

文章编号: 1005-0299(1999)04-0032-03

聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料 I. 复合材料的制备

廖川平¹, 姚素薇², 郭鹤桐²

(1. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 在通常的氯化钾镀锌液中加入丙烯酰胺单体和N, N'-亚甲基二丙烯酰胺交联剂, 让锌的电沉积过程与丙烯酰胺的电聚合过程同时在阴极表面上进行, 得到了聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料。

关键词: 锌; 聚丙烯酰胺; 复合材料

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A

Zinc base composites reinforced by polyacrylamide macromolecular chains I. Preparation of the composites

LIAO Chuan-ping¹, YAO Su-wei², GUO He-tong²

(Xiamen University of Chemistry Department, State Key Laboratory for Physical Chemistry of The solid surface, Xiamen 361005, China; 2. College of Chemistry Engineering, Tianjin University, Tianjin 30072, China)

Abstract: Polyacrylamide-macromolecule-reinforced zinc base composite is obtained by adding acrylamide and N, N'-methylenebisacrylamide into KCl zinc plating bath, so that zinc electrodeposition and acrylamide electropolymerization take place on the cathode surface.

Key words: zinc; polyacrylamide; composites

Sobieski 和 Zemer^[1] 申请过一类特殊的关于丙烯酰胺电聚合过程的专利. 发现当对含有丙烯酰胺(主要单体)、N, N'-亚甲基二丙烯酰胺(交联剂)和氯化锌(催化剂)的水溶液的电解池作控制电位电解时, 几秒钟内在阴极的金属表面上得到聚丙烯酰胺薄膜, 而主体溶液未受聚合反应的影响. pH 值为 5.0~5.5 时能得到最佳产率的聚合物膜.

Collins 和 Thomas^[2] 通过实验阐明了上述过程的机理. 认为丙烯酰胺与锌离子能形成具有环状结构的络合物, 该络合物的结构有利于在阴极表

面上被还原为自由基中间体, 该中间体再与吸附在阴极表面上的丙烯酰胺单体反应引发聚合过程.

氯化钾镀锌工艺^[3] 已在镀锌行业中得到广泛应用. 从含有氯化锌(主盐)、氯化钾(导电盐)、硼酸(pH 缓冲剂, 以控制 pH 值约为 5.0~5.6)和光亮剂的镀液中, 可在 95%~100% 的电流效率下, 在阴表面上电沉积得到光亮、致密、均匀的锌镀层. 在上述丙烯酰胺电聚合的溶液中与在氯化钾镀锌的溶液中都含有氯化锌, 且两种溶液的 pH 值范围也相近. 因此, 如果在通常的氯化钾镀锌溶液

收稿日期: 1998-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971038)

作者简介: 廖川平, 男, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 博士后.

中加入丙烯酰胺和N,N'-亚甲基二丙烯酰胺,让丙烯酰胺的电聚合过程与锌的电沉积过程同时在阴极表面上进行,有望得到聚丙烯酰胺大分子链掺杂于基质金属锌的复合材料。

所用方法与前阶段工作^[4]所做的锌电沉积与丙烯酸盐电聚合的复合过程,在原理上是类似的。

1 实验部分

1.1 试剂和镀液

参照通常的氯化钾镀锌液^[3],纯锌镀液组成为:60g·L⁻¹ZnCl₂、200g·L⁻¹KCl、28g·L⁻¹H₃BO₃和18mL·L⁻¹光亮剂,光亮剂为天津市电镀技术联合公司生产的DL-90型宽温全光亮氯化钾镀锌添加剂。

在上述纯锌镀液中加入40g·L⁻¹丙烯酰胺和4g·L⁻¹N,N'-亚甲基二丙烯酰胺,称为复合镀液。按照Collins和Thomas^[2]的实验结论,没有必要对这两种有机试剂做重结晶,可直接使用。另外按照Sobieski和Zemer^[1]的实验,N,N'-亚甲基二丙烯酰胺的浓度应为丙烯酰胺的10%。

定量分析所用试剂无氨蒸馏水、指示剂、40%氢氧化钠、2%硼梭和40%硫酸均按文献[5]中的方法配制。另配制下列分析用试剂:

