

文章编号:1006-9941(2005)01-0004-03

纳米铝粉微胶囊的制备及表征

张凯^{1,2}, 傅强¹, 范敬辉², 周德惠²

(1. 四川大学高分子学院, 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:以苯乙烯为聚合单体,无水乙醇为反应介质,在无氧、无水的条件下进行了纳米铝粉的包裹聚合反应,成功地制备出了粒径为2 μm左右,且分布较均匀的球形纳米铝粉微胶囊,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。

关键词:材料科学; 纳米铝粉; 微胶囊; 制备; 表征

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物质,与氧化剂硝酸钠形成推进剂时,比工业级铝粉的同类推进剂燃速高。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^[1]。纳米铝粉可增大燃速是因为纳米铝粉具有很大的表面积,可增强与气相物质的反应能力,燃速比常规铝粒子高很多,而且,纳米铝粉质量轻,点火延迟时间比常规铝粒子小12个数量级,使接近推进剂燃面的纳米铝粉燃烧质量消耗大,纳米铝粉钝化氧化物体积分数高于常规的铝粉,但从纳米铝粉反馈回未燃推进剂的热通量仍高于常规铝粒子^[2]。

由于纳米铝粉粒径小,比表面积和比表面能大,极易发生氧化,形成致密而坚硬的Al₂O₃壳层,将使纳米铝粉失去活性,因此如何有效地保持纳米铝粉的活性,以便在需要时释放出来成了研究的热点。将纳米铝粉用高分子材料进行微胶囊化,不仅可以避免纳米铝粉与氧气发生反应而失活,又可以在高热条件下迅速烧蚀掉有机层而使纳米铝粉在某一瞬间释放出来,可望用于燃料空气炸药(FAE)中提高燃料能量。

制备微胶囊的方法有化学方法、物理方法和物理化学法等,其中包裹聚合法以适用反应体系广,可控制设计性强而得到广泛应用^[3]。纳米铝粉的表面活性较高,易与水、氧气反应而失去活性,因此反应体系应选择在无氧、无水的条件下进行。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,可用于对纳米铝粉的包裹聚合。有关分散聚合反应的研究很多,主要集中在单分散微米级聚合物微球的制备、表征及影响因素研究等方面^[4~7]。Bourgeat-Lami等采用Stober方法在醇水体系中合成出球形纳米SiO₂,然后在纳米SiO₂表面引发苯乙烯原位分散聚合,得到了PS/SiO₂复合粒子^[8],还未见用分散聚合制备纳米铝粉微胶囊的研究报道。本文采用聚乙二醇(PEG4000)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,制备出纳米铝粉微胶囊。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。

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;纳米铝粉,铝含量大于98wt%,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

将配方量的纳米铝粉分散于溶有PEG 4000的无水乙醇中,在超声波发生器中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,通入氮气排除反应容器中的氧气。在氮气保护下引发分散聚合反应,反应条件为70℃下反应24 h。反应结束后,将样品进行超高速离心机离心沉降,并用

收稿日期:2004-09-13;修回日期:2004-11-08

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

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)和透射电镜(JEM100-CX 型)观测微胶囊的形貌、结构及粒径分布;用 Nicolet 20SXB-IR 型红外光谱仪测试微胶囊的红外光谱;用转靶 X-射线衍射法(Y-4Q 系统)对微胶囊进行物相分析;用 NP-1 型 X 射线光电子能谱仪测定微胶囊表面上无机纳米粒子的含量。

3 结果与讨论

3.1 纳米铝粉微胶囊的形貌、结构及粒径分布

图 1 为纳米铝粉的电镜照片,从图 1(a)可知,纳米铝粉呈类球形,粒径很小,约为 60 nm 左右,粒径分布不太均匀。纳米铝粉由于粒径小,表面能高,在制备及使用过程中非常容易团聚;图 1(b)在制样过程中使用超声波进行了辅助分散,分散性明显得到改善。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,而且超声波对纳米粒子表面具有清洗功能,可使其暴露出许多新鲜的活性更高的表面,有利于有效吸附表面活性剂。图 2 为纳米铝粉微胶囊的电镜照片。从图 2(a)可知,用分散聚合法制备的纳米铝粉微胶囊呈球形,粒径为 2 μm 左右,粒径分布较均匀。纳米铝粉微胶囊表面基本光滑,无明显缺陷,而且无明显的小颗粒(纳米铝粉)存在,表明聚苯乙烯成功地实现了对纳米铝粉的包覆,纳米铝粉基本处于微胶囊的内部。纳米铝粉微胶囊的结构可通过图 2(b)来表征,虽然由于微胶囊的尺寸较大,透射光无法形成有效穿透而清晰成像,但从微胶囊的边缘地带仍可发现深色的纳米铝粉处于微胶囊的内部。

