

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

次微米級有機/無機複合乳膠顆粒之合成及性質(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-002-020-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：邱文英

計畫參與人員：王炳傑

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 次微米級有機/無機複合乳膠顆粒之合成及性質(2/2)

計畫編號：NSC 91-2216-E-002-020

執行期限：91年08月01日至92年07月31日

主持人：邱文英 台灣大學材料科學與工程學系暨研究所

共同主持人：李佳芬 嘉南藥理科技大學化粧品應用與管理系

計畫參與人員：王炳傑 台灣大學化工所

### Abstract

In this study, nano complex latex particles are prepared with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as core and polymer as shell.

First step is to prepare a stable and well dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suspension by using linear chain fatty acid or surfactant as surface treatment agent. the critical micelle concentration (CMC), the zeta potential, the stability and dispersity of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suspension are measured under different concentration of the treatment agents.

Second step is to synthesize the core-shell latex via emulsion polymerization. The influence on particle size, the polymerization rate of and the molecular weight of polymer by the kinds of monomer、the concentration of monomer and reaction condition are studied. Finally, from the experimental results, the mechanisms of nucleation for different monomer/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  systems are proposed.

### 一、中文摘要

研究擬製備以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為核，高分子為殼之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /高分子 複合乳膠顆粒，目標粒徑大小約為數十 100nm，為奈米級複合材料。

第一步製備安定且分散性良好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  懸浮液，以有機酸、介面活性劑等，作為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面處理劑，並探討處理劑的種類、處理劑的濃度、及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量，對於  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  懸浮液的 CMC 值、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面電位、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  懸浮液的安定性與分散性之影響。

第二步加入有機單體於懸浮液中，加入起始劑進行乳化聚合反應合成核-殼型乳膠顆粒，探討單體種類、含量、反應條件等對於顆粒型態大小、包覆均勻性，單體反應速率

及聚合分子量等影響;綜合以上結果，探討不同的單體/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系統中成核機制。

### 二、簡介

近年來更有學者<sup>(1-6)</sup>以具有COOH官能基的聚合物將具有軟磁性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 顆粒包覆起來，形成表面具官能基的磁性乳膠顆粒，而後再將特定的蛋白質(抗原或抗體)接到磁性乳膠顆粒的表面上，當磁性乳膠顆粒與細胞樣品混合後，磁性乳膠顆粒上的蛋白質即可與特定的細胞結合，將磁性乳膠顆粒與細胞樣品之混合液通過磁場，則包覆磁性材料的乳膠顆粒即會被磁場吸住，以這種方式將接合在乳膠顆粒的特定細胞與未接合乳膠顆粒的細胞分開，而達到分離特定細胞的目的。而為使磁性材料可以被均勻的包覆，則必須先將磁性顆粒穩定的懸浮在水中，有一些學者即開始研究磁性流體的製造，並探討其在水中之穩定度，1996年，Jiwon Lee et al.<sup>(7)</sup>在poly(vinylalcohol)(PVA)的水溶液中合成的水溶液中合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，結果發現 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的結晶度會隨著PVA濃度的增加而減少，他們並發現，在PVA濃度1%的容易中合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 可使得所合成的磁流最安定。

由於傳統的有機/無機複合材料都是以機械揉混的方式將有機材料與無機材料混合在一起，如此所製造出來的複合材料，其內部所含有的有機材料與無機材料的介面結合能力很差，並且揉混的均勻度也不高，本計畫即針對這些問題，預計採用乳化聚合的方法，以有機的聚合物包覆無機材料，而製造出有機/無機複合材料，由於這種方式是直接在無機粉末的表面上進行聚合反應，因此聚合物與無機粉末間的結合能力較強，並且由於乳化聚合反應所合成的乳膠顆粒粒徑很小

(約數百 nm)，因此內部所包覆的無機粉末 domain 更小，當這些內部包覆無機粉末的乳膠顆粒經加工形成複合材料之後，此複合材料內部的無機粉末將可行成 domain 很小的均勻分散狀態，而解決了傳統機械揉混方式所造成的揉混不均勻的缺點。

