

冻融法制备微米级 Fe_3O_4 /聚乙烯醇 磁性水凝胶及其磁力学性能研究

章志斌¹, 杜国平¹, 李 旺¹, 谢玮玮¹, Li Xin-sheng², Wan Wan-kei²

(1. 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031; 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B9, Canada)

摘要:以微米级 Fe_3O_4 粉末和聚乙烯醇(PVA)为原料,采用反复冷冻-融化技术(冻融)制备了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶,研究了磁性水凝胶的力学性能、磁场阈值,磁性能等随 Fe_3O_4 的含量及冻融次数的变化行为,并使用扫描电子显微镜(SEM)以及 X 射线衍射(XRD)分别研究了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶的微观形貌和结晶性能。结果表明随冻融循环次数的增加, Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶的力学性能、磁场阈值,及磁性能等均随 Fe_3O_4 的含量及冻融次数显著变化; Fe_3O_4 在磁性水凝胶中分布均匀,PVA 水凝胶经反复冷冻-融化后结晶性能有所提高。

关键词:聚乙烯醇;磁性水凝胶;冷冻-融化; Fe_3O_4

中图分类号:O632.21;TB34

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)09-0060-04

Magneto-mechanical properties of micron Fe_3O_4 /polyvinyl alcohol magnetic hydrogels prepared by freezing-thawing method

ZHANG Zhi-bin¹, DU Guo-ping¹, LI Wang¹, XIE Wei-wei¹, LI Xin-sheng², WAN Wan-kei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B9, Canada)

Abstract: Magnetic hydrogels based on PVA and magnetite Fe_3O_4 micron-particles are prepared by the repeated freezing-thawing (F-T) method. Elongation behaviors, magnetic field threshold and other magnetic properties of ferrogels with different Fe_3O_4 concentrations and freezing-thawing cycle times are systematically investigated, and scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) technique are used to study the cross-sectional micro-morphology and crystal structures of the Fe_3O_4 /PVA magnetic hydrogels, respectively. The results show that elongation behaviors and magneto-mechanical properties of the Fe_3O_4 /PVA hydrogels are dependent on the Fe_3O_4 concentrations and freezing-thawing cycles. Magnetic particles are found to be dispersed in hydrogels homogeneously. The degree of crystallization of PVA hydrogels can be improved by increasing the number of freezing-thawing cycles.

Key words: poly (vinyl alcohol) (PVA); magnetic hydrogel; freezing-thawing; Fe_3O_4

早在 20 世纪 50 年代就有研究者发现聚乙烯醇(PVA)水溶液具有凝胶化的现象,之后相继有人用冻融法^[1]和辐射交联^[2]等方法制备出了聚乙烯醇水凝胶(PVA 水凝胶)。Zrinyi^[3]等向 PVA 溶液中加入 Fe_3O_4 颗粒制备了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶,这种磁性水凝胶同时具有 Fe_3O_4 的磁性能和 PVA 水凝胶的弹性性能,当固定 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶一端时,在电磁铁的作用下磁性水凝胶随着外磁场强度的增大将会像弹簧一样地伸长,当切断电磁铁的电流后,磁性减弱,磁性水凝胶则回缩,表现出弹性和磁性能。

Ramanujan^[4]等发现不同 Fe_3O_4 含量的 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶的变形在外加磁场下具有不同的磁场阈值,并制备一种能够模仿人的手指的磁性水凝胶模型。但现有文献中对 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶的性能(尤其是力学和磁性能)随 Fe_3O_4 的含量及冻融次数的变化行为则未见系统研究。笔者以微米级 Fe_3O_4 粉末和 PVA 为原料,采用冻融法制备了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶,系统地研究了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶的力学性能、磁场阈值及其他磁性能等随 Fe_3O_4 的含量及冻融次数的变化行为。

收稿日期:2008-06-17

基金项目:南昌大学博士启动基金(2005061)资助

作者简介:章志斌(1984-),男,硕士生;杜国平(1967-),男,博士,教授,主要研究太阳能电池,高温超导微波电子材料、器件及复合材料,通讯联系人, guopingdu@ncu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

