

# 纳米铁粒子表面接枝聚合甲基丙烯酸甲酯

董星龙<sup>1</sup>, 左芳<sup>2</sup>, 钟武波<sup>1</sup>, 李哲男<sup>1</sup>, 陈平<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学材料工程系, 辽宁大连 116024; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116012)

**摘要:**采用直流电弧等离子体法制备纳米铁粉, 利用甲基丙烯酸(MAA)和盐酸处理纳米铁粉, 通过乳液聚合方法, 在纳米铁粉存在下 MMA 原位聚合, 形成纳米铁/聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子。分析结果表明, MMA 在纳米铁粒子表面接枝聚合, 纳米铁粉表面的双键参与了聚合反应, 所形成的复合粒子具有核壳结构, 这种复合粒子具有较高的稳定性。

**关键词:**纳米铁粉; 聚甲基丙烯酸甲酯; 纳米复合粒子; 乳液聚合; 接枝聚合

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)06-0040-04

## Radical graft polymerization of methyl methacrylate onto nanosized Fe particle

DONG Xing-long<sup>1</sup>, ZUO Fang<sup>2</sup>, ZHONG Wu-bo<sup>1</sup>, LI Zhe-nan<sup>1</sup>, CHEN Ping<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** Fe nanoparticle was prepared by DC electric arc and plasma methods, and disposed by hydrochloric acid and methacrylic acid. And the nano-Fe/poly(methyl methacrylate) composite material was prepared through the emulsion polymerization in the presence of nano-Fe. Analytic results showed that methyl methacrylate(MMA) was graft-polymerized on the surface of MAA/nano-Fe, and the double bonds participated in the polymerization, and the composite particles had a core-shell structure with a high stability.

**Key words:** nanosized Fe particle; poly(methyl methacrylate); composite nanoparticles; emulsion polymerization; graft polymerization

纳米铁粉及用其制取的功能材料具有独特的物理性能, 在催化剂<sup>[1]</sup>、磁记录材料<sup>[2]</sup>、微波吸收材料<sup>[3]</sup>、生物材料<sup>[4]</sup>等领域有着重要应用前景, 但是纳米铁粉具有较高的表面能, 使其易氧化、易团聚。采用聚合物包覆金属纳米粒子, 能防止金属纳米粒子的氧化和团聚, 并提高与有机材料的相容性。纳米粒子表面接枝聚合物是一种有效的包覆方法<sup>[5-6]</sup>, 要使纳米粒子与聚合物发生接枝聚合反应, 粒子必须参与聚合反应, 这就要求在纳米粒子表面引入可参与聚合的官能团。笔者采用甲基丙烯酸对纳米铁粉进行处理, 去除纳米铁粉表面的氧化层, 同时将双键基团引入到粒子表面, 并采用多种手段对其进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

甲基丙烯酸(MAA)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、盐酸、丙酮、甲基

丙烯酸甲酯(MMA)、过硫酸钾(KPS)、亚硫酸氢钠、氯化钠、氢氧化钠, 以上试剂均为分析纯, 其中 MMA 用 5% 质量分数的氢氧化钠溶液及水循环洗涤数次, 低温下存放、备用。

### 1.2 实验方法

纳米铁粉(简称 nano-Fe)的制备: 采用直流电弧等离子体法制备纳米铁粉, 在一个常压 H<sub>2</sub> 与 Ar 混合气氛中, 在钨电极和铁棒之间引燃电弧, 铁棒熔融蒸发, 形成金属气体, 冷凝后得到纳米铁粉。通过透射电镜测试粒子粒径, 平均粒度为 28.8 nm<sup>[7]</sup>。

采用稀盐酸和甲基丙烯酸来处理纳米铁粉, 去除粒子表面氧化层。采用 0.001 mol/L 的稀盐酸对纳米铁粉进行清洗, 除去表面氧化层, 然后用蒸馏水洗涤至 pH 值为 6~7, 放入水中保存; 或者采用 0.01 mol/L 的甲基丙烯酸对纳米铁粉进行清洗, 除去表面氧化层, 然后用蒸馏水洗涤至 pH 值为 6~7, 放入水中保存待用。

