

聚丙烯酸 Fe_3O_4 纳米复合材料的制备及性能研究^{*}

魏珊珊, 张 艺, 许家瑞

(中山大学化学与化学工程学院 // 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 将聚丙烯酸 (PAA) 溶液与纳米 Fe_3O_4 粒子共混制得 PAA/ Fe_3O_4 磁性纳米复合材料。用透射电镜 (TEM)、红外光谱 (FTIR)、热重分析仪 (TGA)、动态超显微硬度仪 (DUHMT) 和磁性能测量系统 (MMS) 对材料进行了表征。结果表明, 复合材料中 Fe_3O_4 粒子的平均粒径约为 10 nm 且能较好分散; PAA 可通过羧基中的氧原子与 Fe_3O_4 中的 Fe 原子以配位键方式相结合, 进而形成一定的交联网络结构; 复合材料的热稳定性由于这种特殊相互作用的存在而提高; 随着 Fe_3O_4 含量的增加, 复合材料的压痕深度降低, 弹性和硬度增加; 复合材料在 300 K 时表现出超顺磁性。

关键词: 聚丙烯酸; 纳米 Fe_3O_4 ; 纳米复合材料; 超顺磁性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0047-04

聚丙烯酸-金属氧化物复合材料 (也称为聚电解质陶瓷), 是将聚丙烯酸 (PAA) 水溶液和金属氧化物混合使两者反应而得, 在实际应用中主要是用作牙科陶瓷材料等。Castro 等^[1-4] 系统地研究了 PAA-金属氧化物 (CaO 、 MgO 、 CuO 、 ZnO) 复合材料。Koglin 等^[5] 对 PAA/ Al_2O_3 复合材料中两组分的相互作用进行了研究。 Fe_3O_4 作为一种制备相对简单、具有吸波、磁性等特点的功能材料具有很广的应用前景。目前, 对聚合物 Fe_3O_4 复合材料的研究主要是制备磁性聚合物微球和磁性聚合物薄膜。我们将 PAA 和纳米 Fe_3O_4 通过溶液共混制备 PAA/ Fe_3O_4 磁性聚电解质陶瓷, 赋予材料超顺磁的特性, 有可能拓展聚电解质陶瓷的应用范围。

1 实验部分

1.1 原 料

丙烯酸, 广州化学试剂有限公司, 分析纯, 减压蒸馏后使用。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和环己烷, 广州化学试剂有限公司, 分析纯。偶氮二异丁氰 (AIBN), 在乙醇中重结晶后使用。

1.2 纳米 Fe_3O_4 的制备

在 500 mL 三口烧瓶中加入 288 mL 水, 在超声波作用下用高纯氩气置换烧瓶中的氧气, 加入 2.90 g $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 48 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (0.60 mol/L) 成混合溶液, 在 60 °C、高纯氩气保护、超声波和机械搅拌作用将 NaOH 溶液 (4.0

mol/L) 慢慢滴加到上述混合溶液中直到 pH = 11 ~ 12 在 60 °C 下熟化 1 h 然后冷却到室温, 磁分离, 用超声脱气后的蒸馏水洗涤 Fe_3O_4 粒子直到上清液为中性。

1.3 PAA 的制备

在 500 mL 三口烧瓶中依次加入 30 mL 丙烯酸 300 mL 环己烷和 0.30 g AIBN, 在高纯氩保护下于 70 °C 聚合 6 h 过滤, 真空干燥至恒质量得 PAA 粉末。

1.4 PAA/ Fe_3O_4 纳米复合材料的制备

将 PAA 乙醇水溶液和纳米 Fe_3O_4 混合, 在机械搅拌和超声分散双重作用下使纳米 Fe_3O_4 粒子充分分散, 将混合液倒在模具中使溶剂在室温自然挥发, 然后干燥至恒质量。作为空白样, 纯的 PAA 也经过相同的处理过程。

