

聚合物对微/纳米铝粉表面包覆改性的研究进展^{*}

李 鑫, 赵凤起, 樊学忠, 姚二岗, 安 亭, 仪建华, 李 猛

(西安近代化学研究所 燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065)

摘 要: 介绍了聚合物对微/纳米铝粉表面改性的四种包覆机理, 分析认为化学键作用机理、吸附层媒介作用机理相对于库仑静电引力作用机理、过饱和度机理具有作用力强、包覆性好的优点。分析并比较了聚合物包覆微/纳米铝粉常用的几种聚合方法的优缺点及适应性, 为后续开展研究工作提供了有益的选择依据。综述了几种常用聚合物包覆微/纳米铝粉的研究进展, 指出含能聚合物包覆微/纳米铝粉在固体推进剂中的应用具有广阔的前景。

关键词: 聚合物; 微/纳米铝粉; 包覆

中图分类号: TG174.46; O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)02-0006-08

Research Progress of the Surface Coating Modification of Micro/Nano Aluminum Powders with Polymer

LI Xin, ZHAO Feng-qi, FAN Xue-zhong, YAO Er-gang, AN Ting, YI Jian-hua, LI Meng

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract: Four kinds of coating mechanisms of the surface modification for micro/nano aluminum powders with polymer were introduced, and it is found that the chemical bonding mechanism and the adsorption layer medium mechanism relative to the coulomb electrostatic attraction mechanism and the mechanism of over-saturation had good advantages such as intense action and fine covering properties. Then the advantages, disadvantages and adaptability of several polymerization methods of polymer coated micro/nano aluminum powders were analyzed and compared, providing a useful selection basis for subsequent research work. Finally, the research progress of several polymer coated micro/nano aluminum powders were reviewed in details, and it is pointed out that the energy-containing polymer coated micro/nano aluminum powders had a good prospect of application for the solid rocket propellant.

Key words: polymer; micro/nano aluminum; encapsulation

0 引 言

铝粉因具有银白色金属光泽, 所以俗称铝银粉或银粉, 按形状可分为片状铝粉、球形铝粉, 按用途可分为工业铝粉、涂料铝粉、易燃铝粉等, 广泛应用于冶金、化工、装饰、防腐、建筑、农药、烟火、火炸药等行业^[1]。如微/纳米球形铝粉由于具有较高的燃烧焓, 常用做火箭推进剂的高能金属燃烧剂, 不仅提高了固体推进剂的燃速, 增加了比

冲, 同时还可以降低压强指数^[2]; 片状铝粉又称铝粉颜料, 由于其具有遮盖特性、屏蔽特性、漂浮特性、光学特性及金属光泽性等独特的性能特点, 因此常应用于汽车涂料、工业涂料、塑料加工和印刷油墨等领域^[3-5]。但是, 由于铝粉是一种较活泼的金属, 表面极易氧化而被腐蚀, 尤其对于微/纳米级铝粉, 由于比表面积大, 表面能高, 很容易氧化而失活, 使活性铝含量降低, 同时很容易引起颗粒

收稿日期: 2012-12-05; 修回日期: 2013-03-05; 基金项目: * 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(9140C3503141006)

作者简介: 李鑫(1987-), 男(汉), 山西平遥人, 硕士生; 研究方向: 高活性纳米金属粉改性及其应用

网络出版日期: 2013-03-07 17:53; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130307.1753.001.html>

引文格式: 李鑫, 赵凤起, 樊学忠, 等. 聚合物对微/纳米铝粉表面包覆改性的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 6-13.

之间的团聚。因此,在 Al 粉表面包覆一层均匀的微米或纳米级薄膜形成具有核/壳结构的复合粒子不仅对微/纳米铝粉起到屏蔽作用,改变 Al 粉的表面电荷性质、功能化特性和表面化学反应特性,也可提高 Al 粉的耐腐蚀性和抗氧化性,提高 Al 粉颗粒的分散性。这对延长微/纳米铝粉的使用寿命,扩大其应用范围具有重要意义^[6]。

目前,铝粉用无机物包覆研究的报道比较多,也比较成熟,例如,采用金属 Cu^[7-8]、Ni^[9-10]、Fe^[11]、非金属 C^[12-13] 以及无机非金属氧化物 SiO₂^[14]、金属氧化物 Fe₂O₃^[15]、TiO₂^[16] 等。采用聚合物对铝粉进行包覆尚处于研究起步阶段,尤其在应用于推进剂及炸药中的报道还比较少,这主要是因为核层颗粒与外包覆层之间的相容性较差,因此加入表面活性剂来改善铝粉的亲油性可以提高包覆质量。

文中主要介绍了聚合物包覆铝粉的机理、方法以及几种常见聚合物在铝粉表面包覆改性中的研究进展,为微/纳米铝粉研究者及应用者提供技术参考。

1 聚合物包覆机理

目前,微/纳米铝粉表面包覆改性所呈现出的核壳结构是一种新型的复合结构,无论是无机物包覆还是有机物包覆,其形成机理都主要有列4种:化学键作用机理^[17]、库仑力静电引力作用机理^[18]、吸附层媒介作用机理^[19]和过饱和度机理^[20]。当然有的包覆可能几种机理同时存在。

