

乳液聚合法包覆片状铝粉及其耐腐蚀性研究

梁伟¹ 叶红齐¹ 陈玉琼² 刘秀云³

(1. 中南大学化学化工学院 长沙 410083; 2. 北京京东方显示技术有限公司 北京 100176;
3. 中南大学资源与安全工程学院 长沙 410083)

摘要: 以丙烯酸丁酯、苯乙烯为单体, 十二烷基硫酸钠为乳化剂, 过硫酸铵为引发剂, 通过乳液共聚包覆在片状铝粉的表面, 并探讨单体配比、反应温度、反应时间对包覆铝粉耐酸腐蚀性能的影响。结果表明, 在单体丙烯酸丁酯与苯乙烯的配比 m_{BA}/m_{St} 为 1:1、反应温度为 80 °C、反应时间为 4 h 时, 包覆铝粉的耐酸腐蚀性能较好。运用红外光谱和扫描电镜对包覆样品进行分析表征。

关键词: 乳液聚合法 包覆 片状铝粉 耐腐蚀性

中图分类号: TQ624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 01-0068-04

1 前言

片状铝粉又称铝粉颜料, 是重要的金属颜料之一^[1]。铝粉颜料广泛地应用于涂料、塑料和印刷油墨领域。推动铝粉颜料发展的最重要的应用领域是涂料工业, 特别是汽车涂料^[2], 要求具有较强的闪烁性、随角异色性和耐候(耐酸)性^[3]。铝粉粒径小、比表面积大, 化学性质活泼, 易被腐蚀, 为改善颜料铝粉的耐酸腐蚀性能, 需对其进行包覆改性。刘辉等^[4]用乳液聚合法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆在铝粉表面, 韩爱军等^[5]采用乳液聚合法在球形金属铝粉表面包覆聚苯乙烯(PS), 而用乳液聚合法在铝粉表面包覆共聚物的报道则较少见。

乳液聚合体系粘度低, 易散热, 以水作介质生产安全, 环境污染问题小, 且成本低廉。本文以苯乙烯、丙烯酸丁酯为单体, 十二烷基硫酸钠为乳化剂, 过硫酸铵为引发剂, 以去离子水为分散介质, 在 N₂ 保护下进行共聚包覆片状铝粉, 以改善铝粉的耐酸腐蚀性能。

2 实验方法

称取一定量的原料片状铝粉及乳化剂 SDS, 放入三颈圆底烧瓶中, 加入去离子水, 先超声分散 10 min, 然后抽真空通入 N₂, 冷凝回流并开动搅拌

器, 加入单体苯乙烯及丙烯酸正丁酯。水浴加热, 待温度升至 70 °C, 开始滴加引发剂, 约 20 min 滴加完毕; 之后升温至 80 °C 继续反应一段时间, 冷却破乳、抽滤、洗涤、干燥和收集所得包覆样品。

为表征包覆前后颜料铝粉的耐酸腐蚀性能的变化, 用 H₂ 的析出量来表示包覆效果的优劣。分别称取 0.3 g 包覆前、后的铝粉置于平底烧瓶中, 各加入 15 mL 的 0.1 mol/L HCl, 在 40 °C 的恒温水浴中进行腐蚀反应。用排水法收集反应放出的 H₂, 每隔 1 h 记录滴定管内液面的刻度。用相对腐蚀度 (J) 表示铝粉的耐酸腐蚀性能^[6,7]:

$$J\% = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V_0 、 V 分别为包覆前、后的铝粉在 0.1 mol/L HCl 溶液中反应 36 h 的析氢量, mL。

利用红外分析方法对样品进行结构分析。先将样品用 KBr 压片, 然后在美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪上进行分析, 波谱范围为 4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹, 扫描 16 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

用日本 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察包覆前后铝粉的表面形貌, 用附带的能谱仪 (EDS) 分析其元素组成变化。

