

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.01.003

增材用铝粉表面的包覆改性研究^{*}

王树涛 庄怡文 霸书红 陈永进
沈阳理工大学(辽宁沈阳,110159)

[摘 要] 为减少铝粉在光固化树脂中的沉降,使其适用于光固化增材制造,使用不同表面活性剂对铝粉进行预处理,增强铝粉表面对有机物的亲和性;利用乳液聚合使单体聚合在铝粉表面形成一层有机物薄膜,研究几种单体对铝粉包覆性能的影响,利用可见分光光度计、傅里叶红外光谱仪表征其包覆性能。结果表明:使用十二烷基硫酸钠(K12)预处理的铝粉在光固化树脂中分散性最好,透光率为 11%,分散 1 h 后透光率变化不大;使用苯乙烯(St) + 丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA) + 丙烯酸丁酯(BA)二元聚合包覆的铝粉在树脂中静置 1 h,未发现明显沉降;红外光谱图显示,两组配方中的铝粉表面存在单体聚合产物。

[关键词] 聚合物包覆;单体聚合;分散性;光敏树脂

[分类号] TJ55

Study on Surface Modification of Aluminum Powder for Additive

WANG Shutao, ZHUANG Yiwen, BA Shuhong, CHEN Yongjin
Shenyang Ligong University (Liaoning Shenyang, 110159)

[ABSTRACT] In order to reduce the deposition of aluminum in the light-cured resin to make it applicable in manufacturing the light-cured additives, different surfactants were used to pretreat the aluminum powder to enhance its surface affinity to the organic substances. Emulsion polymerization method was used to polymerize monomers on the surface of aluminum to create an organic thin film. Influence of several monomers on the coating performance of aluminum was studied. Coating properties were characterized by visible spectrophotometer, Fourier infrared spectrometer and SEM. The results show that aluminum with sodium dodecyl sulfate (K12) has the best dispersion in the light-cured resin, and the transmittance is 11% which does not change much after dispersing for 1 h. Aluminum coated with styrene (St) and butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) and butyl acrylate (BA) have no obvious sedimentation in the resin after standing for 1 h. Infrared spectra shows the existence of monomer polymerization products on the surface of aluminum powder in the two formulations.

[KEYWORDS] coating; monomer polymerization; dispersion; photocurable resin

引言

近年来,含能材料增材制造技术研究活跃,且取得了一定成果。在国外,澳大利亚国防科学技术(DST)集团与高校及科研院所合作研发了含能材料增材制造技术^[1];美国普渡大学立项研究了纳米铝热剂和固体火箭推进剂的增材制造技术^[2];印度科学研究院研究制备出 Al-NH₄ClO₄-HTPB 固体推进剂^[3]。国内也于 2018 年设立科研项目,推进增材制造技术用于打印固体推进剂。

铝粉是固体推进剂中的主要成分,铝粉密度较高,与光固化树脂混合后容易发生沉降。因此,光固化增材制造技术用于打印推进剂需要解决铝粉在药浆中的沉降和积聚问题。铝粉表面包覆高分子物质能够有效地降低铝粉的沉降和积聚^[4-11]。郝洁等^[12]采用复合型喷雾造粒工艺对制备的高活性纳米铝粉进行了 HTPB-TDI 包覆造粒,包覆剂能够覆盖且均匀铺展在纳米铝粉表面;张凯等^[13]以苯乙烯为单体,利用超声波的活化和引发作用,引发苯乙烯在铝粉表面形成包覆层;王敏等^[14]以丙烯酸(AA)、苯乙烯(St)、三羟甲基丙烷、三甲基丙烯酸酯为单

^{*} 收稿日期:2019-08-03

第一作者:王树涛(1988-),男,实验师,主要从事 3D 打印及含能材料制备技术研究。E-mail:930644625@qq.com

体,三元共聚法包覆片状铝粉,使铝粉表面包覆一层致密的带有苯环和羧基的共聚物膜;肖春等^[15]通过原位聚合多巴胺法在铝粉表面包覆聚合多巴胺,在HTPB中沉降24 h,体系依然均一。

目前,国内关于改性铝粉用于光固化增材制造推进剂的研究不多。通过对微米片状铝粉进行包覆,比较包覆铝粉在光敏树脂中的分散性,降低铝粉在光固化树脂的沉降,从而为后期光固化增材制造固体推进剂等含铝含能材料提供一定的研究基础,并使用配置的含能油墨打印了固体质量分数为40%以上的含能材料。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

铝粉(微米级),天津市大茂化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(K12)、十二烷基磺酸钠(SLS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、偶氮二异丁腈,天津市河东区红岩试剂厂;丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),上海展云化工有限公司;丙酮、甲基丙烯酸丁酯(BMA),天津市大茂化学试剂厂;苯乙烯(St)、聚乙二醇(PEG)20 000,天津市致远化学试剂有限公司。

