

• 研究论文 •

可控制自由基聚合 DPE 法制备 P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ 磁性复合微球

张和鹏* 张秋禹 王巍 罗绍兵 谢钢 张军平 王曙正
(西北工业大学理学院化学系 西安 710072)

摘要 在制备超细 Fe₃O₄ 磁性粒子的基础上, 利用可控制自由基聚合 DPE 法制备出平均粒径为 265 nm 的 P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ 磁性复合微球. 采用 XRD, TGA, FTIR 等手段对所制备的磁性复合微球的形态、结构及磁响应性等进行了表征, 结果表明用 DPE 法制备出的磁性复合微球磁含量较高, 粒径比较均匀.

关键词 1,1-二苯乙烯; 磁性复合微球; 可控制自由基聚合

Preparation of P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ Magnetic Composite Microspheres by Controlled Radical Polymerization (DPE Method)

ZHANG, He-Peng* ZHANG, Qiu-Yu WANG, Wei LUO, Shao-Bing
XIE, Gang ZHANG, Jun-Ping WANG, Shu-Zheng
(Chemical Department, College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Submicron P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ composite microspheres were prepared by DPE method. X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM) were conducted to characterize the magnetite particles and P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ composite microspheres. The average size of the composite microspheres is 265 nm and the magnetite content of the composite microspheres is around 20%.

Keywords diphenylethene; magnetic composite microsphere; controlled radical polymerization

磁性复合微球是指将磁性无机粒子(铁或铁的氧化物等)与有机高分子相结合形成的具有高分子微球的众多特性和磁响应性的复合微球. 它不但能通过共聚或表面改性等方法使其表面带有特殊功能基(如 OH, COOH, CHO, NH₂, SH 等), 同时还能在外加磁场的作用下迅速方便地分离, 因此在生物工程及分离工程等诸多领域显示出强大的生命力.

根据磁性无机粒子在聚合物微球中的分布, 磁性复合微球大致可以分为三大类^[1], (1)以磁性无机粒子为核, 以有机高分子为壳的磁性复合微球; (2)以磁性无机粒子为壳, 以有机高分子为核的磁性复合微球; (3)夹心的三明治结构, 即外层、内层均为高分子材料, 中间夹层为磁性无机粒子. 结构不同的磁性复合微球,

其制备方法也不尽相同. 以磁性材料为核, 有机高分子为壳的磁性复合微球的主要制备方法有: 包埋法^[2,3], 单体聚合法^[4~14,16]及原位法^[15]. 单体聚合法又包括悬浮聚合, 分散聚合, 乳液聚合(包括无皂乳液聚合、种子聚合及细乳液聚合)等方法.

虽然制备磁性复合微球的方法多种多样, 但每种方法都有不尽如人意的地方, 所制得的磁性复合微球的磁含量比较低, 磁性无机粒子在聚合物微球中的分布不均匀, 磁响应性不高. 而且, 由于在制备过程中大量使用表面活性剂、乳化剂等物质, 制得的磁性复合微球的表面洁净度不好. 所有这些问题都极大地限制了磁性复合微球的应用, 从而也进一步限制了磁性复合微球的工业化. 存在以上问题的原因很多, 其中比较重要的一个原

* E-mail: hepengzhang@126.com

Received December 15, 2005; revised April 28, 2006; accepted May 15, 2006.

国家自然科学基金(No. 20374039)资助项目.

因就是磁性无机粒子在油相单体中的分散问题. 无机粒子如 TiO_2 、铁的氧化物等表面含有大量的羟基^[17-21], 这使得它们的亲水性较强, 很难均匀稳定地分散于有机油相单体中. 为了解决上述问题, 科研工作者做了大量的工作. 从目前的研究工作来看大致可以分成两大类: 一是对磁性无机粒子表面改性, 增加磁性无机粒子与油相单体的亲和力; 二是借鉴比较新颖的制备技术, 提出更加科学的制备磁性复合微球的方法.

