

二氧化硅/聚苯胺复合粒子的制备与性能

Preparation and Properties of Silicon Dioxide/Polyaniline Composite Particles

井新利, 王杨勇, 张东华

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

JING Xin-li, WANG Yang-yong, ZHANG Dong-hua

(School of Environmental and Chemical Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

摘要: 在化学氧化聚合的反应介质中分散二氧化硅粒子, 苯胺 (ANI) 优先在二氧化硅粒子表面聚合, 形成聚苯胺 (PANI) 包覆的二氧化硅复合粒子 (SD/PANI)。扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察表明, ANI 用量较小时, 在二氧化硅粒子表面形成均匀的 PANI 层, 其厚度在 10~60nm 之间; ANI 用量较大时, 二氧化硅粒子表面有颗粒状 PANI 形成。紫外-可见光光谱 (UV-VIS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明, 复合粒子表面 PANI 的氧化程度随 ANI 用量的减小有所下降。复合粒子表面的 PANI 对二氧化硅结合牢固, 这种复合粒子能像纯 PANI 颗粒一样使冷轧钢 (CRS) 表面钝化, 可以作为廉价的缓蚀剂用于防腐涂料。

关键词: 聚苯胺; 二氧化硅; 复合粒子; 钝化

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 01-0020-05

Abstract: Polyaniline (PANI) was formed preferentially on the surfaces of silicon dioxide particles, which resulted in PANI coated silicon dioxide composite particles (SD/PANI), when aniline (ANI) was polymerized through chemical oxidative polymerization with the presence of silicon dioxide particles. Scanning electron microscopy (SEM) and transmitting electron microscopy (TEM) examinations showed that smooth PANI layer with thickness of 10~60nm was formed with lower ANI content in reactants; while with higher ANI content, the PANI layer showed particulate appearance. UV-VIS spectra and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analyses have indicated that oxidation state of PANI on the surfaces of silicon dioxide particles decreased with the content of silicon dioxide particles in reactants. PANI layer adhered firmly to the surface of silicon dioxide particle and the composite particles passivated the cold rolled steel (CRS) as the pure PANI did.

Key words: polyaniline; silicon dioxide; composite particle; passivation

聚苯胺 (PANI) 是重要的本征型导电高分子之一, 在经过多年的基础研究之后^[1], 其应用已逐步变得可能, 但难加工性和高昂的成本限制了它的应用。金属腐蚀防护是 PANI 最为重要和最为现实的应用领域之一, 有关研究已有不少^[2, 3]。通过 PANI 溶液形成的 PANI 防腐涂料受 PANI 溶解性差的限制而难以广泛应用, 因此研究了 PANI 颗粒对冷轧钢 (CRS) 的钝化性能^[4, 5], 并在涂料中获得应用。在这种涂料中, 为了获得较好的防腐性能, PANI 的用量应达到 10% (质量分数) 左右^[6], 受 PANI 价格较高的影响, 导致这种 PANI 涂料的成本也比较高。考虑到 PANI 涂层中 PANI 用量的要求实质上是一个填充量的要求, 即要求这些具有钝化性能的功能性粒子达到一定的填充体积, 提出了采用表面包覆一层 PANI 的无机粒子作为防腐涂料功能性填料的设想。本工作通

过化学氧化聚合制备了 PANI 包覆的二氧化硅复合粒子 (SD/PANI), 运用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、紫外-可见光光谱 (UV-VIS)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 及透射电子显微镜 (TEM) 等研究了复合粒子的结构, 并通过电化学测试证实 SD/PANI 粒子对冷轧钢有明显的钝化作用。

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺 (ANI)、过硫酸铵 (APS)、氨水、盐酸、二甲基甲酰胺 (DMF) 均为西安化学试剂厂分析纯试剂。ANI 使用前加锌粉二次蒸馏。二氧化硅粒子为湖州万能硅微粉厂精制 600 目二氧化硅。