聚乙烯醇(PVA),聚合度 1750 ± 50 ,醇解度 $\geq 97\%$,上海精析化工科技有限公司;Fe₃O₄粉末,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

D3-200型低温实验箱,天津市庆达实验仪器制造有限公司;D8 focus型XRD衍射仪,德国布鲁克公司;SHT-V型特斯拉计,沈阳汇博思宾尼斯传感技术有限公司;FEI Quanta 200型扫描电子显微镜,美国FEI公司。

1.2 Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶的制备

按水和PVA的失量比 $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PVA})=1:5$ 称取PVA颗粒试剂,量取蒸馏水。把PVA和水置于烧杯中在搅拌条件下加热至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 直到PVA完全溶解,得到PVA溶液。根据所用PVA的质量,按不同质量比例(Fe₃O₄/PVA + Fe₃O₄质量比)称取Fe₃O₄粉末,将所称得的Fe₃O₄粉末(D_{50} 为 $2.92 \mu\text{m}$)加入到上述PVA溶液中进行混合,得到Fe₃O₄/PVA混合溶液。将混合溶液注入到内径 5.2 mm 左右的圆柱形玻璃管内,对装有混合溶液的玻璃管进行封口,然后放置于 -20°C 的冰箱内冷冻 24 h ,将样品取出在室温下解冻 2 h ,这称为一次冻融(freeze-thaw)循环。如此得到经一次冻融的Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶。实验中对不同Fe₃O₄含量的Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶分别制备8个试样备用。

1.3 测试与表征

对纯PVA水凝胶进行X射线衍射扫描并对纯PVA水凝胶结晶性能分析。采用SEM对Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶的断面进行形貌分析,具体分析磁性

Fe₃O₄粒子与PVA中的结合及磁性Fe₃O₄粒子在PVA中的分散均匀情况。通过电磁铁磁力对同含量、不同冻融次数和同冷冻次数、不同含量磁性水凝胶进行磁滞伸缩测试。

Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶的磁场阈值测量:固定磁性水凝胶两端,将磁铁缓慢移向磁性水凝胶,磁性水凝胶在磁铁的吸引下每移动 1 mm 用特斯拉计记录一次磁场强度,直至磁性水凝胶中心突然并快速跳向磁铁为止。

对同冻融次数、不同Fe₃O₄含量及不同冻融次数、同Fe₃O₄含量的Fe₃O₄/PVA磁性水凝胶进行磁性能测试。试样均带水测试,扫描速度为 2000 e/sec ($1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A/m}$)。

2 结果与讨论

2.1 磁性水凝胶的形貌结构

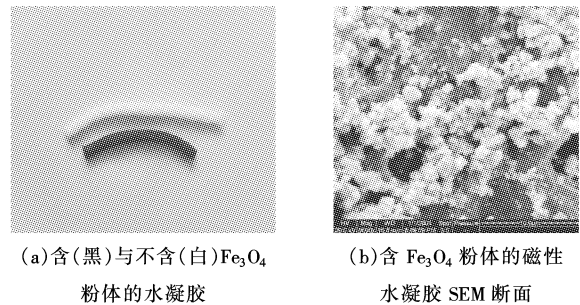


图1 水凝胶样品及SEM断面形貌(放大5000倍)

图1为不含Fe₃O₄粉体的水凝胶和含Fe₃O₄粉体的磁性水凝胶照片和含Fe₃O₄磁性水凝胶样品SEM断面形貌图。图1(b)中,样品内部呈网状结构交联在一起,从断面可以看到Fe₃O₄颗粒在磁性

(上接第59页)

- [2] Ban K, Kaieda M, Matsumoto T, *et al.* Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus Oryzae* cells immobilized within biomass support particles[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 8(1):39-43.
- [3] Ban K, Hama S, Nishizuka K, *et al.* Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2002, 17(5):157-165.
- [4] Hama S, Tamalampudi S, Fukumizu T, *et al.* Lipase localization in *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles for use as whole-cell biocatalysts in biodiesel-fuel production[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(4):328-333.
- [5] Hama S, Yamaji H, Fukumizu T, *et al.* Biodiesel-fuel production in a packed-bed reactor using lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells im-

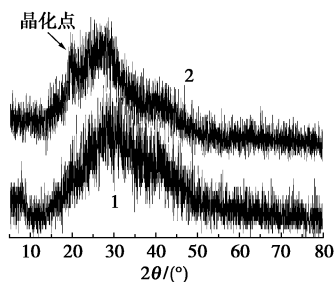
obilized within biomass support particles[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007(34):273-278.

