

高 Fe_3O_4 含量单分散 P(St/AA) 复合微球的合成与表征*

贺 枰 崔陇兰 张伟丽 徐 宏** 古宏晨

(上海交通大学微纳科学技术研究院 微米/纳米加工技术国家重点实验室 薄膜与微细技术教育部重点实验室 上海 200030)

摘 要 在表面由十一烯酸和油酸共同修饰的 Fe_3O_4 磁流体存在下,以苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)为共聚单体,用细乳液聚合法,制备了单分散,高 Fe_3O_4 含量,且表面带有羧基的超顺磁性高分子复合微球.采用透射电镜(TEM),热重分析(TGA),物性测量系统(PPMS),Zeta 电位以及红外光谱等手段对磁性复合微球的各项性能进行表征.结果表明, Fe_3O_4 粒子的表面改性是影响复合微球 Fe_3O_4 含量及形貌的关键因素.在优化的实验条件下,可以制得 Fe_3O_4 含量高达 77 wt%,平均粒径为 137.9 nm,表面羧基密度 0.0894 mmol/g,比饱和磁化强度为 44.7 emu/g 的单分散超顺磁性高分子复合微球.

关键词 细乳液,超顺磁性,复合微球,羧基,表面改性

近年来,磁性高分子复合微球因其特殊的性质、广泛的用途越来越受到人们的关注^[1].磁性高分子复合微球除了具有普通高分子微球的比表面积大,易于吸附等特性外,同时还具有磁场响应性,能在外界磁场作用下方便、快速地与介质分离,因而在医学、生物化学、分子生物学等诸多领域显示出广泛的应用前景^[2,3].为满足生物医药领域的应用,复合微球必须具有较好的单分散性,尤其是当其应用于体外的细胞分离,蛋白质纯化时,较好的单分散性使得复合微球具备良好的应用稳定性^[4].其次,微球应具有较高的磁性物质包覆量,并且表面应存在可与生物活性物质进行化学交联的功能基团,从而能够实现生物分子在外磁场作用下快速、高效的分离与操纵^[4].

目前,制备表面功能化的磁性高分子复合微球的方法主要包括,分散聚合^[3,5-7],乳液聚合^[8],无皂乳液聚合^[2,9,10]等,但上述方法制备的磁性高分子复合微球中磁性物质含量偏低,因而生物学应用受到一定限制.这主要是由它们的反应机理所决定的,如在乳液聚合中,成核发生在胶束中,只有当胶束被磁性粒子捕获,并在磁粒子表面聚合增长,才能形成磁性高分子复合微球,但这种被动的包覆过程效率较低,因而制备的复合微球磁性物质含量偏低,且微球中磁性物质的包覆率高低不一^[8].

细乳液聚合是近几年发展起来的一种较适合

制备有机/无机复合微球的新方法^[4,11-14].在细乳液聚合中,无机粒子被直接分散于单液滴中,包含无机粒子的单体复合液滴成为主要成核场所,生成的复合微球与聚合前的单液滴是‘1:1’的拷贝关系,因而可直接通过调控单体复合液滴的大小,达到对复合微球粒径的控制.因此细乳液聚合在合成高磁性物质含量,单分散的高分子复合微球方面有独到的优势.最近,Ramirez^[4]采用三步法,其中包括两步细乳液聚合,在油酸修饰的 Fe_3O_4 磁流体存在下,制备出表面带有羧基, Fe_3O_4 含量为 34.7 wt% 的磁性高分子复合微球.该微球的磁性材料含量较传统方法有了一定程度的提高但提高的幅度并不显著.

