

文章编号: 1006-9941(2006)04-0272-04

反应体系组成对 Al/PS 微胶囊粒径及分布的影响

张 凯, 范敬辉, 黄渝鸿, 谭 云

(中国工程物理研究院结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在纳米 Al 粒子表面的苯乙烯原位聚合反应中, 反应体系的组成(单体用量、引发剂用量、稳定剂用量及 Al 粒子用量)会对 Al/PS 微胶囊的形态、粒径大小及分布产生一定的影响。当纳米 Al 粒子用量小于 5%, 苯乙烯用量为 20%, 引发剂及稳定剂用量分别为单体用量的 0.5% 和 1.5% 时, 制备出的 Al/PS 微胶囊呈球形, 表面光滑无明显缺陷, 颗粒之间分散性很好, 粒径为 1.345 μm , 分散系数为 13.1%。

关键词: 材料科学; 反应组成; 纳米铝粒子; 微胶囊; 粒径及分布

中图分类号: TB34; O64

文献标识码: A

1 引 言

纳米铝粒子是一类高活性物质, 在有氧气和水份存在的环境中很容易发生化学反应生成 Al_2O_3 , 从而降低活性。因此, 如何长时间有效地保持铝粒子的活性成为了研究的热点, 将纳米铝粒子用高分子材料微胶囊化制备成复合粒子, 是保持其活性的有效手段。

以苯乙烯为聚合单体, 无水乙醇为反应介质的分散聚合反应体系, 可用于纳米 Al/PS 微胶囊的制备。文献[1]采用聚乙二醇在超声波场下对纳米铝粒子进行亲油处理, 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, 成功地制备出了纳米 Al/PS 微胶囊, 并运用 SEM、TEM、FTIR、XRD、XPS 等测试手段对纳米 Al/PS 微胶囊进行了结构表征。文献[2]研究了纳米铝粒子表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响。除了纳米铝粒子的表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊有影响外, 反应体系组成也会对制备的纳米 Al/PS 微胶囊的粒径大小及分布产生一定的影响。本文在文献[2]的基础上, 从单体用量、引发剂用量、稳定剂用量及 Al 粒子用量等方面研究了反应体系组成对纳米 Al/PS 微胶囊的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料

苯乙烯(St), 分析纯, 成都化学试剂厂, 经 10% 氢氧化钠溶液洗涤后减压蒸馏处理; 偶氮二异丁腈

(AIBN), 分析纯, 北京化工厂, 经重结晶处理; 聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP), 分子量为 40,000, 分析纯, 天津市津宇精细化工厂; 纳米铝粉, 铝含量大于 98%, 粒径 100 nm 左右, 无锡威孚吉大新材料开发有限公司; 聚乙二醇(PEG-4000), 分析纯, 成都化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 成都化学试剂厂。

2.2 试样制备

表 1 原位分散聚合反应配方表

Table 1 Formula of in situ dispersion polymerization

materials	amount/%
EtOH	75.0 - 90.0
St	10.0 - 25.0
PVP	0.5 - 2.0 (based on amount of monomer)
AIBN	0.1 - 0.4 (based on amount of monomer)
Al	2.0 - 20.0 (based on amount of monomer)
PEG-4000	20.0 (based on amount of Al)

Note: The basic formula is [St] = 20%, [PVP] = 1.5%, [AIBN] = 0.2%, [Al] = 5.0%, [PEG-4000] = 20%.