- [6] Yasuhisa A, Hideki F, Yuji S, *et al.* Biofuel production process by novel biocatalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2002, 17(3):111-123.
- [7] 颜兴和,王栋,徐岩.根霉脂肪酶的研究进展[J].*工业微生物*, 2005, 35(3):45-49.
- [8] 李维莉,杨辉,谢金伦.麻疯树属植物化学成分及其生物活性研究进展[J].*中药材*, 2006, 29(5):5000-5006.
- [9] 陈元雄,毛宗强,吴宗斌,等.麻疯果油料的综合开发利用[J].*中国油脂*, 2006, 31(3):63-65.
- [10] 无锡轻工大学.微生物学[M].北京:中国轻工业出版社,1990:597.
- [11] 李建武,余瑞元,袁明秀,等.生物化学实验原理和方法[M].北京:北京大学出版社,1994:311-312. ■

水凝胶中分布均匀。PVA 较好的水溶性保证了 Fe_3O_4 颗粒在 PVA 网络中的均匀分布,这也使 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶具有均匀的力学和磁性性能,这对其未来的应用是很重要的,说明经过冷冻后, Fe_3O_4 颗粒能很好的和 PVA 复合。

2.2 XRD 衍射分析

图 2 为冻融 1 次和 5 次的纯 PVA 水凝胶的 XRD 衍射谱,冻融 5 次后曲线在 22° 左右位置出现一个结晶峰。文献[5-6]认为处于常温下的 PVA 水溶液,分子链运动速度很快,链间彼此接触时间很短,故难以形成某种较为稳定的结构,冰冻处理降低了分子链运动速度,大分子链间有较长的接触时间,从而链间羟侧基间有机会形成氢键,高分子链通过氢键被固定,在冷冻状态下,还可以形成高分子结晶,使高分子链发生交联,交联网络结构中的交联点一旦形成,在一定条件下是稳定的,它的解体需要吸收较大的能量,因此将冻融后的磁性水凝胶在室温融化后该结构仍然保持。随着冻融次数的增加,交联密度进一步提高,结晶度进一步提高,并促进了水凝胶的结晶。



1—冻融 1 次;2—冻融 5 次

图 2 纯 PVA 水凝胶的 XRD 衍射图谱

2.3 磁性水凝胶的磁拉伸性能

对电磁铁通电产生磁场,通过改变电流大小来调整所产生的磁场强度,磁性水凝胶在外磁场的磁引力作用下发生伸长,退磁后磁性水凝胶将回缩,水凝胶每伸长或收缩 1 mm,记录下此刻的磁场强度。磁性水凝胶在完全退磁的瞬间不会完全恢复至原长,过段时间将完全恢复。

图 3(a)为冻融一次、不同 Fe_3O_4 含量磁性水凝胶磁拉伸图,磁性水凝胶原长为 8 cm。在冻融次数相同的情况下,随磁性 Fe_3O_4 含量的增加,磁性水凝胶每增加相同长度时所需外加磁场力依次逐渐增大,到磁性水凝胶几乎不再伸长时,外加磁场约在 1.2 T 左右。增加磁性 Fe_3O_4 的加入量后,PVA 分子与 Fe_3O_4 之间将有更多接触,在冷冻条件下,交联密度

