改性纳米氧化铝悬浮体系制备工艺研究

邢新侠，甘志宏

（中国特种飞行器研究所，湖北 荆门 448035）

摘 要：目的 研究硅烷基聚合物改性的纳米氧化铝悬浮体系的制备工艺。**方法** 以纳米氧化铝悬浮体系中 Al_2O_3 的含量为考核指标，考核不同改性剂、改性剂用量、改性时间、悬浮溶剂的选择对悬浮体系的影响。**结果** 确定了最优制备工艺，改性剂用量为 0.010 mL/g（Al_2O_3），改性时间为 30 min，悬浮溶剂为 PMA，在该工艺条件下，制备的纳米氧化铝悬浮体系中 Al_2O_3 的质量浓度最高可达 0.4915 g/mL。**结论** 硅烷基聚合物可有效包覆在纳米氧化铝的表面上，实现对纳米氧化铝的改性，改性后的纳米氧化铝可制备成稳定的悬浮体系。

关键词： 硅烷基聚合物；纳米氧化铝；改性；悬浮体系

中图分类号： TQ630.6　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2015)04-0104-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.018

Research on the Preparation Process of Modified Nano-Al_2O_3 Suspension

XING Xin-xia, *GAN Zhi-hong*

(Special Vehicle Research Institute of China, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: Objective To study the preparation process of siloxane-based polymer modified nano-Al_2O_3 suspension. **Methods** The nano-Al_2O_3 content in its suspension was used as the indicator to assess the effect of different modifiers, dosages of modifiers, modification time, and suspending solvents on the suspension. **Results** Optimal conditions for preparation process were determined as follows: dosage of modifiers 0.010 mL/g(Al_2O_3), modification time 30 min, and the suspension solvent was PMA. Under these conditions, the maximum content of nano-Al_2O_3 in its suspension was up to 0.4915 g/mL. **Conclusion** Siloxane-based polymer can modify nano-Al_2O_3 effectively by coating the surface, and modified nano-Al_2O_3 suspension is stable.

KEY WORDS: siloxane-based polymer; nano-Al_2O_3; modification; suspension

纳米氧化铝是一种尺寸为 1～100 nm 的超微颗粒，因具有高硬度、高强度、热稳定性好、耐磨蚀等一系列优点，被添加到涂料产品中以增强其耐磨性和耐蚀性[1—7]。由于未经修饰的纳米颗粒表面是亲水性的，粒子尺寸小、化学活性高、比表面积大、表面原子数多、表面能高，颗粒间普遍存在范德华力和库仑力，有的甚至还有化学键结合，导致纳米颗粒极易形成粉末的软团聚或硬团聚，纳米粉体的尺寸效应难以体现，因此要通过有机表面改性的方法来减少纳米氧化铝的团聚[8]。表面改性后，纳米粒子表面被极性较弱

收稿日期： 2014-11-13；**修订日期：** 2014-12-03

Received：2014-11-13；**Revised**：2014-12-03

基金项目： 中国航空工业集团公司技术创新基金项目(2012E60511R)

Fund: Supported by Innovation Foundation of Avation Industry Corporation of China(2012E60511R)

作者简介： 邢新侠(1981—)，女，河北南宫人，硕士，工程师，主要研究方向为腐蚀防护与控制。

Biography: XING Xin-xia(1981—), Female, from Nangong, Hebei, Master, Engineer, Research focus: corrosion prevention and control.