3 结果与讨论

3.1 耐酸腐蚀性能分析

(1) 单体配比的影响

固定丙烯酸丁酯与苯乙烯单体总用量不变, 改

定稿日期: 2010-01-30

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(200805330032) 资助

作者简介: 梁伟, 女, 1987 年生, 硕士生, 研究方向为颜料铝粉的有机包覆改性

通讯作者: 叶红齐, E-mail: yeslab@mail.csu.edu.cn

变其相对用量, 考察包覆铝粉的耐酸腐蚀性能的变化情况。单体丙烯酸丁酯与苯乙烯的质量比 (m_{BA}/m_{St}) 对相对腐蚀度 (J) 的影响情况如图 1 所示。可见, 包覆铝粉的相对腐蚀度 J 随着 m_{BA}/m_{St} 值的增加呈现先增大后减小的趋势, 丙烯酸丁酯相对用量对 J 的影响较大。丙烯酸丁酯相对用量太少, 生成的共聚物与铝粉颜料的粘合力较小 [8], J 较低, 随着丙烯酸丁酯相对用量的增加, 共聚物与铝粉颜料的粘合力提高, J 也相应提高; 当其相对用量过多时, 共聚物分子中侧链易发生一定程度的水解反应 [9], 不利于提高 J 。当 m_{BA}/m_{St} 为 1:1 时, 包覆铝粉的 J 最高, 耐酸腐蚀性能最佳。因此, 适宜的单体配比 m_{BA}/m_{St} 为 1:1。

(2) 反应温度的影响

反应温度对相对腐蚀度 (J) 的影响曲线 (图 2) 显示, 包覆铝粉的相对腐蚀度 J 随着反应温度的升高先增大, 80 °C 时到达最大值, 然后呈现减小的趋势。温度过低, 引发剂释放的自由基少, 不利于聚合反应的进行, 从而不利于共聚物对铝粉的包覆, 以致 J 低; 温度过高, 反应过于激烈, 共聚物在铝粉表面分布比较复杂, 且易发生副反应, 导致 J 下降。因此, 适宜反应温度为 80 °C。

(3) 反应时间的影响

由包覆反应时间对相对腐蚀度 (J) 的影响曲线

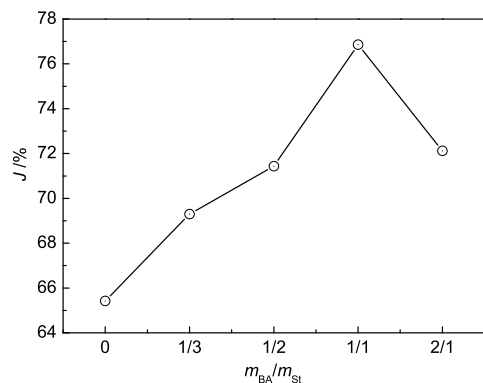


Fig.1 Effect of m_{BA}/m_{St} on the corrosion inhibition efficiency

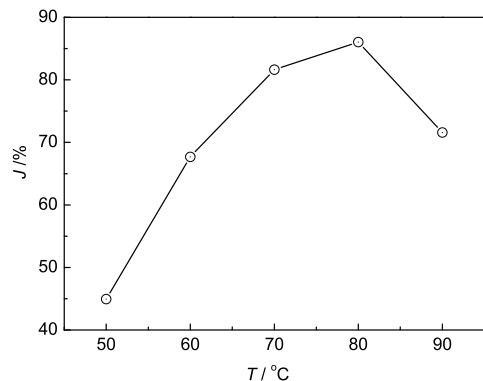


Fig.2 Effect of reaction temperature on the corrosion inhibition efficiency

(图 3) 知, 随着反应时间的增加, 包覆铝粉的相对腐蚀度 J 首先呈现逐级增加的趋势。反应时间短, 共聚反应不完全, 不利于包覆, 从而导致 J 偏低, 随着反应时间的增加, 共聚反应进行得比较充分, 当反应时间为 4 h 时, 达到最大值; 而继续增加反应时间, J 却略有下降, 可能是由于反应时间过久易产生副产物, 因而不利于包覆。由此可知, 得到较理想的包覆效果的反应时间为 4 h。

3.2 红外光谱分析

图 4 为包覆前后铝粉的红外光谱图。显示包覆后的铝粉在 764 cm^{-1} 、和 704 cm^{-1} 附近出现苯环的 C-H 弯曲振动吸收带, 在约 1630 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} , 及 1450 cm^{-1} 处的谱带为苯环骨架 C=C 的振动吸收峰, 在 1072 cm^{-1} 处的强吸收峰是酯中的 C-O-C 伸缩振动吸收峰, 在约 1735 cm^{-1} 处有酯中的 C=O 吸收峰, 在 $1350\text{ cm}^{-1}\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $(\text{CH}_2)_n$ 的振动吸收带, 在约 1450 cm^{-1} 及 1380 cm^{-1} 处有甲基的 C-H 弯曲振动吸收峰。这表明包覆后的铝粉表面有丙烯酸丁酯与苯乙烯的共聚物。