1.5 表 征

PAA 的相对分子质量用激光光散射仪 (Brookhaven BI200SM) 来测定。用透射电镜 (JEM-2010HR) 表征复合材料的形貌。红外光谱 (Nicolet 5DX) 用于表征 Fe_3O_4 、PAA 和 PAA/ Fe_3O_4 纳米复合材料的结构, 试样采用溶液制膜法制备。用热重分析仪 (Shimadzu TGA-50H) 表征复合材料的热稳定性, 氮气气氛保护, 升温速度为 10 °C/min 用动态超显微硬度仪测定复合材料的

* 收稿日期: 2005-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50473020); 教育部博士点基金资助项目 (20050558001); 中山大学校长基金资助项目

作者简介: 魏珊珊 (1971 年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 许家瑞, E-mail: xjr@mail.sysu.edu.cn

弹性形变和硬度，选用加载-卸载模式，最大加载载荷为 300 mN，加载速度为 35.30 mN/s，保持时间 5 s，测试点 10 个。PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的磁性能用磁学性质测量系统（MPMS XL-7）表征。

2 结果和讨论

2.1 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的结构表征

用激光光散射仪测得所用的 PAA 的重均相对分子质量为 $M_w = 5.7 \times 10^4$ 。

图 1 为复合材料的透射电镜图，大部分 Fe₃O₄ 粒子的粒径约为 10 nm，有的甚至更小，粒子分散较好。

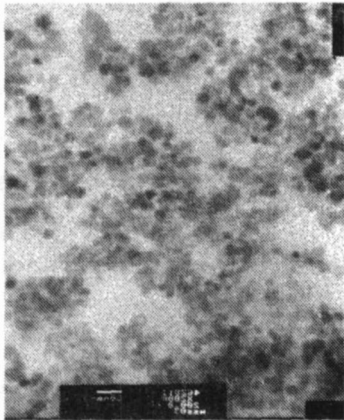


图 1 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的透射电镜照片
Fig. 1 TEM images of PAA/Fe₃O₄ nanocomposite
($\times 200\text{ k}$ the scale is 20 nm)

图 2 为 PAA、PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的红外光谱图。图 2 中在 1710 cm^{-1} 附近为 PAA 的羧基特征峰。与纯的 PAA 相比，复合材料在 584 cm^{-1} 处出现了 Fe₃O₄ 的特征峰，在 1582 cm^{-1} 处出现一个新峰， 1411 cm^{-1} 处峰的相对强度增加。在 1600 cm^{-1} 附近出现的峰为 R-COO- 的不对称伸缩振动，在 1400 cm^{-1} 附近出现的峰为 R-COO- 的对称伸缩振动^[3]，这表明 PAA 的一部分羧基和 Fe₃O₄ 之间发生了化学反应。用红外光谱研究 PAA 金属氧化物（CaO、MgO、CuO、ZnO）复合材料中两组分的反应^[3] 以及 PAA/A₂O₃ 复合材料中两组分的相互作用时都得出类似的结果。他们还认为 PAA 是以配位键形式结合在 CaO、MgO、CuO、ZnO 和 A₂O₃ 粒子的表面。

一般认为，聚羧酸与金属氧化物所形成的配位键类型有单齿配位、双齿配位和桥式配位三种，根据 $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ 值的大小可判定具体的配位方式^[9]。从图 2 可以算出 PAA/Fe₃O₄ 复合体系的 $\Delta\nu = 171\text{ cm}^{-1}$ ，远大于双齿配位的 $\Delta\nu$ 值。根据 Dea-

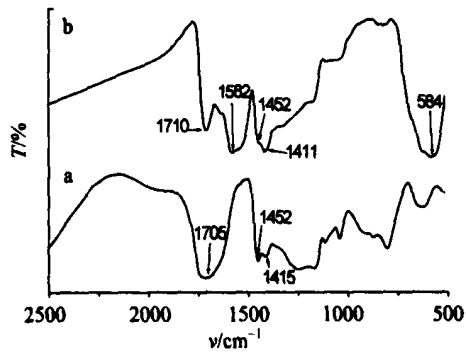
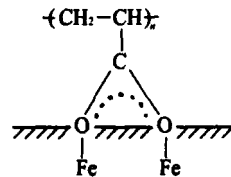


