

含羧基磁性高分子微球的合成与表征

刘雪奇 曾红梅 赖琼钰* 韦勇强 吉晓洋

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 在共沉淀法合成超细磁粉的基础上, 以苯乙烯(St)和丙烯酸为共聚单体, 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 用分散聚合法得到了含羧基的具有核壳结构的磁性高分子微球。采用 XRD、TEM、SEM、IR 等对样品进行了表征。表征结果表明: 制备的磁粉为 Fe_3O_4 单相, 磁粉的粒径为 10 nm 左右, 微球粒径大约在 1~5 μm , 呈球形, 微球中存在羧基。VSM 磁性能测试结果表明: 用 PEG4000 作为表面活性剂时, 样品的磁性能最强。分散剂和分散介质对微球形貌和粒度均有影响。

关键词: 磁粉; 磁性高分子微球; 分散聚合法; 磁性能

中图分类号: O614.81⁺1; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0490-05

Synthesis and Characterization of Magnetic Polymer Microspheres with Surface Carboxyl Groups

LIU Xue-Qi ZENG Hong-Mei LAI Qiong-Yu* WEI Yong-Qiang JI Xiao-Yang

(Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: The magnetic oxide (Fe_3O_4) was prepared by co-precipitation. Using BPO as the initiator, the core-shell composite magnetic polymer microspheres with carboxyl groups, were synthesized by dispersion copolymerization of styrene and acrylic acid in the presence of magnetic oxide and characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope, scan electron microscope, FTIR spectroscopy etc. The results indicate that the only product prepared by co-operation method was single-phase Fe_3O_4 and its diameter was about 10 nm. The microspheres with carboxyl groups was spherical and its diameter was about 1~5 μm . The results of VSM tests show that the sample's magnetism is the strongest when using PEG4000 as the surface active reagent.

Key words: magnetic powder; magnetic polymer microsphere; dispersion copolymerization method; magnetism

磁性高分子微球具有与生物活性物质反应的特殊功能基团(如-OH、-COOH、-CHO等), 在外加磁场作用下能快速分离的特点, 因而在生物工程、生物医学等领域的研究日益广泛^[1,2]。多数病毒都是由蛋白质组成的, 微球表面携带羧基, 可用于结合病毒中所含的-NH₂, 从而把病毒和正常细胞区分开来, 可以用来进行细胞分离与标记^[3]。尤其是可以做抗肿瘤药物的载体, 借助外部磁场, 能对病变部位进行靶向给药^[4]。由于高分子外壳对包埋于内的药物的释放具

有一定的阻滞作用, 所以用磁性高分子微球作载体对药物具有缓释作用, 在肿瘤、癌症等一些疾病的治疗中具有很高的应用价值^[5]。

目前合成高分子微球的方法主要有共混法^[6]和单体聚合法^[7], 是以吸附在磁粉表面的引发剂为引发中心进行高分子包覆, 制得的磁微球粒径相对较大。本文以化学共沉淀法制备了粒径约为 10 nm 的 Fe_3O_4 磁性粒子, 将磁粒分散在载液中制成磁流体, 再采用分散聚合法制备具有核壳式结构的 Fe_3O_4 /

收稿日期: 2004-10-10。收修改稿日期: 2004-11-29。

四川省基础应用研究基金资助项目(No.川教科 199819 号)。

*通讯联系人。E-mail: Laiqy5@hotmail.com

第一作者: 刘雪奇, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机非金属材料。

聚(苯乙烯-丙烯酸)复合磁微球。并对影响微球粒径大小及磁性能大小的因素进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

硫酸亚铁铵、硫酸铁铵、氨水、过氧化苯甲酰(BPO)、土温 80、油酸钠、聚乙二醇(PEG: $M_w=4\ 000$)、苯乙烯(St)、丙烯酸(AA)均为分析纯,单体均需除去阻聚剂,实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 磁流体(MF)的制备