(1)0.001 N 盐酸标准溶液:先用无氨蒸馏水和市售37%盐酸配制0.1 N 盐酸,再用硼砂基准物(Na₂B₄O₇·10H₂O)来标定其浓度^[6],然后准确稀释100倍。

(2)50g(N)·mL⁻¹丙烯酰胺标准溶液:在临使用前,用分析天平准确称取一定量的丙烯酰胺,用无氨蒸馏水配制而得。这里的浓度用N的含量来表示。

1.2 电解池和电解

电解池为80 mL烧杯,内盛50mL镀液,恒温在20℃。阳极为两个6cm²的锌片,分别紧靠在相对的两个烧杯壁上,阴极为2×4cm²的紫铜双面铜片,面对阳极置于烧杯中间。

作为阴极的紫铜片在电解前的前处理工艺按通常的方法^[3]进行,即:强浸蚀→冷水洗→阴极电解除油→热水洗→弱浸蚀→冷水洗。

电解时恒定电流密度为3×10² A·m⁻²,控制电解时间为15 min。

1.3 镀层结合力实验

按照国家标准GB5270-85《金属基体上的金

属覆盖层附着强度试验方法》中的划格实验来检测所得镀层与基体金属铜之间的结合力。

1.4 分析实验

将有机分析中经典的微量Kjeldahl定氮法^[5]加以改进来分析镀层中聚丙烯酰胺的含量。基本路线为:用稀硫酸将镀层溶解下来后,将试液加热煮解以使聚丙烯酰胺完全分解,并使其中的N全部转化为NH₄⁺,然后加入强碱将NH₃蒸馏出来,用硼酸溶液吸收,再用盐酸滴定,利用当量关系即可得聚丙烯酰胺的量。具体操作步骤取如下:

1.4.1 溶解镀层

将已镀覆锌镀层的铜片准确称重后置于50mL烧杯中,加入5 mL40%硫酸,待镀层完全溶解后,取出铜片干燥后称重,可得到锌镀层的质量m₀。

1.4.2 煮解

将上述镀层溶解液转移至25 mL煮解烧瓶中,用小火保持微沸状态至溶液澄清无色。

1.4.3 蒸馏

这一步骤完全按照文献[5]中的蒸馏方法进行。

1.4.4 滴定

用0.001 N 盐酸标准溶液滴定上一步骤中蒸馏过程的吸收液,至溶液呈中灰色。

1.4.5 计算

聚丙烯酰胺由丙烯酰胺链段构成,且每一链段含有一个N原子。因此,忽略大分子链端基的影响,可用下式来计算镀层中聚丙烯酰胺的质量m₂

$$W_2 = M_r \times C(\text{HCl}) \times V_{\text{HCl}} \quad (1)$$

式中M_r为丙烯酰胺的分子量,c为盐酸的当量浓度,V为滴定时所消耗盐酸的体积。

在复合材料的研究中^[7],一般都使用体积百分比来表征两种物质的相互掺杂。已知锌的密度^[8]ρ₁为7.71g·cm⁻³,聚丙烯酰胺的密度^[9]ρ₂为1.302g·cm⁻³。容易导出如下计算镀层中聚丙烯酰胺含量φ的公式

$$\varphi = \frac{\rho_1 \cdot m_2}{\rho_1 \cdot m_2 + \rho_2 \cdot (m_0 - m_2)} \quad (2)$$

和计算镀层厚度d的公式

$$d = \frac{m_0 - m_2}{\rho_1 \cdot A} + \frac{m_2}{\rho_2 \cdot A} \quad (3)$$

其中A为镀层的面积。

取前面所配制的丙烯酰胺标准溶液来检验上述煮解、蒸馏和滴定三个步骤,证明分析方法可靠。

2 结果和讨论

复合镀层中所含的N来自于镀液中的丙烯酰胺,且在镀液中夹杂的确为聚丙烯酰胺。

2.1 镀层情况

所得的纯锌镀层和复合镀层均与被镀基体金属结合良好,外观均匀、致密、光亮。复合镀层较纯锌镀层更为光亮,这可能是由于 Zn^{2+} 与丙烯酰胺生成了络合物,有利于电沉积时得到更为细小的晶粒,并提高镀层的光亮度^[3]。

