

微米级高聚物包埋型金属铁复合粒子的球磨法制备及其磁流变效应*

江万权^{ab}, 朱春玲^b, 陈祖耀^{ab**}, 张培强^c

(中国科学技术大学 a. 结构研究开放实验室, b. 化学系, c. 力学和机械工程系, 合肥 230026)

摘要: 采用球磨法, 能成功地直接从高聚物与金属铁的混合研磨中, 获得微米级由聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等高聚物包埋型金属羰基铁复合粒子。详细讨论制备条件包括不同高聚物比例、球磨时间对复合粒子形貌和粒径的影响及其复合粒子的热稳定性, 还简要研究了由这些粒子组成的浓有机悬浮溶液的磁流变效应及其粒子的沉降稳定性。

关键词: 球磨法; 铁复合粒子; 磁流变性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A

1 引言

近年来, 金属-有机复合材料一直引人注目, 有机高分子修饰金属铁微粒或其氧化物技术尤其受到重视^[1-5], 这将使高分子微球获得重要的磁响应, 从而在生物工程、临床医学、免疫测定、磁记录介质等领域具有十分重要的意义。乳液聚合或无机粒子的高分子胶囊化等方法, 可获得粒度小分散好又具有核-壳结构的球形有机复合颗粒^[2,5], Nagai 等利用胶囊化制备了聚苯乙烯包裹 Fe_3O_4 的高分子微球^[6], 杜惠等采用无皂聚合制备了具有三明治夹心结构的 Fe_2O_3 高分子微球^[2]。然而, 上述方法均受金属微粒产物尺寸的限制, 被包裹的金属微粒一般仅 10 nm 左右, 磁响应较小。Josephson 利用含羟基的硅烷聚合物与表面含羟基的磁性粒子进行加热脱水^[7], 得到了粒径较大的硅烷化磁性微球, 但制备过程相对复杂。我们注意到机械球磨法可以大量制备金属合金纳米材料, 方法简单方便, 但至今尚未见有制备无机-有机复合纳米材料或高分子磁性微球的报道。

本文报道采用球磨法, 直接制备微米级高聚物包埋型金属铁复合粒子, 与乳液法相比, 所得复合粒子尺寸既不受金属微粒尺寸的限制, 又能直接使无机粒子包埋在高分子介质中, 使复合材料在具有较强磁性的同时, 大幅度降低了相对密度。作者还讨论了制备条件包括不同高聚物比例、球磨时间对复合粒子形貌和粒径的影响及其复合粒子的热稳定性, 研究了由产物粒子组成的浓有机悬浮溶液的磁流变效应及其粒子的抗沉降稳定性。

2 实验部分

先用分析纯氧化苯甲酰作引发剂使经减压蒸馏除去阻聚剂后的苯乙烯单体在室温下聚

* 国家自然科学基金(No. 19772049)及中国科学技术大学材料力学行为和材料设计实验室资助。

** 通讯联系人, Email: czy@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-08-14; 修回日期: 2001-08-25。

合部分聚合后的产物直接与平均粒径为 $3\ \mu\text{m}$ 的市售球形羰基铁粉按一定重量比例混合,经 40°C 烘干后置入南京大学仪器厂出品的 QM-ISP 型球磨机中球磨以获得最终产物。编号为 CL1-CL6 的各样品,聚苯乙烯(PST)重量比分别是 20%、35%、45%、55%、60% 和 70%。同样可以制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-羰基铁复合粒子 CL7, 35%。为防止产物中偶然混有未形成复合的铁颗粒或块状高聚物,使用标准筛筛取一定粒径范围的产物粒子,实验选取 $515\ \mu\text{m}$ 的粒径。物相分析使用日本理工 D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154178\ \text{nm}$), 工作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA。采用 X-650 型扫描电镜(SEM)表征产物的粒径和形貌,红外光谱分析通过美国 Nicolet 公司的 Magna-IR 750 型红外光谱仪来实现;采用 TAS-100 热分析仪讨论复合粒子中的高聚物含量和复合粒子在空气中的热稳定性,同时使用液体石蜡作分散剂,用比重瓶法测定产物粒子的填实密度。