1.1 化学键作用机理

铝粉与包覆物之间通过化学反应形成牢固的化学键,从而形成包覆层。此种作用力相对较强,包覆效果较好。在采用聚合物对纳米铝粉包覆时,由于两者之间相容性较差,往往需要加入表面改性剂或偶联剂作为分子桥将两者键合起来,达到包覆改性的目的。常用的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝酸酯类偶联剂等。有人利用推进剂组分粘合剂端羟基聚丁二烯(HTPB)包覆纳米铝粉,HTPB是一种以丁二烯为主链结构带有端羟基官能团的遥爪型预聚物,通过端羟基基团(-OH)与铝纳米粒子键合而达到包覆目的。

1.2 库仑静电引力作用机理

由于微/纳米铝粉颗粒表面带有电荷,溶液中一些带相反电荷的离子靠库仑力紧密的吸附在颗

粒表面形成吸附层,达到改性的目的。由于铝粉与包覆物两者之间是纯粹的范德华力,作用力相对较弱,两者容易分离脱落,包覆效果较差,一般很少利用这种机理来进行微纳米铝粉的包覆。Young-Soon Kwon^[21]等利用此机理制得了由硝化棉包覆的纳米铝粉,但包覆不致密,效果较差。

1.3 吸附层媒介作用机理

在微/纳米铝粉核壳复合粒子的制备中,将微/纳米铝粉进行表面处理形成一层有机吸附层,通过吸附层的媒介作用,可以提高无机颗粒与有机物质的亲和性,进行有机单体的聚合,从而得到复合胶囊化颗粒。目前为止,一般利用聚合物包覆微/纳米铝粉时都利用此机理,已有相关文献报道^[22-24]。根据表面处理所使用的试剂不同可分为偶联剂预处理与表面活性剂预处理,偶联剂预处理得到的包覆率高于表面活性剂预处理,原因在于用偶联剂处理的铝粒子通过化学键的作用连接高聚物单体,有利于链增长,而用表面活性剂处理的纳米铝粒子只是在其表面提供了聚合单体聚合的场所,高聚物长链相互缠绕不利于链增长。常用的表面活性剂有聚乙二醇(PEG)、十二烷基苯磺酸钠等。

1.4 过饱和度机理

从晶体学出发,在某 pH 值下,有异相物质存在时,溶液超过它的过饱和度将会有大量的晶核立即生成沉积到异相颗粒表面,分子在异相界面的成核与生长优先于体系中的均相成核。目前尚未见相关文献报道采用此机理包覆微/纳米铝粉。

从上述4种包覆机理可以看出,化学键作用机理与库仑静电引力作用机理更多的应用于聚合物直接包覆微/纳米铝粉。采用化学键作用机理,由于聚合物与铝粉之间形成较强的化学键而包覆性较好,壳层不易脱落,因而利用此机理来实现铝粉的包覆会得到较好的发展。吸附层媒介作用机理一般应用于单体聚合包覆微/纳米铝粉,即聚合与包覆是同时进行且同时完成的,此类机理关键在于媒介的选取,不同的表面处理剂所得到的包覆效果会有显著的不同,表面活性剂与偶联剂是经常使用的两大类处理剂。过饱和度机理依据的是晶核生长理论,可通过逐步调节体系的性质使要形成包覆层物质的前驱体缓慢析出,并沉积到胶体粒子表面得到核壳粒子,是一种应用非常广泛的制备核壳粒子的方法,且试验操作简单,利用

其包覆微纳米铝粉具有一定的研究价值。

2 聚合物包覆方法

有机物与无机物的亲和性较差,实现聚合物对微/纳米铝粉的包覆比较困难,对于聚合物直接包覆而言,按照聚合物与铝粉之间结合方式的不同可将其分为两类:聚合物表面沉积法(聚合物物理吸附法^[25])和聚合物表面接枝法(聚合物化学改性法);而单体聚合包覆颗粒的关键技术在于聚合反应必须在铝粉表面进行,常用的聚合方法有:微悬浮聚合法^[26]、反相乳液聚合法^[27]、反相微乳液聚合法、分散聚合法等。这些聚合方法有些已有相关学者作过研究,有些仅见于聚合包覆其它微/纳米无机粒子,但根据包覆机理及该方法特殊的优点用来包覆微/纳米铝粉将具有一定的可行性。

2.1 聚合物直接包覆

2.1.1 聚合物表面沉积法

聚合物表面沉积法,又称表面物理吸附法,即聚合物直接在铝粉表面沉积,两者之间纯粹是范德华力的作用,此种作用相对较弱,聚合物容易从铝粉表面脱落下来,包覆效果一般。因此,在对铝粉等无机粒子表面进行聚合物包覆时,往往需加入表面活性剂或偶联剂来提高两者之间的相互作用力,从而提高包覆效果。

