

涂覆 Mannich 碱对 Cu 粉抗氧化性能的影响*

闫 军¹⁾ 杜仕国¹⁾ 崔海萍²⁾ 刘献杰¹⁾

1) 军械工程学院三系, 石家庄 050003

2) 军械工程学院基础部, 石家庄 050003

摘 要 在酸性溶液中对经一种 Mannich 碱处理的 Cu 粉进行了腐蚀实验. 热分析结果表明, 原始 Cu 粉在 200 ℃开始氧化, 而经处理的 Cu 粉从 300 ℃开始氧化. X 射线光电子能谱分析表明, 该 Mannich 碱与 Cu²⁺ 形成配位化合物吸附在 Cu 粉表面, 形成 Cu/ 缓蚀膜结构, 通过覆盖效应抑制了腐蚀. 设计实验分离出该 Mannich 碱与 Cu 粉的直接反应产物, 并制备了 Mannich 碱与 Cu²⁺ 的配合物. 配合物的红外光谱和紫外可见光谱表明, 该 Mannich 碱是通过分子中的 N 原子与 Cu²⁺ 形成配合物而实现保护作用, 分子中的 O 原子未参与配位.

关键词 Cu 粉, Mannich 碱, 抗氧化性, 配合物

中图分类号 TG174.42

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)04-0388-05

EFFECT OF COATING MANNICH BASE ON OXIDATION RESISTANCE OF COPPER PARTICLES

YAN Jun¹⁾, DU Shiguo¹⁾, CUI Haiping²⁾, LIU Xianjie¹⁾

1) The Third Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003

2) Basic Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003

Correspondent: YAN Jun, lecturer, Tel: (0311)87994342, E-mail: yan-junjun@263.net

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50572122)

Manuscript received 2006-06-02, in revised form 2006-11-07

ABSTRACT Anti-corrosion properties of copper particles coated with one kind of Mannich base were tested in acid medium. TG-DTA thermal analysis shows that the treated copper particles begin oxidizing at 300 ℃, which is 100 ℃ higher than the un-treated ones. XPS analysis indicates the Mannich base improves the oxidation resistance of copper particles by coordinating with Cu²⁺ to form protective film on the surface of copper particles. To understand the reaction between the Mannich base and copper particle, the reacting product of the Mannich base and copper particle was separated, and furthermore the complex of the Mannich base and Cu²⁺ was prepared. IR and UV-VIS spectra of the complexes show that the complex is formed by the N atom in the Mannich base molecular and Cu²⁺ ion, which plays a role in anti-corrosion.

KEY WORDS copper particle, Mannich base, oxidation resistance, complex

随着人们对导电涂料研究的深入, 导电涂料已经在电子电器工业、印刷电路板、海洋防污涂料、电热材料、电磁屏蔽以及表面防尘等领域得到了广泛应用^[1]. 导电涂料按照导电的机理可以分为添加型和结构型两种, 而目前主要使用的种类是添加型导电涂料. 在添加型导电涂料使用的导电性填料中, 金属 Cu 粉的体积电阻率约为 $1.72 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 与 Ag 接近, 但价格仅为 Ag 的 1/20, 是制备导电涂料的理想导电填料^[2]. 但金属 Cu 粉易被

氧化, 氧化后将降低导电涂料的可靠性和稳定性^[3], 因此提高 Cu 粉抗氧化性能的工作一直受到人们的关注. 目前主要应用的防氧化技术包括表面镀金属、加还原剂、有机磷化合物处理、偶联剂处理等^[4-6], 其中最具实用价值的是表面覆 Ag 的 Cu 粉. 由于 Cu 粉在许多领域中大量使用, 寻求新的廉价的抗氧化方法非常必要.

