



多功能复合微球及中空微球的制备与性能

郭艳玲¹, 姜川², 周辰¹, 王小聪¹

(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用磺化聚苯乙烯(PS)微球为模板制备出了以 Fe₃O₄-PANi(聚苯胺)为壳, PS 为核的具有核壳结构多功能 Fe₃O₄-PANi/PS 复合微球. 采用溶剂抽提溶解去除 PS 核得到 Fe₃O₄-PANi 具有导电导磁双功能中空微球. 中空微球空腔尺寸大小一致, 约为 190 nm, 壳层厚度约 30 nm. 通过控制 PS 模板磺化时间来同步控制微球空腔大小和微球壳层厚度. Fe₃O₄-PANi/PS 复合微球及中空微球具有良好的导电性和超顺磁性. 所制备的中空 Fe₃O₄ 微球及中空 Fe₃O₄-PANi 微球对模拟污水浊度去除率分别达到 84.2%及 86.9%.

关键词: 核壳结构; 中空微球; 聚苯胺; 多功能

中图分类号: TB324 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)06-0047-05

Preparation and Characterization of Multifunctional Composite and Hollow Microspheres

GUO Yanling¹, JIANG Chuan², ZHOU Chen¹, WANG Xiaocong¹

(1. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Core-shell multifunctional composite spheres consisting of Fe₃O₄-polyaniline (PANi) shell and polystyrene (PS) core were fabricated using templates of core-shell-structured sulfonated PS spheres. Dissolved with solvent, PS cores were removed from the core-shell composite spheres and hollow Fe₃O₄-PANi spheres were obtained. The cavity size of the hollow spheres was uniformly approximate to 190 nm and the shell thickness was 30 nm. The cavity size and the shell thickness can be controlled by varying the sulfonation time of the PS templates. The thus prepared spheres present good conductivity and super-paramagnetic. The turbidity removal efficiency of artificial waste water removed by hollow Fe₃O₄ and hollow Fe₃O₄-PANi spheres were 84.2% and 86.9% respectively.

Key words: core-shell; hollow spheres; polyaniline; multifunction

粒子表面的纳米工程及中空微球由于其在催化、光学、电学、药物传输、生物传感等领域具有重要的应用前景而引起了科学家极大的兴趣^[1-3]. 其中具有核壳结构的粒子和中空微球具有新的、可以相互组合而加强的性能^[4-6]. 多功能的微米或纳米级导电聚合物是材料科学重要的研究领域. 为了满足这种多功能微米或纳米级复合粒子在各个领域的应用, 人们研究出了各种各样的制备方法^[7-10]. 同时, 人们对磁性纳米粒子在光电子学和自旋电子学等领域的应用研究也越来越深入. 尽管目前有些研究者成功构建了

很多磁性纳米复合粒子, 其采用的主要方法是纳米磁性粒子包覆高聚物, 但是同时兼有磁性和导电性的复合微球的制备仍然是多功能的复合粒子领域最具挑战性的工作之一^[11-13].

本文首先采用模板法制备了粒度均匀的具有核壳结构多功能 Fe₃O₄-PANi/PS(聚苯乙烯)复合微球, 然后在此基础上又制备了其衍生的中空微球. 改变微球壳层中导电聚苯胺的含量可以调节复合微球或中空微球的导电性, 改变具有磁性的 Fe₃O₄ 的含量可以调节复合微球或中空微球的磁性. 此外, 通过模板

微球的自组装获得了排列有序的复合微球或中空微球,并利用所制备的微球在污水处理方面进行了初步的探讨.

1 材料与方法

1.1 试剂

苯乙烯、乙醇、氨水,分析纯,天津市化学试剂一厂;十二烷基硫酸钠、过硫酸钾、氯化亚铁,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,天津市禹达化学试剂科技发展公司;苯胺、过硫酸铵、氯化铁,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市永大化学试剂开发中心.

1.2 磺化聚苯乙烯模板微球的制备

直径大约 250 nm 的单分散的聚苯乙烯粒子通过种子乳液聚合^[14]制备.将聚苯乙烯微球浸泡在浓硫酸中并在 45 °C 下磺化 2 h.将磺化后聚苯乙烯微球用水和乙醇反复洗涤后,以 8 000 r/min 离心分离.为了改变磺化聚苯乙烯微球磺化层厚度,反应时间分别控制在 1~4 h.

1.3 聚苯胺/聚苯乙烯复合微球的制备

聚苯胺/聚苯乙烯复合微球的制备参照文献[15].将 1.0 g 所制备的磺化聚苯乙烯模板微球分散在蒸馏水中,加入 0.279 g 的苯胺搅拌 30 min;然后加入 0.003 mol 过硫酸铵,在室温下进行氧化聚合 24 h.产物离心分离后在室温下真空干燥.

