

表面强化及功能化

纳米 SiO₂ 表面“点击”化学法接枝共聚物

刘志雷, 周街胜, 周建萍, 刘光明

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330000)

摘要: **目的** 提高纳米 SiO₂ 在有机溶剂及树脂基体中的分散性。**方法** 首先利用普通自由基聚合的方式制备苯乙烯及马来酸酐共聚物(PSMA), 再与丙炔醇反应, 在分子链上引入多个炔基, 然后利用硅烷偶联剂 KH560 改性纳米 SiO₂, 之后与叠氮化钠反应, 在纳米 SiO₂ 粒子表面引入多个叠氮基团, 最后将带有多个炔基的分子链通过“点击”化学接枝到纳米 SiO₂ 表面。**结果** 酸碱反滴定法测得聚合物中马来酸酐的质量分数为 26.5%。凝胶渗透色谱测得聚合物数均相对分子质量为 36200, 相对分子质量分布为 1.39。红外表征显示, 聚合物上带有多个炔基, 纳米 SiO₂ 粒子表面带有多个叠氮基, 经过 24 h “点击”化学反应, 聚合物成功接枝到粒子表面, 同时叠氮基吸收峰消失。热重(TG)结果表明, 接枝率为 32.83%。扫描电镜分析表明, 接枝聚合物后, 粒子的分散性增强。**结论** 分子链上含有多个炔基的共聚物(PSMA)通过“点击”化学反应成功接枝到了纳米 SiO₂ 粒子表面, 不会引起粒子间的交联, 可以明显提高纳米 SiO₂ 粒子在有机溶剂中的分散性。

关键词: 纳米 SiO₂; “点击”化学法; 分散性; 接枝; 共聚物

中图分类号: TQ630.7; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0034-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.007

Copolymer Modified Nano-silica via ‘Click’ Chemistry

LIU Zhi-lei, ZHOU Jie-sheng, ZHOU Jian-ping, LIU Guang-ming

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330000, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the dispersion of nano-silica in organic solvents and resin matrix. **Methods** Firstly, styrene-maleic anhydride copolymer (PSMA) was synthesized by common free radical polymerization. Then, the copolymer was reacted with propargyl alcohol to introduce multiple alkynyl groups. Nano-silica was firstly modified by silane coupling agent (KH560), then reacted with sodium azide to introduce azide groups. Finally, the copolymer (PSMA) with multiple alkynyl was grafted onto the surface of nano-silica via ‘click’ chemistry. **Results** The mass fraction of maleic anhydride in polymer was 26.5% measured by neutralization titration. The number average molecular weight of the polymer was 36200 and the molecular weight distribution

收稿日期: 2015-03-10; 修订日期: 2015-04-20

Received: 2015-03-10; Revised: 2015-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(51303078, 51363017)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51303078, 51363017)

作者简介: 刘志雷(1981—), 男, 江西人, 博士, 讲师, 主要从事涂料及功能高分子等方面的研究。

Biography: LIU Zhi-lei(1981—), Male, from Jiangxi, Doctor, Lecturer, Research focus: coatings & functional polymers.

was 1.39 analyzed by gel permeation chromatography. Analysis by IR (FT-IR) indicated that there were multiple alkynyl on the copolymer, and multiple azide on the surface of nano-silica. After ‘click’ chemical reaction for 24 hours, the copolymer was grafted onto nano-silica with disappearance of characteristic absorption peaks of azide groups. Analysis of SEM and TG conformed that 32.83% copolymer (PSMA) was grafted onto nano-silica, and scanning electron microscopy showed the dispersion was improved after the graft. **Conclusion** Copolymer (PSMA) with multiple active alkynyl groups can be grafted onto nano-silica via ‘click’ chemistry successfully with no occurrence of particle cross-linking, and the dispersion of nano-silica in organic solvents was improved obviously.