1.2 SD/PANI 复合粒子的原位合成

将 1.0g ANI 加入盛有 1000mL 盐酸 (1.0mol/dm^3) 的烧杯中, 机械搅拌 10min, 分别加入 5g, 10g, 50g, 100g, 200g, 300g 或 400g 二氧化硅粒子, 继续搅拌 30min, 分散体系呈乳白色。将 2.45g APS 溶解在 150mL 盐酸 (1.0mol/dm^3) 中, 用滴液漏斗缓慢滴加到上述乳白色体系中 (约需 15min), 体系的颜色会由浅蓝、蓝黑、蓝绿转变至绿色, 表明 PANI 在二氧化硅表面形成, 即得到 SD/PANI。体系反应温度 20 ± 1 , 反应时间 2.5h。反应结束后, 过滤、洗涤, 真空烘干 (40°C), 得到盐酸掺杂 PANI 包覆的 SD 粒子, 表示为 SD/ES (ES 表示掺杂态 PANI)。称取 100g 左右 SD/ES, 用 400mL 氨水 (5.0%, 质量分数) 浸泡 1.0h, 之后过滤、洗涤至中性, 真空烘干 (50°C), 得到本征态 PANI 包覆的二氧化硅粒子, 表示为 SD/EB (EB 表示本征态 PANI)。

在上述体系中不加入二氧化硅粒子即得到纯的 PANI, 按照相同的步骤可得到 EB。

1.3 SD/PANI 产物性能的测定和计算

按下式计算 SD/EB 的产率:

$$Y_c = \frac{W_c}{W_{SD} + W_{ANI}} \quad (1)$$

其中 W_c 为 SD/EB 复合粒子的质量, W_{SD} 和 W_{ANI} 分别为聚合反应物中二氧化硅粒子和 ANI 单体的用量。

将 15g 左右的 SD/EB 复合粒子于 600°C 下在马弗炉中灼烧 2h, 然后在干燥器中冷却后称重, 用下式计算 EB 的产率:

$$Y_{EB} = \frac{W_c - W_{SD}}{W_c} \times \frac{W_c}{W_{ANI}} \quad (2)$$

式中 Y_{EB} 是 EB 的产率, W_c 为所取 SD/EB 复合粒子的质量, W_{SD} 为所取 SD/EB 粒子经马弗炉灼烧后质量, W_{ANI} 为反应物中 ANI 的用量, W_c 为相应的 SD/EB 产量。

1.4 对冷轧钢 (CRS) 的钝化

将 SD/EB 粒子和适量去离子水混合, 以 400r/min 的转速在球磨机中分散 2h, 得到 SD/EB 的水分散液。将此分散液均匀涂覆在处理好的 CRS 试片上, 在空气中放置 12h, 重复上述过程; 24h 后用水冲洗表面除去 SD/EB 粒子, 晾干, 得到经 SD/EB 粒子处理的 CRS 试样。

1.5 测试分析

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测试用 Perkin-Elmer 1760 傅立叶变换红外光谱仪, 粉末样品, 溴化钾压片; 紫外-可见光 (UV-VIS) 光谱采用北京瑞利分析仪器公司的 UV-1100 型紫外-可见分光光度计测试, 溶剂为 DMF; 粒子形貌分析采用 S-2700 扫描电

子显微镜 (SEM) 和 JEM-2000CX 透射电子显微镜 (TEM); X 射线光电子能谱 (XPS) 分析采用美国 PE 公司 PHI 5400 ESCA 能谱仪。

取一定量 SD/PANI-HCl 粒子, 模压成直径为 20.0mm、厚度约 1.5mm 的圆片, 用苏州电讯仪器厂 SZ85 型数字式四探针电导率测试仪测定电导率。