本文采用一步细乳液聚合法,以表面由油酸和十一烯酸共同修饰的 Fe_3O_4 为磁性材料,将苯乙烯和丙烯酸共聚,制得了 Fe_3O_4 含量更高、表面带有羧基官能团,单分散性较好的超顺磁性高分子复合微球.研究发现, Fe_3O_4 粒子的表面改性是影响复合微球形貌及 Fe_3O_4 含量的较关键的因素,采用油酸和十一烯酸共同修饰的磁流体为磁性材料,所制得的复合微球中 Fe_3O_4 的平均含量可高达 77 wt%,远高于现有文献所制备的复合微球.因而,这种方法是制备高饱和磁化强度,表面功能化的磁性高分子复合微球简单而有效的途径.油酸、十一烯酸均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

* 2006-09-15 收稿,2006-11-29 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA032359),上海市纳米专项基金(基金号 0652nm012,05DZ19312)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xuhong@sjtu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂和原料

氨水、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、过硫酸钾(KPS)、十二烷基硫酸钠(SDS),正辛烷均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司.苯乙烯(St),二乙烯基苯(DVB),丙烯酸(AA)均为化学纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司,除去阻聚剂后,放在 4℃ 冰箱里备用.油酸、十一烯酸均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 磁流体的制备

1.2.1 十一烯酸油酸共同修饰的磁流体 取 26.9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 18.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶于 50 mL 水中,并加入到 250 mL 三口烧瓶中,氮气保护下升温至 70℃,然后加入 50 mL 氨水,2 g 油酸,3 g 十一烯酸,搅拌下反应 1 h 后,再升温至 85℃,保温 30 min,以蒸发掉过量的氨水,冷却至室温后,在磁场作用下用无水乙醇,去离子水反复洗涤,除去过量的氨盐、油酸和十一烯酸,干燥后分散于辛烷中,并将 Fe_3O_4 含量调节至 50 wt%,密封储存,备用.

1.2.2 油酸修饰的磁流体 按照制备十一烯酸油酸共同修饰的磁流体的方法,制备油酸修饰的磁流体.所不同的是制备时加入 5 g 油酸,其它配方与操作方法完全相同.

1.3 磁性复合微球的制备

1.3.1 一步细乳液法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球 称取 7.2 g 苯乙烯,0.1 g 二乙烯基苯和 6 g 表面由十一烯酸油酸共同修饰的磁流体,配成油相,将 0.42 g 的十二烷基硫酸钠溶于 70 g 去离子水,构成水相.然后将油相分 3 批加入水相中,并用超声波清洗机预乳化 1 h,得到均一黑色悬浮液,再将悬浮液在 350 W 功率下超声细乳化 10 min 得到稳定的细乳液,倒入装有搅拌器、回流冷凝管和氮气导管的 250 mL 三口瓶中,再加入 0.72 g 丙烯酸,0.05 g KPS,在 70℃ 恒温水浴中聚合反应,控制搅拌速度在 300 r/min,持续反应 18 h,最终得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球.

作为对照,按上述制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球的操作方法和原料配比,以相同质量的油酸修饰的磁流体为磁性材料,制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球.

1.3.2 一步细乳液法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 复合微球

按照制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球的方法,制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 复合微球.所不同的是制备时不加入丙烯酸,其它配方与操作方法完全相同.

1.4 磁性无机粒子及磁性复合微球的表征

采用核磁共振 H-NMR (JEOL JNM-AL 300 spectrometer) 分析纳米 Fe_3O_4 颗粒表面改性剂的结构和摩尔比.在测试前首先将十一烯酸和油酸共同改性过的 Fe_3O_4 粒子置于 1 mol/L 的盐酸溶液中,待 Fe_3O_4 完全溶解后,采用多次离心的方法分离出粒子表面的有机部分.然后以氘代氯仿为溶剂,对粒子表面的改性剂进行核磁共振分析.

采用红外光谱 (FTIR, Spectrometer Bruker Equinox 55) 对复合微球的官能团进行表征.采用 Zeta 电位 (Zeta-Sizer, Model 2000, Malvern Instruments) 表征复合微球的表面电学性能.表征前用去离子水多次洗涤复合微球,并在外加磁场下分离,从而将产物中的未反应的丙烯酸单体,以及聚苯乙烯丙烯酸空球除去.利用透射电镜 (TEM, JEM-2010, JEOL) 观察复合微球的微观形貌和粒径大小及其分布.

将洗涤过的复合微球冷冻干燥后,用热重分析仪 (TGA, 2050 Du Pont Instruments) 分析微球的 Fe_3O_4 含量,另外用热重分析了 Fe_3O_4 粒子表面改性剂的含量.采用物性测量系统 (PPMS, Quantum Design) 检测复合微球的磁性性能.