KEY WORDS: nanometer silica; ‘click’ chemistry; dispersion; graft; copolymer

纳米 SiO₂ 因具有呈三维网状结构,稳定性、补强性及增稠性优越,价格便宜,易制取等特点,广泛运用于防腐涂层中^[1-2],以提高涂层的承载与防腐能力。纳米 SiO₂ 的比表面积大,比表面能高,在涂层中容易发生团聚而形成二次粒子,导致增强增韧的性能降低,同时其表面的羟基还强化了此种现象^[3]。因此,改善纳米 SiO₂ 在有机涂层中的分散性是亟待解决的问题。

增强纳米 SiO₂ 在有机涂层中的分散性可以采用物理共混、化学接枝等方法^[4-5]。张剑等^[6]借助原位自由基聚合在纳米 SiO₂ 表面接枝 PS 和 PSMA,制得了双亲性纳米 SiO₂;张欣萌等^[7]利用二甲基二氯硅烷干法工艺制备了分散性较好的纳米 SiO₂;王鹏程^[8]等通过聚乙二醇和癸二酸在纳米 SiO₂ 表面进行缩聚反应,改善了纳米 SiO₂ 的分散性;Rajesh Ranjan 等^[9]利用“点击”化学与 RAFT 及 ATRP 聚合相结合的方法在粒子表面接枝聚丙烯酰胺和聚苯乙烯,改善了粒子

的分散性。目前的研究发现,表面接枝聚合物是改善纳米 SiO₂ 分散性最有效的方法,但研究中多见发生接枝反应的功能基只位于分子链的一端,对于分子链上含有多个功能基的报道很少。文中首先制备分子链上含有多个炔基的苯乙烯-马来酸酐共聚物(PSMA),然后改性纳米 SiO₂ 使其表面引入多个叠氮基,最后利用简单、高效的“点击”化学法在粒子表面接枝聚合物^[10]。聚合物分子链有多个点接枝到粒子表面,使得分子链“趴伏”在粒子表面,从而在不需要引入大量聚合物链的条件下实现对粒子的包覆,得到接枝密度高、分散性好的纳米 SiO₂,增强其在树脂基体中的分散性。

1 实验

1.1 制备方法

主要试剂见表 1。

表 1 相关试剂
Tab.1 Relevant reagents

试剂	纯度	使用前处理方法	生产厂家
苯乙烯(SM)	AR	减压蒸馏提纯	西陇化工股份有限公司
马来酸酐(MAH)	AR	直接使用	北京华威锐科化工有限公司
过氧化苯甲酰(BPO)	98%	重结晶提纯	上海青析化工科技有限公司
正硅酸乙酯(TEOS)	分析纯		上海化学试剂采购供应五联化工厂
25% (质量分数)氨水	分析纯		南昌鑫光精细化工厂
KH560	98%		盖州市恒大化工有限责任公司
抗坏血酸钠	AR	乙醇和水混合溶剂重结晶	西陇化工股份有限公司
NaN ₃		水重结晶,真空干燥	武汉威顺达科技发展有限公司
硫酸铜		水重结晶,真空干燥	武汉威顺达科技发展有限公司
丙炔醇	98%	蒸馏	成都艾科达化学试剂有限公司

马来酸酐共聚物(PSMA)制备方法为:将 8.74 g (0.084 mol) 苯乙烯、1.64 g(0.0168 mol) 马来酸酐、0.056 g BPO 和 5 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,震荡至固体充分溶解,经三个“液氮冷冻—抽真空—通 N₂”循环后,置于 75 ℃ 油浴环境中搅拌反应 4

h。反应结束后,将溶液沉淀于无水乙醇中,过滤,真空干燥,得到白色产物。

聚合物 PSMA-CCH 的制备方法为:将 3 g PSMA、2.86 g 丙炔醇和 25 mL 四氢呋喃混合,待聚合物完全溶解后,加热回流过夜。反应结束后,减压蒸馏去掉

液体,真空干燥,得到白色产物。

纳米 $\text{SiO}_2\text{-N}_3$ 的制备步骤为:1)将 300 mL 无水乙醇、6 mL 蒸馏水和 18 mL 氨水混合,置于 40 °C 油浴中,加入 16.8 mL TEOS,搅拌过夜,抽滤,乙醇洗涤 3 次后,真空干燥,得到 4.3 g 纳米 SiO_2 ;2)称取 3 g SiO_2 ,加入到 90 mL 甲苯中,超声分散 2 h 后,加入 0.08 g KH560,在 90 °C 下反应过夜,冷却到室温后,抽滤,再以甲苯为溶剂,用索氏抽提器抽提 24 h,真空干燥,制得 $\text{SiO}_2\text{-KH560}$;3)称取 2 g $\text{SiO}_2\text{-KH560}$,加入 50 mL DMF,超声分散 2 h 后,加入 0.5 g NaN_3 和 0.005 g AlCl_3 ,在 30 °C 条件下反应 24 h,抽滤,并用水洗涤多次后,真空干燥,制得产品。