2.1.2 聚合物表面接枝法

聚合物表面接枝法,又称表面化学改性法,即通过化学键的相互作用使两者有机的结合起来,此时高分子具有可与铝粉反应的活性基团,当不存在活性基团时,可以通过偶联剂引入相应的反应基团,此时由于化学键比范德华力大很多,因此包覆效果相对较好。

2.2 单体聚合包覆

2.2.1 微悬浮聚合包覆法

微悬浮聚合包覆与常规乳液聚合包覆形成的液滴相当,亦称作细乳液聚合包覆,只是在制备微/纳米铝粉核壳粒子时需采用反相细乳液聚合包覆法,即油包水型(W/O)乳液,这就要求所使用的单体是水溶性而非油溶性的。反相细乳液体系基本组成包括水溶性单体、有机溶剂、油溶性引发剂、油溶性乳化剂和助乳化剂等。其成粒机理主要是液滴成核。微/纳米铝粉亲水性较强,将其均匀分布于亲水性单体液滴中而后边聚合边将铝

粒子包覆在内。该方法的优点是:微悬浮采用特殊的复合乳化体系,即由离子型表面活性剂和难溶助剂组成,可以将单体分散成亚微米级微液滴,并防止再次聚并,最终形成粒径分布均匀的微液滴。缺点是:由于单体在有机溶剂中会有一定的溶解度,单体会在油中聚合成核进行乳液聚合,液滴内的单体消失,分散在小液滴内的铝粒子变为裸露的颗粒,无法被聚合物包覆在内,导致包埋率降低。因此,使微/纳米铝粒子均匀的稳定悬浮分散在单体液滴中,便可以制备出较好的核壳纳米铝复合粒子。

2.2.2 反相乳液聚合包覆法

反相乳液聚合法包覆无机粒子是在乳液聚合技术的基础上,运用“复合技术”将有机高分子和无机超细粉体复合制备无机-有机复合粉体的方法。该方法所使用的单体也是水溶性的,其体系组成包括水溶性单体、有机溶剂、油溶性引发剂、油溶性乳化剂。在该体系中,聚合物成核的主要场所是油相、溶胀的单体胶束和无机纳米粒子的表面等。它们之间的竞争将导致除了生成包覆的粉体外,还有大量独立的聚合物粒子和没有包覆聚合物的无机粒子。为了提高包覆率,可以通过外加偶联剂、具有反应性功能的乳化剂或者将引发剂引入无机粉体表面,提高单体和无机纳米粉体的亲和性,使得单体在粉体的表面进行聚合,从而形成无机粒子-聚合物复合粉体。该方法的优点是:聚合速率快,可以在较低的温度下聚合包覆。缺点是:包覆率较低,且所生成的聚合物相对分子质量大,这在一定程度上降低了铝粉的比例,且需要去除乳化剂。

2.2.3 反相微乳液聚合包覆法

反相微乳液聚合包覆法也是在乳液聚合的基础上根据特殊要求而发展起来的,同反相乳液聚合包覆相比,反相微乳液聚合所形成的乳液粒径属于纳米级微粒,该方法的特点是单体用量少,乳化剂用量多,并且加有大量戊醇作为助乳化剂,因而使单体分散成微液滴,乳液稳定性良好。微乳液聚合具有能使所有包含无机粒子的微滴成核和易于控制微滴大小、分布的优点。

2.2.4 分散聚合包覆法

分散聚合包覆法是近年来发展起来的合成纳米复合微球的一种新方法,同乳液聚合包覆法相比,分散聚合包覆法开始呈均相体系,微纳米铝粒

子均匀分散在单体中,当单体与引发剂在烃类溶剂中聚合形成聚合物后,由于聚合物不溶于溶剂,将沉淀出来吸附于金属铝粉表面,进一步吸收单体再聚合,最终将铝粉包覆。该方法可以使用油溶性单体,这在一定程度上弥补了上述几种方法的局限,扩大了单体的使用范围。该方法的优点是:生产工艺简单,包覆致密性相对较高。张凯^[28]利用原位分散聚合法实现了苯乙烯对纳米铝粉的包覆。

表面沉积法与表面接枝法是两种常用的聚合物包覆改性铝粉的方法,表面接枝法相对表面沉积法包覆效果较好,聚合物不易从铝粉表面脱落。微悬浮聚合包覆法、反相乳液聚合包覆法及反相微乳液聚合包覆法只能使用水溶性单体,这在一定程度上限制了这些方法的应用。分散聚合包覆法可以利用油溶性单体进行聚合包覆,且大部分单体是油溶性的,因此,利用分散聚合包覆铝粉的研究比较多。利用单体聚合包覆铝粉时,不管采用上述哪种方法,包覆层厚度、包覆致密性、包覆速率受聚合过程影响因素较多,例如偶联剂的选择、引发剂的选择和浓度以及单体用量和种类等。而这些因素对聚合速率、聚合物相对分子质量及其分布的影响是相辅相成的,这就要求从微观动力学上进行分析并借助聚合包覆机理来指导实际操作。