3.3 扫描电镜分析

包覆前后铝粉的表面形貌 SEM 照片 (图 5) 显示, 未包覆的原料铝粉表面光滑, 包覆后的铝粉表面的光滑程度有所下降, 光泽度降低, 表面有颗粒状物质生成, 表明共聚物成功地包覆在铝粉表面。

包覆前后铝粉表面的元素组成 EDS 测试结果如

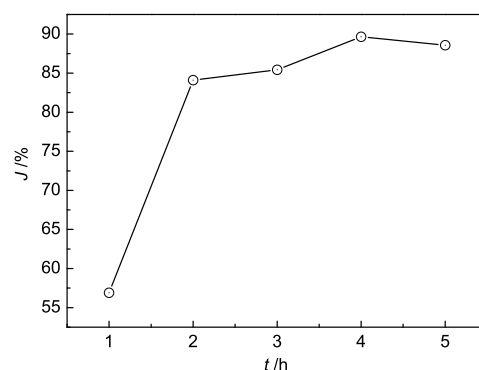


Fig.3 Effect of reaction time on the corrosion inhibition efficiency

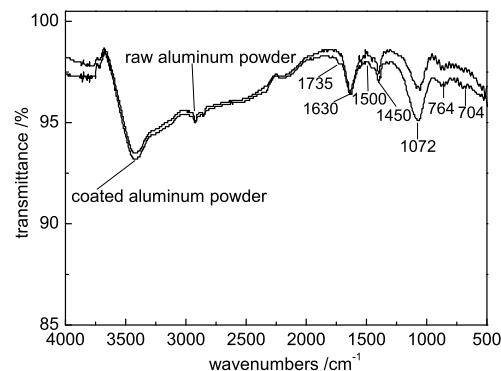


Fig.4 FTIR spectra of raw and coated aluminum powder

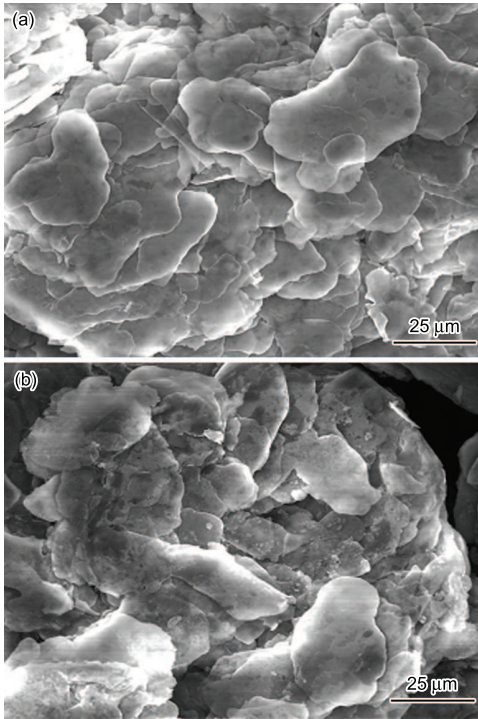


Fig.5 Surface morphologies of (a) raw and (b) coated aluminum powder

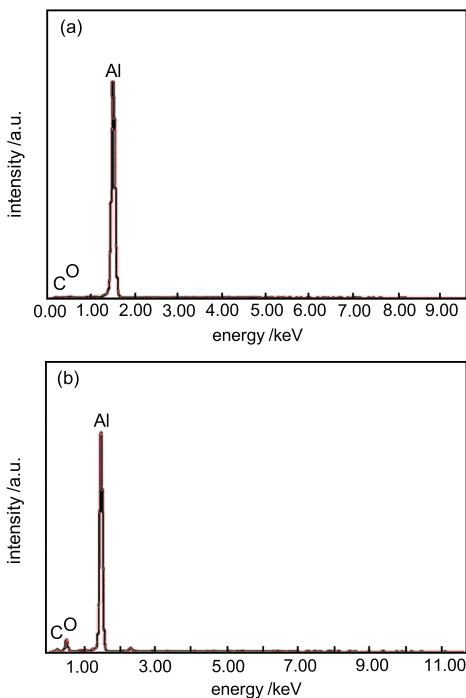


Fig.6 EDS result of raw and coated aluminum powders. (a) raw aluminum powder, (b) coated aluminum powder

Table 1 EDS results of element content of raw and coated aluminum powders (mass%)

element	raw aluminum powder	coated aluminum powder
C	7.03	15.88
O	2.64	15.15
Al	90.33	68.97