的化学物质覆盖,降低了颗粒间的团聚。这样纳米颗粒便可均匀地分散到涂料体系中,同时颗粒表面吸附的基团与树脂上的基团发生反应,加强了颗粒与树脂基体之间的界面结合力和相容性[9—11]。

文中采用硅烷基聚合物对纳米氧化铝粉体进行包覆改性,然后将其分散到丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)溶剂中,制备成悬浮体系。制备而成的纳米氧化铝悬浮体系,稳定均一,可快捷方便地加入到涂料体系中,为纳米氧化铝防腐涂料的制备奠定了基础。

1　试验

1.1　原料

纳米氧化铝(自制);氮气(纯度≥99.99%);无水乙醇、盐酸、异丙醇(分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司);苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷(分析纯,南京福满林化工实业有限公司);盐酸、冰醋酸、乙酸丁酯、乙酰乙酸乙酯(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);甲苯(分析纯,东莞市乔科化学试剂有限公司);异丙醇铝(分析纯,天津市光复精细化工研究所);丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)(分析纯,安徽省凯邦化工有限公司)。

1.2　硅烷基聚合物表面改性液合成方法

将 96 mL 的无水乙醇加入 250 mL 的三口烧瓶中,然后通入高纯氮气吹扫。在搅拌的条件下加入一定量的苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和 10 mL 去离子水配成反应前驱物,加入 3 mL 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作催化剂。打开冷凝水,在氮气保护气氛下,水浴加热使反应体系升温至 60 ~ 70 ℃,并在此温度下反应 1.5 h。待反应后的溶液冷却至室温,放入冰箱储存,即为硅烷基聚合物表面改性液[12]。

1.3　纳米氧化铝制备方法

采用醇盐水解制备球形纳米氧化铝。首先将异丙醇铝在 135 ℃下熔化,取熔化液 20 g 加入 80 g 异丙醇,配制成异丙醇铝的质量分数为 20% 的溶液。然后在搅拌状态下,将 12%(质量分数)的异丙醇水溶液(加入少量乙酰乙酸乙酯和醋酸)缓慢地滴入,形成溶胶状态,接着继续缓慢滴入 50% 的异丙醇水溶液形成凝胶。将该凝胶加温到 60 ℃,陈化 2 h,在室温下干燥 48 h 后,放入 TM-0612 陶瓷纤维马弗炉在 800 ℃下灼烧 1 h 得到纳米氧化铝粉体。用 HPPS500 型激光粒度仪测量粉体粒径。纳米氧化铝粒径分布如图 1 所示。可以看出,93% 的纳米颗粒粒径都在 20 ~ 40 nm 的范围内。

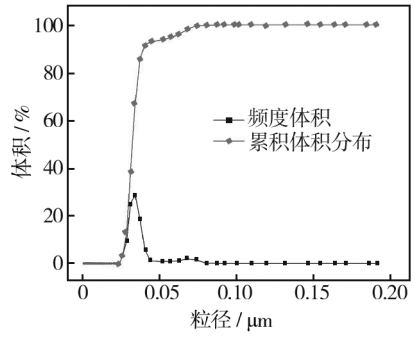


图 1　纳米氧化铝粒径分布

Fig. 1 Size distribution of nano-Al_2O_3

1.4　纳米氧化铝的包覆改性方法

首先将纳米氧化铝粉体与无水乙醇用 ZD267 型永磁直流电动搅拌器混合形成 35%(质量分数)的浆料。随后用定转子乳化剪切机 4500 r/min 分散 30 min,超声 30 min。然后加入硅烷基聚合物表面改性液,以 7000 r/min 的速度高速剪切乳化一定时间,形成硅烷基聚合物包覆纳米氧化铝结构[12—13]。反应结束后过滤,用无水乙醇洗涤,最后于 60 ℃ DZF-6210 真空干燥箱中干燥 24 h,得到硅烷基聚合物包覆改性纳米氧化铝粉体。

1.5　分散和悬浮体系中 Al_2O_3 含量的测定

将改性后的纳米氧化铝按照 40%(质量分数)用量用 PT10-35GT-D 均质机以 7000 r/min 的速度高速剪切乳化 20 min 后分散到 PMA 溶剂中。再用超声波振荡 5 min,静置 15 天后[14],取 5 mL 上层悬浮液水浴加热蒸发溶剂。然后放入马弗炉在 800 ℃的温度下灼烧 1 h,测量灼烧后 Al_2O_3 的质量,计算每毫升悬浮液中 Al_2O_3 的含量。