3 几种常用聚合物包覆

3.1 非极性聚合物—聚苯乙烯(PS)及其共聚物

采用聚苯乙烯包覆微/纳米铝粉,可以形成微胶囊结构,其表面所生成的聚苯乙烯壳层对铝粉能起到屏蔽作用,提高其耐腐蚀性能,并且可以改变铝粉的表面电荷性质,提高粒子的分散性。而且,PS具有较好的红外透明性,一方面可保持铝粉的红外特性,另一方面有助于降低铝粉表面光泽,减少对可见光与雷达波的高反射性,同时可使铝粉在涂料中具有很好的分散性以及和胶结剂的相容性。当该复合粒子应用于推进剂时,可以在高热条件下迅速燃蚀掉有机层聚苯乙烯,使微/纳米铝粉在某一瞬间释放出来。因此,利用聚苯乙烯包覆改性微/纳米铝粉得到了研究者广泛的关注。

张凯等^[28]采用聚乙二醇在超声波场下对纳米铝粉进行亲油处理,然后在氮气保护下无水乙

醇中引发苯乙烯原位分散聚合反应,成功制备出纳米铝粉/PS微胶囊。在此基础上,作者^[22]进一步研究了表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响,证明纳米铝粉在超声波场作用下经聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG)处理后,可在纳米铝粉表面形成单体和引发剂的富集区,在适当条件下引发以纳米铝粉为核心的原位分散聚合反应。当 Al 粒子对 PEG 的吸附与初级粒子对 PVP 的吸附达到动态平衡时,制备出的 Al/PS 微胶囊表面光滑,分散性好,大部分 Al 粒子被 PS 包裹。李淑娟等^[23]同样用不同表面活性剂对微米铝粉进行表面预处理,研究了表面活性剂类型对铝粉及 Al/PS 复合粒子亲水亲油性能、分散性能的影响,结果表明:采用十二烷基硫酸钠(SDS)对 Al 粉预处理后,Al 粉的性能最佳;聚合过程中采用十二烷基苯磺酸钠(DBSB),复合粒子的性能最好。

从上述研究可以看出,在利用苯乙烯单体聚合包覆过程中,表面活性剂的选取是至关重要的,且 PEG 和 SDS 是两种常用的表面活性剂。在此研究的基础上,可以考查其它表面活性剂(如:卵磷脂、脂肪酸甘油酯等)以及偶联剂等表面改性剂在苯乙烯改性中的效果,以便找出苯乙烯单体改性纳米铝粉的最佳表面处理剂。

苯乙烯用于包覆铝粉研究的比较多,但是,纳米铝粉在微胶囊化前后其活性是否能够保持,以及活性保持率为多少是一个非常关键的指标。于是,张凯在前面研究的基础上采用了化学分析的方法,对纳米 Al/PS 微胶囊的活性进行了分析,结果表明,不同纳米铝粉含量的纳米 Al/PS 微胶囊中的活性铝含量基本相同。未经贮存、自然条件下密闭贮存 30 天及氧气罐中贮存 30 天后,活性铝含量分别为 76.07%,76.06%和 74.81%,纳米铝粉被 PS 包覆后可长期保持活性。因此,采用苯乙烯包覆微纳米能有效地防止微/纳米铝粉氧化失活。

为了提高铝粉的耐腐蚀性能,刘辉等^[24]在铝粉表面进行了无机-有机、有机-无机双层包覆。其基本思路是:以正硅酸乙酯(TEOS)作为无机物包覆铝粉(记为 a),以苯乙烯作为有机物包覆铝粉(记为 b),将 A 样品再包覆苯乙烯得到无机-有机双层包覆的铝粉(记为 ab),将 b 样品再包覆正硅酸乙酯得到有机-无机双层包覆的铝粉(记为

ba)。并且与原料铝粉相比,无机、有机单层包覆的缓蚀效率分别为 66.1% 和 80.0%;而无机-有机双层包覆与有机-无机双层包覆铝粉的缓蚀效率分别可达 96.4% 和 97.9%。这种多层包覆^[29-31]的思想在铝粉表面包覆改性中具有指导意义,其相对于单层包覆不仅进一步阻止了铝粉表面的氧化,提高了活性铝粉含量,而且在一定程度上通过包覆物以及包覆层之间的相互作用赋予了铝粉其它特殊的性能,利用此方法可以开展一系列多层包覆微/纳米铝粉的探索研究工作。

