

# 交联聚合物磁性复合微球的制备与性能研究

Study on Properties and Preparation of PAA-PMMA Magnetic Microspheres with Crosslinking Structures

任 琦, 陆 婷, 陈明清

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

REN Qi, LU Ting, CHEN Ming-qing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**摘要:** 由共沉淀法制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 并用油酸钠对其表面进行改性, 得到了平均直径为 12.7nm 的油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。在该纳米颗粒存在的条件下, 通过分散共聚制得了内部为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 外层为二乙烯基苯 (DVB) 交联的聚丙烯酸- $\alpha$ -聚甲基丙烯酸甲酯 (PAA- $\alpha$ -PMMA) 磁性复合微球。研究了介质乙醇/水的比例、引发剂、分散剂、交联剂用量对形成复合微球的影响, 得出了制备复合微球的优化实验条件, 并对复合微球的结构、形态、尺寸及磁含量进行了考察。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒; 甲基丙烯酸甲酯; 丙烯酸; 分散共聚; 磁性复合微球

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0346-04

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation. Then adding a mount of sodium oleate to modify the surfaces of the nanoparticles to obtain the oil-base  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles which average diameter was 12.7nm. The core-shell structured magnetic composite microspheres with poly(acrylic acid)- $\alpha$ -poly(methyl methacrylate) (PAA-PMMA) as shell and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as core were prepared by dispersion polymerization using divinylbenzene (DVB) as cross-linking agent, 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator, poly(vinylpyrrolidone) (PVP) as stabilizer in the presence of oil-base  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. The effect of the ratio of ethanol to water, amount of AIBN, PVP and DVB on the microsphere formation were investigated. The optimum recipe was finally obtained. The structures, morphologies, diameter, diameter distribution and magnetic amount of the magnetic composite microspheres were characterized.

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle; methyl methacrylate; acrylic acid; dispersion copolymerization; magnetic composite microsphere

磁性高分子微球是指通过适当的方法使有机高分子与无机磁性物质相结合形成的具有一定磁性及特殊结构的微球, 一般又称磁性复合微球。它除了具有高分子的特性外, 同时具有磁性, 可在外加磁场的作用下实现有效的移动, 用于快速的分离。与传统的分离技术相比, 磁性复合微球可将富集与分离结合于一体, 利用其较大的比表面积提高分离效率, 具有高效、快速、非沾污的优点<sup>[1]</sup>。当通过共聚反应或表面改性后, 在微球表面可引入不同的功能基团, 如  $-\text{COOH}$ <sup>[2]</sup>、 $-\text{NH}_2$ <sup>[3]</sup>、 $-\text{OH}$ <sup>[4]</sup>、 $-\text{SO}_3\text{H}$  等, 从而使微球获得新的性能, 在固定化酶、靶向药物<sup>[5]</sup>、细胞分离<sup>[6]</sup>与标记和废水处理<sup>[7]</sup>等领域显示出广阔的应用前景<sup>[8]</sup>。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒具有磁性, 颗粒间易发生团聚而沉降, 如不对颗粒表面进行改性, 在聚合过程中不能有效地被包埋在聚合物微球中, 并影响微球的均匀性。因而制备磁

含量高、单分散性好的磁性复合微球仍是一个值得研究的课题。本工作考虑以化学共沉淀法制备粒径为纳米级的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒, 用油酸钠对其表面进行原位改性, 提高其分散稳定性。在交联剂二乙烯基苯 (DVB) 存在的条件下, 采用分散共聚法制备丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯交联磁性复合微球, 并对影响微球粒径大小、分布的因素进行研究。该微球表面携带羧基, 有较好的生物相容性, 可应用于蛋白质、酶和细胞等生物活性物质的分离。