本文作者在前期工作^[7,8]中发现, 在 Cu 粉/环氧树脂类导电涂料中, 固化剂对导电稳定性影响较大, Mannich 碱类固化剂可以通过与 Cu 粉表面快速反应来提高涂料的导电性、改善导电稳定性. 研究 Mannich 碱对 Cu 粉缓蚀作用的一个目的是简化 Cu 粉/环氧树脂类导电涂料的制备工艺. 一般的制备工艺包括 Cu 粉除氧化层处理、添加有效防氧化剂等, 步骤较复杂, 而且需要考虑各种

* 国家自然科学基金项目 50572122 和军械工程学院院基金项目 YJJXM0626 资助

收到初稿日期: 2006-06-02, 收到修改稿日期: 2006-11-07

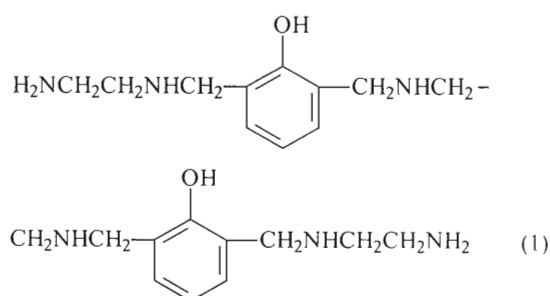
作者简介: 闫 军, 男, 1973 年生, 讲师, 博士生

组分的兼容问题. 由于 Mannich 碱本身即为环氧树脂良好的固化剂, 如果它能够有效提高 Cu 粉的抗氧化性, 那么使用 Mannich 碱就将极大简化制造工艺、降低成本.

另外, Mannich 碱对金属的缓蚀作用已有报道^[9,10], 但 Mannich 碱提高 Cu 粉抗氧化性的研究未见报道. 本文研究了 Mannich 碱处理对 Cu 粉抗氧化性能的影响, 通过测定 Cu 粉在酸性介质中的浸蚀失重研究其耐腐蚀性, 利用热分析研究其高温氧化性能. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析揭示 Mannich 碱与 Cu^{2+} 存在配位反应, 为进一步研究 Mannich 碱与 Cu 粉的表面作用, 设计并分离出 Mannich 碱与 Cu 粉的直接反应产物, 制备了 Mannich 碱与 Cu^{2+} 的配合物, 借助红外光谱和紫外可见光谱探讨两者之间的作用.

1 实验方法

实验原料为: 纯度为 99.5% 的 Cu 粉 (表面包覆硬脂酸), 尺寸约为 $75 \mu\text{m}$; 浓硫酸 (分析纯); 无水乙醇; 丙酮; Mannich 碱 (Mannich 碱由 Mannich 反应得来, Mannich 反应是含有活泼氢的酮与甲醛 (或多聚甲醛) 及胺 (或仲胺) 缩合生成 β -氨基酮类化合物的反应, 此反应产物称为 Mannich 碱). 本文所用的 Mannich 碱具有如下的分子结构:



在无水乙醇中加入适量的 Cu 粉, 磁力搅拌下加入相对于 Cu 粉质量 1% 的 Mannich 碱, 充分搅拌 30 min 后分离出 Cu 粉, 并用无水乙醇充分洗涤 3—5 次, 在 60°C 真空干燥后即处理 Cu 粉.

处理 Cu 粉以及原始 Cu 粉的 XPS 通过 ESCA System 的 PHI 1600 X 射线光电子能谱仪测试, 用 $\text{AlK}\alpha$ 线 ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$) 作 X 射线源. 热分析 (TG-DTA) 实验是在 SDT-2960 差热-热重联用热分析仪上进行的, 升温范围是 $10\text{—}1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气.

处理 Cu 粉和原始 Cu 粉在 5% 硫酸介质中浸泡 8 h, 以分光光度法测定浸泡溶液中 Cu 离子的浓度来表征腐蚀失重, 选择测量波长为 760 nm . 为获得定量的结果, 配制系列浓度的 CuSO_4 溶液, 然后通过测定其吸光度获得工作曲线. 通过线性拟合得出如下经验公式:

$$A = 0.0067 + 10.06C \quad (2)$$

式中, A 为吸光度; C 为 Cu 离子的浓度, mol/L . 据

此可以计算出浸泡溶液中 Cu 离子的浓度.

Cu 粉经过酸浸蚀及丙酮清洗后加入到 Mannich 碱的乙醇溶液 (1 g Mannich 碱溶于 20 mL 无水乙醇) 中, 在敞开的锥形瓶中浸泡 72 h 后, 再加入适量丙酮立即出现浅绿色沉淀, 收集沉淀并用丙酮仔细清洗后, 在红外灯下干燥, 制备成 Mannich 碱与 Cu 粉的作用产物 (记为配合物 a).