纳米铁粉/聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子的制备:

收稿日期: 2005-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371012)

作者简介: 董星龙(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事金属纳米电磁功能复合材料的研究, 0411-84706130, dongxl@dlut.edu.cn。

取 1.0 g 纳米铁粉、1.0 g PVP 加入 20 mL 蒸馏水中,利用超声波发生器连续超声分散 1 h,获得灰黑色的悬浮液。在 100 mL 的三口烧瓶中加入 0.2 g SDBS、30 mL 蒸馏水,升温至 50℃,待乳化剂溶解后,加入 1.0 g MMA,预乳化 30 min,然后滴加  $n(\text{KPS}):n(\text{亚硫酸氢钠})=1:1$  的引发剂,将纳米铁粉悬浮液加到反应体系中,超声分散、搅拌,滴加 3.0 g MMA,将剩下的另一半引发剂滴加到反应体系中,50℃下反应 2.0 h,升温至 60℃反应 0.5 h,即得纳米铁/聚甲基丙烯酸甲酯复合胶乳。将一定量的复合胶乳用饱和 NaCl 溶液破乳,破乳后通过过滤、洗涤(用去离子水和丙酮)、干燥至恒重,得到纳米铁/聚甲基丙烯酸甲酯复合粉体。将部分烘干的样品在索氏抽提器用丙酮进行抽提,抽提所得样品烘干后供有关分析用。

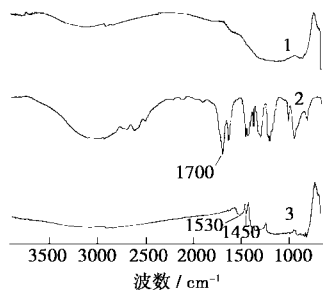
### 1.3 仪器分析

用 D/max-rBx X 射线衍射仪(日本理学电机公司)对复合粒子进行物相分析。使用 FT/IR-430 红外光谱仪(日本 Jasco 公司)分析复合粒子表面状况。使用 TGA/SDTA851e 热重分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)对复合粒子进行热分析, $\text{N}_2$  条件,流速 30.00 mL/min,升温速率为 10.0℃/min,温度范围 30 ~ 700℃。JEM-100CX II 型透射电子显微镜观测复合粒子的形态、粒径,以无水乙醇为分散介质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MMA/nano-Fe 的红外光谱分析

从图 1 可以看出甲基丙烯酸处理的 nano-Fe 在  $1530\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,这是羧酸盐的典型吸收峰<sup>[8]</sup>,表明甲基丙烯酸不仅将 nano-Fe 表面的氧化层去除,而且通过化学键与 nano-Fe 相结合,将双键基团成功的接在了 nano-Fe 粒子的表面。



1—nano-Fe; 2—MAA; 3—MAA/nano-Fe

图 1 nano-Fe、MAA 和 MAA/nano-Fe 的红外光谱

### 2.2 MMA/nano-Fe 的热重分析

由图 2 可以看出,在整个升温过程中,共出现 4

个失重平台,其中在 72℃ 左右出现的失重是小分子水的挥发引起的;在 195℃ 附近的失重是物理吸附于 nano-Fe 表面的 MAA 的脱附(MAA 的沸点是 163℃)引起的,失重率(失重量占 nano-Fe 的百分含量)为 2%;262℃ 附近是化学吸附于 nano-Fe 表面的 MAA 的脱附引起的,在 369℃ 附近的失重是 MAA(化学吸附)的分解引起的,这两部分总失重率为 4.2%。结合红外光谱结果,进一步说明 MAA 是通过化学键与 nano-Fe 相结合的,并且化学吸附量为 4.2%。