2 结果与讨论

为制备高 Fe_3O_4 含量的复合微球,本文采用一步细乳液聚合法.微球的制备过程及机理如图 1 所示.首先将 Fe_3O_4 粒子分散在辛烷中制成磁流体,并和单体苯乙烯、二乙烯基苯混合配成油相.接着将含有 Fe_3O_4 粒子的油相与水相混合,超声细乳化后,即形成了内部包含有磁性粒子的复合单体液滴.单体液滴依靠吸附的表面活性剂,稳定地分散在水相中构成细乳液体系.聚合开始后,单体液滴捕捉水相中的低聚物自由基引发成核生长,每个单体液滴可看作一个独立的反应器,反应生成的复合微球与单体液滴是 1 比 1 的复制关系.基于细乳液聚合这种特殊的单体液滴成核机制,在聚合前如果能使大量的 Fe_3O_4 粒子稳定地分散在单体液滴中,便能制备出具有较好包覆效果的磁性高分子复合微球.同时,设想若能在磁粒

子表面引入可与单体反应的双键,就可进一步提高磁粒子与聚合物链段的结合牢度,从而有效避免磁粒子在使用过程中的泄漏.在以往的文献研究中,通常多采用油酸对 Fe₃O₄ 粒子进行表面修饰^[4],使之能稳定地分散在单体液滴中.为在磁粒子表面引入易与单体反应的双键,本文选用了油酸和表面带有端双键的十一烯酸两种改性剂,共

同对 Fe₃O₄ 粒子进行表面修饰,从而使修饰后的 Fe₃O₄ 粒子,既能大量的稳定地分散在单体中,又能参与聚合反应.这样包覆有大量磁性粒子的单体液滴,在聚合后就可得到相应的具有高 Fe₃O₄ 含量的复合微球.由于磁粒子表面修饰的十一烯酸可与单体反应,因此反应后的磁粒子就如同交联剂一样牢固而稳定地弥散在整个微球中.

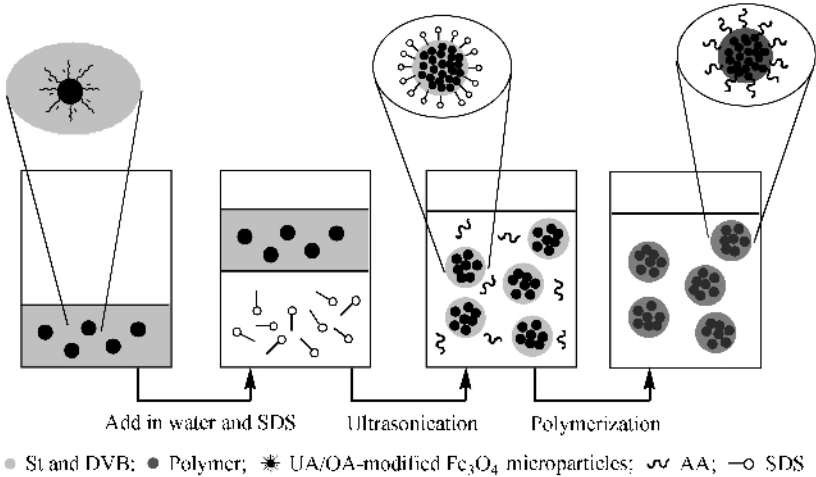


Fig. 1 The formation mechanism of Fe₃O₄/P(Si/AA) composite microspheres

2.1 核磁共振分析

图 2 是 Fe₃O₄ 粒子表面改性剂的核磁共振谱图,图中 $\delta = 5.3$ 处对应的是油酸双键(—CH=CH—)上的质子峰 b,而 $\delta = 5.8$ 和 5.0 处分别对应的是十一烯酸的端双键的质子峰 a, c,由此证明油酸和十一烯酸已经修饰到 Fe₃O₄ 粒子表面.由 a, c 峰的面积比可以计算出粒子表面油酸和十一烯酸的质量比为 1.119 比 1.

