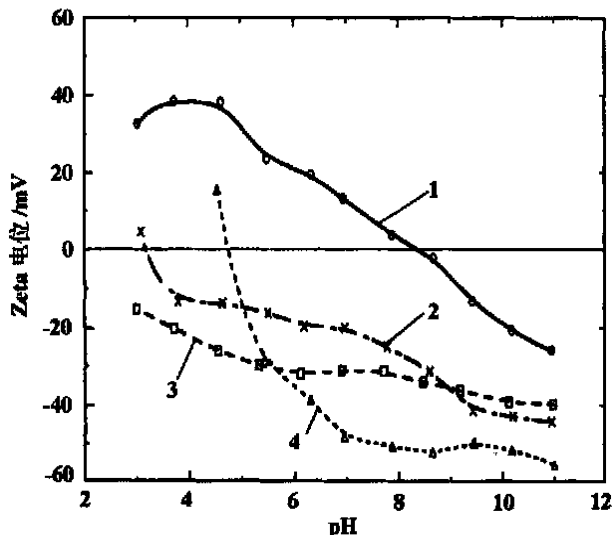


(a) 纳米金刚石表面电位与表面活性剂浓度的关系
1—RDC-4S; 2—RDC-8S; 3—RDC-25S



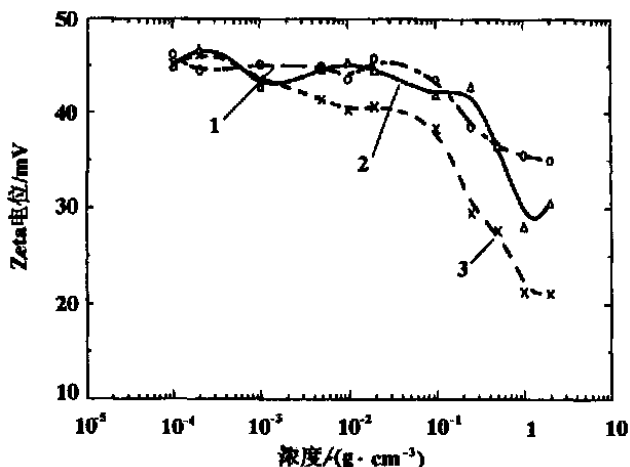
(b) 不同 pH 条件下表面活性剂对金刚石表面电位的影响
1—未加表面活性剂; 2—RGN-10; 3—RGN-40; 4—RGN-80

图7 非离子型表面活性剂对纳米金刚石表面电性的影响



(b) 不同 pH 条件下表面活性剂对金刚石表面电性的影响
1—未加表面活性剂; 2—RDC-4S; 3—RDC-8S; 4—RDC-25S

图6 阴离子型表面活性剂对纳米金刚石表面电性的影响



(a) 表面活性剂浓度对纳米金刚石表面电位的影响
1—RGN-10; 2—RGN-40; 3—RGN-80

3.2 红外光谱分析

经不同表面活性剂改性的纳米金刚石的红外光谱分析见图8。

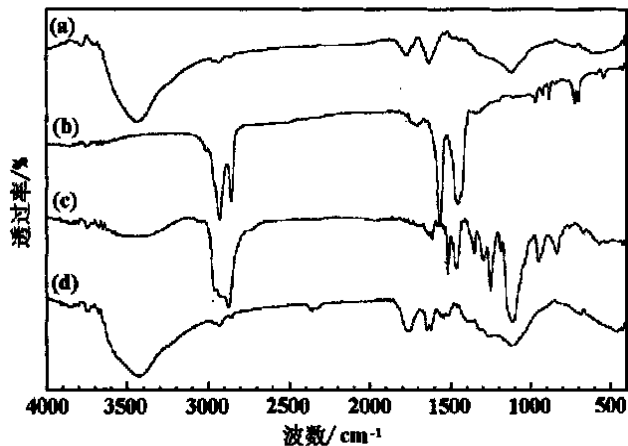


图8 经活性剂改性处理的纳米金刚石的红外光谱

(a) 未经处理的纳米金刚石原料; (b) 加 RDC-25S; (c) 加 RGN-10; (d) RDC-25S 与 RGN-10 组合使用

处理前样品的红外光谱(a)中, 3433.76 cm^{-1} 处为羟基和氨基的 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1764.89 cm^{-1} 是羧基的羰基伸缩振动特征峰, 1629.29 cm^{-1} 是胺类基团的面内弯曲振动吸收峰。以 1117.43 cm^{-1} 为中心的中等强度的宽吸收峰可能是纳米金刚石表面的羟基的 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动的吸收峰、羧基上 $\text{C}-\text{O}$ 单键的伸缩振动的吸收峰的叠加。通过分析得知, 纳米金刚石表面存在的官能团有: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、氨基、羟基, 可能还有 $-\text{N}=\text{O}$ 、酰胺基 ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$)、 $-\text{NO}_2$ 等基团, 这些含 N 基团由于吸收较弱而被掩盖。图8

