

1,1-二苯基乙烯存在下无皂乳液聚合制备磁性复合微球*

张和鹏 张秋禹** 张宝亮 郭飞鸽 尹常杰

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 报道了一种制备磁性复合微球的方法——DPE法. 在自由基控制剂1,1-二苯基乙烯(DPE)存在条件下,甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)发生无皂乳液聚合,制备能与 Fe_3O_4 粒子相整合的活性短链共聚物,加入 Fe_3O_4 粒子把短链共聚物引到其表面,引发其它单体继续在 Fe_3O_4 粒子表面聚合,制备磁性复合微球. 研究了AA、DPE、引发剂及 Fe_3O_4 粒子加入量等对制备磁性复合微球的影响. 并在此基础上,对优化后工艺制备的磁性复合微球进行了TEM、TGA及磁响应性表征. 结果表明,利用该新的方法制备出了磁含量为20%、比饱和磁化强度为32.2 emu/g、平均粒径为265 nm且表面不含任何杂质的磁性复合微球.

关键词 磁性复合微球, 1,1-二苯基乙烯, 控制聚合

磁性复合微球是指通过适当的方法将磁性无机粒子与有机高分子相结合形成的微球,由于它既具有有机高分子球的众多特性(如表面改性使其带有多种功能基团、生物相容性等)同时又具有磁响应性,可以在磁场的作用下迅速分离,因此在生物医学、细胞学、分离工程等诸多领域有着广泛的应用前景.

自20世纪70年代以来,磁性复合微球的研究一直备受人们的关注,原位法^[1~3]、包埋法^[4, 5]及单体聚合法^[6~18]等制备磁性复合微球的方法相继出现. 国外也出现了以Dynabeads系列产品为首的商品化的磁性复合微球. 而国内的研究主要是处于前期研制阶段,目前尚无商品化的产品出现.

磁性复合微球的制备方法从最初的包埋法到单体聚合法(包括乳液聚合、细乳液聚合、无皂乳液聚合等)再到产品化的原位法、现在研究较多的ATRP法,可谓多种多样. 每一种方法都有科学工作者在从事深入研究. 出现如此多的制备方法,一方面是因为科技的不断发展,新的思路不断涌现;另一方面是因为每种方法都有其不足之处,制备出的磁性复合微球都存在一些问题,如磁含量低、表面含有杂质、有过渡金属等有毒物质存在. 这些问题限制了磁性复合微球的应用,从而限制了其工业化的进程.

本文在此基础上提出了一种制备磁性复合微球的方法——DPE法. 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^[19~22]. 因此加入少量的DPE就可以达到控制反应的目的. 其优点是反应条件温和、可广泛应用于多种单体(如丙烯酸单体等)的控制聚合、操作简单、体系不复杂易于实现工业化等. 如Wolfgang等^[23]利用DPE做为自由基控制剂,制备出嵌段共聚物.

本课题组利用DPE法已经制备出性能较为优异的磁性复合微球^[24, 25]. 其基本思想如图1所示. 首先在自由基控制剂1,1-二苯基乙烯(DPE)存在的条件下,引发丙烯酸(AA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚合,制备出既具有乳化功能又能与磁性 Fe_3O_4 粒子相整合的短链共聚物(如图1中(1)所示). 其中丙烯酸主要是为共聚链段上引入羧基, MMA主要是在共聚链段中引入亲油链段使制备出的短链共聚物具有表面活性. 而后向体系中加入磁性 Fe_3O_4 粒子,通过共聚物链段上羧基与磁性 Fe_3O_4 粒子表面羟基的作用将其引入到 Fe_3O_4 粒子表面(如图1中(2)所示). 由于有自由基控制剂DPE的存在,它可以引发后续聚合反应并使后续反应在 Fe_3O_4 粒子表面进行,最终制备出粒径可控、表面功能基团可控且性能优异的磁性复合微球(如图1中(3)所示). 该方法与ATRP相比,具有操作简便、不需要加入过渡金属盐且完

* 2009-04-29 收稿, 2009-06-05 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20374039, 50773063)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: qyzhang@nwpu.edu.cn

全在水介质中进行反应的优点,制备的磁性复合微球表面洁净,适合于生物工程应用研究. 本文着重对该新方法的各种主要影响因素做了较为深入

的研究. 并对利用优化后工艺制备出的磁性复合微球进行了表征.