1956年, 美国科学家 Szwarc 提出活性游离基聚合的概念, 由于该方法可以实现游离基聚合的可控制性, 因此得到了普遍的关注. 活性游离基聚合中原子转移自由基聚合(ATRP)方法已成功用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯等单体的聚合. 近几年, 有些人尝试将 ATRP 等方法用于制备磁性高分子复合微球^[22], 取得了比较好的包覆效果. 但是由于这个方法的引发体系中含有过渡金属盐类, 因此最终的聚合物含有难以除去的金属盐, 具有毒性, 不利于生物医学领域的应用.

DPE 法是 BASF 公司于 2001 年首次提出的一种可控制自由基聚合法. 通常 1,1-二苯基乙烯(DPE)不作为一种聚合单体, 在自由基聚合过程中它只是被用作分子量调节剂. 但是近来发现它也可以和其它单体发生共聚, 在聚合体系中起到自由基稳定剂的作用. 因此加入少量的 DPE 就可以达到控制反应的目的. Bremser 等^[23]利用 DPE 做为自由基控制剂, 成功地制备出嵌段共聚物.

本文受该思想的启发, 将可控制自由基聚合制备嵌段共聚物的 DPE 法同无皂乳液聚合相结合, 首次提出利用 DPE 法制备磁性复合微球.

1 试验部分

1.1 原料及试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, 过硫酸钾(KPS), 氨水均为分析纯试剂, DPE 美国 Acros 公司, 未经任何处理, 直接使用. 苯乙烯(ST)分析纯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)分析纯、丙烯酸(AA)化学纯, 均经减压蒸馏后于冰箱中低温储存.

1.2 磁流体的合成

主要参考文献[24], 并对其加以适当改进. 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 13 g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 18 g, 溶于 300 mL 水中, 并加入到 1000 mL 三口烧瓶中, 然后加入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液, 并调 pH 值至 13 左右. 于室温快速搅拌 30 min 后, 升温至 80 °C 保温熟化 30 min. 冷却至室温后, 在磁场作用下用蒸馏水反复洗涤至中性, 并调节固含量为 10%, 密封储存, 备用.

1.3 磁性复合微球的制备

将 1 g 甲基丙烯酸甲酯和 0.5 g 丙烯酸与 30 mL 水混合加入三口烧瓶中, 再向其中加入 0.02 g 的 DPE 和 0.1 g 氨水, 开启搅拌并开始加热. 当升至 70 °C 时加入引发剂过硫酸钾, 引发反应. 反应一段时间后加入用 KQ-250 超声波清洗器超声处理的磁流体, 反应 2~3 h 后, 给体系降温, 使不含 DPE 的自由基失活. 降至室温后再给体系升温至 70 °C, 加入 6 g 的苯乙烯, 再继续反应 5 h, 得到深咖啡色的乳液.

1.4 磁性无机粒子及磁性复合微球的表征

40 °C 真空干燥后, 得黑色磁性无机微粒. 磁性无机粒子用日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 衍射束石墨晶体单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 并根据半高宽化法, 用 Scherrer 公式计算磁性无机粒子粒径大小. Scherrer 公式如下所示:

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

其中, D 为平均晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长(0.15406 nm), β 为经校正后 X 射线衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, K 取值为 0.9^[25].

磁性无机粒子和磁性复合磁性微球形态用 Hitachi H-600 型透射电镜观测, 加速电压 75 kV. 粒径大小通过选取 100 个微球, 计算其数均粒径.

用 KBr 压片法对磁性无机粒子和磁性复合微球进行红外光谱测定. 所用仪器为 WQF-310 型傅里叶红外光谱仪, 北京第二光学仪器厂.

^1H NMR 分析在瑞士 Bruker AV600 型核磁共振谱仪上测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标.

TGA 曲线用美国热分析仪器公司 TA2100 热分析系统测定, 升温速率为 20 K/min, N_2 气氛.

