

磁性 Fe_3O_4 -聚吡咯纳米微球的合成与表征*

邓建国^{1,2**} 贺传兰¹ 龙新平¹ 彭宇行² 李 蓓³ 陈新滋³

(¹中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

(²中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(³香港理工大学手性和应用生物及化学开放实验室 香港 九龙)

摘 要 报道了具有核壳结构的 Fe_3O_4 -聚吡咯磁性纳米微球的合成方法和表征结果.微球同时具有导电性和磁性能.在优化的实验条件下,可得到饱和磁化强度为 23.4 emu/g,矫顽力为 45.20e 的磁性微球.微球的导电性随着微球中 Fe_3O_4 含量的增加而下降.微球的磁性能则随着 Fe_3O_4 含量的增加而增大. Fe_3O_4 磁流体的粒径和磁性聚吡咯微球的粒径均在纳米量级.纳米 Fe_3O_4 粒子能够提高复合物的热性能.实验表明,磁流体和聚吡咯之间存在着一定的相互作用,正是这种相互作用使磁性聚吡咯纳米微球的热稳定性提高.

关键词 聚吡咯, Fe_3O_4 , 纳米微球, 核/壳结构, 乳液聚合

有机导电、磁性材料由于其优异的性能而在诸如电池、电显示、分子电器件、非线性光学材料、传感器、电磁屏蔽材料和微波吸收剂等众多领域具有广阔的应用前景,受到了材料科学界广泛的关注和研究^[1].具有共轭双键的导电高分子聚吡咯(PPY)具有高的导电率、在空气中稳定和易于制备的优点,正在日益受到人们的广泛关注和研究.将聚吡咯与无机填料或有机高聚物相复合形成复合材料有可能得到新的功能材料. Partch 等^[2]研究了赤铁矿/PPY、氧化铈/PPY 复合材料的合成和性能. Suri 等^[3]报道了采用同时凝胶聚合的方法合成铁氧化物/PPY 纳米复合材料的合成方法和性能,并研究了在不同的退火温度的性能.中科院化学所刘靖等^[4]研究了 Fe_3O_4 -聚吡咯复合物的合成方法与性能,这种复合物具有高的导电性和磁性能.但是,这些复合物大多采用共混的方法来合成,其结构有不确定性,因而其性能也具有不确定性^[5,6].其它也有 PPY/ SiO_2 纳米复合材料^[7]、PPY/ CeO_2 复合材料^[8]、PMMA/PPY 复合材料^[9]、PPY/聚氨酯复合材料^[10]等的报道.我们已经制备了以纳米 Fe_3O_4 微球为磁核,聚苯胺、交联聚苯胺为壳层材料,同时具有导电性和磁性能的纳米微球^[11,12].我们设计了具有核壳结构的磁性聚吡咯纳米微球,其结构示意图见图1.将磁流体

(Fe_3O_4)用聚吡咯包覆,形成具有核壳结构的纳米微球有可能合成出具有优异性能的纳米复合材料,它将同时具有导电性、磁性和纳米效应.这种材料在导电材料、吸波材料、光电显示及静电屏蔽材料等方面具有广泛应用前景.运用了 XRD、IR、UV、TGA 及电磁性能测试等手段研究了 Fe_3O_4 -PPY 纳米微球的结构和性能.初步研究了磁性微球的电、磁性能和热稳定性.期望这些研究成果为进一步研究磁性高分子材料提供新的思路.

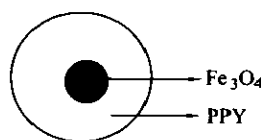


Fig. 1 The structure of Fe_3O_4 -PPY nanomicrosphere

1 实验部分

1.1 主要原材料

吡咯(AR,成都化学试剂厂),经减压蒸馏于 0~5℃下保存待用.十二烷基苯磺酸钠(AR,天津化学试剂一厂),直接使用.过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR,成都化学试剂厂),直接使用. H_2SO_4 , (AR,成都化学试剂四厂). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (AR,上海化学试剂二厂),直接使用.聚乙二醇

* 2002-07-10 收稿,2002-11-25 修稿;香港理工大学 ASD 基金和中国工程物理研究院预研基金(基金号 20020863)资助项目;

** 通讯联系人

(PEG, 上海化学试剂公司, 分子量 4000, 进口分装), 直接使用. NaOH, HCl, 乙醇、丙酮等均为分析纯. 蒸馏水为二次重蒸馏水.