腐蚀电位测试采用三电极系统。其中参比电极为 Ag/AgCl 电极 (上海雷磁仪器厂), 辅助电极为铂电极, 工作电极为经 SD/EB 粒子处理过的冷轧钢 (CRS) 试片, 测试介质为 3.0% (质量分数) NaCl 溶液, 测试仪器为上海雷磁仪器厂 DJS-292 恒电位仪。

2 结果与讨论

2.1 产率

在分散有二氧化硅粒子的体系中, 所有反应体系都先后经历了一个由最初的乳白色到浅蓝、蓝黑、蓝绿到绿色的转变。即使在 ANI 用量相对二氧化硅极少的情况下, 生成的 PANI 也足以使全部二氧化硅粒子着色, 说明 ANI 优先在二氧化硅粒子表面聚合。聚合体系由乳白色向浅蓝色转变所需的时间随体系中二氧化硅粒子用量的增大而延长, 当二氧化硅用量较大时, 这个时间约为几十分钟; 当体系中二氧化硅用量达到 400g 时, 所需时间长达 180~200min。Ayad 等^[7]在金电极表面化学聚合 PANI 观察到类似现象。随着 SD/ANI 的增大, 体系中 ANI 和 APS 的浓度都在降低, 也就导致 ANI 反应速率的减慢, 反应体系颜色的转变滞后。随之, 体系颜色很快变为蓝黑, 然后逐渐变为蓝绿、绿色。

所有 SD/EB 复合粒子都具有很高的产率 (98%, 质量分数), 并且随二氧化硅粒子用量的增大略微升高。反应介质中没有二氧化硅粒子时, EB 的产率约为 75% (质量分数)。在二氧化硅粒子的存在下, ANI 的聚合产率明显升高 (图 1), 并随反应物中二氧

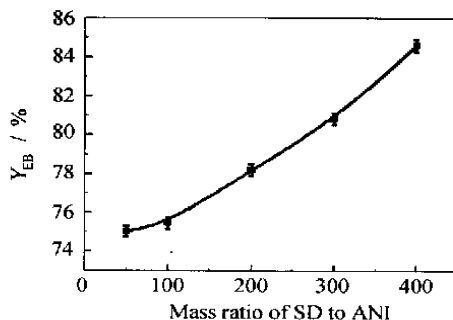


图 1 二氧化硅用量对 EB 产率的影响

Fig. 1 Effect of silicon dioxide contents on the yield of EB

化硅粒子用量的增加而增加, 最高可达 84.6% (质量分数), 表明二氧化硅粒子的存在有利于 ANI 的聚

合。

2.2 产物形貌

二氧化硅粒子形状不规则, 具有明显的棱角 (图 2), 表面上的小粒子为二氧化硅微尘等。当 SD/ANI = 400 时, 只有粒径较小的二氧化硅粒子表面附着有较为明显的 PANI, 较大粒径的外形则与未包覆的二氧化硅粒子相差无几。TEM 观察证实, 此时二氧化硅粒子表面的 PANI 厚度最大只有 10nm 左右, 而且该 PANI 层不连续; 当 SD/ANI= 300 时, 仍可较清楚地分辨出二氧化硅粒子的原始形貌, 只有一层 PANI 薄层, 该 PANI 层的存在使得二氧化硅粒子的棱角不像纯二氧化硅粒子那样明显, 此时二氧化硅表面的 PANI 层厚度约 30~60nm (TEM 观察结果); 随着 SD/ANI 的进一步降低, 二氧化硅表面结合的 PANI 量增多, 当 SD/ANI= 50 或 100 时, 几乎看不出二氧化硅粒子的原始形状, 二氧化硅粒子表面结合有粒子状 PANI, 即有更多的 PANI 化学聚合或物理吸附在二氧化硅粒子表面。粒径较小的二氧化硅粒子上结合的 PANI 明显多于粒径较大的粒子, 这主要是由于在聚合过程中, 搅拌所引起的流体剪切力对粒径较大粒子的作用力大于对粒径较小的粒子, 影响较大二氧化硅粒子上 PANI 的进一步结合。