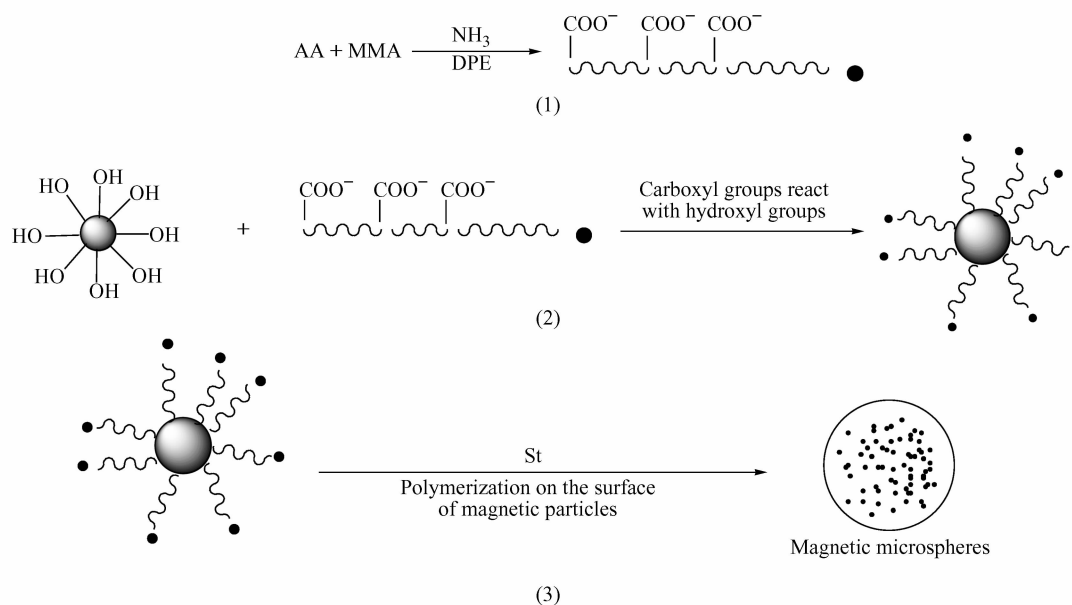


Fig. 1 The formation process of the magnetic composite microspheres by DPE

1 实验部分

1.1 药品

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaOH$ 、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

称取 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 13 g、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 18 g,溶于 300 mL 水,并加入到 1000 mL 三口烧瓶中,然后加入 3 mol/L 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℃ 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

参见文献[26],主要过程为,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℃ 时加入 0.09 g 引发剂过硫酸钾,引发反应. 反应 30 min 后加入用 KQ-250 超声波清洗器超声处理的磁流

体 0.2 g,反应 2 ~ 3 h 后,给体系降温,使不含 DPE 的自由基活性降低或发生自由基终止反应而失活. 降至室温后再给体系升温至 70℃,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

1.4.1 TEM 分析 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.

1.4.2 磁含量的计算 取 W_1 克干燥的磁性复合微球,放于马弗炉中,在 800℃ 条件下烧至恒重 W_2 克,以下的公式计算其磁粉含量:

$$\text{磁含量} = \frac{W_2}{W_1} \times 100\%$$

1.4.3 TGA 分析 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 20 K/min, N_2 气氛.

1.4.4 磁响应性分析 用 LakeShore 公司的 LakeShore7307 型比饱和磁化强度仪测试磁性复合微球的比饱和磁化强度,并绘制出磁滞回线,从而表征磁性复合微球的磁响应性.

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件对所制备的磁性复合微球的影响

2.1.1 丙烯酸加入量的影响 通过上面基本思想的描述,我们知道利用 DPE 法制备磁性复合微球首先是制备短链共聚物,该共聚物既要有乳化功能又要能与磁性 Fe_3O_4 粒子的表面螯合,通过螯合作用将带有活性的短链聚合物引到磁性 Fe_3O_4 粒子的表面,使后续反应可以在 Fe_3O_4 表面发生.由此可以看出短链共聚物的性能直接影响制备出的磁性复合微球的性能.在我们的实验中,选择 AA 与 MMA 共聚制备短链聚合物,主要考虑到 AA 羧基的亲水性能及与 Fe_3O_4 表面羟基的螯合作用.因此研究 AA 用量是非常必要的.

图 2 是固定 MMA 用量的前提下,加入不同量的 AA 所制备出的磁性复合微球的 TEM 照片.

