

Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA) 核-壳纳米磁性复合粒子的 合成与表征*

周春华^{1,2**} 刘 威¹ 张书香¹ 李 辉¹ 褚国红¹

(¹ 济南大学化学化工学院 济南 250022)

(² 山东大学材料液态结构与遗传性教育部重点实验室 济南 250061)

摘 要 以表面包敷有反应型的表面活性剂 NaUA(十一烯酸钠)的 Fe₃O₄ 磁性胶体粒子为种子,运用无皂乳液聚合方法原位制备出 Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA) 核-壳纳米磁性复合粒子。Fe₃O₄ 磁性胶体粒子的粒径为 10 nm 左右。IR 和 TG 结果分析表明,苯乙烯、丙烯酸酯和 NaUA 在 Fe₃O₄ 粒子的表面发生了聚合反应,形成 P(NaUA-St-BA);TEM 和激光粒度分析仪测试结果显示,Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA)复合粒子具有核-壳结构而且粒子分布均匀、平均粒径 60 nm;TG 测试的结果表明,NaUA 在 Fe₃O₄ 粒子的包覆率为 13.83%,P(NaUA-St-BA)共聚物的包覆率 71.85%;振动样品磁强仪(VSM)测试的磁滞回线则表明由无皂乳液聚合得到的 Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA)复合粒子具有超顺磁性,可避免磁性微球在磁场中的团聚。另外,合成的磁性胶乳可稳定存放数月。

关键词 磁性 Fe₃O₄ 胶体粒子,无皂乳液聚合,核-壳结构,NaUA

磁性高分子微球兼具高分子的众多特性和磁性物质的磁响应性,因此它可被用做酶、细胞、药物等的载体广泛应用到生物医学、细胞学和生物工程等领域^[1-5]。此外,它也可作为有机-无机复合填料,应用于磁性塑料、磁性橡胶及磁性涂料等领域^[6,7]。目前制备磁性复合微球的聚合方法有反相乳液聚合、分散聚合、种子无皂乳液聚合、二步溶胀法等^[8-14]。但这些聚合方法制备的磁性微球中磁性物含量不高且粒径 > 200 nm,为此人们一直热衷于解决此问题^[15]。分析其原因是所使用的表面分散剂仅仅起到保护无机粒子在体系中不团聚而没有参与反应使聚合反应大部分发生在磁性粒子的表面,为了使聚合反应集中于无机粒子的表面且在反应过程中不再添加任何表面分散剂,保持产品的纯净,在本实验中首先以 NaUA 作为反应型表面分散剂制备出了粒径 10 nm 左右的 Fe₃O₄ 磁性胶体粒子,随后在聚合体系中加入单体苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA)和引发剂 K₂S₂O₈ 与包敷在 Fe₃O₄ 粒子表面的 NaUA 原位进行无皂乳液共聚反应,经原位聚合后 Fe₃O₄ 粒子表面紧密结合一层共聚物有机层,这样在没有加入任何表面剂的情况下得到了磁性复合乳液体系。

以本方法合成的含有 Fe₃O₄/P(St-BA-NaUA) 磁性复合粒子的乳液可直接作为磁性涂料应用,易于工业化生产。而且由乳液分离的得到的 Fe₃O₄/P(St-BA-NaUA) 纳米磁性复合粒子,一方面作为磁性载体应用于生物工程中;另一方面可作为纳米无机-有机复合功能填料应用于磁性塑料、磁性橡胶中,解决纳米磁性填料在聚合物中分散困难的问题。本文对无皂乳液聚合得到的 Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA)核-壳纳米磁性复合粒子进行了表征研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

单体 St 和 BA 均系分析纯并经减压蒸馏除掉阻聚剂;过硫酸钾 K₂S₂O₈(KPS)是化学纯;表面包敷有 NaUA 的 Fe₃O₄ 磁性胶体粒子(粒径 10 nm 左右)预先自制;二次蒸馏水;1 mol/L 的 HCl。NaUA 的制备,十一烯酸和 NaOH 溶于乙醇后,所得的固体物经抽滤和干燥得到 NaUA 干粉,以备用。

1.2 无皂乳液聚合

1.2.1 P(NaUA-St-BA)共聚物的无皂乳液聚合

在装有搅拌器、冷凝管、温度计及滴液漏斗的

* 2004-06-28 收稿,2004-08-19 修稿;国家自然科学基金(项目号 50173010)和济南大学科技基金(项目号 0411)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: jdzch@yahoo.com.cn

