

无机-高分子磁性复合粒子的制备与表征^{*}

程彬^{a, b} 朱玉瑞^b 江万权^b 李玉芝^a

陈祖耀^{a, b**} 王翠英^b 周刚毅^c 张培强^c

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

摘要: 详细地研究了乳化剂用量对种子乳液聚合反应的影响,并成功地制备出粒径约300 nm的苯乙烯/丙烯酸共聚小球,另外,还报道使用化学共沉淀法使无机粒子与高分子球复合,制备出高分子球为核,无机粒子为壳层的磁性复合粒子,使用XRD、TEM等手段对此复合粒子进行了表征,同时,进一步研究了这种复合粒子悬浮液的悬浮性能以及粘度随磁场的变化情况。

关键词: 种子乳液聚合; 核-壳结构; 磁性复合粒子; 悬浮液

中图分类号: TQ586.1

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及其特殊性能已引起人们的极大兴趣^[1]。其中磁性高分子微球是近20年来研究的一类新型功能材料,在生物医学、细胞学和生物工程领域有着广泛的应用。除此之外,这种磁性高分子微球在工程力学中也有着广泛的应用前景,如制备新型的磁流体和新型的磁流变材料。从目前的研究情况看,无机-高分子复合微球一般为核-壳结构;其中大部分是由金属氧化物(如铁、钴、镍等氧化物)组成核,高分子材料作为壳层,也有小部分是高分子材料作为核,无机磁性材料作为壳层。此外,还有三明治结构,即外层、内层为高分子材料,中间夹层为无机粒子^[2]。

无机磁性颗粒为核,高聚物为壳层的复合粒子制备方法有简单包埋法^[3]和单体聚合法。孙宗华等用磁性流体作磁核^[4],采用改进的乳液聚合和分散聚合法,合成出不同粒径分布的外包聚苯乙烯的磁性微球。而高分子球为核,无机粒子为壳层的复合粒子可以通过高分子球表面的直接反应和悬浮有高分子球的溶液控制沉淀法^[5-8]而获得。

本文通过种子乳液聚合方法合成出无机-高分子复合粒子。将这种复合粒子制成悬浮液,进一步研究其悬浮性能,并同粒径相同的无机 Fe_3O_4 粒子悬浮液作了比较。

2 实验部分

实验试剂及仪器: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠、过硫酸钾和氨水均为分析纯;丙烯酸和苯乙烯为化学纯,经减压蒸馏除去阻聚剂后使用;实验用水为二次蒸馏水。

^{*} 国家自然科学基金资助课题(59572031和19772049)。

^{**} 通讯联系人, E-mail: BinCheng@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 1998-12-25; 修回日期: 1999-03-20。

物相分析采用丹东射线集团公司生产的 Y-4Q 型 X 射线衍射仪, CuK α 射线 ($\lambda=0.154178$ nm), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA; 形貌分析是通过日本 Hitachi H-800 分析电镜而获得。

3 无机-高分子复合粒子的制备

3.1 高分子纳米球的制备

在溶解有一定量的 SDS 水溶液中加入过硫酸钾, 搅拌, 待其全部溶解后, 加入单体苯乙烯和丙烯酸, 剧烈搅拌, 使之成为一均匀的乳状液, 将其乳状液加入到带有回流装置的三颈瓶中, 经 N₂ 保护, 在 70~80 °C 下反应 7~8 h 获得乳液 A。

以乳液 A 作为种子乳液, 再加入乳化剂、引发剂和有机单体, 同样条件下反应 7~8 h, 得新的乳液 B, 趁热破乳, 用二次水反复洗涤, 抽滤, 80 °C 下烘干, 得苯乙烯和丙烯酸共聚小球。

