

文章编号: 1006-9941(2007)05-0482-03

纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉含量及活性分析

张凯, 范敬辉, 黄渝鸿, 谭云

(中国工程物理研究院总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用优化的工艺条件, 制备了不同铝粉含量的纳米铝粉/聚苯乙烯 (Al/PS) 微胶囊, 随着铝粉添加量的增加, 铝粉的包覆率逐渐降低。纳米 Al/PS 微胶囊呈球形, 表面光滑无明显缺陷, 粒子与粒子之间分散性很好。对纳米铝粉复合前后的活性变化进行了实验分析, 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 d 及氧气罐中贮存 30 d 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。

关键词: 高分子化学; 纳米铝粉; 微胶囊; 含量分析; 活性分析

中图分类号: O63; TJ55

文献标识码: A

1 引言

纳米铝粉是一类高活性物质, 在有氧气和水分存在的环境中很容易发生化学反应生成 Al_2O_3 , 以致活性降低。因此, 将纳米铝粉用高分子材料微胶囊化, 以保持铝粉的活性成为研究的热点。

文献[1]采用聚乙二醇在超声波场下对纳米铝粉进行亲油处理, 然后在氮气保护下于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[2,3]分别研究了纳米铝粉的表面处理方式及反应体系组成等对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响。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。本工作采用化学分析法, 对纳米 Al/PS 微胶囊的活性进行了分析, 为纳米 Al/PS 微胶囊的应用提供了实验依据。

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 40000, 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 (PEG4000), 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

将配方量的纳米铝粉分散于溶有 PEG4000 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 $70\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$ 。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 Al/PS 微胶囊。

2.3 性能测试

2.3.1 纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉活性测定

纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉活性测定是根据 GB3169.1-82《铝粉化学分析方法-气体容量法测定活性铝》进行的。测定的基本原理是: 首先用苯乙烯溶解纳米 Al/PS 微胶囊表面的 PS, 然后低温真空干燥过滤产物, 最后将得到的过滤物与氢氧化钠反应, 其中活性铝置换出等当量的氢气, 根据氢气体积可计算活性铝含量 $w^{[4]}$ 。

$$w = \frac{(p_1 - p_2 - p_3) \times V \times 0.002165}{(273 + T) \times m} \times 100 \quad (1)$$

式中, p_1 为气压计读数, kPa; p_2 为气压计读数温度修正值, kPa; p_3 为 $t\text{ }^\circ\text{C}$ 时水蒸气压力, kPa; V 为生成的氢气体积, mL; m 为称样量, g; 0.002165 为氢气换算为活性铝的换算系数; T 为温度, $^\circ\text{C}$ 。

收稿日期: 2006-10-08; 修回日期: 2007-02-08

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术预先研究基金(20050868)

作者简介: 张凯(1973-), 男, 博士研究生, 工程师, 主要从事功能高分子材料的研制与应用。e-mail: zhangkaiwzp@163.com

2.3.2 纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉含量的测定

用高温箱型电阻炉进行灼烧试验来测定。称取一定量的纳米 Al/PS 微胶囊,用高温箱型电阻炉灼烧至 600 °C 并保温 2 h,此时纳米 Al/PS 微胶囊中的聚合物相已灰化脱除。测定灼烧后产物的质量,将产物 (Al₂O₃) 换算成 Al 的质量后(忽略纳米铝粉表面氧化膜的质量),再除以微胶囊的质量即为纳米铝粉的含量。

2.3.3 纳米 Al/PS 微胶囊的热性能测试

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449C 型热分析仪进行纳米 Al/PS 微胶囊的 TGA 及 DTA 测试。测试范围: 室温 ~ 700 °C; 测试气氛: 空气; 升温速率: 20 °C · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉含量分析

图 1 为 PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊的 TGA 曲线,由图 1 可知,在 350 °C 以前,PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊失重很小,体系中低分子物质和杂质较少; 当温度高于 350 °C 时,PS 开始发生热分解,随着温度的升高,PS 含量逐渐减少; T = 450 °C 时,PS 的热分解结束,体系中剩余的量即为 Al₂O₃ 的质量,通过换算可求得纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉的含量(忽略纳米铝粉表面氧化膜的质量)。

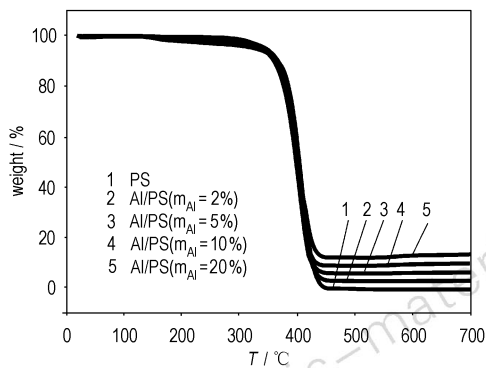


图 1 PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊的 TGA 曲线
Fig.1 TGA curves of PS and Al/PS microcapsules

表 1 纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉的含量

Table 1 Aluminum content in Al/PS microcapsules

amount of addition of aluminum powder/%	analysis result/%	
	ablation test	TGA test
2.0	1.37(2.58)	1.58(2.98)
5.0	3.16(5.97)	3.33(6.29)
10.0	5.11(9.66)	5.18(9.79)
20.0	7.11(13.43)	7.06(13.34)

