

细乳液聚合法制备磁性复合微球及其表征^{*}

谢 钢¹ 张和鹏² 张秋禹^{2**} 李铁虎¹

(¹ 材料科学与工程系 ² 化学工程系 西北工业大学 西安 710072)

摘 要 在制备超细 Fe_3O_4 磁性粒子的基础上,以3种低分子量聚合物 Disperbyk-106、Disperbyk-108 和 Disperbyk-111 为 Fe_3O_4 微粒在单体相中的分散稳定剂,采用细乳液聚合法制备了平均粒径为 340 nm 的 PS/ Fe_3O_4 磁性复合微球.详细研究了分散剂种类对细乳液聚合制备磁性复合微球的影响,并采用 XRD、TGA 和 TEM 等手段对磁性复合微球的形态、结构及磁响应性等进行了表征.实验结果证明分散剂的选择对磁性复合微球的成功制备起着至关重要的作用,兼具酸性和碱性功能基的分散剂 Disperbyk-106 具有更好的分散和稳定效果. TEM 结果表明,所制备的复合微球具有一些缺陷,而缺陷处往往是 Fe_3O_4 磁性粒子聚集的地方.

关键词 细乳液聚合, 磁性复合微球, 分散剂

近年来,有机-无机复合胶乳微球,尤其是以有机聚合物为包覆层的微球成为新的研究热点^[1-4].由于有机-无机复合微球综合了有机物和无机物的特点,在光、电、声、磁等方面显示出独特的性质,因此在化学工业、信息材料、医学及生物工程等方面备受国内外学者的关注.常规乳液聚合法和分散聚合法是目前制备复合微球所普遍采用的方法.但由于亲水性无机粒子和憎水性单体的极性差异,用常规的乳液聚合法制备复合微球时,无机粒子通常粘接在聚合物微球的表面,难以产生有效的包覆.

细乳液聚合是一种新颖的聚合方法,它在共乳化剂存在的条件下,以稳定的单体液滴为反应场所进行聚合,其单体液滴的直径约为 50 ~ 500 nm.由于在聚合反应前后单体液滴和聚合物乳胶粒的粒径能够产生 1:1 的复制关系,即维持粒径大小不变^[5],因此,如果能使无机粒子稳定地悬浮分散于单体液滴中,便可能制备出具有较好包覆效果的有机-无机复合微球.例如, Erdem 等以 OLOA370 为稳定剂,采用细乳液聚合法制备了聚苯乙烯包覆 TiO_2 的复合胶乳微球^[6-8]. Bechthold 等采用细乳液聚合法成功地将 CaCO_3 包覆进聚苯乙烯微球中^[9].

Fe_3O_4 等磁性无机粒子在化学工业、医学等领域的磁分离及磁导向作用已广为人知,其表面化学物理性质对其应用具有决定性的影响,而采

用聚合物对无机粒子进行包覆是改善和控制的这些微球表面性质的有效途径.本文就是在这种背景下,尝试将细乳液聚合法用于对磁性无机粒子的包覆,着重研究了分散剂 Disperbyk 对细乳液聚合制备磁性复合微球的影响,并对最终复合微球的形态和磁性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸钾(KPS)均为分析纯试剂,液体石蜡,化学纯,均未经处理,直接使用.分散剂 Disperbyk-106、Disperbyk-108 和 Disperbyk-111,德国 BYK Chemie 公司,直接使用.苯乙烯(St),分析纯,用 10% 的 NaOH 水溶液经 3 次碱洗-水洗循环后,于冰箱中低温储存,备用.

1.2 磁流体的合成

按 2:3 的摩尔比称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶于 300 mL 水,并加入到 1000 mL 三口烧瓶中,然后加入 3 mol/L 的 NaOH 水溶液,并调 pH 值至 13 左右.于室温快速搅拌 30 min 后,升温至 80℃保温熟化 30 min.冷却至室温后,在磁场作用下用蒸馏水反复洗涤至中性,并调节固含量为 10%,密封储存,备用.

