

# 一种新型絮凝剂的制备与表征

李艳龙柱\*

(江南大学纺织服装学院造纸技术研发中心,无锡 214122)

**摘要:** 用共沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子,并对其用油酸进行表面改性;同时制备羧甲基壳聚糖,继而采用反相悬浮法制备羧甲基壳聚糖磁性微粒。考察了交联剂的种类和羧甲基壳聚糖/改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量比等条件对制备微粒的影响。应用透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、红外谱图(IR)、纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS)、热重分析仪(TGA)及震荡样品磁强计(VSM) 等对磁性微粒的形态与特性进行了表征。研究表明,在适宜的交联剂和羧甲基壳聚糖/改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量比等条件下,可以制得大小为 5~20nm 的球形颗粒、磁性很强且热稳定性良好的壳聚糖磁性微粒。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  共沉淀法 油酸 羧甲基壳聚糖 磁性微粒

## Preparation and Characterization of One Type of New Flocculant

LI Yan LONG Zhu

(Laboratory of Pulp and Paper, Jiangnan University, Wuxi, 214122)

**Abstract:** The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles were prepared by co-precipitation method and modified by oleic acid; Then carboxymethyl chitosan magnetic microscopic particles were prepared by inverse suspension method with carboxymethyl chitosan prepared in Lab. The results demonstrated that crosslinker type and the mass ratio of carboxymethyl chitosan and modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were the most effective parameters for the preparation of the microspheres. The IR and VSM verified that the carboxymethyl chitosan magnetic microscopic particles were successfully synthesized. The AFM, TEM and DLS indicated that the diameter of the microscopic particles were 5~20 nm. The TGA show that carboxymethyl chitosan magnetic microscopic particles have good thermal stability.

**Keyword:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; carboxymethyl chitosan; magnetic microscopic particles.

磁性高分子微粒是将高分子材料与磁性粒子结合起来,使其同时具有磁响应性和高分子特殊性能的微粒,其中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一种具有超顺磁性的磁性材料被广泛研究,其磁性高分子微粒在药物释控<sup>[1]</sup>,磁性热疗<sup>[2]</sup>,分离工程<sup>[3]</sup>等领域显示出广阔的应用前景。天然高分子化合物壳聚糖(CS),具有亲水性、生物相容性、可降解性及对生物大分子良好的亲和性,广泛用于废水处理<sup>[4]</sup>,色层分离<sup>[5]</sup>,酶固定及药物缓释系统<sup>[6]</sup>;其分子内的-OH和-NH<sub>2</sub>活性基团可以与多种有机物发生化学反应<sup>[7]</sup>,是一种制备磁性高分子微粒的优良材料。这种磁性高分子微粒同时具备了磁性粒子和高分子材料的双重特性。其独特的分离、磁性导向以及良好的生物相容性,使其在实际应用中

具有广阔的前景。

本文先用共沉淀法制备出油酸改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,再将壳聚糖进行羧甲基化改性,最后利用反相(W/O)悬浮分散法制备改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /羧甲基壳聚糖磁性微粒。将磁核和天然高分子材料壳聚糖同时进行改性再将二者结合起来是本文的一大创新点,不仅使所得颗粒粒径更小,而且保持了其应有的特性。实验结果显示该颗粒具有较强的磁性,良好的热稳定性,粒径较小而且分布均匀。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 90%,浙江金壳生物化学有限公司);浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (西安化学试剂厂); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海山海工学团实验二厂);无水乙醇(分析纯 A,国药集团化学试剂有限公司); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,异丙醇,NaOH,氯乙酸,冰醋酸,甲醇,液体石蜡,Tween-80,戊二醛(质量分数 25%),甲醛(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);油酸(上海凌峰化学试剂有限公司)。

FALA2000104 傅立叶红外光谱仪(加拿大 Boman 公司),KBr 压片,扫描范围为 500~4000nm;CSPM4000 原子力显微镜(AFM,广州本原公司),接触模式;TGA-SDTA851 型热分析仪;纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS,英国 Malvern 公司),温度 25℃,溶剂为超纯水。

