

# P(St-GMA-DVB)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 高分子磁性微球的合成与表征

张小强, 李嵘, 周鑫, 谭天伟

(北京市生物加工过程重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029)

**摘要:** 以 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 为原料, 采用化学共沉淀法制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 油基磁流体, 设计的合成工艺克服了合成磁流体过程中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子易团聚的缺点, 合成了具有很好分散性和稳定性的磁流体, 比饱和磁化强度达 72.60 emu/g. 采用悬浮聚合方法合成了聚苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-二乙烯基苯[P(St-GMA-DVB)]高分子磁性微球, 搅拌转速对磁性微球粒径影响大, 磁性微球粒径在 55~300 μm 范围内, 外形为具有单分散性的球形, 表面环氧基团含量达 17 μmol/g.

**关键词:** 化学共沉淀; 油基磁流体; 悬浮聚合; 高分子磁性微球

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)04-0824-05

## 1 前言

四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)是重要的尖晶石类铁氧体<sup>[1]</sup>. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的制备方法主要是液相法, 包括化学共沉淀法<sup>[2]</sup>、水解法<sup>[3]</sup>、水热法<sup>[4]</sup>、微乳液法<sup>[5]</sup>等, 其中化学共沉淀法是目前使用最广泛也最简单可行的制备方法.

以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为基础的高分子磁性微球在固定化酶<sup>[6]</sup>、细胞分离、靶向药物、微生物检测等方面有广泛的应用, 其制备方法主要有原位法<sup>[7]</sup>、包埋法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>和单体聚合法等, 单体聚合法包括悬浮聚合<sup>[6]</sup>、乳液聚合<sup>[10]</sup>、分散聚合<sup>[11]</sup>等, 备受关注. 本实验采用悬浮聚合方法制备聚苯乙烯(St)-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)-二乙烯基苯(DVB)磁性微球.

以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁粉为核合成磁性微球时首先要对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行烘干<sup>[12]</sup>, 易发生凝聚现象. 采用化学共沉淀法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 油基磁流体, 不需烘干即可使用, 减少了磁流体处理步骤, 也克服了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子易凝聚的缺点. 本实验对比3种合成磁流体的工艺后确定了最有效的合成路线, 克服了合成磁流体过程中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子易团聚的缺点, 合成了具有很好分散性和稳定性的磁流体. 采用超声振荡预聚合后进行悬浮聚合的方法合成 P(St-GMA-DVB)高分子磁性微球, 外观为规则的球形, 既具有很好的刚性, 又具有一定的疏水性, 且粒径易控制, 表面含有一定量环氧基团, 具备较好的反应活性.

## 2 实验

### 2.1 试剂及仪器

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 氨水[NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 25%(w)],

盐酸(HCl), 油酸, 苯乙烯(St), 过氧化苯甲酰(BPO, 重结晶精制后使用), 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 二乙烯基苯(DVB), 聚乙烯醇(PVA), 聚乙二醇(PEG 4000), 硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 甲基橙. 以上试剂 BPO 和 PEG 4000 为化学纯, 其余均为分析纯.

RW20 搅拌器(德国 IKA), D/MAX 2500 X 射线衍射仪(日本 Rigaku), JDM-13 振动样品磁强计(吉林大学), 日立 S4700 扫描电镜, VARIAN-3100 红外光谱仪.

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 不同工艺制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体

在一定搅拌转速和水浴温度下, 将 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、一定量去离子水加入到三口瓶中, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (摩尔比)固定为 1.5:1, 反应总铁浓度(C<sub>TFe</sub>=C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub>+C<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>)约为 0.8 mol/L. 待铁盐全部溶解后, 快速加入 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 反应 30 min, 再于 80℃ 熟化 2 h. 实验在氮气保护下进行, 实验所用水均为去离子水.

根据 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面改性剂油酸和磁性粒子分散入有机相苯乙烯的时间, 设计了图 1 所示的 3 种工艺路线.

#### 2.2.2 P(St-GMA-DVB)磁性微球的制备

在三口瓶中分别加入一定量去离子水和一定浓度的悬浮剂 PVA, 80℃ 下预热. 100 mL 带塞三角瓶中分别加入 St-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体、GMA 和 DVB 及引发剂 BPO, 超声振荡 20 min 后加入到预热的三口瓶中, 在一定搅拌转速和温度下反应 10 h 后抽滤、洗涤、真空干燥得到高分子磁性微球.