均聚反应所能参加的单体种类有限,一种单体只能形成一种均聚物。通过与第二、三单体共聚,可以改进大分子的结构性能,进而赋予铝粉表面以新的功能。可以改变的性能有:力学性能、塑性、溶解性能、染色性能、表面性能等。基于此,有人将苯乙烯与其他单体进行共聚来包覆微/纳米铝粉。例如,梁伟等^[32]以丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)为单体,十二烷基硫酸钠为乳化剂,过硫酸铵为引发剂,通过乳液共聚包覆在片状铝粉的表面,并探讨单体配比、反应温度、反应时间对包覆铝粉耐酸腐蚀性能的影响。结果表明,在两种单体摩尔配比 $m(\text{BA}):m(\text{St})$ 为 1:1、反应温度为 80℃、反应时间为 4 h 时,包覆铝粉的耐酸腐蚀性能较好,此结论与陈玉琼^[33]研究所得出的结论相互吻合。同时,通过共聚,可以将一些难以均聚的单体用作共聚单体,例如马来酸酐是难均聚的单体,却可以与苯乙烯共聚,制备苯乙烯-马来酸酐无规共聚物,刘辉^[34]等在这方面做了相关研究。因此,共聚反应作为一种提高聚合物品种的方法将在铝粉表面聚合物包覆改性中发挥重要的作用。

综上,利用聚苯乙烯及共聚物包覆铝粉可以达到改善分散性、保持铝粉活性的目的,然而,聚合工艺过程对壳层的厚度及包覆的均匀程度有很大的影响,如果选择的工艺参数不当,会使包覆层过厚且包覆层不均匀,这会影响复合粒子的性能,例如,将其应用于固体推进剂时,惰性物质质量增大而铝粉活性量比例降低,推进剂能量性能降低。因此,选择合适的表面改性剂、各种组分的用量及聚合方法是未来研究的重点。

3.2 极性聚合物

3.2.1 硝化纤维素(NC)

硝化纤维素作为一种含能聚合物,其广泛应用于双基推进剂以及炸药领域,采用硝化棉包覆

微/纳米铝粉,不仅改善了铝粉之间的分散性,阻止了块状团聚体的发生,提高了活性铝粉的含量,提高了与双基推进剂组分之间的相容性,而且硝化纤维素作为含能物质可以进一步提高推进剂的能量、增加比冲。利用硝化纤维素包覆改性微/纳米铝粉在推进剂及炸药领域有广阔的应用前景。

Young-Soon Kwon^[21]等利用电爆炸法制得纳米铝粉后,将其加入到 NC 的乙醇溶液中,在 30℃ 下机械搅拌大约 2 h,残留溶剂在室温下进行真空干燥处理,制得了由硝化棉包覆的纳米铝粉。包覆后的纳米铝粉可以提高其分散稳定性、保持一定的活性,更主要的是提高了纳米铝粉与双基推进剂组分之间的相容性,这在一定程度上减少了铝粉凝聚团的生成,对燃烧性能是有利的。但同时也存在一定的问题,由于 NC 分子链呈现一定的刚性,包覆层致密性不佳,长时间存储会发生氧化失活。为避免此类情况发生,可以采取如下两种改进方式:①降低 NC 的相对分子质量,即首先将纤维素降解,然后硝化成相对分子质量较低的硝化棉再进行包覆;②可以利用多层包覆的思想,实现无机-有机或有机-无机双层包覆。

3.2.2 端羟基聚丁二烯(HTPB)

复合推进剂发展历程中所使用的粘合剂主要有聚硫橡胶、聚氯乙烯、聚氨酯和端羟基聚丁二烯(HTPB)等,其中 HTPB 因其具有良好的力学性能和相容性目前仍在广泛使用。利用 HTPB 包覆纳米铝粉在保持铝粉活性的同时,也提高了与推进剂组分间的相容性,防止纳米铝粉在推进剂中形成聚凝团。

Liangui Guo 等人^[35]利用激光-感应复合加热的方式制备了 HTPB 包覆纳米铝粉核壳粒子,经 TEM 观察 HTPB 包覆在铝粉表面呈现核壳结构,采用差示扫描量热法(DSC)表明其活性及稳定性都得到可明显提升,在环境中储存两年后相对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 中铝粉活性量要高。郭连贵^[36]也采用同样的方法做了相关的实验,并采用 TEM、XRD 及 FTIR 对其进行表征,结果表明:HTPB 包覆的纳米铝粉基本上呈核壳结构,铝纳米粒子嵌在有机基体中,HTPB 包覆的纳米铝粉平均粒径在 30~100 nm 之间,粒子微观包覆层不均匀,非晶包覆层厚度在 2~3 nm 之间。采用粘合剂 HTPB 包覆时,纳米铝粉活性相对较高,分散性也得到了一定程度的改善。

采用黏合剂 HTPB 包覆时,短时间内活性铝含量较高,但是随着时间的延长,纳米铝粒子会与 HTPB 的羟基发生反应生成铝的烷氧化物,最终导致结块无法分散。为解决此问题,严格控制聚合工艺,使形成的包覆层不宜过厚,这在一定程度上降低了 HTPB 中活性基团的含量,使其不仅达到了包覆改性铝粉的目的,同时也不会存在过剩基团在后续的存储过程中与铝粉发生反应从而使其活性降低。

