

氨基两亲高分子磁性微球的制备与表征*

刘学涌^{1**} 常 昆¹ 王晓川¹ 丁小斌² 彭宇行²

(¹ 中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

(² 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 采用分散聚合法,以乙醇/水为介质,在 Fe_3O_4 磁流体存在下,通过苯乙烯与聚氧乙烯大分子单体(MPEO)共聚制备了同时具有两亲性和磁响应性的端基为氨基的高分子微球.改变聚合条件可以得到平均粒径范围在 $5 \sim 80 \mu\text{m}$,氨基含量为 $0.01 \sim 0.25 \text{ mmol/g}$ 的两亲磁性高分子微球.

关键词 两亲,磁性,氨基,微球

磁性高分子微球不仅具有高分子微粒的特性,还可通过共聚、表面改性等方法赋予其表面多种反应性基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 等,由此可结合多种活性分子.由于它具有磁性,可在外加磁场作用下方便地分离,因而具有广泛的用途.目前,磁性高分子微球已广泛用于磁性材料、生物学(临床诊断、靶向药物)、细胞学(细胞标记、细胞分离)、有机合成等诸多领域^[1,2].

两亲聚合物微球是以交联的疏水段作为微球的骨架,线性亲水链段的一端以共价键的形式接在疏水骨架上.两亲聚合物微球现已广泛用于固相有机合成、生物医学^[3]、高分子催化^[4]等领域.

近来聚合物固载催化剂引起各国研究者极大的兴趣^[5-7],取得了可喜的结果,但反应结束后仍需采取如离心、过滤等繁琐手段回收、分离催化剂.由于磁性高分子微球具有易于分离的特点,所以采用磁性高分子微球固载催化剂能够克服回收、分离的问题,同时考虑到避免降低催化剂的活性,我们设计、制备了具有两亲结构的磁性高分子微球.在以前的工作中,我们合成含羟基的两亲高分子磁性微球^[8,9],催化剂可以通过酯键或醚键固载在微球上.在随后的反应中,发现酯键或醚键在介质中不十分稳定,容易解离.由于酰胺比酯或醚键具有更好的稳定性,在本实验中,首先合成含氨基的聚氧乙烯大分子单体(MPEO),然后在 Fe_3O_4 磁流体存在下,通过 MPEO 与苯乙烯的共聚得到含氨基的两亲高分子磁性微球,并采用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、SEM 等测试手段对合成的磁性微球进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料

聚氧乙烯(分子量 4 000, 2 000, 广州化学试剂厂,进口分装)90℃真空干燥 24 h 除水;苯乙烯(St ,含量约 98%,北京福星化工厂,分析纯)经减压蒸馏纯化; Fe_3O_4 磁流体,磁流体的制备采用沉淀氧化法,自制,平均粒径 50 nm ^[10];丙烯酰氯(Acros),使用前未进一步纯化.其余试剂为市售分析纯产品,直接使用.

1.2 聚氧乙烯大分子单体(MPEO)的合成

MPEO 的合成过程如图 1 所示.首先采用 Gabriel 法^[11]将羟基聚乙二醇(PEG, $M_w = 2000$)转化成氨基聚乙二醇.然后将 2 g 氨基聚乙二醇溶解在 80 mL DMF 中,加入 0.2 mL 三乙胺,在 10℃ 氮气保护下搅拌 2 h 后,滴加丙烯酰氯 0.1 mL,继续反应 10 h.将反应产物倒入到 100 mL 乙醚中,过滤即得粗产物,将粗产物溶解在 DMF 中,过滤除去不溶物,再用乙醚将聚氧乙烯大分子单体沉淀出来,抽滤即得粗产品,反复进行 3 次,最后将产物在真空干燥箱中干燥即得所需聚氧乙烯大分子单体,产率为 80%.