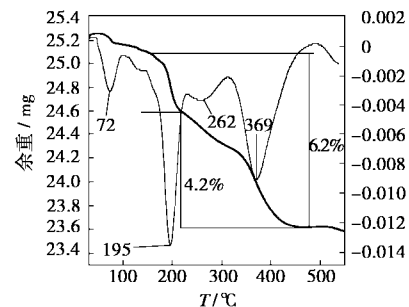


图 2 MAA/nano-Fe 的热重曲线

### 2.3 引发剂用量的影响<sup>[9-11]</sup>

为了防止 nano-Fe 在聚合反应过程中氧化,这里采用氧化还原引发体系,可以在 50℃ 以下引发聚合反应。乳液聚合的引发剂用量一般为单体质量的 0.1% ~ 1.0%<sup>[12]</sup>。反应中应严格控制氧化剂的用量,因过硫酸盐浓度对聚合反应有极大的影响。当其用量为单体质量的 0.8% ~ 1% 时,聚合反应后期有絮状物出现,这是因为当环境温度达到 50℃ 时候,nano-Fe 活性大大增加,能被微量的过硫酸盐氧化,体系中有大量的  $\text{Fe}^{3+}$  生成,高价金属离子的存在破坏了乳液的稳定性,发生破乳行为;另外体系中  $\text{Fe}^{2+}$  过量的情况下将会使生成的自由基消失,使反应不能充分进行,聚合产物呈黄绿色。

图 3(a) 为氧化剂用量为 1% 时的产物 XRD 谱图,可见产物中有硫酸铁、铁氧化物的存在。当氧化剂用量为单体的 0.5% 以下时,聚合所得乳液很稳定,无凝聚现象出现。图 3(b) 为氧化剂用量为 0.5% 时的产物 XRD 谱图,产物的 XRD 主峰出现在  $2\theta = 44.69^\circ, 82.36^\circ, 65.0^\circ, 98.95^\circ$ ,与  $\alpha\text{-Fe}$  的 (110)、(200)、(211)、(220) 晶面衍射相对应,与块体  $\alpha\text{-Fe}$  的 X 射线衍射标准卡片相一致,这表明聚合反应没有对 nano-Fe 的晶体结构造成很大影响,原因是 nano-Fe 表面有一层 PVP 保护膜,当过硫酸盐浓度很低时,不能透过胶体,所以 nano-Fe 在整个聚合反应

过程中没有被氧化,保持原有晶体结构特征。

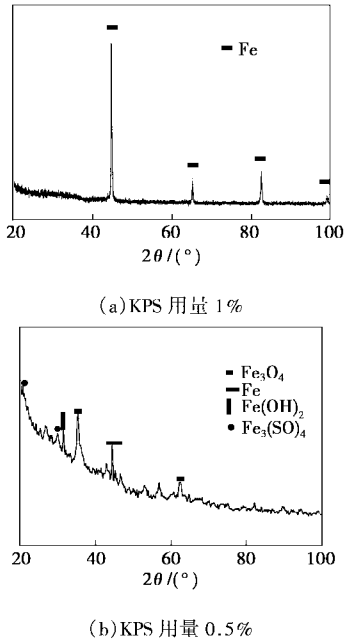


图 3 MAA/nano-Fe/PMMA 复合粒子的 X 射线衍射图

引发剂用量对单体转化率、接枝率、接枝效率的影响,如表 1 所示。当引发剂用量为 0.1% 时,聚合反应不能发生,随着引发剂用量的增加单体转化率、接枝率增加,接枝效率降低。为了降低其他副反应的发生,应该减少反应时间,所以引发剂用量不应过低。故引发剂用量以 0.5% 为宜。

