

文章编号: CN31-1363(2000)02-0259-05

聚乙烯亚胺在 SiC 粉体上的定量吸附研究

孙 静, 孙伟燕, 高 濂, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 利用紫外-可见光谱研究了分散剂聚乙烯亚胺在粉体 SiC 上的定量吸附情况. 加入酸性 PEI 后粉体 SiC 表面的电性发生改变, 等电点由 $\text{pH}=2.0$ 移至 $\text{pH}=10.5$. 分散剂在粉体上的吸附满足 Langmuir 单层吸附方程. 对分散剂 PEI-H^+ ($\text{pH}=3.57$) 来说, 单层吸附值为 0.0172mg/mL . 对分散剂 PEI-H^+ ($\text{pH}=6.61$) 来说, 单层吸附值为 0.0208mg/mL . 利用富利叶红外光谱证实了这种吸附作用.

关 键 词: 聚乙烯亚胺; 定量吸附; 紫外光谱; SiC 粉体

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

在湿法成型过程中, 制备的浆料具有均一性、分散性和稳定性是获得高性能陶瓷的重要条件^[1]. 在浆料的制备过程中常常需要加入各种类型的分散剂, 如中性分散剂、简单离子分散剂、表面活性剂、聚电解质等^[2,3]. 所有的分散剂都是表面活性的. 其中以高聚物尤其是水溶性的高聚物对分散体系的影响最为重要. 聚乙烯亚胺是一种中性的表面活性剂, 通过与酸作用可以转变成离子型表面活性剂. 它对聚合物以及氧化物粉体 SiO_2 、 Fe_2O_3 等都具有较好的分散作用^[4,5]. 本文采用紫外-可见分光光度法研究了聚乙烯亚胺在碳化硅粉体上的定量吸附情况.

2 实验方法

2.1 原料

SiC 粉体由国内厂家提供, 平均粒径为 $0.88\mu\text{m}$. SiO_2 粉体由舟山明日纳米材料公司提供. 用分析纯的硝酸或氢氧化钠调节 pH 值. 在 1mM KCl 溶液中测定 SiC 粉体的等电点. 分散剂聚乙烯亚胺 (PEI) 由英国 BDH 实验室提供, 分子量为 50,000, PEI 含量为 50wt%.

2.2 浆料制备

将 SiC 配制成 5wt% 的浆料, 向其中加入不同含量的 PEI, 在万向球磨机上充分混合, 球磨时间为 12h.

2.3 Zeta 电位的测定

收稿日期: 1999-04-27, 收到修改稿日期: 1999-08-24

作者简介: 孙 静, 女, 1969 年生, 博士, 助理研究员

浆料离心后取少许清液,加一滴浆料,均匀超声后在 Zeta 电位仪 (型号为 ZetaPlus, Brookhaven Instrument) 上测定其 Zeta 电位.

2.4 紫外吸收谱的测定

在日本岛津 UV - 1601PC 上测定. 悬浮体在 1 万转转速的离心机上离心 1h, 用吸管小心吸出清液, 吸附浓度通过差减法, 用起始浓度减去离心后清液浓度. 选定粉体与底液经离心后的清液做参比, 扫描范围为 190~600nm. 红外光谱的测定: 将粉体制成 KBr 压片, 在 Nicolet7199-C FTIR 富利叶红外光谱仪上测定.

3 结果和讨论

3.1 SiC 粉体的表面性质

图 1 是 SiC 粉体的表面电势随 pH 的变化情况. 粉体的等电点在 pH=2.0 处. 与文献 [6] 的结果一致. SiC 粉体表面经常覆盖着一层二氧化硅薄膜, 由于这个原因使得它的等电点与二氧化硅的等电点非常接近. 从图 1 可见 SiC 粉体的等电点与二氧化硅的等电点基本重合, 均在 pH=2.0 处, 说明 SiC 粉体表面被氧化. 随着溶液 pH 的提高, Zeta 电位的绝对值增大, 在 pH=8.6 处达到最大值 -34mV. SiC 经 HF 酸洗后, 粉体表面的氧含量大大降低, 粉体的等电点由原来的 pH=2.0 升高到 pH=4.7. 加入分散剂酸性 PEI 后 (pH=3.57), 当 pH 大于 SiC 粉体的等电点时, SiC 粉体表面带负电, 可以和 PEI-H⁺ 结合, 通过静电作用而使等电点移至 pH=10.5, 在较宽的 pH 范围里, Zeta 电势为正值, 且高于 30mV, 说明加入 PEI-H⁺ 后 SiC 粉体颗粒之间有较强的静电排斥能.