2 结果与讨论

2.1 磁性无机粒子的晶体结构

我们对制备的磁性无机粒子的晶体结构进行了分析, 其 XRD 分析如图 1 及表 1 所示. 由图可以看出共沉淀法制备的氧化铁在 10°~70° 范围内出现了不同强度的晶体衍射锐峰, 说明结晶性良好. 由表 1 可以看出利用共沉淀法制备的磁性无机粒子的晶体结构参数几乎等同于标准的 Fe_3O_4 衍射图谱, 其面间距 d 的最大差异仅为 0.001 Å, 因此可以确定其为反尖晶石结构的 Fe_3O_4 微晶. 同时我们根据 Scherrer 公式计算出磁性无机粒子粒径为 13 nm.

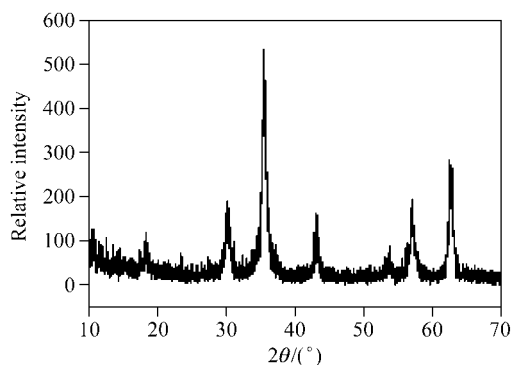


图1 氧化铁粒子的 XRD 谱图

Figure 1 XRD pattern of iron oxide

表1 共沉淀法制备磁性氧化铁粒子和标准 Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ 的 XRD 比较Table 1 Comparison of iron oxide nanoparticles prepared by precipitation oxidation method and standard Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃

所制氧化铁		Fe ₃ O ₄ ^a		γ-Fe ₂ O ₃ ^b	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
4.876	16	4.822		4.822	
2.968	31	2.969	293	2.953	30
2.532	100	2.532	999	2.512	100
2.099	28	2.099	202	2.089	19
1.616	29	1.616	277	1.607	38
1.484	48	1.484	367	1.476	58

^a PDF No. 880315; ^b PDF No. 391346.

2.2 磁性复合微球的结构形态分析

图2是磁性无机粒子及磁性复合微球的TEM照片,从图a上我们可以看出磁性无机粒子的粒径小,分散性较好,外形基本上为球形,非常利于后面磁性复合微球的制备.再观察图b可以看出微球的结构并不是严格的核壳结构,磁性无机粒子均匀地分布于聚合物球中,磁性复合微球的粒径均匀,磁粉的含量比较多.通过两幅图的对比我们可以清楚地看出采用DPE法制备出了磁

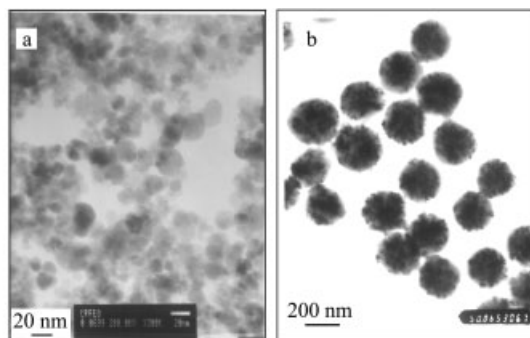


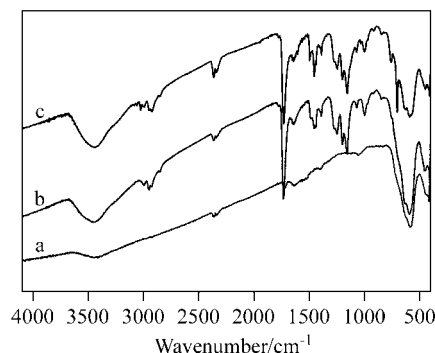
图2 磁性无机粒子(a)和磁性复合微球(b)的TEM照片

Figure 2 TEM micrographs of magnetite particles (a) and magnetic composite microspheres (b)

性复合微球.经测定磁性复合微球的平均粒径为265 nm.