#### 2.2.3 磁性微球表面环氧基浓度的测定

微球表面环氧基含量的测定参照 Sunderg 等<sup>[13]</sup>的

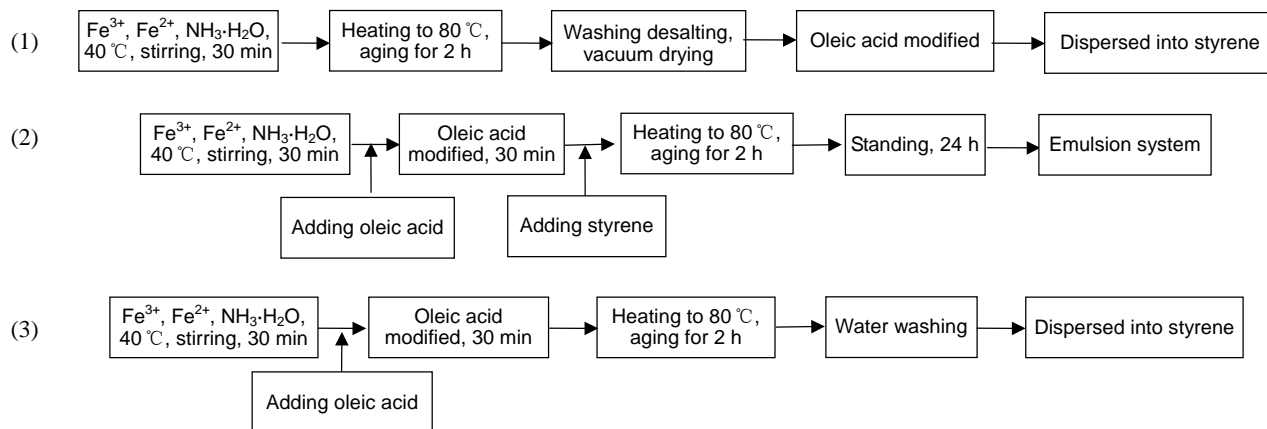


图1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体合成的3种工艺路线  
Fig.1 Three synthesis process routes of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid

方法, 取少量微球粉末加入 20 mL 1.3 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, 用 pH 计测出 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的初始 pH 值. 搅拌一段时间后, pH 值稳定在固定值左右. 以甲基橙为指示剂, 用 0.05 mol/L 盐酸标准溶液滴定至 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的初始 pH 值, 环氧基的开环反应反应式如图 2. 记录盐酸用量, 计算所含环氧基的物质的量 *n*. 再将测定后的微球用 1 mol/L 盐酸浸泡 2 d, 除去未包覆的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 抽滤, 洗涤, 在 50 °C 下真空干燥 24 h, 称重, 即为微球的质量 *m*. 环氧基含量为 *n/m* (μmol/g).

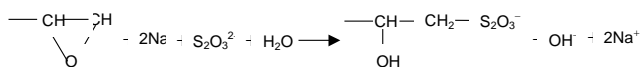


图2 环氧基的开环反应  
Fig.2 Ring-opening reaction of epoxy group

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同工艺合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体

图 1 中工艺(1)是在苑星海等<sup>[14]</sup>制备磁流体工艺的基础上, 增加了油酸的改性. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子改性后发生凝聚, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的团聚主要发生在洗涤和干燥阶段, 如图 3 中 A 瓶中凝聚的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子, 形成若干块状团聚体沉积在水中, 在有机相中也无法分散.

图 1 中工艺(2)对有机相的加入时机作了不同的尝试, 分别在油酸改性后及晶体熟化后加入, 整个体系呈粘稠的乳状物, 长时间静置(24 h)后仍不发生油水界面分层. 推测为油酸与过量的氨水生成的油酸铵乳化作用强, 使有机相与水相形成多重水包油和油包水的乳化体系而不能分层. 如图 3 中 B 瓶所示, 油水不能分层.

图 1 中工艺(3)成功制备了均匀分散在有机相苯乙烯中的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体, 如图 3 中 C 瓶所示, 上层为融入了磁性粒子的有机相, 下层为水相. 油酸铵吸附于磁性粒子表面, 阻止生成物絮凝沉积, 可有效抑制磁性粒子

长大, 同时油酸铵在磁性粒子表面形成包覆层, 可增加粒子间的空间位阻及颗粒与基液的相溶性, 从而保证磁流体的稳定性. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体都通过工艺(3)合成.