(b)中 $2\,922.78\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,851.97\text{ cm}^{-1}$ 为 RDC-25S 分子中烃类基团的不对称和对称伸缩振动峰的特征吸收峰; $1\,700.57\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰是羧酸基团的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰; $1\,562.15\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,447.65\text{ cm}^{-1}$ 是羧酸阴离子的不对称和对称伸缩振动峰; 966.85 cm^{-1} 处和 888.74 cm^{-1} 处可能是烯烃的 $\text{C}=\text{H}$ 面外伸缩振动峰; 923.82 cm^{-1} 处可能是羟基面外弯曲振动吸收峰; 722.23 cm^{-1} 处的双峰可能是羟基面外摇摆振动峰以及烃基的骨架振动峰。图 8(c) 中 $2\,851.97\text{ cm}^{-1}$ 处的强宽峰是 RGN-10 分子中烃类基团的伸缩振动吸收; $1\,631.27\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,610.33\text{ cm}^{-1}$ 可能是烃链的骨架振动吸收峰; $1\,249.45\text{ cm}^{-1}$ 的中强峰和 $1\,112.77\text{ cm}^{-1}$ 的强宽峰可能是分子中不同化学环境中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收。图 8(d) 中 $3\,423.38\text{ cm}^{-1}$ 为羟基、氨基的伸缩振动吸收; $2\,926.71\text{ cm}^{-1}$ 处是烃基的伸缩振动吸收峰。 $1\,769.81\text{ cm}^{-1}$ 可能是羧基的羰基伸缩振动吸收的位置; $1\,644.40\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,619.50\text{ cm}^{-1}$ 可能是氨基的面内弯曲振动, 该处可能还有由于烃链骨架引起的振动吸收; $1\,540.67\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰可能是羧酸离子的吸收; $1\,109.18\text{ cm}^{-1}$ 可能是羟基吸收峰、 $\text{C}-\text{N}$ 单键的伸缩振动峰、羧基上 $\text{C}-\text{O}$ 单键的伸缩振动的吸收峰以及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 同时位于低波数的 RDC-25S 谱图中的烃基和羟基的振动吸收在改性处理后的纳米金刚石样品的红外光谱中没有体现。分析表明: RDC-25S 和 RGN-10 组合使用, 对纳米金刚石进行表面改性后, 样品表面的烃基、羧基的吸收均有加强, 说明 RDC-25S 和 RGN-10 在纳米金刚石表面发生了化学吸附作用。非离子型的高分子表面活性剂 RGN-10 可能以一部分基团吸附在纳米金刚石粒子表面, 而以另一部分基团与 RDC-25S 之间形成缔合。

4 结 论

纳米金刚石在水介质中团聚严重, 团聚体为微米级, 为有效利用这种纳米材料, 必须对其进行表面改性处理来改善体系的分散稳定性。单一采用阴离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂都难以实现纳米金刚石的稳定分散, 而两种类型的表面活性剂组合使用, 既可以调整纳米金刚石表面电性, 使粒子间斥力增大, 同时又可以增大其空间位阻, 从而得到良好分散体系。RDC-25S(阴离子型) 和 RGN-10(非离子型) 组合使用比单独添加时效果要好。这两种表面活性剂在纳米金刚石表面发生了化学吸附, 同时彼此间可能还发生了缔合, 存在协同作用。

参 考 文 献

- [1] 卢寿慈. 粉体加工技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [2] 张立德. 超微粉体制备与应用技术. 北京: 中国石化出版社, 2001
- [3] Chiganova G A, Boonger V A, Chiganov A S. Colloid J, 1993, 55(5): 774 ~ 775
- [4] Agibalova L V, Voznyakovskii A P, Dolmatov V Yu. Sverkhiv Mater, 1998(4): 87 ~ 89
- [5] Voznyakovskii A P, Dolmatov V Yu, Klyubin V V, et al. Sverkhiv Mater, 2000(2): 64 ~ 71
- [6] 陈鹏万. 爆炸合成超微金刚石的机理及特性研究: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 1999
- [7] 徐燕莉. 表面活性剂的功能. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [8] 顾惕人, 等. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1999
- [9] 马文有, 田 秋, 曹茂盛, 等. 纳米颗粒分散技术研究进展. 中国粉体技术, 2002(3): 28 ~ 31
- [10] 李凤生. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2000
- [11] 郑水林. 我国纳米粉体表面改性技术研究现状. 中国粉体技术, 2002(第八卷) 专辑: 97 ~ 101

(上接第 59 页)

- [7] Monzyk John W, Lafdi Khalid, Johnson Kenneth W. Thermal diffusivity measurements of carbon materials using optical beam deflection. Carbon, 2000, 38(9): 1351 ~ 1359
- [8] Granoff B, Pierson H O, Schuster D M. Effect of chemical vapor deposition conditions on the properties of carbon-carbon composites. Carbon, 1973, 11(3): 177 ~ 187
- [9] 邹林华, 黄伯云, 黄启忠, 等. CFC 复合材料的导热系数. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 132 ~ 135
- [10] Price R J, Koyama K. Thermal expansivity and conductivity of pure and silicon alloyed pyrocarbons. Carbon, 1974, 12(2): 171 ~ 177
- [11] Ting J M, Lake M L. Vapor grown carbon fiber reinforced carbon composites. Carbon, 1995, 33(5): 663 ~ 667
- [12] Barry Granoff. Kinetics of graphitization of carbon felt-carbon matrix composites. Carbon, 1974, 12: 405 ~ 416
- [13] Douglas M Bates, Donald G Watts. 非线性回归分析及其应用. 韦博成, 万方焕, 朱宏图译. 北京: 中国统计出版社, 1997
- [14] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- [15] Savage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993
- [16] 李圣华. 炭和石墨制品(上册). 北京: 冶金工业出版社, 1983