图 3 是所制备磁性复合微球磁含量随 AA 加入量的变化曲线.从照片上可以看出,随 AA 用量的增加,制备出的磁性复合微球形貌先变好,后变差.我们认为出现此现象的原因是,当 AA 加入量较少时,在聚合的最初阶段不能形成足够多的短链共聚物,失去了短链共聚物的乳化作用及对磁性 Fe_3O_4 粒子的亲和作用,制得的体系中,空球多,且制备出的磁性复合微球的磁含量低.随着 AA 加入量的增加,磁球的形貌及磁含量都在变好.但是 AA 加入量不能太多,我们认为,这与共聚的两种单体的聚合能力有关. AA 是一种较为活泼的单体,当体系中 AA 的浓度超过一定量时,它易发生自聚,聚合初期生成的共聚物中含有大量的聚丙烯酸的结构,聚丙烯酸的众多羧基和磁性 Fe_3O_4 粒子发生作用,在体系中起到了一定程度的“架桥”絮凝作用,从而使体系产生凝聚、失稳,制备出的磁性复合微球较差.

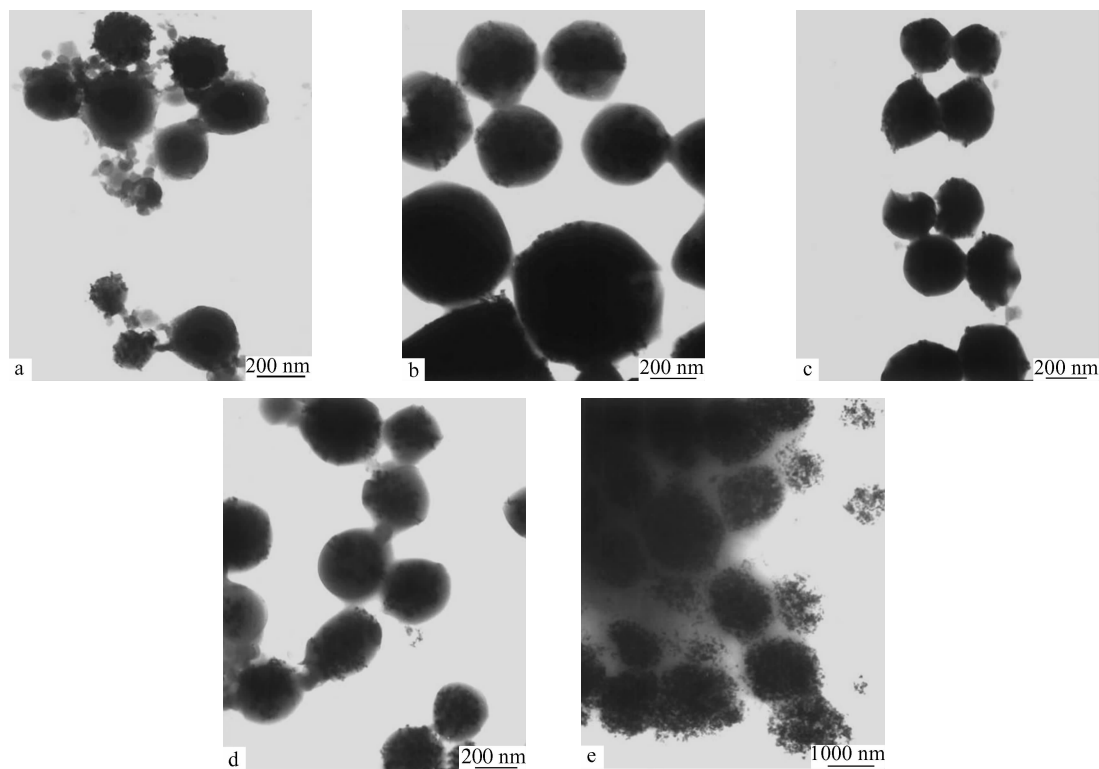


Fig. 2 TEM micrographs of magnetic composite microspheres with different addition of AA
a) 3%; b) 5%; c) 8%; d) 12%; e) 20% (AA: MMA, wt%)

2.1.2 DPE 加入量的影响 DPE 通常被用作分子量调节剂,但在一定的条件下它也可以参加共聚合反应.且由于在其分子结构中两个苯环的共轭与位阻作用,它可以起到控制自由基活性的作用.在本实验过程中,由于 DPE 的存在,螯合到

Fe_3O_4 表面的短链共聚物仍具有活性,可以引发后续单体在其表面聚合,最终制备出性能优异的磁性复合微球.除此以外,DPE 还可以实现磁性复合微球有机物的组成、结构的控制,最终达到控制磁性复合微球的粒径及表面功能基团的目的.