图 2 PAA 和 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of PAA (a), and PAA/Fe₃O₄ extracted nanocomposite (b)

cor Phillips 规律^[7]，认为 PAA 应该是以桥式配位的方式与 Fe₃O₄ 相连，其结构可用



来表示。由于 PAA 相对分子质量较大，有可能一条 PAA 分子链的不同部位可与若干个 Fe₃O₄ 粒子的表面进行反应，或者一个 Fe₃O₄ 粒子表面的不同部位可与若干不同 PAA 大分子发生反应，形成以纳米 Fe₃O₄ 粒子为交联点的交联结构，如图 3 所示。由于 PAA 很容易于水中溶解，而所得的 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料却不能在水中溶解，即使加热也不溶解，表明复合材料中确有交联结构产生。Castañó^[14] 在研究 PAA 金属氧化物（CaO、MgO、CuO、ZnO）复合材料时也曾发现交联结构的存在。

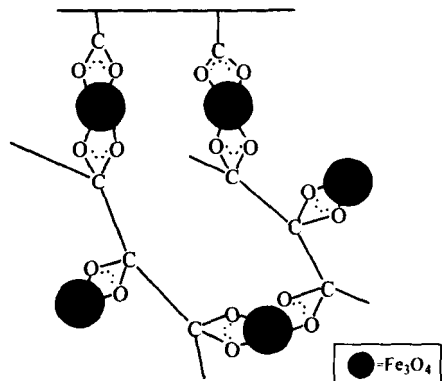


图 3 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料交联网络结构示意图
Fig. 3 The cross linking network of PAA/Fe₃O₄ nanocomposite

2.2 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料的动态超显微硬度分析

图 4 是当样品采用加载-卸载模式进行测试

时的典型曲线, 其中 ab 段为以一定的加载速度加载到最大载荷时的压力—深度曲线, bc 段为在最大载荷下保持一定时间时样品的压力—深度曲线, cd 段为以一定的卸载速度将载荷从最大值卸载到零的压力—深度曲线。图 5 为不同 Fe_3O_4 含量的复合材料在相同的加载速度和最大加载载荷下的载荷—深度曲线, 从图中可以看出, 随着 Fe_3O_4 含量的增加复合材料的压痕深度降低, 即复合材料抵抗外压力的能力增加。

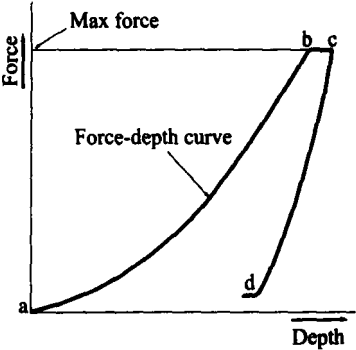


图 4 加载—卸载模式下的典型测试曲线
Fig. 4 Example of load unbad test curve

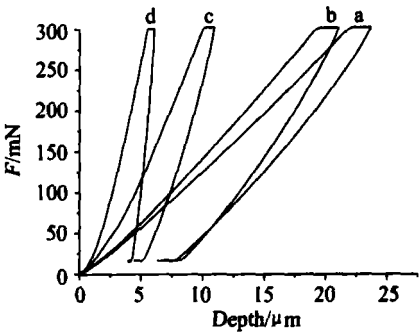


图 5 PAA 和 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料
加载—卸载模式下的典型测试曲线
Fig. 5 The load unbad curves of PAA
and PAA Fe_3O_4 nanocomposite

$w(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\%$: a 0 b 21.3 c 37.5 d 47.4