纳米 SiO_2 “点击”化学接枝 PSMA 操作方法为:称取 0.5 g 叠氮化的 SiO_2 粒子和 0.3 g 聚合物,分散于 15 mL DMF 中,氮气鼓泡 0.5 h 后,依次加入抗坏血酸钠溶液和硫酸铜溶液(溶质质量分数均为 2%)各 0.05 mL,置于 80 °C 条件下反应 24 h,抽滤后,依次用蒸馏水、DMF、丙酮各洗涤 6 次,真空干燥后,得白色颗粒产物。

1.2 分析方法

1)用 PE Paragon 1000 型红外光谱仪分析聚合产物,利用 KBr 压片法制备样品,扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

2)对接枝前后的 SiO_2 进行热重分析(TG),仪器采用 TGA851e/SF/1100 型分析仪(瑞士梅特勒-托利多公司),条件为:在流速 60 mL/min 的 N_2 保护下,以 20 °C/min 速率从室温升至 800 °C。

3)采用 Nova Nano SEM450 扫描电子显微镜(SEM)观察产物形貌,喷金 50 s。

4)在 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪上测试聚合物相对分子质量及其分布。以 DMF 为流动相,流动速率 1.0 mL/min,以“单分散”聚苯乙烯(相对分子质量范围 $1.31 \times 10^3 \sim 3.64 \times 10^6$)作内标,样品质量浓度为 3 mg/mL,柱温为 35 °C。

2 结果与讨论

2.1 聚合物表征

苯乙烯和马来酸酐共聚是典型的交替共聚反应,但无论是沉淀聚合、溶液聚合,还是本体聚合,都很难得到完全交替的共聚物,这与单体的比例、转化率、反

应温度及溶剂性质等条件有关,目前报道的 PSMA 中马来酸酐的质量分数在 20% ~ 50% 之间^[11]。实验中取苯乙烯与马来酸酐摩尔比为 5 : 1,在强极性溶剂 DMF、75 °C 的条件下反应 4 h,制备出相对分子质量分布系数(HI)为 1.39,相对分子质量 M_n 为 36200 的共聚物,单体转化率为 51.8%,且通过酸碱反滴定方法测得其马来酸酐的质量分数为 26.5%。

如图 1 所示,在短时间内,单体已经发生自由基聚合,并且聚合物相对分子质量呈正态分布,但聚合物分布较宽,相对分子质量约为 36200,在 26 min 处有明显肩峰。这表明在此聚合条件下,聚合过程并不均匀,但这并不影响在纳米 SiO_2 粒子表面的点击反应。分子链长短适中,可以避免因为分子链太短不能使其“趴伏”,也可以避免分子链太长导致连接多个粒子的现象。

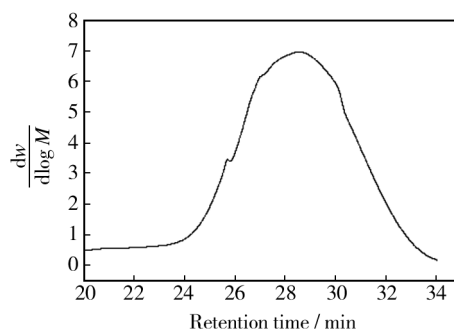


图1 PSMA 的 GPC 图

Fig. 1 GPC curve for PSMA

图 2 是 PSMA 及其引入炔基后的 PSMA-CCH 的红外谱图。从图 2 可以看出,聚合物引入炔基前后,吸收峰没有发生明显变化。PSMA 的图谱上,3429 cm^{-1} 处为溴化钾中水的吸收峰,在 3028,2919 cm^{-1} 处分别出现了苯环上碳氢键和饱和碳氢键的伸缩振动吸收峰,在 1848,1781 cm^{-1} 处出现了酸酐上羰基的对称和反对称伸缩振动吸收峰,在 1606,1497 cm^{-1} 处出

