

纳米 Fe₃O₄/PVDF 磁性复合膜的原位制备及表征

杜军 吴玲 陶长元 孙才新¹

(重庆大学化学化工学院; ¹重庆大学电气工程学院, 重庆 400044)

摘要 通过膜相渗透原位化学沉积法制备了聚合物基 Fe₃O₄/聚偏氟乙烯 (PVDF) 磁性纳米复合膜, 研究了复合膜制备的适宜条件, 采用红外光谱 (FT-IR)、差热分析 (DSC)、X 射线衍射、扫描电镜 (SEM) 等手段对复合膜的组成、结构进行了表征和分析, 通过气体渗透法测定了复合膜的孔径随制备条件的变化情况。FT-IR 和 XRD 图谱结果表明, 在基膜中原位生成 Fe₃O₄ 后不影响基膜 PVDF 的分子结构; 复合膜中的 Fe₃O₄ 粒子尺寸为 68 nm 左右, 复合膜的磁化率达 0.044 cm³·g⁻¹; 复合膜的磁化率、平均孔径、最大孔径及孔径分布范围随反应条件的改变而有明显变化。

关键词: Fe₃O₄, PVDF, 磁性复合膜, 原位复合, 纳米材料

中图分类号: O648.15

磁性薄膜作为记忆、隐身、微波通讯等材料, 已广泛应用于各种军工、民用领域。随着对高性能磁性功能膜材料的需求日益增加, 磁性膜材料的研究也向纳米尺度方向不断深入。传统的无机磁性材料由于存在密度大、易脆等特点, 限制了其应用范围; 而结构型磁性高分子材料受到合成技术的限制, 尚不能满足实际应用的要求。近年来, 随着有机-无机杂化材料、复合材料研究的兴起, 国内外对磁性有机-无机复合材料的研究也已迅速发展起来^[1]。Ziolo 等^[2]采用离子交换-化学沉积法于室温下在磺酸型聚苯乙烯-二乙烯苯阳离子交换树脂表面合成了在可见光区具有一定透明度的纳米 γ -Fe₂O₃ 磁性薄膜。2002 年, Kima 等^[3]报导了采用层层自组装技术将聚吡咯和铁氧体纳米粒子组装成兼具导电性和铁磁性的多功能薄膜。Peng 等^[4]应用 LB 膜技术分别制得了纳米 Fe₂O₃/硬脂酸及纳米 Fe₂O₃/聚马来酰胺酸多层膜。Tang 等^[5]将用阴离子表面活性剂(如十二烷基苯磺酸)进行表面处理后的 γ -Fe₂O₃ 和有机酸掺杂的聚苯胺溶解在氯仿/间甲酚混合溶剂中, 然后铸膜, 得到各种 γ -Fe₂O₃ 含量的兼具高电导率和超顺磁性的纳米复合材料。但这样制得的磁性纳米复合薄膜, 有的是磁性纳米粒子薄膜复合在有机基质表面, 有的是磁性纳米粒子混乱地弥散在聚合物基质中, 难以实现对纳米粒子颗粒大小的控制和纳米粒子在膜中的规则分布, 还有的则需要较

复杂的手段和控制条件才能使纳米粒子在膜中呈有序排列。

本文在前期研究成果的基础上^[6], 采用膜相渗透原位化学转化的方法, 以聚偏氟乙烯 (PVDF) 微孔膜为模板, 在基膜微孔道内原位化学沉积生成纳米 Fe₃O₄, 并使纳米 Fe₃O₄ 沿孔道方向沉积生长, 同时利用基体聚合物膜微孔道的几何特性和一定程度上的均匀性来控制 Fe₃O₄ 磁性晶粒的大小和分布, 获得了聚合物基的纳米 Fe₃O₄/PVDF 磁性复合膜材料。

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

聚偏氟乙烯 (PVDF) 微孔膜 (杭州西斗门膜工业有限公司, 标称孔径为 0.45 μ m); FeCl₂·4H₂O (分析纯, 上海场南化工厂); 无水乙醇、氢氧化钠、正丁醇、盐酸均为市售分析纯试剂。