### 1.2 改性四氧化三铁的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  采用共沉淀法制备<sup>[8-9]</sup>,依据的原理为: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。具体操作步骤如下:称取一定量的  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  配制成溶液在氮气保护下置于 60℃ 水浴槽中搅拌,缓慢滴加氨水溶液至弱碱性,反应 1h 后加入油酸进行改性,反应 3h 后停止。磁铁分离后离心分离得沉淀,将沉淀用超纯水及乙醇洗涤,冷冻干燥后得到改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒。

### 1.3 羧甲基壳聚糖(CMC)的制备

称取 5g 壳聚糖于三角瓶中,用异丙醇在 45℃ 恒温水浴下溶胀 1h,缓慢加入 30% NaOH 溶液,搅拌碱化 2h。碱化后,向反应器中缓慢滴入溶有氯乙酸的异丙醇溶液。在小于 60℃ 下搅拌反应 3h。反应停止后用 300mL 蒸馏水充分溶解,再用 10% 的 HCl 调节 pH 值到等电点,析出大量白色絮状沉淀,真空抽滤。将所得产物用丙酮和无水乙醇分别清洗 3 次,在 60℃ 下烘干,得精制羧甲基壳聚糖<sup>[10]</sup>。

### 1.4 磁性羧甲基壳聚糖微粒的制备

采用反相悬浮包埋法制备交联羧甲基壳聚糖磁性微粒。在  $1500\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  的搅拌速度下将一定量水相(羧甲基壳聚糖,改性四氧化三铁等)滴加至一定量油相(石蜡油等),乳化后,常温搅拌反应一定时间后加入 25% 戊二醛溶液在一定温度下反应,然后继续加入戊二醛,同时降低转速继续搅拌反应一定时间。冷却后磁场分离,用乙醇、蒸馏水洗涤,在 50℃ 下干燥。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性微粒的红外分析

图 1 为磁性羧甲基壳聚糖微粒的红外图谱。3400 $\text{cm}^{-1}$  为 O-H 和 N-H 的伸缩振动吸收峰;2924 $\text{cm}^{-1}$  为饱和的 C-H 伸缩振动吸收峰;1635 $\text{cm}^{-1}$  和 1385 $\text{cm}^{-1}$  分别为对称及不对称的 -COO- 弯曲振动的吸收峰<sup>[11-12]</sup>;1084 $\text{cm}^{-1}$  为 C-O-C 伸缩振动的吸收峰;以上吸收峰能够说明该磁球中含有羧甲基壳聚糖。634 $\text{cm}^{-1}$  和 586 $\text{cm}^{-1}$  为 Fe-O 的特征峰。由此说明,羧甲基壳聚糖已成功包覆了改性的四氧化三铁,形成了羧甲基壳聚糖磁性微粒。

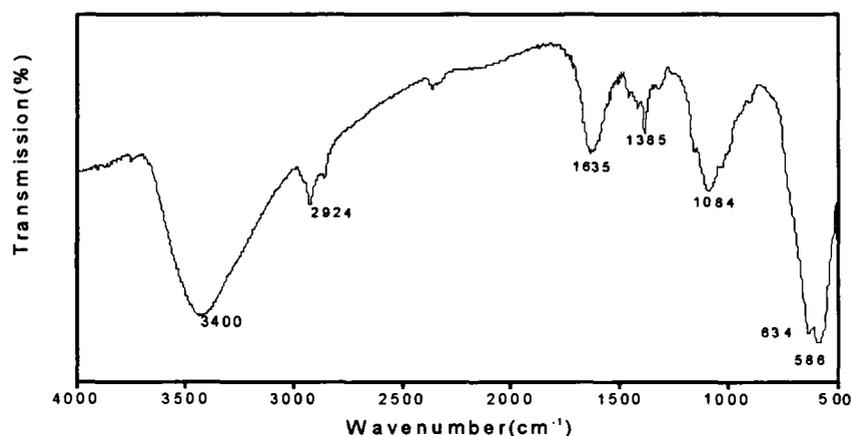


图1 磁性羧甲基壳聚糖的红外图谱

## 2.2 磁性微粒的粒径分析

羧甲基壳聚糖磁性微粒的TEM形貌如图2。由图2可知,大小为5~20nm的近似球形颗粒。由于该颗粒带有磁性,加之粒径很小、比表面积大,产生了高表面自由能,因而会聚集在一起形成不定形状的小颗粒。由图2还可以明显看出每个磁核外都包覆了一层透明物质,该透明物质即为经交联剂作用后的羧甲基壳聚糖,进而说明包覆成功。图3为羧甲基壳聚糖磁性微粒的AFM图。由图3进一步可知,由羧甲基壳聚糖磁性微粒聚集后的颗粒形状为球形或椭球形,大小约为50nm。

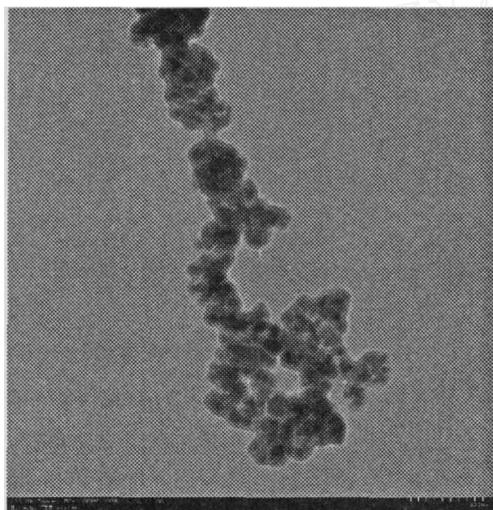


图2 羧甲基壳聚糖磁性微粒的TEM图

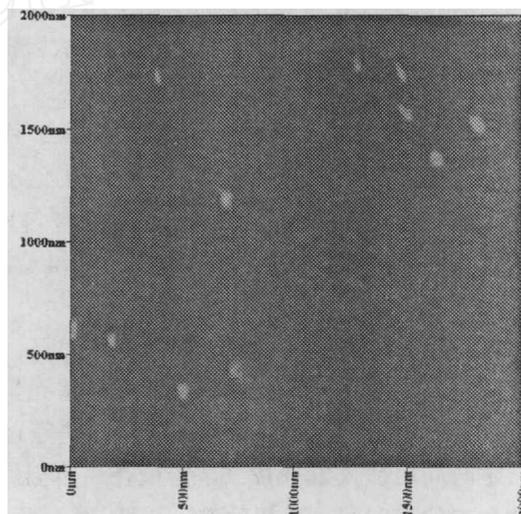


图3 羧甲基壳聚糖磁性微粒的AFM图

## 2.3 磁性微粒的磁性测试

通过VSM测得羧甲基壳聚糖磁性微粒的磁滞回线,由图4的磁滞回线可知,羧甲基壳聚糖磁性微粒的饱和磁强度 $M_s$ 为 $33.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,矫顽力 $H_c$ 为 $16.863 \text{ Oe}$ ,残余磁化强度 $M_r$ 为 $0.11 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磁滞曲线还显示在外磁场为零的时候,剩余磁化强度( $M$ )为 $0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,矫顽力( $H$ )也均为 $0 \text{ Oe}$ ,说明无磁滞现象,且具有良好的顺磁性质。

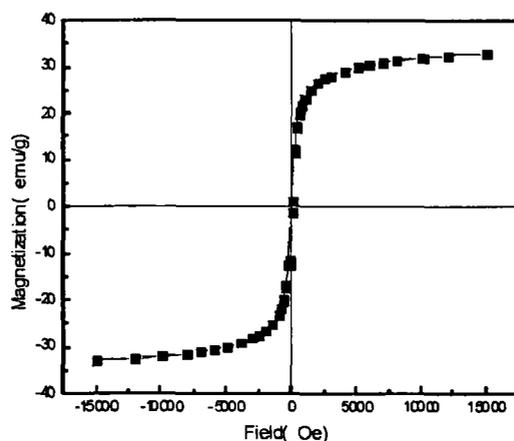


图4 羧甲基壳聚糖磁性微粒的磁滞回线

## 2.4 磁性微粒的热重分析

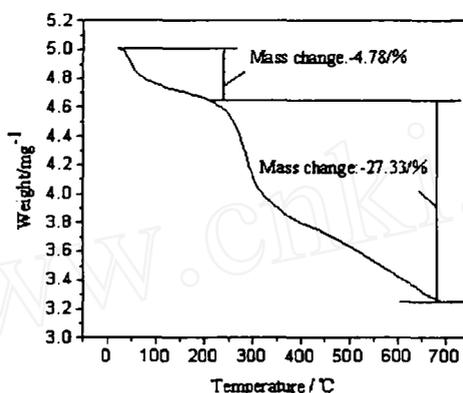


图5 羧甲基壳聚糖磁性微粒的热重分析曲线

图5是羧甲基壳聚糖磁性微粒的TGA(热重分析)曲线,图中可见,随着温度的升高,高分子物质逐渐开始分解,到700℃时高分子物质基本分解完全,累计失重约32%,从中可以估算出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量约为68%。从最下面的微分曲线可以看出分解温度有两处,分别为50℃和285℃。50℃的出峰位置主要是因为溶剂的挥发导致的,285℃的出峰位置则是由于交联剂戊二醛和羧甲基壳聚糖,油酸分解的作用结果。由此可以得出该磁性微粒具有良好的热稳定性。

## 2.5 羧甲基壳聚糖磁性微粒制备的影响因素

### 2.5.1 交联剂种类的影响

保持反应体系各条件不变,交联剂由戊二醛改成甲醛,考察其对壳聚糖磁性微粒的成粒子性的影响。图6和图7分别是交联剂为甲醛的羧甲基壳聚糖磁性微粒的AFM图和羧甲基壳聚糖磁性微粒的磁滞回线。由图3和图6的对比可以看出,作为交联剂戊二醛比甲醛的效果要好,主要表现在由戊二醛作为交联剂所得到的颗粒粒径相对较小且大小比较均一,所以可以得出戊二醛作为该反应的交联剂更为合适。由图4和图7的对比也可以看出,在饱和磁化强度方面戊二醛作为交联剂的效果也要好于甲醛作为交联剂的效果,由戊二醛作为交联剂所得到磁性颗粒其饱和磁化强度 $M_s$ 为 $33.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而由甲醛作为交联剂所得的磁性颗粒其饱和磁化强度 $M_s$ 仅为 $27.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。戊二醛的交联效果好主要是其化学结构导致的,戊二醛本身带有两个醛基,且主链上由五个碳原子构成,这样就相对减少了交联剂本身之间的交联,同时又会导致羧甲基壳聚糖与改性四

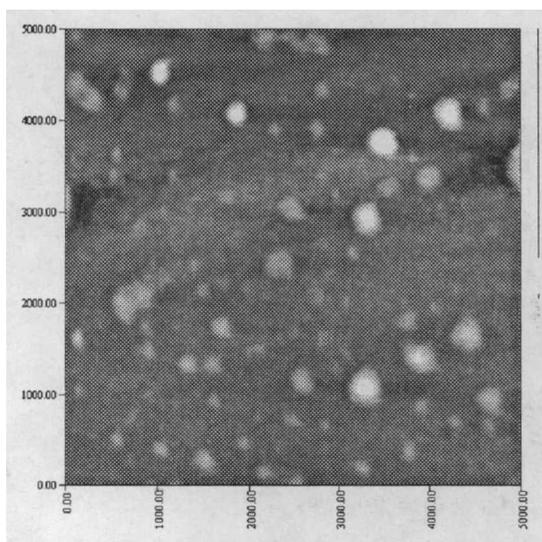


图6 羧甲基壳聚糖磁性微粒的AFM图(交联剂为甲醛)

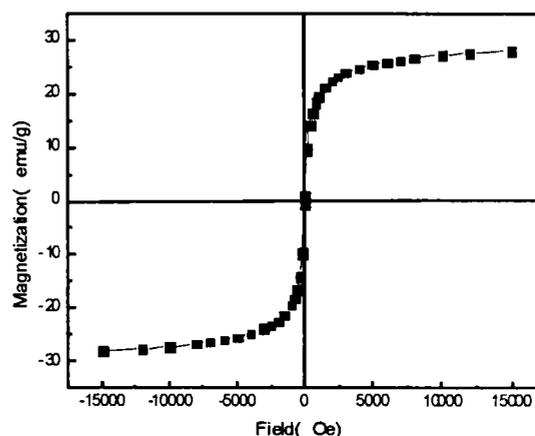


图7 羧甲基壳聚糖磁性微粒的磁滞回线(交联剂为甲醛)

