

控制自由基聚合制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性复合微球*

郭飞鸽 张秋禹** 罗绍兵 张和鹏

(西北工业大学理学院化学系 西安 710072)

摘 要 用原硅酸乙酯对 Fe_3O_4 纳米粒子进行表面改性得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体. 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体存在下, 以 1,1-二苯基乙烯(DPE)为自由基聚合控制剂, 利用乳液聚合法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 核-壳磁性复合微球. 用红外光谱 (FTIR)、振动样品磁强计 (VSM)、透射电镜 (TEM)、X 光电子能谱 (XPS)、热重分析 (TGA)、示差扫描量热仪 (DSC) 对所制备的磁流体、磁性高分子复合微球的结构、形态、性能进行了表征. 研究发现, 原硅酸乙酯水解后能在 Fe_3O_4 表面形成硅膜保护层从而避免 Fe_3O_4 的酸蚀, 使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 复合微球的比饱和磁化强度比同样条件下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 微球提高了 28%; DPE 能有效控制自由基在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体表面均匀地引发单体聚合, 得到平均粒径为 422 nm, 无机粒子含量为 40%, 比饱和磁化强度为 34.850 emu/g, 表面羧基含量为 0.176 mmol/g 的磁性复合微球.

关键词 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子, 控制自由基聚合, 磁性复合微球, 磁响应性

磁性高分子微球兼具高分子的多功能性和磁性物质的磁响应性, 因此它在医学、分子生物学、生物化学等领域具有广泛的应用前景^[1-3]. 在生物医学方面应用时, 要求磁性微球磁响应性好, 表面洁净度高, 且带有可与生物活性物质作用的活性基(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 等), 从而实现生物分子在外加磁场作用下快速、高效的分离. 目前, 磁性复合微球的制备方法主要有无皂乳液聚合、细乳液聚合、分散聚合、悬浮聚合、反相微乳液聚合等^[4-8], 由于上述各法通常采用的是常规自由基聚合, 而常规的自由基聚合反应一般不可控, 因此得到的复合微球磁响应性通常较低, 表面形貌可控性差, 产品的纯度也不高.

近年来, “活性”可控自由基聚合被用来制备磁性复合微球. 这种方法的基本思想是通过适当的办法使自由基活性种锚接到磁性粒子表面, 然后引发单体聚合, 在聚合过程中, 增长链活性种始终处于活性/失活的动态平衡中, 以致聚合度不能瞬时骤增, 在适当的反应时间点, 采用一定的技术使增长链失活, 聚合终止, 从而实现对磁性粒子表面聚合物分子量的有效调控及表面结构的精确控制. 文献上主要报道了用原子转移自由基聚合 (ATRP) 和以氮氧自由基调控自由基聚合 (NMRP) 技术制备磁性微球^[9,10], 取得了比较好的包覆效

果, 但是由于 ATRP 法的引发体系中通常含有有毒的过渡族金属盐, 且难以从产物中除去, 不利于生物医学领域的应用. 而氮氧自由基价格较贵, 合成困难, 反应需在高温下进行, 且仅局限于苯乙烯及其衍生物的聚合.

DPE (1,1-二苯基乙烯) 法是 BASF 公司于 2001 年提出的一种可控制自由基聚合法, 此法的优点是它几乎适于所有的丙烯酸酯类、乙烯类单体的聚合, 且单体转化率高, 容易操作无污染^[11,12]. 本文把 DPE 法同无皂乳液聚合结合起来制备磁性复合微球. 第一步, 用 DPE 法使甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸聚合, 生成具有双亲效果的活性预聚物链段, 吸附于磁流体表面, 在改善磁流体表面性质的同时, 将第二步反应的活性点也控制在了磁流体表面. 第二步, 加入苯乙烯和丙烯酸, 磁流体表面的活性点引发其聚合, 生成具有高包覆率、表面洁净并带有羧基官能团的磁性复合微球. 但考虑到在聚合初期(即两亲性预聚物链段的生成阶段), Fe_3O_4 粒子长期处于酸性环境中, 可能会导致其酸蚀, 进而影响产物的磁性能, 因此, 本文首先利用原硅酸乙酯对 Fe_3O_4 纳米粒子进行了表面改性, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子, 作为后续反应的磁流体, 并对其结构、形貌以及磁性复合微球的各项性能进行了表征.