四口瓶中加入适量的 St、BA ($\text{St}:\text{BA} = 3.5:1$) 以及 2% NaUA 和去离子水, 开动搅拌器, 待温度升高至 60°C 后, 滴加规定量的浓度 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ KPS 溶液, 控制反应温度 $75 \sim 80^\circ\text{C}$, 在 N_2 气氛下聚合 6 h 停止反应, 即得 $\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 乳液。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ (b) 磁性复合粒子的制备 在备有温度计、搅拌器、球形冷凝管和 N_2 保护的四颈瓶中进行的。水相是由 20 g/L Fe_3O_4 磁性胶体粒子和去离子水组成并进行超声分散。随后在水相中加入同 (1) 中等量的 St 和 BA 单体并超声分散 5 min。将均匀体系倒入到四颈瓶中。待温度升高至 60°C 后, 滴加规定量的浓度 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ KPS 引发剂。在聚合的过程中, 反应混合物充分搅拌, 反应温度控制在 $75 \sim 80^\circ\text{C}$, 在 N_2 气氛下反应 6 h。将上述乳液用磁体反复分离, 用二次蒸馏水反复洗涤, 然后用 1.0 mol/L HCl 透析处理 48 h, 除去未被包敷的 Fe_3O_4 , 最后用二次蒸馏水洗涤为中性。在真空下干燥得到淡黄色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合粒子的干样品。

1.3 结构表征和性能测试

复合粒子的结构采用 Bio-Rad FTS165 型红外光谱仪; Beckman Coulter (USA) LS 13320 测试粒子的平均粒径及其分布; 粒子形貌分析则采用 Hitachi H-1000 透射电镜 (TEM); Diamond DSC JEM-2010 (USA) 对样品进行热分析; 磁性复合粒子的磁性能由振动样品磁强计测的磁化曲线来表征。

2 结果与讨论

2.1 复合粒子的 IR 分析

图 1 表示纯 Fe_3O_4 粒子、表面包覆 NaUA 的 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合粒子的红外光谱图。从图 1 可看出, 在 587 cm^{-1} 处是 Fe_3O_4 的特征峰。在图 1(b) 中 $995 \sim 915 \text{ cm}^{-1}$ 和 1526 cm^{-1} 、 1632.1 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表着 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and COO^- , 另外, 从图 2 的 TEM 照片可以看出, 未用表面分散剂制得的 Fe_3O_4 粒子尺寸较大分布不均匀, 而且有针状物生成 (见图 2a), 说明在制备过程中有部分 Fe_3O_4 被氧化, 而用表面分散剂 NaUA 制得的 Fe_3O_4 粒子分散均匀, 粒径 10 nm 左右 (见图 2b), 这些试验结果表明 NaUA 已包覆在 Fe_3O_4 粒子的表面。比较图 1(b) 和 (c) 发现, 在 (c) 中共聚反应后在 995 cm^{-1} 处

$-\text{CH}=\text{CH}_2$ 伸缩峰消失。在 1632 cm^{-1} 、 1562 cm^{-1} 处 COO^- 伸缩峰和在 2924.7 cm^{-1} 、 285.3 cm^{-1} 处 CH_2 伸缩峰仍然存在。C=O 伸缩峰在 1726.7 cm^{-1} 出现。758.2 cm^{-1} 、700.3 cm^{-1} 为单取代苯环的吸收峰。 CH 、 CH_3 的伸缩峰则在 1491.1 cm^{-1} 、 1450.8 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处出现。上述结果证明单体 St 和 BA 与 Fe_3O_4 纳米粒子表面的 NaUA 发生了共聚反应。即共聚物有机层包覆在 Fe_3O_4 粒子的表面。通过无皂乳液聚合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-BA-NaUA})$ 核-壳结构形成。

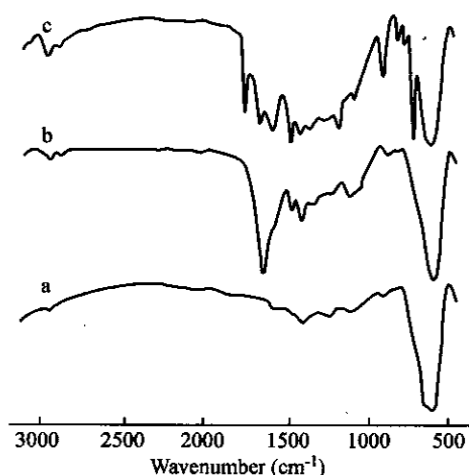


Fig. 1 IR spectra of (a) pure Fe_3O_4 particles, (b) Fe_3O_4 nanoparticles coated with NaUA and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{copolymer}$ composites

