

有机包覆对磁性聚乳酸复合材料力学和介电性能的影响

张晶, 于德梅, 陈炜
(西安交通大学理学院, 710049, 西安)

摘要: 合成了磁性纳米 Fe_3O_4 粒子, 并通过有机包覆制备了磁性复合微球, 进而分别以铁粒子和微球为填充相制备了两种磁性聚乳酸复合材料, 研究比较了不同复合材料的力学性能、结晶性能及介电性能, 探讨了有机包覆对复合材料微观相态及界面特征的影响. 结果发现, 有机包覆可提高无机铁粒子与聚合物基体的相容性, 使得复合材料的韧性大幅提高, 同时有机包覆使得无机粒子与聚乳酸分子之间存在强相互作用, 从而减少了界面缺陷, 改善了复合材料的介电性能.

关键词: 有机包覆; 磁性复合材料; 力学性能; 介电性能

中图分类号: R943.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)12-0120-05

Effects of Organic Encapsulation on the Mechanical and Dielectric Properties of Magnetic Poly(Lactide Acid) Composites

ZHANG Jing, YU Demei, CHEN Wei
(School of Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by co-precipitation, and the magnetic composite microspheres were synthesized with organic encapsulation. Then two kinds of poly(lactide acid) (PLA) composites, including PLA/ Fe_3O_4 and PLA/MMS composites, were prepared. The mechanical properties, crystallization process and dielectric properties of the two composites were investigated, and the effects of organic encapsulation on morphology and interface of the composites were discussed. The results indicate that organic encapsulation can significantly improve the compatibility of the inorganic Fe_3O_4 particles and the polymer matrix, which lead to a great improvement for the toughness of the composite. And the strong interactions between polymer matrix and organic encapsulated Fe_3O_4 reduce the interfacial defects and enhance the dielectric properties.

Keywords: organic encapsulation; magnetic composite; mechanical property; dielectric property

近年来,聚乳酸纳米复合材料的研究引人注目.聚乳酸与无机纳米粒子复合不仅可以改变其结晶及降解行为,同时可以提高其力学、耐热及气体阻隔等性能^[1-2].现代生物磁学研究表明,许多生物材料具有磁效应,任何生物都具有磁性,生命活动也显示磁场^[3].国内外的研究显示,磁场具有多方面的生物效应,包括可以降低血液黏度,改善微循环,抑制血栓形成,抗炎症,抗氧化,还可以加快伤口愈合修复,促

进瘢痕吸收软化,影响基因表达和信号传导,促进细胞分化等^[4-6].磁性复合材料是指具有磁性的一类复合材料,采用高分子为基体,通过添加磁性粒子可以制备磁性高分子复合材料.这种材料不仅具有一般复合材料的优点,同时因为含有磁性粒子,使得这种复合材料还具有磁性.现在研究较多的这种复合磁性材料多为磁性聚合物复合微球,主要应用于生物、医药、环保等领域.关于磁性聚乳酸复合材料的研究

报导很少。磁性聚乳酸复合材料集磁性复合材料的特性及聚乳酸的生物降解性于一体,是一类很有前途的功能材料^[7]。

在聚合物基纳米复合材料的制备中,纳米粒子在聚合物基体中的分散性、无机粒子与聚合物基体的界面结合力大小很重要,分散性好坏和结合力大小直接关系到最终复合材料的力学性能、热性能等^[8-10]。对于磁性聚乳酸复合材料来说,研究磁性粒子与聚乳酸大分子之间的相容性及相互作用机理,对于复合材料制备及性能调控有着重要意义。本文以自制磁性纳米铁粒子($\text{nanoFe}_3\text{O}_4$)为原料,合成了 $\text{P}(\text{St-GMA})/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性复合微球(MMS),并以铁粒子和微球为第二相制备了磁性聚乳酸复合材料。通过对比两种复合材料的力学、结晶及介电性能的不同,研究分析了复合材料性能变化的内在原因,并对分子作用机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验原材料