1.4 双功能性 Fe₃O₄-PANi/PS 复合微球及中空微球的制备

称取经过真空干燥的 PANi/PS 复合微球 1.0 g,将其分散在 40 mL 的氨水中浸渍 12 h 后,再分散在 100 mL 水中,加入体积比为 1:1 的 0.5 mol/L FeCl₂ 和 1 mol/L FeCl₃ 的混合溶液 6 mL 后,氮气保护下搅拌 3 h.将产物静置 24 h 后,以 6 000 r/min 的速度离心分离.

用 DMF 溶解 PS 核得到中空 Fe₃O₄-PANi 复合微球. Fe₃O₄-PANi/PS 复合微球在高温下煅烧,得到无机中空 Fe₃O₄ 微球.

1.5 样品表征

使用日本日立公司 SU-1510 型扫描电子显微镜和日本电子的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察微球及中空微球的形貌;使用 Bruker 公司 Vector 22 型红外光谱仪对样品进行红外分析;使用北京普析通用仪器有限公司的广角 X 射线粉末衍射仪测试晶体结

构;使用北京绿棉科技有限公司 Flash EA-1112 元素分析仪对样品进行元素分析;使用 VSM JDM-13 磁力计测试样品磁性;用四探针法测试样品的电导率.浊度使用美国 HANNA 公司 HI93703-11 浊度仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 复合微球及其中空微球的制备

磺化聚苯乙烯微球是由聚苯乙烯微球在浓硫酸中磺化制备的.磺化过程在微球表面同步进行,确保了磺化层厚度均匀.磺化层厚度可通过改变反应时间和反应温度来进行调节.适当的温度和反应时间可以确保磺化层的适当厚度.磺化过程中聚苯乙烯表面的亲水性逐步递增,因此磺化微球在水中很容易分散.对于苯胺聚合物来说,硫酸是良好的掺杂剂,所以苯胺单体很容易吸附在磺化壳层上并在壳层聚合,形成聚苯胺/聚苯乙烯复合微球.壳内的硫酸和聚苯胺能通过离子交换与金属离子结合,促进磁性纳米晶体的形成,生成 Fe₃O₄-PANi/PS 复合微球.将该复合微球分别通过有机溶剂或高温煅烧处理,可得到 Fe₃O₄-PANi 中空复合微球或无机中空 Fe₃O₄ 微球.

2.2 复合微球及其中空微球的结构表征

不同微球的红外谱图如图 1 所示.微球中聚苯胺的化学结构被傅里叶红外光谱所证实,与文献[14-15]一致.聚苯胺中 C—N 键和 C=N 键的特征峰分别在 1 304 cm⁻¹ 和 1 585 cm⁻¹,表明还原态聚苯胺和氧化态聚苯胺同时存在.元素分析表明聚苯胺含量为 20.7%.

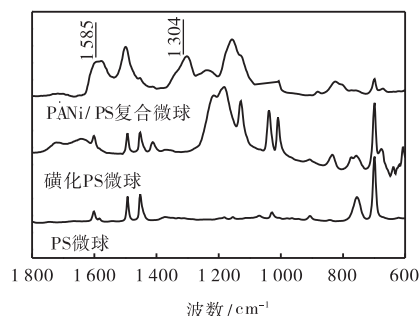


图 1 不同微球的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different microspheres

按照 2.1 方法所制备不同微球的扫描电镜或透射电镜照片如图 2 所示.图 2(a)是磺化聚苯乙烯微球 SEM 图像,可判定这些微球的直径都大约在

250 nm. 图 2(e) 的 TEM 图像显示这些磺化微球具有明显的核壳结构, 壳层厚度与核的直径大约分别是 30 和 190 nm. 由于聚苯胺在磺化层内和微球表面生长, PANi/PS 微球(图 2(b))彼此相连. 将 PANi/PS 微球分散在氨水中, 由于聚苯胺在氨水中脱掺杂导致微

球的颜色由墨绿色变为蓝色. 氯化亚铁与氯化铁的混合溶液的加入会被吸附到微球壳层内, 当加热到 80 °C, 会得到表面粗糙的 Fe₃O₄ 纳米晶体(图 2(c)). 将微球的聚苯乙烯核用 DMF 溶解去除后可得到有机 Fe₃O₄-PANi 复合中空微球(图 2(d)).