3.2 纳米铝粉微胶囊的 FTIR 分析

图 3 为纳米铝粉微胶囊及其核(Al)、壳(PS)材料的红外光谱图。从图 3 可看出,制备的纳米铝粉微胶囊既体现了纯 PS 的特征吸收峰,又体现了纳米铝粉的特征吸收峰,表明该体系中二者共存,但它又不是两种材料的简单加和,微胶囊化后的纳米铝粉的 FTIR 吸收峰的峰位和峰形都发生了一定的变化。纳米铝粉在 3429 cm^{-1} 处的—OH 特征吸收峰复合后变为 3436 cm^{-1} ,1625 cm^{-1} 处的特征吸收峰复合后变为 1630 cm^{-1} ,且峰形变宽,912 cm^{-1} 处的特征吸收峰复合后基本消失;PS 在 1495 cm^{-1} 和 1459 cm^{-1} 两处苯环的骨架呼吸振动特征吸收峰复合后变为 1490 cm^{-1}

和 1451 cm^{-1} 。纳米铝粉微胶囊化后,纳米铝粉表面的极性基团的特征吸收峰向高波数区移动,说明纳米铝粉表面生成了新的极性化学键。同时苯环的共轭效应有所减弱,造成 PS 中部分特征吸收峰向低波数区移动。

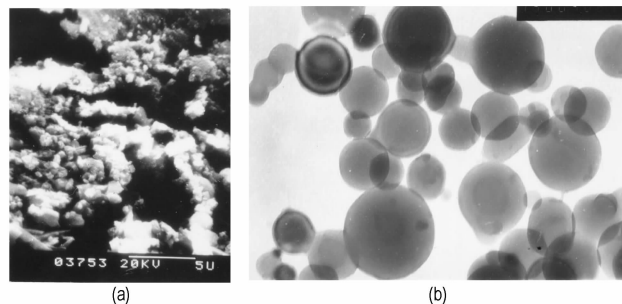


图 1 纳米铝粉的电镜照片(a)SEM,(b)TEM

Fig. 1 The SEM (a) and TEM (b) of nano-aluminium powder

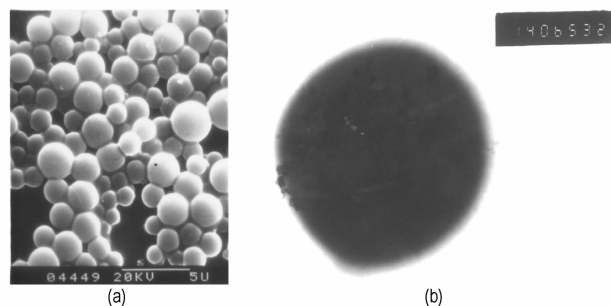


图 2 纳米铝粉微胶囊的电镜照片(a)SEM,(b)TEM

Fig. 2 The SEM (a) and TEM (b) of nano-aluminium microcapsules

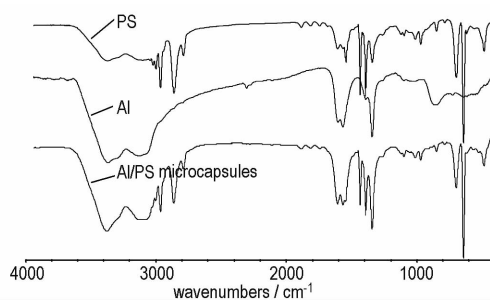


图 3 纳米铝粉微胶囊的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of nano-aluminium microcapsules

3.3 纳米铝粉微胶囊的 XRD 分析

图 4 为纳米铝粉微胶囊的 X-射线衍射谱图,在 X-射线衍射图上,强度 1.2227、1.4318、2.0251 及 2.3498 分别对应 Al 的(311)面、(220)面、(200)面及(111)面,强度 4.5742 为 PS 的衍射峰,证明纳米铝粉微胶囊中同时存在 PS 和 Al 两种材料。