将配方量(见表 1)的纳米铝粉分散于溶有 PEG-4000 的无水乙醇中, 用超声波发生器分散处理数小时后待用。在四颈瓶中按一定配比(见表 1)依次加入预处理的纳米铝粉悬浮液、单体 St、引发剂 AIBN、分散稳定剂 PVP 及反应介质, 在氮气保护下引发分散聚合反应, 反应条件为 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。反应结束后, 将样品进行超高速离心机离心沉降, 并用无水乙醇反复洗涤下层粒子。将洗涤好的下层粒子用丙酮抽提 24 h 后倒入培养皿中, 低温真空干燥即得纳米铝粉微胶囊。

2.3 样品表征

用扫描电镜(日立 S-450 型)观测微胶囊的形貌, 用图像处理仪从 SEM 图像中随机选取 200 个粒子测量, 统计分析计算式如式(1)、式(2)。粒径大小用平

收稿日期: 2006-03-22; 修回日期: 2006-06-05

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术预先研究基金资助(20050868)

作者简介: 张凯(1973-), 男, 材料学博士, 工程师, 主要从事功能高分子材料的研制与应用。e-mail: zhangkaiw@eyou.com

均粒径表示,粒径分布均匀性用粒径的分散系数表示。

$$\delta = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2}{n - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{D} \quad (2)$$

式中, δ 为标准偏差; D_i 为单个粒子的直径; D 为粒子的平均直径; n 为粒子数目; ε 为分散系数。

3 结果与讨论

3.1 单体用量

图1为不同单体用量条件下制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片,图2为单体用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系曲线。

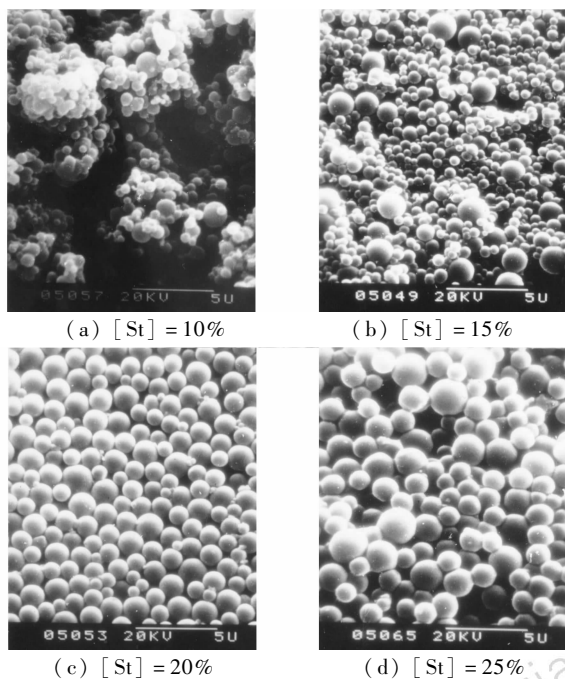


图1 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of Al/PS microcapsules

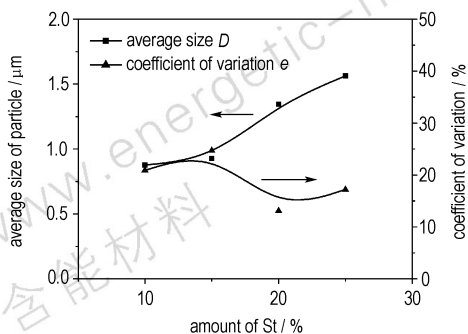


图2 单体用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系

Fig.2 Relationship between amount of monomer and its size and distribution of Al/PS microcapsules

由图可看出,随着单体用量的增加,微胶囊粒径变大,粒径分布先变窄,达到极小值后又逐渐变宽,这是由于反应体系中引入了 PEG 的缘故。当单体用量较小时,在 Al 粒子吸附相同量 PEG 的条件下,吸附在 Al 粒子周围的单体量减少,生成的初级粒子数目和粒径减小。同时,由于 PEG 的位阻效应使初级粒子对 PVP 的吸附能力减弱,粒子稳定性下降,粒子之间很容易发生团聚,必然造成粒径分布的不均匀性。随着单体用量的增加,初级粒子吸附单体和稳定剂的能力增强,导致粒径增大,粒径分布变窄。当单体用量过大时,由于稳定剂用量不变,相对与每个初级粒子吸附的 PVP 量相对减少,稳定性下降,初级粒子二次成核现象严重,粒径分布又呈现出逐步变大的趋势^[2,3]。