参照文献^[8,9],以聚乙二醇为表面活性剂,在 4.7 g 硫酸亚铁铵和 7.5 g 硫酸铁铵(物质的量之比为 1.0:1.3)溶于 25 mL 水后加入 25 mL 10%的聚乙二醇溶液混合均匀后,再加入到装有 25 mL 的 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水和 25 mL 聚乙二醇混合溶液为沉淀剂的 250 mL 三颈瓶中,通入 N_2 进行保护,快速搅拌的同时升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 10 min,再升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 1 h,制得 Fe_3O_4 磁性粉末。反应完成后,进行磁分离,蒸馏水洗至无 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子后,抽滤,在真空干燥箱中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,制得磁粉。把磁粉分散在 10%的 PEG4000 溶液中后超声分散,即得 Fe_3O_4 磁流体(MF)。

1.3 磁性高分子微球的合成

把上述制得的磁流体(MF) 4 mL 分散在 30 mL 10%的 PEG4000 溶液中,超声分散 10 min 后,加入 36 mL 无水乙醇和 6 mL 水的混合液中,移入带有搅拌器、冷凝管和通气入口的 250 mL 三颈瓶中。在氩气的保护下,升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,恒温搅拌 30 min 后,加入过氧化苯甲酰 2 g(搅拌速度约为 300 rpm)后,依次加入苯乙烯 5 mL、丙烯酸 1 mL。保持氩气气氛,其余条件保持不变,反应 8 h。所得产物进行磁分离,用蒸馏水反复洗涤后得到磁性微球。用 $\text{pH}=2$ 的稀盐酸浸泡 24 h,再在二次蒸馏水中浸泡 24 h,以除去未包覆的 Fe_3O_4 磁粉。把得到的产品放入真空干燥箱中干燥 24 h,得到棕色的磁性聚(苯乙烯-丙烯酸)高分子微球。

1.4 表征和磁性能测试

采用旋转阳极-X 光衍射仪(日本理学电机公司 D/max-rA 型, $\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$, 电压 40 kV, $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$) 测 Fe_3O_4 粉末和磁性高分子微球的物相。采用透射电子显微镜(日本电子公司 JEM-100CX 型)来观察磁流体的形貌和粒径。采用扫描电子显微镜(日本电子 JSM-5900LV 型)来观察磁性高分子微

球的形貌和粒径分布。采用红外分析仪(美国 NEXUS670 型)对磁性粒子和高分子微球进行红外测试。采用振动样品磁强计(美国产 155-VSM 型)检测所制样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 是 Fe_3O_4 磁性粉末的 X-射线衍射图。如图所示,样品的各衍射峰与 Fe_3O_4 标准图谱(19-629)完全吻合,具有良好的晶体结构。但谱峰宽化,由谢乐公式(未扣除仪器宽化因素)计算得知产物的粒径为 9 nm。

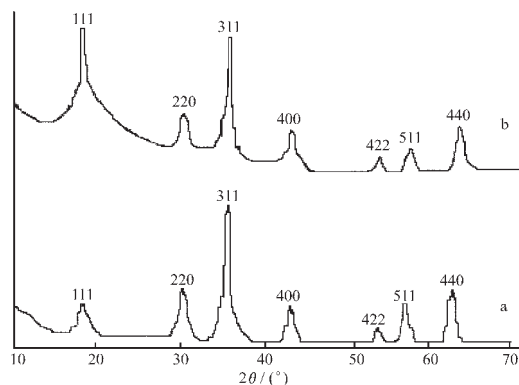


图 1 (a) Fe_3O_4 磁粉的 XRD 图, (b)磁性高分子的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) Fe_3O_4 powder and (b) magnetic polymer microspheres

图 1b 是磁性高分子微球的 X-射线衍射图。与 a 相比, (111) 晶面衍射峰的强度明显增强, 而其余衍射峰的强度变化不大。其原因可能是苯乙烯等单体在进行包覆磁性粉末形成高分子微球的过程中, 苯乙烯通过构象的调整使自身具备一定的长程有序而产生结晶现象, 在 $2\theta=19^\circ$ 左右也出现了衍射峰, 该现象与文献报道情况相似^[10]。该峰与 Fe_3O_4 的 (111) 晶面的衍射峰发生重叠, 从而使高分子微球 (111) 晶面的衍射峰得到了加强。