1 g Mannich 碱溶于 10 mL 无水乙醇中, 加入 100 mL 热的蒸馏水, 立即形成黄绿色乳液. 在 10 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 CuSO_4 溶液中滴加上述乳液, 直到溶液的 pH 值达到 6—7. 充分搅拌 10 min 后, 将溶剂完全蒸发, 然后加入少量丙酮仔细洗涤 3—5 次, 得到绿色的沉淀, 在红外灯下干燥, 制备成 Mannich 碱与 Cu^{2+} 作用产物 (记为配合物 b).

Mannich 碱及其配合物的红外 (IR) 光谱用 Perkin-Elmer 1700 红外分光光度计分析, 紫外 (UV) 光谱用 TU-1221 紫外可见分光光度计分析.

2 实验结果与讨论

2.1 抗氧化性

图 1 是原始 Cu 粉以及处理 Cu 粉在硫酸溶液 (浓度为 5%) 中的腐蚀失重曲线. 可以看出, 初始 90 min 内原始 Cu 粉腐蚀失重快速上升; 随着时间的增加, Cu^{2+} 浓度的增加趋缓, 但处理 Cu 粉一直保持相对较低的腐蚀失重. 尽管金属 Cu 属于热力学较稳定的半贵金属, 具备较强的耐蚀性, 但对微米级 Cu 粉而言, 由于比表面大、表面不均匀、存在许多晶体缺陷 (如晶面的“台阶拐弯”、高活性“扭折”位以及位错在表面的露头), 这些部位的 Cu 原子化学活性很高, 发生化学吸附的活化能低, 在腐蚀介质中极易被氧化^[11]. 在酸性溶液中 Cu 粉将发生吸氧腐蚀, 阴极氧的扩散为控制步骤^[12]. 腐蚀初始阶段, 溶液中溶解的氧气为腐蚀提供了主要氧化剂来源, 此时腐

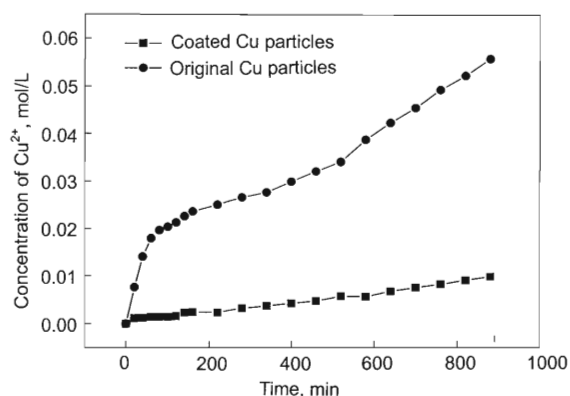


图 1 H_2SO_4 水溶液中 Cu^{2+} 浓度随时间的变化曲线 (失重曲线)

Fig.1 Variation curves of the concentration of Cu^{2+} with time for the original and Mannich base modified Cu particles in H_2SO_4 aqueous solution (the curves represented weigh loss curves)

蚀速率快, 表现为单位时间内 Cu^{2+} 的浓度快速上升; 一段时间之后, 随着溶液中氧气的减少, 空气中的氧气进入溶液成为主要的氧气来源, 腐蚀速率降低并稳定下来. 比较处理 Cu 粉和原始 Cu 粉的腐蚀情况可见: 经过处理的 Cu 粉腐蚀失重明显降低, 可见 Mannich 碱处理能够有效抑制酸性溶液中 Cu 粉的腐蚀.

图 2 为原始 Cu 粉与处理 Cu 粉的热分析结果. 由图 2a 可见, 原始 Cu 粉在 200 °C 开始氧化, 在氧化过程中, 475.16 和 571.27 °C 出现的两个放热峰对应了 Cu 粉的高温氧化过程 [13]: 首先生成氧化亚铜, 此阶段增重 12.79%; 然后进一步生成氧化铜, 增重 11.14%. 相比而言, 处理 Cu 粉在 300 °C 才开始氧化, 如图 2b 所示, 氧化温度较原始 Cu 粉提高了 100 °C. 处理 Cu 粉的氧化过程出现 3 个增重阶段, 首先在 353.85 °C 出现尖锐的放热峰, 应为有机物燃烧分解所致, 此过程伴随增重 4.33%; Cu 粉氧化放热峰分别出现在 411.73 和 450.75 °C, 增重分别为 3.27% 和 16.05%. 处理 Cu 粉与原始 Cu 粉不同的高温氧化过程表明: Mannich 碱与 Cu 粉之间存在较强的相互作用, 而不仅是简单的物理吸附.