3.2.3 聚丙烯酸(PA)及其共聚物

利用丙烯酸聚合对片状铝粉进行包覆改性,在铝粉表面形成包覆层,从而减少氧气、水、 H^+ 和 OH^- 向铝粉表面的渗透,有望增强铝粉颜料的耐酸、耐碱和耐候性,同时基本保持片状铝粉颜料的亮度。包覆改性后的铝粉可以在水性环境中使用。这种水性铝粉与传统的溶剂型铝粉相比,十分有利于环境保护。因此,对片状铝粉进行丙烯酸聚合包覆改性具有十分重要的意义。

中南大学刘辉等^[37]通过原位聚合的方法在颜料铝粉表面进行了丙烯酸聚合包覆,研究了包覆程度对颜料铝粉耐腐蚀性能与光泽度的影响,获得了原位聚合的最佳条件为:反应温度 98 °C,反应时间 1 h,引发剂过硫酸铵用量 1.0 g,异丙醇用量为 2.0 g。中山大学盛勇^[38]对丙烯酸聚合包覆片状铝粉构成的聚丙烯酸/铝复合粒子进行了系统研究。系统考察了单体(丙烯酸)用量、引发剂(过硫酸铵)用量、分散剂(异丙醇)用量、溶剂(水)用量、反应温度、反应时间和加料方式等因素对铝粉包覆后的缓蚀效率和刮板光泽度的影响。在此基础上进行了聚合包覆的放大试验,研究了容积效应和搅拌效应,对实现工艺化生产具有一定指导作用。Silberline^[39]将丙烯酸等单体聚合包覆到超细片状铝粉表面,提高了铝粉的抗酸抗碱能力,增强了铝粉的化学稳定性,同时还增大了铝粉的电阻和物理吸附能力。

由上述分析可看出,丙烯酸用量对缓蚀效率和光泽度两个指标影响很大,引发剂过硫酸铵用量直接影响聚合反应的快慢,分散剂异丙醇用量影响铝粉在水溶液中的分散效果,反应时间过短,聚合反应进行得不充分,包覆在铝粉表面的聚合物少;而反应时间过长,部分包覆在铝粉表面的丙烯酸聚合物在搅拌作用下容易与铝粉脱离。因此,在利用丙烯酸聚合包覆过程中,聚合工艺参数

的选择是至关重要的。

在丙烯酸单体聚合包覆的基础上,利用共聚包覆可以扩大聚合物种类、改善铝粉耐水性及耐候性、提高铝粉耐腐蚀性能及分散性能等,且可通过灵活调节单体种类及配比获得不同性能的复合粒子。国内外学者在这方面做了大量研究。

为了提高纳米铝粉的抗氧化性能及分散性能,陈玉琼等^[40]采用 3 类表面活性剂对片状铝粉进行表面预处理,运用原位溶液聚合使丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)在铝粉表面聚合,获得了聚(丙烯酸-丙烯酸丁酯)/铝粉 $[P(AA-BA)/Al]$ 复合粒子。结果表明:采用十二烷基硫酸钠(SDS)预处理并用 AA, BA 和偶氮二异丁腈(AIBN)包覆后的铝粉具有良好的分散性能,用聚乙二醇(PEG)预处理、包覆后的铝粉耐腐蚀性能优良,而经十二烷基苯环酸钠(DBSB)预处理、包覆后铝粉耐腐蚀性能及分散性能都得到了明显的改善。刘辉等^[41]利用 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)对铝粉表面进行处理后,通过原位聚合法在其表面进行了丙烯酸-苯乙烯共聚包覆,获得了抗氧化性能良好的呈核壳结构的纳米粒子。通过析氢试验发现,与未经 MPS 处理的包覆铝粉相比,经 MPS 处理过的包覆铝粉的析氢量明显减少,说明包覆效果相对较好。在此基础上,BODO^[42]和王敏^[43]分别加入第三种单体马来酸和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,以偶氮二异丁腈为引发剂,通过共聚反应在片状铝粉表面成功包裹一层致密的共聚物膜。当然,可以选用其它单体进行共聚包覆,或者在利用丙烯酸单体聚合包覆的基础上,通过聚合物上羧基与其余含特定官能团的单体反应形成复杂聚合物。

目前,利用丙烯酸聚合物或共聚物包覆片状铝粉比较多,且表面活性剂的选取同样重要,采用 PEG、DBSB、MPS 等作表面活性剂取得了较好的包覆效果,在未来的工作中可以开展其它类型的表面改性剂研究,同时采用聚丙烯酸包覆球形微/纳米铝粉并应用于推进剂领域也是值得考虑的。但需注意的是,采用聚丙烯酸聚合包覆球形铝粉时,当聚合发生在水性体系中时,包覆之前必须对微/纳米球形铝粉进行预保护,并且要控制较低的聚合温度,使其在反应过程中不被腐蚀,保持较高的活性铝含量。