将随着 Fe_3O_4 的加入量逐渐加大,交联密度的增加将进一步促进磁性水凝胶力学性能的增强。

图 3(b)为 50% Fe_3O_4 质量分数、不同冻融次数的磁性水凝胶磁拉伸图,磁性水凝胶原长为 8 cm。随冻融循环次数的增加,磁性水凝胶每伸长相同长度时所需外加磁场也逐渐增大,水凝胶冻融 5 次后在外加磁场作用下伸长相同长度比冻融一次后所需外加磁场大的多。由于冻融条件对磁性水凝胶的力学性能有较大影响,经过多次冻融后,磁性水凝胶的抗拉性能出现明显增强,因此,在相同的外磁场力下,由于抗拉性能增强的原因,经过多次冻融后的磁性水凝胶比经少次冻融后的水凝胶的伸长量小。

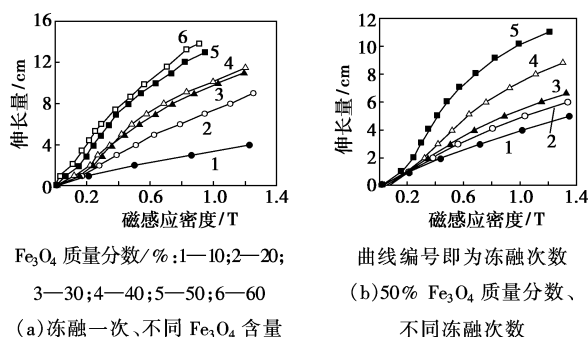
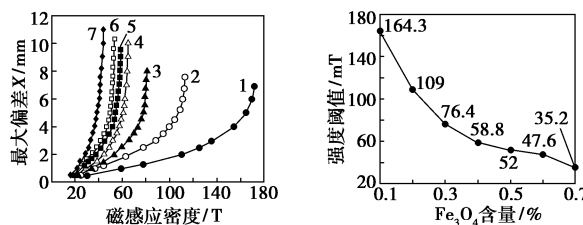


图 3 磁性水凝胶的磁拉伸性能

2.4 磁性颗粒对磁性水凝胶的影响

固定水凝胶样品的两端,用磁铁缓慢的向磁性水凝胶的中心移动,样品在磁力作用下开始向磁铁偏移,样品中心位置每移动 1 mm 测量一次磁场强度,直至中心位置突然快速跳向磁铁为止。

图 4(a)反映了不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶对应静态磁场时的偏差。磁性水凝胶偏向磁铁的最大偏差 x 反映了 Fe_3O_4 在磁性水凝胶中的含量,相同的外磁场下, Fe_3O_4 含量越大,水凝胶偏差越小。随着磁铁逐渐向磁性水凝胶靠近,磁性水凝胶在磁



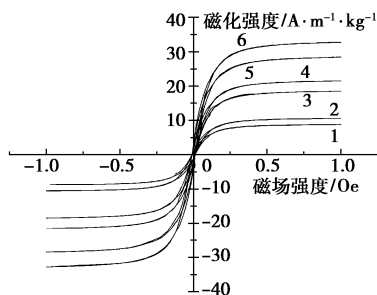
Fe_3O_4 质量分数/%:1—10;
2—20;3—30;4—40;5—50;
6—60;7—70

(a)不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶对应静态磁场时的偏差
(b)不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶的阈值曲线

图 4 磁性颗粒对磁性水凝胶的影响

吸引力作用下向磁铁的偏移将加大。当磁场强度达到一定阈值的时候,磁性水凝胶中心会突然快速向磁铁。图4(a)反映了不同含量的 Fe_3O_4 含量具有一定的磁场阈值,当超过这一阈值时,磁性水凝胶将发生巨大偏移并突然跳向磁铁。图4(b)为不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶的阈值曲线,随 Fe_3O_4 含量的增加,磁性水凝胶阈值逐步降低,磁性水凝胶的磁场强度阈值所反映的是要使磁性水凝胶发生瞬间巨大偏移所需的最小外加磁场强度。

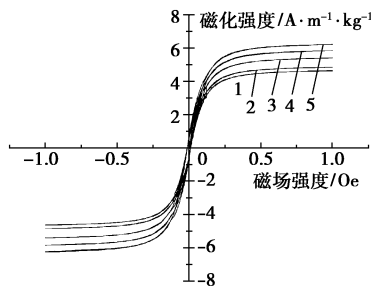
2.5 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶磁学性能分析