1.2 磁性复合膜的制备方法

实验以 PVDF 微孔膜为基体膜, Fe₃O₄/PVDF 磁性复合膜的制备在自制的反应容器中进行^[6], 反应容器由 PVDF 基膜分隔为两部分。将 PVDF 膜用无水乙醇充分浸润后置于反应容器中, 然后在膜两侧的容器中分别加入一定浓度的 FeCl₂ 乙醇溶液和 NaOH 水溶液, 反应时, Fe²⁺ 和 OH⁻ 沿膜孔道相向扩散, 在膜孔中反应生成 Fe₃O₄, 反应一定时间后, 在基膜表面也生成 Fe₃O₄, 复合膜呈深褐色。停止反

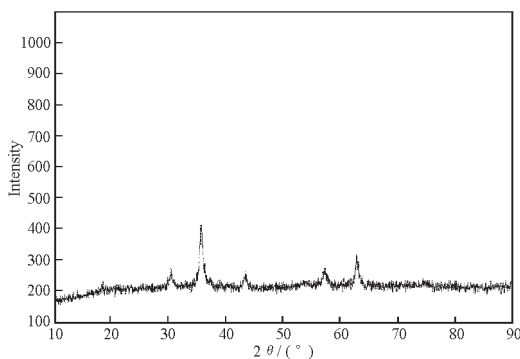


图1 复合膜的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of composite membrane

应后, 将复合膜取出, 经洗涤、浸泡、干燥后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 磁性复合膜。

1.3 磁性复合膜的性能测试和结构分析

采用 FD-FM-A 型古埃磁天平 (上海复旦天欣科技仪器有限公司) 测定了复合膜的磁化率; 复合膜的物相分析采用 X 射线衍射仪 (BDX3200 型, 北京大学仪器厂) 在 $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ 范围扫描, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管压 36 kV, 管流 20 mA, 扫描速率 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 并由 Scherrer 公式取 (311) 峰计算了复合膜中 Fe_3O_4 的晶粒大小; 复合膜的表面形貌由扫描电镜仪 (KV1000B 型, 中国科学院科学仪器厂) 观察; 为了得到复合膜中基膜 PVDF 与 Fe_3O_4 之间的结合情况, 采用红外光谱仪 (MAGNA-IR 750 型, 美国 Nicolet) 测定了复合膜的红外光谱图, 由于复合膜表面光滑、平整, 因此, 无须制样, 直接测定复合膜的衰减全反射 (attenuated total reflectance, ATR) 红外光谱图; 通过差热分析仪 (SETARAM DSC141 型, 法国 Setaram) 对复合膜的热稳定性能进行了测试。复合膜的孔径变化通过膜孔径测定仪 (GTL-D 型, 国家海洋局杭州水处理中心) 测得。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的磁化率随制备条件的变化

影响磁性复合膜制备过程的实验条件主要有基膜浸润时间、各反应物浓度、反应温度及反应时间等因素。本文选择对复合膜单位质量磁化率影响较大的 FeCl_2 溶液浓度、 NaOH 溶液浓度、反应温度及反应时间四个因素, 固定三个因素水平进行了正交实验。该实验结果表明, 按影响程度大小排序是: 氯化亚铁溶液浓度 > 反应温度 > 反应时间 > NaOH 溶液浓度。最适宜的制备条件是: 氯化亚铁乙醇溶液浓度为饱和, NaOH 溶液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

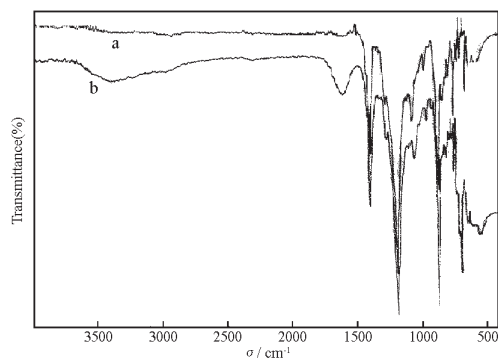


图2 PVDF 基膜和磁性复合膜的 ATR-IR 谱图

Fig. 2 ATR-IR spectra of PVDF host membrane and magnetic composite membrane

a) PVDF host membrane; b) PVDF composite membrane
ATR: attenuated total reflectance