* 2008-02-01 收稿, 2008-03-17 修稿. 教育部新世纪优秀人才计划, 国家自然科学基金 (基金号 50773063) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: gyzhang@nwpu.edu.cn

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯 (St, 分析纯)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 分析纯)、丙烯酸 (AA, 分析纯), 天津市福晨化学试剂厂, 用前减压蒸馏除去阻聚剂; Fe_3O_4 磁流体 (固含量 10%), 参考文献 [13] 自制, 粒径 15 nm; 过硫酸钾 (KPS, 分析纯)、氨水 (25% ~ 28%, 分析纯), 西安三浦精细化工厂; 1,1-二苯基乙烯 (DPE, 分析纯), 美国 Acros 公司; 原硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 天津市东丽区天大化学试剂厂; 试验用水为二次蒸馏水。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体的制备

将 32 g Fe_3O_4 纳米粒子分散在 160 mL 无水乙醇中, 超声 10 min 后, 转入三口烧瓶中, 加入 0.5 mL 氨水, 在 40℃, 1000 r/min 转速搅拌下, 将 20

mL TEOS (TEOS 与 Fe_3O_4 物质质量比为 10:1) 的乙醇溶液滴入反应体系, 3 h 滴加完后再于 40℃ 熟化 4 h. 最后, 在磁场作用下用蒸馏水侧向吸附洗涤无机粒子除去乙醇以及未与 Fe_3O_4 作用的 SiO_2 , 即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体, 调节固含量为 10% 备用。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 的制备

将 0.02 g DPE, 3 g MMA, 0.5 g AA 和 20 mL 水混合后加入装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中, 搅拌、加热, 当温度升至 80℃ 时加入 0.09 g KPS, 反应 30 min 后快速滴加 2 g 经超声分散的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁流体, 聚合 4 h, 降至室温, 再次升温至 80℃, 加入 1.5 g St 反应 2 h 后, 加入 1.1 g AA 继续反应 4 h 得到棕色乳液, 经磁场分离洗涤, 得到黄棕色的磁性复合微球记作 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$, 其制备过程如图 1 所示。