1.3 磁性复合微球的制备

称取一定量 St、分散剂和液体石蜡,配成油

^{*} 2002-10-09 收稿,2002-12-28 修稿;航空基金(基金号 99G53074)和西北工业大学博士创新基金资助项目; ** 通讯联系人

相,一定量 SDS 溶于蒸馏水构成水相.然后称取 4 g 磁流体,在磁场作用下去水后,与油相混合,用 KQ-250 超声波清洗器超声 300 s 得均一黑色悬浮液.然后将悬浮液加入水相,预乳化 30 min 后再超声细乳化 300 s 得到细乳液.将细乳液加入三口瓶中,升温至 70℃时加入 0.04 g KPS(溶于 10 mL 水),并维持该温度反应 6 h 得到咖啡色的乳液.

1.4 磁性无机粒子及磁性复合微球的表征

经真空冷冻干燥和 40℃真空干燥后,得黑色磁性无机微粒和黄褐色磁性复合微球.磁性无机粒子和复合微球用日本理学 D/Max-3C 型 X-射线衍射仪进行 XRD 分析,Cu 靶 K α 辐射,衍射束石墨晶体单色器,管压 40 kV,管流 40 mA.并根据半高宽化法,用 Scherrer 公式计算磁性无机粒子粒径大小.Scherrer 公式如下所示

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

其中, D 为平均晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长 (0.15406 nm), β 为经校正后 X 射线衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, K 取值为 0.9.

TGA 曲线用美国热分析仪器公司 TA2100 热分析系统测定,升温速率 20 K/min, N₂ 气氛.

磁性无机微粒和复合磁性微球形态分别用 JEM 100CX, JEOL 和 Hitachi H-600 型透射电镜测定,加速电压 75 kV.粒径大小通过选取 100 个微球,计算其数均粒径.

称取 0.05 g 磁性复合微球,超声分散于 50 mL 蒸馏水中,配置成 0.1% 的悬浮体系.在 1 cm $\times$ 1 cm 比色皿下方放置一小块磁场强度为 260 mT 的永磁铁,在 660 nm 波长处用 UV751-GD 分光光度计测定复合微球的吸光度随时间的变化曲线.

2 结果与讨论

2.1 分散剂的选择及影响

由于 Fe₃O₄ 粒子具有强烈的亲水性,而 St 为亲油性单体,两者的极性差别很大,因此若想用细乳液的方法得到具有较好包覆效果的复合微球,必须对 Fe₃O₄ 粒子进行改性处理.我们分别尝试采用表面活性剂 SDS, 硅烷偶联剂 KH-550 和分散剂 Disperbyk-111 对 Fe₃O₄ 粒子进行表面处理,用细乳液法制备磁性复合微球.实验结果见表 1.

从表 1 可以看出,使用表面活性剂 SDS 或硅烷偶联剂 KH-550 处理,都不足以使无机 Fe₃O₄ 粒子稳定地分散于单体中,将这两种方法处理过的

磁性粒子用于细乳液聚合,升温至 70℃后,都在 15 min 内快速发生凝聚.而用分散剂 Disperbyk-111 处理 Fe₃O₄ 粒子可以得到较好的结果,不发生任何凝聚现象.

Table 1 Effect of different Fe₃O₄ particles surface modifiers on the miniemulsion polymerization

Surface modifier	Amount(g)	Coagulating time(min)
SDS	0.1	8
	0.15	8
	0.2	10
KH-550	-	15
Disperbyk-111	0.2	-
	0.4	-
	0.5	-

我们认为 3 种处理方法产生的不同效果与处理剂的结构及作用机理有关.表面活性剂是一类两亲性化合物,当它在油相中与铁氧化物作用时,亲水端吸附在铁氧化物的表面,亲油性烷基链伸展在油相中,可以达到改善 Fe₃O₄ 粒子亲油性的目的.但是由于 SDS 的亲水基团和铁氧化物形成的物理吸附较弱,容易解吸.同时其烷基链长度较短,仅有 12 个碳原子,因此还不能够在颗粒之间提供足够的空间屏障作用,致使氧化物颗粒不能稳定分散在单体液滴中,从而无法实现有效包覆.同样, KH-550(氨丙基三乙氧基硅烷)虽然也能够对磁性无机粒子进行良好的亲油性处理,但在油相中的溶剂化链长也很短,因此也不足以提供在油相中的分散稳定性.

分散剂 Disperbyk-111 是一种低分子量的部分酯化磷酸酯化合物,含有酸性的 P—OH 键,同时,它还具有较长的溶剂化长链.因此,这种结构特点决定了其不但可以同铁氧化物表面羟基产生较强的作用,不易解吸,同时又能够提供较大的空间屏障作用,因而其可以使 Fe₃O₄ 粒子较稳定地分散在油相液滴中,从而实现较好的包覆效果.