反应温度 70°C , 反应时间 60 min. 按此条件制备的复合膜单位质量磁化率达 $0.0412 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 复合膜的结构表征

制备的无机-聚合物复合磁性膜的 XRD 图谱如图 1 所示。将图 1 中的衍射峰与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准数据卡比较, 可知复合膜的衍射峰与 Fe_3O_4 的特征峰基本一致, 另外实验中发现复合膜能被永磁铁吸引, 因而可以认为复合膜中磁性粒子主要为 Fe_3O_4 。应该指出的是, 在反应中可能有 FeOOH 和非晶 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成, 前者的衍射峰与 Fe_3O_4 较为接近, 而后者在 XRD 谱图上并不显示衍射峰, 因此只根据 XRD 并不能完全确认膜中铁化合物只是 Fe_3O_4 ; 结合 ATR-IR 图谱 (如图 2) 可知, 复合膜的红外光谱图中在 580 cm^{-1} 处有一新峰出现, 经与 Sadtler 标准谱图比较可知, 该峰是 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 由此可进一步肯定复合膜中 Fe_3O_4 的存在。但复合膜的红外光谱图中在 1700 和 3300 cm^{-1} 均有峰出现, 由此尚不能排除复合膜中 FeOOH 和非晶 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的存在, 需要其它辅助手段才能进一步确定复合膜中无机粒子的精确组成。

对比 PVDF 的特征谱带可知, 复合膜中 PVDF 基膜的特征峰无变化, 表明复合膜中 Fe_3O_4 与 PVDF 基膜之间不存在化学键合作用, Fe_3O_4 主要以金属氧化物晶粒存在, 但红外光谱分析中发现 C-F 伸缩振动频率向高频移动了约 2 cm^{-1} , 表明 Fe_3O_4 与 F 原子之间存在一定作用力, 从而使 Fe_3O_4 嵌入 PVDF 基膜的微孔结构中不易脱落。

复合膜中的 Fe_3O_4 粒子粒径由 Scherrer 公式^[7] 计算

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta$$

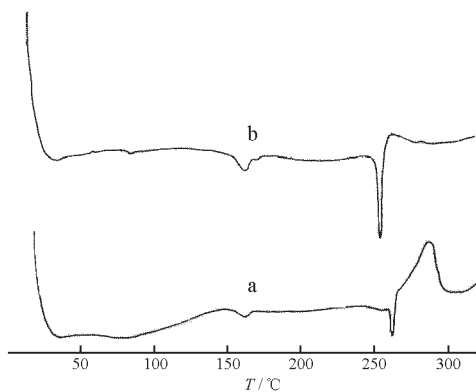


图3 PVDF基膜和磁性复合膜的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PVDF host membrane and magnetic composite membrane

a) PVDF host membrane; b) PVDF composite membrane

式中, D 为晶粒平均粒径; k 为峰形因子, 取 0.89; λ 为 X 射线波长, Cu 靶 K_{α} 射线的 λ 为 0.154 nm; β 为以弧度计的半峰宽; θ 为 Bragg 衍射角. 取 (311) 衍射峰峰形数据计算, 得到晶粒粒径为 68 nm.

2.3 复合膜的热稳定性分析

图 3 为 PVDF 基膜和优化实验条件下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合膜的差热分析 (DSC) 曲线. 二者都分别在 170 和 265 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了两个吸热峰, 170 $^{\circ}\text{C}$ 处的小峰是 PVDF 熔融引起; 265 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰是 PVDF 分解引起. 这表明 Fe_3O_4 的引入对基膜的热稳定性影响不大. 不同之处在于, PVDF 基膜

在 285 $^{\circ}\text{C}$ 处有一个由 HF 消除引起的放热峰, 而复合膜在该温度处无峰, 这表明 Fe_3O_4 与 F 原子之间存在一定作用, 阻碍了 HF 的脱除, 这与红外光谱分析的结果相吻合.

2.4 复合膜形貌分析

2.4.1 膜孔的变化

在 2.1 结果的基础上, 参照文献 [8] 的方法研究了 PVDF 基膜和不同反应时间下制备的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合膜的膜厚、孔隙率和平均孔径、最大孔径和孔径分布等参数的变化及相应的磁化率的变化, 结果见表 1.