3.2 引发剂用量

图3为不同引发剂用量条件下制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片,图4为引发剂用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系曲线,由图可看出,随着引发剂用量的增加,微胶囊的粒径逐渐增大,粒径分布减小幅度不大,基本保持恒定。这是因为随着 AIBN 用量的增加,初级粒子的成核期变长,导致聚合物临界析出链长变大,微胶囊粒径变大。同时,由于 PVP 和 PEG 用量相同,相同量的 Al 粒子吸附的单体及初级粒子吸附的稳定剂的量基本相同,粒子的稳定性变化不大,导致微胶囊粒径分布变化不大^[3]。

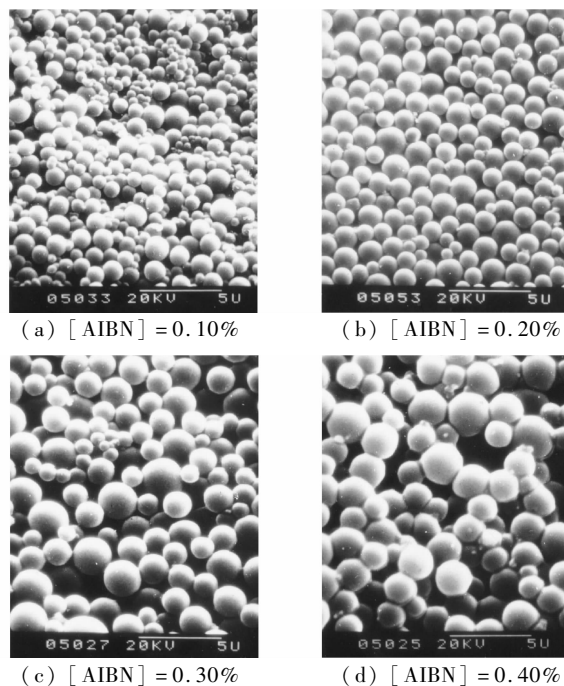


图3 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of Al/PS microcapsules

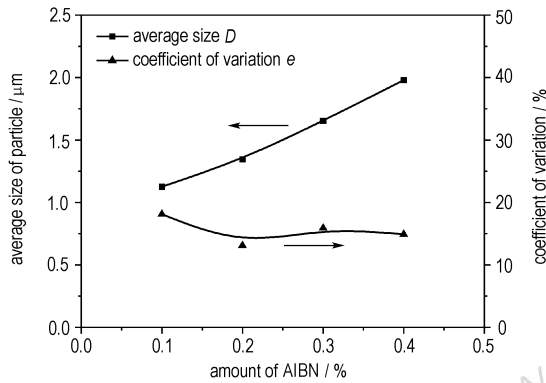


图 4 引发剂用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系
Fig. 4 Relationship between amount of initiator and its size and distribution of Al/PS microcapsules

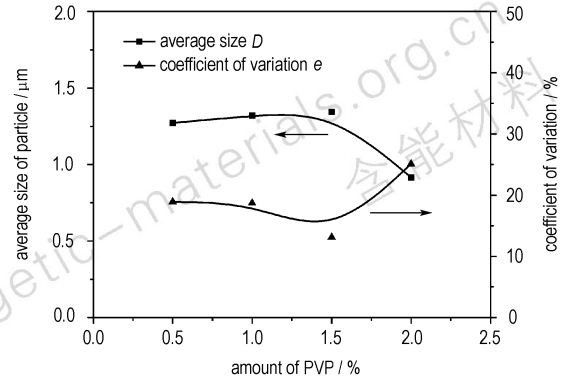


图 6 稳定剂用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系
Fig. 6 Relationship between amount of stabilizer and its size and distribution of Al/PS microcapsules

3.3 稳定剂用量

图 5 为不同稳定剂用量条件下制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片,图 6 为稳定剂用量与 Al/PS 微胶囊大小及分布的关系曲线,由图可看出,当稳定剂用量 $\leq 1.5\%$ 时,随着稳定剂用量的增加,微胶囊的粒径大小及其分布变化不大;当稳定剂用量 $> 1.5\%$ 时,微胶囊的粒径突然减小,粒径分布突然变大,这是 Al 粒子表面吸附 PEG 与单体吸附 PVP 的动态平衡被打破,引起初级粒子发生二次成核导致的^[3]。