3.4 纳米铝粉微胶囊的 XPS 分析

图 5 为纳米铝粉微胶囊的 XPS 全谱图,微胶囊表面 C 元素含量可以作为表面聚苯乙烯含量的表征,而

Al 元素含量则可以作为表面纳米铝粉含量的表征。对所制备的纳米铝粉微胶囊进行全谱扫描(图5),发现微胶囊表面的元素主要为 C、N 和 O, 无 Al 元素。再分别对 C、N、O 和 Al 进行单独扫描,通过计算可求得纳米铝粉微胶囊表面元素的含量,C/Al 原子数比为 240/1, 远远高于理论添加量所计算出的 C/Al 原子数比(20/1), 证明纳米铝粉大部分位于微胶囊的内部, 成功地实现了纳米铝粉的高分子材料微胶囊化。

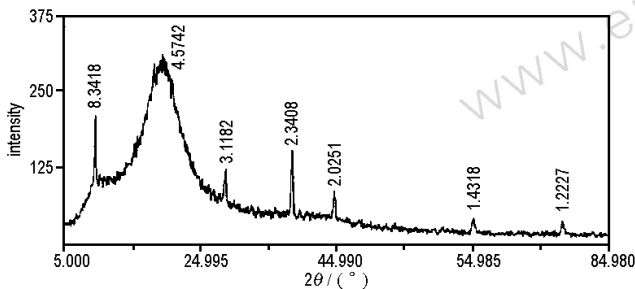


图4 纳米铝粉微胶囊的 X-射线衍射谱图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of nano-aluminium microcapsules

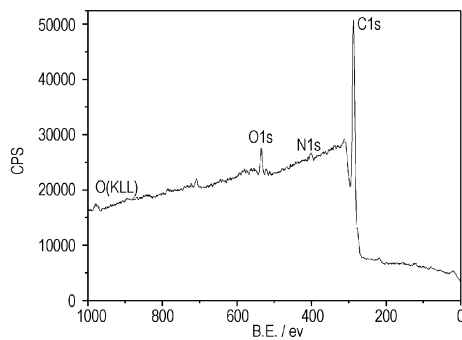


图5 纳米铝粉微胶囊的 XPS 全谱图

Fig. 5 Survey X-ray photoelectron spectra of nano-aluminium microcapsules

4 结论

(1) 以苯乙烯为聚合单体,无水乙醇为反应介质,

在无氧、无水的条件下进行了纳米铝粉的包裹聚合反应,成功地制备出了纳米铝粉微胶囊。

(2) 纳米铝粉微胶囊呈球形,表面基本光滑,无明显缺陷,无明显的小颗粒(纳米铝粉)存在。纳米铝粉微胶囊粒径为 2 μm 左右,粒径分布较均匀。纳米铝粉大部分位于微胶囊的内部,表面仅存在微量的纳米铝粉,成功地实现了纳米铝粉的高分子材料微胶囊化。

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] 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.
- [3] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 125-157.
LIANG Zhi-qi. Technology and Application of Microcapsule [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press,2001. 125-157.
- [4] LI K. Synthesis of monodisperse poly (divinylbenzene) microspheres [J]. *J. Polym. Sci., Part A*,1993,31: 2473-2480.
- [5] Paine A J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents [J]. *Macromolecules*,1995,28: 3104-3111.
- [6] LI X W, XIAO J, DENG X M. Uniform polymer particles by disperse polymerization in alcohol[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*,1997,66: 583-594.
- [7] Doo-Hyun Lee, Jin-Woong Kim. Monodisperse micron-sized polymethylmethacrylate particle having a crosslinked network structure [J]. *J. Mater. Sci.*,2000,35: 6181-6192.
- [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.

Preparation and Characterization of Nano-aluminium Microcapsules

ZHANG Kai^{1,2}, FU Qiang¹, FAN Jing-hui², ZHOU De-hui²

(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: Encapsulating dispersion polymerization in the presence of nano-aluminium was used to prepare the nano-aluminium microcapsules using styrene (St) as monomer and ethyl alcohol as reaction media under the conditions without oxygen and water. The prepared nano-aluminium microcapsules have good sphericity and smooth intact surface, and have size of about 2.0 μm and more uniform size distribution. The nano-aluminium microcapsules were characterized by SEM, TEM, FTIR, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the nano-aluminium powders were uniformly dispersed in PS microspheres and formed nano-aluminium/polymer microcapsules.

Key words: material science; nano-aluminium; microcapsule; preparation; characterization