为了进一步考察分散剂的作用效果,我们又选择了另外两种分散剂 Disperbyk-106 和 Disperbyk-108,分别考察了对细乳液体系包覆效果的影响,结果如表 2 所示.其中, Disperbyk-108 是一种端胺基的低分子量聚酯,而 Disperbyk-106 是部分酯化的磷酸酯与多胺所形成的盐,它同时具有酸性的 P—OH 和碱性的胺基.

由表 2 可见,对于 3 种分散剂,无论分散剂的官能团是酸性的还是碱性的,均使包覆效果明显

改善.我们认为,向体系中加入分散剂,确实可以有效改善 Fe_3O_4 磁性粒子和单体的界面性质,使 Fe_3O_4 粒子能够悬浮分散于单液滴中.

Table 2 Effect of different dispersants on the miniemulsion polymerization

Dispersant	Acid value (mgKOH/g)	Amine value (mgKOH/g)	Color of final latex	Magnetite content (%)
No dispersant	-	-	White	-
Disperbyk-106	132	74	Coffee	8
Disperbyk-108	0	71	Pale yellow	4
Disperbyk-111	129	0	Yellow	5

对于这 3 种不同的分散剂,其作用效果也不同.其中,Disperbyk-106 的效果最好,得到均一咖啡色的乳液,磁含量为 8%.而以 Disperbyk-108 和 Disperbyk-111 为分散剂的体系,在聚合过程中均有少量磁性聚合物凝胶产生,使最终磁性复合微球的磁含量降低.我们认为,因为 Fe_3O_4 表面的羟基具有双亲性,因此同时带有酸性和碱性基团的 Disperbyk-106 与其具有更强的作用,就更有利于 Fe_3O_4 无机粒子在油相中的分散稳定.这与张雪莉等所得的实验结果相类似^[10].至于 Disperbyk-111 的分散稳定效果优于 Disperbyk-108,我们认为 P—OH 与 Fe_3O_4 粒子表面羟基的作用强于胺基与羟基的作用,同时其具有较多的极性官能团所致.

以上研究表明,分散剂对提高 Fe_3O_4 磁性粒子在单液滴中的分散稳定性起着至关重要的作用,分散剂的分散作用与其所带极性官能团的性质及数量密切相关.

2.2 磁性复合微球的性质

2.2.1 磁性无机微粒晶体结构 首先对所制备的磁性无机微粒的晶体结构进行了分析,其 XRD 分析如表 3 和图 1 所示.将所制备的磁性无机粒子与标准 Fe_3O_4 的谱图相比较,虽然相对强度略有差异,但晶面间距 d 能够很好的吻合,这说明合成的确实是 Fe_3O_4 粒子.同时根据 Scherrer 公式计算出其平均粒径为 13 nm.

从表 3 和图 1 还可发现,虽然在复合微球的制备过程中经过强烈的超声处理,并且未经 N_2 保护,但 Fe_3O_4 无机粒子的晶体结构几乎未发生什么改变.在 19.44° 附近较大的突起是典型的非晶有机物的特征.

Table 3 Comparison of XRD measurements of iron oxide particles and composite microspheres to standard Fe_3O_4

Iron oxide		Composite microspheres		Standard Fe_3O_4	
d (nm)	Intensity	d (nm)		d (nm)	Intensity
0.2972	32	0.2974		0.2969	293
0.2531	99	0.2539		0.2532	999
0.2103	26	0.2109		0.2099	202
0.1612	34	0.1611		0.1616	277
0.1484	50	0.1482		0.1484	367

* PDF No 880315, wavelength = 1.5406 nm

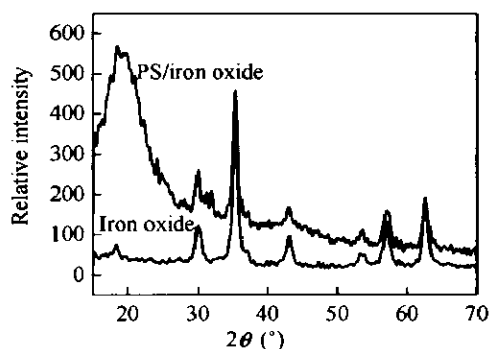


Fig. 1 XRD pattern of iron oxide particles and PS/iron oxide composite microspheres