所用 Mannich 碱的分子结构中含有多个带有孤对电子的 O 原子和 N 原子, 而且在 O, N 或 N, N 原子之间隔着非配位原子, 所以 Mannich 碱是一个螯合配位体, 它的配位原子将与 Cu 形成配位键, 生成稳定的具有环状结构的螯合物吸附在金属表面上, 形成较完整的保护膜,

通过覆盖效应抑制腐蚀反应的阴极过程, 使腐蚀反应速率变慢, 达到金属缓蚀的目的 [14].

2.2 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

图 3 为原始 Cu 粉和处理 Cu 粉的 XPS 谱图. 由图

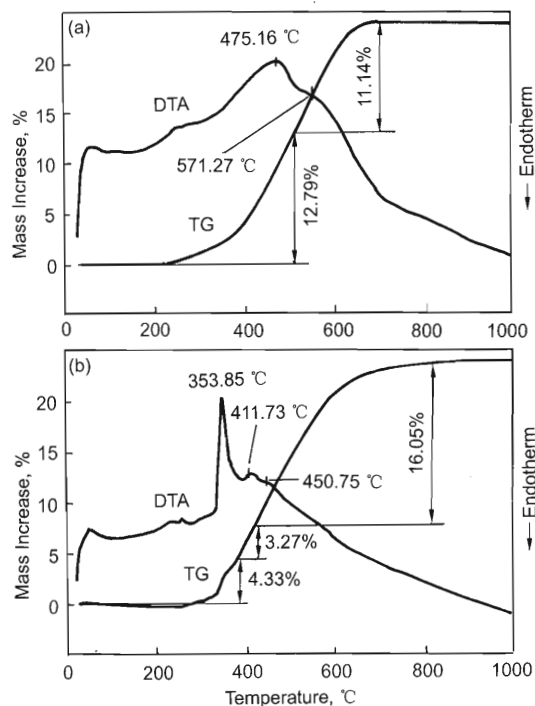


图 2 原始 Cu 粉与处理 Cu 粉的 TG-DTA 曲线
Fig.2 TG-DTA curves of the original (a) and Mannich base modified (b) Cu particles

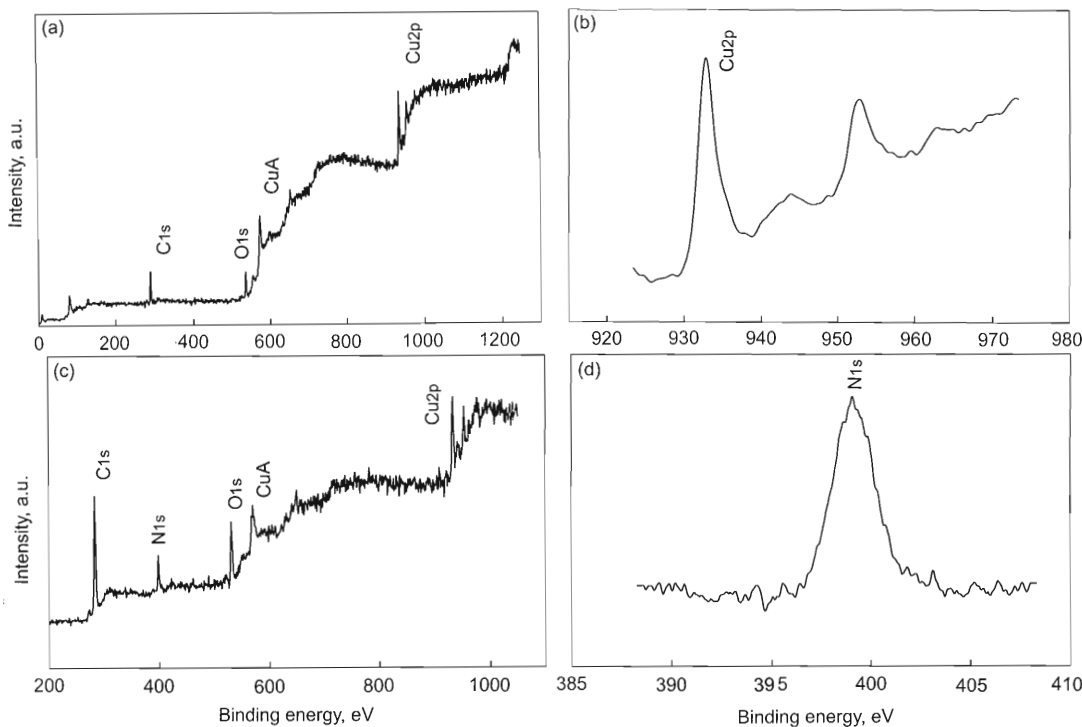


图 3 原始 Cu 粉与处理 Cu 粉的 XPS 谱图
Fig.3 XPS of the original and Mannich base modified Cu particles
(a) original Cu particles (b) Cu2p peak for the original particles
(c) Mannich base modified Cu particles (d) N1s peak for the modified particles

可见, 原始 Cu 粉表面存在 C, O 和 Cu 元素; 处理 Cu 粉表面除 C, O 和 Cu 之外出现了 N1s 特征峰. 对处理 Cu 粉的 N1s 特征峰进行 Gauss 拟合后确定其位置在 399.15 eV, N1s 峰的出现是 Mannich 碱在处理 Cu 粉表面存在的有力证据. 处理 Cu 粉的 N1s 解析谱, 如图 3d 所示, 在主峰左侧约 398 eV 处出现肩峰, 可能是 N 原子与 Cu²⁺ 配位引起^[15]. 两种样品的 Cu2p 特征峰均表现出明显的振激 (shake-up) 峰, 如图 3b 所示, 表明 Cu 粉表面膜层中 Cu 元素主要以二价 Cu (Cu²⁺) 的形式存在. 原始 Cu 粉表面覆盖硬脂酸, 硬脂酸以 O 原子与 Cu²⁺ 在表面形成金属皂, Cu2p 特征峰出现在 933.0 eV; 而处理 Cu 粉的 Cu2p 特征峰出现在 933.35 eV. 两者相差 0.35 eV, 可能由原始 Cu 粉的 O 配位转变为 N 配位, 由于 N 的电子亲和势低于 O 而导致 Cu²⁺ 峰的位移. 另外, 两者 O1s 特征峰的位置与峰形均有明显差别: 原始 Cu 粉的 O1s 特征峰出现在 531.4 eV, 而处理 Cu 粉的 O1s 特征峰在 530.8 eV. 这些特征峰的变化及位移表明, 经过 Mannich 碱处理后, 原始 Cu 粉表面的硬脂酸层被 Mannich 碱所取代, Mannich 碱通过与 Cu²⁺ 的配合反应吸附在 Cu 粉表面上, 形成 Cu/ 缓蚀膜结构. 由于 Mannich 碱分子中同时含有 O 原子和 N 原子, 需要进一步研究何种元素在缓蚀膜的形成过程中起到较为重要的作用.

2.3 Mannich 碱与 Cu 配合物的红外 (IR) 光谱

图 4 是 Mannich 碱、配合物 a 以及配合物 b 的红外光谱. 由图可见, 作为配位体的 Mannich 碱分子中既有氨基又有羟基, 两者红外吸收重叠在一起, 位置出现在 3300—3000 cm⁻¹, 表现为强、宽的吸收, 同氨基的正常位置相比向低频移动约 100 cm⁻¹, 从位置、强度和形状判断, 其中存在强的分子间氢键作用; 同时在 1200 cm⁻¹ 附近出现的 δ O-H 吸收以及 824 cm⁻¹ 的弱峰表明, 有缔合的 OH 基团存在^[16].

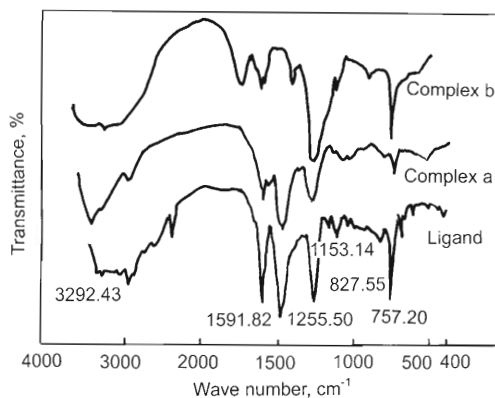


图 4 Mannich 碱及配合物的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the ligand (Mannich base), complex a (formed by Cu and Mannich base) and complex b (formed by Cu²⁺ and Mannich base)

