

文章编号: 1006-9941(2005)05-0301-04

## 表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响

张 凯<sup>1,2</sup>, 傅 强<sup>1</sup>, 范敬辉<sup>2</sup>, 周德惠<sup>2</sup>

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065;

2. 中国工程物理研究院结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 纳米铝粉进行表面处理时所用表面活性剂的种类及用量直接影响 Al/PS 微胶囊的形态。纳米铝粉在超声场作用下经 Span-80 或 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。

**关键词:** 材料科学; 纳米铝粉; 微胶囊; 表面处理; 形态

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标识码:** A

### 1 引 言

纳米铝粉是一类高活性的物质,当其与氧化剂硝酸钠形成推进剂时,比工业级铝粉制成的同类推进剂燃速高得多。纳米铝粉不仅可用于炸药中以增加其反应速率,而且可作为高能炸药添加剂来增加爆速<sup>[1-3]</sup>。纳米铝粉与普通铝粉一样,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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,铝粉活性因而降低。随着贮存时间的延长,活性降低得越多,因此,如何长时间有效地保持铝粉的活性,保证 FAE 武器的使用安全性和作用可靠性便成为了研究的热点<sup>[4,5]</sup>。

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,可用于制备纳米铝粉/PS 微胶囊,文献[6]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,并运用 SEM、TEM、FTIR、XRD、XPS 等测试手段对纳米铝粉微胶囊进行了结构表征。由于铝粉表面呈一定的亲水性,要实现纳米铝粉/PS 微胶囊的制备,铝粉的表面处理方式非常重要。

一般而言,无机粒子多为亲水性,对于大多数油性单体如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等,聚合反应难以在无机纳米粒子表面顺利进行,因此须对无机纳米粒子进行表面亲油化处理,使单体在无机纳米粒子表面发生原位聚合。W Hergeth 等<sup>[7]</sup>用传统的乳液聚合方法来包

裹石英粒子,在聚合之前用钛酸酯偶联剂对石英粒子进行预处理。Bourgeat-Lami 等<sup>[8]</sup>采用 Stober 方法在醇水体系中合成出球形纳米 SiO<sub>2</sub>,然后用硅烷偶联剂处理纳米 SiO<sub>2</sub>,最后引发苯乙烯原位分散聚合,得到了 PS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。对于活性 Al 粒子来说,表面处理过程中既要保持 Al 粒子的活性,又要确保 St 单体能吸附在 Al 粒子表面。本文在文献[6]的基础上,研究了纳米铝粉表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响,还未见有关纳米 Al 粒子在乙醇溶液中用醇溶性非离子表面活性剂进行表面处理的研究报道。

### 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 NaOH 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;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),化学纯,成都市联合化工试剂研究所;失水山梨醇月桂酸酯(Span-80),化学纯,成都金山化工试剂厂;聚乙二醇(PEG),化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;纳米铝粉,铝含量大于 98wt%,粒径 80 nm 左右,无锡威孚吉大新材料开发有限公司;无水乙醇,分析纯,成都化学试剂厂。

#### 2.2 试样制备

采用文献[6]所述方法制备纳米铝粉微胶囊。

#### 2.3 样品表征

采用扫描电镜(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

收稿日期: 2005-04-13; 修回日期: 2005-05-12

基金项目: 中国工程物理研究院结构力学研究所创新基金(04CXJ-07)

作者简介: 张凯(1973-),男,四川大学在读博士研究生,工程师,主要从事功能高分子材料的研制与应用。e-mail: zhangkaiw@eyou.com

测量,统计分析,计算式如式(1)、(2)。粒径大小用平均粒径表示,粒径分布均匀性用粒径的分散系数表示。

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

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

式中, $\delta$ 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; $\varepsilon$ 为分散系数。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米 Al 粒子的表面处理

在纳米铝粉的预处理过程中,引入超声波场不仅有利于纳米粒子的分散,而且,利用超声波清洗纳米粒子表面,可暴露出许多新鲜的、活性更高的表面,有利于表面活性剂的有效吸附,如文献[6]所述。图1为纳米 Al 粒子在非离子型表面活性剂 PEG 的乙醇溶液中经超声波处理数小时,然后用无水乙醇多次洗涤干燥后所得产物的红外光谱图。从图中可知,纳米 Al 粒子表面富含羟基,具有亲水性。用 PEG 处理后的纳米 Al 粒子的红外谱图中不仅具有 Al 的特征吸收峰(3400,1600,822  $\text{cm}^{-1}$ ),而且出现了 PEG 的特征吸收峰(3400,2800,1401,1085  $\text{cm}^{-1}$ ),在纳米 Al 粒子表面实现了 PEG 的吸附。从图中还可看出,PEG 粒子(3<sup>#</sup>)中羟基的特征吸收峰相对于经 PEG 处理的 Al 粒子(2<sup>#</sup>)来说,均出现了向小波数方向的偏移,这表明用 PEG 处理纳米 Al 粒子,羟基之间发生了缩合作用,从而生成了化学键合。