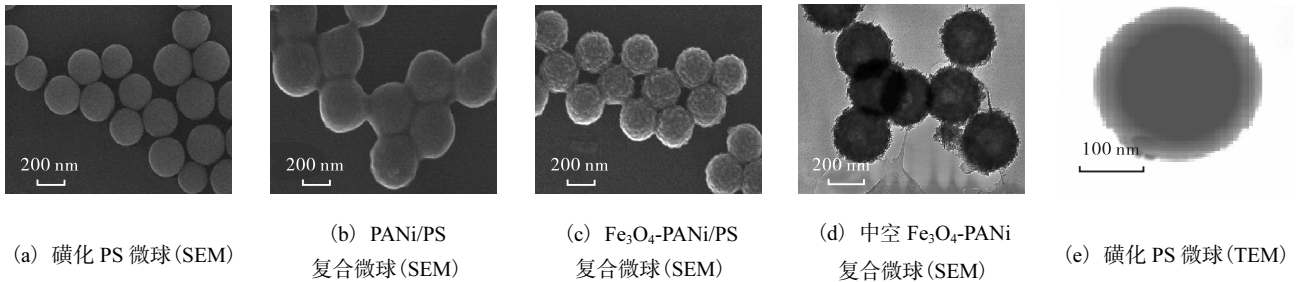


图 2 不同样品的扫描电镜或透射电镜照片
Fig. 2 SEM or TEM images of different samples

不同模板磺化时间中空微球的透射电镜图如图 3 所示. 将 Fe₃O₄-PANi 复合中空微球超声分散就得到单分散的有机 Fe₃O₄-PANi 中空微球, 由图 3(a) 可以看出, 球壳厚度约为 30 nm, Fe₃O₄ 和 PANi 以相互交联的方式连接在一起. 将微球中的 PANi 和 PS 以煅烧的方法除去后, 得到的是无机 Fe₃O₄ 的中空微球(图 3(b)), 有机 Fe₃O₄-PANi 中空微球与无机 Fe₃O₄ 中空微球相比, 球壳厚度无明显变化, 这表明磺化层厚度决定球壳的厚度, 反应是在磺化层内进行的. 灼烧去除微球中的有机成分后, 所得到的无机 Fe₃O₄ 中

空微球上可以观察到孔径在介孔范围内的许多小孔, 同时, 当中空微球类材料与其他物质结合形成复合材料时, 这些孔的存在也起到了重要作用. 此外, 微球壳层的厚度可以通过改变磺化时间来控制. 由图 3(c) 可以看出, 当磺化时间为 1 h 时, Fe₃O₄ 中空微球的壳厚度为 20 nm. 而图 3(d) 表明磺化时间为 4 h 时, 壳厚度增加到大约 82 nm, 空腔直径大约 86 nm.

Fe₃O₄ 中空微球和 Fe₃O₄-PANi 中空微球的 X 射线衍射图如图 4 所示.

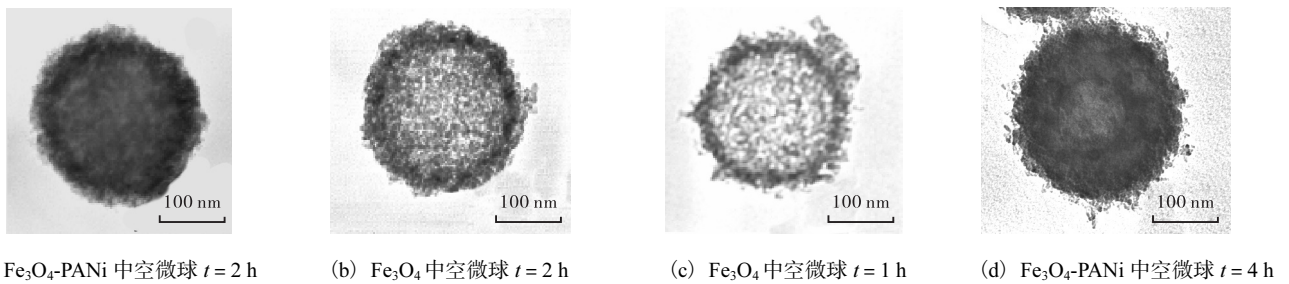


图 3 不同模板磺化时间中空微球的透射电镜照片
Fig. 3 TEM images of hollow spheres of templates with different sulfonation time