表 1 数据清晰反映了 Fe_3O_4 的原位生成对复合膜的磁化率和基膜孔径的影响: ① 与空白基膜相比, 所制复合膜的膜厚变化不大, 略有增厚; 同时, 复合膜的磁化率随反应时间的延长而明显地增大, 说明 Fe_3O_4 晶粒主要沉积在膜孔中, 膜表面仅有少量较致密的 Fe_3O_4 沉积层. ② 复合膜的最大孔径和平均孔径随 Fe_3O_4 的原位生成逐渐减小, 孔径分布范围变窄. ③ 连续反应 60 min 得到的复合膜其孔径分布范围约在 0.21 ~ 0.47 μm 范围内, 而采取反应 30 min 后交换膜面朝向的方式再反应 30 min 得到的复合膜, 其孔径分布范围在 0.12 ~ 0.27 μm , 孔径分布范围最小.

2.4.2 复合膜的外观及表面形貌观察

PVDF 基膜呈白色, 表面光滑, 膜厚均匀; 所制

表 1 膜孔参数和磁化率

Table 1 Pore size and susceptibility of membranes

Sample	Thickness (μm)	Porosity (%)	Maximum pore radius (μm)	Average pore size (μm)	Pore size distribution (μm)	Susceptibility ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PVDF blank host film	90	62.72	0.69	0.40	0.33 ~ 0.68	0
Composite film 30 min	92	59.12	0.56	0.28	0.26 ~ 0.54	0.0114
Composite film 60 min	94	57.84	0.52	0.23	0.21 ~ 0.47	0.0412
Composite film* 60 min	99	49.89	0.22	0.15	0.12 ~ 0.27	0.0441

* After 30 min reaction, turn over the membrane surface, continue 30 min reaction then produce the composite film.

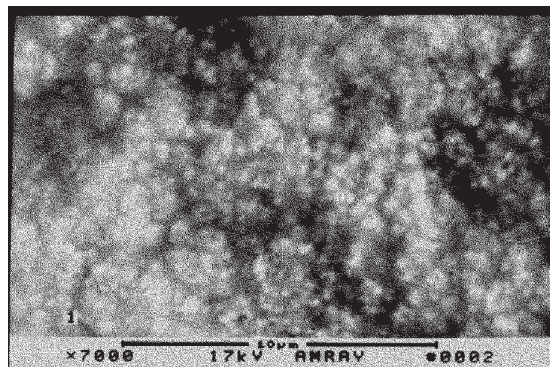


图4 PVDF空白基体膜表面扫描电镜照片 ($\times 7000$)

Fig. 4 SEM of PVDF blank host membrane

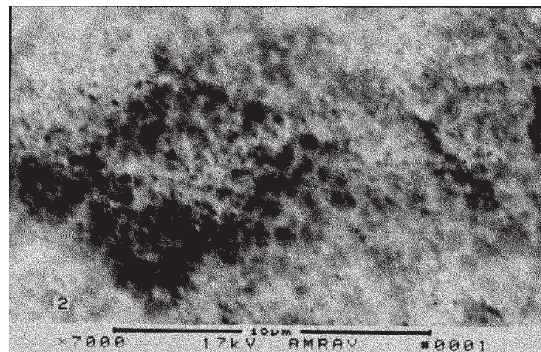


图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合膜表面扫描电镜照片 ($\times 7000$)

Fig. 5 SEM of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ composite membrane

Fe₃O₄/PVDF 磁性复合膜呈深黑褐色, 表面光滑, 膜厚较为均匀. 图 4 和图 5 分别为 PVDF 基膜与优化条件下得到的复合膜的扫描电镜照片. 可以看出 PVDF 基膜的孔隙率较高, 孔呈圆形或椭圆形, 结构均匀, 具有海绵状孔结构; 在复合膜中, 由于沉积的 Fe₃O₄ 对基膜表面和内部孔的修饰, 虽然同基膜一样仍具有海绵状结构, 但膜孔已十分细小. 根据照片上标尺估计出 PVDF 基膜的孔径大致分布在 0.20 ~ 0.65 μm, 其中孔径 0.40 ~ 0.50 μm 的孔较多; 优化条件下制得的复合膜的孔径大致分布在 0.10 ~ 0.30 μm, 其中孔径 0.10 ~ 0.15 μm 的孔较多, 这与前述膜结构参数的测定结果基本吻合.

