

超细金属铁颗粒的高分子修饰 及其悬浮液的磁流变性能*

程彬^{a, b} 朱玉瑞^b 陈祖耀^{a, b**}

周刚毅^c 江万权^b 王翠英^b 张培强^c

(a. 中国科学技术大学结构开放实验室, b. 化学系, c. 近代力学系 合肥 230026)

摘要: 报道以 γ 射线辐照方法合成出具有良好分散性的高分子复合金属铁粒子,分别选择十二烷基硫酸钠、溴化十六烷基三甲基铵、Tween-80、TritonX-200和OP-10等表面活性剂和有机单体、无机铁颗粒一起制备乳状液,通过对这种含有超细金属铁颗粒乳状液稳定性的比较,以寻求合适的乳化剂,并对以TritonX-200为乳化剂时合成出的高聚物复合铁颗粒进行了XRD、TEM和IR表征,还将实验中所获得的高聚物复合铁粒子与粒径相同的未经修饰的纯铁粒子分别制成了悬浮液,对两者的悬浮性能进行了比较,同时,也将高聚物复合铁粒子制成的悬浮液与 Fe_3O_4 -PMMA复合粒子悬浮液两者的屈服应力随磁场变化情况进行比较研究。

关键词: γ 辐照; 乳化剂; 高聚物复合铁粒子; 磁流变性能

中图分类号: O644.22 文献标识码: A

1 引言

近年来,复合有机、无机粒子的高分子微球越来越引起人们的重视。获得有机-无机复合微球的方法很多,如机械包埋法^[1],还有在无机粒子存在下的乳液或无皂乳液聚合^[2,3]以及共沉淀法^[4]等。这些无机粒子包括氧化钛、氧化铁、氧化铝及氧化硅等。将无机粒子与聚合物复合成为功能化粒子是一项有意义的工作。如磁性无机颗粒与聚合物复合而成的磁性高分子微球广泛应用于细胞分离、免疫测定,还可应用于分子生物学用来分离、纯化键合有蛋白质的DNA和RNA。另外,高聚物复合磁性颗粒在工程力学上也有广泛应用,如制备性能优良的磁性流体和磁流变材料,这两种材料都是由磁性微粒分散于液体载体中的悬浮液。在磁流变液中,由于颗粒之间的范德华力、颗粒自身的重力等因素,使得颗粒在分散介质中很容易发生团聚和沉降,导致以单纯的无机磁性颗粒制备而成的磁流变材料稳定性差,为此,对无机磁性颗粒表面修饰改性十分必要。在考虑磁流变液稳定性的同时,必须也要考虑到这种材料在磁场下的磁感应效果。在相同粒径的无机颗粒中,单质铁颗粒的磁饱和强度要比其氧化物 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3

* 国家自然科学基金资助项目(59572031和19772049)。

** 通讯联系人
万方数据

收稿日期: 1998-10-26; 修回日期: 1999-03-20。

相应的磁饱和强度大得多。在目前众多的磁性高分子复合粒子中,其无机磁核大多是 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 , 我们曾对 Fe_3O_4 的高分子复合粒子悬浮液的稳定性进行了研究,发现经高分子修饰的复合粒子悬浮液要比未经修饰纯无机颗粒悬浮液的稳定性要大大增强。但是, Fe_3O_4 的磁饱和强度不大,导致以 Fe_3O_4 为分散颗粒的悬浮液其屈服应力随磁场变化不大,不能成为理想的磁流变材料。

本文采用 ^{60}Co γ 射线辐照的方法使无机铁颗粒与有机单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯在一起共聚,使铁颗粒表面包覆一层高聚物,复合粒子中铁含量高达 40% 以上,将此磁性高聚物复合粒子分散于矿物油中制成悬浮液,观察沉降情况以及测定其屈服应力随磁场变化情况,并同以 Fe_3O_4 -PMMA 为分散颗粒的悬浮液进行比较,以寻求一种既有良好稳定性又在磁场下具有良好工程力学性能的新型磁流变液材料。