2.2.2 磁性复合微球的结构与形态 磁性无机粒子和磁性复合微球的 TEM 照片示于图 2. 包覆前的磁性 Fe_3O_4 粒子呈较规则的球形,平均粒径十几个纳米,与 XRD 得到的粒径大小相吻合,如图 2(a) 所示.包覆后复合磁性微球的粒径显著增大,其平均粒径为 340 nm,如图 2(b) 和 (c) 所示.此外从照片可以看出,磁性 Fe_3O_4 颗粒在聚合物微球中是随机分布的,且在每个球体内的含量不一致.再仔细分析图中的微球可见,当磁性无机粒子均匀分散在微球中时,球体是完整的,而在有大量磁粒聚集区,微球的形状并不完整,存在一些明显的缺陷.我们认为这与磁性颗粒的团聚及破裂作用有关.虽然分散剂的加入改善了磁性颗粒在油相中的分散效果,宏观上得到了较为均匀的分散体系,但由于磁性颗粒具有较大的团聚作用,在油相中其仍然是以靠分散剂稳定的微小团聚体的形式存在,而不是以单个纳米磁粒的形式存在.而这种团聚体在聚合过程中容易发生破裂,因而导致了最终复合微球缺陷的产生以及部分磁性凝胶的产生.同时,正是由于磁性颗粒的团聚,限制了在细乳化过程中含有磁性粒子的单液滴粒径的进一步减小,从而阻碍形成更小粒径的复合微球.目前正在探索更适合的工艺制备具有理想结构的复合磁性微球.

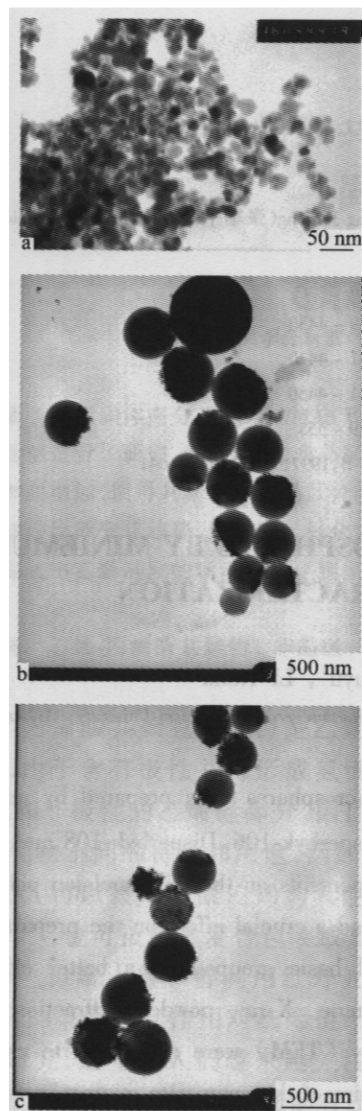


Fig. 2 TEM micrographs of magnetite particles (a) and PS/magnetite composite microspheres (b, c)

2.2.3 磁性复合微球的 TGA 分析 Fe_3O_4 无机粒子和 PS/ Fe_3O_4 磁性复合微球的 TGA 曲线如图 3 所示. 图中 Fe_3O_4 的质量在整个温度范围内几乎没发生什么变化. 而复合微球约在 200°C 即有有机物开始发生分解, 在约 500°C 后, 质量保持恒定, 此时体系中有有机物已完全分解, 剩余 Fe_3O_4 在体系中稳定存在. 从失重数据我们可以计算出磁性复合微球中的 Fe_3O_4 含量约为 8%.