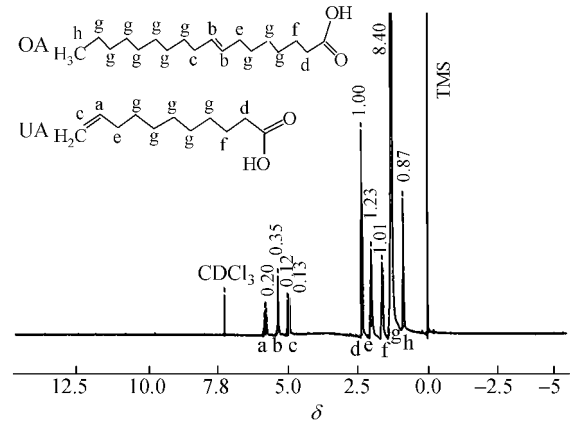


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of surface modification agents on Fe₃O₄ microparticles

2.2 磁性高分子复合微球的红外光谱表征

图 3 是高分子复合微球的红外光谱图,从图

中可以看出,在 575 cm⁻¹ 处的强吸收峰对应为 Fe₃O₄ 的特征峰,在 1065 cm⁻¹ 处为聚苯乙烯的特征峰,在 1746 cm⁻¹ (C=O)、1442 cm⁻¹ (C—O)、920 cm⁻¹ (OH) 为羧基的吸收峰,表明磁性高分子复合微球中存在羧基.在聚合过程中,由于 AA 是水溶性单体,因此更倾向于在微球表面聚合,从而赋予微球表面亲水性的羧基官能团;另一方面分布在微球表面的亲水基团也使其能够稳定的分散在水中.

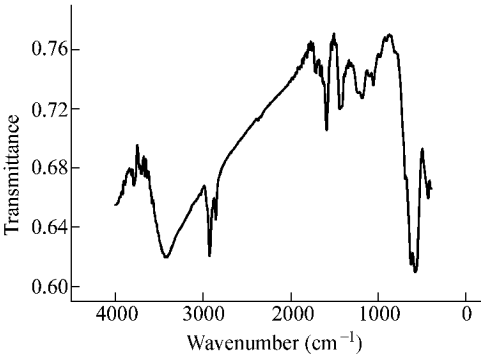


Fig. 3 FTIR spectrum of magnetic polymer composite microspheres

2.3 磁性复合微球羧基含量及电性能表征

本文采用电导滴定的方法^[15]测定复合微球的羧基含量,结果如图 4 所示.磁性高分子复合微

球的羧基含量按下式计算：

$$A_{-COOH}(\text{mmol/g}) = c \cdot V/M$$

c 标准氢氧化钠浓度, *V* 微球表面羧基消耗碱的体积, *M* 羧基磁性微球的质量.

计算得到制备的复合微球羧基含量为 0.0894 mmol/g.

Fe₃O₄/P(St/AA) 复合微球在不同 pH 值下的 Zeta 电位曲线如图 5 (b) 所示, Zeta 电位在 pH 值

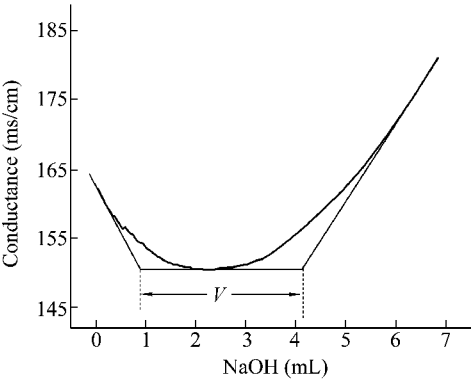


Fig. 4 Conductometric titration curve of carboxy groups on the surface of magnetic polymer composite microspheres

2.4 磁性高分子复合微球的形态、粒径及分布

图 6(a, b) 是以油酸和十一烯酸共同修饰的 Fe₃O₄ 磁流体为磁性材料, 制备的磁性高分子复合微球在不同放大倍数下的 TEM 照片, 从高倍 TEM 照片图 6(a) 中可以清晰的看到, 微球呈规则的球形, 表面光滑, 黑色的 Fe₃O₄ 粒子均匀的弥散在整个复合微球内部, 整个微球内部没有明显可见的聚合物相, 说明复合微球具有很高的 Fe₃O₄ 含量. 由图 6(b) 可见, 微球大小均一, 排列整齐, 随机测定 150 个微球, 其数均直径为 137.9 nm, 分