超声波清洗机,广州邦洁电子有限公司;机械搅拌器,IKA;磁力搅拌加热锅,郑州宇祥仪器设备有限公司;高温恒温试验箱,无锡博奥试验设备有限公司;电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪,日本岛津;场发射扫描电镜(SEM),Gemini300,德国蔡司。

1.2 实验过程

1.2.1 原料铝粉预处理

称取0.5 g铝粉倒入4个烧杯中,依次称取0.01 g K12、SLS、CTAB和PEG20 000,用20 mL无水乙醇溶解后,倒入含铝粉烧杯中,放入超声波清洗机超声分散30 min,然后放入60℃水浴锅,恒温机械搅拌2 h(转速为300 r/min)后抽滤,乙醇、水依次洗涤、烘干备用。

1.2.2 不同单体包覆铝粉的制备

将0.5 g采用不同表面活性剂预处理后的铝粉置于250 mL的三口烧瓶中,称取BA 0.145 g、AA 0.105 g倒入三口烧瓶中,将三口烧瓶放入磁力搅拌锅中,转速为300 r/min,冷凝回流,待水浴温度升至65℃时,由恒压滴液漏斗向瓶内滴加偶氮二异丁腈的丙酮溶液,约20 min滴完,加热搅拌3 h。将包

覆后的铝粉用真空泵抽滤,丙酮、水依次洗涤后放入恒温烘箱中烘干,得到由不同表面活性剂预处理且二元聚合包覆的复合粒子。

将0.5 g由K12预处理后的铝粉置于250 mL的三口烧瓶中,另称取BA 0.145 g+AA 0.105 g、MMA 0.110 g+BA 0.140 g、BMA 0.120 g+BA 0.130 g、St 0.110 g+BA 0.140 g。其余步骤同上,得到不同单体聚合包覆的复合粒子。

2 结果与讨论

2.1 分散性能测试

取4 g光敏树脂、0.04 g预处理铝粉或包覆铝粉加入烧杯中,搅拌后倒入比色皿,超声分散至无气泡后放入分光光度计中,将波长调至420 nm,测定不同表面活性剂预处理、不同单体聚合包覆后铝粉的透光率。