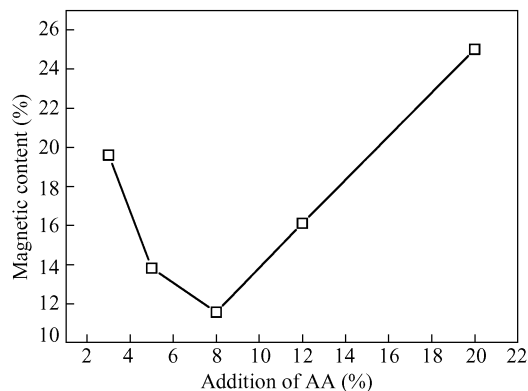


Fig. 3 The curve of magnetic content with different addition of AA (AA: MMA, wt%)

因此,DPE 的加入量直接影响最终的结果。

图 4 为不同 DPE 加入量时所制备的磁性复合微球的 TEM 图. 从图上可以看出,DPE 的加入量也有一个最佳值,当 DPE 的加入量较少时,聚合初期生成的含有 DPE 的短链共聚物比较少,经降温处理后,自由基大多发生了终止反应,表面带有活性自由基的磁性 Fe_3O_4 粒子数目也减少,再次升温聚合时,能够引发单体在其表面聚合的磁性 Fe_3O_4 粒子数目少,因此导致最终体系中空白球较多. 随着 DPE 量的增加,磁性复合微球的规整性变好,粒径均匀,磁含量也逐渐变大. 但是当 DPE 的加入量过大时,磁性复合微球的界线不太

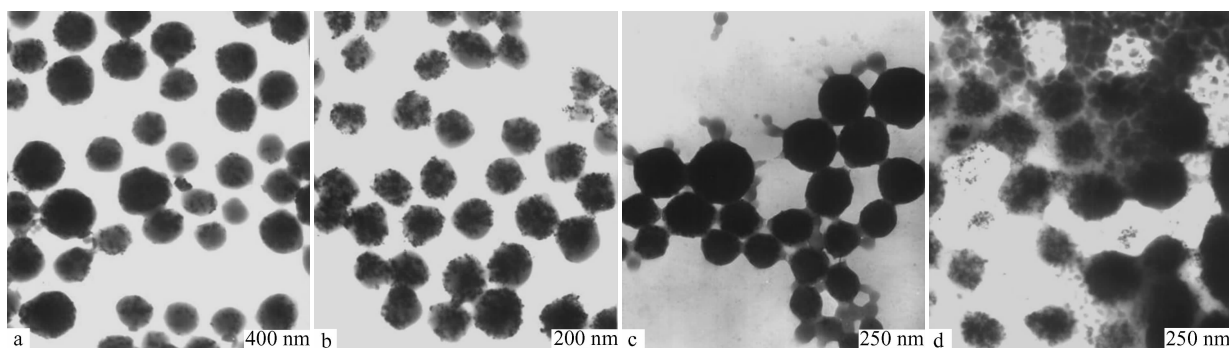


Fig. 4 TEM micrographs of magnetic composite microspheres with different addition of DPE
a) 0.5% ; b) 1.5% ; c) 2% ; d) 3% (DPE: MMA, wt%)

明显,微球之间有粘连的现象,且球的规整性变差. 我们认为这主要是由于 DPE 的增加导致再升温后,活性自由基数目增多,使得反应终了时磁性复合微球表面自由基数目较多,自由基与自由基发生双基终止,从而将球连在一起.

图 5 是磁性复合微球的磁含量随 DPE 加入量的变化曲线,由图可以看出随着 DPE 加入量的增加,其磁含量也在逐渐增加. 这与电镜照片的结

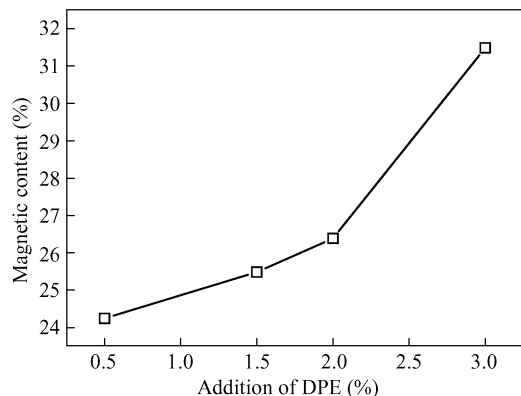


Fig. 5 The curve of magnetic content with different addition of DPE (DPE: MMA, wt%)

果是一致的.

2.1.3 引发剂加入量的影响 在预聚合的过程中,引发剂的加入量会影响短链共聚物的分子量,也会影响到最终聚合物的分子量,从而影响到磁性复合微球的结构. 为此对引发剂的加入量做了较为详尽的研究. 图 6 是各种引发剂用量情况下制备出的磁性复合微球的 TEM 照片.