1.2 纳米 Fe_3O_4 磁流体粒子的合成

将 70.0 g 聚乙二醇 ($M_w = 4000$), 3.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 140 mL 蒸馏水中, 待溶解完全后转入 250 mL 装有搅拌器, 回流冷凝管和氮气出入口的四颈瓶中. 通 N_2 置换 30 min, 缓慢滴入含 40% 的 H_2O_2 水溶液 20 mL. 升温至 50°C , 滴入 3 mol/L NaOH 溶液至 pH 值为 13, 反应 5 h. 磁分离, 透析数次后于低温 (8°C) 保存待用.

1.3 磁性聚吡咯纳米微球的合成

向装有冷凝管, 氮气出入口的 250 mL 三颈瓶中加入 90 mL 水、1.5 g 十二烷基苯磺酸钠, 搅拌使之溶解后, 加入 10 mL 磁流体水溶液 (含 0.5 g Fe_3O_4 磁流体), 搅拌混合均匀, 通氮气保护, 超声分散 30 min, 加入单体吡咯, 搅拌吸附 1 h, 缓慢滴加引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 20 mL (含 7.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 引发聚合. 在 $0^\circ\text{C} \sim 3^\circ\text{C}$ 下反应 12 h, 磁分离, 用丙酮、乙醇清洗数次, 然后用 0.1 mol/L 的 HCl 液洗涤, 以去除微粒表面吸附和未被包覆的磁流体, 磁分离, 上层液用于测试未被包覆的磁流体的量. 将磁分离后的磁性微球转入 1.5 mol/L H_2SO_4 溶液中掺杂 2 h, 磁分离, 样品在真空烘箱中于 60°C 保持 24 h. 将磁分离的上层液 (无磁响应性) 收集, 抽滤以收集、测试未形成微球壳层的 PPY 的量, 具体结果见表 1.

1.4 性能测试与表征

材料的结构由 FT-IR 红外分光光度计 (Nicolet 200SXV)、UV-3000 紫外-可见分光光度计、Philips PW1830 型粉末 X 射线衍射仪、日立透射电子显微镜测试; 材料的热性能由 PE 公司 TGA7 型热重

分析仪测试. 材料的电性能由 HDV-7C 恒压电导测试仪测试, 测试试样用模具在 20 MPa 压制而成, $S = 0.783 \text{ cm}^2$, 测试数据由 ZF-10 数据收集处理软件处理.

Table 1 The yield of PPY

No	Pyrrole (mL)	Fe_3O_4 -PPY yield (g)	Unpacked Fe_3O_4 (g)	Unpacked PPY (g)	PPY yield (%)
1	0.5	0.68	0.13	0.34	67.70
2	1.0	1.31	0.08	0.22	77.62
3	1.5	1.76	0.03	0.18	77.37
4	2.0	1.78	0.02	0.61	80.93
5	5	1.80	0.01	2.58	75.53

Fe_3O_4 : 0.5 g; Reaction time: 12 h, Reaction temperature: $0 \sim 3^\circ\text{C}$