表面活性剂对铝粉分散性能的影响如图1、图2所示。

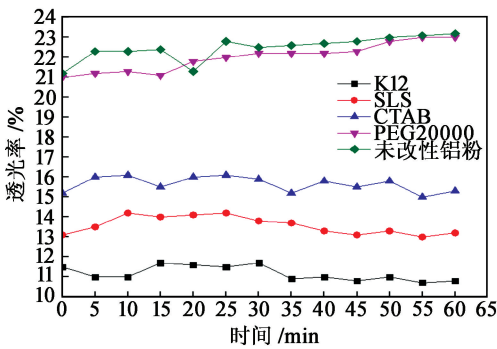


图1 不同表面活性剂对铝粉分散性能的影响
Fig.1 Effect of surfactant on dispersion of aluminum powder

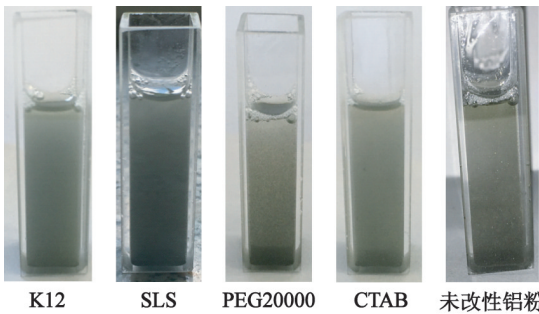


图2 预处理铝粉比色皿颜色对比
Fig.2 Color contrast of pretreated aluminum powder in cuvette

由图1和图2可看出,未改性铝粉加入光敏树脂中静置1 h后,底部有明显沉降,透光率为22%,

说明大部分铝粉沉降到底部,减少了铝粉对光的遮挡,光透性好;使用 K12、SLS 表面预处理的铝粉,由于铝粉均匀分散,遮挡可见光线,透光率分别在 11% 和 13% 左右,且经过 1 h 后透光率变化不大,说明铝粉在树脂中分散良好,沉积不明显;使用 CTAB 预处理的铝粉透光率在 16% 左右,1 h 后铝粉有明显沉降;使用 PEG20 000 预处理的铝粉透光率在 22% 左右,与未改性铝粉相近,处理效果最差。原因在于 K12、SLS 为阴离子表面活性剂,亲水基分别为硫酸基和磺酸基,铝粉表面性质为亲水性,因此阴离子表面活性剂的硫酸基和磺酸基吸附在铝粉表面,十二烷基分散在光敏树脂中,根据相似相溶原理,十二烷基与光敏树脂之间作用力较大,所以使用这两种阴离子表面活性剂预处理的铝粉不易沉降;CTAB 为阳离子表面活性剂,亲水基为季铵基,与铝粉表面吸附作用较差,用 CTAB 预处理铝粉时,CTAB 大部分沉降到光敏树脂底部,预处理效果较差;PEG 20 000 为非离子表面活性剂,与铝粉表面几乎不产生吸附作用,因此使用 PEG 20 000 预处理铝粉没有效果。因此,使用 K12 预处理铝粉的效果更好。本文中,选用 K12 作为包覆铝粉的预处理剂。

单体对铝粉分散性能的影响如图 3、图 4 所示。

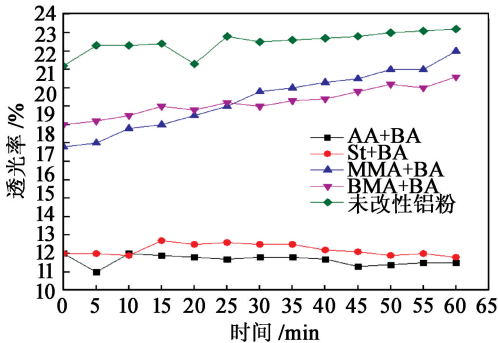


图 3 不同单体对铝粉分散性能的影响
Fig. 3 Effect of monomers on dispersion of aluminum powder

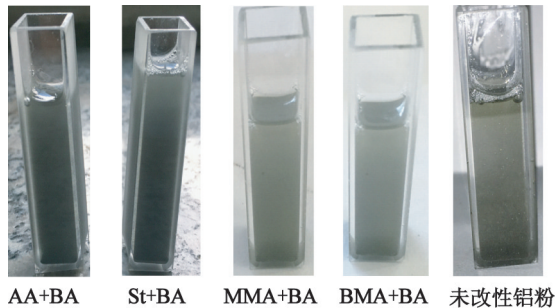


图 4 包覆铝粉比色皿颜色对比

Fig. 4 Color contrast of coated aluminum powder in cuvette

由图 3 和图 4 可以看出,用 St + BA、AA + BA 包覆后的铝粉在树脂中透光率为 11% 左右,静置 1 h 后均未发生明显沉降,且透光率变化不大,说明包覆后的铝粉在光敏树脂中分散性好,明显降低铝粉沉降;而用 MMA + BA 包覆后的铝粉在树脂中的透光率由开始的 17% 增大到 21%,BMA + BA 包覆后的铝粉由开始的 18% 增大到 20%,1 h 后透光率与未包覆铝粉接近,说明 BMA + BA 包覆的铝粉在光敏树脂中分散性很差。原因在于配制的光固化树脂中含有聚氨酯丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯类、含苯环类单体,因此由 St + BA、AA + BA 包覆后的铝粉与树脂材料之间有相似的结构,分子间作用力较强,包覆后的铝粉能有效降低铝粉沉积。因此选用单体包覆铝粉时,应选用与光敏树脂成分相近的物质。

2.2 红外测试分析

选取使用 St + BA、AA + BA 二元聚合包覆的铝粉与 KBr 一起研磨压片,用红外光谱仪扫描样品,得出的红外光谱数据结果见图 5。

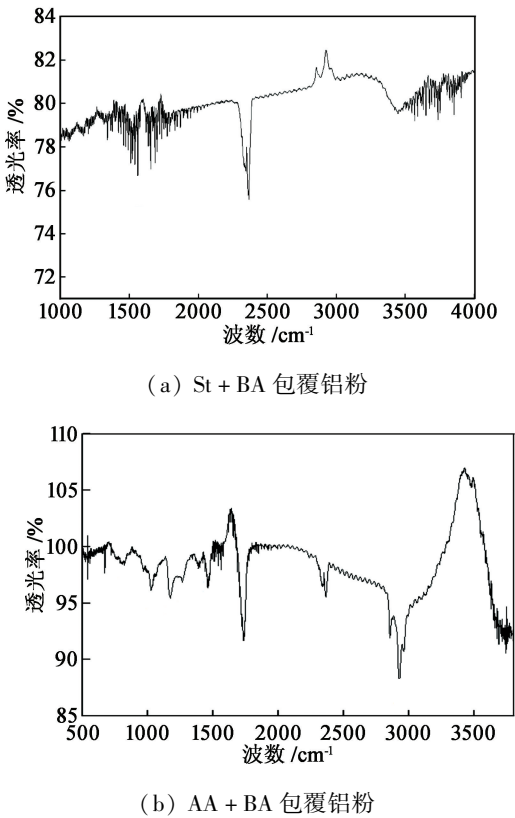


图 5 包覆铝粉的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectrum of coated aluminum powder