2.2 TEM、SEM 分析

图 2 是 Fe_3O_4 磁粉制成磁流体后, 直接进行超声波震荡 30 min 后分散于载液中制备的。从图中可以看出, 以共沉淀法制备的磁性颗粒在载液中分布比较均匀, 外形基本为球形。根据放大倍数计算颗粒的平均粒径为 10 nm。

图 3 为磁性高分子微球的 SEM 照片。从图中可以看出, 磁性高分子微球为球形, 粒径大约为 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$, 分散性较好。

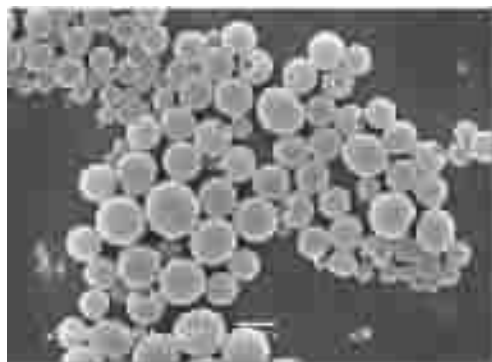
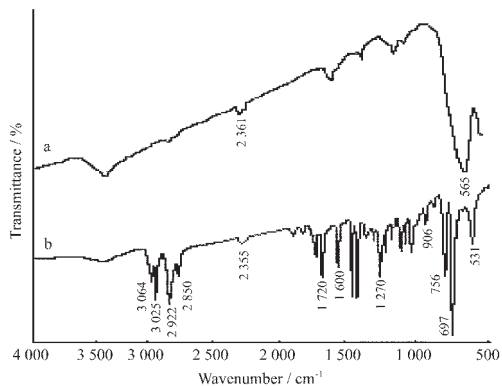
图 2 Fe_3O_4 磁粉的 TEM 照片(X100000)Fig.2 TEM image of ultrafine Fe_3O_4 powder

图 3 磁性高分子微球的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of magnetic polymer microspheres
(dispersion medium: alcohol + water)

2.3 红外分析

图 4 为磁性粉末和磁性高分子微球的红外图。从图 a 可以看出, 在 565 cm^{-1} 处的强吸收峰对应为 Fe-O 键的特征峰; 图 b 中除了 Fe-O 键的吸收峰外, 在 2000 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 之间和 3020 cm^{-1} 以及 760 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 附近的吸收峰为苯乙烯的特征

图 4 (a) Fe_3O_4 -PEG4000 磁粉红外图, (b) Fe_3O_4 -P(St-AA) 微球红外图Fig.4 IR spectra of (a) Fe_3O_4 -PEG4000 powder and
(b) magnetic polymer microspheres

峰^[11]; 在 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、 1315 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)、 915 cm^{-1} (OH) 附近有吸收峰, 说明单体丙烯酸在聚合过程中已经结合在分子微球中。随着高分子包覆 Fe_3O_4 磁粉形成磁微球后, Fe-O 键的吸收峰向低波数移动, 且强度也逐渐减弱, 这可能是在磁性微球中苯乙烯中的苯环与 Fe_3O_4 的铁离子形成了新的化学键, 从而削弱了原 Fe_3O_4 中 Fe-O 键的吸收强度之故。

2.4 磁性能分析

采用振动样品磁强计测试用不同表面活性剂制得的 Fe_3O_4 粉末的比饱和磁化强度 M 如下表所述。

从表 1 中可以看出, 在保持溶液其它条件不变的情况下, 采用不同表面活性剂制备的磁粉, 饱和磁化强度不同。用 PEG 作为表面活性剂比用其它表面活性剂制备的磁粉的比饱和磁化强度大, 而且聚乙二醇具有无毒、非抗原且与药物不发生任何反应等优良性能, 因此本实验选用聚乙二醇(PEG)作为制备磁粉的表面活性剂, 同时作为高分子包覆的分散剂和稳定剂。