3.2.4 聚酯类

目前,利用酯类聚合物包覆微/纳米铝粉已有相关报道,刘辉^[44]利用原位溶液聚合法在纳米铝粉表面进行三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的聚合,从而制备出具有核壳结构的聚三羟甲基丙烷三丙烯酸酯/铝粉(PTMPTA/Al)复合粒子。与原料纳米铝粉相比,PTMPTA/Al 复合粒子的分散性能、耐腐蚀性能、热稳定性能,特别是其活性保持性能得到显著的改善与提高。其中原料纳米铝粉的活性在 60 天后下降约为 50%,而 PTMPTA/Al 纳米复合粒子的活性在 60 天后仍然基本保持不变。Liu^[45]等应用原位乳液聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/铝粉(PMMA/Al)复合粒子,主要是采用 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)作为偶联剂,然后引发单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合。虽然 MPS 和 PMMA 的存在大大提高了颜料铝粉的耐腐蚀性,但仍不能完全抑制颜料铝粉的腐蚀,这可能是由于聚合物中酯基团易于水解的缘故。

4 展 望

聚合物包覆微/纳米铝粉的研究仅仅局限于上述几种常用的聚合物,根据目前的研究工作,未来聚合物包覆微/纳米铝粉的研究重点应放在以下几个方面:

(1) 包覆后的铝粉用途广泛,可用于金属表面光泽的改性,亦可用于推进剂能量的提高与燃烧性能的改进,因此应该根据包覆后铝粉的使用目的来选择合适的聚合物,使其真正达到包覆改性的效果。同时,由于聚合物的多样性与可设计性,应该根据要求通过改性或者单体聚合合成出符合要求的新型聚合物,以实现铝粉更好的包覆。例如,将含能聚合物包覆纳米铝粉运用于固体推进剂、炸药等领域,不仅阻止了纳米铝粉氧化团聚的问题,且含能聚合物可以进一步提供额外的能量,此类核壳粒子的研究具有重要的应用前景。

(2) 高聚物包覆的特点是:包覆均匀致密,易形成包覆膜,易表征等。但也存在很多不足,对于直接包覆而言,物理包覆作用力相对较弱,聚合物容易从铝粉表面脱落,化学包覆作用力相对较强,可以寻找合适偶联剂来提高聚合物与铝粉之间的相互作用力,提高包覆效果,因此,针对不同聚合物选择合适偶联剂是未来研究的重点;对于单体聚合包覆而言,在寻求水溶性单体的基础上,开发

应用微悬浮聚合包覆法、反相(微)乳液聚合包覆法具有一定的研究价值。同时,由于单体聚合包覆过程影响因素多,存在副反应,机理探讨复杂,因此,分析单体聚合包覆机理及包覆过程中的影响因素也是未来研究的一个重要方向。

(3) 聚合物包覆工艺尚欠成熟,包覆设备有待改善,而且现有的功能铝粉制备工艺都是先制备铝粉再进行表面改性,工艺流程复杂,不能连续化,若能在铝粉制备的同时直接对铝粉进行聚合物包覆改性就将大大缩短工艺流程,降低制造成本,为聚合物包覆微/纳米铝粉的工业化奠定良好的基础。

参考文献

- [1] 张赢超,叶红齐,陈加娜,等. 铝粉的表面改性 [J]. 中国粉体技术, 2007, 2: 39-42.
- [2] 周宗礼,刘祥章. 纳米铝粉在固体推进剂中的应用及包覆处理 [C]. 中国化学会第三届全国化学推进剂学术会议论文集, 2007.
- [3] 陆必志,陈振兴,黄巧萍,等. 纳米片状铝粉的制备及其发展动态 [J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 34-38.
- [4] Sung Lipin, Mary E, Mcknight, et al. Optical reflectance of metallic coatings: effect of aluminum flake orientation [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(932): 55-63.
- [5] 付义平. 铝粉颜料的制备及其改性研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
- [6] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 1-4.
- [7] 刘小娣,杨毅,李凤生. 化学镀法制备纳米 Cu/Al 复合粉末 [J]. 功能材料, 2006, 37(8): 1335-7.
- [8] 程志鹏,杨毅,刘小娣,等. 置换法制备核壳结构 Cu/Al 复合粉末 [J]. 2007, 65(1): 81-85.
- [9] 程志鹏,徐继明,朱玉兰,等. 化学镀法制备纳米 Ni-B 包覆 Al 复合粉末 [J]. 材料工程, 2010, 1: 19-22.
- [10] 熊晓东,田彦文,翟秀静. 化学镀法制备 Ni 包覆纳米铝粉 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 39-42.
- [11] 田宝艳,张景德,毕见强,等. 化学镀法制备 Fe 包覆 Al 复合粉末 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(4): 825-828.
- [12] 张小塔,宋武林,郭连贵,等. 激光感应复合加热法制备碳包覆纳米铝粉 [J]. 推进技术, 2007, 28(3): 333-336.
- [13] 陈进,张海燕,李丽萍,等. 核壳形碳-铝复合纳米粒子的制备及其抗氧化性能研究 [J]. 南京大学学报, 2009, 45(2): 297-303.
- [14] 叶红齐,陈加娜,刘辉,等. 片状 Al 粉表面包覆 SiO₂ 薄膜的研究 [J]. 上海涂料, 2006, 44(10): 15-18.
- [15] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1/2/3): 338