2　结果与讨论

2.1　硅烷基聚合物的选择

按不同的苯基三甲氧基硅烷(x)、二苯基二甲氧基硅烷(y)添加比例合成硅烷基聚合物,考察采用一系列的硅烷基聚合物包覆改性纳米氧化铝对其悬浮体系中 Al_2O_3 含量的影响。改性剂用量均为 0.020

mL/g(Al_2O_3),改性时间为 30 min,试验结果见表 1。

表 1 不同改性剂对 Al_2O_3 含量的影响

Tab. 1 Effect of different modifiers on the content of nano-Al_2O_3

x：y(摩尔比)	1：2	1：3	1：4	1：5
Al_2O_3 质量浓度/(g·mL^{-1})	0.3904	0.4215	0.4307	0.4102

由表 1 可知,在被考察的四种改性剂中,苯基三甲氧基硅烷(x)、二苯基二甲氧基硅烷(y)以 1:4 比例合成的改性剂对 Al_2O_3 包覆改性,制备而成的悬浮体系中 Al_2O_3 含量最高,为纳米氧化铝的最佳改性剂。合成的硅烷基聚合物的最终结构为图 2 中星形分支结构[12],可以对纳米氧化铝颗粒形成环状或线性缠绕的包覆层。其中苯基三甲氧基硅烷组成包覆层的分支结构,二苯基二甲氧基硅烷组成包覆层的线性片段。二苯基二甲氧基硅烷含量低,线性片段短,不能完整包覆纳米氧化铝颗粒。二苯基二甲氧基硅烷含量高,线性片断过长也会影响包覆层的紧密度,造成改性效果变差。因此要想取得最佳包覆改性效果,要慎重选择苯基三甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷的添加比例。

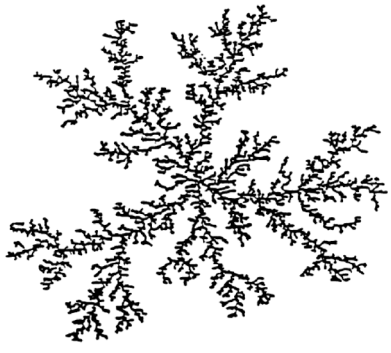


图 2 星形分支聚合物示意[12]

Fig. 2 Instruction chart of star-graft polymer

2.2 硅烷基聚合物的用量

苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷以 1:4 比例合成的改性剂按不同的用量,在 60 ℃的温度下,对纳米氧化铝粉体包覆改性 30 min,而后制得的 PMA 悬浮体系中 Al_2O_3 含量的变化情况如图 3 所示。

由图 3 曲线可见,悬浮体系中 Al_2O_3 的含量起初随着硅烷基聚合物改性剂用量的增加而逐渐升高。当改性剂用量达到 0.01 mL/g 时,Al_2O_3 的含量达到最大值,而后却随着改性剂用量的继续加大而逐渐降低。出现这种现象的原因可能是当改性剂用量低于 0.01 mL/g 时,纳米 Al_2O_3 颗粒表面未能被完全包覆改性。当改性剂用量达到 0.01 mL/g 时,纳米 Al_2O_3 颗粒表面已完全被改性剂包覆,改性剂的疏水基朝向外侧,此时悬浮液中 Al_2O_3 含量最高[15]。随着改性剂用量的继续增加,改性剂之间发生缩聚反应或亲水基团闲置,而影响到 Al_2O_3 颗粒表面改性剂的稳定性及与之结合的牢固程度,降低了 Al_2O_3 颗粒的疏水性,而造成悬浮液中 Al_2O_3 含量的降低。因此,每克 Al_2O_3 所需改性剂的最佳剂量为 0.010 mL。