表 1 不同样品的比饱和磁化强度

Table 1 Magnetization of different Fe_3O_4 powder

Sample	Surfactant	Testing temperature / $^{\circ}\text{C}$	$M / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$
1#	Tween 80	13.5	49.1
2#	Sodiumoleate	13.5	49.7
3#	PEG4000	13.5	61.5

表 2 表示的是相同表面活性剂不同浓度下生成的磁性高分子微球的磁性能。

表 2 不同高分子微球的磁性能

Table 2 Magnetization of different Fe_3O_4 magnetic polymer microspheres
(testing temperature: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Sample	PEG concentration / %	Average particle size / μm	$M / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$
1#	5	12	2.14
2#	8	6	3.78
3#	10	2	9.81

从表中可以看出, 对于高分子微球, 在微球中磁粉含量不变的情况下, 微球粒径越大, 对应的比饱和磁化强度越弱。微球中磁粉的含量越大, 对应的磁性能就越强。

2.5 影响微球粒径的因素

2.5.1 分散剂对磁性高分子微球平均粒径的影响

以苯乙烯为油相, 以 Fe_3O_4 磁流体为水相, 但两

者间亲和性差。若直接以未经处理的 Fe_3O_4 粉末加入聚合体系,苯乙烯难以在 Fe_3O_4 表面形成高分子壳层。加入 PEG 溶液后,PEG 中既含有羟基,属于亲水基,可以与 Fe_3O_4 磁流体相容,在反应过程中是 Fe_3O_4 的稳定剂和分散剂;又含有高分子基团,属于油相,可以很好地与苯乙烯单体相容,从而大大改善了苯乙烯与 Fe_3O_4 之间的亲和性。同时采用超声分散处理 Fe_3O_4 的分散体系,可以稳定 Fe_3O_4 粉末,也增强了 Fe_3O_4 与单体、引发剂的亲合性。从图 4 中还可以看出,在 1150 cm^{-1} 附近存在的是 PEG 的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,说明 PEG 在聚合过程中确实起了表面活性剂的作用。

图 5 是分散聚合中 PEG 的量与产物平均粒径的关系。从图中可以看出,当其余条件不变时,随着 PEG 含量的增加,磁性微球的平均粒径依次减小,但增大到一定程度后,微球的平均粒径变大。这是因为,随着聚乙二醇浓度的增大, Fe_3O_4 磁粉能被稳定地分散为更多的微小粒子,吸附引发剂引发聚合后反应活性中心增多,使粒径变小;但随着聚乙二醇用量继续增大,部分游离的聚乙二醇吸附在磁性高分子微球表面,成为新的引发中心,从而引发聚合,继续在高分子微球表面进行包覆而引起聚合后高分子微球的平均粒径变大。实验发现,在 PEG4000 质量分数约为 10% 时形成的微球粒径最小。

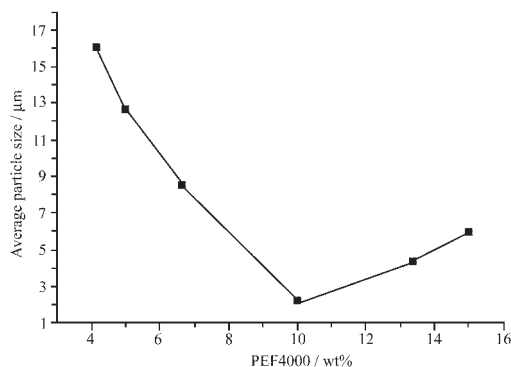


图 5 PEG 质量分数对微球粒径的影响

Fig.5 Effect of PEG on average diameter of microspheres

2.5.2 分散介质对磁性高分子微球的影响

分散介质的不同对高分子微球的平均粒径的分布影响较大。图 6 是用丙酮和水作为分散介质制得的磁微球。与图 3 相比,图 6 的磁性微球平均粒径相对变大,且粒径分布不均匀。这是因为分散介质为无水乙醇和水时,对磁性粒子、引发剂和共聚单体有良好的分散性。随着分散介质中乙醇含量的增加,介质