聚乳酸(PLLA)平均相对分子质量约为 20 万,购自山东医疗器械研究所。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、氯仿及油酸为化学纯试剂,由天津巴斯夫化工有限公司生产。苯乙烯(St)和偶氮二异丁腈(AIBN)为化学纯试剂,由上海三浦化工有限公司生产,St 使用前经减压蒸馏提纯。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分析纯试剂,德国 BASF 化学公司生产。乙烯基三乙氧基硅烷由哈尔滨化工研究所提供。实验中均采用蒸馏水。

1.2 磁性复合材料制备

1.2.1 聚乳酸/纳米复合材料的制备 采用共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 粒子。首先按照 2 : 1 的质量比将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 盐溶解在适量水中,搅拌均匀,通氮气 30 min 后,加入氨水,调节水浴温度至 75 ℃,反应 30 min。反应结束后混合液使用盐酸调节 pH 值至中性,分别用水及乙醇洗涤,常温下置于真空干燥箱内干燥 24 h,得到纳米 Fe_3O_4 粒子。

将一定质量纳米 Fe_3O_4 粒子加入到 50 mL 甲苯中,加入一定量油酸超声 5 min 后于 75 ℃下反应 1 h,混合物在室温中冷却,为了去除过量的油酸,使用蒸馏水反复洗涤,室温下真空箱内干燥,得到黑色粉末,记为 o- Fe_3O_4 。

将一定量 o- Fe_3O_4 粒子分散于氯仿中超声处理

20 min 后,将该悬浮液倒入之前配好的 40 g/L 聚乳酸氯仿溶液中,搅拌均匀,再超声分散 1 h。将混合溶液浇铸在玻璃模具中,常温下真空干燥 72 h,得到厚度约为 0.1 mm 的复合材料薄膜。

1.2.2 聚乳酸/磁性微球复合材料的制备 将上述油酸改性的纳米 Fe_3O_4 粒子中加入乙烯基三乙氧基硅烷和醇水混合液,超声 5 min 后在 75 ℃下反应 1 h,洗涤干燥,得到 s- Fe_3O_4 。

在 4 口烧瓶中依次加入处理后的 s- Fe_3O_4 、St、GMA 和 AIBN,将无水乙醇和蒸馏水混合物作为溶剂,加入 PVP 作为分散剂,混合体超声 10 min 后,在氮气保护下于 75 ℃反应 10~12 h。反应结束得到的乳液采用磁性分离得到磁性微球,微球用 1 mol/L 的 HCl 浸泡 48 h,随后用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,真空干燥得到磁性复合微球,记为 MMS^[11]。

1.3 实验仪器与表征

(1)力学拉伸测试:拉伸实验在微型力学测试机(MTS tyron-250,美国)上进行,试样的为哑铃型,标距部分长、宽分别为 20 mm、4 mm,实验采用恒位移控制,加载速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。样品的载荷及位移(应变数据)由实验机和高分辨率激光检测系统自动记录。

(2)透射显微镜(TEM)观察:取待观测粒子少许加入到乙醇中,超声 10 min 后,取一滴置于铜网上,室温干燥后进行透射电镜(JEM-3010,日本)观察,通过统计得到粒子的平均粒径。实验中加速电压为 250 kV。

(3)差示扫描量热分析(DSC):采用差示扫描量热仪(Netzsh DSC 200PC,德国)测试复合材料试样的相变过程。用钢对仪器温度进行校准,升温速率为 10 ℃/min,氮气保护。

(4)偏光显微镜(POM)观察:采用配有 Linkam THMS600 热台(美国)的 Olympus BX51 偏光显微镜(POM)对复合材料的晶体形貌进行观察,样品厚度约为 0.02 mm。