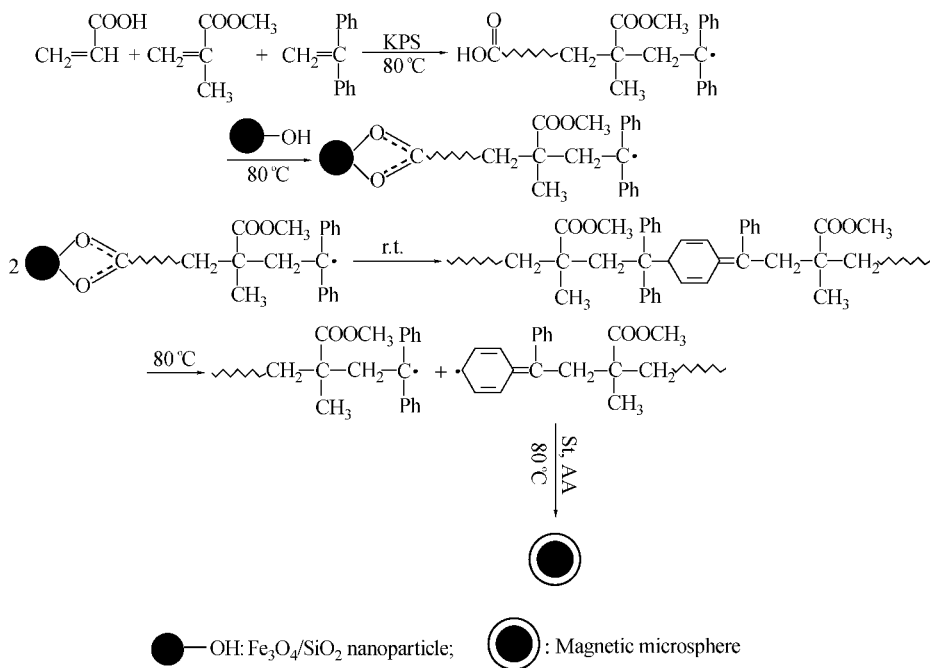


Fig. 1 The preparation of the magnetic composite microspheres

1.4 磁流体及磁性复合微球的表征

红外 (FTIR) 分析, KBr 压片法, 采用 WQF-310 型傅立叶红外光谱仪 (北京第二光学仪器厂) 测定。

表面元素分析, 在 PHI-5400 型 X 光电子能谱仪 (美国 PE 公司) 上测定。

玻璃化转变温度分析, 在 TA MDSC 2910 型差示扫描量热仪 (美国 TA 公司) 上进行测定, 氮气

保护, 升温速率为 10 K/min。

热失重 (TGA) 分析, 在 TA Q50 热失重分析仪 (美国 TA 公司) 上测定, 氮气气氛, 升温速率 20 K/min。

透射电镜 (TEM) 分析, 在 Hitachi H-600 型透射电镜 (日本日立公司) 上测定, 加速电压 75 kV。

粒径分析, 在 ZS 型激光粒度分析仪 (英国 Malvern 公司) 上测定。

磁响应性分析,在 LakeShore7307 型振动样品磁强计(LakeShore 公司)上测试.

表面羧基含量,采用电导滴定法在雷磁 DDS-307A 电导率仪上(上海精科)测定.

2 结果与讨论

2.1 微粒结构表征

2.1.1 IR 分析 图 2 和图 3 分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 的 IR 谱图.图 2 中 590 cm^{-1} 左右的吸收峰均为 Fe-O 的特征峰; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 谱图中 3400 cm^{-1} 处为硅羟基伸缩振动吸收峰, 1135 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 骨架振动吸收峰.对比 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的谱图还可发现, Fe-O 的特征吸收峰由 597 cm^{-1} 向 590 cm^{-1} 红移^[14],可能是由于纳米 Fe_3O_4 粒子表面的羟基和 SiO_2 表面的羟基作用,导致 Fe-O 的特征吸收峰向低波数移动.在图 3 中, 3500 cm^{-1} 处为丙烯酸中羧羟基的伸缩振动吸收峰, 2999.43 和 2951 cm^{-1} 处为 C-H 的伸缩振动峰; 1390 cm^{-1} 处为 CH_3 的特征吸收峰; 1750 cm^{-1} 处为 C=O 的特征吸收峰;同时在 1246 和 1157 cm^{-1} 附近的两个分裂吸收峰是甲基丙烯酸甲酯中 C(O)-O 的伸缩振动吸收峰; 1650 cm^{-1} 处为苯环中 C=C 的伸缩振动吸收峰, 670 cm^{-1} 处为苯环中 C-H 弯曲振动吸收峰; 590 cm^{-1} 处吸收则对应于 Fe-O 的特征吸收峰.

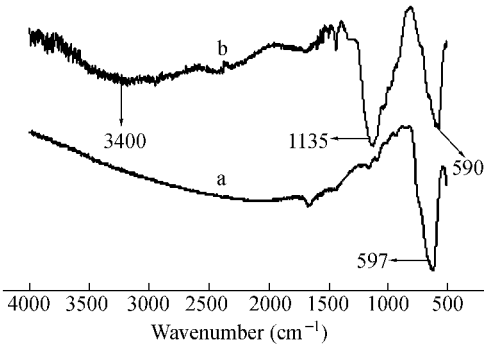


Fig. 2 The IR spectra of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (b)

2.1.2 XPS 分析 为进一步证明原硅酸乙酯在 Fe_3O_4 纳米粒子表面形成了有效包覆,本文通过 X 光电子能谱对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 粒子表面进行了研究(见图 4).从图 4 可看出,在 103 eV 处出现了明显的元素硅的吸收峰.由此可确定,碱性条件下原硅酸乙酯的水解产物在磁流体 Fe_3O_4 表面形成了 SiO_2 包覆层.