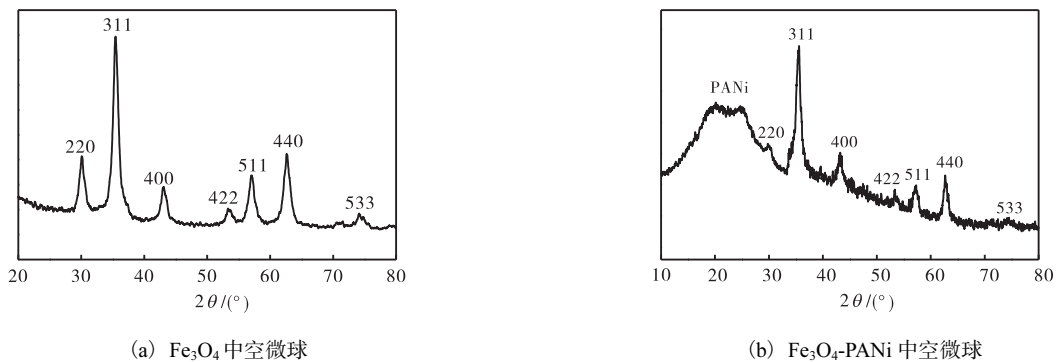


图 4 Fe₃O₄ 中空微球和有机 Fe₃O₄-PANi 中空微球的 X 射线衍射图
Fig. 4 X-ray scatter patterns of hollow Fe₃O₄ spheres and hollow Fe₃O₄-PANi spheres

图 4 两分图中 $2\theta = 30.19^\circ$ 、 35.50° 、 43.14° 、 53.58° 、 57.08° 、 62.83° 、 74.41° 是由磁性粒子中 Fe_3O_4 晶体所引起的衍射峰^[16]。图 4(b) 中的最宽峰是由聚苯胺引起的, 除去聚苯胺的峰外, 两分图中 Fe_3O_4 晶体衍射峰的形状大致相同, 其他位置的峰基本一致。说明该复合中空微球中有机物 PANi 和无机物 Fe_3O_4 之间不存在很强的相互作用。

2.3 复合微球及其中空微球的导电性能及磁性表征

由于聚苯胺是导电态的, PANi/PS 微球的干燥粉末在室温下电导率为 $9.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 这表明聚苯胺在磺化层内和微球表面是连续生长的。 Fe_3O_4 -PANi/PS 复合微球的电导率是 $3.61 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 低于有机 PANi/PS 微球的导电性, 这种现象是由以下两个原因导致的: 一是氨水的脱掺杂过程; 二是纳米 Fe_3O_4 阻断了导电路径^[17]。为了恢复复合微球的导电率, 通过将微球浸泡在 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的稀盐酸中约 2 min 进行再掺杂。再掺杂后的 Fe_3O_4 -PANi/PS 复合微球的导电率提高到 $1.81 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。另外, 研究中发现磺化时间的延长也可增加复合微球的导电性, 由磺化 4 h 的模板微球制备的 Fe_3O_4 -PANi/PS 复合微球的导电率增加至 $8.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 这就说明改变微球中聚苯胺的含量可以改变微球的电导率。

图 5 是 Fe_3O_4 和 PANi- Fe_3O_4 (PANi 的质量分数为 20%) 中空微球在 20°C 下的磁场中的磁滞回线。

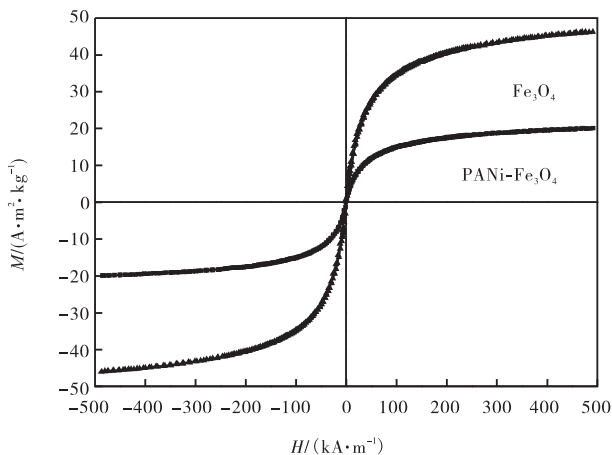


图 5 中空 Fe_3O_4 微球和中空 Fe_3O_4 -PANi 微球的磁滞回线
Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of hollow Fe_3O_4 spheres and Fe_3O_4 -PANi composite spheres

在图 5 中 Fe_3O_4 中空微球的曲线中没有发现磁滞环, 其饱和磁化强度 (M) 是 $46.2 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 表明无机 Fe_3O_4 中空微球具有超顺磁行为。由图 5 中的 PANi- Fe_3O_4 中空微球曲线数据表明, 有机 PANi- Fe_3O_4 中空微球也具有超顺磁行为, 而且两者的超顺