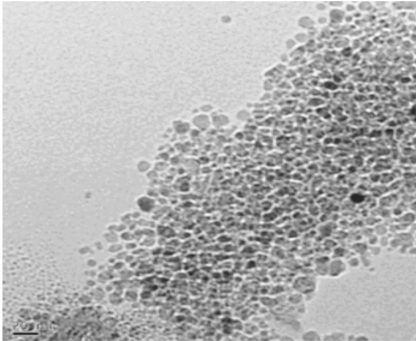
(5)介电性能测试:采用 Novocontrol 技术公司(德国)的宽频介电分析仪对聚合物材料的介电性能进行测试,低频测量使用 Alpha-A 高性能频率分析仪。频率测量范围为 0.1 Hz~1 MHz,室温下进行 2 次测量。样品直径为 20 mm,厚度约为 0.1 mm。

2 结果与讨论

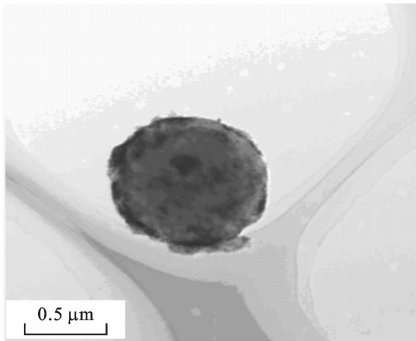
2.1 纳米 Fe_3O_4 及磁性微球的微观相貌

图 1 分别是实验制备的纳米铁粒子及磁性复合

微球的 TEM 照片. 其中,图 1a 为经油酸表面处理过的铁粒子 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$,从图中可以看到其粒径分布较窄,经统计 70%的粒径集中在 5~10 nm 范围,这说明表面修饰后的纳米粒子有较好的分散性.图 1b 为合成的磁性复合微球,其内部为有机包覆无机铁粒子的结构,具体模型示意图见文献[11],粒径在 0.5~1 μm 左右,微球的磁含量(质量)经热质量法测试约为 70%.



(a) Fe_3O_4 粒子 $\times 300\,000$



(b)磁性复合微球 $\times 30\,000$

图 1 纳米 Fe_3O_4 粒子及磁性复合微球的 TEM 照片

2.2 表面包覆对复合材料拉伸性能的影响

图 2 分别是 PLLA/ Fe_3O_4 及 PLLA/MMS 复合材料(粒子质量分数均为 1.5%)试样的力学拉伸应力-应变曲线.从图 2 可以明显看到,两种复合材料试样的弹性模量并无太大差异,PLLA/ Fe_3O_4 在拉伸过程中仅存在弹性变形区域,呈现典型的“强而硬”脆性特征. PLLA/MMS 在拉伸过程中不仅发生弹性变形,而且有广阔的塑性变形区域存在,如图所示曲线经历屈服、塑变等过程,表现出典型“强而韧”的韧性断裂特征.这是由于微球的有机包覆层与基体大分子链之间存在着较强的相互作用力,微球的加入起到“物理交联点”的作用,使得大分子链在滑移、变形过程中消耗大量的能量,从而基体表现出韧

性特征.