由图可以看出,随引发剂用量的增加,在相同反应时间内所制备的磁性复合微球的包覆效果变好,球体规整性也逐渐完好,且粒径逐渐减小. 这主要是由于随引发剂量的增加,反应活性点增多,短链共聚物的数量增加,使得几乎所有的磁性 Fe_3O_4 粒子表面都整合有活性的短链共聚物,都可以引发单体进行下一步反应,所以最终制备的磁性复合微球的粒径均匀,磁性复合微球的规整性也变好. 这说明提高引发剂用量,有利于制备包覆性能好的磁性复合微球.

但是,引发剂的加入量不宜过高,从图 6 的 (c)、(d)、(e) 可以看出,当引发剂的加入量过大时,体系中微球的粘连严重,最后体系中没有磁性

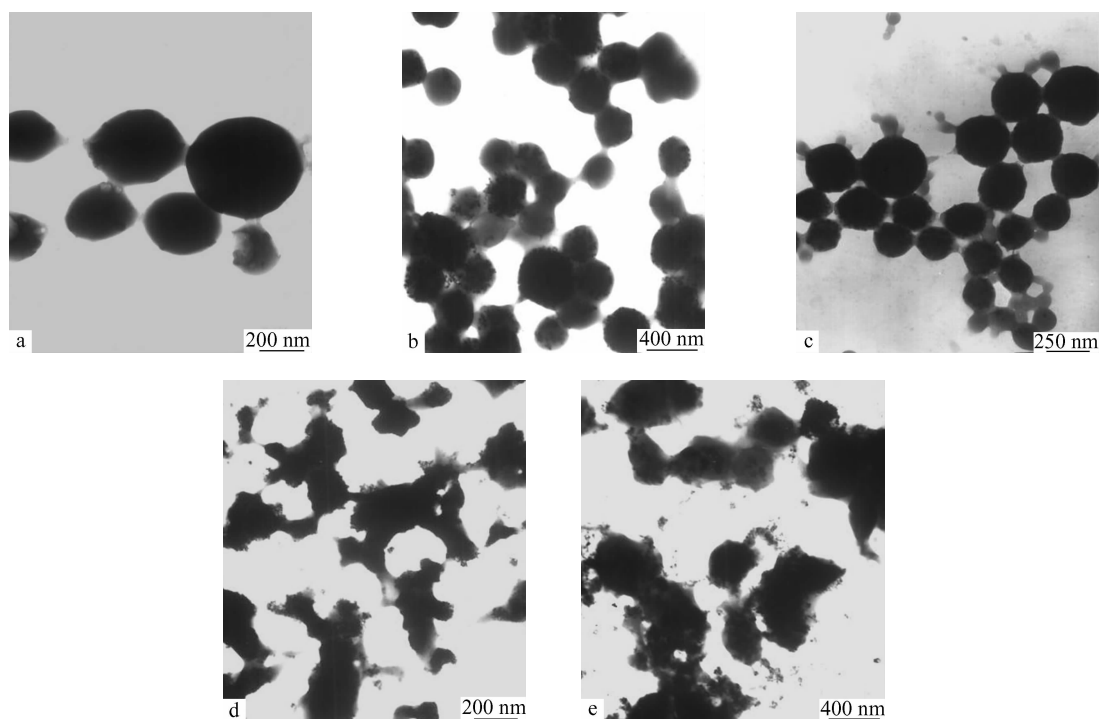


Fig. 6 TEM micrographs of magnetic composite microspheres with different addition of KPS
a) 0.064 g; b) 0.090 g; c) 0.127 g; d) 0.168 g; e) 0.210 g

复合微球存在,所有有机物粘连成一大片,磁性 Fe_3O_4 被缠绕其中. 我们认为这可能与 DPE 量增加导致的结果的原因是一样的. 即活性自由基数目增多,使得反应终了时磁性复合微球表面自由基数目较多,自由基与自由基发生双基终止,从而将球连在一起.

2.1.4 Fe_3O_4 加入量的影响 磁性 Fe_3O_4 粒子的存在会影响反应体系的反应速率,也会影响最终单体的转化率. 同时,磁性 Fe_3O_4 粒子的加入量也会影响最终制备出磁性复合微球的磁含量.

所以研究磁流体的加入量对制备出性能优良的磁性复合微球是非常必要的.