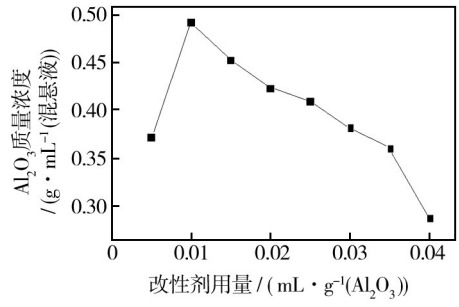


图 3 纳米氧化铝含量与改性剂用量的关系

Fig. 3 The relation between the content of nano-Al_2O_3 and dosages of modifier

2.3 悬浮溶剂

纳米粒子在涂料中稳定均匀分散是制备纳米复合防腐涂料的一项关键技术。纳米粒子易吸附发生团聚,因此,宜将纳米颗粒首先制备成悬浮液,而后可便捷加入到涂料体系中。故选用涂料常用的溶剂如无水乙醇、PMA、乙酸丁酯和去离子水作为悬浮溶剂。苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷以 1:4 的比例合成的改性剂,用量为 0.010 mL/g(Al_2O_3)。在 60 ℃的温度下,对纳米氧化铝粉体包覆改性 30 min。用上述不同溶剂作为悬浮溶剂时,悬浮体系中 Al_2O_3 的质量浓度分别为 0.2653,0.4915,0.4307,0.1982 g/mL。

由此可知,使用 PMA 作悬浮溶剂,悬浮体系中纳米 Al_2O_3 含量最高。PMA 是性能优良的高级溶剂,分子中具有多种官能团,既有极性基团,又有非极性基团。因此对非极性物质和极性物质都有一定的溶解能力。同时较涂料常用的苯系等其他溶剂毒性低,相对环保,因此选定 PMA 作为悬浮溶剂。

2.4 改性时间

苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷以 1:4

的比例合成的改性剂,用量为 0.010 mL/g(Al_2O_3),在 60 ℃的温度下,以 PMA 为悬浮溶剂,不同改性时间对悬浮体系中 Al_2O_3 含量的影响如图 4 所示。

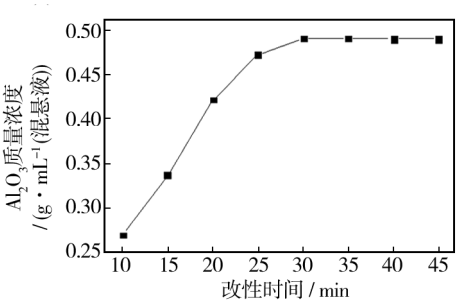


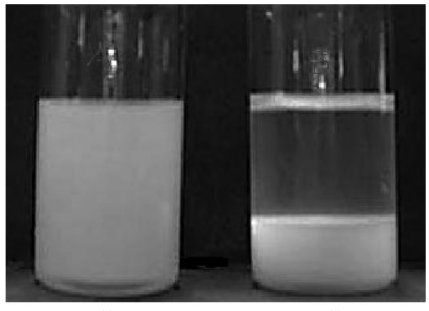
图 4　纳米氧化铝含量与改性时间的关系

Fig. 4 The relation between the content of nano-Al_2O_3 and modification time

由图 4 可知,在改性开始后的前 30 min 内,随着改性时间的延长,悬浮体系中 Al_2O_3 含量不断升高。在改性 30 min 后,随着改性时间的延长,悬浮体系中 Al_2O_3 含量变化不明显,因此,改性的最佳的时间为 30 min。

2.5　改性效果

如图 5 所示,具塞量筒 A 中悬浮体系是采用最佳工艺:苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷以 1:4 的比例合成的改性剂,用量为 0.01 mL/g(Al_2O_3),改性时间为 30 min,悬浮溶剂为 PMA,制备而成的纳米氧化铝悬浮液静置 15 天后的宏观形貌如图 5a 所示。具塞量筒 B 中是用未改性的纳米氧化铝制备成的 PMA 悬浮液静置 1 h 的宏观形貌,如图 5b 所示。对比 A 和 B 的状态可知,采用硅烷基聚合物可对纳米氧化铝有效改性,改性后的纳米氧化铝可制备成稳定的悬浮体系。