的极性变小,对单体和聚合物溶解度增大,以 Fe_3O_4 吸附的引发剂为引发中心形成的高分子链活动范围变大,微球的粒径变小,而粒径分布变化不大。而丙酮属于非质子性溶剂,它与水形成的分散介质的极性相对更小,反应所形成的微球粒径也应该变小,但因为单体和聚合物溶解度相对变大,多余的单体和被溶解的聚合物也同时吸附在微球表面,使微球的平均粒径变大,同时使微球的粒径分布变宽。

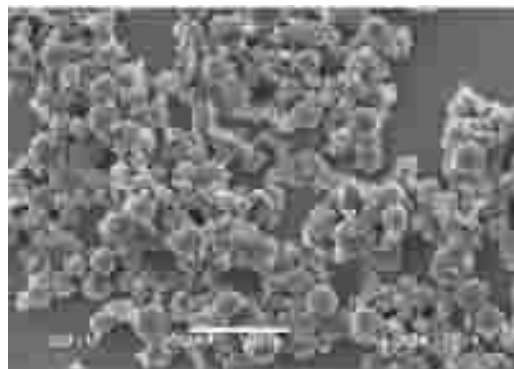


图 6 磁性高分子微球的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of magnetic polymer microspheres (dispersion medium: acetone+water)

3 结 论

(1) 通过化学共沉淀法制备的 Fe_3O_4 超细粉,基本上为球形,粒径约为 10 nm ,磁性强。不同表面活性剂所制备的磁粉的比饱和磁化强度不同,其中 PEG 作为表面活性剂制得的磁粉的比饱和磁化强度最大,其值可达 $61.5\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) 以分散聚合可制备含羧基磁性高分子微球,粒径约为 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$,外观为球形,磁性随着粒径的增大而减弱。

(3) 分散剂和分散介质对微球的形貌和粒径及其分布都有影响。在一定范围内,分散剂含量增加,微球粒径减小;超过这个范围,粒径反而增加。选用乙醇-水作为分散聚合的分散介质,微球的粒径较小,粒度分布比较集中。

参考文献:

- [1] LIU Xue-Yong(刘学涌), DING Xiao-Bin(丁小斌), ZHENG Chao-Hui(郑朝辉), et al. *Hecheng Huaxue(Syn. Chem.)*, **2001**,9(4):281~284
- [2] QIU Guang-Ming(邱广明), SUN Zong-Hua(孙宗华). *Shengwu Yixue Gongchengxue Zazhi(J. Biomed. Eng.)*, **1995**,12(3):

- 209~213
- [3] Xie Xin, Zhang Xu, Yu Bingbin, et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, **2004**, (277):164~168
- [4] Ritter J A, Ebner A D, Daniel K D, et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, **2004**, (280):184~201
- [5] LIAO Gong-Tie(廖工铁). *Baxiang Geiyao Zhiji*(靶向给药制剂). Chengdu: Sichuan Science-technology Press, **1997**.19~20
- [6] Nidon L, Slaft G S. *J. Chem. Mater*, **1992**, **41**(1):177~180
- [7] Gupta P K, Huang R T. *Int. J. Pharm*, **1988**, **43**:167~169
- [8] WEI Yong-Qiang(韦勇强), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), YU Ding (余 鼎), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2003**, **19**(4):411~414
- [9] Chen Dong-Hwang, Liao Min-Hung. *J. Molecular Catal B: Enzymatic*, **2002**, **16**:283~291
- [10] ZHAO Jun(赵 军), MING Wei-Hua(明伟华), LU Xu-Liang (吕绪良), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chem. J. Chin. Univ.*), **1995**, **6**:1960~1963
- [11] XUE Qi(薛 奇). *Gaofenzijiegou Yanjiuzhong De Guangpu fangfa*(高分子结构研究中的光谱方法). Beijing: Advanced Education Press. **1995**.39