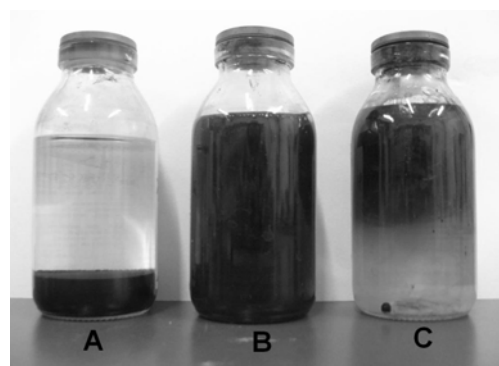


图3 不同工艺合成的磁流体  
Fig.3 Magnetic fluids by different process routes

#### 3.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表征

##### 3.2.1 X 射线衍射分析

图 4 为制备的未改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 X 射线衍射图谱, 在 2θ=30.2°, 35.4°, 43.2°, 53.8°, 57.2° 及 62.8° 处出现了衍射

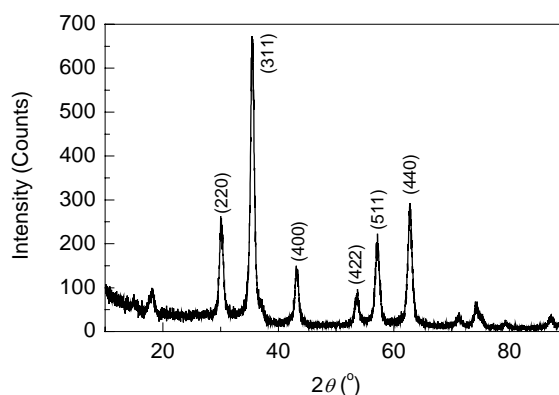


图4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD pattern of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

峰,分别对应标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(220), (311), (400), (422), (511) 及(440)晶面,标志峰明显,无其他杂峰,说明制备出了纯度很高的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

根据 Scherrer 公式  $d=k\lambda/\beta\cos\theta$  可算出产物的平均晶粒粒径  $d$ , 其中  $k=0.89$ ,  $\lambda=0.154056\text{ nm}$ ,  $\theta$  为半衍射角,  $\beta$  为半峰宽. 根据 6 个特征衍射峰的数据计算出产物的平均粒径为 13.3 nm.

### 3.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性能分析

用振动样品磁强计(VSM)测定了在一定外加磁场条件下油酸改性后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁化强度  $M$ , 测试样品质量为 21 mg.

如图 5, 所制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的剩磁为 16.00 emu/g, 比饱和磁化强度为 72.60 emu/g, 明显高于文献[15]的 30~60 emu/g.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  熟化前的油酸改性及不经干燥直接分散入有机相中的方案简化了磁流体制备的操作步骤, 减少了磁化强度因操作过程造成的损失, 同时油酸铵对磁性粒子的有效包覆也有利于形成比饱和磁化强度高的磁性粒子.

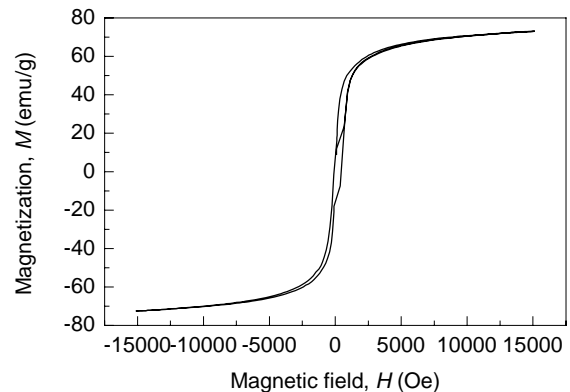


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁滞回线

Fig.5 Magnetization curve of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

### 3.3 搅拌转速和油水比对磁性微球粒径的影响

根据文献[16]确定 St- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :GMA:DVB(体积比)为 3:1:1, 2% PVA, 80℃下反应 10 h, 研究了搅拌转速和油水体积比对高分子磁性微球粒径的影响, 结果见图 6. 反应中搅拌转速在 350~700 r/min 时, 磁性微球平均粒径不断降低, 从 300  $\mu\text{m}$  降低至 60  $\mu\text{m}$ [图 6(a)].