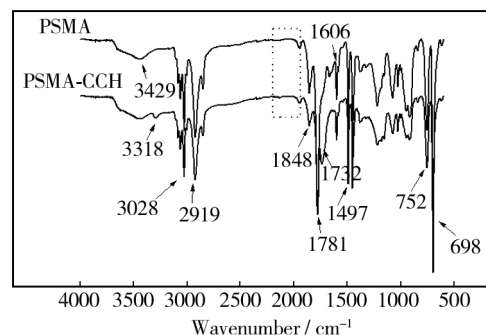


图2 聚合物引入炔基前后的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of PSMA and PSMA-CCH

现了苯环碳碳键的振动吸收峰,在 752,698 cm⁻¹ 处的峰为苯环上 5 个氢的面外弯曲振动吸收峰。引入炔基之后,在 3318 cm⁻¹ 处出现了端炔基—CH 伸缩振动吸收峰,同时在 2134 cm⁻¹ 处出现了炔基—C≡C 的伸缩振动吸收峰,引入炔基的同时,酸酐键被打开,羰基吸收峰由 1781 cm⁻¹ 移至 1732 cm⁻¹ 处。分析表明,炔基被成功引入到了聚合物中。

2.2 纳米 SiO₂ 粒子的表面改性

纳米 SiO₂ 粒子采用溶胶-凝胶法制备,在 40 ℃ 油浴中,用碱作为催化剂,制备出了粒径约为 50 nm 的球形粒子。实验中用 KH560 处理纳米 SiO₂,在 SiO₂ 粒子表面引入环氧基,再用叠氮基在路易斯酸的催化作用下使环氧基开环,在 SiO₂ 粒子表面引入大量叠氮基。

图 3 为 SiO₂ 粒子改性前后的红外图谱。如图 3 所示,制备的 SiO₂ 粒子的图谱上出现了典型的红外吸收峰,在 1108,806 cm⁻¹ 处分别出现了硅氧键 Si—O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,在 1637,467 cm⁻¹ 处出现了硅氧键的弯曲振动吸收峰。偶联剂 KH560 与 SiO₂ 表面接枝反应后,在 2914 cm⁻¹ 处出现了亚甲基的伸缩振动吸收峰,环氧基团的峰位可能被 SiO₂ 吸收峰掩盖掉了,同时 3433 cm⁻¹ 处的水峰由于 SiO₂ 粒子表面羟基被封端而减小。进一步引入叠氮基后,在 2123 cm⁻¹ 处出现了叠氮基—N₃ 的伸缩振动吸收峰,表明 SiO₂ 粒子表面成功引入了叠氮基团。

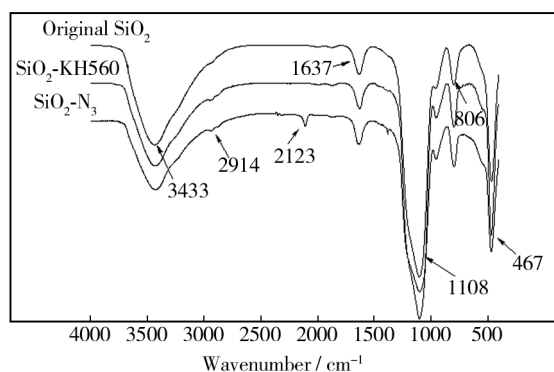


图 3 纳米 SiO₂ 粒子红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of nano-SiO₂

2.3 纳米 SiO₂ “点击”化学接枝聚合物

根据“点击”化学反应的原理,目前用到的主要有硫酸铜/抗坏血酸钠和 CuBr/PMDETA 两种催化体系,其中硫酸铜/抗坏血酸钠催化体系对反应条件的要求低,可以在室温、空气中反应。结合纳米 SiO₂ 粒

子表面接枝 PSMA 为两相反应体系的特点,本实验采用硫酸铜/抗坏血酸钠作为催化剂。

图 4 为点击反应不同时间所得样品的红外图谱。从图 4 可以看出,随着反应时间由 4 h 延长到 12 h,残留叠氮基吸收峰的强度逐渐减小,反应 24 h 后,叠氮基吸收峰几乎消失,同时 3030,2921,1732,1497,751,698 cm⁻¹ 等处的特征吸收峰逐渐增强。分析表明,在 SiO₂ 粒子表面的接枝反应速率不是很快,但与 SiO₂ 粒子表面的叠氮基反应比较完全。这可能是由于此反应体系为两相反应,叠氮基的运动受到 SiO₂ 粒子运动的束缚,与聚合物中炔基碰撞的几率小,导致开始叠氮基反应的速率小;而当 SiO₂ 粒子表面引入聚合物分子链后,由于分子链上含有多个炔基,可以较迅速地与粒子表面周围的叠氮基反应,从而起到反应自加速的作用,使得叠氮基反应比较完全,同时使聚合物通过多个化学键连接到粒子表面,易形成致密的外层,这在纳米空腔微球方面具有潜在的应用价值^[12]。