## 1 实验

### 1.1 原料与设备

偶氮二异丁氰 (AIBN): 化学纯, 上海市四赫维化工有限公司, 经乙醇重结晶后提纯使用; 二乙烯基苯

(DVB)和油酸钠( $C_{18}H_{33}NaO_2$ ):化学纯,聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30,进口分装),国药集团化学试剂有限公司,直接使用;甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,过 $Al_2O_3$ 柱后使用;丙烯酸(AA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,减压蒸馏后使用;无水乙醇:分析纯,上海试剂公司,直接使用。

电热鼓风干燥箱:NC10F-1,南京干燥设备厂;数控超声波清洗器:KQ-100DB,昆山市超声仪器有限公司;高速离心机:TGL-16G,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;傅里叶变换红外仪(FTIR),Nicolet Nexus 470,Thermo Electron Corporation 公司;

X射线衍射仪(XRD),D8 Advance 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;透射电子显微镜(TEM),JEOL2100 型,日本电子;冷冻干燥机,美国 Labconco 公司;热重分析仪(TGA),TGA/SDTA 85e 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;光学显微镜:BA-400, MOTIC 公司。

1.2 磁性复合微球的制备

参考文献[9]报道的方法,经过实验摸索,首先用共沉淀法制备 $Fe_3O_4$ 磁性纳米颗粒:将二价铁盐和三价铁盐溶液以1:2比例混合,加入过量的 $NH_3 \cdot H_2O$ ,高速搅拌进行沉淀,在60℃下熟化0.5h,得到 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒,进而加入油酸钠对其进行表面改性,反应结束后进行离心分离,得到油基 $Fe_3O_4$ 磁性纳米颗粒,用一定量的水超声分散制成固含量约为15%的分散液。

在100mL三口烧瓶中将分散剂PVP溶解在24mL乙醇/水的混合溶剂中,依次加入油基 $Fe_3O_4$ 磁性纳米颗粒、MMA、AA、DVB和AIBN,用氮气鼓泡30min,在70℃下反应24h。聚合反应结束后,通过磁分离除去无磁性微球和游离的PVP。得到的样品用稀

HCl浸泡24h,除去未包埋进微球内部的 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒,剩下的微球用乙醇/水(体积比为2:8)的混合溶剂洗涤,10000r/min下离心,得到交联磁性复合微球。

1.3 表征

分别将油基 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒与复合磁性微球与溴化钾研磨压片,在Nicolet Nexus 470型FTIR上进行扫描;将 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒平铺在玻璃样品槽中,压平,用XRD进行测定;复合磁性微球的形态与尺寸用TEM进行观察;磁含量和热稳定性用TGA测定。将复合磁性微球均匀地覆盖在载玻片上,用水稀释后,用光学显微镜观察拍摄微球形态、粒径及分布。

2 结果与讨论

在磁性复合微球的制备过程中,由于体系中存在无机粒子,反应变得更复杂。在聚合反应过程中有关的各种不同的反应参数,即使轻微的改变,都会对微球的粒径和粒径分布产生影响。通过单因素实验讨论了以下几个方面对微球的粒径和粒径分布的影响:乙醇/水配比、引发剂、分散剂和交联剂用量。在一组实验中,只改变设定的一个参数,而保持其他参数不变。

用MOTIC公司的BA-400光学显微镜观察微球的形态,并在拍摄的照片中任选取10个微球作为测量对象计算平均粒径及粒径分布<sup>[10]</sup>。

表1为AIBN用量和分散介质对微球粒径的影响。从表1中可以看出磁性复合微球的粒径随着引发剂用量的增加而增加,这是因为增加引发剂用量会产生更多自由基,聚合速率增加,导致成核速率增加,由于粒子间的团聚倾向增大,因此最终的微球粒径增加,当引发剂用量为0.021g时,得到的微球平均粒径最小。当引发剂增加到0.042时,微球的平均粒径增加明显,分散系数变化不大。当分散介质乙醇/水的质量