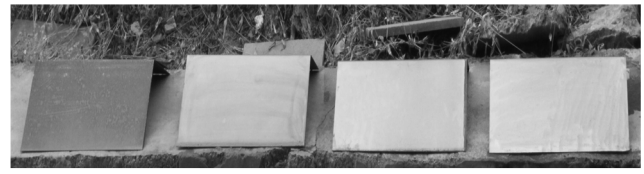


a 改性、静置15天　　b 未改性、静置60 min

图 5　改性效果

Fig. 5 Modification effect: a) modified and standing time of 15 days, b) unmodified and standing time of 60 minutes)

将纳米氧化铝按 100 g 涂料 5 mL 悬浮液的添加量制备复合聚硅氧烷涂料,用涂-4 杯测量涂料的黏度,由原来的 20 s 下降到 17 s。用便携式 Elcometer 456 涂层测厚仪测量涂料膜层厚度,由原来的 25 μm 下降到 20 μm。按 ASTM D 3363[16] 测量膜层铅笔硬度,由原来的 H 提高到 2H。不同悬浮液添加量的聚硅氧烷防腐涂料户外自然暴露 90 天后的宏观形貌如图 6 所示,其中:试样 1 为无涂层、试样 2 添加量为 0 mL、试样 3 每 100 g 涂料添加量为 2.5 mL、试样 4 每 100 g 涂料添加量为 5 mL。可以看出,试样 2 和试样 3 的颜色明显深于试样 4。这主要因为涂层的树脂发生了黄变和底材出现了点蚀造成的。试样 4 的耐紫外性和防腐性能明显好于试样 2 和试样 3。



a 试样1　　b 试样2　　c 试样3　　d 试样4

图 6　涂层户外暴露试验结果

Fig. 6 Results of outdoor exposure test of coatings

3　结论

1) 以硅烷基聚合物为改性剂可对纳米 Al_2O_3 有效包覆改性,改性后可将其制备成稳定的悬浮体系,悬浮体系加入到涂料中提高了涂料的硬度、耐蚀性和耐紫外性。

2) 合成硅烷基聚合物时,苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷最佳添加比例为 1 ∶ 4。硅烷基聚合物改性纳米氧化铝的最佳工艺条件为:改性剂用量 0.01 mL/g(Al_2O_3)、改性时间为 30 min、悬浮溶剂为 PMA。采用该工艺制备而成的悬浮体系,Al_2O_3 的质量浓度最高可达 0.4915 g/mL。

参考文献

[1] 张玉龙,高树理. 纳米改性剂[M]. 北京:国防工业出版社,2004.
ZHANG Yu-long, GAO Shu-li. Nanometer Modifier for Material[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.

[2] CHONG P K. Nano Science and Engineering in Mechanics and Materials[J]. American Society of Mechanical Engineers, 2003, 98: 273.

[3] VOGT B. Nano-diamonds Increase the Life of Automotive

Paints[J]. Industrial Diamond Review,2004(3):30.

[4] KOKSHAROV S A. Role of Organic Solvents And Surface-active Agents in the Sol-emulsion-gel Synthesis of Spherical Alumina Powders[J]. Journal of Materials Research,2000,15(1):176—185.

[5] YANG L H,LIU F C. Effects of P/B on the Properties of Anti-corrosive Coatings with Different Particle Size[J]. Progress in Organic Coatings,2005,53:91.

[6] RUSSO D,MCKOWN C. The Influence of Film Composition on the Optical and Thermal Properties of Solar Control Coatings[J]. Thin Solid Films,2001,398:65.

[7] 曹鹏军,范培耕,仵海东,等. 纳米材料 TiO_2 在汽车面漆中的应用探讨[J]. 表面技术,2002,31(6):7—11.
CAO Peng-jun,FAN Pei-geng,WU Hai-dong,et al. Feasibility Study on Prolonging Property of Paint Film by Means of Nano Material TiO_2 [J]. Surface Technology,2002,31(6):7—11.

[8] 陈县萍,王贵友,徐强,等. 聚氨酯/Al_2O_3 纳米复合材料的制备和性能[J]. 功能高分子学报,2008,21(2):123—127.
CHEN Xian-ping,WANG Gui-you,XU Qiang,et al. Preparation and Properties of Polyurethane/Alumina Nanocomposites[J]. Journal of Functional Polymers,2008,21(2):123—127.

