

具有光导性的磁性高分子微球 ——反应性铁酞菁与苯乙烯共聚*

张军华 丁小斌 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

汪 茫

(浙江大学高分子材料科学研究所 杭州 310027)

摘 要 合成出了带有反应性基团的铁酞菁单体,并实现了与苯乙烯单体在磁流体存在下的分散聚合而得磁性高分子微球.研究了微球结构、组成,测定了其磁响应性和光导性.

关键词 反应性铁酞菁,磁性高分子微球,光导性,磁响应性

磁性粒子(包括磁珠、磁性高分子微球等)是80年代中期以来活跃研究的功能材料^[1],首先它具有磁响应性,在外加磁场的作用下可以很方便地分离.其次它具有表面积大、表面特性多样的特点,可以结合各种功能物质.根据不同需要,通过共聚、表面改性,赋予其表面多种反应性功能基(如—OH, —COOH, —CHO, —NH₂),进而可以结合各种功能物质.可应用于工业废水净化,特别在生物医学领域的应用更受重视,现已广泛用作靶向释药系统的载体,细胞标记与分离,固定化酶的载体,磁共振成像的造影剂,放射免疫分析,放射性磁性治疗剂以及疾病临床检测和诊断等^[2,3].特别是在临床检测诊断领域,快速、准确、价廉地作出正确判断要求磁性粒子要进一步功能化.

众所周知,酞菁类化合物作为有机光导功能材料,具有价廉、稳定、低毒和广泛的光谱响应的特点^[4].然而它的不溶性和难以成膜性却妨碍了它的深入研究和实际应用^[5].解决办法之一,也是研究最多的方法即将酞菁分子共价结合到聚合物链上.迄今为止,已有一些文献报道了这类含酞菁结构聚合物的催化活性^[6]、电性能和光导性^[7],展示了较好的应用前景.受此启发,我们设想在磁性高分子粒子表面接上酞菁功能基,利用酞菁分子的光导性作为检测信号来获取生物活性分子间的相互作用信息,进而应用于临床检测诊断.在前面工作中我们报道了通过酯化法在微球表面接上铁酞菁,但由于溶剂对微球表面的腐蚀作用,导致微

球变形,不圆^[8].因此,我们改进了合成方法,合成了反应性铁酞菁,实现了与苯乙烯的共聚,取得了很好的结果.

1 实验部分

1.1 主要原料

三氯化铁(FeCl₃,分析纯,天津市天大化工实验厂)、尿素(Urea,天津市塘沽鹏达化工厂,分析纯)、3-羧基邻苯二甲酸酐(Trimellitic anhydride,分析纯,Acros)、钼酸胺(Ammonium molybdate,分析纯,重庆北碚化学试剂厂)、对氯甲基苯乙烯(4-Vinylbenzyl chloride,分析纯,Acros)和二乙烯基苯(DVB,Acros)等试剂和其它常用试剂均未经纯化直接使用.苯乙烯(Styrene,分析纯,天津化学试剂一厂).用5% NaOH溶液洗涤数次以除去阻聚剂,再用二次重蒸水洗涤至中性,减压蒸馏后备用. Fe₃O₄磁流体,实验室自制,平均粒径50 nm.实验用水均经二次重蒸.