对相应的 SD/ES 复合粒子的压片试样电导率测试发现, 复合粒子的电导率随其中 ES 含量的增大而增大, 但都低于相同条件下纯 ES 的电导率, 说明二氧化硅粒子的存在会影响 ES 的电导率。当 ES 含量较低时, SD/ES 粒子很难模压成片, 因此没有测得相应的

电导率值 (表 1)。

表 1 SD/PANI-HCl 复合粒子的电导率

Table 1 Electric conductivity of SD/PANI-HCl composite particles

SD/ANI	0	5	10	50
Conductivity (S/cm)	8.80	1.29	0.71	0.34

上述现象可由 ANI 化学氧化聚合的苯胺阳离子自由基机理^[8]得到解释。溶解在盐酸中的 ANI 单体所生成的苯胺阳离子自由基吸附在二氧化硅粒子表面^[9], 聚合反应就首先从这些初级成核中心开始^[10]。而且, 基体表面一旦生成苯胺二聚体、三聚体或 PANI 大分子, 它们都会催化加速苯胺单体的氧化聚合^[11, 12], 导致二氧化硅粒子表面上的 ANI 比周围酸介质中的聚合发生得更早、更快, 形成均匀包覆的 PANI 膜。Jia 等^[13]也发现云母片等对苯胺的氧化聚合有催化作用, 能使聚合优先在粒子表面进行, 生成 PANI 包覆云母的核-壳结构。当体系中 ANI 的含量较低时, 二氧化硅表面 PANI 层厚度较小且均匀, 如 SD/ANI= 300, 400 时产物的形貌; 随着 ANI 用量的增大, 将有部分 ANI 在本体溶液中聚合生成 PANI 粒子, 吸附在包覆粒子的表面 (图 3), 如 SD/ANI= 50, 100 时产物的形貌 (图 2)。

SD/EB 复合粒子的颜色随其中 EB 含量的增加从浅蓝色向蓝色变化, 这种变化与二氧化硅粒子上

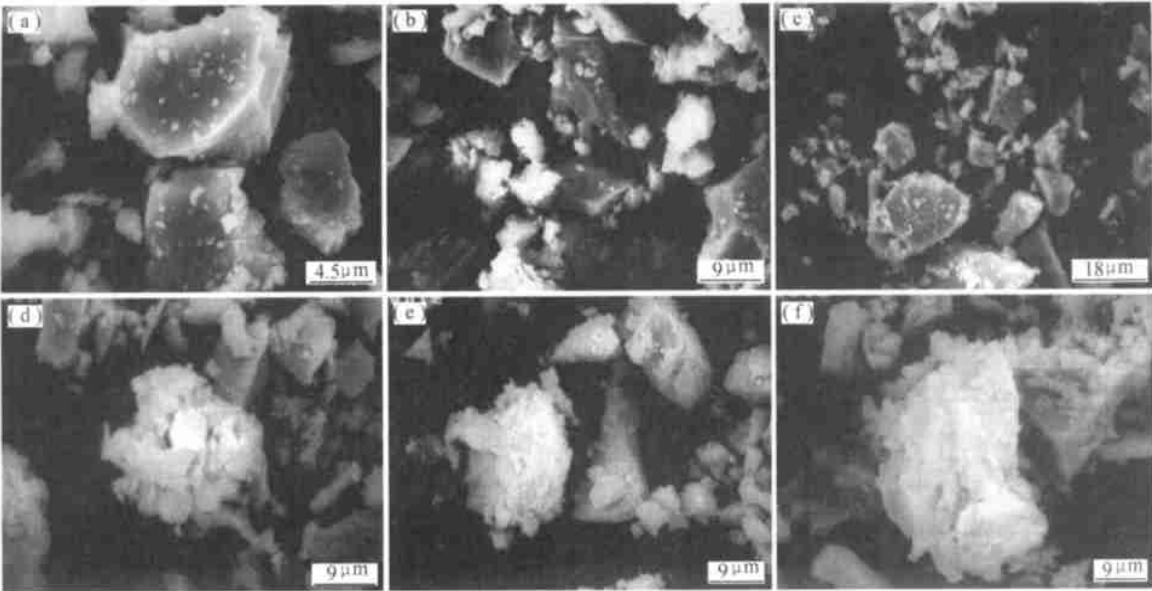


图 2 二氧化硅及不同 SD/EB 粒子的形貌 (SEM)