2 结果与讨论

2.1 磁性聚吡咯纳米微球的结构表征

图 2 是 Fe_3O_4 磁流体和磁性聚吡咯微球的透射电子显微镜照片. 由图可见, 磁流体的粒径大多为 20 ~ 30 nm, 粒径分布均匀, 如图 2(a). 磁性聚吡咯微球的粒径大约为 30 ~ 40 nm, 分散也较为均匀. 为了进一步验证合成的磁性聚吡咯微球具有核壳结构, 我们将微球壳层的聚吡咯用 *N*-甲基吡咯烷酮溶解下来, 然后再用透射电镜观察回收 Fe_3O_4 磁流体的形貌, 发现其形貌与磁流体的形貌基本相同, 见图 2(c), 由此证明我们所合成的磁性聚吡咯微球为核壳结构, 壳层的厚度为 10 ~ 20 nm. 图 3 为微球的粉末 X 衍射 (XRD) 图. 由图可知, 复合微球的 XRD 衍射图中也存在 Fe_3O_4 晶体的特征衍射峰 (2θ 在 30° 、 35° 、 42° 、 62.5°), 证明复合纳米磁性微球中含有 Fe_3O_4 晶体. 按 Scherrer^[13] 公式

$$\beta = k\lambda / D \cos \theta$$

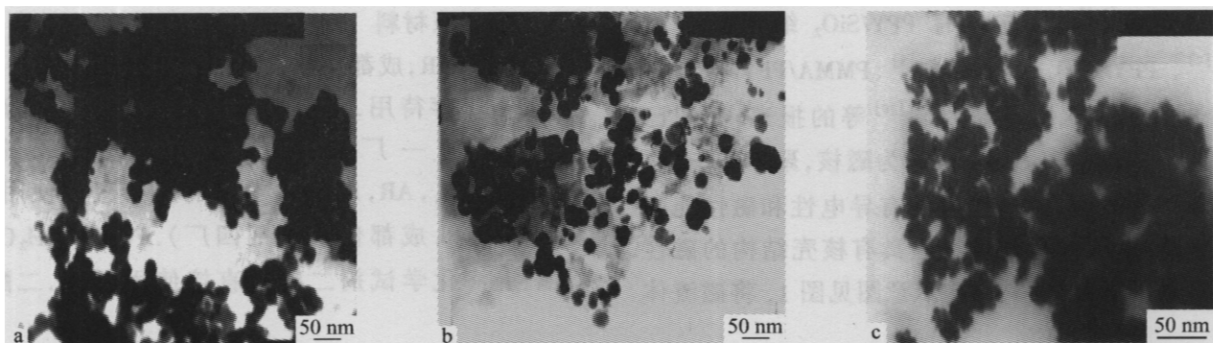


Fig. 2 The TEM photographs of Fe_3O_4 particles and Fe_3O_4 -PPY composite

a) Fe_3O_4 ; b) Fe_3O_4 -PPY; c) Fe_3O_4 core of composite

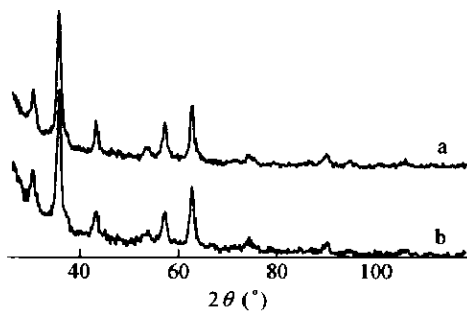


Fig. 3 XRD patters of (a) 14.28% Fe₃O₄ in Fe₃O₄-PPY composite and (b) 28.20% Fe₃O₄ in Fe₃O₄-PPY composite
Recorded on a power diffractometer (Philips PW1830) with FeKα radiation

式中 λ 为X射线波长, κ 为峰形因子, D 为晶体的平均粒径, θ 为Bragg衍射角, β 为半峰宽. κ 值取决于几个因素,如果峰形不确定,其值一般取0.89.由此可以计算出磁流体的平均粒径.取衍射峰 $2\theta = 62.51^\circ$ 来计算,磁流体的平均粒径大

约在20~24 nm,这与透射电镜下所测得的结果基本相一致.