### 三、實驗部分

#### 磁性流體的製備

請參考九十年度”次微米級有機/無機複合乳膠顆粒之合成及性質、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /高分子核-殼型複合乳膠顆粒”報告，本實驗所選擇的表面處理劑為 Decanoic acid 和 Dodecanoic acid。

#### 熱重量損失分析儀(TGA)的分析

以 Perkin-Elmer TGA-7 分析磁性乳膠顆粒中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量、鍵結至  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒上的有機酸之含量和利用超高速離心機 (Hitachi SCP70H) 40KRPM 離心 30min 之磁性流體。

#### 有機/無機複合乳膠顆粒聚合

第一步：製備穩定的磁性流體，並測量磁性流體內固含量。

第二步：取二次水 630mL，加入單體，再加入磁性流體，攪拌，達反應溫度 80 時，加入起始劑 (KPS) 進行反應，以合成有機/無機複合乳膠顆粒，本實驗所選擇之單體有甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA)，苯乙烯 (Styrene) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA)；交聯劑為乙二醇二甲基丙烯酸酯。

#### 電子顯微鏡的觀察

取有機/無機複合乳膠顆粒乳液，滴在銅網上，以 JOEL JEM-1200 EX III Transmission Electron Microscope 穿透式電子顯微鏡觀察包覆均勻度及粒徑

#### SQUID(超導量子干涉磁量儀)分析

有機/無機複合乳膠顆粒烘乾後，裝入膠囊，以美國 Quantum Design 公司，型號 MPMS5

SQUID 測量磁滯曲線，決定飽和磁化量，以及殘留磁化量。

#### 表面電位(Zeta potential)測量實驗

利用 Zeta-Sizer 3000, Malvern，測量不同 pH 值，有機/無機複合乳膠顆粒表面電荷量的變化。

### 四、結果與討論

#### 磁性流體的製備

本實驗中， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的微粒，需用表面處理劑處理，如果沒有經過處理之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的微粒，在單體聚合反應中，會產生相分離，無法製備複合乳膠顆粒，由九十年度年計畫中可知，可以達到有效懸浮  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的微粒的有機酸，只有 Nonanoic acid、Decanoic acid、Dodecanoic acid 和 Tridecanoic acid，故本實驗選取 Decanoic acid 和 Dodecanoic acid。

#### 熱重量損失分析儀(TGA)的分析

以不同濃度的 Dodecanoic acid 處理  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，而後將處理過後  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的以 TGA 測試結果如圖一所示。可以觀察到 TGA 圖形有兩階段下降，第一階段約在 200 附近，此時所代表的是形成 bilayer 結構中，外面那層 Dodecanoic acid 的裂解，第二階段下降發生在 350-400，此時表示鍵結至  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒表面上的 Dodecanoic acid 裂解。因為 Dodecanoic acid 化學鍵結到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒表面，所以裂解溫度較高，而 bilayer 的外層是物理吸附而已所以裂解溫度和 Dodecanoic acid 的沸點差不多。

經超高速離心機離心完之磁性流體，冷凍乾燥後，經 TGA 分析的資料如表一。經由丙酮洗過 5 次之磁性流體，表面只剩下 primary layer，經過超高速離心機離心完之磁性流體，沒有 free 的 Dodecanoic acid，所以最後殘留量以及 280 時重量比來估算磁性流體中，primary layer、secondary layer 和 free 的 Dodecanoic acid 量。由表一中可知，primary layer 的量約 0.125-0.131(g/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ g)，secondary layer 的量約 0.262-0.272(g/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ g)。

#### 有機/無機複合乳膠顆粒聚合

本實驗所選擇之親水基單體有甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA)，在聚合反應過程

中，高分子和磁性流體整個凝聚，無法形成有機/無機複合乳膠顆粒，如果想要合成有機/無機複合乳膠顆粒，需要改變成 inverse emulsion 聚合。

在略溶於水的單體中選擇甲基丙烯酸甲酯(MMA)，並且加入不同比例的交聯劑，在乳化聚合反應過程中，分散得很好。

在難溶於水的單體中選擇苯乙烯(Styrene)，在乳化聚合反應過程中，分散得很好。

## 電子顯微鏡的觀察

對於  $Fe_3O_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒，由穿透式電子顯微鏡觀察得到  $Fe_3O_4$  微粒（黑點）都被聚甲基丙烯酸甲酯乳膠顆粒包覆（因為  $Fe_3O_4$  微粒都在乳膠顆粒中間，如圖二，複合乳膠顆粒粒徑約 100nm。

對於不同交聯度， $Fe_3O_4$  微粒也可以被包覆得很好，但是交聯度越高，複合乳膠顆粒的均勻度較差，如圖三、圖四和圖五。

對於  $Fe_3O_4$ /聚苯乙烯複合乳膠顆粒，由圖六可以觀察到  $Fe_3O_4$  微粒均勻分散到複合乳膠顆粒的表面，但是複合乳膠顆粒大小不均，而且粒徑平均均比  $Fe_3O_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒還來得大，複合乳膠顆粒約 200nm。

對於加入過量之表面處理劑，由於表面處理劑在水溶液中扮演著界面活性劑的功能，故造成複合乳膠顆粒之粒徑更小，複合乳膠顆粒約 50nm，如圖七。

## SQUID(超導量子干涉磁量儀)分析

飽和磁化量隨著單體含量越多而減少，表示複合乳膠顆粒內所含的磁性物質越少，故單體量越多時，飽和磁化量越少，如圖八。當外加磁場為零時，殘留磁化量也是零，因為所合成  $Fe_3O_4$  微粒是超順磁材料。

## 表面電位(Zeta potential)測量實驗

不同組成之複合乳膠顆粒表面電位圖，如圖九。由圖九可以知道，所合成複合乳膠顆粒所帶電位均為負的，造成複合乳膠顆粒可以因為電位互相排斥而穩定懸浮於水中。

複合乳膠顆粒之所以會帶負電，是因為我們所選擇的表面處理劑為有機酸，在合成複合乳膠顆粒時，當  $Fe_3O_4$  微粒不需要 secondary layer 時，多餘的有機酸容易吸附到複合乳膠顆粒之表面，形成帶負電電位；另一原因為所用之起始劑為過硫酸鉀，在水溶液中解離成硫酸根之自由基，合成複合乳膠顆粒，硫酸根變會定錨在複合乳膠顆粒之表面。由圖九可知，在  $Fe_3O_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒，對於不同交聯度，對表面電位影響不大。由圖九可知  $Fe_3O_4$ /聚苯乙烯複合乳膠顆粒之表面電位皆大於  $Fe_3O_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒。

## 成核機制

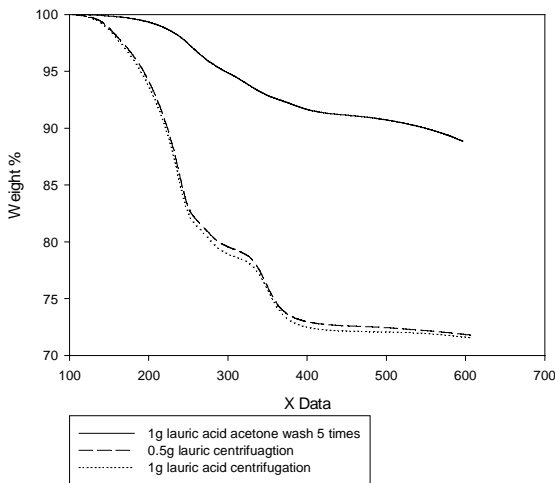
單體為疏水性如苯乙烯時，磁性流體扮演核的角色，單體吸入磁性流體顆粒中，進行反應而成複合乳膠顆粒，在成核時，有凝聚現象，造成複合乳膠顆粒粒徑分佈很廣，而且  $Fe_3O_4$  微粒分佈在複合乳膠顆粒表面。單體略溶於水，如 MMA 時，大多是自成核，與磁性流體產生碰撞及反應後，形成複合乳膠顆粒，複合乳膠顆粒粒徑較小而且均勻， $Fe_3O_4$  微粒集中在複合乳膠顆粒中心。