图 6 和表 1 所示。

从图 6 和表 1 可知, 与原料铝粉相比, 包覆后的铝粉表面的 C、O 元素的相对含量升高, 而 Al 元素的相对含量降低, 表明铝粉表面包覆有共聚物。

4 结论

(1) 共聚单体配比、反应温度及反应时间可影响铝粉的包覆效果, 以实验所得的包覆铝粉的相对腐蚀度值为判断依据, 得出丙烯酸丁酯与苯乙烯乳液共聚包覆铝粉的最佳反应条件: 单体配比 m_{BA}/m_{St} 为 1:1, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 4 h。

(2) 红外光谱、SEM 及 EDS 分析表明铝粉表面有共聚物存在, 丙烯酸丁酯与苯乙烯通过乳液聚合成功地包覆在铝粉表面。

(3) 丙烯酸丁酯与苯乙烯通过乳液聚合法共聚包覆铝粉能改善铝粉的耐酸腐蚀性能。

参考文献

- [1] Lu B Z, Chen Z X, Huang Q P, et al. Manufacture of nano flake aluminium powder and its trend [J]. J. Mater. Metall., 2004, 3(1): 34-38
(陆必志, 陈振兴, 黄巧萍等. 纳米片状铝粉的制备及其发展动态 [J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 34-38)
- [2] Fu Y P. Study on the preparation and modification of aluminum pigment [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005
(付义平. 铝粉颜料的制备及其改性研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2005)
- [3] Yang Z Z. Progress in effect pigment for coatings [J]. Mod. Paint. Finish., 1997, (4): 28-34
(杨宗志. 效应颜料在涂料中应用的进展 [J]. 现代涂料与涂装, 1997, (4): 28-34)
- [4] Liu H, Ye H Q, Li Y, et al. Preparation and thermal property of PMMA/Al composite particle [J]. J. Wuhan Univ. Technol., 2007, 29(10): 137-140
(刘辉, 叶红齐, 李悦等. PMMA/Al 复合粒子的制备及其热特性研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 137-140)
- [5] Han A J, Ye M Q, Peng X H. Study on preparation of polystyrene /aluminum superfine composite particles [J]. New Chem. Mater., 2007, 35(9): 19-20
(韩爱军, 叶明泉, 彭新华. 聚苯乙烯/铝粉超细复合粒子制备研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(9): 19-20)
- [6] Liu H, Ye H Q, Lin D, et al. Study on aluminum pigment encapsulated by *in-situ* copolymerization of styrene-maleic anhydride [J]. Powder Metall. Technol., 2007, 25 (4): 262-265
(刘辉, 叶红齐, 林丹等. 苯乙烯 - 马来酸酐原位共聚包覆铝颜料的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2007, 25 (4): 262-265)
- [7] Müller B, Schmelich T. High-molecular weight styrene-maleic acid copolymers as corrosion inhibitors for aluminium pigments [J]. Corros. Sci., 1995, 37(6): 877-883
- [8] Cao T Y, Liu Q P, Hu J S. The Synthesis Principles, Performances and Applications of Polymer Emulsion [M].

Beijing: Chemical Industry Press, 1997

(曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997)

[9] Cao Y M, Yu D M, Sun J. Study on properties and synthe-

sis of butyl acrylate/styrene emulsoid [J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2000, 17 (6): 13-15

(曹有名, 于德梅, 孙军. 丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚乳胶的合成及性能 [J]. *合成树脂及塑料*, 2000, 17 (6): 13-15)

CORROSION RESISTANCE OF THE FLAKY ALUMINUM POWDER COATED BY EMULSION POLYMERIZATION

LIANG Wei¹, YE Hongqi¹, CHEN Yuqiong², LIU Xiuyun³

1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083;*

2. *Beijing BOE Display Technology Co., Ltd., Beijing 100176;*

3. *School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083*

Abstract: To improve the corrosion resistance of the flaky aluminum powder, the flaky aluminum powder was coated by emulsion polymerization, which used butyl acrylate and styrene as monomers, sodium dodecyl sulfate as emulsifier and ammonium persulfate as initiator. The effect of the proportion of butyl acrylate and styrene, reaction temperature and reaction time on the corrosion resistance of the coated aluminum powder was examined. The results show: its acid resistance is improved obviously; the coated aluminum powder obtained under the conditions that the proportion of butyl acrylate and styrene (m_{BA}/m_{St}) is 1:1, reaction temperature is 80 °C and reaction time is 4 h has good acid resistance. Moreover, the encapsulated samples were analyzed and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope.

Key words: emulsion polymerization, coat, flaky aluminum powder, corrosion resistance