2.2 磁性聚吡咯微球的电性能和磁性能

微球内磁流体含量对磁性聚吡咯微球的电性能和磁性能有直接的影响,其结果见表2.微球的导电性随着磁流体含量从1.5%增加到28.2%,导电性从 6.52×10^{-3} 下降到 1.94×10^{-4} S/cm.笔者认为,有两种因素影响了复合物的室温导电性.一是因为磁流体是非导电性的,其含量的增加必然引起复合物导电性的下降.第二个原因是复合物中聚吡咯掺杂程度的降低,这也是引起复合物电性能下降的主要因素.聚吡咯的掺杂程度可以用复合物中的硫原子与氮原子的摩尔比(S/N)来度量.随着微球中铁含量的增加,S/N越来越小,亦即掺杂程度逐渐下降.复合物的磁性能则随着复合物中磁流体含量的增加而增加,其矫顽力在2~45 Oe范围内,结果见表2.

Table 2 Conductivity and elemental analysis date of PPY polymer and PPY-Fe₃O₄ composite

Sample no	Conductivity (10 ⁻⁴ S/cm)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Element content(%)			S/N	Fe ₃ O ₄ content (%)
				C	S	N		
Fe ₃ O ₄	—	—	—	—	—	—	—	100
PPY	65.2	—	—	64.87	4.74	6.19	0.34	—
1	22.7	4.31	2.04	55.28	3.65	5.86	0.27	8.21
2	8.2	6.55	11.8	47.26	3.03	5.54	0.24	17.45
3	3.3	18.77	21.2	41.16	2.17	4.41	0.22	23.55
4	1.94	23.42	45.2	36.68	1.78	4.03	0.19	28.20

Sample 1~4 are PPY-Fe₃O₄ composites.

2.3 磁性聚吡咯纳米微球的热稳定性

磁性聚吡咯微球的热重分析结果表明,磁流体能够提高复合物的热稳定性,如图4所示.纯的聚吡咯热解温度是355℃,含有17.45%磁流体的热解温度为373℃,含28.20%磁流体的复合物的热解温度则为384℃.这一现象表明磁流体与聚吡咯之间可能存在某种相互作用.聚合物的紫外光谱和红外光谱同时也证明了这个结论.含有2%磁流体的紫外吸收红移10 nm,其结果见图5,这可能是Fe₃O₄与PPY的相互作用使其共轭大 π 键的能量下降,从而使其 π - π^* 跃迁红移.Fe₃O₄纳米微球与PPY的相互作用使复合物的IR吸收峰发生了红移,这可能是Fe的3d空轨道与N原子上的孤对电子形成了配位键,使共轭 π 键上的电子云向Fe原子偏移,降低了共轭键的能量,从而使吡咯环中C=C双键的吸收峰向低波数方向移动,具体结果见图6.作用机理可能如图7所示.

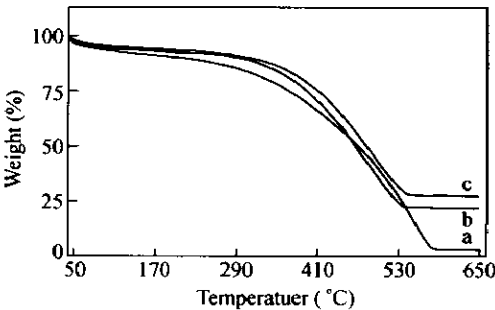


Fig. 4 The TG of PPY and Fe₃O₄-PPY nanocomposite
a) PPY; b) PPY composite with 17.45% Fe₃O₄; c) PPY composite with 28.20% Fe₃O₄

3 微球的形成机理

微球的形成机理是在超声波作用下,磁流体完全分散并呈纳米尺度分散于含有表面活性剂十

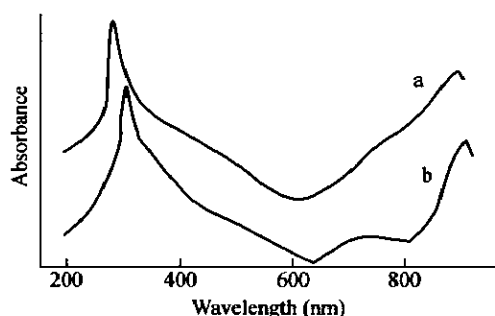


Fig. 5 The UV spectrum of PPY and Fe_3O_4 -PPY nanocomposite
a) PPY; b) Fe_3O_4 -PPY