图 7 为不同磁性 Fe_3O_4 粒子加入量条件下所制备的磁性复合微球的 TEM 图. 从图中可以看出当磁性 Fe_3O_4 粒子加入量为 0.15 g 时,最终制备出的磁性复合微球的粒径均匀,且磁性复合微球的最外层的聚合物比较多,微球的稳定性好. 但是由于磁性 Fe_3O_4 粒子的加入量比较少,所以最终制备出的磁性复合微球的数目较少,单体的利用率比较低.

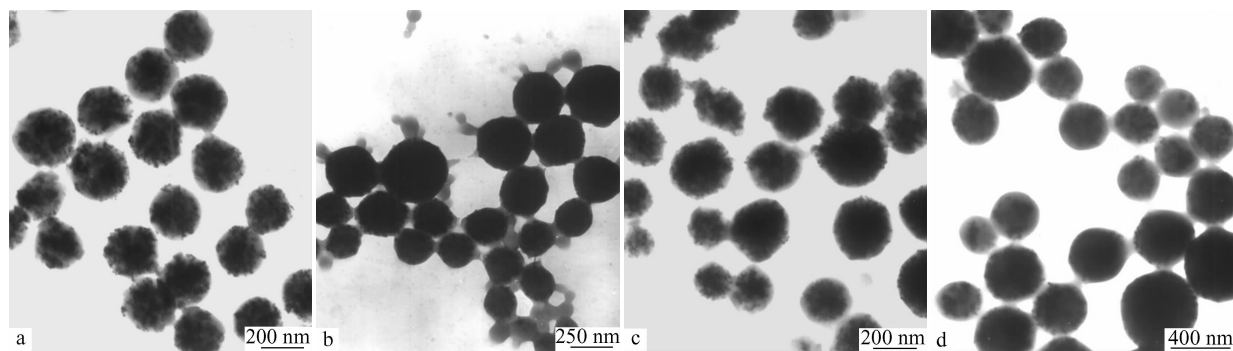


Fig. 7 TEM micrographs of magnetic composite microspheres with different addition of Fe_3O_4
a) 0.15 g; b) 0.25 g; c) 0.35 g; d) 0.45 g

随着磁性 Fe_3O_4 粒子加入量的增加,磁性复合微球的粒径逐渐变的不均匀,但是磁球中磁粉

的含量有所提高,且最终制备出的磁性复合微球的量比较多,单体的利用率较高. 但是从反应现象

可以观察出,当磁性 Fe_3O_4 粒子加入量增加时,反应结束时凝聚的磁性 Fe_3O_4 粒子也随之增加,磁性 Fe_3O_4 粒子的浪费比较严重.

图 8 是磁性复合微球的磁含量随 Fe_3O_4 加入量变化的曲线. 从图中我们可以看出,随 Fe_3O_4 加入量的增加,磁含量逐渐增加.

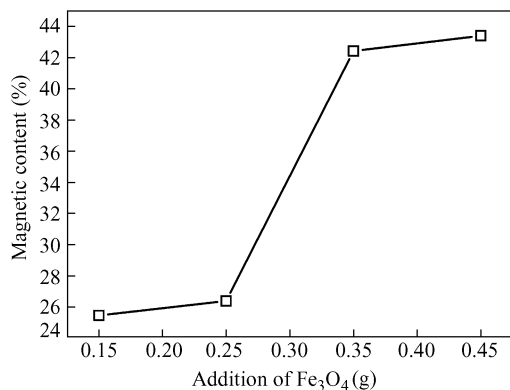


Fig. 8 The curve of magnetic content with different addition of Fe_3O_4

2.2 磁性复合微球的表征

通过对上述各实验条件优化,得出了利用 DPE 法制备磁性复合微球的比较优异的工艺条件,利用此优化工艺条件制备出了磁性复合微球并对其进行了相关性能的表征.

图 9 是磁性 Fe_3O_4 粒子及利用 DPE 法制备出的磁性复合微球的 TEM 照片. 从图 9 (a) 可以看出磁性 Fe_3O_4 粒子的分散性较好,形状多为类球形,粒径比较均匀,但是也有凝聚现象. 由图 9 (b) 可以看出,磁性无机粒子均匀分布于聚合物微球中,每个微球的磁粉含量比较多,微球粒径较为均匀,平均粒径为 265 nm.

图 10 是热失重的分析结果,从图中可以看出纯磁性 Fe_3O_4 粒子在整个温度变化过程中只有很小的失重现象,归结于体系中化学吸附水的挥发. 纯聚合物在整个温度变化过程中,失重严重,到 550℃ 时失重已接近 100%. 而磁性复合微球于 200℃ 到 450℃ 的明显失重台阶归结于 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.