1.3 两亲高分子磁性微球的合成

两亲高分子磁性微球是以乙醇/水为介质,过硫酸钾(KPS)作引发剂,PEG($M_w = 4000$)作分散剂,在 Fe_3O_4 磁流体存在下,通过苯乙烯与聚氧乙烯大分子单体共聚制得的.具体操作是将所需量的各组分加入到 250 mL 四颈瓶中,氮气保护,在

70℃下搅拌反应 12 h. 得到的两亲磁性微球用 4.2×10^3 高斯的磁铁进行分离, 用重蒸水反复透

析, 经磁分离后在 1 mol/L HCl 中浸泡 48 h, 除去未包裹的 Fe_3O_4 , 最后将微球透析至中性.

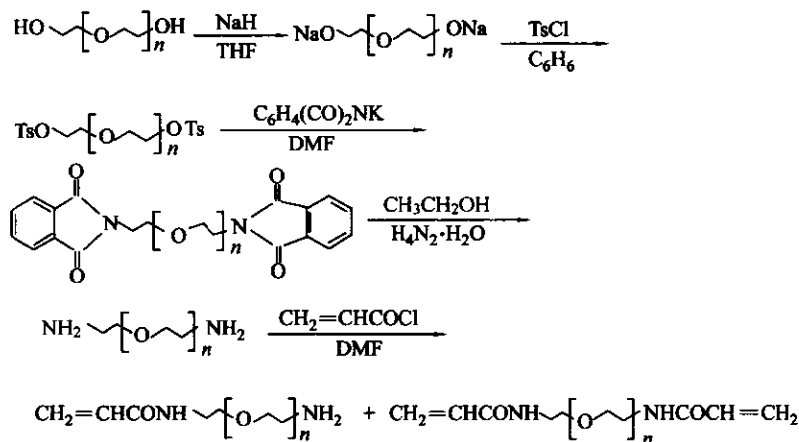


Fig. 1 Synthesis of MPEO

1.4 产物的表征

聚氧乙烯大分子单体的结构采用 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AC-P 300 MHz, 氘代氯仿作溶剂) 进行表征, 两亲磁性微球的结构采用红外光谱 (Nicolet 200SXV, KBr 压片) 进行表征. 微球的平均粒径、表面形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, AMRAY-1000) 进行表征. 微球的磁性能通过悬浮液透光性的变化进行表征, 后者采用 721 分光光度计 (四川仪表九厂) 测定. 微球中氨基的含量采用 Gisin 法进行测定^[12].

2 结果与讨论

2.1 MPEO 的合成

氨基聚乙二醇 (PEG) 与丙烯酰氯反应得到 MPEO, MPEO 在两亲磁性微球的合成中作为亲水单体. MPEO 的结构采用 $^1\text{H-NMR}$ 进行表征. 图 2 为 MPEO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从图中可以清楚地找到各端基峰在 $^1\text{H-NMR}$ 上的位置. 根据 $^1\text{H-NMR}$ 中各端基峰的峰面积, 可以计算出 MPEO 中单取代 ($\text{NH}_2\text{-PEO-AA}$), 双取代 (AA-PEO-AA) 和未取代 ($\text{NH}_2\text{-PEO-NH}_2$) 组分的含量为 $\text{NH}_2\text{-PEO-AA}:\text{AA-PEO-AA}:\text{NH}_2\text{-PEO-NH}_2 = 0.48:0.34:0.18$.

2.2 磁性高分子微球的合成及表征

图 3 为两亲高分子磁性微球的红外光谱图. 其中 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的谱带是芳环 C—H 伸缩振动的特征谱带, $2000 \sim 1668 \text{ cm}^{-1}$ 区域的谱带对应于芳环 C—H 的面外弯曲振动的倍频和组频的吸收, 位于 1601 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 的 3 处吸收峰是由苯环的骨架伸缩振动产生, 760 cm^{-1}

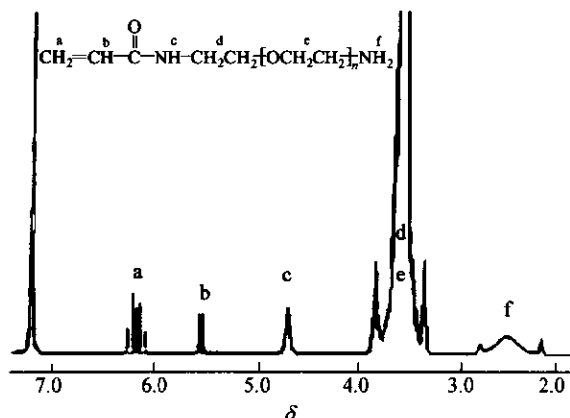


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MPEO in CDCl_3

和 690 cm^{-1} 的吸收峰表明该苯环被单取代. 以上结果证实了磁性微球中聚苯乙烯的存在. 1100 cm^{-1} 是醚键的伸缩振动峰, 1652 cm^{-1} 是酰胺的伸缩振动峰, 它们表明微球中 MPEO 组分的存在.