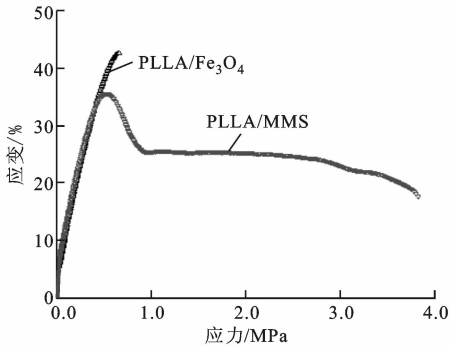


图 2 不同磁性聚乳酸复合材料的拉伸应力-应变曲线

2.3 表面包覆对复合材料热性能的影响

图 3 分别是 PLLA/ Fe_3O_4 及 PLLA/MMS 复合材料(粒子质量分数均为 1.5%)试样的差示量热扫描分析加热曲线.如图所示,曲线在 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右为玻璃化转变过程,在 155 $^{\circ}\text{C}$ 附近为熔融过程.从图中可以明显看到,两条曲线的 T_g 及 T_m 转变温度相比没有明显的变化,然而 PLLA/ Fe_3O_4 试样在 125 $^{\circ}\text{C}$ 附近表现出明显的重结晶过程.这是由于在降温过程中 PLLA 大分子来不及结晶,因此在随后的加热过程中重结晶所致,而 PLLA/MMS 试样未表现出明显的重结晶过程.与 PLLA/ Fe_3O_4 相比,PLLA/MMS 复合材料由于 PLLA 与 MMS 之间存在强的相互作用力,使得 PLLA 大分子链运动困难,结晶度降低(DSC 测试结晶度 PLLA/ Fe_3O_4 为 24%, PLLA/MMS 为 17%),同时在随后的加热过程中没有明显的重结晶过程.结晶度的降低使得复合材料的非晶区增大,有利于其韧性的提高.

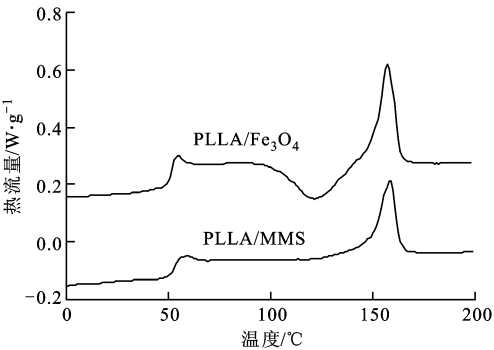


图 3 不同磁性聚乳酸复合材料的 DSC 加热曲线

2.4 表面包覆对复合材料结晶形态的影响

图 4 为 PLLA/ Fe_3O_4 及 PLLA/MMS 复合材料(粒子质量分数为 1.5%)试样的 POM 照片.如图所示,PLLA/ Fe_3O_4 试样的晶粒显得小而多,而 PL-

LA/MMS 试样的晶粒尺寸相对大. 通常,晶粒生长的形貌受成核点的数量控制,大量的成核中心会带来大量的小晶体的生成. 在 PLLA/ Fe_3O_4 纳米复合材料中,纳米铁粒子可以作为成核中心,起到异相成核的作用,从而使得其晶体显得小而多. 与纳米铁粒子相比较,经表面包覆合成的 MMS 微球由于与大分子之间的相互作用力强,对分子链运动的限制较大,因此晶体结晶缓慢,可以生成相对较大的晶粒,因而 PLLA/MMS 试样的晶粒显得少而大. 这与 PLLA/MMS 复合材料的结晶度较低、韧性提高的结果相一致.

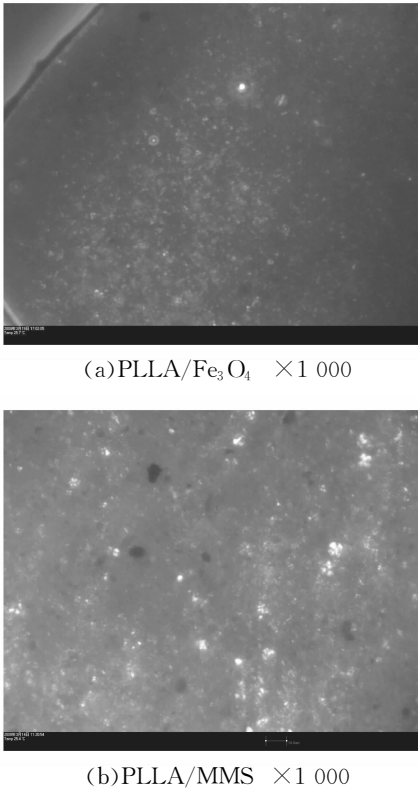


图 4 不同磁性聚乳酸复合材料晶体的 POM 照片

2.5 表面包覆对复合材料介电性能的影响

通常的结晶聚合物内部存在一定的缺陷,如晶格空位、杂质中心、位错等,这些缺陷结构会俘获电场作用下通过晶体迁移的自由载流子,并发生局部电荷积累,导致界面极化. 对于聚合物复合材料而言,不同填充粒子会产生不同的微观界面结构,比如填充尺寸、相容性等的不同均会影响复合材料的介电性能. 以下仍然以填料质量分数为 1.5% 的 PLLA/ Fe_3O_4 及 PLLA/MMS 复合材料试样为例,研究不同填充粒子对 PLLA 介电性能的影响,同时探讨不同界面作用对复合材料的介电常数和介电损耗的影响.