- 345.
- [16] 李校远. 片状 Al 粉和金属氧化物复合粒子的制备研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004: 45-55.
- [17] 张立新. 核壳结构微纳米材料应用技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010, 4.
- [18] Homola A M, Sussner H, et al. Ultrathin particulate magnetic recording media [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 61(8): 3898.
- [19] Cui Hongtao, Hong Guangya. Coating of $Y_2O_3: Eu^{3+}$ with polystyrene and its characterization [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21: 81.
- [20] 张淑霞, 李建保, 张波, 等. TiO_2 颗粒表面无机包覆的研究进展 [J]. *化学通报*, 2001(2): 71-75.
- [21] Young-Soon Kwon, Alexander A Gromov, Julia I Stroko-va. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(12): 5558-64.
- [22] 张凯, 傅强, 范敬辉, 等. 表面处理方式对 Al/PS 微胶囊形态的影响 [J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 301-304.
- [23] 李淑娟, 周宗礼, 刘祥萱, 等. 表面活性剂对 PS 包覆微米 Al 粉性能的影响 [J]. *火工品*, 2007, 3: 14-17.
- [24] 刘辉, 叶红齐, 林天全. 双层包覆对铝粉耐腐蚀性能的影响 [J]. *材料保护*, 2008, 41(1): 38-40.
- [25] Hofman-Caris C H M. Polymers at the surface of oxide nanoparticles [J]. *New Journal of Chemistry*, 1994, 18: 1087.
- [26] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [27] 李淑娟, 李鸿斌, 李邦杰. 高分子聚合物包覆无机纳米粒子的研究进展 [J]. *现代涂料与涂装*, 2010, 13(9): 23-26.
- [28] 张凯, 傅强, 范敬辉, 等. 纳米铝粉微胶囊的制备与表征 [J]. *含能材料*, 2005, 13(1): 4-6.
- [29] 黄舒丽, 周涛, 史静, 等. 铝粉表面的多层包覆及其性能研究 [C]. 中国颗粒学会第六届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会, 2008.
- [30] 付义平. 铝粉颜料的制备及其改性研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
- [31] 索莹. 包覆式 Al/ SiO_2 复合粒子的制备研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004, 7.
- [32] 梁伟, 叶红齐, 陈玉琼, 等. 乳液聚合法包覆片状铝粉及其耐腐蚀性研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2011, 31(1): 68-70.
- [33] 陈玉琼. 片状铝粉表面包覆共聚物的改性研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [34] 刘辉, 叶红齐, 林丹, 等. 苯乙烯-马来酸酐原位共聚包覆铝颜料的研究 [J]. *粉末冶金技术*, 2007, 25(4): 262-265.
- [35] Guo Liangui, Song Wulin, Hu Mulin, et al. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2413-7.
- [36] 郭连贵. 核/壳结构纳米铝粉的制备及其活性变化规律的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [37] 刘辉, 叶红齐, 陈子路, 等. 丙烯酸原位聚合包覆对颜料铝粉耐腐蚀性能的影响 [J]. *材料保护*, 2006, 39(10): 8-11.
- [38] 盛勇. 丙烯酸聚合包覆片状铝粉的研究 [D]. 广州: 中山大学, 2009.
- [39] Kiehl A, Greiwe K. Encapsulated aluminium pigments [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37(3/4): 179-183.
- [40] 陈玉琼, 叶红齐, 刘辉. 表面活性剂预处理铝粉包覆聚合物后的分散和耐蚀性能 [J]. *材料保护*, 2010, 43(6): 16-18.
- [41] 刘辉, 叶红齐, 张赢超. 丙烯酸-苯乙烯原位共聚包覆颜料铝粉 [J]. *粉体加工与处理*, 2007, 3: 18-20.
- [42] Bodo Muller. Polymeric corrosion inhibitors for aluminum pigment [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 1999, 39(2): 165-177.
- [43] 王敏, 叶红齐, 唐新德. 片状铝粉的三元共聚包覆研究 [J]. *粉末冶金材料科学*, 2007, 12(5): 301-304.
- [44] 刘辉. 原位聚合制备聚丙烯酸酯/氧化铝或金属铝复合粒子及性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [45] Liu Hui, Ye Hongqi, Zhang Yingchao. Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 315(1/2/3): 1-6.

作者地址: 陕西省西安市丈八东路 168 号 710065
西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室
Tel: (029) 8829 1329
E-mail: syhshanxi2008@126.com