2.2 定量分析

纯锌镀层的定量分析结果证明镀层中不含有N。复合镀层的定量分析结果是,镀层厚度为11.7 μ m,镀层内含有N。根据式(2)以聚丙烯酰胺的含量来表示的复合镀层中的含N量为2.2%。

综合对纯锌镀层和复合镀层的分析结果,可以认为复合镀层中的N来自于复合镀液中的丙烯酰胺。

2.3 聚丙烯酰胺的确证

下面将证明,前面对复合镀层分析得到的N来自于镀层中夹杂的聚丙烯酰胺,而非可能夹杂于镀层内的丙烯酰胺单体。

Mitsuo 和 Ryoichi^[10]曾研究过碱性条件下聚丙烯酰胺的水解,得出的理论说明,由于聚丙烯酰胺大分子链上已水解的酰胺基与未水解的酰胺基间的相互作用,使得聚丙烯酰胺不可能完全水解,而存在一个水解的极限在100 $^{\circ}$ C、强碱性条件下的水解实验所得出的水解极限约为60%。

另一方面,对丙烯酰胺单体来说,因不存在相邻酰胺基间的相互作用,应该是可以完全水解的。应用本文前面所配制的丙烯酰胺标准溶液所进行的100 $^{\circ}$ C、强碱性条件下的水解实验也证明了这一点。

因此,利用强碱性条件下的水解完全程序可以区分聚丙烯酰胺和丙烯酰胺单体。在定量分析实验中,复合镀层溶解液不经煮解、直接蒸馏的实验过程应该相当于100 $^{\circ}$ C、强碱性条件下的水解实验,此时聚丙烯酰胺应不完全水解;最后经滴定分析,计算得到的聚丙烯酰胺含量为1.4%。这个数值与前面所得实验结果2.2%之比为0.63,这说明,在复合镀层中夹杂的应是聚丙烯酰

胺,而非丙烯酰胺单体。

3 结论

提出金属电沉积—高分子电聚合复合过程的新方法,让锌的电沉积过程与丙烯酰胺的电聚合过程同时在阴极表面上进行,得到了聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料。

在复合过程的进行过程中,刚电聚合生成的聚丙烯酰胺大分子应首先随机地吸附在阴极的金属表面上,然后被不断电沉积的锌原子挟带进入金属镀层中。因此从反应机理来看,在上述复合材料中,聚丙烯酰胺应该是分子层次上掺杂的;所得复合材料应是以锌为溶剂,以聚丙烯酰胺大分子为溶质的固体溶液,应是一种新型的均相复合材料,这有别于目前通常属于多相体系范畴的金属基复合材料。

参考文献:

- [1] Sobiesky J F, Zerner M C. Stable mixture for rapid polymerization by an electric current. US Pat. (1969) 3 464 960 J]. Also see: Chem. Abstr., 1969, 71: 103294u.
- [2] Collins G L, Thomas N W. Mechanism of coating by electropolymerization on metal cathodes from zinc chloride solutions of acrylamide[J]. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, 15: 1819.
- [3] 覃奇贤,郭鹤桐,刘淑兰,等.电镀原理与工艺[M],第2版.天津:天津科学技术出版社,1993:114、80、30.
- [4] 姚素薇,廖川平,郭鹤桐.锌电沉积与丙烯酸盐的电聚合过程[J].应用化学,1997,14(2):118.
- [5] 兰州大学化学系,等.有机微量定理分析[M].北京:科学出版社,1978:140.
- [6] 华东化工学院分析化学教研组,等.分析化学[M],第3版.北京:高等教育出版社,1989:110.
- [7] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1991:12.
- [8] 曾华梁,等.电镀工艺手册[M].北京:机械工业出版社,1989:860.
- [9] 陈冠荣,等.化工百科全书[M],第一卷.北京:化学工业出版社,1990:896.
- [10] Mitsu Higuchi, Ryoichi Senju. Kinetics aspects of the alkaline hydrolysis of polyacrylamide[J]. Polymer Journal, 1972, 3(3): 370.

(责任编辑:张积滨)