## 五、結論

本實驗所選擇的以有機酸處理  $Fe_3O_4$  微粒最為成功，在水溶液中先藉由化學鍵鍵結在  $Fe_3O_4$  微粒上，之後再增加表面處理劑的濃度，讓  $Fe_3O_4$  微粒形成 bilayer 的結構，並使  $Fe_3O_4$  微粒能穩定地懸浮於水中，當  $Fe_3O_4$  微粒能夠穩定地懸浮在水中時，選擇適當的單體，可以很容易的利用乳化聚合反應合成有機/無機複合乳膠顆粒。

## 六、參考文獻

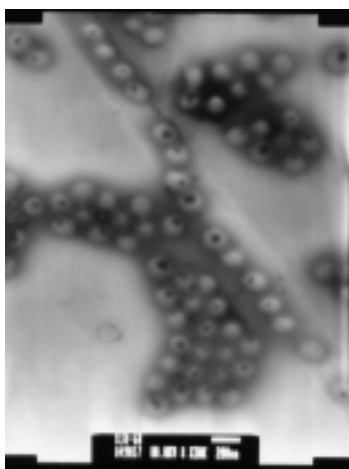
- 1、K. Sugibayashi, M. Okumura, and Y. Morimoto, *Biomaterials*, 3, 181 (1982).
- 2、A.C. Povey, I. Brouet, J. R. Nixon, and I.K. O'Neill, *J. Pharm. Sci.*, 76, 201 (1987).
- 3、P.L. Kronick, G.L. Campbell, and K. Joseph, *Science*, 200, 1074 (1978).
- 4、R.S. Molday, S.P.S. Yen, and A. Rembaum, *Nature*, 268, 437 (1977).
- 5、N. Yanase, H. Noguchi, H. Asakura and T. Suzuta, *J. Appl. polym. Sci.*, 50, 765 (1993).
- 6、H. Noguchi, N. Yanase, Y. Uchida and T. Suzuta, *J. Appl. polym. Sci.*, 48, 1539 (1993).



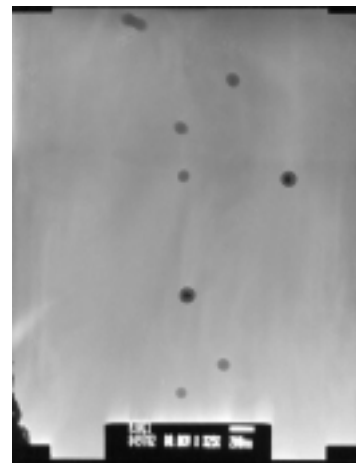
圖一 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒表面處理後 TGA 分析圖譜表  
 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒 Dodecanoic acid primary 和 secondary

compositio n	Final residual %	280 weight %	Primary (/1g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Secondary (/1g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Free
acetone 5 times	88.85		0.125		
0.5g lauric acid	71.78	81.20	0.131	0.262	0.103
1g lauric acid	71.56	80.54	0.125	0.272	0.607

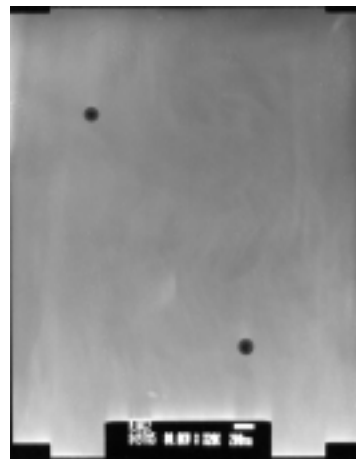
Primary (/1g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): [(280 weight %)-( Final residual)]/  
 (Final residual)  
 Secondary (/1g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): [(100-280 weight %)]/( Final  
 residual)



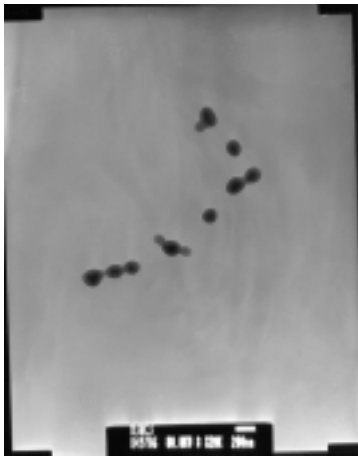
圖二 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒  
 穿透式電子顯微鏡圖