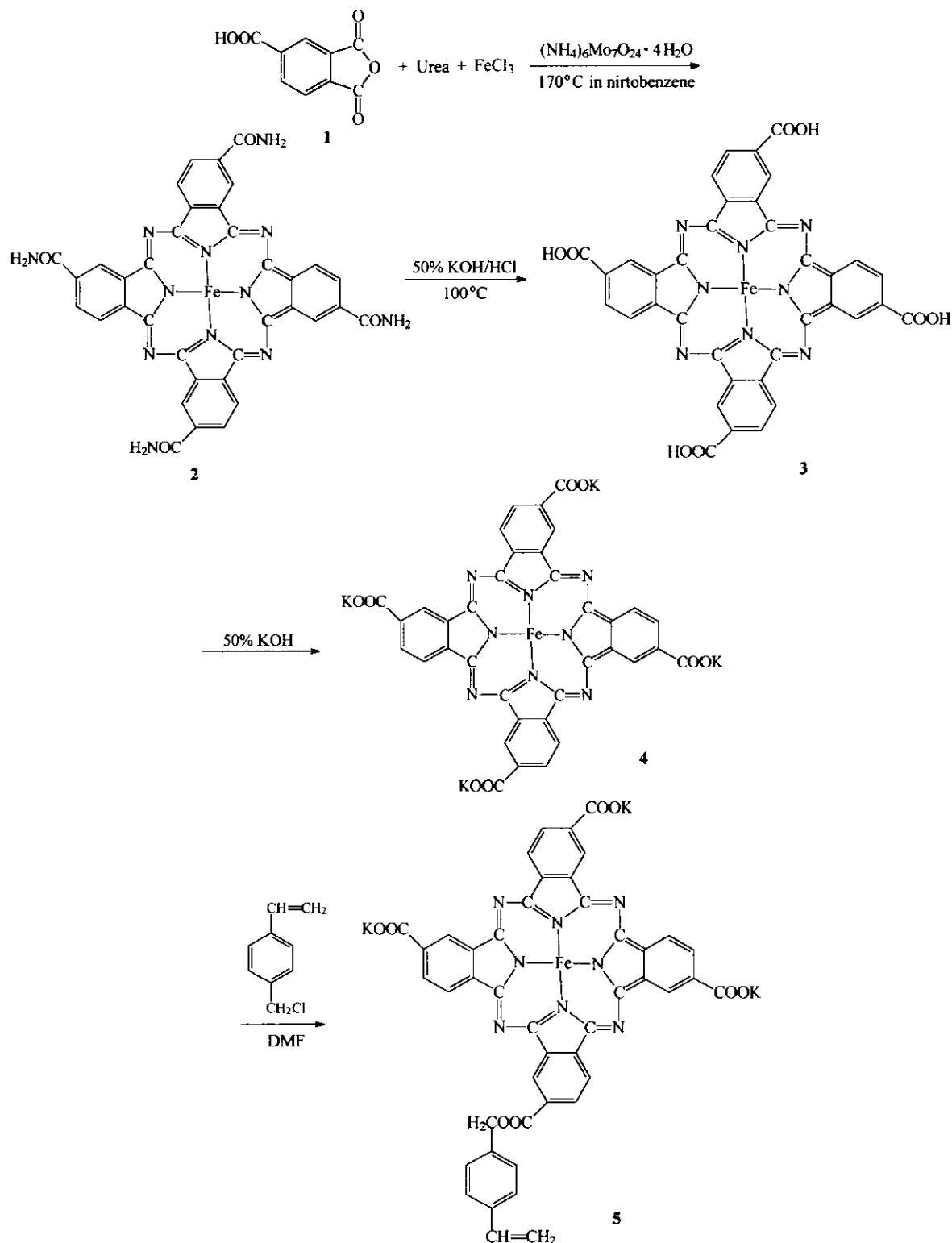
1.2 合成

1.2.1 反应性铁酞菁的合成 反应性铁酞菁的合成方法如反应式(1)所示.从1~4其合成方法根据参考文献^[9].然后4在DMF中与对氯甲基苯乙烯80℃反应24 h得到5.

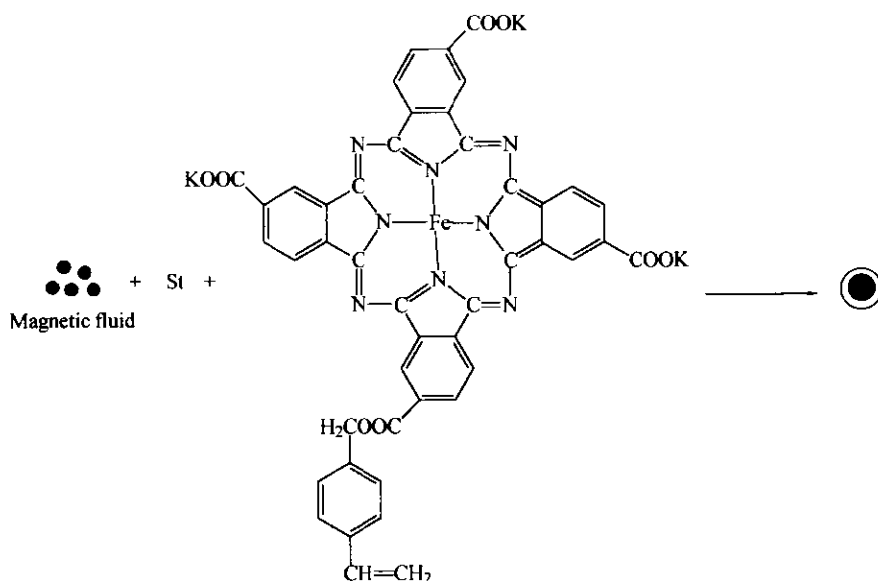
1.2.2 磁性高分子微球的合成 在一装有N₂通管,回流冷凝管的四颈瓶中加入0.1 g磁流体(采用沉淀氧化法自制^[1],平均粒径50 nm),15.0 g苯乙烯,0.1 g反应性铁酞菁,6.0 g聚乙二醇