两亲磁性微球的平均粒径、粒径分布以及表面形貌采用扫描电镜 (SEM) 进行表征. 图 4 为磁性微球的电镜照片. 由图 4 可知微球的形状呈球形, 平均粒径约 $11 \mu\text{m}$, 微球的粒径分布具有多分散性, 但接近正态分布.

作为可以固载催化剂的磁性高分子微球, 微球中功能基的含量是一个十分重要的指标. 两亲磁性高分子微球中氨基含量的测定采用 Gisin 法. Gisin 法测试过程是, 首先将苦味酸与氨基微球反应生成盐, 然后洗去过量的苦味酸, 再加入过量的强碱, 得到定量的苦味酸盐, 最后用分光光度计法测定苦味酸盐的含量从而可以得到微球中氨基的

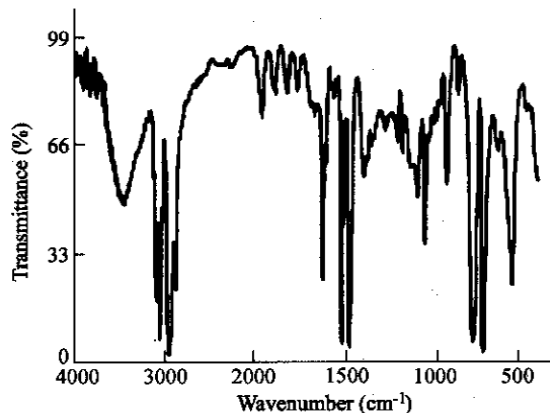


Fig. 3 IR spectrum of amphiphilic magnetic microspheres

Polymerization conditions: 4.0 g PEG; 15.0 g St; 0.45 g KPS; 40.0 g H₂O; 10.0 g magnetic fluid, 52.0 g ethanol; 1.2 g MPEO

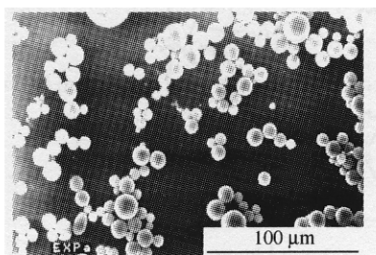


Fig. 4 SEM photograph of amphiphilic magnetic microspheres

Polymerization conditions: 4.0 g PEG; 15.0 g St; 0.45 g KPS; 40.0 g H₂O; 10.0 g magnetic fluid; 52.0 g ethanol; 1.2 g MPEO

含量.聚合体系中不同 MPEO 浓度下微球的氨基含量如图 5 所示.由图 5 可知,随着体系中 MPEO 浓度的增加,微球中氨基的含量增加.改变聚合条件,可以得到氨基含量为 0.01 ~ 0.25 mmol/g 的两亲磁性高分子微球.

为了考察合成的两亲高分子磁性微球的磁响应性,我们将微球分散在重蒸水中,经 4.2×10^3 高斯的磁场分离或经自然沉降一定时间后,取离液面二分之一处溶液,用 721 分光光度计在 580 nm 测定了在磁分离和自然沉降的作用下,微球溶液的透光率随时间的变化规律.结果如图 6 所示.在磁场作用下 10 min 以内含有磁性微球的水溶液的透光率达到 98%,而采用自然沉降的方法要达到 98% 的透光率至少需要 2 h.实验结果表明两亲磁性微球的磁分离简便、快速.