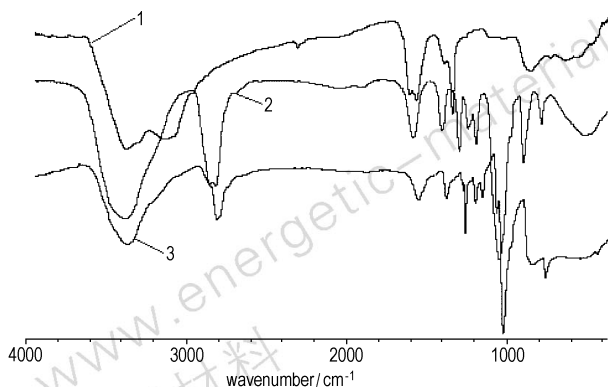


图1 粒子的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of Al(1), PEG(2) and Al treated with PEG(3)

下用分散聚合反应制备的 Al/PS 微胶囊的电镜照片。从图2(a)中可以看出,纳米 Al 粒子如果不进行表面亲油化处理,无法制备出分散均匀且包覆完全的纳米 Al/PS 微胶囊;而经过表面处理的纳米 Al 可以在其表面大量吸附单体 St,从而有效地引发 St 在纳米 Al 表面上的原位分散聚合反应,实现对纳米 Al 的包覆,如图2(b)所示。

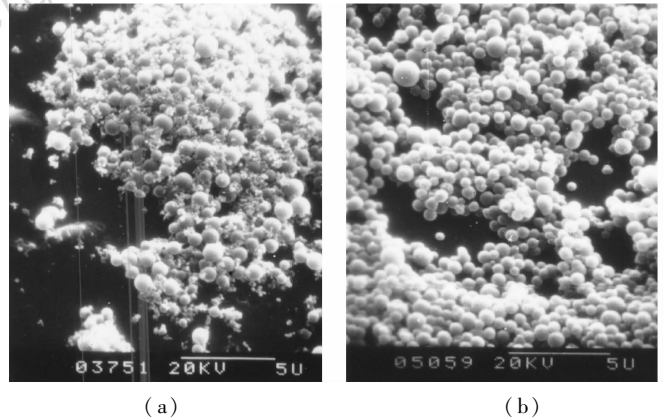


图2 未经表面处理(a)与经表面处理 Al 粒子(b)制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of Al/PS microcapsules with untreated Al(a) and treated Al(b)

#### 3.2 表面活性剂种类

图3为采用不同的表面活性剂处理纳米 Al 粒子,然后通过超声波辅助引发 St 分散聚合反应制备的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片。从图2可知,纳米 Al 粒子不经过任何表面处理,则无法制备出 Al/PS 微胶囊,纳米 Al 粒子和 PS 粒子各自独立存在。采用非离子表面活性剂 OP-10 对纳米 Al 粒子进行表面处理,由于 OP-10 在乙醇中的溶解性不好,无法形成均匀分散体系,对纳米 Al 粒子表面处理效果不明显,制备出的微胶囊同未表面处理的 Al 粒子聚合体系相仿,如图3(a)所示;采用非离子型表面活性剂 Span-80 和 PEG 对纳米 Al 粒子进行表面处理,通过物理和化学吸附作用在其表面局部吸附 Span-80 和 PEG,对纳米 Al 粒子的稳定及吸附单体起一定的促进作用,在适当的引发条件下,可实现 Al 粒子表面的原位分散聚合反应。用这种方法制备出的微胶囊表面光滑,粒子与粒子之间分散性很好,仅有少量的游离的纳米 Al 粒子存在,大部分 Al 粒子被 PS 包裹,如图3(b)、(c)所示。从粒径分布均匀性的角度来说,用 PEG 处理 Al 粒子制备出的微胶囊比用 Span-80 处理的好一些。