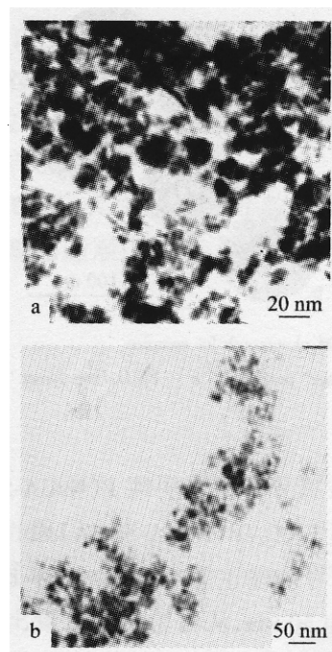


Fig. 2 The TEM photographs of pure Fe_3O_4 particles (a) and Fe_3O_4 particles coated with NaUA (b)

2.2 复合粒子的形态和粒径分布

图 3 表示是在相同反应条件下聚合得到的纯 P(NaUA-St-BA) 共聚物 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ (b) 磁性复合粒子形貌的 TEM 照片. 从图中可以看到, 粒子的形状呈球形, 表面光滑. 在图 3(b) 中清楚显示, 复合微球内层深色部分为无机四氧化三铁, 外层浅色部分为共聚物 P(NaUA-St-BA) 壳层, 而 (a) 图中则不存在这种核-壳结构. 这说明在聚合体系中单体 St 和 BA 和引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与包敷在 Fe_3O_4 粒子表面的 NaUA 原位进行了无皂乳液共聚反应, 使 Fe_3O_4 纳米粒子表面紧密结合一层共聚物有机层, 形成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 核-壳结构, 壳层的厚度为 20 ~ 25 nm. 正是核-壳结构的形成使 Fe_3O_4 纳米粒子在乳液体系中不容易团聚沉降下来. 在实验中发现若将 Fe_3O_4 磁流体直接加入到上述聚合物乳液中, 黑色的 Fe_3O_4 很快就从乳液中沉降下来.

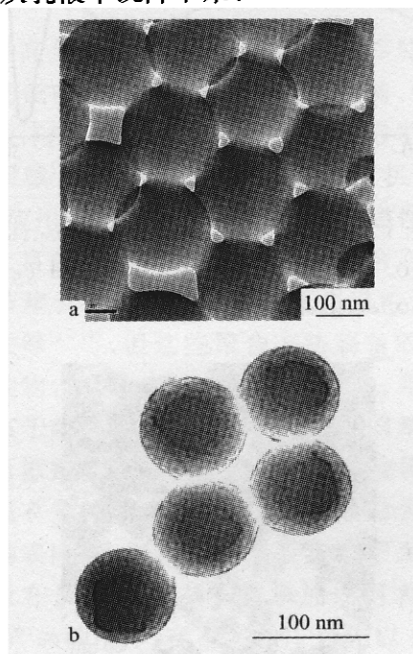


Fig. 3 TEM photograph for samples

a) Copolymer particles; b) Fe_3O_4 /copolymer composite particles

图 4 柱状分布图表明纯 P(NaUA-St-BA) 共聚物胶乳粒和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合粒子其粒径分布均呈现正态分布, 二者平均粒径分别为 210 nm 和 60 nm. 从实验结果可看出, 两种体系经无皂乳液聚合形成的粒子的粒径分布均匀, 磁性复合粒子的粒径远小于纯共聚物粒子的粒径. 原因是磁流体 Fe_3O_4 粒子表面包敷有可反应的

NaUA, 聚合反应发生在粒子的表面, Fe_3O_4 粒子粒径很小, 形成的聚合物胶乳粒子很多, 因而最终磁性复合粒子的粒径很小, 可达 60 nm.