本文得到的是以 Fe₃O₄ 为核,外包聚苯乙烯/聚氧乙烯的核壳型微球.要得到此结构的微球,其

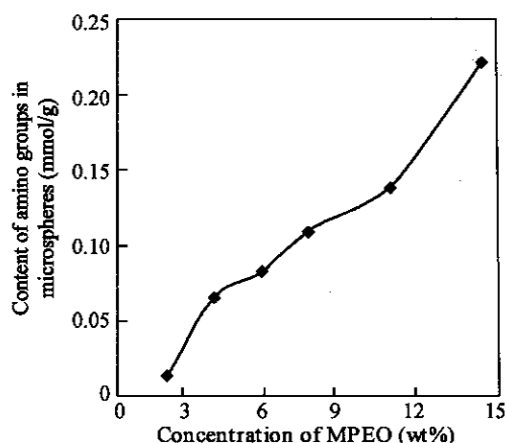


Fig. 5 Content of amino groups localized in magnetic microspheres prepared using different MPEO concentration

Polymerization conditions: 4.0 g PEG; 15.0 g St; 0.45 g KPS; 40.0 g H₂O; 10.0 g magnetic fluid; 52.0 g ethanol

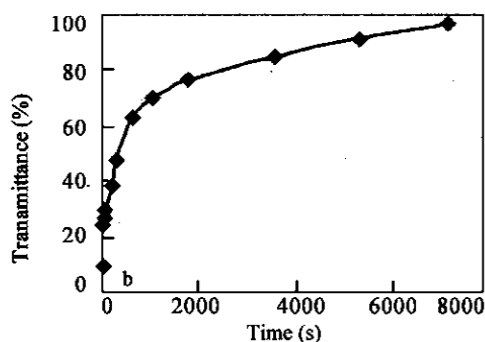
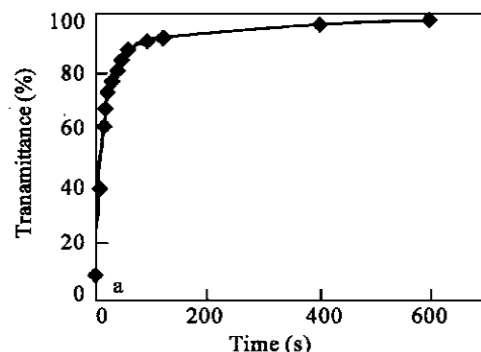


Fig. 6 Magnetic responsiveness of amphiphilic magnetic microspheres

a) Separated by magnetic field; b) Separated by self-sedimentation

成核过程必须以 Fe₃O₄ 微粒为中心进行聚合反应.因此我们提出了以下成核机理,在聚合反应开始之前,Fe₃O₄ 微粒分散于介质中,部分单体、稳定剂、引发剂被吸附在其表面(图 7a);当温度升高,反应开始后,引发剂分解产生自由基,引发单体反应形成 Fe₃O₄/低聚物自由基,该低聚物自由

基可以通过以下几个途径形成(图 7b), (1)引发剂分解的自由基引发吸附于 Fe_3O_4 微粒表面的单体; (2) Fe_3O_4 微粒捕捉介质中的低聚物自由基; (3)吸附于 Fe_3O_4 表面的稳定剂与引发剂分解的自由基发生氢转移, 形成的稳定剂自由基引发单体聚合; 当聚合物链增长到临界长度, 聚合物沉淀出

来, 形成 Fe_3O_4 /低聚物, 这些 Fe_3O_4 /低聚物相互聚集, 同时吸附稳定剂形成稳定的核(图 7c); 一旦核形成, 便从介质中吸附单体、自由基, 形成被单体溶胀的粒子, 并在粒子内继续反应, 直至单体耗尽, 形成 Fe_3O_4 /聚合物微球(图 7d)。