在研究复合粒子粉体材料的磁流变效应时,选用同一分散相把不同粉体如 CL2 和 CL7 样品经 8 h 球磨后所得粉体制成具有相同含铁量的有机浓悬浮溶液 A 和 B,同时把含纯羰基铁粉的相应浓悬浮溶液 C 作为对比样品,此时羰基铁粉在载油中的体积分数为 15.7%;采用自制的碟片式磁流变仪^[8]测定动态屈服应力随磁场的变化,同时在静态条件下,采用定时分层测量金属铁粒子含量或粒子密度的方法讨论产物粒子在浓悬浮溶液的沉降稳定性。为节约实验时间和方便比较,所研究的三种粒子表面不作任何修饰处理。

3 结果和讨论

3.1 微米级高聚物包埋型金属铁复合粒子的形成

实验表明,球磨法可以很方便地获得高聚物包埋型金属铁复合粒子。图 1 为 CL2 样品球磨 8 h 后所得聚苯乙烯复合铁粒子的 X-射线衍射分析,它在 $2\theta = 23^\circ$ 处有一明显的高聚物宽峰,其余均为金属铁的衍射峰,当高聚物为聚甲基丙烯酸甲酯如样品 CL7 时,也有类似的 X 射线衍射花样;为进一步表征高聚物情况,摄取它们相应的红外光谱图。对应于聚甲基丙烯酸甲酯的特征吸收为: $3423\ \text{cm}^{-1}$ 是 ν_{OH} 吸收峰; $3060\ \text{cm}^{-1}$ 为芳香族伸缩峰, $2921\ \text{cm}^{-1}$ 为不对称 ν_{CH_2} 和 $1729\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1193 、 $1150\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 的吸收峰;聚苯乙烯的特征吸收峰为 $3026\ \text{cm}^{-1}$ (芳香族伸缩峰), $2850\ \text{cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}), 1493 和 $1453\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 758 和 $699\ \text{cm}^{-1}$ (芳香族单取代)。图 2 a 和 b 为上述相应复合粒子即 CL2 和 CL7 两种样品球磨 8 h 后的典型扫描电镜分析,显然,大多数羰基铁粒子形成了类似于核-壳型结构的高聚物包埋型复合粒子,其填实密度分别为 2.043 和 2.242 kg/L,几乎是羰基铁 4.4 kg/L 的 1/2。