表 1 AIBN 用量和分散介质对微球粒径的影响

Table 1 Effects of AIBN content and dispersion medium on average particle diameter					
AIBN amount/g	Average particle/ $\mu m$	Dispersion coefficient	Ethanol/water	Average particle/ $\mu m$	Dispersion coefficient
0.021	0.73	1.034	1/1	1.43	1.047
0.042	1.14	1.025	1.5/1	0.78	1.032
0.084	2.46	1.277	2/1	0.88	1.159

比达到1.5/1时,微球的粒径及粒径分布都达到最小。

而分散剂PVP和交联剂DVB的用量对微球粒径、粒径分布和耐酸性也有不同程度的影响。在0.06~0.1g范围内改变DVB的用量,当DVB少于0.07g时,在后处理时微球发生溶胀粘结,而用量过多则会引

起微球的团聚,因此DVB的用量在0.08g左右较优。

随着PVP用量从0.7g增加到1.1g,在反应过程中能稳定分散更多的微球,并防止颗粒间的团聚,使微球粒径分布变窄。当PVP的用量少于0.7g时,体系会形成团聚;当高于1.0g时,体系的黏度明显增加,粒

子的布朗运动受到影响, 相互碰撞粘接的几率增大, 造成微球的团聚。综合考虑, 分散剂的用量控制在 0.9g 左右较优。

图 1 表示了 PVP 与 DVB 加入量对微球粒径、粒径分布、耐酸腐蚀性的影响。三个加号分别表示微球粒径均一, 单分散性好, 耐酸腐蚀性好。当采用不同 PVP 和 DVB 含量下得到的微球符合其中的一种性质使用一个+ 表示, 三个性质都符合, 用三个+ 表示。从图 1 中可观察到要制得粒径均一、单分散、耐酸腐蚀的微球, 应将 PVP 与 DVB 的用量控制在一个很小的范围内 (PVP 用量为 0.8~1.0g, DVB 用量为 0.08~0.09g), 且 PVP 与 DVB 的用量有相互制约的作用。当 DVB 加入的量多时, PVP 的加入量需减少, 反之亦然。当 PVP 和 DVB 用量超出该范围时, 制得的微球粒径偏大, 分布不均一, 甚至出现团聚现象。

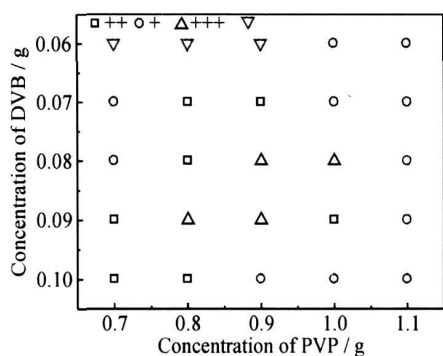


图 1 DVB 和 PVP 用量对微球的影响

Fig. 1 Effect of content of DVD and PVP on microsphere

由实验结果得出的优化配方: MMA: 0.94g, AA: 0.047g, DVB: 0.08g, PVP: 0.9g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 0.17g, 乙醇/水(质量比): 1.5/1, AIBN: 0.021g。

用透射电子显微镜(TEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和优化配方制得的微球的形态、尺寸和分布、结构进行分析, 用热重分析(TGA)对微球磁含量和热稳定性进行表征。

图 2 是油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒样品的 TEM 照片。从 TEM 照片中可以看到, 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒呈现不规则的球形, 尺寸在 10~15nm 之间, 分布比较均匀, 能分散在一定 pH 值的水溶液中并且可以长时间保持稳定存在。对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒进行 XRD 衍射分析, 得到油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒有良好结晶性, 其晶面的 Bragg 衍射角  $2\theta = 35.66^\circ$ , 根据 Scherrer 公式<sup>[12]</sup>可计算得到该颗粒的晶粒尺寸为 12.7nm。

图 3 为经过表面改性的油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒、油酸钠和磁性复合微球的 FTIR 谱图。曲线 a, b 中 1417  $\text{cm}^{-1}$  和 1568  $\text{cm}^{-1}$  分别对应于  $-\text{COO}$  的对称和反对