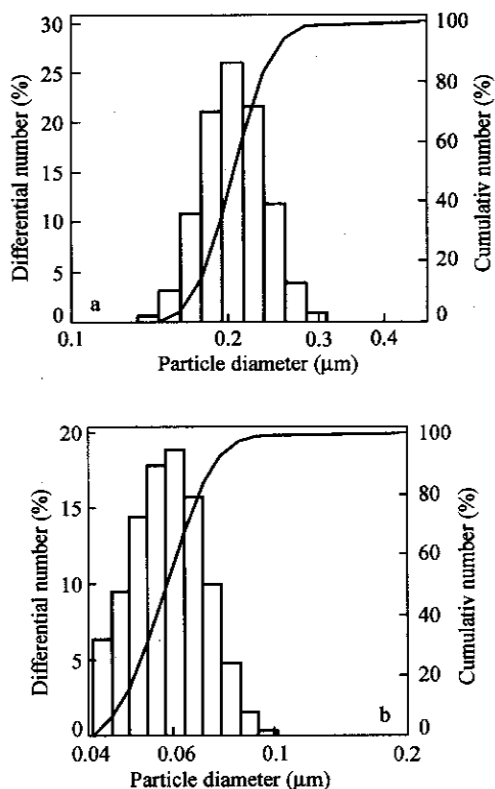


Fig. 4 The size distribution of the particles

a) Pure copolymer; b) The composite microspheres

2.3 热分析

图 5 为 Fe_3O_4 磁性胶体纳米粒子 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合微球 (b) 的 TG 曲线. 从图 5 热重分析结果表明, Fe_3O_4 磁性胶体纳米粒子在 500℃ 时失重率为 9.83% (见图 5a), 即 Fe_3O_4 粒子的表面 NaUA 的包覆量为 13.83%, 这进一步说明反应型表面活性剂 NaUA 包覆在 Fe_3O_4 粒子的表面上. 另一方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合粒子的热解温度为 342℃, 在 500℃ 时失重率为 71.85%, 即共聚物的包覆量为 71.85%. 实验结果进一步说明, 原位无皂乳液聚合后共聚物有机层紧密结合在 Fe_3O_4 纳米粒子表面上, 原因是 Fe_3O_4 无机粒子的表面包覆有 NaUA, 使得聚合反应能够在其表面上进行.

2.4 磁性复合微球的磁性能

图 6 表示表面包敷 NaUA 的 Fe_3O_4 纳米粒子 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ 磁性复合粒子 (b) 的磁化曲线. 纯 Fe_3O_4 的饱和磁化强度 $M_s = 40$

emu/g,由图 4 可以看出两种粒子的饱和磁化强度分别为 31 eum/g,27.5 eum/g,都有所下降.另外磁性复合粒子具有超顺磁性.随着磁场的减弱,磁体的磁化强度由平稳值降低到 0,在 $H=0$ 时没有矫顽力和剩磁,这说明复合粒子中磁性粒子的粒度

小于单畴颗粒的临界尺寸^[16].这一性能对磁性复合粒子在生物和涂料中的应用非常重要,它能有效地避免纳米粒子的团聚,而且能随着磁场的移动,迅速地重新分散.

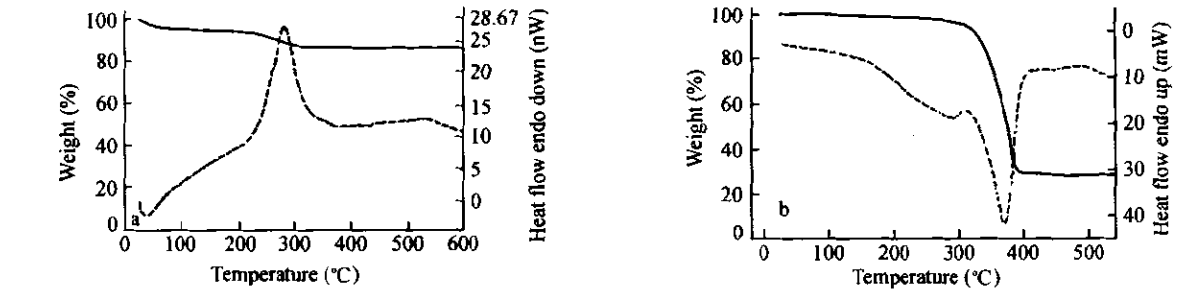


Fig. 5 TG curves of Fe₃O₄ magnetic colloidal particles coated with NaUA (a) and Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA) composites (b)

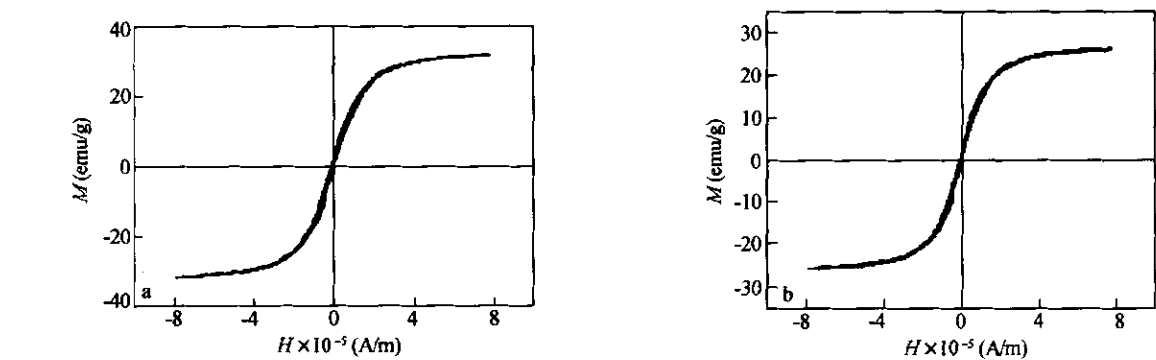


Fig. 6 Magnetization cures of magnetic particles
a) Fe₃O₄ coated with NaUA; b) Magnetic composite particles