4000, 0.45 g 过硫酸钾, 40 mL 蒸馏水, 0.2 mL DVB 和 66 mL 乙醇, 400 r/min 搅拌, 65 ~ 70℃ 反应 12 h. 产物经磁分离, 蒸馏水反复洗涤, 再用 1 mol/L 盐酸溶液浸泡 24 h 以去除未包覆或包覆不完全的

磁流体, 然后蒸馏水洗涤至中性, 80℃ 下真空干燥 24 h, 得淡绿色磁性高分子微球, 产率 95%. 其合成示意图见反应式(2).



Scheme 1 The preparation of reactive Fe-phthalocyanine



Scheme 2 Preparation of magnetic polymer microsphere

1.3 分析

1.3.1 采用 KBr 压片在 Nicolet 200SXV FTIR 仪上对物质的红外光谱进行了测定;元素分析在 EA1108-Elemental Analyzer 上进行;粒子的表面形貌在 SEM (AMRAY-1000) 上进行了观察.

1.3.2 光导性测定 用 0.1 g 的磁性高分子微粒样品加 0.025 g 聚乙烯醇缩丁醛 (Polyvinyl butyral, PVB), 10 mL 的四氢呋喃 (THF), 15 g 玻璃珠, 置入 100 mL 的单口烧瓶中, 砂磨搅拌 6 h. 将得到的溶液用浸涂法涂覆到已有聚酰胺预涂层的铝片上, 80℃ 下烘干 6 h 后, 再涂覆层的传输层溶液, 烘干后在 GDT-1 型测试仪上不同波长的光下进行测试. 获得光导性数据: 充电电压 (V_c), 残余电压 (V_r), 暗衰速率 (DD) 和半衰时间 ($t_{1/2}$). 半衰时间的倒数 $t_{1/2}^{-1}$ 指示光敏性, 其值越大, 光敏性越高.

1.3.3 磁响应性测定 测试方法见文献[9]. 将 0.5 g 彩色磁性高分子粒子悬浮分散在 20 mL 水中, 分别采用自然沉降和 0.42 T 磁分离, 每隔一定时间取上层液, 在 721 分光光度计上测其透光率, 以透光率达到 95% 作为测定终点.

2 结果与讨论

2.1 反应性铁酞菁的结构和组成

用红外光谱和元素分析确定了反应性铁酞菁的结构和组成. 图 1 为反应性铁酞菁的红外光谱. 在 1654 cm^{-1} 处的吸收峰归因于羰基的伸缩振动,

由于大环 π - π 共轭作用, 致使羰基红外吸收向红移. 1612 cm^{-1} 处的吸收峰归因于碳碳双键伸缩振动. 元素分析结果为: $\text{FeC}_{45}\text{H}_{15}\text{N}_8\text{O}_8$ (860): calc: C 62.79%, H 1.74%, Fe 6.51%, N 13.0%; found: C 62.90%, H 1.78%, Fe 6.46%, N 12.61%. 很显然, 元素分析结果和计算值非常吻合.

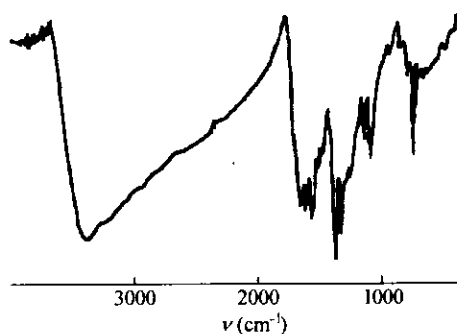


Fig. 1 IR spectra of functional Fe(III)-phthalocyanine

2.2 微球的表面形貌和粒径分布

图 2 和图 3 所示为微球的表面形貌和粒径分布. 结果显示微球的平均粒径为 $55.317\text{ }\mu\text{m}$, 微球分布呈现多分散性, 分布在 $6\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 且有少量异型体存在.