图 5 是 PLLA/ Fe_3O_4 及 PLLA/MMS 复合材料试样的介电常数(K)随粒子质量分数的变化曲线及粒子质量分数为 1.5% 试样的介电损耗随频率变化的曲线. 从图中可以看到,虽然两种复合材料试样的 K 的绝对值相差不大,但 PLLA/ Fe_3O_4 复合材料试样的 K 随着 $\varphi(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 的增加变化幅度较大(区间为 2.0%~2.7%),而 PLLA/MMS 复合材料的 K 随 $\varphi(\text{MMS})$ 的增加其变化幅度较小(区间为 2.2%~2.4%). 材料的 K 是衡量介质在外电场中被极化的程度,即可极化度越强,材料的介电常数越大. 对 PLLA/ Fe_3O_4 复合材料而言,随着 Fe_3O_4 含量的增加,纳米 Fe_3O_4 可吸附更多电荷并增强复合材料的可极化度,界面极化增强,因此复合材料的相对介电常数随之增大. 相对于 PLLA/ Fe_3O_4 而言,MMS 微球由于呈“核-壳”结构,其中的 Fe_3O_4 粒子表面包覆了有机层,使得其可吸附电荷数量相对少,同时微球有机层与基体之间的强相互作用限制了基体大分子链段的运动,极性基团活性降低,抑制了界面极化,这使得复合材料的可极化度较小,因此介电常数值随含量变化不大.

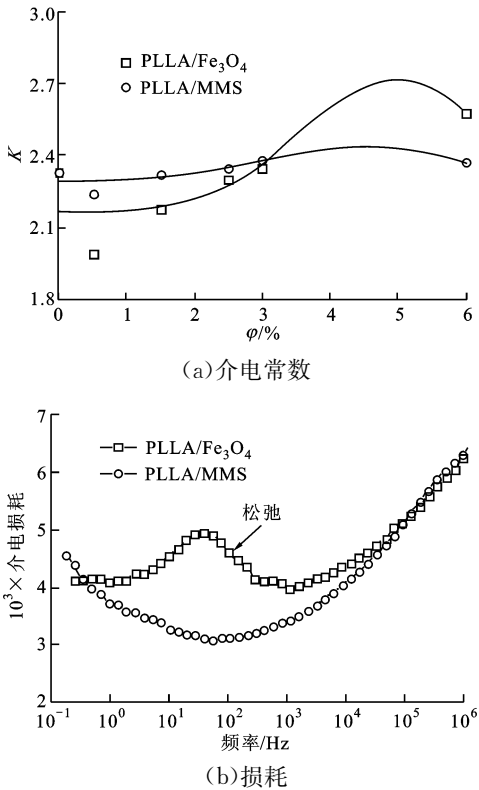


图 5 不同磁性聚乳酸复合材料的介电常数及损耗的比较

图 5 还给出了两种不同复合材料的介电损耗频率的变化曲线. 聚合物电介质的介电损耗主要包括

极化损耗及电导损耗. 如图可知, 在 $1 \sim 10^6$ Hz 频率范围内, PLLA/MMS 复合材料的介电损耗值均较 PLLA/ Fe_3O_4 复合材料的要小. 这一方面是由于 PLLA/MMS 复合材料内微球与基体大分子链上的官能团之间存在很强的相互作用力, 使得极性基团难以随着电场的变化而转动, 降低了极化损耗; 另一方面可能是由于 MMS 的包覆型结构限制了 Fe_3O_4 粒子的电子离域, 使得电导损耗降低所致. 另外, PLLA/ Fe_3O_4 试样在 50 Hz 处有明显的界面损耗峰, 而 PLLA/MMS 试样则没有此峰, 这说明与 PLLA/ Fe_3O_4 复合材料相比, 由于 PLLA 与 MMS 之间相容性较好, 存在着较强的相互作用力, 如静电作用、氢键等, 使得界面的空穴、缺陷减少, 自由电荷被界面捕捉的概率降低, 因此介电松弛不明显. 这与前文 PLLA/MMS 复合材料的韧性提高机理相符合, 显然界面缺陷的减少是力学、介电性能共同改善的原因所在.