图2为纳米 Al 在表面处理前后,分别在超声波场

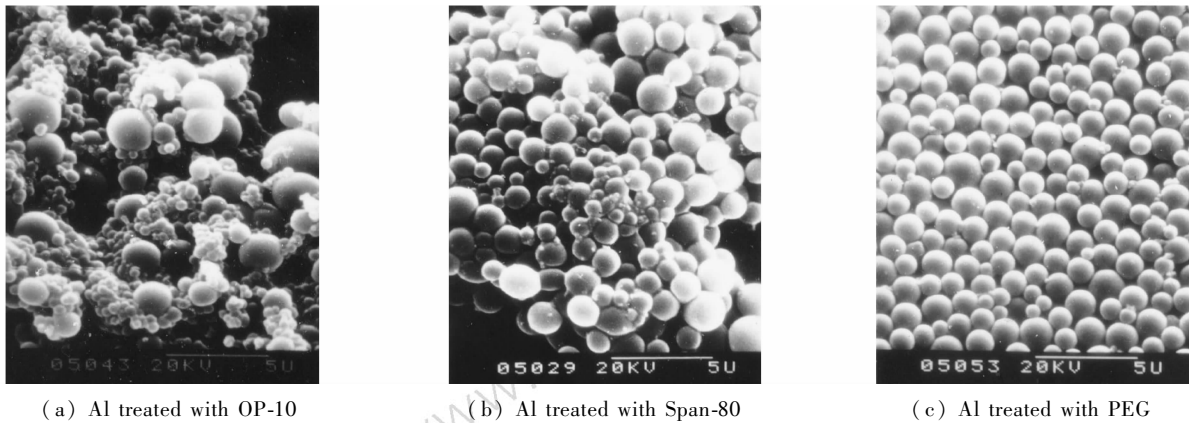


图 3 不同表面活性剂处理 Al 粒子后的 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片  
 Fig. 3 SEM photographs of Al/PS microcapsules with Al treated by different surfactants

### 3.3 表面活性剂用量

采用不同量(基于 Al 粒子的质量百分比)的 PEG 处理纳米 Al 粒子后,制备出 Al/PS 微胶囊的 SEM 照片见图 4。由图可见,Al/PS 微胶囊均呈现较规整的球形,游离状纳米 Al 粒子很少,这表明其包覆率较高,但

Al 表面处理时 PEG 用量不同会对微胶囊的粒径大小及分布产生不同的影响。由于在 St 分散聚合体系中加入 PEG,所制备的微胶囊中出现了小粒径粒子,且随着 PEG 用量的变化,小粒子在整个微胶囊中所占的比例不同。这是因为 PEG 的分子量较大,分子链较长且具有一定的体积,当纳米 Al 粒子吸附 PEG 时,PEG 产生的位阻效应会影响 Al 粒子吸附量;同时,PEG 的存在还会对初级粒子吸附稳定剂 PVP 的过程产生不利影响,造成稳定剂分布的不均匀,这种不均匀性直接导致了微胶囊粒径分布的不均匀性。图 5 为 PEG 用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系曲线,由粒径的统计数据更加直观地得到 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布随 PEG 用量的变化规律。随着 PEG 用量的增加,微胶囊粒径逐渐减小。当 PEG 用量为单体用量的 20% 时,微胶囊的粒径分布出现了一个极小值,这是因为此时 Al 粒子对 PEG 的吸附与初级粒子对 PVP 的吸附达到了一个动态平衡。

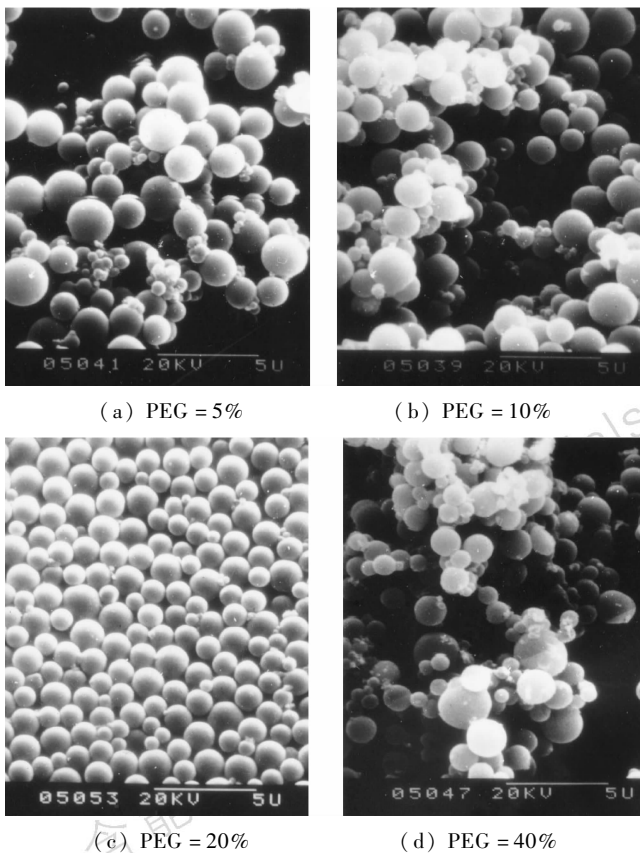


图 4 不同用量的 PEG 处理后制备的 Al/PS 微胶囊 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of Al/PS microcapsules with nano Al treated by different PEG contents