2.3 微球组成

磁性高分子微粒为核壳结构, 其内核为 Fe_3O_4 磁性物质, 外壳为苯乙烯与反应性铁酞菁的共聚物. 我们关心的是 Fe_3O_4 磁性物质的含量和反应性铁酞菁在微球中的共聚比例. Hiromichi

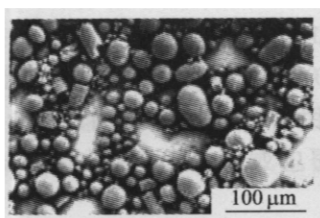


Fig. 2 SEM photo of magnetic polymer microsphere

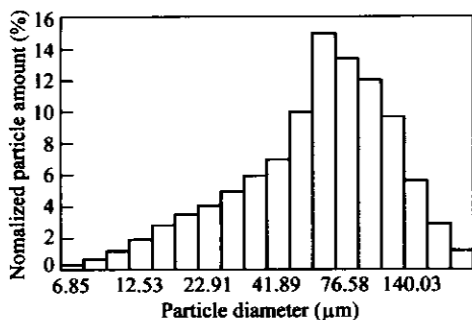


Fig. 3 Histogram of magnetic polymer microsphere

Noguchi^[10]采用热失重法对磁性聚苯乙烯乳液粒子进行了研究,将温度升高到 900℃,其中的有机物将完全分解,而 Fe₃O₄ 磁性物质则残余下来,因此采用该方法将很方便地确定 Fe₃O₄ 磁性物质的含量.事实上,对于聚苯乙烯微球,当温度升高到 600℃以后,有机物已基本分解完全,没有更进一步的失重.在本实验中热失重的极限升温为 700℃,其结果见图 4.从结果可知,残余物质含量为 1.925%.由于本实验中的磁性高分子微球壳层为共聚体系,在 700℃时反应性铁酞菁中的 Fe 也不能分解,因此 TG 分析中的残余含量为两部分,其一为 Fe₃O₄ 磁性物质,另一部分为反应性铁酞菁中的铁.

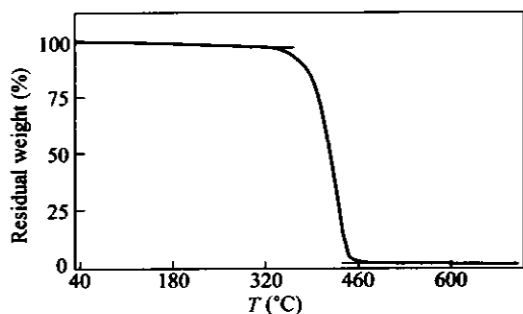


Fig. 4 TG curve of magnetic polymer microsphere

由于只有反应性铁酞菁中含有 N 元素,因此利用元素分析很容易确定微球中反应性铁酞菁的含量.元素分析结果表明,微球中 N 含量为

0.18%,也就是说,反应性铁酞菁的含量为 1.43%.利用前面反应性铁酞菁的元素分析结果计算微球中铁含量为 0.092%,因此微球中 Fe₃O₄ 磁性物质含量为 1.925% ~ 0.092%,等于 1.833%.

2.4 微球性质

2.4.1 光导性 表 1 为微球的光导性数据.随着波长的增加,充电电压和暗衰速率总体上呈现出增高趋势,残余电压呈现出下降趋势.总体变化没有足够好的规律性,这是由于一方面酞菁在微球中所占的比重不高(1.43%);另一方面,聚苯乙烯壳层不能与酞菁形成共轭,在测试过程中实际上起到了杂质的作用.尽管如此,从结果可以看出,在波长为 762.5 nm 时,充电电压达到了 824 V,残余电压较低,仅为 77 V,半衰时间为 0.94 s,体现出了较好的光导性.暗衰速率较大,达到了 343 V/s,说明电荷保持不太好,而在较低波长,暗衰速率较小,表明电荷保持较好.潘浦敦^[4]等认为在含酞菁分子的聚苯乙烯分子中,虽然聚苯乙烯不能与酞菁形成共轭,但仍然存在某种程度的相互作用,很可能形成了分子内的电荷转移络合物,从而使聚合物的荧光发射波长发生红移,有利于光生载流子的迁移和光电导性能的提高.因此在波长 762.5 nm 时,微球具有较好的光导性.