表 1 引发剂用量对单体转化率、接枝率、接枝效率的影响

引发剂用量/%	单体转化率/%	接枝率/%	接枝效率/%
0.5	40.7	138	84.5
0.3	32.5	112	86.0
0.1	0	0	0

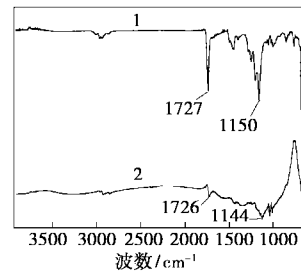
注:定义抽提前复合粒子中 PMMA 与 nano-Fe 的质量比为  $c_1 = w_1/n_1$ ;接枝率为抽提后复合粒子中 PMMA 与 nano-Fe 的质量比  $c_2 = w_2/n_2 \times 100\%$ ;接枝效率为  $c_2/c_1 \times 100\%$ ;单体转化率为  $c_1/m \times 100\%$ ,其中  $w_1$  为热重分析中未抽提复合粒子中 PMMA 的质量,  $n_1$  为抽提前热失重后残余纳米铁的质量;  $w_2$  为热重分析中抽提后复合粒子中 PMMA 的质量;  $n_2$  为抽提后热失重后残余纳米铁的质量,  $m$  为投料中单体与纳米铁的质量比 ( $m = 4$ )。

## 2.4 纳米铁/聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子的分析及表征

### 2.4.1 红外光谱分析

图 4 为两种复合粒子的 IR 谱图,表征产物都经过丙酮抽提。由图可见,谱线 1 中出现了较强的 PMMA 特征吸收峰<sup>[12]</sup>,其中  $1727\text{ cm}^{-1}$  的峰对应于

C=O 的伸缩振动特征吸收峰,  $1150\text{ cm}^{-1}$  处出现了 C—O—C 的伸缩振动峰;谱线 2 中在  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $1144\text{ cm}^{-1}$  处也出现了相应的吸收峰,但是峰的低度极低。复合粒子 MAA/nano-Fe/PMMA 经过丙酮抽提后,PMMA 仍然出现较强的特征峰,表明 MAA/nano-Fe 与 PMMA 之间存在化学键合,表面上的双键参与了聚合反应,MMA 单体在 MAA/nano-Fe 表面发生接枝聚合反应;而 HCl/nano-Fe/PMMA 中 PMMA 只是物理吸附于铁粒子表面,经丙酮抽提后,残存少量的 PMMA,所以吸收峰强度极低。



1—MAA/nano-Fe/PMMA;2—HCl/nano-Fe/PMMA

图 4 两种复合粒子的红外光谱

### 2.4.2 热重分析

纯 PMMA 的热失重区主要发生在  $270 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13-14]</sup>,复合粒子在 PMMA 失重区内失重率即为复合粒子中 PMMA 的含量。HCl/nano-Fe 抽提前失重率为 36%,抽提后仅为 7%;而 MAA/nano-Fe,抽提前失重率相差不大,抽提前为 65%,抽提后也可达 58% (图略)。丙酮长时间的抽提能将绝大部分线型 PMMA 提出,所以含有 HCl/nano-Fe 的复合粒子中的 PMMA 为线型聚合物,聚合物和纳米粒子之间只能发生物理作用,抽提后的 7% 包覆量,只是因为 nano-Fe 具有极大的比表面积,吸附能较大,PMMA 物理吸附于纳米铁粉表面造成的;而含有 MAA/nano-Fe 的复合粒子,抽提前后失重率变化不大,抽提后 PMMA 含量仍可达 58%,表明纳米铁粒子是通过化学键与 PMMA 相结合,形成的 PMMA 为接枝聚合物,纳米粒子为交联点。

### 2.4.3 透射电镜分析(TEM)

图 5 是 MAA/nano-Fe/PMMA 纳米复合粒子的 TEM 照片。图 5(a) 中间深色部分为 nano-Fe 粒子,铁粒子周围是浅色的 PMMA 包覆层,包覆层比较粗糙,复合粒子呈明显的核壳结构。图 5(b) 中尺寸不一的 nano-Fe 粒子基本上都被 PMMA 包覆,并且没有出现明显的团聚,表明接枝改性后的纳米铁粒子之间由于有一定刚性的高分子链的作用,抑制了它