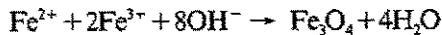
3.2 高分子球外包 Fe₃O₄ 复合粒子的制备

将一定比例的 FeCl₂·4H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 溶液混合, 加入一定量上述方法制备的共聚纳米球, 搅拌均匀, 超声分散后, 在 60~70 °C 的水浴中, 不断搅拌下, 加入浓氨水, 搅拌充分后, 室温下静置过夜, 后用二次水反复洗涤, 采用磁分离, 倾去清液后, 真空干燥得黑色沉淀。

4 结果与讨论

在制备高聚物共聚纳米球时, 乳化剂的用量大小是决定能否获得球状粒子以及控制粒径大小的主要因素。在乳化剂用量大于其临界胶束浓度 (CMC) 的条件下, 粒径的大小与所加乳化剂的量成反比。当使用第一次反应而获得的乳液作为种子乳液和乳化剂、引发剂和有机单体再次反应时, 这时的乳化剂的量要小于其临界胶束浓度, 否则, 经乳液聚合后, 所获得的小球粒径不会增大。因此, 可以通过乳化剂用量的调节以及使用不同次反应所获得的乳液作为种子, 来得到粒径满足我们要求的高分子纳米球。

在制备 Fe₃O₄ 包覆高分子纳米球的过程中, 反应原理如下:



在反应中, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的初始比例要精确控制好, 因为此反应是直接空气中操作, 反应中有一部分 Fe²⁺ 势必要被氧化成 Fe³⁺, 这就导致反应中 Fe²⁺ 会很快消耗掉而使生成 Fe₃O₄ 的量减少。所以控制好 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的初始用量, 使得两种离子在反应中尽可能最终以 1:2 的比例结束反应。

图 1 为复合粒子的 X 衍射图谱。从图中可以看出, 通过这种简单的化学共沉淀法, 使高分子球外包的无机粒子为单相的 Fe₃O₄ 纳米粒子, 这已被穆斯堡尔谱所证明 (见图 2)。

图 3(a) 为种子乳液聚合所得到的高分子纳米小球的 TEM 分析。从图中看出粒径约 300 nm 左右。图 3(b) 为外包 Fe₃O₄ 的高分子纳米球, 其粒径约为 340 nm, 那么外包的 Fe₃O₄

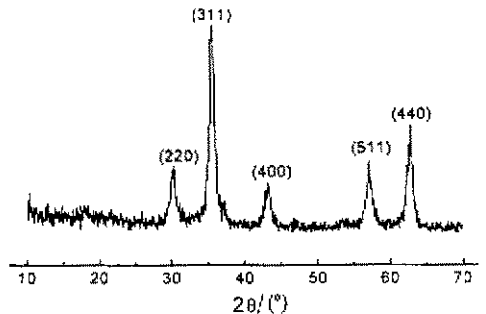


图 1 无机-高分子复合粒子的 X 射线衍射花样
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of copolymer nanospheres coated by Fe₃O₄ particles

层厚度约为 40 nm, 但外包的 Fe_3O_4 层很松散。

另外, 实验中还可以将新制备的复合粒子再次分散到含有一定比例的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液中, 用氨水进行共沉淀, 来获得 Fe_3O_4 层厚度满足需要的复合粒子, 也就是说, 可以通过共沉淀的次数来调节外包 Fe_3O_4 层的厚度, 以满足这种复合粒子在不同领域实际应用的需要。此外, 我们还对这种复合粒子悬浮液的悬浮性能和悬浮液的粘度随磁场变化情况进行