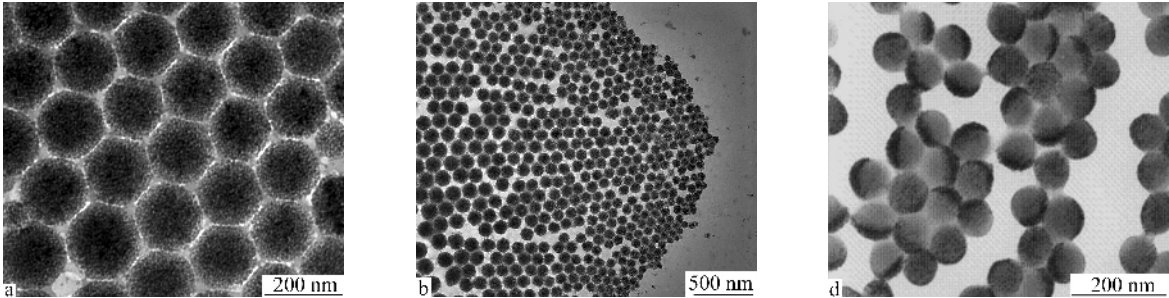


Fig. 6 TEM pictures of magnetic polymer composite microspheres using different surface-modified Fe₃O₄ magnetic microparticles
a) Using UA/OA-modified magnetic microparticles ; b) Using UA/OA-modified magnetic microparticles ; c) Using OA-modified magnetic microparticles

2.5 热失重分析

磁性高分子复合微球的热失重曲线如图 7 所

的变化范围内都为负值, 并随着 pH 值的增大而不断减小, 说明复合微球表面带负电, 微球在碱性条件下更加稳定. 图 5 (a) 是对应的 Fe₃O₄/P(St) 复合微球的 Zeta 电位曲线, Zeta 电位随 pH 值的增大不断减小, 并在 8.5 以后基本保持稳定, 当 pH 值为 5.1 时出现等电点. 通过对比可以从另一角度确定 Fe₃O₄/P(St/AA) 磁性高分子复合微球表面存在呈负电性的羧基官能团.

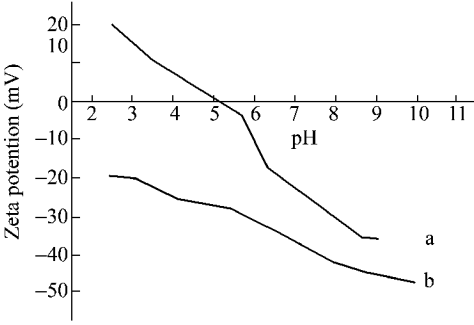


Fig. 5 Zeta potential on pH for (a) Fe₃O₄/P(St) composite microspheres and (b) Fe₃O₄/P(St/AA) composite microspheres

散系数为 0.166, 微球的单分散性较好. 在相同的试验条件和配方下, 以油酸修饰的 Fe₃O₄ 磁流体为磁性材料, 所制备的磁性高分子复合微球的 TEM 照片如图 6(c) 所示. 微球中出现了明显的分相, 黑色的 Fe₃O₄ 粒子集中分布在微球的一侧, 另一侧为浅色的聚合物相, 说明复合微球中 Fe₃O₄ 粒子含量较低. 这主要和 Fe₃O₄ 粒子表面修饰剂不同有关, 油酸修饰的磁粒子表面不带有端双键, 不易与单体反应, 从而使微球发生分相, 而更具体的原因我们正在进一步研究中.