图 6 的曲线表明随着 Fe_3O_4 的质量分数的增加, 复合材料的弹性和硬度都相应增加。究其主要原因, 一方面, 刚性粒子 Fe_3O_4 粒子的加入有利于复合材料硬度的提高; 另一方面, PAA 和 Fe_3O_4 粒子间的反应形成具有一定交联网络结构的复合材料, 而交联网络的形成有利于材料刚性和弹性的改善^[8], 反应程度随着 Fe_3O_4 含量的增加而加深, 从而交联程度增加, 因此 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料的弹性随着 Fe_3O_4 含量的增加而增加。

2.3 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料的热性能

图 7 是 PAA 和 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料的

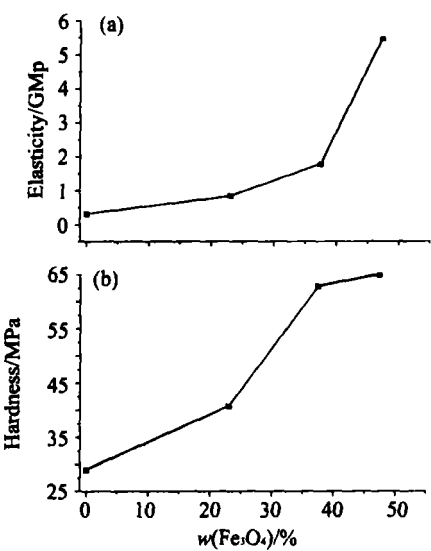


图 6 Fe_3O_4 的质量分数对 PAA Fe_3O_4
纳米复合材料弹性 (a) 和硬度 (b) 的影响

Fig. 6 The elasticity and the hardness versus mass fraction of
 Fe_3O_4 of PAA Fe_3O_4 nanocomposite

失重曲线, 从图可看出加入 Fe_3O_4 纳米粒子后, PAA 的耐热性能得到很大程度的提高, 如复合材料较纯 PAA 在 5% 失重时的温度提高了 28°C 。De Barros^[9]认为聚合物 Fe_3O_4 复合材料中 Fe_3O_4 的铁离子可逆地氧化和还原产生了自由基, 可加速聚合物的热降解。但对 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料体系来说, 实验结果却相反, 这可能是由于 PAA 与 Fe_3O_4 反应形成的交联结构提高了材料的热稳定性。

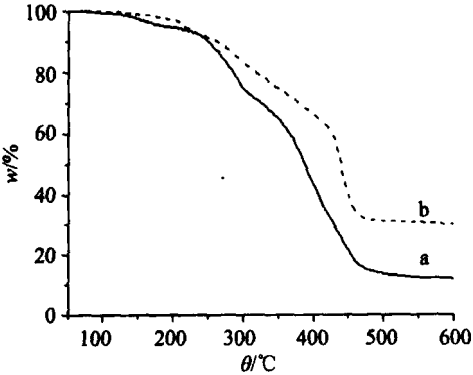


图 7 PAA (a) 和 PAA Fe_3O_4 (b) 纳米复合材料的热失重曲线
Fig. 7 The TG curves of PAA (a) and PAA Fe_3O_4 (b)
nanocomposite containing

2.4 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料的磁性能

图 8 为 PAA Fe_3O_4 纳米复合材料在温度为 10 K 和 300 K 下的磁滞回线, 由图可以看出在 10 K 时复合材料在外磁场撤除后还有较大的剩磁, 而在 300 K 时复合材料在外磁场撤除后的剩磁几乎为零, 表现为超顺磁性。这是因为在 10 K 时, 磁粒

子受热扰动的影响小, 在外磁场作用时, 磁取向后不容易被扰乱, 从而表现出有较大的剩磁; 在 300 K 时热扰动较强, 由外磁场的作用建立的磁有序会由于强烈的热扰动而被解除, 使得复合材料的剩磁几乎为零, 表现出超顺磁性。