通过无皂乳液聚合反应在没有添加任何表面分散剂的情况下,得到了 Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA) 纳米磁性复合粒子.
IR、TEM 和 TG 分析的结果表明单体 St 和 BA 与 Fe₃O₄ 纳米粒子表面的 NaUA 发生了共聚反应,在粒子的表面形成了共聚物有机层. Fe₃O₄/

P(NaUA-St-BA) 复合粒子具有核-壳结构而且粒子分布均匀、粒径大约 60 nm.核-壳结构有效地阻止纳米无机粒子的团聚. NaUA 既是表面分散剂、乳化剂,又是反应单体.
Fe₃O₄/P(NaUA-St-BA) 复合粒子具有很好的磁响应,表现出超顺磁性.

REFERENCES

1 Haukanes B I, Kvam C. *Biotechnology*, 1993, 11: 60 ~ 63
2 Langer R. *Science*, 1990, 249: 1527 ~ 1533
3 Safarik I, Safarikova M, Forsythe S. J. *Apl Bacteriol*, 1995, 78: 575 ~ 585
4 Španová A, Rittich B, Horák D, Lenfeld J, Prodielalová J. *J Chromatogr A*, 2003, 1009: 215 ~ 220
5 Liu Xueyong(刘学勇), Ding Xiaobin(丁小斌), Zheng Zhaohui(郑朝晖), Long Xinping(龙新平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 104 ~ 108
6 Daniel J C, Schuppiser J L, Tricot M. US patent, H01F, 4358388. 1982-11-09
7 Tricot M, Daniel J C. US patent, C08J, 4339337. 1982-07-13
8 Sauzedde F, Elaissari A, Pichot C. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 846 ~ 855
9 Alena Španová, Daniel Horák, Eva Soudková, Bohuslav Rittich. *Journal of Chromatography B*, 2004, 800: 27 ~ 32

- 10 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999 (6): 674 ~ 679
- 11 Zhou G Y, Jiang W Q, Wang C Y. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2000, (2): 215 ~ 219
- 12 Xie Gang(谢刚), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Zhengping(罗正平). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (3): 314 ~ 318
- 13 Zhu A P, Cang H, Yu C H. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 851 ~ 854
- 14 Deng Jianguo(邓建国), He Chuanlan(贺传兰), Long Xinping(龙新平), Peng Yuxing(彭宇行), Li Bei(李蓓), Chen Xinzi(陈新滋). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (3): 393 ~ 397
- 15 Wang L, Deng Y H, Fu S K, Abdelhamid E. *Journal of Fudan University (Natural Science)(English)*, 2001, (6): 677 ~ 682
- 16 Lix L, Quintela J, Mitra. *J Mater Sci*, 1994, 29: 3797 ~ 3801

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ CORE-SHELL MAGNETIC NANO-COMPOSITE PARTICLES

ZHOU Chunhua^{1,2}, LIU Wei¹, ZHANG Shuxiang¹, LI Hui¹, CHU Guohong¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering of Jinan University, Jinan 250022)

(² Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ core-shell magnetic composite nanoparticles were prepared by soapless polymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of Fe_3O_4 magnetic colloidal particles coated with a reactive surfactant NaUA and their diameter was about 10 nm. The results of IR and TG analysis demonstrated that the desired polymer was bonded to the surface of Fe_3O_4 particles. The morphology analysis by TEM confirmed that the composite particles had a core-shell structure and a relatively uniform diameter of about 60 nm. The results of TG analysis indicated that the coating amount of NaUA and $\text{P}(\text{NaUA-St-BA})$ copolymer on Fe_3O_4 particles was 13.83% and 71.85%, respectively. The magnetic properties of the obtained composite particles were measured by VSM, and superparamagnetic properties was found. Finally, the prepared magnetic composite particles latexes were stable for several months.

Key words Fe_3O_4 magnetic colloidal particles, Soapless emulsion, Core-shell structure, NaUA