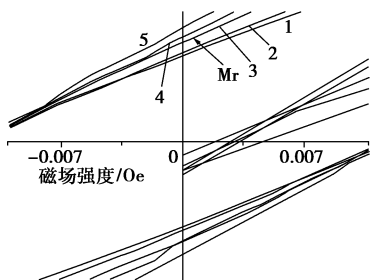
Fe_3O_4 质量分数/%:1—10;2—20;3—30;4—40;5—50;6—60

图5 室温下不同 Fe_3O_4 质量分数磁性水凝胶的磁滞回线

由图5所示,随外加磁场强度的增大,磁性水凝胶的磁化强度逐渐上升,冻融次数相同时,不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶的饱和磁化强度随着含量的增加逐渐增大。图6为含50% Fe_3O_4 的 Fe_3O_4 /PVA 磁性



(a)含50% Fe_3O_4 ,不同冷冻次数



(b)磁滞回线放大图

曲线编号即为冻融次数

图6 磁滞回线及放大图

水凝胶在温度为300 K时的磁滞回线和磁滞回线剩磁化强度位置的放大图。由图6(a)可知,随外加磁场强度的增大,含50% Fe_3O_4 磁性水凝胶的磁化强度也逐渐增大,且随着磁场强度继续增大,磁性水凝胶的磁化强度达到饱和,且饱和磁化强度随着循环冻融次数的增加而增加;之后退磁,在外磁场强度为0时,由图6(b)可知,磁性水凝胶仍有剩磁且剩磁化强度也随着循环冻融次数的增加而增强。

3 结语

用反复冷冻-融化法制得了 Fe_3O_4 /PVA 磁性水凝胶复合材料,经微观结构表征及不同的磁力性能测试得出以下结论:

(1)磁性水凝胶内部呈网状结构交联在一起,从断面看 Fe_3O_4 颗粒在磁性水凝胶中分布的较均匀,并镶嵌于PVA基体中。

(2)随冻融次数的增加,纯PVA水凝胶的交联密度逐步提高,并在22°左右位置会出现较明显的结晶峰,说明冷冻条件能促进水凝胶的交联及结晶度。

(3)磁性水凝胶的磁拉伸实验从侧面反映了磁性水凝胶随 Fe_3O_4 含量及冻融次数增加的力学性能,随 Fe_3O_4 含量及冻融次数的增加,磁性水凝胶的抗拉强度都呈明显增强趋势。

(4)不同 Fe_3O_4 含量的磁性水凝胶都存在一个磁场强度阈值,含量越大,阈值越小且要使磁性水凝胶在外磁场作用下发生突然偏移必须超过这个阈值。

(5)随冻融次数的增加,不同 Fe_3O_4 含量磁性水凝胶的饱和磁化强度随含量增加而增强;同 Fe_3O_4 含量磁性水凝胶的饱和磁化强度和剩余磁化强度均随冷冻次数的增加而增强,说明冷冻条件对磁性水凝胶的磁性有较大影响。

参考文献

- [1] 顾正秋,肖久梅,张湘虹.人工软骨材料-聚乙烯醇水凝胶的研制[J].生物医学工程学杂志,1999,16(1):13-18.
- [2] 李文波,薛峰,程■时.化学交联聚乙烯醇(PVA)水凝胶的合成、表征及溶胀特性[J].高分子学报,2006(5):671-675.
- [3] Zrinyi M, Barsi L, Buki A. Ferrogel: A new magneto-controlled elastic medium[J]. Poly Gels and Networks, 1997, 5(5): 415-427.
- [4] Ramanujan R V, Lao L L. The mechanical behavior of smart magnet-hydrogel composites[J]. Smart Mater Struct, 2006, 15(4): 952-956.
- [5] 李海东,程凤梅,肖静.医用聚乙烯醇水凝胶的制备及性能[J].长春工业大学学报,2006,27(3):188-191.
- [6] 柳明珠,程■时,钱人元.聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究[J].高分子学报,1996(2):234-239. ■