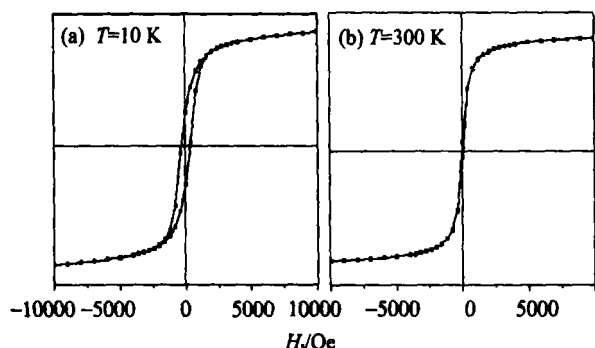


图 8 PAA/Fe₃O₄ 纳米复合材料在 10 K (a) 和 300 K (b) 下的磁滞回线

Fig. 8 Field dependence of magnetization for the PAA/Fe₃O₄ ($w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 21.3\%$)

3 结 论

将聚丙烯酸 (PAA) 乙醇水溶液和纳米 Fe₃O₄ 粒子共混制得了 PAA/Fe₃O₄ 磁性纳米复合材料。PAA 的羧基通过配位键与 Fe₃O₄ 粒子的 Fe 原子结合, 并形成具有一定交联结构的复合材料; 随着 Fe₃O₄ 粒子含量的增加复合材料的压痕深度降低, 弹性和硬度增加, 由于 Fe₃O₄ 粒子的加入复合材料的热性能得到了较大程度的提高, 复合材料在 300 K 时具有超顺磁的特性。

参考文献:

- [1] HU H L, SANGER JM, CASTAÑO V M. Characterization of the mechanical properties of polyacrylic acid metal oxide composites [J]. *Materials Letters* 1992 14 83 - 87.
- [2] SANGER JM, HU H L, CASTAÑO V M. Kinetic studies of the dehydration process for polyacrylic acid metal compounds [J]. *Materials Letters* 1992 15 113 - 117.
- [3] HU H L, SANGER J, GARCIA-ALEJANDRE J et al. Fourier transform infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides [J]. *Materials Letters* 1991 12 281 - 285.
- [4] HU H L, SANGER JM, CASTAÑO V M. Deformation behavior of polyacrylic acid metal oxide composites in water [J]. *Materials Letters* 1993 16 200 - 205.
- [5] VERMILION K, LEWANDOWSKI H, NARRES H D et al. Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and ab initio calculations [J]. *Colloid and Surfaces A* 2000 170 181 - 189.
- [6] NAKAMISHI K. Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds [M]. New York: Wiley, 1963 198.
- [7] DEACON G B, PHILLIPS R J. Relationships between the carbon oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination [J]. *Coordination Chemistry Reviews* 1980 33 227 - 250.
- [8] MARK J E. Some unusual elastomers and experiments on rubberlike elasticity [J]. *Progress in Polymer Science* 2003 28 1205 - 1221.
- [9] Glaucone Gomes De Barros, Nádia Maria Pontes Ricardo, etc. Effect of iron oxides on the degradation of natural rubber from manhot glaziovii [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 1992 44 1373 - 1376.

Preparation and Properties Characterization of PAA/Fe₃O₄ Nanocomposite

WEI Shan-shan, ZHANG Yi, XU Jia-ni

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education //

School of Chemistry and Chemical Engineering, SUN Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract PAA/Fe₃O₄ nanocomposites were prepared by mixing nano-Fe₃O₄ and PAA ethanol solution and then evaporating the solvent. These materials were characterized by transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry analysis (TGA), dynamic ultra micro hardness tester (DUMHT) and SQUID magnetometer. The results showed that PAA coordinated with nano-Fe₃O₄ and formed some certain cross-linking structures. The presence of nano-Fe₃O₄ enhanced the thermal stability of nanocomposite. Elasticity and hardness of nanocomposite increased and indentation depth reduced with the increase of the Fe₃O₄ in the composites. Nanocomposites showed superparamagnetic properties at 300 K.

Key words poly (acrylic acid); nanometer Fe₃O₄; nanocomposite; superparamagnetic property