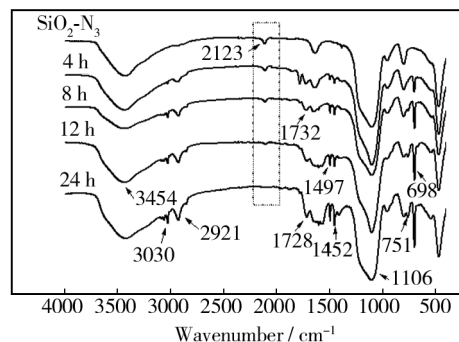


图 4 SiO₂ 粒子与 PSMA 反应不同时间所得产物的红外图谱

Fig. 4 FTIR spectra of SiO₂-PSMA with different reaction time

图 5 为 SiO₂ 粒子接枝前后的热重曲线。从图 5 可以看出, SiO₂ 粒子表面接枝前的失重率为 8.98%, 接枝反应后的失重率为 41.81%, 从而可以算得其接枝率为 32.83%。将侧链中含多个炔基的聚合物分子

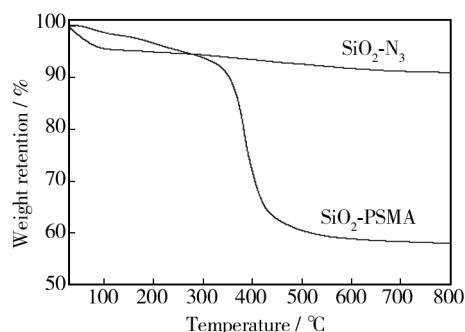


图 5 SiO₂ 粒子接枝前后的热重图谱

Fig. 5 TGA curves for SiO₂-N₃ and SiO₂-PSMA

链与端基含有炔基的分子链相对比,发现其接枝率并没有明显的变化^[13]。这可能是由于聚合物分子链上的多炔基与纳米 SiO_2 表面上的多个叠氮基反应,从而形成了纳米粒子包覆效果,阻碍了纳米粒子上的叠氮基与其他分子链上的炔基反应。此外,接枝后的纳米 SiO_2 比吸附改性的纳米 SiO_2 具有更高的耐热温度^[14],这是因为纳米 SiO_2 表面与聚合物通过化学键合比静电荷作用的稳定性更强。

2.4 改性纳米 SiO_2 的分散性

红外光谱与热重分析表明,纳米 SiO_2 表面通过点击化学方法包覆了一层 PSMA 共聚物,如图 6 所示,其分散性明显得到改善。以 DMF 为溶剂,相同浓度情况下,图 6 中右侧未改性的纳米 SiO_2 溶液呈现浑浊状,左侧接枝共聚物的纳米 SiO_2 溶液呈现透明状,说明改性后的纳米 SiO_2 分散性确实得到了很大的提升。