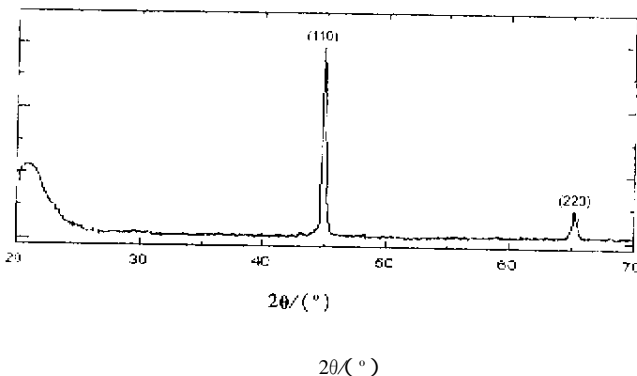


图 1 聚苯乙烯复合铁粒子的 X 射线衍射分析

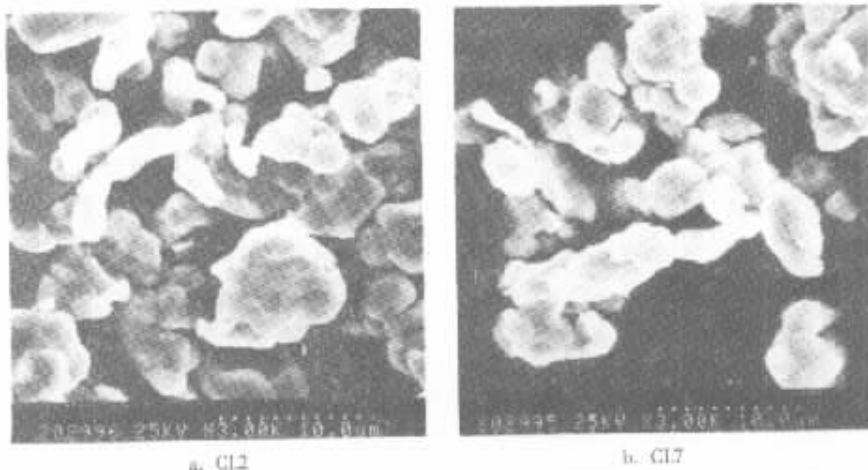


图2 高聚物包埋型复合铁粒子的典型扫描电镜分析

Fig.2 The typical SEM images of polymer - Fe capsulized composite particles

3.2 高聚物含量和球磨条件对包埋型复合铁粒子粒径和形貌的影响

通过对铁粉/高聚物不同比例的样品 CL2 - 6 球磨 8 h 后扫描电镜分析(图 2)可知,铁粉比例较小时,虽然羰基铁粉球形颗粒可被嵌在聚苯乙烯之中,但有机物却易粘连成大块。随着铁粉量的增加或高聚物比例减少,球磨更易进行,当铁粉量被增加到 65%(即样品 CL2)时,产物中仍然看不到裸露的金属铁颗粒。此时铁颗粒分别被聚苯乙烯包埋形成分散较好的复合粒子,绝大部分粒径分布在 $515 \mu\text{m}$ 之间,形貌为圆片或椭球形(图 2a)。但当铁粉量进一步增加到 70% 以上时,有机物的含量已不足以包埋其表面,部分铁颗粒实际是裸露的。对于 PMMA - 金属复合粒子体系,PMMA 量对复合粒子粒径和形貌也有类似的影响。这一结果表明,要制备形貌规则、包埋完整的复合铁粒子,高聚物的量一般应控制在 30% - 40% 之间。

实验进一步指出,球磨时间对复合铁粒子的粒径和形貌影响较大,如球磨时间不足,则聚合物之间仍互相粘连成大块,产物粒径就大,形貌也不规则,球磨时间过长,复合粒子的粒径虽逐渐减小,但也易使已形成的包埋型铁颗粒重新裸露,因此,在本工作条件下,为获得包埋完全、粒径适当的复合铁粒子,需控制球磨时间在 78 h 之间。

3.3 高聚物包埋型复合铁粒子的热稳定性

我们以 CL2 样品球磨 8 h 后为例,讨论产物粒子在空气中的热稳定性。由样品热重曲线(TG)和差热曲线(DTA)与对比样品纯羰基铁相比,Fe/PST 包埋型复合铁粒子的热分析曲线相对复杂,但基本上在 200°C 内除因可能的失水略有减重外,无重大失重和吸/放热峰出现,比较稳定。包埋样品在 315°C 和 738°C 处分别出现有机物燃烧放热和被包埋羰基铁氧化的顶峰,不过前者是纯羰基铁所没有的,而后者又相对平坦,分别对应样品减重和增重,据此可以计算出复合粒子中高聚物重达 31%,与球磨前投料比 35% 差别不大,有机物的燃烧并不加速金属的氧化,被包埋的羰基铁只是在 370°C 左右才开始氧化,这比纯羰基铁 280°C 起始氧化温度要高很多,换言之,复合粒子中高聚物的存在有助于提高金属粒子在空气中的稳定性。

3.4 高聚物包埋型金属铁复合粒子 - 有机浓悬浮体系的磁流变效应

图 3 分别为 A、B、C 三种有机浓悬浮体系的动态屈服应力随磁场变化的磁流变性能。零场下,包埋型铁粉浓悬浮溶液的粘度均比对比样品 C 要高,即聚合物的存在增加了体系的零

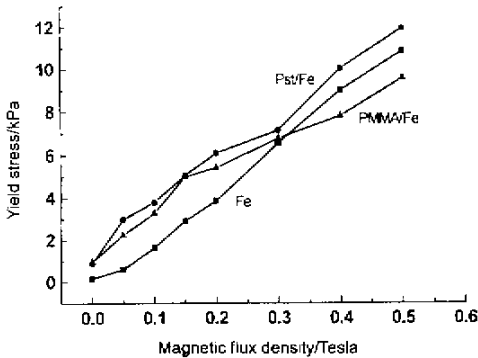


图3 不同类型复合铁粒子在磁场下的屈服应力变化

Fig.3 Yield stress depended on applied magnetic flux density of various composite iron particles

场粘度；有外加磁场时，至少在 300 mT 以内，A 或 B 的屈服应力均比纯铁粉高，如 200 mT 时，由聚苯乙烯包埋的 A 其屈服应力为 6 kPa，比对比样品高 30%，由聚甲基丙烯酸甲酯包埋的 B 相对要差一些；随着外加磁场增加至 300 mT，A、B、C 三者的屈服应力几乎相等，大于 300 mT 时，A 继续大于 C，而 B 则小于 C。我们认为上述的实验结果基本上是合理的，因为根据相应理论，当所加磁场强度 $H \ll H_{\text{sat}}$ 即接近零场时，若悬浮溶液粒子体积分数在一定范围内，磁流变液的动态屈服应力仅与 H 的平方成正比。因此，两种包埋型复合铁粒子的浓悬浮溶液在一定的磁场下，对磁场的响应与对比样品相差无几，其屈服应力略高完全是聚合物的引入造成粘度增加引起的；当磁场