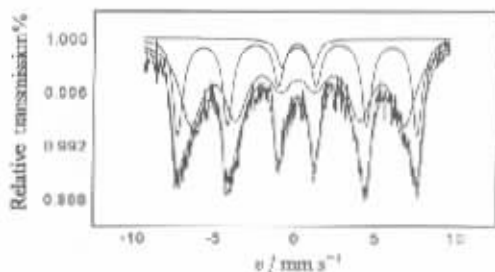


图2 无机-高分子复合粒子的穆斯堡尔谱

Fig. 2 Mössbauer spectra of Copolymer nanospheres coated by Fe_3O_4 particles

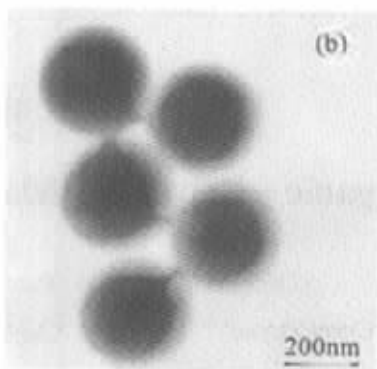
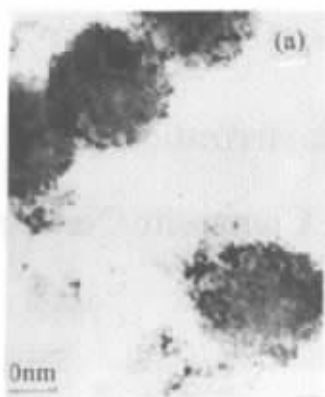


图3 (a) 高分子共轭纳米球和 (b) 无机-高分子复合粒子的透射电镜照片

Fig. 3 TEM of Copolymer nanospheres (a) and (b) coated by Fe_3O_4 particles

了研究。具体操作如下: 分别称取一定量的复合粒子和粒径相同的 Fe_3O_4 粒子, 分散在一定量的矿物油中, 加入表面活性剂和自制的添加剂, 剧烈搅拌制成分散均匀的悬浮液。室温放置一周后发现 Fe_3O_4 粒子悬浮液有明显沉降, 而这种复合粒子悬浮液无明显沉降, 两周后观察仍无明显沉降, 这充分说明, 内包高分子球的复合粒子与粒径相同的 Fe_3O_4 粒子相比, 前者悬浮液的稳定性要大大高于后者。实验中还发现, 复合粒子悬浮液粘度随着磁场的增大而增大, 当磁场增大到一定值时, 其粘度变化的最大值达到饱和。在磁场下粘度变化用屈服应力表示, 其最大值可达 6 kPa。

5 结论

在使用种子乳液聚合获得高分子球的基础上, 成功地采用化学共沉淀法制备出高分子球为核, 无机物为壳层的复合粒子, 其方法简单、实用。另外, 对复合粒子悬浮液的研究结果表明, 与相同粒径的无机粒了悬浮液相比, 这种复合粒子悬浮液其稳定性有了很大的提高, 为进一步探索其实际应用打下了坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] Lee J, Senna M. *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**: 76
- [2] Du H, Liu Z Q, Liu F Q, Li T J, Tang X Y, Xu W Q, Wu Y. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1997, **18**: 1565
- [3] Mata-Zamora M E, Arriola H, Nava N, Saniger J M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **161**: L6
- [4] Qiu G M, Sun Z H. *Chemical Reagent*, 1993, **15**: 234
- [5] Margel S, Wiesel E. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 1984, **22**: 145
- [6] Kawahashi N, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **138**: 534
- [7] Ohmori M, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **150**: 595
- [8] Garg A, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **126**: 243

Preparation and Characterization of Inorganic-Polymeric Magnetic Composite Nanospheres*

Cheng Bin^{a, b} Zhu Yurui^b Jiang Wanquan^b Li Yuzhi^a,
Chen Zuyao^{a, b, **} Wang Cuiying^b Zhou Gangyi^c Zhang Peiqiang^c

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

Abstract The effect of amount of emulsifier on the seeded emulsion polymerization was given in detail. Copolymer nanospheres of styrene/acrylic acid were prepared. In addition, the preparation of copolymer core magnetite shell composite particles were reported. These composite particles were characterized by XRD and TEM. In this paper, a suspension with these composite particles dispersed was also prepared. Its suspension properties and viscosity variation with the applied magnetic field were further studied.

Key words Seeded emulsion polymerization, Composite nanospheres, Suspension

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

** To whom correspondence should be addressed.