图 11 是所制备的磁性复合微球在 $\pm 3.98 \times 10^6 \text{ A/m}$ 范围内的 SQUID 曲线,从图中可见,所制备的磁性复合微球无剩磁,矫顽力为零,呈现出超

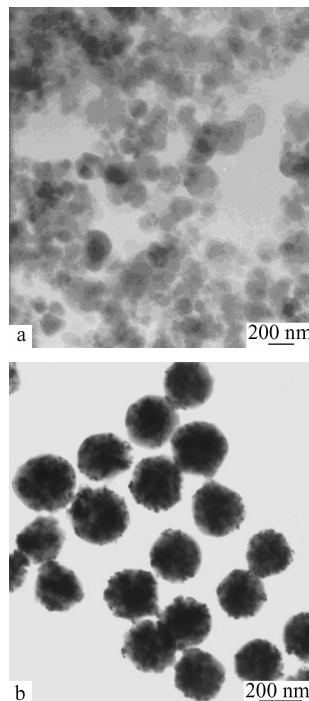


Fig. 9 TEM micrographs of magnetite particles (a) and magnetic composite microspheres (b)

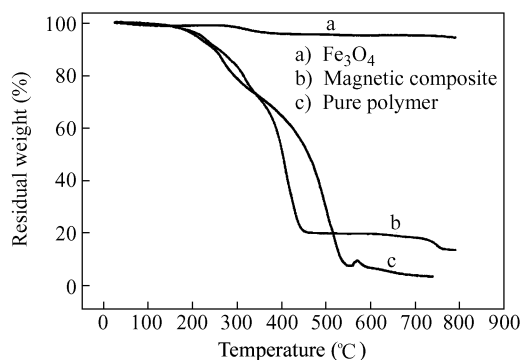


Fig. 10 TGA curves of magnetite particles (a), magnetic composite microspheres (b) and pure polymer (c)

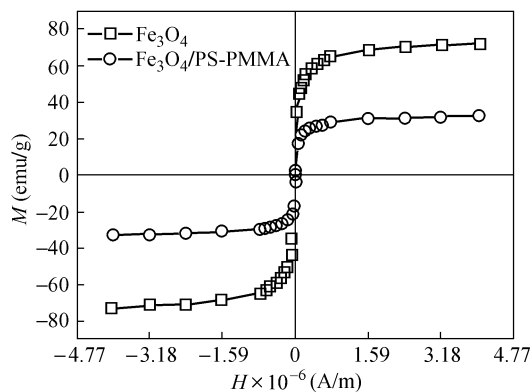


Fig. 11 The SQUID curve of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA-PS}$

顺磁性行为. 另外, 该复合微球的饱和磁化强度为 32.2 emu/g, 高于通常商业的磁性高分子复合微球的饱和磁化强度 25 emu/g. SQUID 结果说明, 采用 DPE 法制备的磁性复合微球具有超顺磁性的特点, 有利于在分离领域的应用.

3 结论

提出了一种制备磁性复合微球的新方法——DPE 法, 经过对主要影响因素的讨论得出在利用

DPE 法制备磁性复合微球的过程中, AA、DPE、引发剂以及磁性 Fe_3O_4 的加入量对最终制备出的磁性复合微球的性能有很重要的影响, 并通过实验得出了较优的实验工艺. 利用该优化后的工艺我们制备出了磁性复合微球, 其平均粒径为 265 nm、磁含量为 20%、比饱和磁化强度为 32.2 emu/g 且不含其它杂质. 该方法具有操作简便, 易于放大的优点, 制备的磁性复合微球性能较优, 适合于生物医学等领域的研究使用.