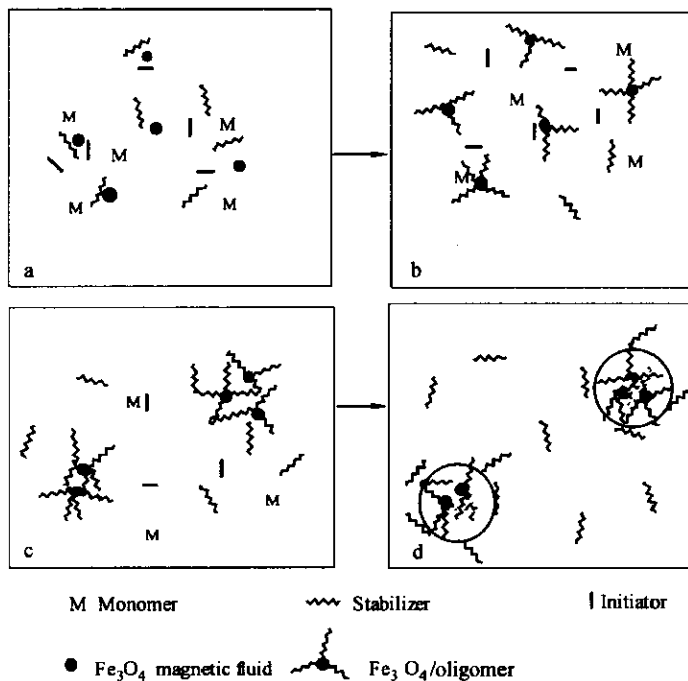


Fig. 7 Scheme of magnetic microspheres nucleation and growth

综上所述, 采用分散聚合法, 在 Fe_3O_4 磁流体存在下, 通过苯乙烯与聚氧乙烯大分子单体共聚制备了端基为氨基的两亲高分子磁性微球。该微球具有良好的磁响应性, 改变聚合条件, 可以得到氨基含量为 $0.01 \sim 0.25 \text{ mmol/g}$ 的两亲高分子磁

性微球。

致谢 感谢化工材料研究所王建华研究员、罗世凯研究员对本工作的大力支持与帮助。

REFERENCES

- Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen T N, Mork P C, Stenstad P, Hornes E, Olsvik O. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 87 ~ 122
- Noguchi H, Yanase N, Uchida Y, Suzuta T. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 1539 ~ 1547
- Bayer E. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30: 113 ~ 129
- Uozumi Y, Danjo H, Hayashi T. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 3557 ~ 3560
- Han H, Janda K. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7632 ~ 7637
- Bolm C, Gerlach A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36: 741 ~ 743
- Vankerlecom I F J, Tas D, Rartan R F, Vyver V V de, Jacobs P A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 1346 ~ 1349
- Liu X Y, Ding X B, Zheng Z H, Zhang W C, Peng Y X, Chan A S C, Li P, Long X P. *Polym Int*, 2003, 52: 235 ~ 241
- Liu X Y, Ding X B, Zheng Z H, Zhang W C, Peng Y X, Chan A S C, Li P, Long X P. *Chem Res Chinese U*, 2002, 18: 4 ~ 9
- Ding X B, Sun Z H, Wan G X, Jiang Y Y. *React Funct Polym*, 1998, 38: 11 ~ 16
- Harris J M, Hundley N H, Shannon T G, Struck E C. *J Org Chem*, 1982, 47: 4785 ~ 4790
- Gisin B F. *Anal Chem Acta*, 1972, 58: 248 ~ 230

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC POLYMER MAGNETIC MICROSPHERES CONTAINING AMINO GROUPS

LIU Xueyong¹, CHANG Kun¹, WANG Xiaochuan¹, DING Xiaobin², PENG Yuxing²

(¹ China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

(² Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Poly(ethylene oxide) macromonomer (MPEO) was synthesized by the reaction of acryloyl chloride and biamino poly(ethylene oxide) ($\text{NH}_2\text{-PEO-NH}_2$) prepared from PEG by Gabriel reduction. Amphiphilic polymer magnetic microspheres containing amino groups were prepared by dispersion copolymerization of styrene and MPEO in the presence of Fe_3O_4 magnetic fluid in ethanol/water medium. The content of the amino groups localized in the microspheres ranged from 0.01 to 0.25 mmol/g. The amphiphilic magnetic microspheres ranging in diameter from 5 to 80 μm could be prepared by changing dispersion polymerization conditions. The mechanism of magnetic microspheres nucleation and growth was discussed.

Key words Amphiphilic, Magnetic, Amino groups, Microspheres