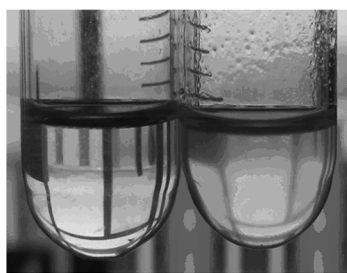


图 6 改性与未改性 SiO_2 溶液的数码照片对比

Fig. 6 Photo comparison of modified and unmodified SiO_2 solutions

为进一步研究纳米 SiO_2 改性前后的微观分散情况,进行了相关低倍与高倍的电镜分析,结果见图 7。如图 7a 所示,未包覆改性的纳米 SiO_2 团聚现象比较严重,出现了大颗粒粒子,整体分散比较集中。经 KH560 改性的纳米 SiO_2 (图 7b) 整体上分散后性相对较好,颗粒粒径减小,与其他研究者改性纳米 SiO_2 的结果相符^[15]。这可能是由于减少了纳米 SiO_2 表面的羟基,就减少了粒子之间的极性,增加了非极性有机分子链的缘故。当纳米 SiO_2 表面进行叠氮化后,如图 7c 所示,又有团聚现象产生,分散性减弱,这可能与叠氮基间强的极性作用力有关。如图 7d 所示,纳米 SiO_2 表面叠氮基团与聚合物 PSMA 发生点击接枝后,高倍镜下观察,分散性显著提高。这可能是由于纳米粒子表面覆盖的一层长链聚合物阻碍了纳米粒子的团聚。本研究中的聚合物具有多个炔基反应基团,因此反应效率更高,效果相对更好。

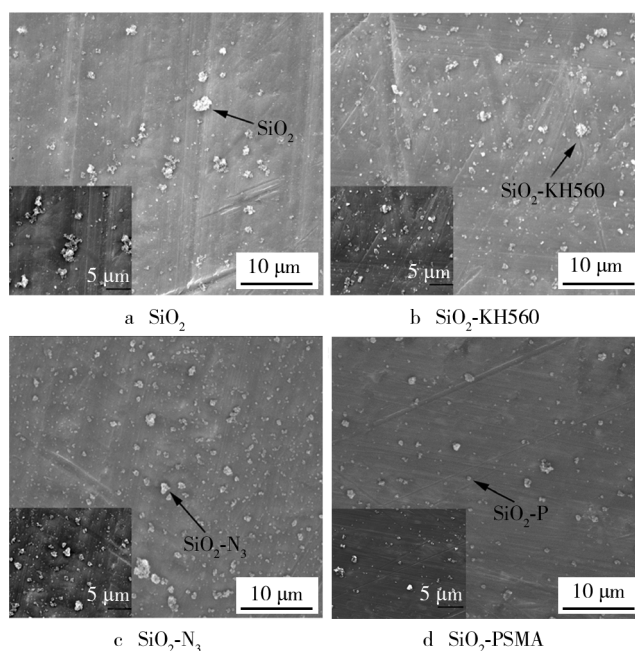


图 7 SiO_2 粒子 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SiO_2 , SiO_2 -KH560, SiO_2 - N_3 , and SiO_2 -PSMA

3 结论

1) 通过普通自由基聚合成功制备了分子链上含有多个炔基的共聚物 PSMA,其马来酸酐的质量分数为 26.5%,数均相对分子质量约为 36200,相对分子质量分布为 1.39。

2) 共聚物 PSMA 通过“点击”化学反应成功接枝到粒子表面,接枝率为 32.83%。SEM 及实验过程照片显示,纳米 SiO_2 粒子在有机溶剂中的分散性得到明显改善。这有利于改善纳米 SiO_2 在涂料及型材中的分散性,从而充分发挥其纳米特性,具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 白红英,贾梦秋,毋伟,等. 纳米 SiO_2 的原位改性及在耐热涂料中的应用[J]. 表面技术,2003,32(6):59—62. BAI Hong-ying, JIA Meng-qiu, WU Wei, et al. In-situ Modification of NM SiO_2 and Its Application in the Heat-resisting Coating[J]. Surface Technology, 2003, 32(6): 59—62.
- [2] GHANBARI A, ATTAR M M. A Study on the Anticorrosion Performance of Epoxy Nanocomposite Coatings Containing Epoxy-silane Treated Nano-silica on Mild Steel Substrate [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 23: 145—153.