氧化三铁之间的交联机会大大增加,也会使交联时需要的空间有所减低,从而使其粒径更小,进而单位体积的磁核质量增加导致饱和磁化强度较高,因而较甲醛更适合作为交联剂来使用。

### 2.5.2 羧甲基壳聚糖/改性 $Fe_3O_4$ 的质量比对磁性颗粒的影响

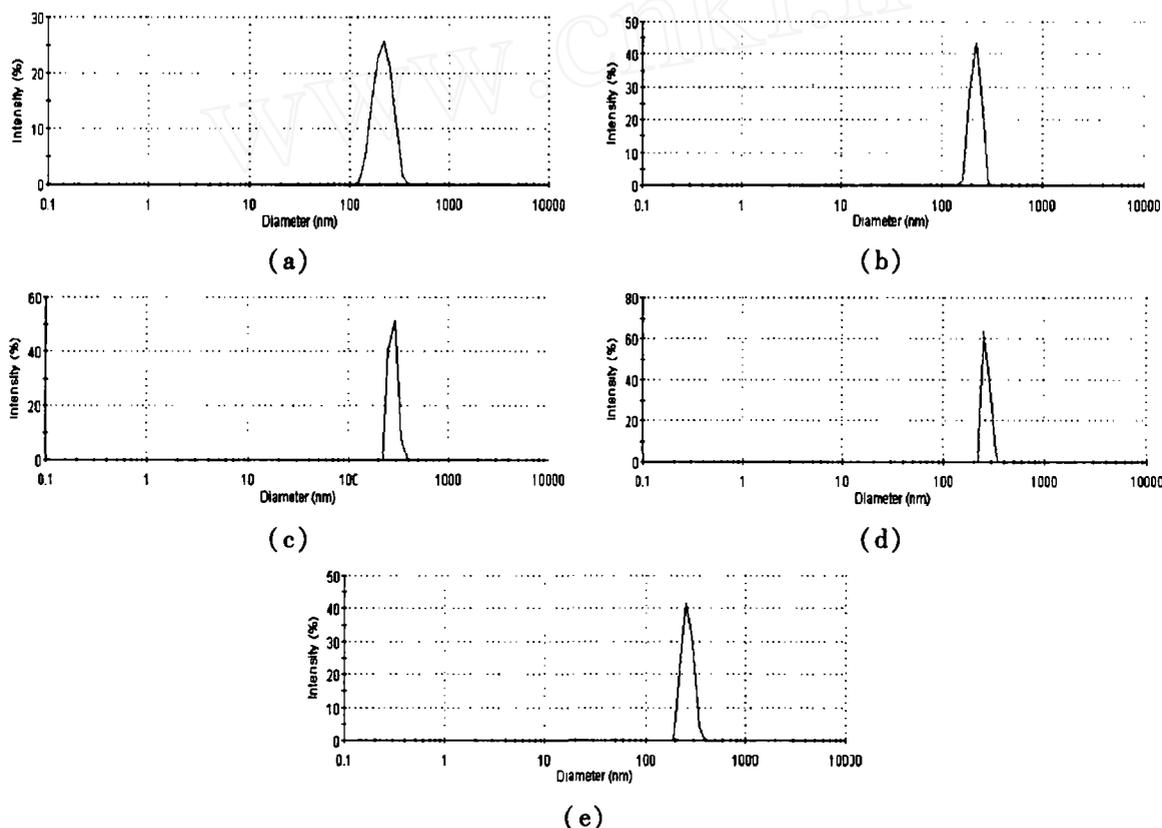


图6 CMC/改性  $Fe_3O_4$  质量比的磁性颗粒粒径分布:  
(a)1:2,(b)1:1.5,(c) 1:1,(d)1.5:1,(e)2:1

保持反应体系各条件不变,设定羧甲基壳聚糖和改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量比分别为(a) 1:2,(b) 1:1.5,(c) 1:1,(d) 1.5:1,(e) 2:1。采用 DLS 测试,根据图 6 和表 2 可以发现:CMC/改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量比为 1:1.5(图 6(b))时粒径最小,且具有较窄的粒径分布;继续减小质量比,产物粒径反而变大;而继续增大质量比也会使粒径变大。由此我们可以知道反应物的质量比值需在一定范围内制得的产物的粒径才能理想。质量比过小会导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量增加,容易使其先聚集在一起,再包覆在羧甲基壳聚糖内,使其粒径变大;而质量比过大又会导致壳聚糖之间的交联,从而也会使得粒径变大。所以,CMC 与改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量比为 1:1.5 时最佳。值得注意的是,DLS 所得数据较 AFM 所得数据偏大,笔者认为由于该微粒聚集后的形状不定,所测得的数据偏大属正常现象。