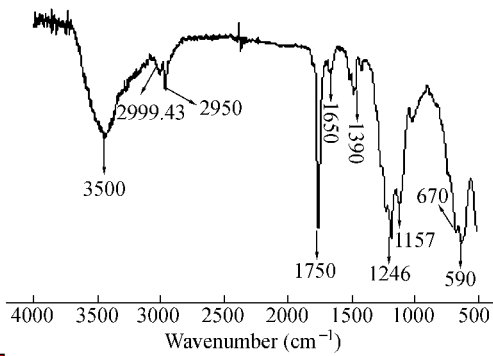


Fig. 3 The IR spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$

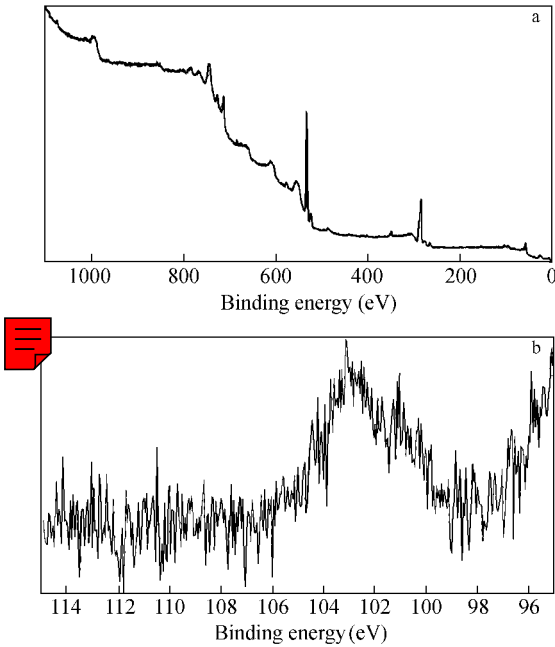


Fig. 4 The XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (a) and its magnified location (b)

2.1.3 磁性微球表面羧基含量分析 本实验所制备的磁性微球表面带有羧基,其含量可用电导滴定法^[15]测定.电导滴定法主要是将强酸性电解质和带有羧基的物质混合均匀,再加入强碱性电解质,强碱性电解质先和强酸性电解质反应之后,再和羧基反应.利用反应的两个阶段反应液电导率的不同,得到参与羧基反应的碱的量.从图 5 中可看出 AB 段即为磁性微球表面羧基所消耗 NaOH 的量,按式(1)计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 复合微球表面的羧基含量为 0.176 mmol/g .

$$N_{(-\text{COOH})} = V_{\text{AB}} \cdot c / M \tag{1}$$

N 为羧基含量, mmol/g ; V_{AB} 表示 AB 段 NaOH 的体积, mL ; c 为 NaOH 的浓度, mol/L ; M 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 复合微球的质量, g .

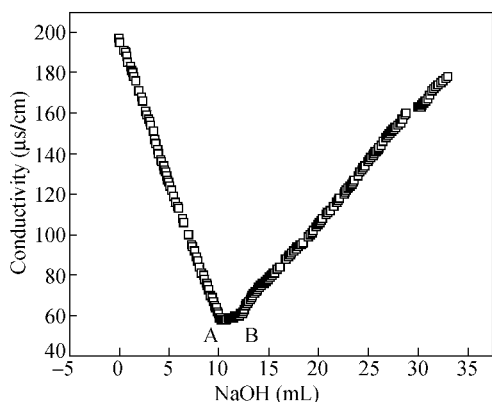


图 5 羧基在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 表面的电导滴定曲线

2.1.4 DSC 分析 图 6 为 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 包覆的磁性复合微球及纯 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 的 DSC 谱图。从图 6 可看出 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 在复合物中的玻璃化转变温度约为 104.6°C ，与纯 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 的玻璃化转变温度 95.7°C 相比，明显提高。这可能是由于聚合物的一端固定在磁性纳米微粒表面，高分子链的运动受到限制；另一方面由于无机纳米粒子的存在，往往导致聚合物的热稳定性提高，因此发生玻璃化转变就需要更高的能量。

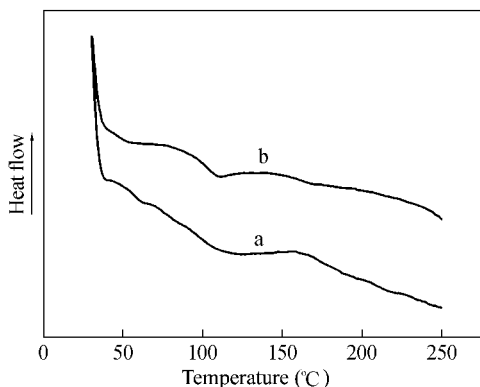


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ (a) 和 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ (b) 的 DSC 谱图