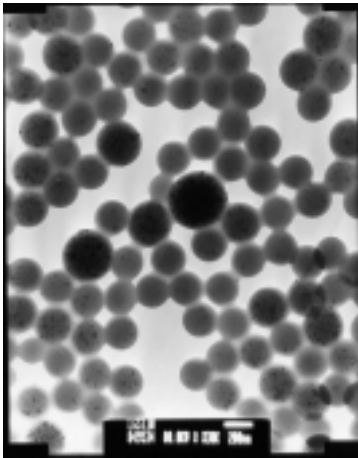
圖三 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒  
 交聯度 3.33% 穿透式電子顯微鏡圖



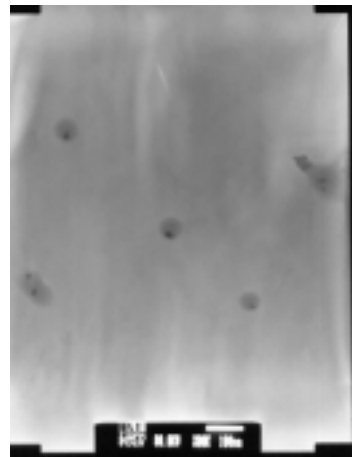
圖四 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒  
 交聯度 6.67% 穿透式電子顯微鏡圖



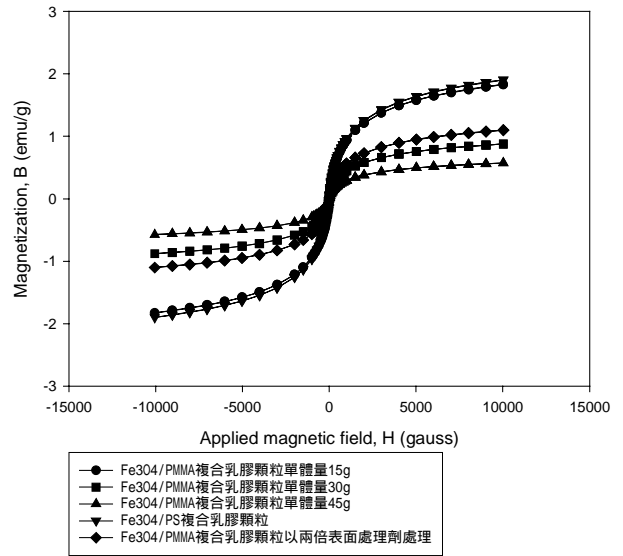
圖五  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒交聯度 10% 穿透式電子顯微鏡圖



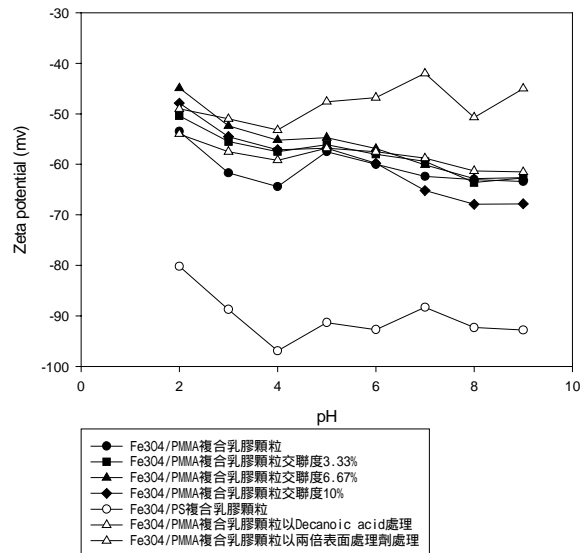
圖六  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /聚苯乙烯複合乳膠顆粒穿透式電子顯微鏡圖



圖七  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /聚甲基丙烯酸甲酯複合乳膠顆粒兩倍表面處理劑之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒穿透式電子顯微鏡圖



圖八複合乳膠顆粒之磁滯曲線



圖九不同組成之複合乳膠顆粒經 zeta potential 分析圖