2.3 磁性复合微球的红外表征

图3是不同阶段磁性复合微球的红外谱图,其中a为磁性无机粒子的谱图,b为加入St前的第一阶段产物的谱图,c为加入St后第二阶段的产物谱图.图中a,b和c在584.2 cm⁻¹附近均出现了Fe₃O₄的特征吸收峰^[25].与曲线a相比,曲线b中2991.6,2949.2,2922.2和2850.9 cm⁻¹对应CH₃和CH₂的伸缩振动,1729.1 cm⁻¹为C=O的伸缩振动峰,在1250和1176 cm⁻¹附近的两个分裂吸收带是聚甲基丙烯酸甲酯中C—O—C的特征伸缩振动.这些特征峰的出现,证明了聚甲基丙烯酸甲酯的存在.在谱图中1710 cm⁻¹附近未见甲基丙烯酸中COOH的特征吸收峰,但是在1640 cm⁻¹附近有一弱的吸收峰,这是由于生成的羧酸盐与磁性微粒发生了化学作用,降低了C=O键的力常数,使其双键特性减弱,从而使吸收峰向低频方向移动.

图3 Fe₃O₄ 纳米粒子(a), PAA-MMA/Fe₃O₄ (b)和 PAA-MMA-St/Fe₃O₄ (c)磁性复合微球的FTIR 谱图Figure 3 FTIR spectra of Fe₃O₄ nanoparticles (a), PAA-MMA/Fe₃O₄ (b) and PAA-MMA-St/Fe₃O₄ (c) composite microspheres

与曲线b相比,曲线c中3022.5,3057.6和3081.7 cm⁻¹为苯环上饱和CH的伸缩振动,1491.2,1599.8 cm⁻¹为单取代苯的环振动,单取代苯环上氢原子的面外变形振动在755.0和700.1 cm⁻¹吸收,在1027.4 cm⁻¹还出现了单取代苯环上氢原子的面内变形振动.这些特征峰的出现证明了微球中聚苯乙烯的存在.

由此可以证明生成了聚丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯磁性复合微球.

2.4 磁性复合微球的核磁分析

图4是DPE法制备的磁性复合微球的有机物的¹H NMR谱.

在δ 6.5~7.2出现了PS中苯环的质子峰,在δ 1.452和1.858处出现的是PS链段中亚甲基和次亚甲基的质子化学位移峰.在δ 3.623处出现的是OCH₃中质子的化

学位移峰, 在 0.85~1.2 处出现了 PMMA 结构单元中甲基的化学位移峰. 在 δ 7.278 出现的是溶剂 CDCl_3 的化学位移峰.

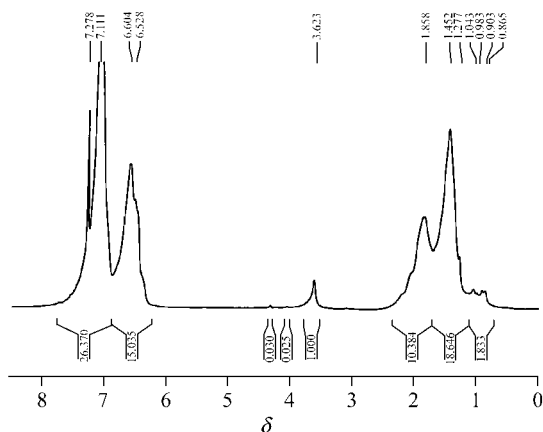


图4 PMMA-PS 共聚物的 ^1H NMR 谱图
Figure 4 ^1H NMR of PMMA-PS copolymer

另外, 根据 δ 1.858 处 PS 链段中次亚甲基的质子化学位移峰面积和 δ 3.623 处 PMMA 链段 OCH_3 中质子的化学位移峰面积, 可计算出 St 和 MMA 链段组成比率为 $n(\text{St})/n(\text{MMA})=91/9$. 这说明所制备的共聚物是富含 PS 链段的, 这与我们投料时苯乙烯加入量多是一致的.