Fig. 2 Morphology of silicon dioxide and SD/EB particles (SEM)

(a) SD particles; (b) SD/ANI= 400; (c) SD/ANI= 300; (d) SD/ANI= 200; (e) SD/ANI= 100; (f) SD/ANI= 50

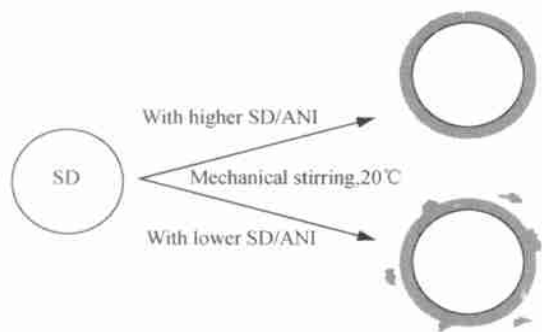


图3 SD/PANI 原位聚合示意图

Fig. 3 Sketch for the *in-situ* polymerization of SD/PANI

EB 层的厚度有关。随着反应物中 ANI 用量的增加, SD/EB 复合粒子中 EB 层的厚度逐渐增大, 宏观上表现为 SD/EB 粒子颜色变深, 即从 SD/ANI=400 时的浅蓝色逐渐转变为 SD/ANI=5 时的咖啡色。

将 SD/EB 粒子 (SD/ANI=100) 与甲基异丁基甲酮 (MIBK) 混合, 在球磨机中球磨 1.5h (球磨转速为 400r/min) 后发现, 粘附在二氧化硅粒子表面的 EB 包覆层有部分脱落, 但并不影响包覆在二氧化硅粒子表面的 EB 包覆层 (图 4), 说明包覆在二氧化硅粒子表面的 EB 层附着牢固, 这对其在涂料中的应用是有利的。



图4 SD/EB 复合粒子经球磨后的形貌

(SD/ANI=100) (SEM)

Fig. 4 Morphology of ground SD/EB particles (SEM)

2.3 结构分析

对 SD/EB 复合粒子的 DMF 溶液进行 UV-VIS 分析 (图 5), 发现该复合粒子中的 EB 与相同条件下直接合成所得 EB 具有相同的吸收峰特征, 即 320nm 和 630nm 两处吸收峰。不同的是随着反应物中 SD/ANI 的增大, 复合粒子中 EB 的氧化程度有所下降, 表现在 630nm 处醌式吸收峰强度的减弱。

二氧化硅粒子和 EB 的 FTIR 谱图分别如图 6 中插图 和插图 所示。在 EB 的 FTIR 谱中, 1590cm^{-1} 是 EB 链上醌式结构的特征吸收, 1498cm^{-1} 是 EB 链上苯式结构的特征吸收, 两个特征吸收峰强度相当, 表明 EB 处于中间氧化态。 1378cm^{-1} 和

1306cm^{-1} 是芳香胺的 Ar-N 吸收, 827cm^{-1} 和 1164cm^{-1} 分别是苯环的面外和面内弯曲振动特征吸收峰, 其中 827cm^{-1} 处只有一个吸收峰, 说明 ANI 是对位聚合的。 504cm^{-1} 是芳环的弯曲振动所致。同时可发现, 随着 SD/EB 粒子中 EB 含量的增加, 表征 EB 链中苯式和醌式结构的吸收峰强度同时减弱, 难以区分 EB 链的氧化程度, 这与 SD/EB 粒子中 EB 极低的含量有关。