示, 图 7(a) 为十一烯酸和油酸修饰的 Fe₃O₄ 粒子得到的复合微球的结果, 由图 7(a) 可见, Fe₃O₄ 粒

子表面的十一烯酸和油酸占粒子总质量的 14.89 wt%, 因此可计算出在制备过程中油酸的实际利用率为 41 wt%, 十一烯酸的实际利用率为 24 wt%。图 7(b) 是对应制备的磁性高分子复合微球的热失重曲线, 曲线上有两段明显的热失重区间。首先, 在 200℃ 到 350℃ 之间, 复合微球中 Fe_3O_4 粒子表面的油酸和未反应的十一烯酸发生分解, 热失重率约为 12.76 wt%。接着, 微球中的聚苯乙烯丙烯酸在 350℃ 到 450℃ 的区间里发生分解。在约 500℃ 以后微球质量保持恒定, 体系中只剩余未分解的 Fe_3O_4 裸粒子, 从失重数据可计算出磁性复合微球中的 Fe_3O_4 含量约为 77 wt%, 其值远高于现有文献报道所制备的复合微球。在相同的试验条件和配方下, 以油酸修饰的 Fe_3O_4 磁流体为磁性材料, 所制备的磁性高分子复合微球的热失重曲线如图 7(c) 所示, 微球的 Fe_3O_4 含量为 34 wt%, 远低于以十一烯酸油酸共同修饰的 Fe_3O_4 为磁性材料制备的磁性高分子复合微球。

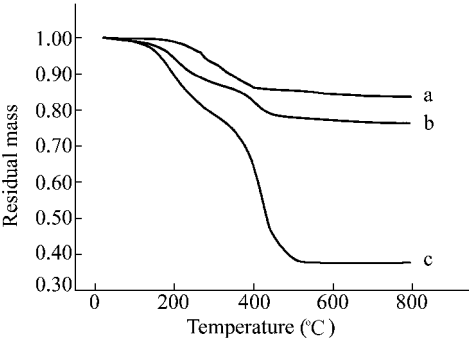


Fig. 7 TGA of (a) UA/OA-modified Fe_3O_4 nanoparticles, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ microspheres using UA/OA-modified Fe_3O_4 nanoparticles and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ microspheres using OA-modified Fe_3O_4 nanoparticles

虽然反应前加入的 Fe_3O_4 粒子和 (St-AA) 的质量比为 3 比 7.92。但最终复合微球的 Fe_3O_4 含量高达 77 wt%。远高于加入的 (St-AA) 和 Fe_3O_4 粒子的质量比。这可能由于如下原因造成, 一方面聚合时部分聚合单体发生自聚或共聚生成少量的苯乙烯, 丙烯酸聚合物或共聚物空球, 而在热重表征前磁性复合微球通过了多次的洗涤, 已经将聚合物空球去除掉, 因此热重测量得出的复合微球 Fe_3O_4 含量高于投料配比。另一方面在超声细乳化后, 得到的细乳液中存在部分没有形成复合微球散落的 Fe_3O_4 颗粒, 这部分颗粒也将成为聚合

的成核场所, 消耗部分的单体, 而在后处理时, 这些小颗粒难以被磁场捕获, 最终造得到的复合磁微球中 Fe_3O_4 含量为 77 wt%。

2.6 磁性能表征

复合微球的磁响应性是评价磁性高分子微球在生物应用中的重要指标^[7], 我们利用物性测量系统 (PPMS) 对复合微球的磁性能进行测试。图 8 为 300 K 下 Fe_3O_4 粒子与磁性高分子复合微球的室温磁滞回线, 从图 8 可以看出, 无论是 Fe_3O_4 还是复合微球其矫顽力均为零, 说明两种微粒均呈现出典型的超顺磁性的特征。图中磁性高分子复合微球的比饱和磁化强度为 44.7 emu/g, 为 Fe_3O_4 粒子比饱和磁化强度 (59.9 emu/g) 的 75%, 与热失重的方法所得结果基本相符 (77 wt%), 因此所制备的高 Fe_3O_4 含量的复合微球具有很强的磁响应性, 能充分满足生物医药领域 (细胞分离, 靶向药物等) 的应用要求。

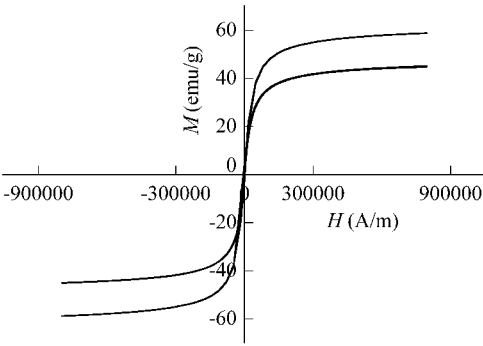


Fig. 8 Magnetization curves obtained by PPMS at 300 K a) Fe_3O_4 microparticles ; b) Magnetic polymer composite microspheres

