

铝粉的表面改性

张赢超, 叶红齐, 陈加娜, 周 涛

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 铝粉的表面改性是功能铝粉生产中非常重要的工艺。本文中综合铝粉改性的手段及改性后铝粉的功能, 介绍了铝粉表面改性常用的几种方法, 包括机械化学改性、氧化改性、表面化学改性、胶囊改性、包覆改性和沉淀改性等。

关键词: 铝粉; 表面改性; 颜料

中图分类号: TB 34 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)02-0039-04

Surface Modification of Aluminum Powder

ZHANG Ying-chao, YE Hong-qi, CHEN Jia-na,
ZHOU Tao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The process of surface modification of the aluminum powder is very important in the production of functional aluminum powder. According to the means and the functions of modification, the main methods of surface modification including mechanochemical modification, oxidation modification, surface chemical modification, encapsulation modification, coating modification and deposition modification were described.

Key words: aluminum; surface modification; aluminum pigment.

铝粉按用途可分为工业铝粉、涂料铝粉、发气铝粉、易燃铝粉等, 广泛应用于冶金、化工、装饰、防腐、建筑、农药、烟火、化工催化剂、炸药等行业。如纳米铝粉可以作为火箭推进剂; 片状铝粉为鳞片状结构, 具有很好的金属光泽和屏蔽作用, 是一类重要的金属颜料等。但是, 由于铝粉有还原性, 极易氧化而被腐蚀, 同时工业生产的铝粉的粒径一般为微米级或纳米级, 比表面积大, 表面能高, 很容易引起颗粒之间的团聚, 这些都使铝粉不能满足实际应用的要求。因此, 对铝粉表面改性就显得尤为重要。表面改性是

收稿日期: 2006-09-20。

第一作者简介: 张赢超(1982-), 男, 硕士研究生。电话: 13203128484, E-mail: zhang-ying-chao@163.com。通讯作者: 叶红齐(1958-), 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 0731-8876605, E-mail: yeslab@mail.csu.edu.cn。

一种采用物理或化学方法对粉体颗粒表面进行处理, 有目的地改变其表面物理化学性质的加工工艺。本文中全面介绍了铝粉表面改性的常用方法。

1 机械化学改性

机械化学改性^[1]是采用机械作用激活超细粉体和表面改性剂, 使其两界面间发生化学作用, 以达到化学改性的目的。利用机械搅拌、冲击、研磨或球磨等方法处理粉体粒子时, 一部分机械能用于细化粒子, 一部分机械能转变为化学能, 引起化学键的断裂, 从而生成表面具有极大活性的粒子。铝粉的机械化学改性主要应用在铝粉生产过程中。铝粉有干法生产和湿法生产两种方法, 均采用球磨法。生产过程中通过加入成膜剂、分散剂、增亮剂、防沉降剂等助剂, 可以达到初步稳定和改性新生铝粉表面性质的目的。如当铝粉的新生表面与脂肪酸共存时, 两者将发生反应, 从而在铝粉表面上导入有机基团, 为功能铝粉的制备提供了条件。

2 氧化改性

铝粉的氧化改性是通过一定的氧化反应在铝粉表面生成一层薄的氧化膜, 再利用氧化膜与其它有色物质的多种作用(吸附或反应), 从而制备得到功能铝粉的方法。此方法有两个要点: 一是要求生成的氧化膜非常薄且厚度均匀, 防止氧化膜产生灰色阴影从而影响铝粉的金属光泽度; 二是选择合适的改性剂在氧化膜上形成稳定的沉积。常用的改性剂可分为有机颜料和无机化合物。前者颜色种类繁多, 能适应各种色彩的要求, 但是这种铝粉颜料一般都有耐候性差和光泽度差等缺点; 后者控制一定的条件可以制备性能优良的功能铝粉。

周毅等^[2]利用氧化着色法吸附有机染料得到了浅蓝色铝粉。从图 1 可知: 在铝粉表面上形成的内层氧化膜是由组织密实, 并具有较高硬度的纯氧化铝

所组成的, 此层氧化膜称为阻挡层, 具有较强的抗化学腐蚀能力; 与外层溶液接触的外层氧化膜组织较松, 容易使有机染料沉积在膜表面, 从而制备得到多彩铝粉。

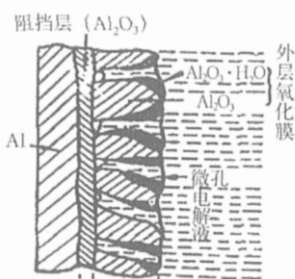


图1 铝氧化膜示意图

RUDOL 等^[3]利用高锰酸钾的氧化作用制得了多彩铝粉。其实质是: 先用酸或碱对铝粉进行预处理, 使铝粉表面部分生成氧化膜, 以此为锚点使高锰酸钾的还原产物直接沉积在铝粉氧化膜表面。还原剂可以是预处理过程中产生的氢气, 也可以加入其它物质作为还原剂(如甲醇)。还原剂的选择会影响最终产品的颜色。