表 1 为分别用烧蚀实验和 TGA 测试出的纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉的含量,其中括号内数据为生成的 Al₂O₃ 的质量。从表中数据可知,纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉含量均小于理论添加值,表明铝粉并未完全被 PS 包裹。随着铝粉添加量的增加,纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉含量与理论添加值偏差越大,铝粉的包覆率逐渐降低。同时,烧蚀实验与 TGA 测试结果存在一定的偏差,表明纳米铝粉在 PS 粒子内的分布并不均匀。

3.2 纳米 Al/PS 微胶囊中的铝粉活性分析

表 2 为不同密闭贮存条件下,不同铝粉含量的纳米 Al/PS 微胶囊中的活性铝含量测试值。虽然在纳米 Al/PS 微胶囊的制备过程中尽量满足了无水无氧环境,但是在铝粉的称量及纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉的提取过程中,仍无法避免空气和水分的存在,因此铝粉的活性必然有一定程度的下降。从表中数据可知,不同铝粉含量的纳米 Al/PS 微胶囊的活性铝含量基本相同,经过密闭贮存 30 d 后,活性铝含量几乎未发生改变,表明铝粉被 PS 包覆后可长期保持活性(纳米铝粉通常应贮存在充满氩气的密闭容器中,如直接置于空气中,10 d 后其活性铝含量为 42.3%)。将铝粉含量为 1.58% 的纳米 Al/PS 微胶囊放置在纯氧中密闭贮存 30 d 后,其活性铝含量略有下降,这是由于氧气逐步渗透进入微胶囊后,引起局部氧化反应造成的。

表 2 纳米 Al/PS 微胶囊中的活性铝粉含量

Table 2 Active aluminum content in Al/PS microcapsules

amount of nano-aluminum powder ¹⁾ /%	active aluminum content in Al/PS microcapsules/%		
	without stockpile	stockpile in air vessel for 30 d	stockpile in oxygen vessel for 30 d
1.58	76.07	76.06	74.81
3.33	76.03	75.95	-
5.18	75.95	75.87	-
7.06	75.57	75.52	-

Note: 1) results from TGA test.

图 2 为 PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊的 DTA 曲线,由图 2 可知,PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊在升温过程中表现出不同的热历程,PS 粒子处于一个吸热的过程中,而纳米 Al/PS 微胶囊处于一个放热的过程中。当温度大于 100 °C 时,由于 PS 的分子链开始剧烈运动,处于微胶囊外层的铝粉开始逐步发生氧化反应而放热; 随着温度的升高,参与氧化反应的铝粉数目越来越多,放热量越来越大; 当温度大于 400 °C 时,PS 发生热分解从微胶囊中消失,所有的铝粉被一下释放出来,完全参与氧化反应,放热量骤然增大并保持上升

趋势。从图中还可知,纳米 Al/PS 微胶囊单位质量的放热量随铝粉含量的增加而增大。

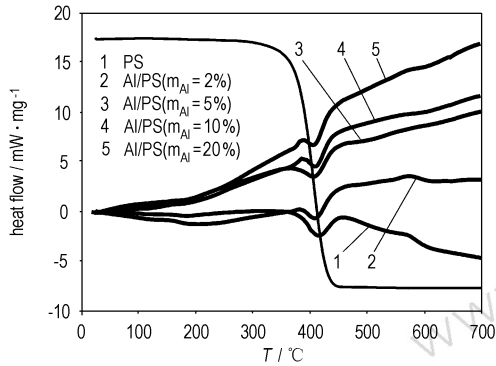


图2 PS 粒子及纳米 Al/PS 微胶囊的 DTA 曲线
Fig.2 DTA curves of PS and Al/PS microcapsules

4 结 论

氮气保护下无水乙醇中在纳米铝粉表面引发苯乙烯原位分散聚合反应,可以制备出纳米 Al/PS 微胶囊,不仅基本实现了纳米铝粉在 PS 粒子内的均匀分散,防止了团聚,而且有效地保持了纳米铝粉的活性(活性铝含量 > 75%)。

Content and Activity Analysis of Aluminum Powder in Nano-aluminum/PS Microcapsules

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

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

Abstract: Nano-aluminum/polystyrene (PS) microcapsules with different aluminum content were prepared under optimization conditions. With increasing amount of nano-aluminum particles, the encapsulation ratio of microcapsules decreased. The nano-aluminum/PS microcapsules had good sphericity, smooth surface and high dispersibility. The activities of nano-aluminum powders were analyzed before and after encapsulation. The nano-aluminum/PS microcapsules with different aluminum content had almost equal activity. The active aluminum content of nano-aluminum/PS microcapsules was 76.07%. Stored in a sealed bag in natural condition and in an oxygen bottle after 30 d, the active aluminum content of nano-aluminum/PS microcapsules were 76.06% and 74.81%, respectively. The results show that the active aluminum content can keep for long time after aluminum was encapsulated by PS.

Key words: polymer chemistry; nano-aluminium powder; microcapsule; content analysis; activity analysis

参考文献:

- [1] 张凯,傅强,范敬辉,等. 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, FAN Jing-hui, et al. 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,范敬辉,等. 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, FAN Jing-hui, et al. 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] 张凯,范敬辉,黄渝鸿,等. 反应体系组成对 Al/PS 微胶囊粒径及分布的影响[J]. 含能材料,2006,14(4): 272-275.
ZHANG Kai, FAN Jing-hui, HUANG Yu-hong. Effect of reaction composition on Al/PS microcapsules size and size distribution [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 272-275.
- [4] 范敬辉,张凯,吴菊英. 纳米铝粉的活性分析及寿命预测[J]. 含能材料,2004,12(4): 239-242.
FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying. Study on the activity and shelf-life prediction of nano-aluminum powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 239-242.