3 结 论

磁性 Fe_3O_4 粒子的有机包覆可提高其与聚合物基体的相容性, 有机层和基体之间强大的相互作用使得复合材料的韧性大幅提高. 磁性 Fe_3O_4 粒子的有机包覆可减少界面缺陷, 基体和磁性微球之间良好的界面相互作用限制了聚乳酸分子链的运动, 导致复合材料结晶度下降和热稳定性能的改进, 从而改善复合材料的力学及介电性能. 这种新型的复合材料既有较好的力学性能, 又具有磁性能, 在生物磁学领域有着较好的应用前景.

参考文献:

- [1] SHIKINAMI Y, OKUNO M. Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly L-lactide (PLLA): part I [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(9): 859-877.
- [2] SHIKINAMI Y, OKUNO M. Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly L-lactide (PLLA): part II [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(23): 3197-3211.
- [3] OKANO H, OHKUBO C. Modulatory effects of static magnetic fields on blood pressure in rabbits [J]. *Bioelectromagnetics*, 2001, 22 (6): 408-418.
- [4] 阮晓声, 梁中庆, 张月芳, 等. 恒磁场环境对大鼠血液流变学特性的影响 [J]. *中华理疗杂志*, 2000, 23 (4): 218-220.
RUAN Xiaosheng, LIANG Zhongqing, ZHANG Yuefang, et al. Effect of constant magnetic field on hemorrheology in rats [J]. *Chin J Phys Ther*, 2000, 23 (4): 218-220.
- [5] 金银龙, 王汉章, 程义斌, 等. 静磁场对人体自由代谢的影响 [J]. *卫生研究*, 1998, 27(2): 97-99.
JIN Yinlog, WANG Hanzhang, CHENG Yibin, et al. Effects of static magnetic fields on free radical metabolism of human body [J]. *Journal of Hygiene Research*, 1998, 27 (2): 97-99.
- [6] 吴道澄, 王多宁, 席晓莉, 等. 脉冲磁场对小鼠血液 SOD 活性及 MDA 含量的影响 [J]. *生物医学工程学杂志*, 1999, 16(3): 359-361.
WU Daocheng, WANG Duoning, XI Xiaoli, et al. The influence of pulsed magnetic fields on SOD's activity and MDA value in metabolism of mice [J]. *J of Bio Eng*, 1999, 16 (3): 359-361.
- [7] SEKINO M, YAMAGUCHI K, IRIGUCHI N, et al. Conductivity tensor imaging of the brain using diffusion-weighted magnetic resonance imaging [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(10): 6730-6732.
- [8] PHAM K N, FULLSTON D, SAGOE-CRENTSIL K. Surface modification for stability of nano-sized silica colloids [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 315(1): 123-127.
- [9] YANG Y N, ZHANG H X, WANG P, et al. The influence of nano-sized TiO_2 fillers on the morphologies and properties of PSFUF membrane [J]. *J Membr Sci*, 2007, 288(1/2): 231-238.
- [10] HONG Z K, ZHANG P B, LIU A X, et al. Composites of poly (lactide-co-glycolide) and the surface modified carbonated hydroxyapatite nanoparticles [J]. *J Biomed Mater Res*, 2007, 81A: 515-522.
- [11] ZHANG Jing, YU Demei, CHEN Wei, et al. Preparation of poly (styrene-glucidyl methacrylate)/ Fe_3O_4 composite microspheres with high magnetite contents [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 572-577.

(编辑 杜秀杰)