综上所述, 在表面由十一烯酸和油酸共同修饰的 Fe_3O_4 磁流体存在下, 采用一步细乳液法通过将苯乙烯、丙烯酸共聚, 制得了 Fe_3O_4 含量高达 77 wt%, 平均粒子直径 137.9 nm 的单分散性较好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St}/\text{AA})$ 复合微球。实验结果表明, Fe_3O_4 粒子的表面改性是影响复合微球 Fe_3O_4 粒子含量最关键的因素。同常规方法相比, 细乳液聚合法在制备高磁性物质含量的复合微球方面存在明显的优势, 本法制备的磁性高分子复合微球表面带有羧基, 并具有较强的磁场响应性, 因而在生物医药领域有较大的应用潜力。

REFERENCES

- 1 Xie Gang(谢刚), 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
- 2 Xie Gang(谢刚), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Zhengping(罗正平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (3) 314 ~ 318
- 3 Liu Xueyong(刘学涌), Chang Kun(常昆), Wang Xiaochuan(王晓川), Ding Xiaobin(丁小斌), Peng Yuxing(彭宇行). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4) 519 ~ 522
- 4 Ramírez L P, Landfester K. Macromol Chem Phys, 2003, 204 32 ~ 31
- 5 Qiu G M, Xu Y Y, Zhu B K, Qiu G L. Biomacromolecules, 2005, 6 1041 ~ 1047
- 6 Qiu G M, Zhu B K, Xu Y Y. J Appl Polym Sci, 2005, 95 328 ~ 335
- 7 Liu Xueyong(刘学涌), Ding Xiaobin(丁小斌), Peng Yuxing(彭宇行), Long Xinping(龙新平), Chang Kun(常昆), Wang Xiaochuan(王晓川), Chen Xinzi(陈新滋), Li Pei(李蓓). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (1) 104 ~ 108
- 8 Deng Jianguo(邓建国), He Chuanlan(贺传兰), Long Xinping(龙新平), Peng Yuxing(彭宇行), Li Pei(李蓓), Chen Xinzi(陈新滋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3) 393 ~ 397
- 9 Kondo A, Fukuda H. Colloids and Surfaces A, 1999, 153 435 ~ 438
- 10 Zhou Chunhua(周春华), Liu Wei(刘威), Zhang Shuxiang(张书香), Li hui(李辉), Zhu Guohong(褚国红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4) 606 ~ 609
- 11 Antonietti M, Landfester K. Prog Polym Sci, 2002, 27 689 ~ 757
- 12 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38 4419 ~ 4430
- 13 Bechthold N, Tiarks F, Willert M, Landfester K, Antonietti M. Macromol Symp, 2000, 151 549 ~ 555
- 14 Xie Gang(谢刚), 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
- 15 Seigou K, Ahmad Y, Mitchell A W. J Colloid Interface Sci, 1995, 176 362 ~ 369

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MONODISPERSE P(St/AA) COMPOSITE MICROSPHERES WITH HIGH Fe_3O_4 CONTENT

HE Ping, CUI Longlan, QIANG Weili, XU Hong, GU Hongchen

(National Key Laboratory of Nano/Micro Fabrication Technology, Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication of Ministry of Education, Institute of Micro and Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Monodisperse carboxylated superparamagnetic polymer composite microspheres with high magnetite content were prepared by miniemulsion copolymerization, in which acrylic acid and styrene were used as polymeric monomers, and Fe_3O_4 microparticles were costabilized by undecylenic acid /oleic acid. Extensive characterizations by transmission electron microscopy (TEM), Zeta-sizer, thermogravimetric analysis (TGA), fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and physical property measurement system (PPMS) showed that the surface modification of Fe_3O_4 microparticles played an important role in controlling the magnetite content and the morphology of the composite microspheres. Under optimized experimental conditions, the superparamagnetic polymer composite microspheres with diameter of 137.9 nm, high magnetite content (77 wt%) and 0.0894 mmol carboxyl groups/g microspheres were successfully produced.

Key words Miniemulsion polymerization, Superparamagnetic, Composite microspheres, Carboxyl group, Surface modification