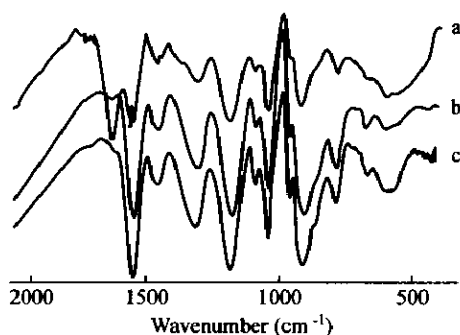


Fig. 6 The IR spectrum of PPY and Fe_3O_4 -PPY nanocomposite
a) PPY; b, c) Fe_3O_4 -PPY

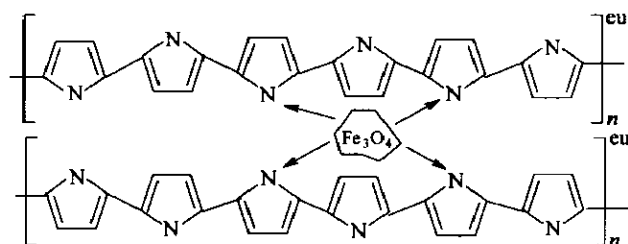


Fig. 7 The mechanism of interaction of Fe_3O_4 and PPY chain

二烷基苯磺酸钠的水溶液体系中,表面活性剂使 Fe_3O_4 粒子均一地分散于反应介质体系中. 单体吡咯首先吸附在微球的表面,在过硫酸铵的存在下聚合,生成的聚吡咯包覆于 Fe_3O_4 磁流体表面,形成了聚吡咯壳层,壳层的厚度可通过反应时间、单体浓度等来调节. 表面活性剂吸附在复合粒子表面,具有稳定作用. 其作用过程可见图 8.

综上所述,通过沉淀氧化法合成了粒径为 20 ~ 30 nm 的 Fe_3O_4 磁流体,微球的粒径分布均匀. 采用乳液聚合的方法合成了同时具有导电性和磁性能的 Fe_3O_4 -聚吡咯纳米微球,粒径为 30 ~ 40 nm,粒径分布较为均匀,且具有核壳式结构,聚吡咯为壳层材料,厚度约为 10 ~ 20 nm.

微球同时具有导电性和磁性能. 在优化的实验条件下,可得到饱和磁化强度为 23.4 emu/g,矫顽力为 45.20 Oe 的磁性微球. 微球的导电性随着

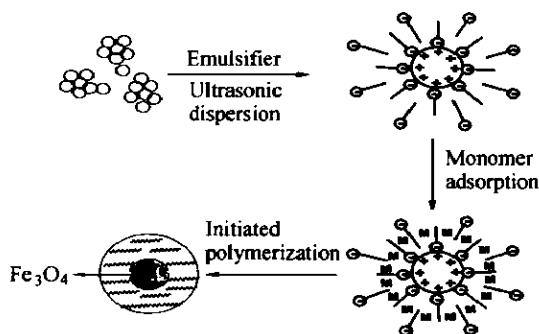


Fig. 8 The formation mechanism of Fe_3O_4 -PPY nanoparticles with core-shell

微球中 Fe_3O_4 磁流体含量的增加而下降,微球的磁性能则随着 Fe_3O_4 含量的增加而增大.

磁流体和聚吡咯之间可能存在着一定的相互作用. 其作用机理是 Fe 与基体 PPY 中的 N 原子有配位键的生成,从而增加了复合物的热稳定性.