2.2.4 磁性复合微球的磁性能 磁响应性是衡量磁性复合微球性能的重要指标之一. 在磁场

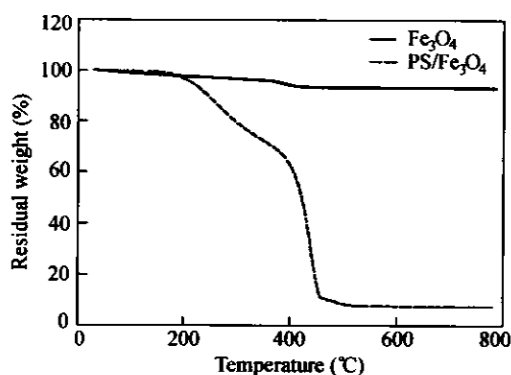


Fig. 3 TGA curves of magnetite particles and magnetic composite microspheres

作用下, 采用分光光度法对复合微球的磁响应性进行了测量, 如图 4 所示. 在 260 mT 的磁场作用下, 100 min 内即可达到良好的分离效果, 但是不加任何磁场时, 复合微球稳定地悬浮于体系中, 2 h 内吸光度没发生任何变化. 这说明所制备的磁性复合微球具有良好的磁响应性和悬浮稳定性.

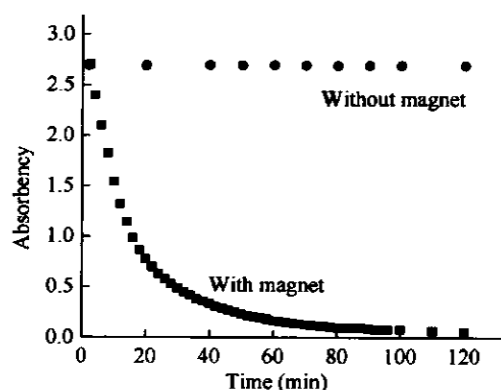


Fig. 4 Magnetic response of magnetic PS/magnetite composite microspheres with or without magnet (conditions: 0.1% magnetic composite microspheres, magnet 260 mT)

综上所述, 本文采用 3 种低分子量聚合物 Disperbyk-106、Disperbyk-108 和 Disperbyk-111 为 Fe_3O_4 微粒在单体相中的分散稳定剂, 利用细乳液聚合制备了 PS/ Fe_3O_4 磁性复合微球. 其中, 同时带有酸性和碱性功能基的分散剂 Disperbyk-106 具有更好的分散稳定效果. 复合微球中 Fe_3O_4 粒子聚集的地方往往产生缺陷.

REFERENCES

- 1 Caruso F. *Adv Mater*, 2001, 13(1): 11 ~ 22
- 2 Bourgeat-Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197: 293 ~ 308
- 3 Bourgeat-Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 210: 281 ~ 289
- 4 Xie Gang(谢钢), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Zhengping(罗正平), Wu Min(吴旻), Zhang Junping(张军平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 314 ~ 315
- 5 Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, Antonietti M. *Macromolecules*, 1999, 32: 5222 ~ 5228
- 6 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 4419 ~ 4430
- 7 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 4431 ~ 4440
- 8 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 4441 ~ 4450
- 9 Bechthold N, Tiarks F, Willert M, Landfester K, Antonietti M. *Macromol Symp*, 2000, 151: 549 ~ 555
- 10 Zhang Xueli(张雪莉), Wang Zhengdong(王正东), Hu Liming(胡黎明). *Chem J Chinese U*, 1997, 18(4): 637 ~ 641

PREPARATION OF MAGNETIC COMPOSITE MICROSPHERES BY MINIEMULSION POLYMERIZATION AND THEIR CHARACTERIZATION

XIE Gang¹, ZHANG Hepeng², ZHANG Qiuyu², LI Tiehu¹

(¹ Department of Material Science and Engineering ² Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Submicron polystyrene/magnetite (PS/Fe₃O₄) composite microspheres were prepared by miniemulsion polymerization by using three kinds of low molecular weight polymer, Disperbyk-106, Disperbyk-108 and Disperbyk-111, as dispersant for magnetite particles and styrene. The effects of dispersants on the miniemulsion polymerization were discussed in detail, which showed that the addition of dispersant had a crucial effect on the preparation of the composite microspheres. Disperbyk-106, which contains both acid and basic groups, has a better effect on the improvement of the interface between magnetite particles and styrene. X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM) were conducted to character the magnetite particles and PS/Fe₃O₄ composite microspheres. The average size of the composite microspheres is 340 nm and the magnetite content of the composite microspheres is around 8%. The XRD patterns showed that the magnetite particles preserve their crystal structure during the miniemulsion polymerization. The TEM observation revealed that magnetite particles distributed unevenly in the composite microspheres and there were some defects on the microspheres where magnetite particles agglomerated.

Key words Miniemulsion polymerization, Magnetic composite microspheres, Dispersant