[9] 薛茹君,吴玉程. 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J]. 应用化学,2007,24(11):1236—1239.
XUE Ru-Jun,WU Yu-Cheng. Surface Modification of Nano-alumina with Silane Coupling Agent[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2007,24(11):1236—1239.

[10] CHEN Guang-shun,TIAN Man-hong,GUO Shao-yun. A Study on the Morphology Mechanical Properties of PVC/Nano-SiO_2 Composites[J]. Journal of Macromolecular Science,Part B: Physics,2006,45B (5):709.

[11] 沈远,刘京雷,侯峰,等. 偶联剂对氧化铁红粉体的表面改性[J]. 表面技术,2014,43(1):59—62.
SHEN Yuan,LIU Jing-lei,HOU Feng,et al. Surface Modification of Iron Oxide Red Powder Using Coupling Agent[J]. Surface Technology,2014,43(1): 59—62.

[12] ROGER Cayton,RICHARD W,MARC Kullberg,et al. Substantially Transparent,Abrasion-resistant Films Containing Surface-treated Nanocrystalline Particles: US,6896958 B1[P]. 2005-05-24.

[13] 郝春静,湛含辉,王晓. 硅烷偶联剂链长对纳米 TiO_2 表面改性的影响[J]. 表面技术,2013,42 (2):10—13.
HAO Chun-jing,ZHAN Han-hui,WANG Xiao. Effect of Chain Length of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Nano-TiO_2 [J]. Surface Technology,2013,42(2):10—13.

[14] 张法碧,朱景川. 涂层用 Al_2O_3-ZrO_2 复合浆料的制备[J]. 表面技术,2010,39(1):97—100.
ZHANG Fa-bi,ZHU Jing-chuan. Preparation of Al_2O_3-ZrO_2 Composite Slurry for Coating[J]. Surface Technology,2010,39(1):97—100.

[15] 王永垒,吾满江·艾力. 室温下硬脂酸改性纳米氧化铝的工艺研究[J]. 无机盐工业,2010,42(11):33—35.
WANG Yong-lei,WUMANJIANG · Eli. Surface Modification Process of Nano-Al_2O_3 with Stearic Acid at Room Temperature[J]. Inorgnic Chemicals Industry,2010,42(11):33—35.

[16] ASTM D 3363—05,Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test[S].

(上接第 96 页)

[49] 付酮程,闫少健,田灿鑫,等. CrAlTiN 及 CrAlTiSiN 纳米多层复合涂层的制备及性能[J]. 中国表面工程,2013,26(1):20—26.
FU Tong-cheng,YAN Shao-jian,TIAN Can-xin,et al. CrAlTiN and CrAlTiSiN Nanocomposite Coatings Deposited by Multi-arc Plasma Deposition[J]. China Surface Engineering ,2013,26(1):20—26.

[50] HENDERER W,XU F. Hybrid TiSiN,CrC/C PVD Coatings Applied to Cutting Tools [J]. Surface and Coatings Technology,2013,215:381—385.

[51] ÇALIŞKAN H,KURBANOĞLU C,PANJAN P,et al. Wear Behavior and Cutting Performance of Nanostructured Hard Coatings on Cemented Carbide Cutting Tools in Hard Milling[J]. Tribology International,2013,62:215—222.

[52] KULKARNI A P,JOSHI G G,SARGADE V G. Performance of PVD AlTiCrN Coating during Machining of Austenitic Stainless Steel [J]. Surface Engineering,2013,29 (5):402—407.

[53] 张而耕,孔令超. 焊接刀具 PVD 涂层值得关注的几个问题 [J]. 表面技术,2010,39(3):106—108.
ZHANG Er-geng,KONG Ling-chao. Several Notable Problems from Welded Tools with PVD Coating[J]. Surface Technology ,2010,39(3):106—108.