由图 5(a) 可知,2 994、3 032、3 062 cm^{-1} 为苯环—CH=伸缩振动,在 1 610、1 561、1 501 cm^{-1} 和 1 455 cm^{-1} 处出现的吸收峰为苯环骨架的—C=C—弯曲振动吸收峰,说明在铝粉表面存在 St 聚合物包覆层;1 768 cm^{-1} 处特征峰为—C=O 的伸

缩振动吸收峰,1 440 cm^{-1} 为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 弯曲振动,1 372 cm^{-1} 为 —CH_3 对称变形振动,1 166、1 204 cm^{-1} 为 —C—O—C— 不对称伸缩振动,表明铝粉表面包覆了 BA 的聚合物。由图 5(b) 可知,在2 956 cm^{-1} 为 —OH 的特征吸收峰,1 739 cm^{-1} 处特征峰为 —C=O 的伸缩振动吸收峰,1 447 cm^{-1} 处为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 弯曲振动,1 375 cm^{-1} 为 —CH_3 对称变形振动,1 267、1 172 cm^{-1} 为 —C—O—C— 不对称伸缩振动,1 025 cm^{-1} 为 —C—O—C— 对称伸缩振动,824 cm^{-1} 为 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 面内摇摆。另外,包覆的铝粉经过洗涤,表面无单体成分,表明使用 AA + BA 包覆后,铝粉表面存在 AA 和 BA 的共聚物。

2.3 打印成型含能材料药柱及燃烧效果

使用包覆后铝粉配制浆料进行打印,成功打印出固体质量分数为 40% 的含能材料药柱,如图 6 所示。利用电阻丝将药柱点燃,燃烧效果见图 7。



图 6 3D 打印推进剂药柱
Fig. 6 3D-printed propellant grain

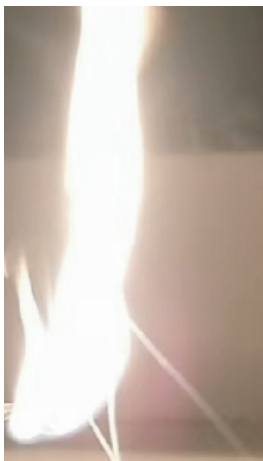


图 7 推进剂燃烧效果
Fig. 7 Combustion of the propellant

由图6可以看到,打印的药柱表面光滑,层次分明,内部异型面少有瑕疵,无明显缺陷。由图7可以看到,推进剂药柱能够顺利点燃,燃烧火焰高度较大,且能够稳定燃烧,但由于树脂浆料为非含能物质,其

燃烧速率和产气量还达不到理想效果,若将浆料成分中引入胺基或硝基集团,燃烧及产气效果会得到明显的改善。

3 结 论

- 1) 阴离子表面活性剂 K12 预处理的铝粉在树脂中透光率为 11%,且 1 h 后透光率变化不大,其预处理的铝粉在树脂中分散性能良好,不易沉降。
- 2) 使用 St + BA 或 AA + BA 二元聚合得到铝粉,透光率为 11% 左右,1 h 后透光率变化不大,未出现明显沉降;红外光谱结果表明,铝粉表面包覆有 St + BA 和 AA + BA 的聚合产物。
- 3) 利用表面包覆铝粉配制浆料,打印出的药柱表面光滑,内表面无明显缺陷,能顺利点燃,且能够稳定燃烧,为后期 3D 打印含铝含能材料提供一定研究基础。

参 考 文 献

[1] 梓文. 澳大利亚国防科学技术(DST)集团的增材制造含能材料[J]. 兵器材料科学与工程,2018(2):15.

[2] Departmnet of Defence of USA. Rapid development of weapon payloads via additive manufacturing; DTRA16A-001[R]. 2016.

[3] 彭翠枝. 含能材料增材制造技术:新兴的精密高效安全制备技术[J]. 含能材料,2019,27(6):445-447.

[4] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报,2004,27(3):78-80.

YU X F. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2004,27(3):78-80.

[5] 陈子路. 苯乙烯聚合包覆片状铝粉的研究[D]. 长沙:中南大学,2007.

[6] 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.

LI X, ZHAO F Q, FAN X Z, et al. Research progress of the surface coating moditication of micro/nano aluminum powers with polymer [J]. China Surface Engineering, 2013,26(2):6-13.

[7] 陈军. 丙烯酸树脂对铝粉的表面改性及性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.

CHEN J. Surface modification and performance study of aluminum powers by encapsulation of acrylic resins[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2011.

- [illegible]