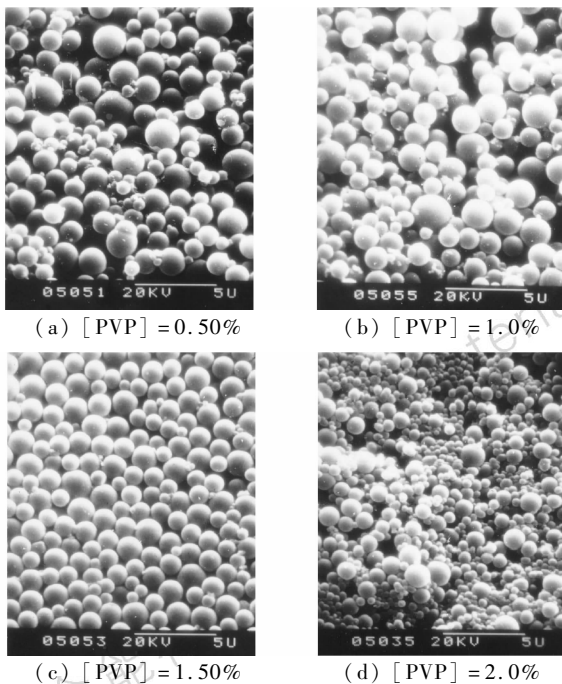


图 5 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of Al/PS microcapsules

3.4 Al 粒子用量

图 7 为不同 Al 粒子用量条件下制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片,图 8 为 Al 粒子用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系曲线。从图可知,Al/PS 微胶囊粒径大小随 Al 粒子用量的增加而减少,但当 Al 粒子用量达到单体用量的 10% 时,粒径又稍有增加;粒径分布随 Al 粒子用量的增加而增大。当 Al 粒子用量小于单体用量的 5% 时,所制备的微胶囊呈球形,且表面光滑,对 Al 粒子的包覆较完全;当 Al 粒子用量增加至单体用量的 10% 时,所制备的微胶囊团聚严重,呈不规则的形状,对 Al 粒子的包覆不太完全,这是由于纳米 Al 粒子表面吸附的单体分布不均匀造成的。

由于 Al 粒子对单体和引发剂的吸附作用,使得在反应初期 Al 粒子表面成为主要的聚合场所,Al 粒子用量增加,则聚合场所增多,成核阶段所生成的粒子数目增加,因而导致 Al/PS 微胶囊的粒径减小。但是当 Al 粒子用量过大时,粒子间的相互作用增强,聚结严重,使得最终的 Al/PS 微胶囊的粒径变大。当体系中 Al 粒子用量为单体用量的 5% 时,体系的稳定性下降,出现少量凝胶。同时由于初级粒子数目增加,粒径减小,使得粒子的总表面积增大,能及时捕捉连续相中的齐聚物自由基和死聚物链,有效地抑制了新核的生成,保证了微胶囊的均匀生长,因此其粒径分布较窄。但当 Al 粒子用量过大时,粒子间的聚结严重,使粒径分布变宽^[4,5]。