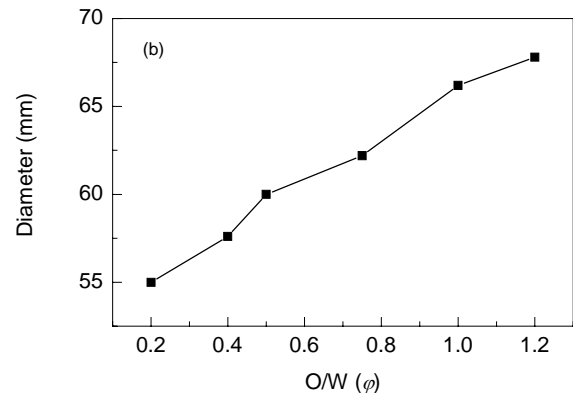
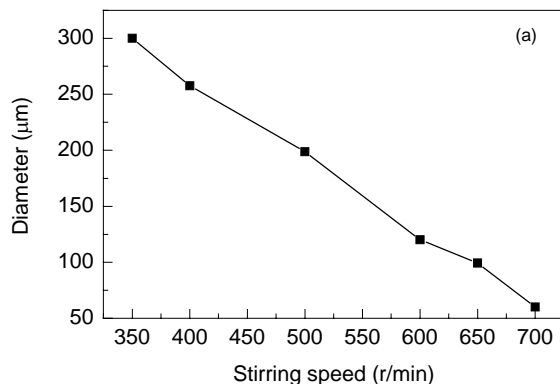


图 6 搅拌转速和油水体积比对微球粒径的影响

Fig.6 Influences of stirring speed and oil-water volume ratio on microsphere particle size

如图 6(b), 在 700 r/min 的搅拌转速下, 油水体积比从 1.2 降低到 0.2 时, 磁性微球平均粒径从 68  $\mu\text{m}$  降低至 55  $\mu\text{m}$ . 可以得出搅拌转速对微球粒径的影响大于油水比例对微球粒径的影响.

### 3.4 磁性微球粒径对表面环氧基团含量的影响

不同粒径的磁性微球表面的环氧基团含量见图 7, 环氧基团含量随微球粒径增大而减小, 从 17  $\mu\text{mol/g}$  下降到 4  $\mu\text{mol/g}$ , 即环氧基团含量随比表面积减小而减小.

### 3.5 P(St-GMA-DVB) 高分子磁性微球的表征

#### 3.5.1 高分子磁性微球的形态与结构

从图 8 可以看出, P(St-GMA-DVB)磁性微球大部分呈球形, 粒径为 100~200  $\mu\text{m}$ , 具有很好的分散性和

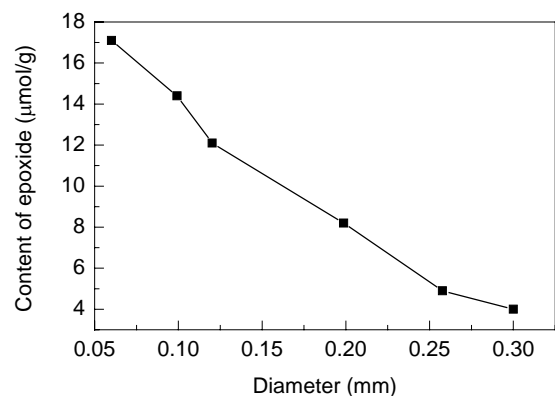


图 7 环氧基团含量与微球粒径的关系

Fig.7 Relationship between the epoxide content and microsphere particle size

刚性. 微球表面充满山丘状突起, 有少量孔洞. 磁性微球的形态与分散剂有很大关系, 以 PVA 为分散剂有利于制得疏松型微球<sup>[17]</sup>, 此微球表面可进行修饰后用于亲和色谱、酶固定化等.

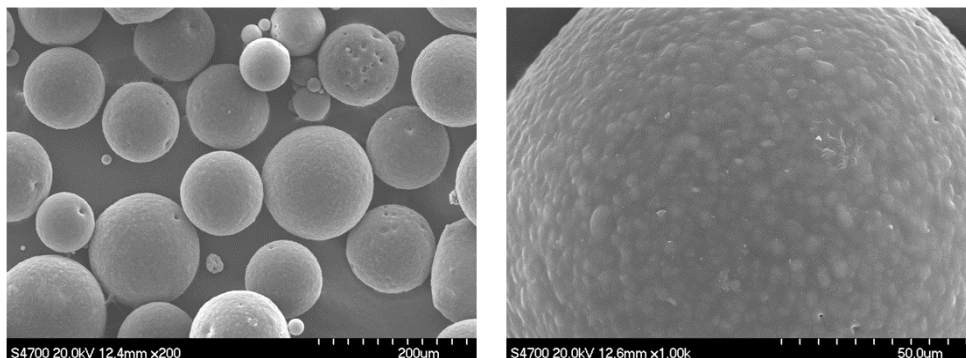


图8 磁性微球的扫描电镜照片  
Fig.8 SEM images of magnetic microspheres

表1 不同粒径磁性微球的磁化强度

$R$ ( $\mu\text{m}$ )	$m$ (mg)	$\sigma$ (emu/g)	$\sigma'$ (emu/g)	$H$ (Oe)
70	21.5	6.52	0.44	15000
100	20.4	4.98	0.40	15000
150	22.4	3.98	0.30	15000
300	19.4	3.42	0.26	15000

由表1可以看到, 磁性微球的比饱和磁化强度随粒径增大而减小, 平均粒径 70  $\mu\text{m}$  的微球饱和磁化强度为 6.52 emu/g, 仍有待进一步改善. 目前磁性微球在免疫吸附方面有广泛的应用, 因此不同粒径和磁化强度的磁性微球经特异修饰后可用于食品微生物检测等方面<sup>[18]</sup>.

### 3.5.3 磁性微球表面基团分析

磁性微球的红外光谱见图9, 3428  $\text{cm}^{-1}$  是羟基的振动吸收峰, 1493.55, 757.56, 698.97  $\text{cm}^{-1}$  是苯乙烯的特征吸收峰, 1718.36  $\text{cm}^{-1}$  是羰基的特征吸收峰, 941.22 和 990.73  $\text{cm}^{-1}$  是环氧键的特征吸收峰, 537.93  $\text{cm}^{-1}$  处是

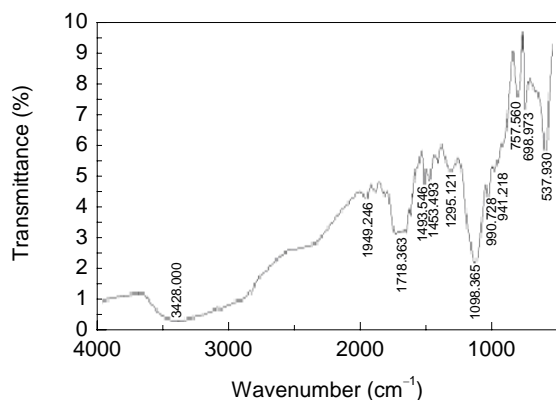


图9 P(St-GMA-DVB)磁性微球的红外光谱  
Fig.9 FT-IR spectrum of P(St-GMA-DVB) magnetic microspheres

### 3.5.2 磁性微球磁性能分析

表1列出了不同粒径磁性微球的平均粒径  $R$ 、样品质量  $m$ 、比饱和磁化强度  $\sigma$ 、剩磁  $\sigma'$ 、最大测试磁场  $H$  等参数.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe—O 键的伸缩振动峰. 从图可以看出微球中引入了环氧基团及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子.

## 4 结论

利用化学共沉淀法和不经洗涤干燥直接油酸改性方法制备了均匀分散于有机相苯乙烯中的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体, 采用悬浮聚合方法制备了 P(St-GMA-DVB)磁性微球, 得出如下结论:

(1) 对比了3种合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁流体的工艺, 采用在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子熟化前用油酸改性、改性后不经干燥加入有机相苯乙烯中的工艺, 制备出了具有很好分散性和稳定性的磁流体.

(2) 用化学共沉淀法合成了纯度很高的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子, 其比饱和磁化强度为 72.60 emu/g, 明显高于文献的 40~60 emu/g.

(3) P(St-GMA-DVB)磁性微球的制备中, 搅拌转速与油水体积比对微球粒径的影响较大. 采用 700 r/min 转速、油水比为 0.2 时可制备出粒径为 50  $\mu\text{m}$  的单分散球形磁性微球.

(4) 磁性微球的比饱和磁化强度可达 6.5 emu/g, 表面环氧基团含量达 17  $\mu\text{mol/g}$ , 在亲和色谱、微生物检测等方面有广泛的应用前景.

### 参考文献:

- [1] 冷亮, 孙康宁, 赵琰. 水热熟化对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒性能的影响 [J]. 材料工程, 2008, (10): 236-239.
- [2] Hong R Y, Li J H, Zhang S Z, et al. Preparation and Characterization of Silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Used as Precursor of Ferrofluids [J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 255(6): 3485-3492.
- [3] 李冬梅, 徐光亮. 制备超顺磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的研究进展 [J]. 中国粉体技术, 2008, 14(4): 55-58.

- [4] Chen J, Wang F B, Huang K L, et al. Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles with Adjustable Morphology [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 475(1/2): 898–902.
- [5] Zhang D E, Tong Z W, Li S Z, et al. Fabrication and Characterization of Hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanospheres in a Microemulsion [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(24): 4053–4055.
- [6] Yong Y, Bai Y X, Li Y F, et al. Characterization of *Candida rugosa* Lipase Immobilized onto Magnetic Microspheres with Hydrophilicity [J]. *Process Biochem.*, 2008, 43(11): 1179–1185.
- [7] 杜涛. 磁性高分子微球的制备研究进展 [J]. *科技创新导报*, 2008, (21): 5.
- [8] Yen S P S, Rembaum A, Landel R F. Functional Magnetic Microspheres [P]. US Pat.: 4285819, 1981–08–25.
- [9] Lou M Y, Wang D P, Huang W H, et al. Effect of Silane-coupling Agents on Synthesis and Character of Core–Shell  $\text{SiO}_2$  Magnetic Microspheres [J]. *J. Magn. Mater.*, 2006, 305(1): 83–90.
- [10] 独俊红, 白耀文, 刘莲英, 等. 含环氧基团的磁性高分子复合微球 [J]. *北京化工大学学报*, 2008, 35(1): 45–49.
- [11] Melany O M, Shlomo M. Synthesis and Characterization of Magnetic and Non-magnetic Core–Shell Polyepoxide Micrometer-sized Particles of Narrow Size Distribution [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 329(2): 228–234.
- [12] 赵吉利, 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(4): 204–207.
- [13] Sunderg L, Porath J. Preparation of Adsorbents for Biospecific Affinity Chromatography [J]. *J. Chromatogr.*, 1974, 90(1): 87–98.
- [14] 苑星海, 林穗云, 黄建伟. 共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子的工艺研究 [J]. *嘉应学院学报(自然科学)*, 2007, 25(3): 39–42.
- [15] 段占立, 马连湘, 李海涛, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  油基纳米磁流体制备与研究 [J]. *实验科学与技术*, 2008, 6(6): 37–40.
- [16] 杭德华, 孙君坦, 何炳林. 二乙烯苯交联大孔聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成及其结构性能的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 1999, 15(4): 297–302.
- [17] 潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 139–145.
- [18] Michael J B L, Carlos G L V, Scott M, et al. Evaluation of an Automated Immunomagnetic Separation Method for the Rapid Detection of Salmonella Species in Poultry Environmental Samples [J]. *J. Microbiol. Methods*, 2004, 58(2): 285–288.

## Synthesis and Characterization of Oil-based $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Magnetic Fluid and P(St–GMA–DVB) Polymer Magnetic Microspheres

ZHANG Xiao-qiang, LI Rong, ZHOU Xin, TAN Tian-wei

(Beijing Bioprocess Key Laboratory, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Oil-based  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic fluid was prepared using  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  by chemical coprecipitation method and the process route was chosen to overcome the agglomeration difficulty of magnetic particles in the synthesis process of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic fluid. The magnetic fluid had good dispersion and stability, and its saturation magnetization was up to 72.60 emu/g. P(St–GMA–DVB) polymer magnetic microspheres were synthesized by suspension polymerization method. The stirring speed had greater impact on magnetic microsphere particle size, and the magnetic microsphere particles were in the range of 55–300  $\mu\text{m}$ . The appearance of magnetic microsphere was monodisperse spherical, and the content of epoxide could be achieved 17  $\mu\text{mol/g}$ .

**Key words:** chemical coprecipitation; oil-based magnetic fluid; suspension polymerization; polymer magnetic microspheres