2.5 磁性复合微球的 TGA 分析

DPE 法制备磁性复合微球的热失重分析(TGA)曲线如图 5 所示, 其中曲线 1, 2 和 3 分别代表磁性 Fe_3O_4 粒子和 P(AA-MMA-St)/ Fe_3O_4 复合微球及 P(AA-MMA-St) 共聚物从室温到 800 $^\circ\text{C}$ 的重量变化.

由图 5 中曲线 1 可见, 纯磁性 Fe_3O_4 粒子在整个温度变化过程中只有很小的失重现象, 归结于体系中的化学吸附水的挥发. 曲线 3 在整个温度变化过程中, 失重

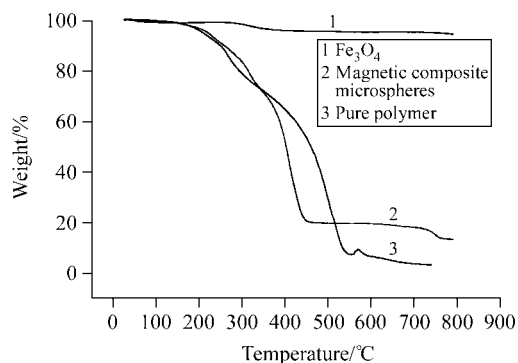


图5 磁性粒子(1), 磁性复合微球(2)和纯聚合物(3)的 TGA 曲线

Figure 5 TGA curves of magnetite particles (1), magnetic composite microspheres (2) and pure polymer (3)

严重, 到 550 $^\circ\text{C}$ 时失重已接近 100%. 曲线 2 中于 200 $^\circ\text{C}$ 到 450 $^\circ\text{C}$ 的明显的失重台阶归结于 PAA-MMA-PS 共聚物的热解, 由于第二步聚合反应使聚合物含量增加, 整个范围内热失重为 80% 左右. 由此也可以得出采用 DPE 法制备出的磁性复合微球的磁含量为 20% 左右.

2.6 磁性复合微球的磁响应性

我们对 DPE 法制备的磁性复合胶体的宏观磁性进行了表征, 如图 6 所示. a 为磁性胶乳刚置于磁场中的图片, b 为磁性胶乳置于磁场中 2 min 后的图片. 显而易见, 在 400 mT 磁场作用下, 2 min 即可达到较好的分离效果. 这说明采用 DPE 法制备的磁性复合微球具有良好的磁响应性.

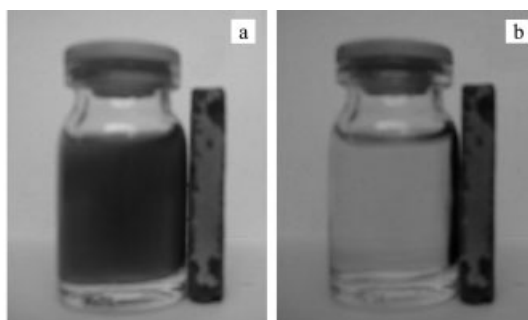


图6 磁性复合胶体在 400 mT 磁场作用下的运动情况
Figure 6 Photograph observation for the evolution of the magnetic latex particles in water under 400 mT magnetic field at 0 min (a) and 2 min (b)

2.7 DPE 法与其它方法制备的磁性复合微球的对比

经过上述分析我们可以看出利用 DPE 法制备磁性复合微球是可行的, 而且制备出的磁性复合微球的磁含量比较高, 粒径均匀, 同时在整个反应过程中没有加入表面活性剂及乳化剂等杂质, 制备出的磁性复合微球的表面也比较洁净. 所有这些都非常有利于磁性复合微球的后续应用. 为了进一步了解该方法的优点, 我们对普通乳液聚合法、细乳液聚合法及 DPE 法制备磁性复合微球做以下几个方面的比较. 普通乳液聚合法即在以 SDS 为表面活性剂的苯乙烯聚合的过程中加入磁性无机粒子, 苯乙烯在聚合的过程中将磁性无机粒子缠绕其中制备磁性复合微球. 细乳液聚合法指的是将磁性无机粒子分散于苯乙烯及助乳化剂等组成的油相中, 再将此油相借助于超声的作用分散于含有 SDS 的水相中, 形成细乳液体系, 引发聚合制备磁性复合微球.