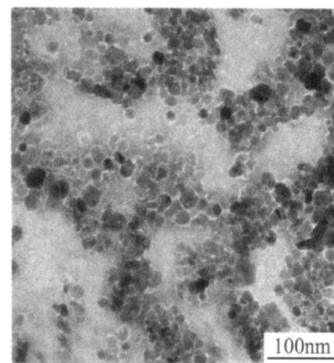


图 2 油基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的电镜照片

Fig. 2 TEM image of oil-based  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

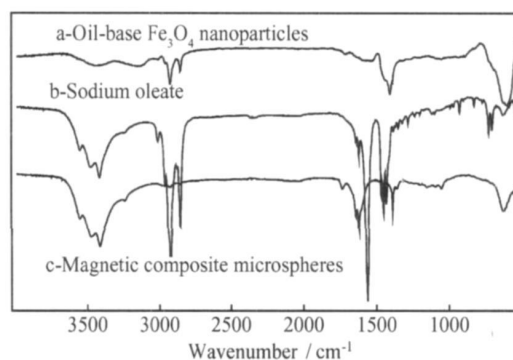


图 3 不同样品的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of different samples

称伸缩振动, 594.3  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰归属为  $\text{Fe}-\text{O}$  键的特征吸收, 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒度为纳米级, 该峰由通常的 560  $\text{cm}^{-1}$  移到 594.3  $\text{cm}^{-1}$  处。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被油酸钠改性前后吸收峰的位置几乎一致, 特征吸收峰无明显的移动, 判断油酸钠分子大多以物理吸附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的表面, 仅有小部分为化学接枝。曲线 c 中 3600~3200  $\text{cm}^{-1}$  处为羧羟基的吸收峰, 1640, 1617, 1560, 1417  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{COO}$  的吸收谱带, PMMA 中的  $\text{C}=\text{O}$  特征吸收峰一般位于 1730  $\text{cm}^{-1}$  处, 但在谱图中未发现该处有吸收峰, 而在 1640  $\text{cm}^{-1}$  附近有一较强峰, 这可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与  $\text{C}=\text{O}$  间发生相互作用, 降低了  $\text{C}=\text{O}$  键的力常数, 使其双键特性减弱, 从而向低波数方向移动<sup>[13]</sup>。

图 4 是磁性复合微球的电镜照片, 从图 4 中可以看出微球球形规则, 分散性较好, 粒径分布在 400nm 至 1  $\mu\text{m}$  之间, 粒径在 700~800nm 之间的微球占总体的 60% 以上, 粒径在 600~900nm 的微球占总数的 90% 以上。

在磁性复合微球中, 磁性纳米微粒的磁含量是衡量其特性的重要性质之一。图 5 是磁性复合微球的热失重曲线。从差热曲线中得到优化配方制得的磁性复合微球的起始分解温度约为 290  $^\circ\text{C}$ , 当温度升到 450  $^\circ\text{C}$

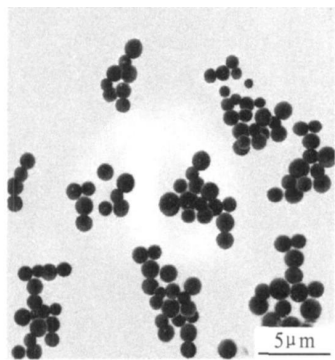


图4 磁性复合微球的电镜照片

Fig. 4 TEM image of magnetic composite microspheres

以后,其中的有机物将完全分解,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米微粒则残余下来。由图5可以看出磁性复合微球中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的含量(质量分数)为41%。