3 结论与展望

本文采用膜相渗透原位化学沉积法制备了纳米 Fe₃O₄/PVDF 磁性复合膜, 膜孔中生成的 Fe₃O₄ 颗粒尺寸为纳米量级, 并且 Fe₃O₄ 与 PVDF 基膜之间结合紧密, 不存在化学键合作用. 由于 Fe₃O₄ 颗粒进入基膜孔道中, 复合膜的孔径随 Fe₃O₄ 的增加而减小, 膜孔径分布范围变窄. 复合膜的磁化率在 0.044 cm³ · g⁻¹ 左右. 膜相渗透原位化学反应, 为制备纳米无机-有机复合膜材料提供了一种有效的手段, 进一步的深入研究可对复合膜的结构进行精细控制, 如提高 Fe₃O₄ 粒子在膜中分布的均匀性和

粒子大小均匀性, 控制纳米 Fe₃O₄ 在膜孔中的沉积生长有序性, 进一步修饰复合膜表面等.

References

- 1 Tao, C. Y.; Wu, L.; Du, J.; Chi, H. S. *Materials Review*, **2003**, **17**(4): 50 [陶长元, 吴玲, 杜军, 迟海生. 材料导报 (*Cailiao Daobao*), **2003**, **17**(4):50]
- 2 Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M. P.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science*, **1992**, **257**: 219
- 3 Kima, H. S.; Sohn, B. H.; Leeb, W.; Lee, J. K.; Choi, S. J.; Kwon, S. J. *Thin Solid Films*, **2002**, **419**(1/2): 173
- 4 Peng, X. G.; Gao, M. L.; Zhao, Y. Y.; Kang, S. H.; Zhang, Y. H.; Zhang, Y.; Wang, D. J.; Xiao, L. Z.; Li, T. J.; Chen, H. Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **209**(3): 233
- 5 Tang, B. Z.; Geng, Y. H.; Lam, J.; Li, B.; Jing, X.; Wang, X.; Wang, F.; Pakhomov, A. B.; Zhang, X. X. *Chem. Mater.*, **1999**, (11): 1581
- 6 Du, J.; Zheng, C. J.; Tao, C. Y. *Chem. J. Chin. Uni.*, **2003**, **24**(10): 1892 [杜军, 郑婵娟, 陶长元. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**(10): 1892]
- 7 Kroge, H. P.; Alexande, L. E. X-ray diffraction technology. Beijing: Metallurgy Technology Press, 1986 [X 射线衍射技术. 盛世雄译. 北京: 冶金工业出版社, 1986]
- 8 National Ocean Bureau of China. HY/T 039-1995. The measurement of membrane pore size of microporous filtration membrane. Beijing: Chinese Standard Press, 1997 [国家海洋局. 微孔滤膜孔性能测定方法. 北京: 中国标准出版社, 1997]

Preparation and Characterization of Fe₃O₄/PVDF Magnetic Composite Membrane

Du Jun Wu Ling Tao Chang-Yuan Sun Cai-Xin¹

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044; ¹College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Fe₃O₄ nanoparticles were introduced into microporous poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by *in-situ* membrane phase permeating method and a magnetic composite Fe₃O₄/PVDF membrane was prepared. Optimum preparation conditions were studied. FT-IR and DSC study indicates that the introducing of Fe₃O₄ did not affect the PVDF structure and the composite membranes show good thermo-stability. Fe₃O₄ particle size calculated from XRD result is about 68 nm. The susceptibility of the resulting composite membrane reached 0.044 cm³ · g⁻¹ and changed with reaction conditions. The variations of pore size of the composite membrane were investigated by gas permeating method. The maximum and average pore size, as well as pore size distribution, of the composite membranes are different from those of PVDF host membrane, and changed obviously with preparing conditions.

Keywords: Fe₃O₄, PVDF, Magnetic composite membrane, *In-situ* reaction, Nanostructure materials