表 1 CMC 与改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  不同质量比的粒径比较

CMC/改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的质量比	粒径 (nm)
1:2	220
1:1.5	218
1:1	261
1.5:1	270
2:1	283

### 3 结论

(1)先用共沉淀法制备出油酸改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,再将壳聚糖进行羧甲基化改性,将其包覆在改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面,制备了纳米级羧甲基壳聚糖磁性微粒。所得磁性微粒为约 5 ~ 20nm 近似球形颗粒;

(2)该磁性微粒具有明显的磁性,其饱和磁强度  $M_s$  为  $33.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ;

(3)该磁性微粒具有良好的热稳定性,其分解温度为  $285^\circ\text{C}$ ;

(4)戊二醛作为交联剂交联强度较大,比甲醛有利于羧甲基壳聚糖交联反应生成羧甲基壳聚糖磁性微粒;

(5)羧甲基壳聚糖与改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入量的质量比为 1:1.5 时最佳。

### 参考文献

- [1] Zhang J.; Misra R. D. K.. Magnetic drug - targeting carrier encapsulated with thermo sensitive smart polymer: Core - shell nanoparticle carrier and drug release response [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3: 838 ~ 850.
- [2] Gupta A. K.; Gupta M.. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3995 ~ 4021.
- [3] Yang Chuang Chang; Dong Hwang Chen. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan - bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of  $\text{Cu}(\text{II})$  ions [J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2005, 283: 446 ~ 451.
- [4] Baoqiang Li; Dechang Jia; Yu Zhou. In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 306(2): 223 ~ 227.
- [5] Yan Wu; Jia Guo; Wuli Yang; Changchun Wang; Shoukuan Fu. Preparation and characterization of chitosan - poly (acrylic acid) polymer magnetic microspheres [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5287 ~ 5294.

- [6] Denkba E. B. ; KILICAY E. ; et al. Magnetic chitosan microspheres : preparation and characterization [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 50, 225 ~ 232.
- [7] Agnihotri S. A. ; Mallikarjuna N. N. ; Aminabhavi T. M. . Recent advances on chitosan - based micro and nanoparticles in drug delivery [J]. *J. Control. Release*, 2004, 100, 5 ~ 28.
- [8] Massart R. ; Dubois E. Cabuil V. ; et al. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids [J]. *J. Magn. Mater*, 1995, 149, 1 ~ 5.
- [9] 秦润华, 姜炜, 刘宏英, 李凤生. 纳米磁性四氧化三铁的制备及表征[J]. *材料导报* 2003, 17, 66 ~ 68.
- [10] 纪淑娟, 高倩. 羧甲基壳聚糖的制备及其在黄瓜保鲜中应用的研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(2) : 201 ~ 203.
- [11] Wu, N. ; Fu, L. ; Su, M. ; Aslam, M. ; Wong, K. C. ; Dravid, V. P. . Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2004, 4 (2) : 383 ~ 386.
- [12] Huignard, A. ; Buissette, V. ; Laurent, G. ; Gacoin, T. ; Boilot, J. P. . Synthesis and characterizations of YVO<sub>4</sub> : Eu colloids [J]. *Chem. Mater.* , 2002, 14 : 2264 ~ 2269.

作者简介:李艳,女,江南大学硕士研究生,研究方向:精细化学品及天然高分子材料研究,联系电话:0510 - 85912107, E - mail: llyytt\_1986@126.com。\* 龙柱一通讯联系人,男,湖南新晃人,博士,教授,博士生导师,研究方向为纸基功能材料、造纸助剂和生物质综合利用。电话:0510 - 85912107, E - mail: longzhu@jiangnan.edu.cn