2.7.1 TEM 比较

图 7 是作者本人利用普通乳液聚合法和细乳液聚合法的磁性复合微球的 TEM 照片. 从照片上可以清晰地看出, 采用普通乳液聚合法制备的体系中, 空白球很多, 包覆效率很低. 而且磁性复合微球中的磁粉含量也很

少. 而利用细乳液聚合法制备的体系空球的量明显减少, 包覆效率有所提高, 每一个磁性复合微球中磁粉的含量都有了很大的提高. 而利用 DPE 法制备的磁性复合微球[见图 2 中(b)]的磁粉含量明显要高于其它两个, 空白球很少, 而且磁性复合微球的规整性也较为理想.

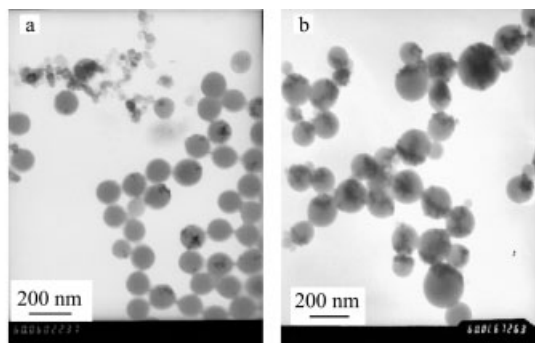


图 7 利用乳液聚合(a)和细乳液聚合(b)制备的磁性复合微球的 TEM 照片

Figure 7 TEM photographs of magnetic composite microspheres prepared by emulsion polymerization (a) and miniemulsion polymerization (b)

2.7.2 磁含量的比较

从上面的比较可以看出, DPE 法制备的磁性复合微球的磁含量是比较高的. 为进一步验证上述结论, 我们对细乳液聚合制备的磁性复合微球和 DPE 法制备的磁性复合微球分别做 TGA 分析, 得到其磁含量. 图 8 是本课题组利用细乳液法制备出的磁性复合微球的 TGA 图. 从图上我们可以看出利用细乳液聚合法制备的磁性复合微球的磁含量约为 8%, 而利用 DPE 法制备出的磁性复合微球的磁含量高达 20%. 从上面的数据可以看出, DPE 法能够制备磁含量高的磁性复合微球.

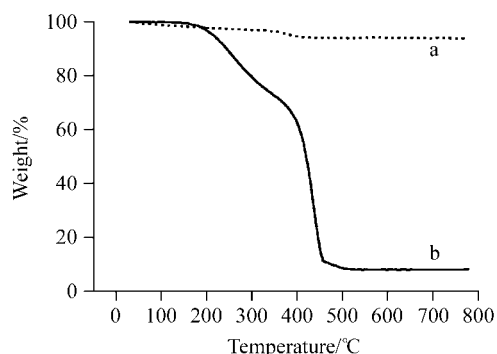


图 8 磁性粒子(a)与细乳液聚合制备的磁性复合微球(b)的 TGA 曲线

Figure 8 TGA curves of magnetic particles (a) and magnetic composite microspheres prepared by miniemulsion polymerization (b)

通过上述两个方法的比较, 可以看出 DPE 法不但可行, 而且是一种比较优良的制备磁性复合微球的方法.

3 结论

利用 DPE 法成功地制备出粒径为 265 nm 的磁性复合微球. 该磁性复合微球的磁含量较大, 而且粒径比较均匀. 磁性复合微球的磁响应性良好. 通过几种方法的比较可以看出 DPE 法在制备磁性复合微球方面具有比较大的优势.