在 EB 的 XPS 谱图中, EB 分子链中的 N 原子主要存在四个峰, 分别来自于亚胺 N 原子 (399.46eV)、胺基 N 原子 (400.65eV) 以及 N^+ 离子 (403.64eV 和 402.70eV 两处)。随着 SD/EB 粒子中 EB 含量的减小, 表征亚胺 N 原子的特征峰面积逐渐减小, 说明随着 SD/ANI 的增大, SD/EB 粒子中 EB 的氧化程度逐渐降低。如当 SD/ANI=400 时, 所得亚胺 N 原子特征峰和胺基 N 原子特征峰的面积比 ($S_{-\text{N}=}/S_{-\text{NH}-}$) 为 0.68, 表明 EB 处于一种还原态 (图 7)。

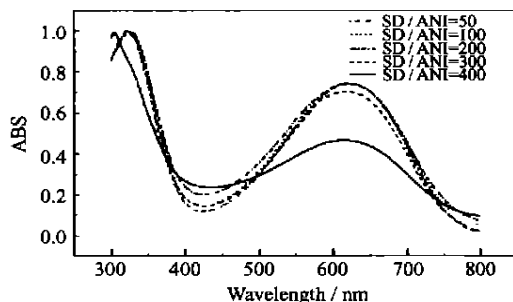


图5 SD/EB 复合粒子的 UV-VIS

Fig. 5 UV-VIS spectra of SD/EB composite particles

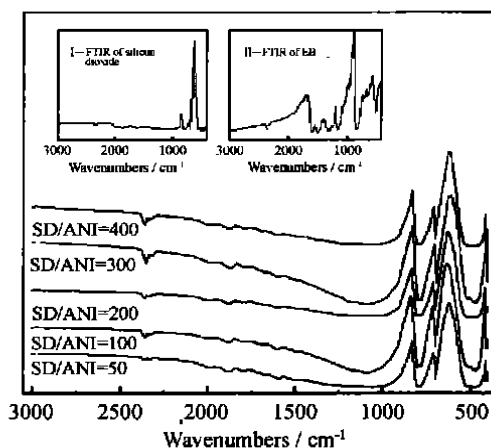


图6 SD/EB 复合粒子的 FTIR

Fig. 6 FTIR spectra of SD/EB composite particles

2.4 对 CRS 的钝化作用

在水的存在下, 纯 EB 粉末对 CRS 有很好的钝化作用, 表现为腐蚀电位的上升^[4]。经 SD/EB 粒子处理后 CRS 的腐蚀电位如表 2 所示, 可以看出, SD/EB 粒

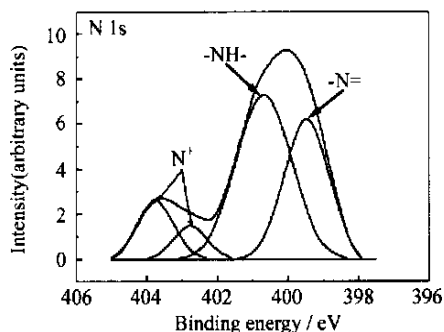


图7 SD/EB复合粒子 (SD/ANI=400) 中 N 的特征峰

Fig. 7 XPS spectra (N 1s) for SD/EB composite particles (SD/ANI=400)

子也可以使 CRS 表面钝化。不过当 EB 含量过低时,钝化效果很不明显,初步说明反应物中 ANI 的用量应大于二氧化硅粒子质量的 0.5%,即 SD/ANI 200。

将 SD/EB 粒子分散在环氧树脂涂层中,所得涂层具有很好的防腐性能。涂敷试样的腐蚀电位在测试期间没有明显下降,一直处在正电位范围内,初步表明该涂层良好的防腐性能。进一步的研究测试还在进行之中。