强度变大时，磁流变液的动态屈服应力随颗粒体积分数 φ 增大而线性增加，应该指出，对比样品 C 的 φ 为 15.7%，同等质量的 A 和 B 悬浮溶液因为含有高聚物，铁的体积分数远小于 15.7%，所以高磁场区的屈服应力有可能小于对比样品。

3.5 包埋型铁复合粒子浓悬浮溶液的抗沉降稳定性

正如在实验部分指出的，我们采用自己建立的静态条件下定时分层测量悬浮溶液的金属铁粒子含量的方法，可测定出 A、B、C 三种悬浮溶液中粒子的抗沉降稳定性。实验指出，C 沉降最快，在 23 h 内悬浮溶液中的铁的质量分数已从起始的 27% 下降到 2%，包埋型的沉降速度慢得多，沉降 5 或 10 h 后，悬浮溶液中铁含量仍可达到 10% 或 5% 以上，其中 A 型又更好一些，同样沉降 10 h 后，相应铁含量仍可达到 8%，这可能是聚苯乙烯的极性远小于聚甲基丙烯酸甲酯，并具有与载液更容易匹配的表面结构和密度，因此分散充分，具有良好的抗沉降稳定性。

4 结论

采用简单方便的球磨法可以获得诸如由聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等高聚物包埋型微米级金属羰基铁复合粒子，当有机物重量比在 30%~40%、球磨 8 h 后，产物形貌比较规则，大体上为圆片或椭球形，具有类似的核-壳结构，粒径可控制在 $515 \mu\text{m}$ ，粒子的填充密度仅为原羰基铁的 50% 左右，并具有热稳定性；由聚苯乙烯包埋型铁复合粒子制成的有机浓悬浮溶液，无论在动态屈服应力与外加磁场的关系，还是在粒子抗沉降稳定性上，均比纯羰基铁粉有更高的磁流变性能，其实用前景值得深入研究。

参 考 文 献

- [1] (a) Cheng B, Zhu Y, Jiang W, Chen Z. *J. Nanoparticle Res.*, 1999, **1**: 491;
 (b) Cheng B, Zhu Y, Jiang W, Chen Z, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**: 1859;
 (c) Cheng Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Jiang Wanquan (江万权), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 215;
 (d) Cheng Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Jiang Wanquan (江万权), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 359

- [2] Du Hui (杜惠), Liu Zhiqiang (刘志强), Liu Fengqi (刘凤歧). *Chin. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1997 , 9 : 1565
- [3] Badescu R , Condurache D , Ivanoiu M. *J. Magnetism and Magnetic Mat.* , 1999 , 202 : 197
- [4] Tanaka M , Hayashi K. *J. Mater. Sci.* , 1990 , 25 : 987
- [5] Li Xiaohong (李孝红), Ding Xiaobing (丁小兵), Sun Zonghua (孙宗华). *J. Func. Poly.* (功能高分子学报), 1995 , 1 : 73
- [6] Nagai K , Ohishi Y , Ishiyama K , *et al.* . *J. Appl. Polym. Sci.* , 1989 , 38 : 2183
- [7] Josephson. *U. S. Patent* , 1990 , 4920061
- [8] Zhou Gangyi (周刚毅), Tang Xinlu (唐新鲁), Zhang Peiqiang (张培强). *Mach. Sci. &Tech.* (机械科学与技术), 1998 , 17 : 101

Preparation of Micron Polymer – Fe Capsulized Composites by Mechanic Milling and MR Effect of Concentrated Suspensions *

Jiang Wanquan^{ab} , Zhu Chunling^b , Chen Zuyao^{ab**} , Zhang Peiqiang^c
(*a.* Structure Research laboratory , *b.* Department of Chemistry , *c.* Department of Mechanics
and Mechanical Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Polymer – Fe capsulized composite particles with micron – size are successfully prepared by directly milling the mixture of polymer and metallic iron powder. The effects of preparation conditions is discussed in detail. In addition , the magnetorheological fluid effect of concentrated suspensions consisting of these particles , and the stability of the particles anti – sedimentation in the concentrated suspensions are simply studied.

Key words Mechanic milling , Polymer – Fe capsulized composites , Magnetorheological effect

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19772049) and mechanics behavior and design of materials laboratory.

** To whom correspondence should be addressed , Email : czy@ustc.edu.cn 50 nm 100 nm