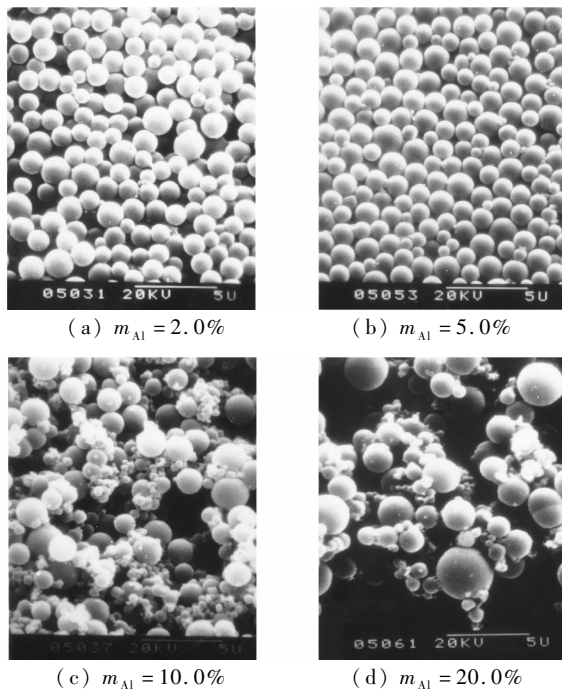


图7 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片

Fig.7 SEM photographs of Al/PS microcapsules

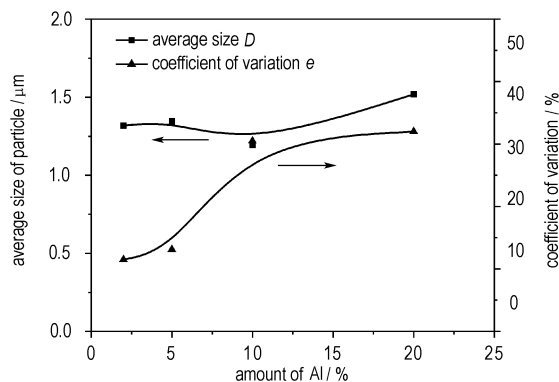


图8 Al 粒子用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系

Fig.8 Relationship between amount of Al and its size and distribution of Al/PS microcapsules

4 结论

在纳米 Al 粒子表面的苯乙烯原位聚合反应中,反应体系的组成(单体用量、引发剂用量、稳定剂用量及 Al 粒子用量)会对 Al/PS 微胶囊的形态、粒径大小及分布产生一定的影响。由于在反应体系中 PEG 的位阻效应减弱了纳米 Al 粒子对单体的吸附及初级粒子对稳定剂 PVP 吸附,导致纳米 Al 粒子存在下的苯乙烯分散聚合反应表现出特别的反应规律,有待于进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 张凯,傅强,周德惠. 纳米铝粉微胶囊的制备及表征[J]. 含能材料,2005,13(1): 4-6.
ZHANG Kai, FU Qiang, ZHOU De-hui. Preparation and characterization of nano-aluminium microcapsules[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 4-6.
- [2] 张凯,傅强,周德惠. 表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响[J]. 含能材料,2005,13(5): 301-304.
ZHANG Kai, FU Qiang, ZHOU De-hui. Effect of surface treatment methods on morphology of nano-aluminium/PS microcapsules [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 301-304.
- [3] Bourgeat-Lami E, Lang J. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197: 293-308.
- [4] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
LIANG Zhi-qi. Technology and Application of Microcapsule [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001.
- [5] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
CAO Tong-yu, LIU Qing-pu, HU Jin-sheng. Preparation, Property and Application of Polymer Emulsion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

Effect of Reaction Composition on Al/PS Microcapsules Size and Distribution

ZHANG Kai, FAN Jing-hui, HUANG Yu-hong, TAN Yun

(Institute of Structure Mechanics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The researches on affecting factors of preparing Al/PS microcapsules with in situ dispersion polymerization of styrene were carried out. The composition of reaction system including amounts of monomer, initiator, stabilizer and nano-aluminium particles had great influences on the morphology, size and distribution of Al/PS microcapsules. On the basis of reaction rules, uniform Al/PS microcapsules were prepared under optimization conditions. These conditions were amount of nano-aluminium particles less than 5%, amount of styrene 20%, and the amount of initiator and stabilizer 0.5% and 1.5% based on amount of monomer, respectively. The Al/PS microcapsules had good sphericity, smooth surfaces and well dispersibility. The size of Al/PS microcapsules was 1.345 μm , and the dispersion coefficient was 13.1%.

Key words: materials science; reaction composition; nano-aluminium particle; microcapsule; size and distribution