表2 水分散 SD/EB 粒子处理 CRS 的腐蚀电位
(测试介质: 3.0% NaCl 溶液)

Table 2 Corrosion potentials for the
CRS coupons treated with water
dispersed SD/EB partides
(testing solution: 3.0% aqueous NaCl)

SD/ANI (by mass)	0	5	10	50	100	200	300	400
Corrosion potential (mV, vs Ag/AgCl)	-444	-444	-460	-460	-538	-540	-550	-620

3 结论

在 ANI 的化学氧化聚合体系中有二氧化硅粒子存在时,ANI 倾向于在反应介质中二氧化硅粒子的表面聚合,形成 PANI 包覆的复合粒子,并且 PANI 的产率随二氧化硅用量的增大而增大。反应物中 SD/ANI 较小时,二氧化硅粒子表面的 PANI 层呈粒子状,即有物理吸附的 PANI 微粒;增大反应物中的 SD/ANI 比例,二氧化硅表面的 PANI 呈薄层状,厚度在 10~60nm 之间,并且在二氧化硅表面有较牢固的附着。随着反应物中 ANI 单体的减少,SD/EB 粒子中 EB 的氧化程度有所下降。一定 EB 含量下的 SD/EB 粒子可使 CRS 表面钝化,表明该复合粒子可

用作防腐填料,降低 PANI 防腐涂料的成本。

参考文献

- [1] MACDIARMID A G, CHIANG J C, RICHTER A F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers [J]. Synthetic Metals, 1986, 18: 285—290.
- [2] TALLMAN D E, SPINKS G M, DOMINIS A J, et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 1, General introduction and a review of non-ferrous metals [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6: 73—84.
- [3] SPINKS G M, DOMINIS A J, WALLACE G G, et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 2, Ferrous metals [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6: 85—100.
- [4] 王杨勇, 强军锋, 井新利. 本征态 PANI 粒子对钢的钝化作用 [J]. 中国学术期刊文摘, 2001, 7 (12): 1593—1595.
- [5] 井新利, 王杨勇. 一种聚苯胺防腐涂料的制备工艺 [P]. 中国专利: 1358812A, 2002-07-17.
- [6] 井新利. 聚苯胺及其衍生物的合成、结构与性能 [D]. 西安: 西安交通大学博士论文, 2001.
- [7] AYAD M M, SALAHUDDIN N, SHENESHIN M A. Optimum reaction conditions for *in situ* polyaniline films [J]. Synthetic Metals, 2003, 132 (2): 185—190.
- [8] DING Y, PADIAS A B, HALL H K. Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37 (14): 2569—2579.
- [9] DHAWAN S K, KUMAR D, RAM M K, et al. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, 40 (2—3): 99—103.
- [10] SAPURINA I, RIEDE A, STEJSKAL J. *In-situ* polymerized polyaniline films: 3, film formation [J]. Synthetic Metals, 2001, 123 (3): 503—507.
- [11] JOHNSON B J, PARK S M. Electrochemistry of conductive polymer: , Oxidation of aniline at bare and polyaniline-modified platinum electrodes studied by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (4): 1269—1276.
- [12] JOHNSON B J, PARK S M. Electrochemistry of conductive polymers: . Early stages of aniline polymerization studied by spectroelectrochemical and rotating ring disk electrode techniques [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (4): 1277—1282.
- [13] JIA W, SEGAL E, NARKIS M, et al. Polymerization of anilinium-DBSA in the presence of clay particles: kinetics and formation of core-shell structures [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13 (1): 16—24.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (59903005)

收稿日期: 2003-08-12; 修订日期: 2003-10-22

作者简介: 井新利 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事本征型导电高分子聚苯胺、金属腐蚀防护涂料、膜电极和油墨等领域的研究, 联系地址: 西安交通大学环境与化学工程学院 (710049)。