们之间的团聚。

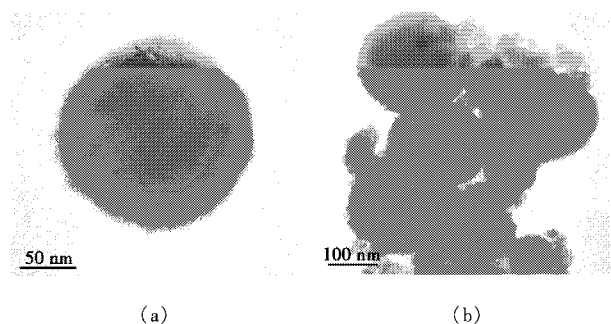


图5 MMA/nano-Fe/PMMA的TEM照片

#### 2.4.4 复合粒子的稳定性

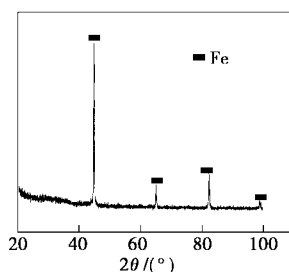


图6 MMA/nano-Fe/PMMA在空气中加热后产物的X射线衍射图

将MMA/nano-Fe/PMMA纳米复合粒子在空气中于80℃下加热4h,然后采用X射线衍射仪对其进行分析,图6为加热后复合粒子的XRD图谱,图中出现了4个强的衍射峰,与 $\alpha$ -Fe的衍射峰吻合的相当好,并且没有其他杂质峰,说明本复合粒子的结晶态物质均为 $\alpha$ -Fe,由于复合粒子是在空气中于80℃下加热4h后进行测试的,XRD谱图中又没有明显的氧化物的特征峰,因此可以得出结论,经过接枝聚合反应后,纳米铁粒子表面化学包覆了一层致密的PMMA保护层,使其能稳定存在;而且经过

包覆后,纳米铁粒子由亲水变成亲油,可以与有机材料相容,这就大大拓宽了纳米粒子的应用范围。

### 3 结语

采用甲基丙烯酸处理纳米铁粉,将双键基团引入到纳米铁粒子的表面上来。在MMA/nano-Fe的存在下,MMA原位乳液聚合得到了MMA/nano-Fe/PMMA纳米复合粒子,结果表明,MMA/nano-Fe表面的双键参与了MMA的乳液聚合,所得的复合粒子具有核壳结构,而且具有较高的热稳定性。

### 参考文献

- [1] Zhang Wei-xian. [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5: 323 - 332.
- [2] 钟培文, 梁锦霞. [J]. 金属功能材料, 2003, 10(2): 21 - 24.
- [3] Bregar V B. [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 5: 1 - 6.
- [4] Carpenter E E. [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 225: 17 - 20.
- [5] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hong Bing Wang, et al. [J]. Applied Surface Science, 2002, 200: 76 - 93.
- [6] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hong Bing Wang, et al. [J]. Journal of Polymer Science(Part B): Polymer Physics, 2003, 41: 1070 - 1084.
- [7] 董星龙. 铁基磁性超微颗粒的制备及性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1997.
- [8] Gasgnier M. [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(13): 1259 - 1262.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 24.
- [10] 天津大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 596.
- [11] 胡金生. 乳液聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 124.
- [12] 汪昆华, 罗清秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991. 37.
- [13] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004. 456.
- [14] 高家武, 周福珍, 刘士昕, 等. 高分子材料热分析曲线集[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 64. ■

## 《中国粉体工业通鉴》(2005版)征订启事

《中国粉体工业通鉴》(2005版)收录了2004年度发生的相关粉体资讯,设有政策信息、专家论坛、论文选萃、市场经纬、行业动态、成果推介、专利信息、项目信息、业界精英、他山之石、行业媒体等11个栏目,全书共50余万字。该书涵盖与粉体工业相关的国家产业政策信息、专家评述粉体行业现状及前景的言论和论文、有关粉体行业科技、经济、市场动态,以及粉体新产品、新技术、新设备、新成果的大量资讯,尤其是大量的大专院校科研院所成果推介信息、专利信息、招商引资信息、寻求技术合作及转让信息、拟在建项目等,项目数量多,信息量大。

每本定价200元,可办理邮购,免收印刷品挂号费,款到即邮。

联系人:张劲松 电话:010-64444113/64444115 传真:010-64444026 E-mail:zhangjs@cheminfo.gov.cn

汇款地址:100029北京安外小关街53号 收款人:北京中化信深达信息技术有限责任公司联合征订中心