Table 1 Photoconductivity of P/R from magnetic polymer microsphere

Wavelength(nm)	V _c (V)	V _r (V)	DD(V/s)	t _{1/2} (s)
454	679	277	63	1.03
500	578	277	48	0.72
570	652	281	58	0.93
605	640	52	285	1.08
678.7	610	75	308	1.09
703	749	69	218	0.89
762.5	824	77	343	0.94

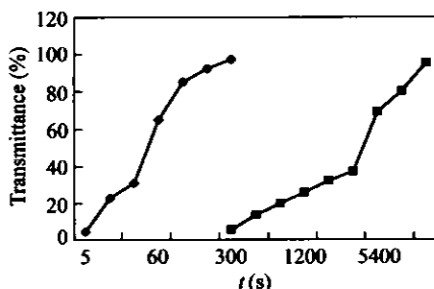


Fig. 5 Magnetic responsiveness of magnetic polymer microsphere

◆ Magnetic separation; ■ Sedimentation

2.4.2 磁响应性 磁响应性是磁性微球的一

个非常重要的性质,利用该性质可以实现快速分离和纯化,靶向药物控制等^[11,12]。图5为微球磁响应性的测试结果。在0.42 T磁场下,仅需5 min溶液透光率就达到95%,相比之下,自然沉降条件下溶液透光率达到95%所需时间为4 h。因此该磁性微球具有较好的磁响应性。

综上所述,本文合成出了一反应性铁酞菁,并与苯乙烯在磁流体存在下实现了分散聚合,制备了一淡绿色微球。微球呈现出多分散特点,平均粒径为55.317 μm 。测试结果表明,该微球具有很好的磁响应性;在762.5 nm波长光照下,微球具有较好的光导性。

REFERENCES

- 1 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). *Reactive and Functional Polymer*, 1998, 38: 11 ~ 15
- 2 Wu Chuanbin(吴传斌), Wei Shuli(魏树礼). *Journal of Chinese Pharmaceutical(中国药科学)*, 1993, 28(6): 330 ~ 334
- 3 Janssen W E, Rios A M. *Journal Immune Method*, 1989, 121: 289 ~ 291
- 4 Pan Pudun(潘浦敦), Wang Mang(汪茫), Cui Haifeng(崔海峰), Yang Shilin(杨士林). *Journal of Functional Polymers(功能高分子)*, 1994, 17(1), 8 ~ 12
- 5 Chen Hongzheng, Wang Mang, Feng Linxian, Shen Xuebin, Yang Shilin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 42: 1033 ~ 1037
- 6 Schutten J H, Zwart J. *Journal of Molecular Catalysis*, 1979, (5): 109 ~ 123
- 7 Chen Hongzheng, Xu Ruisong, Wang Mang. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69: 2609 ~ 2613
- 8 Zhang Junhua(张军华), Ding Xiaobin(丁小斌), Peng Yuxing(彭宇行), Wang Mang(汪茫). *Acta Polymelica Sinica(高分子学报)*, 2001, (6): 730 ~ 734
- 9 Shirai H, Maruyama A, Kobayashi K, Hojo N, Urushido K. *Journal of Polymer Science. John Wiley & Sons*, 1979, 17: 661 ~ 666
- 10 Hiromichi Noguchi, Noriko Yanase, Yasuzo Uchida, Tatsuo Suzuta. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48: 1539 ~ 1547
- 11 Kang Jichao, Sha Mudenbuka, Xie Shusheng, Wei Shuli. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 1998, 33: 52 ~ 56
- 12 Widjoostmodjo Myra N, Fluit Ad C, Torensma Ruurd, Verhoef Jan. *Journal of Immunological Methods*, 1993, 165: 11 ~ 19

MAGNETIC POLYMER MICROSPHERE WITH PHOTOCONDUCTIVITY——STYRENE COPOLYMERIZED WITH REACTIVE Fe-PHTHALOCYANINE

ZHANG Junhua, DING Xiaobin, PENG Yuxing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

WANG Mang

(Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In recent years, magnetic microspheres have been widely used in cell separation, protein purification, immunoassays and as diagnostica and therapeutica. Further founctionalized microsphere are attracting more attention. A slight blue magnetic polymer microsphere with photoconductivity was synthesized by dispersion copolymerization with styrene and reactive Fe-phthalocyanine in the presence of magnetic fluid. The microsphere has a core-shell structure, the core is Fe_3O_4 magnetic fluid, and the shell is a copolymer of styrene and reactive Fe-phthalocyanine. The content of magnetic fluid and Fe-phthalocyanine in the microsphere is 1.833% and 1.43% respectively. The average size of microsphere was 55.317 μm with multi-distribution range from 6 ~ 200 μm . The two important properties of the microsphere, magnetic responsiveness and photoconductivity, were investigated. It shows a good magnetic responsiveness in magnetic field and a good photoconductive property at 762.5 nm.

Key words Magnetic polymer microsphere, Reactive Fe-phthalocyanine, Photoconductivity, Magnetic responsiveness