REFERENCES

- 1 Wang Gongzheng(王公正), Xia Huiyun(夏慧芸), Zhang Ying(张颖), Peng Shijie(彭世杰). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(18): 2051 ~ 2056
- 2 Wang Weicai(王伟财), Zhang Qi(张琦), Zhang Bingbo(张兵波), Li Dena(李德娜), Dong Xiaoping(董晓庆), Zhang Lei(张磊), Chang Jin(常津). Chin Sci Bull(科学通报), 2007, 52(21): 2477 ~ 2481
- 3 Molday R S, Yen S P S, Rembaum A. Nature, 1977, 268: 437 ~ 438
- 4 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zhonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥). Chem Online(化学通报), 1997, (1): 1 ~ 6
- 5 Bahar T, Celibi S S. J Appl Polym Sci, 1999, 72(1): 69 ~ 73
- 6 Xie Gang(谢钢), Zhang Hepeng(张和鹏), Zhang Qiuyu(张秋禹), Li Tiehu(李铁虎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 626 ~ 630
- 7 Chen Y H, Liu Y Y, Lin R H, Yen F S. J Appl Polym Sci, 2008, 108(1): 583 ~ 590
- 8 Xie Gang(谢钢), Zhang Qiuyu(张秋禹), Li Tiehu(李铁虎). Chin Polym Bull(高分子通报), 2001, (6): 38 ~ 45
- 9 Fan Q L, Neoh K G, Kang E T, Shuter B, Wang S C. Biomaterials, 2007, 28: 5426 ~ 5436
- 10 Richard J, Vaslin S. US patent, 5976426. 1999-11-02
- 11 Charmot D, Vidil C. US patent, 5356713. 1994-10-18
- 12 Zeng H M, Lai QY, Liu X Q, Wen D, Ji X Y. J Appl Polym Sci, 2007, 106(5): 3474 ~ 3480
- 13 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zhonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (5): 628 ~ 631
- 14 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zhonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (6): 674 ~ 679
- 15 Chen Bin(程彬), Zhu Yurui(朱玉瑞), Chen Zuyao(陈祖耀), Zhou Gangyi(周刚毅), Jiang Wanquan(江万权), Wang Cuiying(王翠英), Zhang Peiqiang(张培强). Chin J Chem Phys(化学物理学报), 2000, 13(2): 215 ~ 219
- 16 Hana M, Daniela K, Daniel H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(24): 5884 ~ 5898
- 17 Lu S L, Ramos J, Forcada J. Langmuir, 2007, 23(26): 12893 ~ 12900
- 18 Molday R S, Yen S P S, Rembaum A. Nature, 1977, 268: 437 ~ 438
- 19 Wieland P C, Raether B, Nuyken O. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 700 ~ 703
- 20 Raether B, Nuyken O, Wieland P, Bremser W. Macromol Symp, 2002, 177: 25 ~ 41
- 21 Viala S, Tauer K, Antonietti M, Kruger R P, Bremser W. Polymer, 2002, 43: 7231 ~ 7241
- 22 Viala S, Antonietti M, Bremser W. Polymer, 2003, 44: 1339 ~ 1351
- 23 Wolfgang B, Benedikt R. Prog Org Coat, 2002, (45): 95 ~ 99
- 24 Guo Feige(郭飞鸽), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Shaobing(罗绍兵), Zhang Hepeng(张和鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (11): 1082 ~ 1088
- 25 Zhang Hepeng(张和鹏), Zhang Qiuyu(张秋禹), Wang Wei(王巍), Luo Shaobing(罗绍兵), Xie Gang(谢钢), Zhang Junping(张军平), Wang Shuzheng(王曙正). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, 64(17): 1831 ~ 1836
- 26 Zhang Qiuyu(张秋禹), Zhang Hepeng(张和鹏), Xie Gang(谢钢). ZL 200410073449.7. 2006-11-22

PREPARATION OF MAGNETIC COMPOSITE MICROSPHERES BY SOAP-FREE EMULSION POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF 1,1-DIPHENYLETHENE

ZHANG Hepeng, ZHANG Qiuyu, ZHANG Baoliang, GUO Feige, YIN Changjie

(*Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract The magnetic composite microspheres, which had no surface active agents on the surface and were more suitable for use of biomedicine, were prepared by a simple method——DPE method. In the preparation of 1,1-diphenylethene (DPE), methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) took place soap-free polymerization, and the living short copolymer chains, which could chelate with Fe_3O_4 , were prepared. Then Fe_3O_4 were added, the living short copolymer chains were chelated to the surface of Fe_3O_4 . The subsequent polymerization could take place on the surface of the Fe_3O_4 , then the magnetic composite microspheres were prepared. The effects of AA, DPE, Fe_3O_4 and initiator were investigated in detail. With the increase of AA, DPE and initiator, the morphology of magnetic composite microspheres improved and then declined. The morphology of magnetic composite microspheres had no big change with addition of Fe_3O_4 , but the magnetic content increased obviously. The magnetic composite microspheres, prepared in optimum conditions, were characterized by transmission electronic microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that for these magnetic composite microspheres the magnetic content was about 20%, the specific saturation magnetization was about 32.2 emu/g, the average size was 265 nm and there were no any impurity on their surface.

Keywords Magnetic composite microspheres, 1,1-Diphenylethene, Controlled polymerization