磁行为相似。由此可以得出以下这个结论, Fe_3O_4 -PANi/PS 复合微球的超顺磁行为是由 Fe_3O_4 决定的。PANi- Fe_3O_4 微球曲线与 Fe_3O_4 微球曲线相比, 有机 Fe_3O_4 -PANi 中空微球比无机 Fe_3O_4 中空微球的磁化强度低很多, 这是因为 Fe_3O_4 在微球中的含量不同所引起的。

2.4 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 -PANi 中空(复合)微球在污水处理中的应用

在蒸馏水中加入过量的硅藻土, 搅拌均匀, 将该混浊液静置 24 h, 取上部分乳白色液体, 此即为所需处理的模拟污水。

室温下用移液管移取 20 mL 模拟污水于小烧杯中, 分别准确称取制得的纳米中空 Fe_3O_4 微球及中空 Fe_3O_4 -PANi 微球各 0.3 g, 分别投入上述已量取好的模拟污水中; 充分振荡 30 min, 使溶液中 Fe_3O_4 对硅藻土颗粒的吸附达到平衡, 然后用磁铁分离并静置 24 h, 使溶液中的 Fe_3O_4 颗粒尽量分离出来。用浊度仪对各处理后的模拟污水及未经处理的模拟污水空白样品进行浊度分析。结果显示, 浊度由未经处理的空白样品的 20.40 NTU 分别下降为 3.21 NTU 和 2.67 NTU。两种样品对模拟污水的浊度去除率分别达到 84.2% 及 86.9%。结果说明, 制备的 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 -PANi 磁性中空微球在污水处理中具有较大的潜在应用价值。此外, 由于中空微球的磁性特征, 可以方便地利用磁场将这些吸附了污染物纳米颗粒分离开来。

3 结 语

使用具有核壳结构的磺化聚苯乙烯模板制备了 Fe_3O_4 -PANi/PS 导电导磁多功能复合微球及中空微球, 控制聚苯乙烯模板磺化时间可以调节微球空腔的大小和壳厚度, 这样就可以根据需要来控制、制备所需的不同空腔大小和壳厚度的微球。与其他方法不同的是, 该方法可以简便地将导电的聚苯胺复合到微球上去, 使其表现出良好的导电性。通过类似方法制备的磁性中空微球表现出了超顺磁行为。利用所制备的磁性中空微球在污水处理方面进行初步研究, 结果表明, 该磁性中空微球具有较好的去污能力。

参考文献:

- [1] Caruso F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly[J]. Chemistry-A European

- Journal, 2000, 6(3): 413–419.
- [2] Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(1): 11–22.
- [3] Caruso R A. Nanocasting and nanocoating[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2003, 226: 91–118.
- [4] Rosoff M. *Nano-surface Chemistry*[M]. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [5] 王锐, 訾学红, 刘立成, 等. 核壳结构双金属纳米粒子的研究与应用[J]. *化学进展*, 2010, 22(2/3): 358–366.
- [6] Hohnholz D, Okuzaki H, MacDiarmid A G. Plastic electronic devices through line patterning of conducting polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(1): 51–56.
- [7] Nadian A, Lindblom L. Studies on the development of a microencapsulated delivery system for norbormide, a species-specific acute rodenticide[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 242(1/2): 63–68.
- [8] Smith J A, Josowicz M, Janata J. Polyaniline-gold nanocomposite system [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(8): E384–E388.
- [9] Soeya S, Hayakawa J, Takahashi H, et al. Development of half-metallic ultrathin Fe_3O_4 films for spin-transport devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(5): 823–825.
- [10] Ayad M M, Amer W A, Whdan M. *In situ* polyaniline film formation using ferric chloride as an oxidant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(4): 2695–2700.
- [11] Wang Xiaocong, Tang Saide, Liu Jing, et al. Uniform Fe_3O_4 -PANi/PS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(4): 923–929.
- [12] 王小聪. 新型低维聚苯胺纳米(复合)材料的控制制备及其形成机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [13] Wang Xiaocong, Tang Saide, Zhou Chen, et al. Uniform TiO_2 -PANI composite capsules and hollow spheres[J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(17/18): 1865–1869.
- [14] Niu Z, Yang Z, Hu Z, et al. Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollow spheres [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(12): 949–954.
- [15] 周辰, 李树保, 赵研, 等. 导电聚苯胺/聚苯乙烯核/壳结构复合微球的制备[J]. *天津科技大学学报*, 2006, 21(4): 14–16.
- [16] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(3): 849–853.
- [17] Zhang Zhiming, Wan Meixiang. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(2): 205–212.

责任编辑: 周建军