同自由配体相比, 配合物的红外吸收形状、位置发生了一些变化. 首先, 配合发生后, 分子间氢键作用消失, ν N-H 和 ν O-H 吸收出现在 3500—3200 cm⁻¹ 处, 与配体相比向低频移动约 100 cm⁻¹. 由于氨基的 N 原子与金属原子发生配位, 配合物 a 的 ν C-N 振动向长波方向移动约 20 cm⁻¹, 从配体的 1256 cm⁻¹ 到配合物的 1276 cm⁻¹; 而配合物 b 的 ν C-N 振动向长波方向移动约 10 cm⁻¹, 从配体的 1256 cm⁻¹ 到配合物的 1267 cm⁻¹. 配合物 a 和 b 的 ν C-O 吸收同配体相比没有明显变化, 推测酚羟基的 O 没有参与配位, 原因可能是空间位阻效应所致.

2.4 Mannich 碱与 Cu 配合物的紫外-可见 (UV-VIS) 光谱

配制 Mannich 碱、配合物 a 和配合物 b 的溶液并准确稀释到浓度 10 和 100 mg/L, 各溶液的紫外可见 (UV-

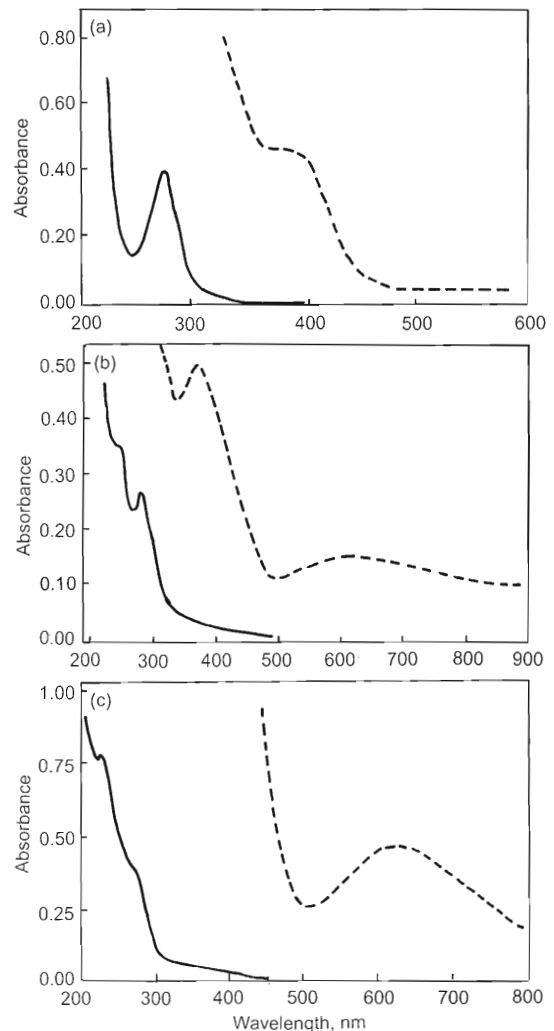


图 5 配体及配合物的 UV-VIS 吸收光谱

Fig.5 UV-VIS spectra of the ligand (a), complex a (b) and complex b (c) (in each figure, solid lines stand for the result of a low concentration solution, and dash lines for the result of a high concentration solution)

VIS) 吸收光谱见图 5. 图中实线为低浓度溶液 (10 mg/L) 测试结果; 为了获得光谱中较弱吸收峰的具体信息, 同时测定各物较高浓度溶液 (100 mg/L) 的 UV-VIS 光谱, 结果如图中虚线所示. 由图 5a 可见, 除了 274 nm 左右苯环的吸收峰外, Mannich 碱在 380 nm 左右出现弱的特征吸收, 应为配体中与苯环直接相连的羟基的 $n \rightarrow \pi$ 跃迁引起^[17]. 配合物 a 在 380 nm 出现弱吸收峰 (如图 5b 中虚线所示), 而配合物 b 也在同样的位置出现弱吸收峰 (如图 5c 中实线所示). Mannich 碱与 Cu^{2+} 形成配合物后, 由羟基 $n \rightarrow \pi$ 跃迁引起的弱吸收峰没有发生变化, 表明苯环上的 O 原子未参与配位, 与红外光谱的推测结果一致.

游离 Cu 离子在紫外区有较强的吸收, 其最大吸收峰 (λ_{\max}) 在 230 nm 处^[18]; 配合物 a 和 b 分别在 298 和 292 nm 处出现强吸收峰. 与 Cu^{2+} 相比, λ_{\max} 分别有 68—62 nm 左右的红移, 这表明溶液中有 Cu^{2+} 配合物生成. 另外, 与 Mannich 碱相比, 配合物 a 和配合物 b 在 629 nm 左右出现很弱、很宽的吸收峰, 该吸收峰是由 Cu^{2+} 离子与 N 配位后 $d \rightarrow d$ 跃迁所产生. 由于这种跃迁是 Laporte 禁忌, 它们之所以被容许是由于振动的相互作用, Mole 吸收系数很小, 该吸收峰进一步证实 Mannich 碱是通过 N 原子与 Cu 离子配位形成配合物.

3 结论

经 Mannich 碱处理后的 Cu 粉有较强的抗酸性介质腐蚀性能, 与硬脂酸包覆的 Cu 粉相比, 其抗高温氧化温度提高了 100 °C. XPS 分析表明, 在 Cu 粉表面保护膜中的 Cu 以 Cu^{2+} 的状态存在, Mannich 碱通过与 Cu^{2+} 的配位反应吸附在 Cu 粉表面上, 形成金属 Cu/ 缓蚀膜结构. 为揭示 Mannich 碱的缓蚀作用机理, 分离出 Mannich 碱与 Cu 粉的作用产物, 并制备了其 Cu^{2+} 的配合物. 配合物的 IR 以及 UV-VIS 分析表明, Mannich 碱是通过其分子中的 N 原子与二价 Cu 离子形成配合物而实现保护作用的, 分子中的 O 原子未参与配位.

参考文献

- [1] Syed A S, Satheesh A, Ramu K K, Ramu S, Venkatachari G. *Prog Org Coat*, 2006; 55: 1
- [2] Cheng K B, Ramakrishna S, Lee K C. *Composites*, 2000; 31A: 1039
- [3] Kim J, Satoh M, Iwasaki T. *Mater Sci Eng*, 2003; A342: 258
- [4] Pavlovi G, Pavlovi L J, Doroslovaki I D. *Hydrometallurgy*, 2004; 73: 155
- [5] Xu X R, Luo X J, Zhuang H R, Li W L, Zhang B L. *Mater Lett*, 2003; 57: 3987
- [6] Zhao B, Liu Z J, Zhang Z T, Hu L M. *J Solid State Chem*, 1997; 130: 157
- [7] Du S G, Yan J, Zhang T L. *Electron Components Mater*, 2004; 23(12): 40
(杜仕国, 闫 军, 张同来. 电子元件与材料, 2004; 23(12): 40)
- [8] Yan J, Cui H P, Du S G. *J Mater Prot*, 2003; 36: 30
(闫 军, 崔海萍, 杜仕国. 材料保护, 2003; 36: 30)
- [9] Vuorinen E, Ngobent P, Vander G H. *Br Corros J*, 1994; 29: 120
- [10] Wang J, Zhang W. *Spec Petrochem*, 2001; 18(4): 19
(王 江, 张 卫. 精细石油化工, 2001; 18(4): 19)
- [11] Peissker E. *Met Powder Rep*, 1991; 46: 20
- [12] Cao C N. *Corrosion Electrochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 131
(曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994: 131)
- [13] Zhai J K. *High Temperature Corrosion of Metal*. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1994: 31
(翟金坤. 金属高温腐蚀. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994: 31)
- [14] Otmacic H, Tcelgdi J. *J Appl Electrochem*, 2004; 34: 545
- [15] Wang G H, Harrison A. *J Colloid Interface Sci*, 1999; 217: 203
- [16] Zhu L L, Teng Q W, Wu S. *Chin J Struct Chem*, 2006; 25: 143
- [17] David H. *Modern Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill Co. Inc., 2000: 388
- [18] Torreggiani A, Tamba M, Trincherio A, Bonora S. *J Mol Struct*, 2005; 746: 759