2 实验部分

实验所用试剂如十二烷基硫酸钠 (SDS)、溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB)、Tween-80、TritonX-200、OP-10、明胶和无水乙醇等均为分析纯试剂,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为化学纯试剂,经减压蒸馏除去阻聚剂使用。实验用水为二次蒸馏水。

典型的制备过程如下:在经过一定目筛选择的铁粉中加入明胶溶液,超声分散 0.5 h 后,加入纯化好的有机单体苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和表面活性剂,剧烈搅拌使之成为一稳定的乳状液。将制备好的乳状液放入一密闭容器中,抽真空后,室温下,在 ^{60}Co γ 射线源中以 10^6 rad/h 辐照几个小时,最后将聚合产物放入乙醇中超声洗涤几次后,室温下干燥得白色粉末状固体。

产物的物相分析使用丹东 X 射线衍射集团公司生产的 Y-4Q X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154178$ nm),工作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA;红外光谱分析采用美国 Nicolet 公司的 Magna-IR™ 750 型红外光谱仪;透射电镜 (TEM) 分析采用日本 Hitachi H-800 分析电镜;含有上述产物粒子悬浮液的磁流变测量是通过我们自制的通道型流变测试装置^[3]来进行。

3 结果与讨论

由于无机物粒子和有机物一般难以亲合,所以有必要在加入有机单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯之前,先用明胶溶液对铁颗粒进行超声处理,其目的就是要使铁颗粒表面吸附一层有机物能与有机单体亲合,形成三明治结构,即内层为无机铁粒子,中间为明胶吸附层,外层吸附有机单体,以便经过 γ 射线辐照后,吸附在外层的有机单体发生聚合反应,在铁颗粒表面形成一高分子壳层,从而得到复合粒子。

为了保证体系的辐照产物具有高度的分散性,还有必要使被辐照体系在辐照前成为稳定的乳状液,因此,我们在其中加入 SDS、CTAB、Tween-80、TritonX-200 和 OP-10 等多种表面活性剂作为乳化剂。结果表明,这些表面活性剂无论在乳化效果或随之而来的辐照聚合上都有较大的差别。当使用 SDS 和 CTAB 作乳化剂时,无法得到一个稳定的乳状液或乳状液的稳定时间很短,有机单体并没有被乳化成一个微小的液滴,而是一大块整体形式,经 γ 射线辐照后也只能得到团块状固体而无法获得高度分散的粉末状颗粒,此大块状固体中镶嵌有铁颗粒,但磁响应很弱。当使用 Tween-80、TritonX-200 和 OP-10 作乳化剂时,乳化效果好,有

机单体能充分乳化成高度分散的微小液滴, 这些小液滴经聚合后成为白色粉末状固体, 其中含有铁粒子, 有明显的磁响应。这表明, 由于铁颗粒以原子状态存在, 铁颗粒和明胶溶液相混合后的铁溶胶仍呈中性, 因此, 铁粒子表面容易吸附非离子表面活性剂, 导致用 Tween-80、TritonX-200 和 OP-10 作乳化剂时, 乳化效果明显好于阳离子表面活性剂 CTAB, 也好于阴离子表面活性剂 SDS。

我们对所得到的上述白色粉末状复合粒子进行了物相分析、TEM 形貌鉴定和红外光谱测定。图 1 为高聚物复合铁粒子的 X 射线衍射分析 (XRD), 在 $2\theta=26^\circ$ 处有一明显宽峰, 此为高聚物的散射峰, 其余的峰均为铁的衍射峰, 从 XRD 图中可以看出, 无铁的氧化物及其它无机物相存在, 说明在反应过程中, 铁粒子没有被氧化, 仍以单质形式存在, 这就充分保证经 γ 辐照聚合而得到的复合铁粒子有良好的磁感应性。为了进一步证实高聚物的存在, 对高聚物复合铁粒子进行红外光谱测定, 见图 2。3423 cm^{-1} 是 -OH 的吸收峰; 3060 和 3026 cm^{-1} 为芳香族 C-H 伸缩峰; 2921 和 2850 cm^{-1} 分别为不对称和对称 CH_2 伸缩峰; 1729 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰; 1493、1453 和 1193、1150 cm^{-1} 分别为 $\nu_{\text{C-H}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ 的吸收峰; 1268 和 1239 cm^{-1} 分别是一对双峰, 758 和 699 cm^{-1} 是芳香族单取代的特征。从以上吸收中可以看出复合粒子中聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的存在, 图 3 为高聚物复合铁颗粒的 TEM 图。从图 3 可以看出, 内层黑色部分为无机铁粒子, 被包覆的铁粒子可以是单个粒子, 也可以是多个铁粒子的聚集体, 磁核粒径约为 100 nm, 复合粒子的外层浅色部分为高聚物壳层, 厚度约为 10 nm。