References

- Cheng, B.; Zhu, Y.-R.; Jiang, W.-Q.; Li, Y.-Z.; Chen, Z.-Y.; Wang, C.-Y.; Zhou, G.-Y.; Zhang, P.-Q. *Chin. J. Chem. Phys.* **2000**, *13*(3), 359 (in Chinese). (程彬, 朱玉瑞, 江万权, 李玉芝, 陈祖耀, 王翠英, 周刚毅, 张培强, 化学物理学报, **2000**, *13*(3), 359.)
- Ding, X.-B.; Sun, Z.-H.; Wan, G.-X. *Chem. Online* **1997**, (1), 1 (in Chinese). (丁小斌, 孙宗华, 万国祥, 化学通报, **1997**, (1), 1.)
- Bahar, T.; Celibi, S. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 69.
- Margel, S.; Beitler, U. *US 4783336*, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *89*, 144027k].
- Xie, G.; Zhang, Q.-Y.; Li, T.-H. *Chin. Polym. Bull.* **2001**, (6), 38 (in Chinese). (谢刚, 张秋禹, 李铁虎, 高分子通报, **2001**, (6), 38)
- Tricot, M.; Daniel, J. C. *US 4339337*, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, *94*, 209819j].
- Richard, J.; Vaslin, S. *US 5976426*, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *126*, 239161k].
- Charmot, D.; Vidil, C. *US 5356713*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *114*, 93841k].
- Tsursta, M. *JP 62204501*, **1987** [*Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 47978p].
- Qiu, G.-M.; Yang, C.-Y.; Sun, Z.-H. *J. Func. Polym.* **1996**, *9*(4), 565 (in Chinese). (邱广明, 杨春雁, 孙宗华, 功能高分子学报, **1996**, *9*(4), 565.)
- Kondo, A.; Kamura, H.; Higashitani, K. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1994**, *41*(1), 99.
- Yanase, N.; Noguchi, H.; Askura, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 765.
- Ding, X.-B.; Sun, Z.-H.; Wan, G.-X.; Jiang, Y.-Y. *Acta Polym. Sinica* **1998**, (5), 628 (in Chinese). (丁小斌, 孙宗华, 万国祥, 江英彦, 高分子学报, **1998**, (5), 628.)
- Ding, X.-B.; Sun, Z.-H.; Wan, G.-X.; Jiang, Y.-Y. *Acta Polym. Sinica* **1999**, (6), 674 (in Chinese). (丁小斌, 孙宗华, 万国祥, 江英彦, 高分子学报, **1999**, (6), 674.)
- Molday, R. S.; Yen, S. P. S.; Rembaum, A. *Nature* **1977**,

- 268, 437.
- 16 Cheng, B.; Zhu, Y.-R.; Chen, Z.-Y.; Zhou, G.-Y.; Jiang, W.-Q.; Wang, C.-Y.; Zhang, P.-Q. *Chin. J. Chem. Phys.* **2000**, *13*(2), 215 (in Chinese).
(程彬, 朱玉瑞, 陈祖耀, 周刚毅, 江万权, 王翠英, 张培强, 化学物理学报, **2000**, *13*(2), 215.)
- 17 David, S. E.; Erdem, B.; Hunsicker, R. A.; Simmons, G. W.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. *Langmuir* **2001**, *17*(9), 2664.
- 18 Belikov, V. G.; Kuregyan, A. G.; Ismailova, G. K. *Pharm. Chem. J.* **2002**, *36*(6), 333.
- 19 Hiroki, T.; Akio, T.; Ken-ya, M.; Ryusaburo, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *209*, 225.
- 20 Hiroki, T.; Kenya, M.; Akio, T.; Makoto, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 202.
- 21 Sun, Z.-X.; Su, F.-W.; Willis, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 151.
- 22 Christy, R. V.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312.
- 23 Bremser, W.; Raether, B. *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*, 95.
- 24 Li, X.-H.; Wu, Y.; Liu, Z.-M. *Chem. World* **1998**, (1), 15 (in Chinese).
(李学慧, 吴业, 刘宗明, 化学世界, **1998**, (1), 15.)
- 25 Xie, G.; Zhang, H.-P.; Zhang, Q.-Y.; Li, T.-H. *Acta Polym. Sinica* **2003**, (5), 626 (in Chinese).
(谢钢, 张和鹏, 张秋禹, 李铁虎, 高分子学报, **2003**, (5), 626.)

(A0512159 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)