氧化改性还可用于磷酸酯^[4, 5]、重铬酸盐^[6]、钨酸盐^[7]、钼酸盐^[8, 9]、钒酸盐^[10]等对铝粉进行处理, 改性阻止了铝粉与水发生反应, 使铝粉的耐候性和耐酸碱碱性均有很大的提高。

3 表面化学改性

表面化学改性是利用有机物分子中的官能团在无机颗粒(填料或颜料)表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆, 使颗粒表面有机化而达到表面改性的方法。它包括利用表面官能团改性、游离基反应、螯合反应、溶胶吸附以及偶联剂处理等进行表面改性处理。表面化学改性所用的改性剂种类繁多, 如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆铝酸盐偶联剂、有机铬偶联剂、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸、有机铵盐及其它类型表面活性剂等。

吕公连等^[11]将自组装单分子膜技术^[12]应用于铝粉表面改性, 制备了铝粉/聚醚胶片, 使作为推进剂的铝粉获得了良好的力学性能。功能有机分子在溶液中通过特殊基底的化学键合剂自发地借助于分子间的相互作用在铝粉表面形成具有二维晶体结构的有序分子自组装体系, 从而达到了改善铝粉力学性能的目的。

THORU 等^[13]利用钛烷($R-O-[Ti(OR)_2-O]_n-R$)的水解在铝粉表面上得到了二氧化钛膜层, 通过改变二氧化钛膜厚度可以得到不同颜色的多彩铝粉。此种多彩铝粉具有随角异色的效果, 即当以正视角观察时, 表面很明亮; 当以掠射或侧视角观察时, 铝粉呈现出另一种色相。WOLFGANG 等^[14]使用硅烷偶联剂成功地制备了脂包覆膜。此过程为: 硅烷偶联剂首先与水发生水解, 然后发生脱水缩合反应形成多聚体, 再和铝粉表面的羟基发生氢键键合, 通过进一步的加热干燥, 与表面羟基发生脱水反应, 铝粉表面就具有了反应性的官能团, 再利用此官能团的反应性对铝粉进行进一步改性, 如图2所示。

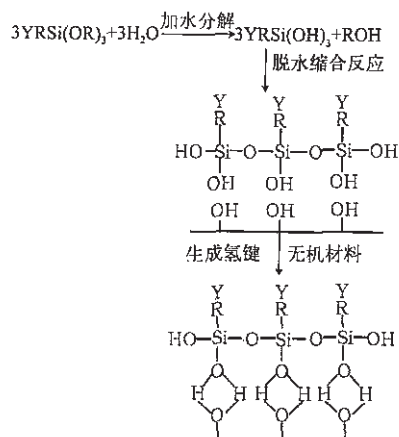


图2 硅烷偶联剂反应机理示意图

TOSHIMITSU 等^[15]以三乙醇胺为螯合剂, 利用铁、镍、钴、锌、铜等的无机盐成功地制得了多彩铝粉, 能够满足涂料行业对铝粉颜料色彩的多种要求。

4 包覆改性

包覆, 也称涂覆和涂层, 是指用物理、化学方法对粒子表面进行处理, 有目的地改变粒子表面的物理化学性质, 如表面官能团、表面疏水性、电性、化学吸附和反应特性等。它也包括利用吸附、附着和沉积现象对粉体进行的包覆, 是对粉体表面进行简单改性处理品一种常用方法。表面包覆改性时, 表面改性剂与粒子表面之间无化学反应, 包覆物与粒子间依靠物理吸附或范德华力而连接。表面处理剂可以是高分子物质、表面活性剂、无机物等多种物质。

ICI 公司和 BYL-Chemie 公司等^[1]开发了一系列在非水介质中对颜料分散非常有效的高分子化合物, 称为超分散剂, 其作用的实质可以用包覆机理来

解释。

杨毅等^[16]在铝粉表面上包覆了一层自行制备物质的纳米膜,提高了铝粉的分散性,使铝粉热量释放更大、更快速、更集中。熊晓东等^[17]利用化学镀法制备了镍包覆铝粉,所得的镍铝复合粉末镀覆均匀、质密、牢固。

BUJARD 等^[18]利用物理气相沉积法(PVD 法)成功地在铝粉上包覆了一层 SiO_2 。具体方法是:先在真空度很低的反应器中在金属基片上气相沉积一层约 50 nm 的 NaCl ,并依次在表面上气相沉积 SiO_2 、 Al 、 SiO_2 ,厚度可以自主控制。然后再用洗脱剂把沉积物洗脱下来,过滤并用去离子水多次冲洗除去 Na^+ 和 Cl^- ,干燥。GUNTER^[19]同样利用 PVD 法制得了 SiO_2 包覆的铝粉。由于 PVD 法制备的包覆铝粉厚度均匀,很少出现表面缺陷,能保证高度的镜面反射和明亮度,因此,用此法得到的 SiO_2 包覆铝粉具有很高的光泽度和亮度。

BODO^[20]利用聚丙烯酸、苯乙烯-马来酸共聚物等在铝粉表面聚合包覆了一层聚合物阻蚀剂,改性后的铝粉具有很好的耐酸碱性。

5 胶囊改性

胶囊改性是在颗粒表面覆盖均质而且有一定厚度薄膜的一种表面改性方法。与包覆改性不同,胶囊法包覆的膜是均匀的,胶囊壁厚是一个十分重要的参数,主要有微米级和纳米级的。在胶囊改性工艺中,称内藏物为“芯物质”或“核物质”,包膜物为“膜物质”。胶囊改性的主要作用在于控制调节芯物质的溶解、释放、挥发、成分迁移或其它物质的反应速度,起到“阀门”的隔离控制调节作用。铝粉的胶囊改性主要用于燃料用纳米铝粉热量释放的控制。

张凯等^[21]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,不仅避免了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能量在某一瞬间释放出来。

6 沉淀反应改性

沉淀反应改性^[22]是利用化学反应并将其生成物

沉积在被改性粉体的表面,形成一层极薄的包膜改性层,以改变超细粉体的表面特性。对铝粉而言,沉淀反应改性主要有化学气相沉积法和溶胶凝胶法。化学气相沉积法经常用作多彩铝粉面膜的成膜;溶胶凝胶法具有设备要求简单、生产成本低、膜层厚度均匀易于控制等优点,广泛用于铝粉的表面改性。

6.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法是指利用气体原料在气相中通过化学反应形成基本粒子并经过成核、生长两个阶段合成薄膜、粒子、晶须或晶体等固体材料的工艺过程。铝粉的化学气相沉积改性一般在流化床反应器中进行。铝粉用惰性气体流化,然后往流化床反应器中通入包膜材料的蒸气和能与其反应生成薄膜的气体。

WERNER^[23]成功地在流化床中制备了表面沉积了二氧化钛的多彩铝粉,随着沉积厚度的增加,铝粉呈现出不同的颜色;他们利用五羰基合铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)在惰性气体的保护下与氧气在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右反应生成 Fe_2O_3 ,沉积在铝粉表面形成薄膜^[24]。这种方法的优点是产品的耐候性和耐热性较好,具有良好的光泽度和耐光牢度;缺点是设备投资费用高,反应时间较长,且只能进行间歇式操作,生产效率不高。

6.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法的工艺过程是:首先将前驱物溶于水或有机溶剂形成均匀溶液,溶质与溶剂经水解或醇解反应得到前驱物溶胶;再将经过预处理的铝粉与溶胶均匀混合,使铝粉分散于溶胶中,溶胶经处理转变为凝胶,最后经干燥或后处理,得到表面沉积有改性剂的铝粉。

WOLFGANG 等^[25]报道了以异丙醇为分散剂、乙二胺为催化剂、正硅酸乙酯(TEOS)为包膜物质,在铝粉表面形成了一层具有三维网状结构的致密的二氧化硅膜,取得了很好的防腐效果。KIEHL^[26]等同样用正硅酸乙酯在铝粉表面制得了二氧化硅的薄膜,如图 3 所示。

KENNETH^[27]利用低浓度的硅酸钠溶液为先驱物同样得到了二氧化硅膜层,可以阻止铝粉在制备

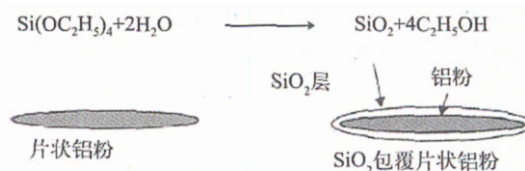


图 3 二氧化硅改性铝粉示意图

和使用过程中与水发生反应,得到了耐酸碱性较好的功能铝粉。在铝粉分散过程中加入一定量的羧基氯化铬后得到的二氧化硅沉积量为4%的铝粉与无羧基氯化铬时得到的二氧化硅沉积量为10%的铝粉具有相似的耐酸碱性。

SADA等^[29]以二氧化铬为先驱物,硝酸钴为掺杂剂,获得了性能良好的金黄色铝粉。该法简单、经济、迅速并能实现连续性操作。作者对无掺杂剂的情况进行了实验,发现产品不显色或只有部分粒子显色,产生这种现象的原因还不清楚,但却指出了一种制备多彩颜料的思路。

7 结束语

通过对铝粉进行表面改性,能够解决铝粉使用过程中分散性差、耐候性不足等问题,同时也可以通过以上各种改性方法制备得到多功能铝粉(推进剂、颜料等)。现有的功能铝粉生产工艺都是先制备铝粉再进行表面改性,若能在铝粉制备的同时直接对铝粉进行改性而得到最终产品,就将大大缩短工艺流程,降低生产成本。随着科技的发展和人们需求的不断增长,特别是环境友好的铝粉颜料越来越受到人们的重视,开发性能良好、工艺流程简单、无污染的铝粉颜料将成为主要的研究方向。

参考文献(References):

- [1] 陈振兴. 特种粉体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 219.
- [2] 周毅, 贾延刚. 铝粉化学着色初探[J]. 阴山学刊, 1995, 13(2): 30-33.
- [3] RUDOLF Frieser, NESHANIC Station. Gold colored metallic pigment: 美国, 3067052[P], 1959.
- [4] CRAIG Keemer Fleetwood, WILLIAM Jenkins. Water resistant metal pigment particles: 美国, 5215579 [P], 1991.
- [5] TETSUFUMI Kawabe Yao, TOSHIKI Bamba, TAKASHI Matsufuji. Aluminum pigment composition: 美国, 4869754[P], 1989.
- [6] TOM Kondis. Aluminum particles resistant to reaction with water: 美国, 4693754[P], 1985.
- [7] DIETER Oppen, RODGAKARL Lampatzer Oberursel. Chromium-free surface treatment: 美国, 4264378[P], 1981.
- [8] YOSHIKI Hashizume, KAWACHI Nagano. Colored aluminum pigments and the preparation process thereof: 美国, 5944886[P], 1999.
- [9] TAKASHI Yamamoto Setagaya, MASATOSHI Uenishi. Aluminum pigments: 美国, 5494512[P], 1994.
- [10] THOMAS Cape, BLOOMFIELD Mich. Process and composition for sealing a conversion coated surface with a solution containing vanadium: 美国, 4828615[P], 1986.
- [11] 吕公连, 张小平, 杜磊. 铝粉表同分子自然装对铝粉聚醚胶片力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(2): 27-31.
- [12] 赵文元. 功能高分子材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 53.
- [13] THORU Souma, MASAHIRO Ishidoya. Chromatic-color metal flake pigment and colored composition compounded therewith: 美国, 5091010[P], 1991.
- [14] WOLFGANG Reisser, GUENTER Sommer. Synthetic resin-coated metal pigment, process for the production thereof and use thereof: 美国, 5332767[P], 1991.
- [15] TOSHIMITSU Uchiyama, MINORU Hasegawa. Process for preparing colored aluminum powder: 美国, 4158074[P], 1978.
- [16] 杨毅, 李凤生, 刘宏英. 金属铝粉表而米膜色覆[J]. 中国有色金属学报, 2005.
- [17] 熊晓东, 田彦文, 翟秀静, 等. 化学镀法制备镍色覆铝粉[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 39-42.
- [18] BUJARD Patrice, OBERER Rebbergweg. Flake-form pigments based on aluminum coated with SiO₂: 世界, 2004052999 A3[P], 2004.
- [19] GUNTER Kaupp Neuhaus. Corrosion-stable aluminum pigments and process for the production thereof: 美国, 6287695 B1[P], 1997.
- [20] BODO Müller. Polymeric corrosion inhibitors for aluminum pigment [J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 39: 165-177.
- [21] 张凯, 傅强, 范敬辉, 等. 表面处理方式对纳米 Al/PS 微胶囊形态的影响[J]. 含能材料. 2005, 13(1): 4-6.
- [22] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 305.
- [23] WERNER Ostertag, Gruenstadt. Metal oxide coated aluminum pigment: 美国, 4978394[P], 1989.
- [24] WERNER Ostertag, BITTLER Knut, BOCK Gustav. Preparation of metallic pigments having a metallic luster: 美国, 4328042[P], 1982.
- [25] WOLFGANG Reisser, MEBAREK Denise. Colored aluminum: 美国, 5931996[P], 1999.
- [26] KIEHL A. Encapsulated aluminum pigments[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 179-183.
- [27] KENNETH Batzar Piscataway. Preparation of dense silica-encapsulated aluminum flake pigment treated with a carboxylic chromic chloride: 美国, 3954496[P], 1974.
- [28] SADASHIV K, NADKARNI Mass. Coloring aluminum flakes: 美国, 52 61955[P], 1993.