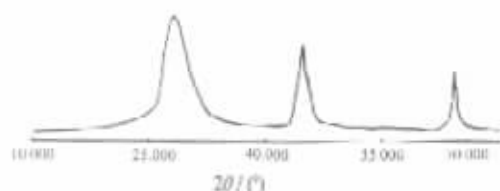


图 1 铁-高聚物复合粒子的 X 射线衍射花样

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Fe-copolymer composite particles

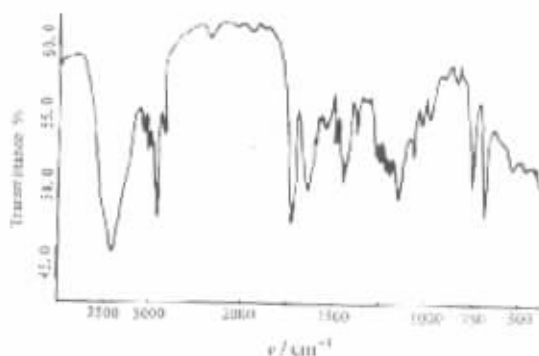


图 2 铁-高聚物复合粒子的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of Fe-copolymer composite particles

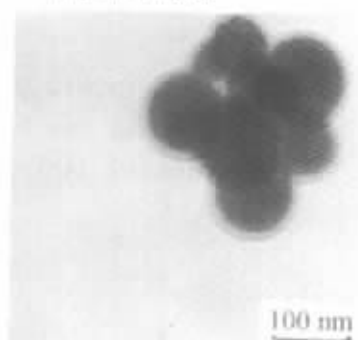


图 3 铁-高聚物复合粒子的透射电镜照片

Fig. 3 TEM of Fe-copolymer composite particles

为比较复合铁粒子和未经修饰的纯铁粒子的悬浮性能以及复合铁粒子与高聚物复合四氧化三铁粒子的力学性能, 分别称取一定量的复合铁粒子和未经修饰的纯铁粒了, 分散于一定量的矿物油中, 使相应的体积分数都达到 0.4, 加入适量的表面活性剂和添加剂, 剧烈搅拌成分散均匀的两种悬浮液, 在变化的磁场下, 分别测定两种悬浮液在相应磁场下的屈服应力, 结果此时两种悬浮液的屈服应力随磁场变化几乎一致。将两种悬浮液

室温下放置,一周后,再对两种悬浮液屈服应力随磁场变化情况进行测定,发现未经修饰的铁粒子悬浮液其屈服应力比一周前测定的值要小,而高聚物复合铁粒子悬浮液其屈服应力同一周前相比基本没有变化。这说明,未经修饰的纯铁粒子悬浮液放置一周后有部分沉降,而高聚物复合铁粒子悬浮液基本无沉降发生。这种通过对铁粒子表面进行高分子修饰而使铁粒子表面性能大大改善,并进而增强这种高聚物复合铁粒子悬浮液的悬浮性能。我们曾对高聚物复合的四氧化三铁粒子(Fe_3O_4 -PMMA)悬浮液的悬浮性能和未经修饰的 Fe_3O_4 粒子悬浮液的悬浮性能作过比较,得出复合粒子悬浮液的悬浮性能要比未修饰无机粒子悬浮液大大提高,但是,复合 Fe_3O_4 -PMMA粒子悬浮液其屈服应力随所加磁场变化时,屈服应力最大值只可以达到10 kPa左右,导致以 Fe_3O_4 -PMMA粒子制成的悬浮液在磁流变材料方面的应用受到限制,而这种以高聚物复合铁粒子制成的悬浮液,其屈服应力随磁场变化的最大值可达到30 kPa以上,比 Fe_3O_4 -PMMA粒子悬浮液屈服应力最大值提高3倍(见图4)。