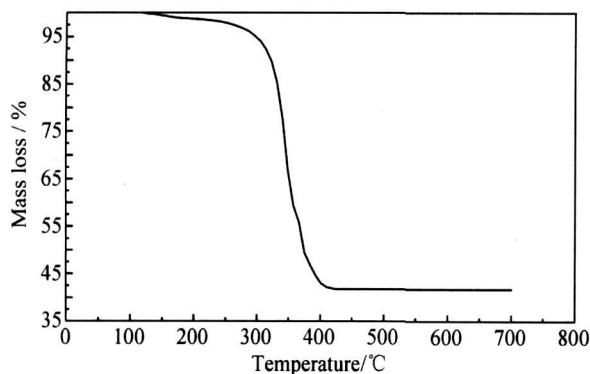


图5 磁性复合微球的TGA曲线

Fig. 5 TGA curve of magnetic composite microspheres

### 3 结论

(1) 用分散聚合法制备了表面含有羧基功能团的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)交联磁性微球。

(2) 研究了乙醇/水介质的配比、引发剂、分散剂和交联剂用量对复合微球的影响,得出制备磁性微球的优化实验配方。

(3) 由优化配方制得的磁性复合微球粒径控制在400nm~1μm,具有均一的尺寸分布,微球内 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量为41%,磁响应性能明显。该材料可望在蛋白质、生物细胞分离、复杂反应混合物中产物分离回收等领域得到应用。

### 参考文献

- [1] 吴颖,王君,景晓燕. 磁性高分子复合微球的制备和应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30: 23-26.
- [2] 赵吉丽,韩兆让,王莉,等. 表面含羧基磁性高分子复合微球的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22: 204-207.
- [3] 刘学涌,常昆,王晓川,等. 氨基两亲高分子磁性微球的制备与表征[J]. 高分子学报, 2005, (4): 419-523.
- [4] 刘学涌,丁小斌,郑朝晖,等. 两亲磁性高分子微球的合成与表征[J]. 高分子学报, 2003, (1): 104-108.
- [5] ZHANG J L, SRIVASTAVA R S, MISRA R D K. Core-shell magnetite nanoparticles surface encapsulated with smart stimuli-responsive polymer: synthesis, characterization, and LCST of viable drug-targeting delivery system[J]. Langmuir, 2007, 23, 6342-6351.
- [6] SIEBEN S, BERGEMANN C, LUK BBE A, et al. Comparison of different particles and methods for magnetic isolation of circulating tumor cells[J]. J Magn Magn Mater, 2001, 225: 175-179.
- [7] KURINOBU A S, TSURUSKI K, NATUI Y, et al. Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalyst particles[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 310: 1025-1027.
- [8] 魏衍超,杨连生. 磁性生物高分子微球的制备方法和研究进展[J]. 功能材料, 2003, 31(5): 464-465.
- [9] SUN Y, WANG B, HUI C, et al. Synthesis and characterization of magnetic polymer microspheres[J]. J Macromol Sci Phys, 2006, 45, 653-661.
- [10] 罗正平,张秋禹,吴昊,等. 微米级PSt, P(St/MMA)磁性高分子微球的合成[J]. 功能高分子学报, 2002, 15: 147-151.
- [11] DANIEL HORA' K, NATALIYA BENEDYK. Magnetic poly(glycidyl methacrylate) microspheres prepared by dispersion polymerization in the presence of electrostatically stabilized ferofluids[J]. Magnetic Pigma Microsphere, 2004, 42: 5827-5837.
- [12] 李文章,李洁,丘克强,等. 超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及修饰[J]. 功能材料, 2007, 38(8): 1279-1286.
- [13] 张和鹏,张秋禹,王巍,等. 可控制自由基聚合DPE法制备P(AA-MMA-ST)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性复合微球[J]. 化学学报, 2006, 64(17): 1831-1836.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20671043)

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-26

作者简介: 任琦(1986—),女,硕士,主要研究方向: 磁性复合材料的制备及应用,联系地址: 江苏省无锡市蠡湖大道1800号江南大学化学与材料工程学院(214122)。E-mail: wpww123@163.com

通讯作者: 陈明清(1962—),男,教授,主要研究方向为有机/无机纳米材料。E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn