



全氟物改性煅白的防吸湿机理

梁晓波, 李明照, 王国卫, 梁一然, 张耀斌, 毛 嘉, 任川兮

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 对煅白表面锚固偶氮二氰基戊酸引发全氟烷基乙基丙烯酸酯(FM)聚合而制备的防吸湿煅白进行研究, 利用 XPS、IR、DSC、TG、SEM 物理吸收和接触角测量等方法对改性前后煅白的结构、比表面积、形貌和疏水接触角等进行表征, 并分析改性后煅白吸湿性降低的原因和机理。结果表明: 煅白表面发生了偶联、锚固及聚合反应。锚固引发剂的煅白引发 FM 原位分散聚合而制得防吸湿煅白, 其吸湿率随 FM 质量分数的增加而降低, 当 FM 质量分数达到 7% 时, 吸湿率不再下降, 改性后煅白 1 h 的吸湿率由 1.39% 下降到 0.017%; 聚全氟烷基乙基丙烯酸酯(PFM)的接枝率为 0.5%、接枝效率为 26.6%, 煅白表面出现一层连续而完整的全氟聚合物膜, 其厚度约为 8 nm。

关键词: 煅白; 偶氮二氰基戊酸; 全氟烷基乙基丙烯酸酯; 锚固; 接枝聚合; 吸湿

中图分类号: TF822

文献标志码: A

Anti-moisture mechanism of calcined dolomite modified by perfluoroalkylethyl acrylate

LIANG Xiao-bo, LI Ming-zhao, WANG Guo-wei, LIANG Yi-ran, ZHANG Yao-bin, MAO Jia, REN Chuan-xi

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid) (ACPA) was anchored onto the surface of calcined dolomite and radical graft polymerization of perfluoroalkylethyl acrylate (FM) from the modified calcined dolomite through dispersion polymerization were investigated. The structure, specific surface area, morphology and hydrophobic contact angle of calcined dolomite surface were characterised by XPS, IR, DSC, TG, SEM, physical absorption and contact angle measurement, and the reason and mechanism on the decreasing the moisture absorption rate of calcined dolomite after the modification were studied. The results show that the coupling, anchoring and polymerization reactions happen on the surface of calcined dolomite. Poly (Perfluoroalkylethyl acrylate) (PFM) is effectively grafted onto calcined dolomite through the initiation of anchored ACPA during in-situ dispersion polymerization. It shows that the moisture absorption rate of calcined dolomite decreases with increasing of the mass fraction of FM. When the mass fraction of FM is 7%, The moisture absorption rate decreases from 1.39% to 0.017% after modification for 1 h. The grafting rate and efficiency of PFA are 0.5% and 26.6%, respectively. The PFM/calcined dolomite composite particles have a continuous and complete layer of polymer membrane on the surface, and the thickness is about 8 nm.

Key words: calcined dolomite; 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid); perfluoroalkylethyl acrylate; anchor; graft polymerization; moisture absorption

皮江法炼镁以白云石为原料, 白云石煅烧产品称为煅白, 其主要成分为 MgO 和 $\text{CaO}^{[1]}$ 。煅白具有较强

的吸湿性, 吸收少量水分后会干固, 表面生成一层硬壳。进入夏秋之季, 空气相对湿度的增大提高了 CaO

基金项目: 山西省国际科技合作项目(2014081001-2)

收稿日期: 2014-12-15; 修订日期: 2015-05-10

通信作者: 李明照, 教授, 博士; 电话: 13503544877; E-mail: limingzhaoty@126.com

和 MgO 的碳酸化反应速率及 CO_2 在产物层的扩散速度^[2-4]。当还原罐内温度达到 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,煅白吸收的水分与 Si 作用,降低了 Si 的还原能力^[5],且 H_2O 、 CO_2 能把已还原出的镁重新氧化成 MgO ,降低出镁率^[6-8]。同时,吸湿后的煅白在真空和比较低的温度下会发生离解,使还原反应区的剩余压力增大,减慢镁的升华速度。煅白吸湿一直是炼镁行业未解决的难点之一,已经引起了镁企业的高度关注。因此,如何防止煅白吸湿,以保持煅白长时间的活性度,对降低企业生产成本和提高出镁率具有较大的实用价值。

SONDI 等^[9]在纳米硅表面修饰 γ -异丁烯酸丙酯基三甲氧基硅烷(MPS),并利用原位聚合接枝丙烯酸叔丁酯,发现通过控制纳米硅表面丙烯酸叔丁酯聚合量可以制备出理想溶出速率的纳米硅。JUNG 等^[10]在多孔硅表面引入同时具有锚固基团和自由基团的引发剂来引发全氟单体聚合,制备出了具有优良疏水疏油性能的多孔硅。姚丽等^[11]利用原位聚合法制得了纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液,纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合粒子呈现出明显的核壳结构,氟单体和纳米 SiO_2 粒子的引入可在不同程度上提高乳胶漆膜的抗水性,降低其表面能。魏海洋等^[12]和李国军等^[13]采用可逆加成-断裂链转移法制备了含氟嵌段共聚物疏水涂膜,发现膜的表面形貌和疏水性与共聚物的组成、结构、分子量以及成膜条件密切相关。李杰等^[14]利用微弧氧化技术在镁合金表面制备微米级粗糙结构,用环氧树脂溶液和纳米二氧化硅分散液对表面涂覆,再用全氟硅烷改性制备了超疏水复合膜。然而,目前关于煅白防吸湿的文献报道很少,其机理尚不清楚,需进行深入研究。

本文作者通过对煅白表面锚固偶氮引发剂,引发全氟烷基乙基丙烯酸酯单体进行原位接枝聚合以制备疏水性能良好的煅白,并为制备防吸湿煅白提供理论依据和实验数据。

1 实验

1.1 实验材料

煅白是在实验室制备(记为 CD),粒度为 $150\text{ }\mu\text{m}$,平均烧损率为 $47.269\%\sim 47.439\%$ 。改性试剂是由缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、偶氮二氟基戊酸(ACPA)、全氟烷基乙基丙烯酸酯(FM)组成,将改性试剂经 5% (质量分数)的 NaOH 溶液洗涤 3 次,采用去离子水洗至中性,并用 CaH_2 干燥,最后低温密封备用。辅助试剂是由十二烷基硫酸钠(SDS)、二甲基亚砷、

α -甲基吡啶、甲苯、丙酮、乙醇、环己酮等组成,均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 煅白表面锚固偶氮引发剂

取 4 g 干燥煅白在 50 mL 甲苯中超声分散,在搅拌的条件下逐滴滴加偶联剂至甲苯中并升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h ,用乙醇索氏抽提过滤干燥后的煅白 24 h ,除去未反应的偶联剂和甲苯。通过真空干燥得到经硅烷偶联剂处理过的煅白(记为 CD-1)。

将 CD-1、二甲基亚砷和 α -甲基吡啶放入三颈瓶中搅拌均匀,加入 ACPA,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 5 h ,高速离心分离后,用无水乙醇洗涤得到的沉淀多次,通过常温真空干燥得到表面锚固偶氮引发剂的煅白(记为 CD-2)。

1.2.2 由表面接枝(Grafting-from)聚合

将 CD-2、环己酮加入三颈瓶中搅拌后超声分散 2 min ,然后搅拌升温到 $78\text{ }^\circ\text{C}$,逐滴滴加 FM 反应 6 h 。高速离心分离产物 20 min ,用 F_{113} 洗涤沉淀物数次,再用乙醇抽提 10 h ,通过真空干燥得到防吸湿煅白(记为 CD-3)。聚合基本原料为 15 mL 环己酮、 1.5 g CD-2、 0.105 g FM。反应 6 h 后的转化率为 27% ,以后转化率基本保持不变。

1.3 表征

采用岛津 DZ60 型红外光谱仪测定改性煅白表面结构;采用 XPS(岛津集团 Kratos 公司生产)对改性煅白表面进行成分分析;SU-6700F 型扫描电镜观察改性煅白表面形貌;采用 BELSORP-max 型物理吸附仪分析样品的比表面积和孔结构;采用 HCT1 热分析仪分析锚固引发剂的 CD-2 以及接枝全氟聚合物(PFM)的 CD-3 的分解特性,根据 DSC-TG 结果计算 PFM 的接枝率和接枝效率;采用 JC-2000C1 型接触角测量仪通过压片法测量改性煅白疏水接触角。

1.4 改性煅白表面聚合层厚度计算

用 X 射线光电子能谱仪研究改性前后煅白颗粒表面电子状态,对 C 元素的精细谱进行了非线性多峰高斯曲线拟合。通过 $\text{Mg}(2p)$ 光电子经全氟聚合膜后电子峰强度的衰减程度,计算疏水膜聚合厚度 d ,表达式如式(1)所示^[15]:

$$I_d = I_0 \exp(-d/\lambda) \quad (1)$$

式中: I_0 为初始光电子强度; I_d 为经过厚度为 d 的疏水层后光电子强度; d 为吸附层厚度, nm ; λ 为光电

子的平均逸出深度, nm。

1.5 改性煅白吸湿性测定

称取一定质量的样品,在恒温恒湿的条件下(温度为 26 °C,相对湿度为 76%),间隔一定的时间称量样品的质量增加,计算出煅白的吸湿率。吸湿率 W 的计算公式如式(2)所示:

$$W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为干燥样品的质量, g; m_2 为吸湿后样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 煅白改性前后的表面结构分析

2.1.1 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 1 所示为煅白改性后 XPS 全扫描测量谱。从图 1 可看出,谱线 1(a)中在结合能为 102 eV 左右的位置出现了 Si(2p)特征峰,在 153 eV 左右的位置出现了 Si(2s)特征峰,说明偶联剂 KH560 已与煅白表面的羟基反应,从而偶联到煅白表面;谱线 1(b)中在结合能为 399.6 eV 左右的位置出现了 N(1s)特征峰,表明引发剂 ACPA 锚固到了改性煅白表面;谱线 1(c)中在结合能为 688.7 eV 左右位置出现了 F(1s)特征峰,而 N(1s)特征峰消失,位于 304.2 eV 处的 Mg(2p)、347 eV 处的 Ca(2p)、528 eV 处的 O(1s)特征峰较谱线 1(a)和谱线 1(b)相应降低,原因均是由全氟物聚合层氟烷基侧链的覆盖引起。根据文献[16-17]可知,基体特征峰信号的大幅减弱说明通过枝接聚合可以在煅白表面形成良好的表面修饰层。

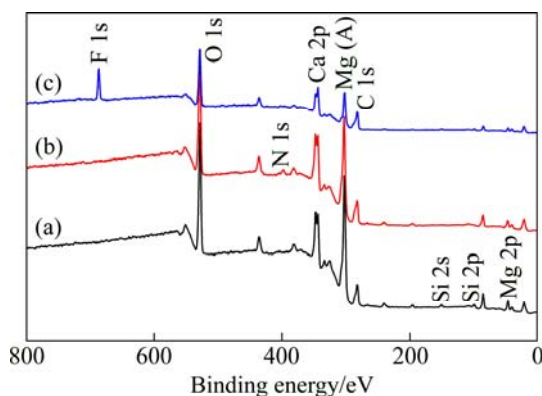


图 1 不同煅白改性后的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra of different calcined dolomites after modification: (a) CD-1; (b) CD-2; (c) CD-3

2.1.2 红外光谱分析

图 2 所示为煅白经偶联剂 KH560 改性前后的红外光谱。谱线 2(a)为未经处理的煅白 CD, 谱线 2(b)为经 KH560 处理索氏抽提、真空干燥后的煅白 CD-1。从图 2 可看出,煅白改性后在 2929 cm^{-1} 、2853 cm^{-1} 处出现了 C—H₂ 特征吸收峰,在 910 cm^{-1} 、761 cm^{-1} 处出现了环氧基团伸缩振动特征吸收峰,表明 KH560 已经通过与煅白表面的羟基反应偶联到煅白表面。

图 3 所示为煅白锚固及接枝聚合后的红外光谱。谱线 3(a)为锚固 ACPA 后的煅白 CD-2, 谱线 3(b)为接枝聚合 FM 后的煅白 CD-3。从图 3 可看出,谱线 3(a)在 2247 cm^{-1} 、1722.4 cm^{-1} 、1294.2 cm^{-1} 3 处分别出现了 C≡N、C=O、C—N 特征吸收峰,而环氧基特征吸收峰消失,表明 CD-1 表面 KH560 与 ACPA 发生了开环缩合反应。谱线 3(b)在 1209.8 cm^{-1} 和 1151.5 cm^{-1} 处为 C—F 基团对称与反对称伸缩振动峰,而在 1294.2

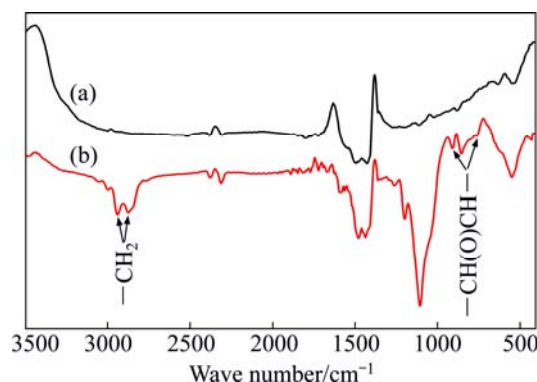


图 2 煅白和 KH560 改性后煅白的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of calcined dolomite and calcined dolomite modified with KH560: (a) CD; (b) CD-1

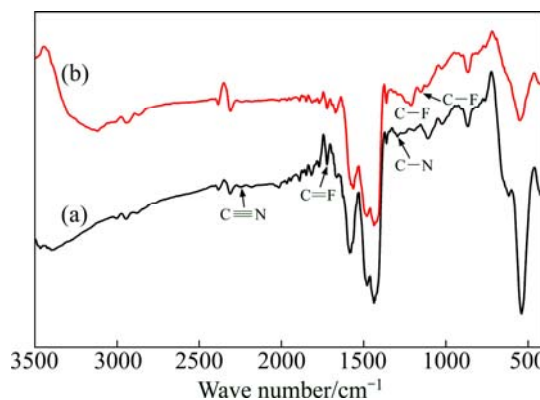


图 3 锚固 ACPA 引发剂煅白和接枝 FM 煅白的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of calcined dolomite anchored with ACPA and calcined dolomite grafted polymerization of FM: (a) CD-2; (b) CD-3

cm^{-1} 处的 C—N 特征吸收峰消失,表明 ACPA 分解产生自由基从而引发 FM 发生聚合。

2.1.3 差热分析

图 4 所示为煅白改性前后的 DSC 曲线。从图 4 可看出,曲线 4(a)在 340~400 °C 之间存在吸热峰,原因是少量氢氧化镁和氢氧化钙分解引起。曲线 4(b)在 60~150 °C、160~340 °C、400~455 °C 之间存在明显的吸热峰,由文献[18]可知 ACPA 的分解吸热峰在 120~140 °C 之间,因此,锚固化的 ACPA 分解应在 60~150 °C 之间,起始分解温度的降低可能是由偶联剂或煅白的介入引起的结果;160~340 °C 之间的吸热峰由 KH560 分解产生;400~455 °C 之间的吸热峰由少量的氢氧化镁和氢氧化钙分解引起,分解温度较曲线 4(a)升高,可能是由于煅白改性造成。曲线 4(c)在 60~340 °C 之间存在一个宽大的吸收峰,此峰是由 KH560、ACPA 及全氟物通过化学反应生成新的分子结构造成。

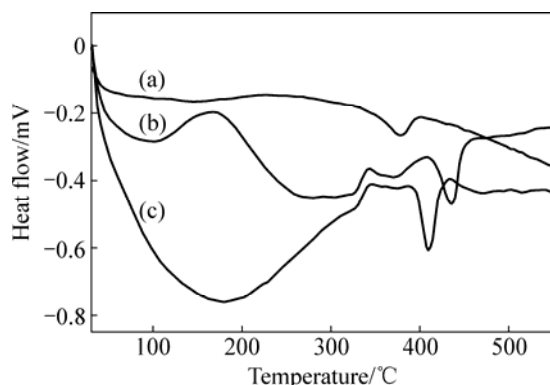


图 4 煅白改性前后的差热曲线

Fig. 4 DSC curves of calcined dolomite before and after modification: (a) CD; (b) CD-2; (c) CD-3

2.1.4 煅白改性前后比表面积与总孔容分析

表 1 所列煅白改性前后的比表面积与总孔容。从表 1 中可以看出,与纯煅白相比,表面接枝了 FM 的煅白的比表面积与孔容均减小,表明在煅白表面进行原位接枝聚合过程中,在微孔结构内部和表面形成均匀的全氟聚合物膜,部分聚合物膜起到封孔的作用,

表 1 煅白改性前后比表面积和总孔容

Table 1 Specific surface area and total pore volume of CD and CD-3

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CD	32.1384	0.114921
CD-3	9.7819	0.041598

从而减小了煅白的总孔容和比表面积。

2.2 煅白表面 PFM 接枝效果分析

2.2.1 PFM 接枝率与接枝效率分析

图 5 所示为煅白改性前后的质量损失曲线(TG)。从图 5 可看出,曲线 5(a)的质量损失区主要在 390 °C 附近,是由煅白内部所含的少量氢氧化物分解引起;曲线图 5(b)在温度大于 120 °C 后有一个小的质量损失区,主要由锚固的 KH560 和 ACPA 分解所致;曲线 5(c)在 100~400 °C 之间存在一个连续阶梯型质量损失区,主要由全氟聚合物分子薄膜分解造成,这与图 4 的结果一致。CD-3 的质量损失与 CD-2 的比,即 PFM 接枝率为 0.5%,结合聚合转化率为 27%,得出 PFM 的接枝效率为 26.6%。ACPA 分解产生的自由基部分锚固在煅白粒子上,另一部分则进入溶剂成为游离自由基,若二者引发聚合效率相当,则接枝效率应为 50%;本实验中接枝效率远小于 50%。表明锚固化的自由基引发效率小于游离自由基的引发效率,这是由于引发剂锚固化导致其活性降低以及聚合过程中锚固在煅白上的部分引发剂被聚合物包覆而导致引发效率降低所致。

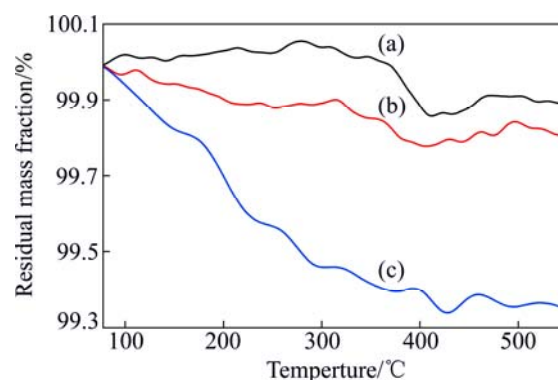


图 5 煅白改性前后的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of calcined dolomite before and after modification: (a) CD; (b) CD-2; (c) CD-3

2.2.2 PFM 聚合层厚度分析

图 6 所示为煅白改性前后表面的 Mg(2p) XPS 谱。由于改性剂本身不含有 Mg 原子,此处的 Mg 特征峰仅是吸附层下的 Mg 原子被激发的结果。由于 Mg 原子只在煅白中存在,在本实验中可作为特征元素。通过测定 Mg(2p)光电子峰经 PFM 接枝后的衰减程度,可近似计算出接枝聚合层厚度。对接枝 PFM 前后的峰面积进行积分,可计算出接枝后光电子强度和初始光电子强度的比值。从图 6 可知,接枝前后煅白表面的

Mg(2p)光电子峰面积分别为 3223 和 1427。根据式(1)计算得出 PFM 分子薄膜在煅白颗粒表面的接枝厚度约为 8 nm。

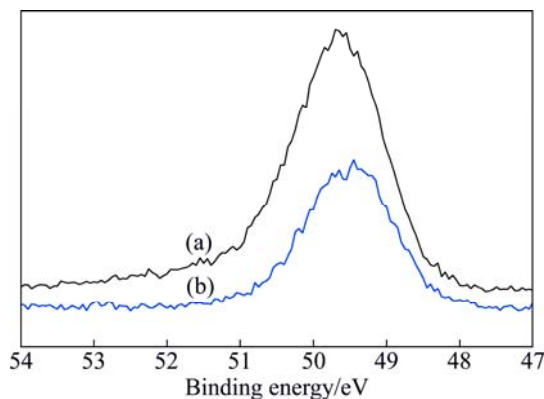


图 6 接枝 FM 前后煅白表面 Mg(2p)的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of element Mg(2p) of calcined dolomite surface before and after modification: (a) CD; (b) CD-3

2.3 煅白改性前后的表面形貌分析

图 7 所示为煅白改性前后的表面形貌。FM 具有优良的成膜性能,当覆盖在基体表面后,会引起基体的外观形貌发生变化,从而导致基体表面性能明显变化。从图 7(a)中可看出,处理前的煅白表面形貌清

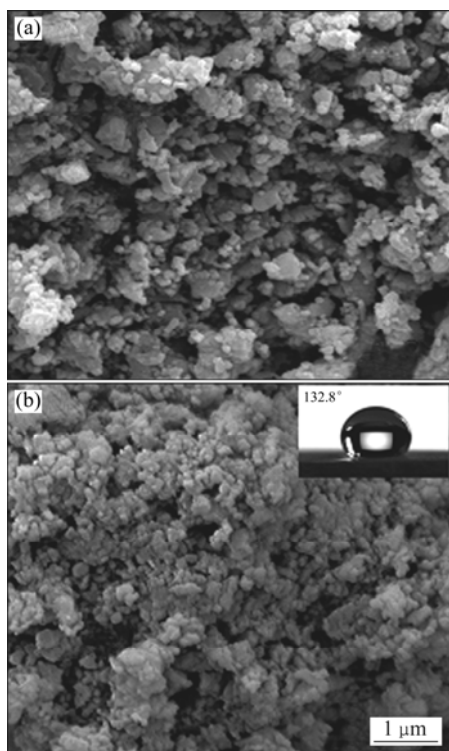


图 7 煅白改性前后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of calcined dolomite before and after modification: (a) CD; (b) CD-3

晰而不规则,疏松多孔的煅白裸露在环境中。从图 7(b)可看出,FM 处理后,煅白表面比处理前光滑模糊,明显有一层连续而完整的聚合物膜,这是由于 PFM 在煅白表面定向排列形成一层均匀致密的疏水膜,并对表面孔洞有一定程度的覆盖。由于聚合物膜本身具有优良的疏水特性,又能遮盖住煅白表面大量的孔洞,阻隔了空气中的水分与煅白的接触,因此降低了其对空气中水分的吸附能力,从而导致吸湿率下降。当 FM 的质量分数为 7%,煅白表面对水的接触角为 132.8°,修饰后的煅白由亲水性的表面结构变为疏水性的表面结构,有效地降低了表面能,表明改性煅白具有良好的疏水性。

2.4 煅白吸湿性分析

2.4.1 FM 对水接触角的影响

图 8 所示为 FM 的质量分数对水接触角的影响。从图 8 中可看出,当 FM 的质量分数为 0 时,煅白的接触角几乎为 0°,随着 FM 质量分数的增加,煅白的疏水性越来越好;当 FM 的质量分数为 7%时,改性煅白对水的接触角为 132.8°;当 FM 质量分数大于 4%时,随 FM 质量分数增加其疏水接触角没有明显增大,原因是 FM 质量分数增大时,溶液中生成的聚合物相应增多,已接枝的聚合物链覆盖了煅白部分表面,使其表面的链增长受到抑制;随着 FM 质量分数的继续增大,竞争反应增大,由于在连续相所生成的聚合物量增多,因而相互结合的机率更大,导致所生成的聚合物粒径变大,很难紧密地吸附在煅白的表面,水分子可通过空隙与煅白接触,造成接触角无法再增大。

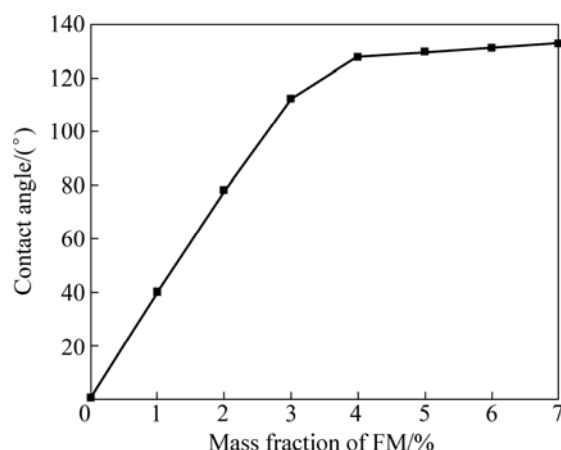


图 8 FM 的质量分数对水接触角的影响

Fig. 8 Effect of mass fraction of FM on contact angle

2.4.2 FM 对煅白吸湿吸湿率的影响

图 9 所示为不同质量分数 FM 接枝聚合的煅白吸

湿时间与吸湿率的关系。在环境条件下(实验环境温度为 26 ℃,相对湿度为 76%)测定了样品的吸湿质量增加的变化。从图 9 可看出,未改性的煅白吸湿率随其在环境中暴露的时间呈现单调上升趋势,暴露 1 h 的吸湿量约为 1.39%;处理后的煅白的吸湿率有不同程度的降低,随着 FM 质量分数的增大,包覆后煅白的吸湿率逐渐减小,当 FM 为 7%时,样品的吸湿率比未处理煅白的降低 98%左右。

基于 Langmuir 的独立表面作用原理,SHAFFRIN 等^[19]指出,有机物表面润湿性能是由表面原子或暴露的原子团性质和堆集所决定的,与内部原子及分子的性质和排列无关。当聚合物表面层富集了全氟烷基时,可大大降低其表面自由能。鉴于全氟聚合物具有极低的表面能、很强的“趋表”能力^[20]。即使接枝少量的全氟物,也会产生很好的防吸湿效果,本实验结果与之一致。

降低煅白的表面张力是改善其吸湿性的一个有效途径^[21]。改性后煅白颗粒的吸湿率发生了不同程度的下降,这表明高极性的煅白表面被低极性的有机物所覆盖,且其变化趋势与图 8 中接触角的变化趋势有趋于一致性。

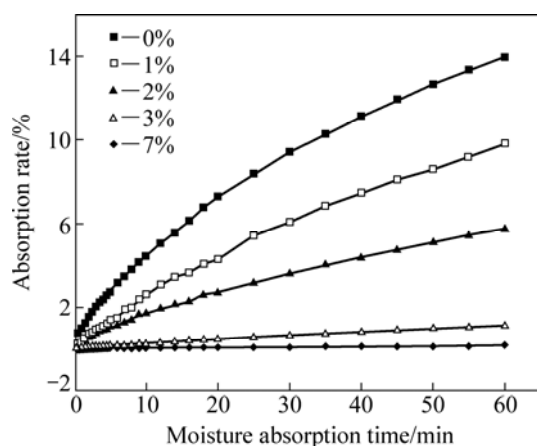


图 9 不同 FM 质量分数的煅白吸湿时间与吸湿率的关系

Fig. 9 Relationship between moisture absorption time and moisture absorption rate with different mass fractions of FM

3 结论

1) 煅白经环氧基硅烷偶联剂处理后可与 ACPA 引发剂中的羧基开环聚合而锚固到煅白表面,锚固在煅白表面上的引发剂 ACPA 引发 FM 聚合。当 FM 质量分数为 7%时,制备得到了接枝率为 0.5%、接枝效率为 26.6%的防吸湿煅白,改性前后煅白 1 h 的吸湿

率由 1.39%下降到 0.017%。

2) 表面接枝了 PFM 的煅白比表面积及孔容均减小,SEM 分析结果表明,在煅白微孔结构内部和表面形成均匀的全氟聚合物膜,部分聚合物膜起到封孔的作用,其厚度约为 8 nm。

3) 改性煅白的吸湿率随 FM 质量分数的增加发生了不同程度的下降,当 FM 质量分数达到 7%时,吸湿率不再下降,其吸湿性的变化趋势与接触角的变化趋势趋于一致,说明降低煅白的表面能是改善其吸湿性的一个有效途径。

REFERENCES

- [1] 王冲,刘勇兵,曹占义,张元源,陈永弟.白云石煅烧组织的转变过程[J].材料热处理学报,2013,34(2): 23-26.
WANG Chong, LIU Yong-bing, CAO Zhan-yi, ZHANG Yuan-yuan, CHEN Yong-di. Structure transformation of calcining dolomite[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(2): 23-26.
- [2] WANG C B, ZHANG Y, JIA L F, TAN Y W. Effect of water vapor on the pore structure and sulphation of CaO[J]. Fuel, 2014, 130: 60-65.
- [3] LI Z S, LIU Y, CAI N S. Understanding the enhancement effect of high-temperature steam on the carbonation reaction of CaO with CO₂[J]. Fuel, 2014, 127: 88-93.
- [4] YANG S J, XIAO Y H. Steam catalysis in CaO carbonation under low steam partial pressure[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 4043-4048.
- [5] 窦韶旭,游国强,李爱听,龙思远,章宗和.采用热力学分析白云石中二氧化硅对硅热法炼镁的影响[J].中国有色金属学报,2011,21(12): 3129-3136.
DOU Shao-xu, YOU Guo-qiang, LI Ai-ting, LONG Si-yuan, ZHANG Zong-he. Thermodynamics analysis effect of silicon dioxide in dolomite on magnesium production by silicothermic process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3129-3136.
- [6] 李晓波.对煅白表面改性提高出镁率[J].世界有色金属,2003(12): 20-22.
LI Xiao-bo. Surface conditioning for calcined dolomite to raise magnesium recovery[J]. World Nonferrous Metals, 2003(12): 20-22.
- [7] 熊呈辉,周天瑞,徐河,谢水生.影响皮江法炼镁还原工序的因素[J].南方金属,2005(2): 1-4.
XIONG Cheng-hui, ZHOU Tian-rui, XU He, XIE Shui-sheng. Factors affecting the reduction process in smelting magnesium with Pidgeon process[J]. Southern Metals, 2005(2): 1-4.
- [8] 李晓波.水蒸气对热法炼镁还原过程的影响[J].中国金属通报,2000(8): 21-22.
LI Xiao-bo. The influence of water vapor in the reduction

- process of magnesium smelting with thermal method[J]. China Metal Bulletin, 2000(8): 21–22.
- [9] SONDI I, FEDYNYSHYN T H, SINTA R, MATIJEVIĆ E. Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer[J]. Langmuir, 2000, 16: 9031–9034.
- [10] JUNG D H, PARK I J, CHOI Y K, LEE S B, PARK H S, RÜHE J. Perfluorinated polymer monolayers on porous silica for materials with super liquid repellent properties[J]. Langmuir, 2002, 18: 6133–6139.
- [11] 姚 丽, 杨婷婷, 程时远. 纳米 SiO_2 /含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液的制备与性能及聚合动力学研究[J]. 高分子学报, 2008(3): 221–230.
- YAO Li, YANG Ting-ting, CHENG Shi-yuan. Study of nano-silica/fluorinated acrylate copolymer hybrid emulsion and the polymerization kinetics[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(3): 221–230.
- [12] 魏海洋, 李欣欣, 王 康, 何文潇, 韩哲文. 含氟丙烯酸酯共聚物制备超疏水表面及其形成机理的研究[J]. 化学学报, 2008, 66(12): 1470–1476.
- WEI Hai-yang, LI Xin-xin, WANG Kang, HE Wen-xiao, HAN Zhe-wen. Study on preparation and forming mechanism of super-hydrophobic surface by perfluoroalkyl ethyl acrylate copolymers[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(12): 1470–1476.
- [13] 李国军, 李欣欣. 含氟丙烯酸酯共聚物的涂膜表面疏水性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(8): 27–30.
- LI Guo-jun, LI Xin-xin. The surface properties of fluorinated copolymers[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(8): 27–30.
- [14] 李 杰, 刘玉德, 黄雅婷, 高东明, 张会臣, 栗苗苗. 基于微/纳二元结构镁合金超疏水膜层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1707–1713.
- LI Jie, LIU Yu-de, HUANG Ya-ting, GAO Dong-ming, ZHANG Hui-chen, LI Miao-miao. Preparation of superhydrophobic film on magnesium alloy surface based on micro-nano binary structure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1707–1713.
- [15] 吴 刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 356–357.
- WU Gang. Material characterization and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 356–357.
- [16] 车剑飞, 龚 婕, 杨绪杰, 陆路德, 汪 信. 纳米 Al_2O_3 表面接枝修饰的 XPS 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 757–760.
- CHE Jian-fei, GONG Jie, YANG Xu-jie, LU Lu-de, WANG Xin. XPS investigation on the modified nano- Al_2O_3 by surface grafting[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(4): 757–760.
- [17] 刘 芬, 赵志娟, 邱丽美, 赵良仲. XPS 光电子峰和俄歇电子峰峰位表[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 1–17.
- LIU Fen, ZHAO Zhi-juan, QIU Li-mei, ZHAO Liang-zhong. Tables of peak positions for XPS photoelectron and Auger electron peaks[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2009, 15(1): 1–17.
- [18] 戚栋明, 包永忠, 黄志明, 翁志学. 纳米 SiO_2 粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯[J]. 高分子学报, 2004(3): 415–418.
- QI Dong-ming, BAO Yong-zhong, HUANG Zhi-ming, WENG Zhi-xue. Anchoring of AZO initiator and grafting of poly (methyl methacrylate) onto nanometer silica[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(3): 415–418.
- [19] SHAFRIN E G, ZISMAN W A. Effect of adsorbed water on the spreading of organic liquids on soda-lime glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1967, 50(9): 478–484.
- [20] 周钰明, 徐群华, 黄静艳. 全氟烷基乙基丙烯酸酯共聚物的制备与表面性质[J]. 高等学校化学学报. 2001, 22(12): 2126–2127.
- ZHOU Yu-ming, XU Qun-hua, HUANG Jing-yan. Preparation and surface properties of perfluoroalkylethyl acrylate copolymer[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(12): 2126–2127.
- [21] 熊言涛, 刘祖亮. 用改性直链烷烃改善硝酸铵的吸湿性[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 50–52.
- XIONG Yan-tao, LIU Zu-liang. Improvement of the hygroscopicity of AN by modified paraffin[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants. 2013, 36(4): 50–52.

(编辑 王 超)