4 结论

成功地采用 γ 射线辐照法制备出高度分散的粉末状高聚物复合金属铁粒子;制备含铁粒子乳状液时,乳化剂的选择是决定最后聚合物分散度的关键所在;这种高聚物复合铁粒子悬浮液同未经修饰铁粒子悬浮液相比具有良好的悬浮性能,又比 Fe_3O_4 -PMMA复合粒子悬浮液具有更优良的力学性能;因此,以这种高聚物复合金属铁粒子制成的悬浮液有可能进一步发展成为一种新型的磁流变材料。

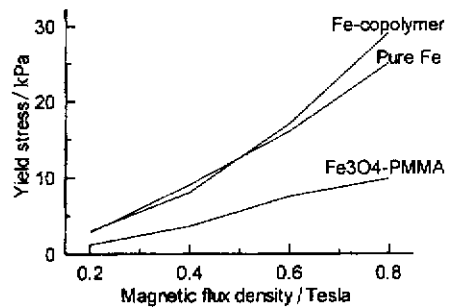


图4 屈服应力同磁场变化的关系

Fig. 4 Yield stress depended on applied magnetic flux density

参 考 文 献

- [1] Mata-Zamora M E, Arriola H, Nava N, Saniger J M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **161**: L6
- [2] Hergeth W, Starre P, Schmutzler K, et al. *Polymer*, 1988, **29**: 1323
- [3] Hashgawa M, Arai K, Saito S. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1987, **25**: 3231
- [4] Furusawa K, Anzai C. *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, **265**: 882
- [5] Chen Z Y, Tang X, Zhang G C, Ni W, Jin Y, Zhu Y R. A Novel Approach of Preparing Ultrafine Magnetic Particles and the Magnetorheology Measurement for Suspensions Containing these Particles, ERMR' 97, International Conference on ERF, MRS and Their Applications, Yonezawa, JAPAN, July, 1997: 22
- [6] Lee J, Senna M. *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**: 76
- [7] Blumstein A. *J. Polym. Sci. A*, 1965, **3**: 2653
- [8] Fukano K, Kageyama E. *J. Polym. Sci. A*, 1975, **13**: 1309

Polymer Modification of Ultrafine Metal Iron Particles and Magnetorheological Properties of Their Suspensions*

Cheng Bin^{a, b} Zhu Yurui^b Chen Zuyao^{a, b**}

Zhou Gangyi^c Jiang Wanquan^b Wang Cuiying^b Zhang Peiqiang^c

(a. Structural Research Laboratory, b. Department of Chemistry, c. Department of Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Monodispersed polymer modified metal iron particles have been synthesized by γ -ray radiation. Selecting cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulfonate (SDS), Tween-80, TritonX-200 and OP-10 as emulsifiers respectively. Several emulsions containing organic monomers and iron particles were obtained. By comparing stability of these emulsions, we selected a more suitable emulsifier, TritonX-200. Polymer modified iron particles were characterized by XRD, TEM and IR. In addition, pure iron particles and polymer modified iron particles were dispersed into mineral oil respectively to form magnetorheological fluids and their differences in suspension properties have also been investigated. The differences in magnetorheological measurement between suspension of Fe-copolymer particles and Fe_3O_4 -PMMA composite particles have been studied. Experimental results showed that this kind of suspension with Fe-copolymer particles dispersed will become a new type of magnetorheological materials.

Key words γ -ray radiation, Fe-copolymer composite particles, Magnetorheological properties

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 59572031, 19772049).

** To whom correspondence should be addressed.