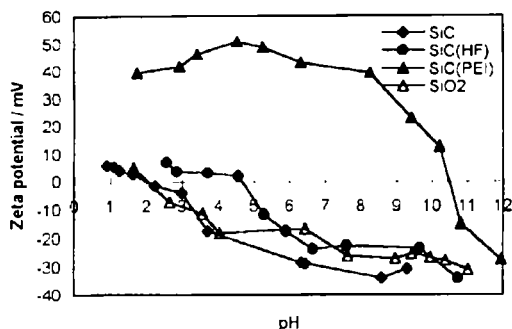


图 1 SiC 粉体、SiO₂ 粉体、SiC 粉体用 HF 清洗后、SiC 粉体添加 PEI-H⁺ 后粉体表面的 Zeta 电势随 pH 的变化

Fig. 1 Isoelectrical points of powders

π^* 轨道能级降低所致. 综合考虑吸光值的稳定性和测量的相对误差, 选择 250nm 为测定波长. 图 3 为酸性和中性 PEI 的工作曲线, 均满足 Beer 定律.

图 4 是两种不同 pH 值下的 PEI 在粉体 SiC 上的吸附曲线. 从图 4 可以看到, 随分散剂 PEI-H⁺ 加入量的增加, 粉体对分散剂的吸附量也逐渐增加. 对 pH=3.57 的 PEI 来说, 加入量超过的 0.2mg/mL 时, 吸附量达到最高值为 0.02mg/mL. 对 pH=6.65 的 PEI 来说, 加入量

3.2 PEI 在 SiC 粉体上的定量吸附

PEI 中的 NH 基团可以和酸中的 H⁺ 结合形成 $[-CH_2-CH_2-NH_2^+]_n$.

通过调节溶液中酸的含量可以改变基团 $[-CH_2-CH_2-NH]_n$ 或 $[CH_2-CH_2-NH_2^+]_n$ 的含量. 图 2 是 PEI 的紫外吸收谱, 可以看到酸性、中性和碱性的 PEI 有不同的吸收峰. 酸性和中性的 PEI 有两个吸收峰, 曲线 1 的两个吸收峰分别在 301.1nm 和 245nm. 曲线 2 的两个吸收峰峰位在 301.0nm 和 236.5nm 处. 曲线 3 只有一个吸收峰, 在 225.5nm 处. 酸性和中性的 PEI 有相似的峰形和峰位, 因此 301nm 左右的吸收峰与基团 NH_2^+ 有关, 酸性和中性的主要吸收峰同碱性相比产生了红移, 这主要是由于助色团 NH_2^+ 使反键

π^* 轨道能级降低所致. 综合考虑吸光值的稳定性和测量的相对误差, 选择 250nm 为测定波长. 图 3 为酸性和中性 PEI 的工作曲线, 均满足 Beer 定律.

图 4 是两种不同 pH 值下的 PEI 在粉体 SiC 上的吸附曲线. 从图 4 可以看到, 随分散剂 PEI-H⁺ 加入量的增加, 粉体对分散剂的吸附量也逐渐增加. 对 pH=3.57 的 PEI 来说, 加入量超过的 0.2mg/mL 时, 吸附量达到最高值为 0.02mg/mL. 对 pH=6.65 的 PEI 来说, 加入量

超过 0.2mg/mL 时, 吸附量达到最大值为 0.024mg/mL.

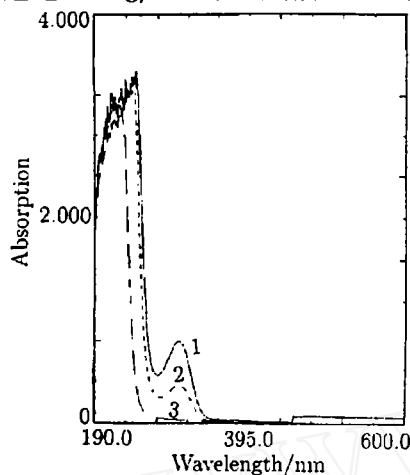


图 2 酸性、中性、碱性的 PEI 紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV spectrum of PEI in different pH range

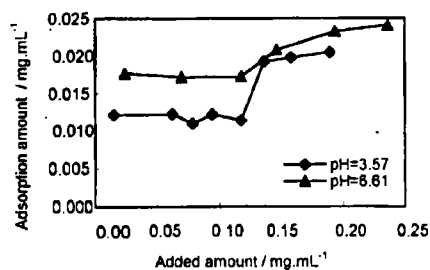


图 4 酸性和中性 PEI 在粉体 SiC 上的定量吸附

Fig. 4 Quantitative adsorption curves of PEI on SiC powder surface

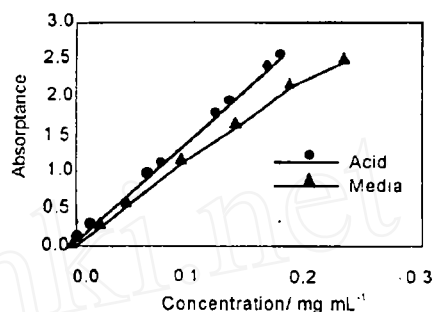


图 3 酸性和中性 PEI 的工作曲线

Fig. 3 Working curves of PEI in acid and media pH range

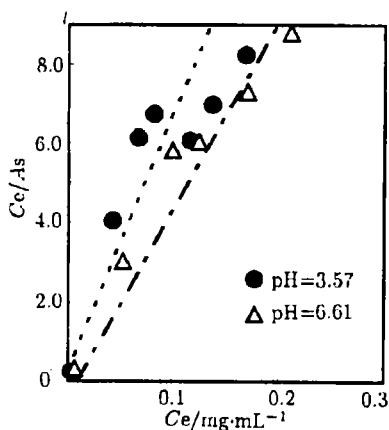


图 5 利用 Langmuir 吸附等温式计算单层吸附厚度

Fig. 5 Replot of Fig.4 using Langmuir equation

将图 4 中的数据进行处理, 得到图 5. 可以看到两种条件下均能较好的满足 Langmuir 单层吸附方程:

$$\frac{C_e}{A_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{K}{C_m}$$

将 C_e/A_s 对 C_e 作图可以计算出达到 Langmuir 单层吸附时所对应的吸附值. 其中 C_e 代表溶液中分散剂的平衡浓度, C_m 为单层吸附值, A_s 代表吸附浓度, K 为常数. 从图 5 可以计算出酸性条件下单层吸附值为 0.0172mg/mL, K 值为 58.1. 中性条件下单层吸附值为 0.0208mg/mL, K 值为 48.1. K 值为图 5 中两条直线的斜率, 它的大小反应出分散剂对粉

体亲和力的强弱. 酸性 PEI 较中性 PEI 对 SiC 粉体有更强的吸附作用. PEI 与 SiC 粉体的结合可以通过两种方式, 一种是由于基团 $[-CH_2-CH_2-NH_2^+]_n$ 带正电, 当 pH 高于 SiC 粉体的等电点时, SiC 粉体表面的氧化层带负电荷: $-MeOH + OH^- \rightarrow MeO^- + H_2O$, 基团 $[-CH_2-CH_2-NH_2^+]_n$ 与 MeO^- 通过静电相互作用而吸附上去. 另一种作用方式是中性基团 $[-CH_2-CH_2-NH]_n$ 可以通过氢键与 SiC 粉体表面的 SiO_2 相互作用, 在水溶液中氧化硅的表面可以有三种方式存在^[7,8]: 硅醇、氢键化的硅醇和硅氧烷, 它们都可以通过氢键作用和 PEI 键合.

图 6 给出用 HF 清洗过的粉体对 $PEI-H^+$ (pH=3.57) 的吸附情况. 可以看到清洗过的粉体几乎对分散剂没有吸附, 主要是粉体表面的 SiO_2 被 HF 溶解掉, 从图 6 可以说明 SiC 粉体与 PEI 的作用主要是通过其表面氧化层 SiO_2 来完成的.

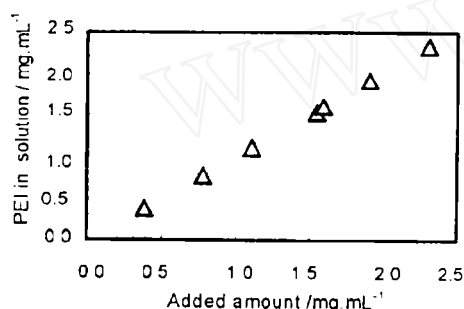


图 6 $PEI-H^+$ 对 HF 清洗过的 SiC 粉体的吸附情况

Fig. 6 Quantitative adsorption of $PEI-H^+$ on the surface of powder SiC washed by HF

3.3 SiC 与 PEI 作用的红外光谱

图 7 给出粉体 SiC 与不同 pH 的 PEI 相互作用后的红外光谱图. 对曲线 1 $PEI-H^+$ 的红外光谱来说, $688cm^{-1}$ 对应着基团 $-NH$ 的非平面摇摆振动, $1637.5cm^{-1}$ 对应着 NH_2 的剪式振动及 $C-N$ 的伸展振动, $2357.5cm^{-1}$ 与 $2110cm^{-1}$ 对应着 NH_2^+ 的反对称和对称伸展振动. 曲线 2 是 SiC 粉体的 IR 谱, $810cm^{-1}$ 与肩峰 $912.5cm^{-1}$ 对应着 SiC 的骨架振动. 图中没有显示出游离碳和 SiO_2 的特征峰, 一方面与两者的含量有关, 另一方面与仪器的分辨率有关. 曲线 3 为酸性 PEI (pH=3.57) 与 SiC 作用后的 IR 谱, NH 的非平面摇摆振动与 SiC 粉体作用后由 $688cm^{-1}$ 移至 $835.0cm^{-1}$, $1380cm^{-1}$ 处的峰应该与 NH_2^+ 的振动有关, 因为曲线 4 中性 PEI (pH=6.61) 中存在同样的峰形和峰位, 且峰强度有所减弱, 而在曲线 5 碱性 PEI (pH=11.10) 与 SiC 作用的谱图 $1380cm^{-1}$ 处的峰消失. 红外光谱再次证实了 $PEI-H^+$ 在 SiC 粉体上的吸附作用.

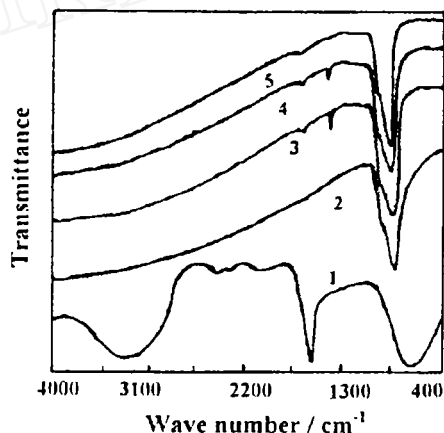


图 7 PEI 与粉体 SiC 作用的 IR 谱

Fig. 7 FTIR spectra of PEI and SiC

4 结论

1. 研究了 SiC 粉体的表面电性情况, SiC 粉体的等电点在 pH=2.0 处, 与 SiO_2 的等电点相近, 说明 SiC 表面存在氧化层. 用 HF 清洗后 SiC 粉体的等电点在 pH=4.7 处. 加入

PEI-H⁺ 后粉体 SiC 的等电点由 pH=2.0 移至 pH=10.5.

2. 利用紫外-可见吸收光谱研究了两种不同 pH 的 PEI-H⁺ 在粉体 SiC 上的吸附情况. 两种条件下的吸附均满足 Langmuir 单层吸附公式. 对 pH=3.57 的 PEI 来说, Langmuir 单层吸附值为 0.0172mg/mL. 对 pH=6.65 的 PEI 来说, Langmuir 单层吸附值为 0.0208mg/mL. HF 酸清洗过的 SiC 对 PEI-H⁺ 几乎没有吸附, 说明 SiC 与分散剂的作用是通过其表面的氧化层来完成的.

3. 研究了 PEI-H⁺ 与 SiC 粉体作用后的红外光谱. PEI-H⁺(pH=3.57) 与 SiC 作用后的 IR 谱表明, NH 的非平面摇摆振动与 SiC 粉体作用后由 688 cm⁻¹ 移至 835.0cm⁻¹, 1380cm⁻¹ 处的峰应该与 NH₂⁺ 的振动有关, 红外光谱再次证实了 PEI-H⁺ 在 SiC 粉体上的吸附作用.

参考文献:

- [1] Pugh R J, Bergstrom L. *Surface and Colloidal Chemistry in Advanced Ceramic Processing, Surfactant Science Series*, Vol51, 1994.
- [2] Takahashi M, Gayashi J, Suzuki S. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28: 3183-3186.
- [3] Sumita S, Rhine W E, Bowen H K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74 (9): 2189-2196.
- [4] Baklouti S, Pagnoux C, Chartier T, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, 17: 1387-1392.
- [5] Tsetska R, Ivana P. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1997, 196: 87-91.
- [6] Pugh R J, Bergstrom L. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1988, 124 (2): 570-580.
- [7] Reschke WH, Hennicke H W. *Silikattechnik*, 1990, 41: 400-403.
- [8] Feke D L. *NASA Contractor Report 179634*, 1987.

Adsorption Behaviour of PEI on Silicon Carbide Powder

SUN Jing, SUN Wei-Yan, GAO Lian, GUO Jing-Kun

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Adsorption behaviour of PEI on silicon carbide powder was measured by using UV spectrum. The surface charge of SiC powder was changed greatly after the addition of PEI, its IEP changed from pH=2.0 to pH=10.5. Adsorption isotherms of dispersant on the silicon carbide surface were investigated. Their adsorption behaviour belongs to Langmuir monolayer adsorption type. The maximum amount of PEI-H⁺(pH=3.57) adsorbed on the SiC surface is 0.0172mg/mL and that of PEI-H⁺(pH=6.61) is 0.0208mg/mL. IR spectra were obtained to verify this adsorption effect.

Key words polyethylene imine (PEI); quantitative adsorption; UV spectrum silicon carbide