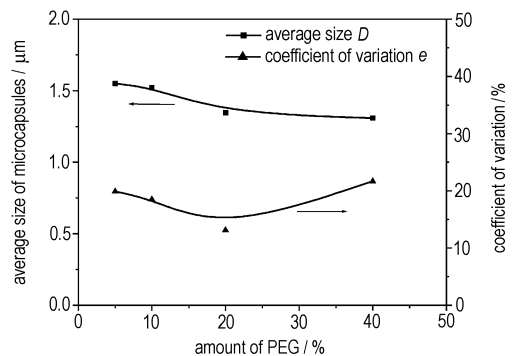


图 5 PEG 用量与 Al/PS 微胶囊粒径大小及分布的关系曲线

Fig. 5 Effect of PEG amount on size and size distribution of Al/PS microcapsules

## 4 结 论

在超声波场作用下,采用非离子型表面活性剂 Span-80 和 PEG 对纳米 Al 粒子进行表面处理,通过物理和化学吸附作用在其表面局部吸附 Span-80 和 PEG,对纳米 Al 粒子的稳定及吸附单体起一定的促进作用,在适当的引发条件下,可实现 Al 粒子表面的原位分散聚合反应。Al 表面处理时 PEG 用量不同会对微胶囊的形态产生不同的影响,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,仅有少量的游离纳米 Al 粒子存在,大部分 Al 粒子被 PS 包裹。

### 参考文献:

- [1] 赵凤起,覃光明,蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究及发展方向[J]. 火炸药学报,2001,24(4): 61.  
ZHAO Feng-qi, QIN Guang-ming, CAI Bing-yuan. Development and application of nanomaterials in the explosive[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*,2001,24(4): 61.
- [2] 梁慧敏,白春华. 高能固态 FAE 燃料贮存寿命研究[J]. 火炸药学报,1999,(3): 36.  
LIANG Hui-min, BAI Chun-hua. Study on store life of high energy solid FAE fuel[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*,1999,(3): 36.
- [3] 陈朗,张寿齐,赵玉华. 不同铝粉尺寸含铝炸药加速金属能力的研究[J]. 爆炸与冲击,1999,(3): 25.  
CHEN Lang,ZHANG Shou-qi,ZHAO Yu-hua. Study of the metal acceleration capacities of aluminized explosives with spherical aluminum particles of different diameter[J]. *Explosion and Shock Waves*,1999,(3): 25.
- [4] 夏强,金乐骥,王桂兰. 30~60 μm 粗铝粉(球形、非球形)在丁羟推进剂中使用研究[J]. 推进技术,1994,15(5): 20.  
XIA Qiang,JIN Le-ji,WANG Gui-lan. An investigation on application of 30~60 μm coarse aluminium (spherical,aspherical) powder in HT-PB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*,1994,15(5): 20.
- [5] 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.  
FAN Jing-hui,ZHANG Kai,WU Ju-ying. Study on the activity and shelf-life prediction of nano-aluminium powder[J]. *Hanneng Cailiao*,2004,12(4): 239.
- [6] 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.  
ZHANG Kai,FU Qiang,ZHOU De-hui. Preparation and characterization of nano-aluminium microcapsules [J]. *Hanneng Cailiao*,2005,13(1): 4.
- [7] Hergeth W, Petter S. Emulsion polymerization of vinyl acetate in presence of quartz powder[J]. *Colloid Surf*,2002,196: 217.
- [8] Bourgeat-Lami E, Lang J. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998,197: 293-308.

## Effect of Surface Treatment Method on the Morphology of Nano-aluminium/PS Microcapsules

ZHANG Kai<sup>1,2</sup>, FU Qiang<sup>1</sup>, FAN Jing-hui<sup>2</sup>, ZHOU De-hui<sup>2</sup>

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

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

**Abstract:** The in-situ dispersion polymerization in the presence of nano-aluminium was used to prepare the nano-aluminium microcapsules by styrene (St) as monomer and ethyl alcohol as reaction media without oxygen and water, and effect of surface treatment was studied. The results show that the sorts and amounts of surfactant have great influences on the morphology of nano-aluminium/PS microcapsules. After treated with Span-80 or PEG under ultrasonic irradiation, in-situ dispersion polymerization on the surfaces of nano-aluminium is initiated in region containing rich monomer and initiator. When nano-aluminium absorbing PEG and primary nucleus absorbing PVP reach dynamic balance,  $W_{\text{PEG}} = 20.0 \text{ wt}\%$  St, the nano-aluminium microcapsules with smooth surfaces and well dispersion can be prepared, which can encapsulate most nano-aluminium.

**Key words:** material science; nano-aluminium; microcapsules; surface treatment; morphology