REFERENCES

- 1 Kawaguchi H. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1171 ~ 1210
- 2 Partch R, Gangolli S G, Matijevic E. J of Colloid and Interface Sci, 1991, 44: 28 ~ 35
- 3 Suri K, Annapoorani S, Tandon R P. Synthetic Metals, 2002, 126: 137 ~ 142
- 4 Liu J, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2734 ~ 2739

- 5 Wan M X, Li J C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2799 ~ 2805
- 6 Wan M X, Fan J H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2749 ~ 2755
- 7 Ren Li(任丽), Wang Lixin(王立新), Zhang Fuqiang(张福强), Zhao Jinling(赵金玲). Journal of Hebei University of Technology(河北工业大学学报), 2000, 29(6): 101 ~ 104
- 8 Galembeck A, Aalves O L. Synthetic Metals, 1999, 102: 1238 ~ 1239
- 9 Yin W A, Li J, Gu T R. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 13 ~ 20
- 10 Robila G, Ivanoiu M, Buruiana T. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 591 ~ 596
- 11 Deng J G, Ding X B, Peng Y X, Wang J H, Long X P, Chan A. Polymer, 2002, 8: 2179
- 12 Deng Jianguo(邓建国), Peng Yuxing(彭宇行), Wang Jianhua(王建华). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2002, 2: 137 ~ 142
- 13 Klong H P, Alexander L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials. New York: Wiley, 1954. 82 ~ 104

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC Fe_3O_4 - POLYPYRROLE NANOPARTICLES

DENG Jianguo^{1,2}, HE Chuanlan¹, LONG Xinping¹, PENG Yuxing², LI Pei³, CHAN Albert S.C.³

(¹ The Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900)

(² Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Academic Institute of China, Chengdu 610041)

(³ Open Laboratory of Chirotechnology and Departments of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

Abstract A novel approach to synthesize core-shell nanoparticles with Fe_3O_4 as the magnetic core and PPY as the conducting shell was investigated. The Fe_3O_4 nanoparticles primarily prepared by precipitation-oxidation method, and the Fe_3O_4 -PPY nanoparticles with core-shell structure was synthesized via an *in-situ* polymerization of pyrrole monomer in an aqueous solution containing well-dispersed Fe_3O_4 nanoparticles and surfactant NaBS. The particles are almost spherical with diameters ranging from 20 ~ 30 nm. These particles are polydisperse and some of them agglomerated due to magneto-dipole interactions between particles. 70% to 80% of the Fe_3O_4 -PPY particles are ranged from 30 ~ 40 nm in diameter. The core-shell structure of nanoparticles was evidenced by TEM observations. The Fe_3O_4 content was found to affect significantly both the conductivity and the magnetization of the resulting PPY composites. When 9% Fe_3O_4 was incorporated into PPY, the conductivity of PPY composite was greatly reduced from 6.52×10^{-3} to 1.94×10^{-4} S/cm. Further increasing of Fe_3O_4 content from 8.2% to 28.2 wt%, resulted in slight reduction of the conductivity at room temperature. The decrease in conductivity of Fe_3O_4 -PPY composites with increasing Fe_3O_4 content was due to a decrease in the doping degree, assigned as S/N ratio. The S/N ratios decrease from 0.34 to 0.19 with increasing Fe_3O_4 content from 0 to 28.2%. The magnetic properties of the Fe_3O_4 -PPY nanocomposites depend on the Fe_3O_4 content too. Increasing Fe_3O_4 content from 0 to 28.2% considerably increased both the saturated magnetization (M_s) and the coercive force (H_c) from 0 to 23.42 emu/g and 0 to 45.2 Oe, respectively. Since PPY powder is not magnetic, the ferromagnetic properties of the composites are attributed to the magnetic Fe_3O_4 nanoparticles. The magnetic Fe_3O_4 nanoparticles can improve the thermal stability of Fe_3O_4 -polypyrrole nanocomposites due to interaction between Fe_3O_4 particles and PPY chains.

Key words Polypyrrole, Fe_3O_4 , Nanoparticle, Core/shell structure, Emulsion polymerization