- [3] 毋伟,陈建峰,屈一新. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 570—575.
WU Wei, CHEN Jian-feng, QU Yi-xin, et al. Influence of the Kinds and Structure of Silane Coupling Agent on Polymer Grafting Modification of the Ultrafine Silicon Dioxide Surface [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(5): 570—575.
- [4] PRAMOCH Rangsunvigit, PRAPON Imsawatgul, NNUCHANART Na-ranong, et al. Mixed Surfactants for Silica Surface Modification by Admicellar Polymerization Using a Continuous Stirred Tank Reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2): 288—294.
- [5] XUE Long-jian, LI Jian, FU Jun, et al. Super-hydrophobicity of Silica Nanoparticles Modified with Vinyl Groups [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 338(1): 15—19.
- [6] 张剑. 聚合物分子刷纳米杂化材料[D]. 天津: 南开大学, 2010.
ZHANG Jian. Polymeric/Inorganic Hybrid Nanocomposite with Polymer Brushes[D]. Tianjin: Nankai University, 2010.
- [7] 张欣萌. 纳米二氧化硅表面改性[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2006.
ZHANG Xin-meng. Surface Modification of Nano-silica [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2006.
- [8] 王鹏程, 柳松, 刘梦溪. 单分散纳米二氧化硅的制备与分散性研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(2): 40—43.
WANG Peng-cheng, LIU Song, LIU Meng-xi, et al. Study on Preparation and Dispersivity of Monodisperse Silica Nanoparticles[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(2): 40—43.
- [9] RAJESH Ranjan, WILLIAM J Brittain. Combination of Living Radical Polymerization and Click Chemistry for Surface Modification[J]. Macromolecules, 2007, 40(17): 6217—6223.
- [10] THOMAS Lummerstorfer, HELMUTH Hoffmann. Click Chemistry on Surfaces: 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azide-terminated Monolayers on Silica [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(13): 3963—3966.
- [11] 唐炳涛, 赵杰, 张淑芬, 等. 苯乙烯-马来酸酐交替共聚物合成及表征[J]. 大连理工大学学报, 2011, 51(3): 326—330.
TANG Bing-tao, ZHAO Jie, ZHANG Shu-fen, et al. Synthesis and Characterization of Styrene-Maleic Anhydride Alternating Copolymers[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2011, 51(3): 326—330.
- [12] LIN Jin-bin, CHEN Hong-ling, JI Yan, et al. Functionally Modified Monodisperse Core-Shell Silica Nanoparticles: Silane Coupling Agent as Capping and Size Tuning Agent [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 411: 111—121.
- [13] LI Guo-liang, WAN Dong, NEOH K G, et al. Binary Polymer Brushes on Silica @ Polymer Hybrid Nanospheres and Hollow Polymer Nanospheres by Combined Alkyne-Azide and Thiol-Ene Surface Click Reactions [J]. Macromolecules, 2010, 43(24): 10275—10282.
- [14] MA Xiao-kun, LEE Nam-hee, OH Hyo-jin, et al. Surface Modification and Characterization of Highly Dispersed Silica Nanoparticles by a Cationic Surfactant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 358(1): 172—176.
- [15] KANG Jian-shu, YU C L, ZHANG Fa-ai. Effect of Silane Modified SiO₂ Particles on Poly (MMA-HEMA) Soap-free Emulsion Polymerization [J]. Iran Polym J, 2009, 18(22): 927—935.

(上接第5页)

- [12] 孟宪明, 张俊宝, 韩伟, 等. 碰撞速度对冷喷涂粒子沉积行为影响的数值模拟研究[J]. 宝钢技术, 2011(5): 17—22.
MENG Xian-ming, ZHANG Jun-bao, HAN Wei, et al. Numerical Simulation of the Effects of the Impact Velocity on the Particle Deposition Characteristics in Cold Gas Dynamic Spraying [J]. Baosteel Technical, 2011(5): 17—22.
- [13] ASSADI H, GARTNER F, TOLTENHOFF T, et al. Bonding Mechanisms in Cold Gas Spraying [J]. Acta Materials, 2003, 51: 4379—4394.
- [14] JOHNSON G R, COOK W H. A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates, and High Temperatures [C]//7th International Symposium on Ballistics. Hague: [s. n.], 1983: 541—547.
- [15] 巫湘坤, 周香林, 崔华, 等. 多颗粒沉积模型预测铜和铝冷喷涂层微观形貌[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(12): 1391—1399.
WU Xiang-kun, ZHOU Xiang-lin, CUI Hua, et al. Morphology Prediction of Cold-sprayed Cu and Al Coatings through Multi-particles Deposition Simulation [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(12): 1391—1399.
- [16] 查柏林, 乔素磊, 黄定园, 等. 粉末粒度对 HVOF 制备 WC-12Co 涂层性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 138—140.
ZHA Bai-lin, QIAO Su-lei, HUANG Ding-yuan, et al. Effect of Powder Granularity on Properties of WC-12Co Coating Sprayed by HVOF [J]. Hot Working Technology, 2014, 43(4): 138—140.