2.1.5 TGA 分析 图 7 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子(a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性复合微球(b) 的 TGA 曲线。从图 7 可看出， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性粒子在测试温度内，失重率甚微，这是因为原硅酸乙酯碱性条件下水解后生成硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，在 Fe_3O_4 粒子表面形成交联结构，由于 Si-O 键键能大， Fe_3O_4 粒子表面的 SiO_2 包覆层耐高温性好，以致在 600°C 内，粒子热失重仅为 7% (估计主要来自硅酸的结合水) 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$

$\text{St})$ 磁性复合粒子在 600°C 时失重率为 60%，即磁性复合粒子中无机粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) 含量为 40%，说明所制备的复合微球具有较高的磁含量。

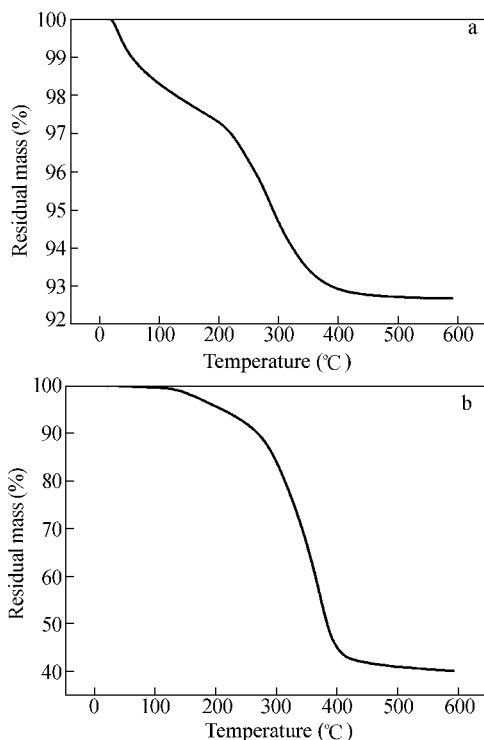


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ (b) 的 TGA 曲线

2.2 复合微球形貌及粒径分析

图 8 和图 9 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 的 TEM 照片。从图 9 可以看出复合粒子的形状呈球形，粒度仪测得微球平均粒径为 422 nm，粒径分布较窄，如图 10 所示。复合微球内层深色部分为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ，外层浅色部分为共聚物 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ ，而图 8 中粒子不存在这种结构，说明单体 St 、 MMA 、 AA 和引发剂 KPS 与包覆在 Fe_3O_4 表面的硅膜作用，使 Fe_3O_4 纳米粒子表面紧密结合一层共聚物有机层，形成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 核-壳结构。从图 9 还可发现，各粒子壳层的厚度基本相同，这进一步说明 DPE 很好地控制了自由基在各粒子表面均匀的引发单体聚合，具有一定控制聚合能力。此外，还可以观测到磁性无机粒子在磁球中分布均匀，每个磁球中磁粉的含量较多，且接近。

2.3 微粒磁性分析

磁响应性是磁性高分子微球最重要的性质之一，它直接影响其应用性能。在通过 TEM、IR 等分析确定本实验所制备的各种微粒具有预期的化学

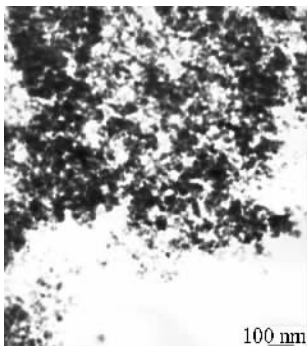


Fig. 8 The TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

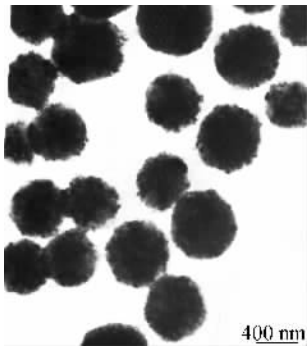


Fig. 9 The TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$

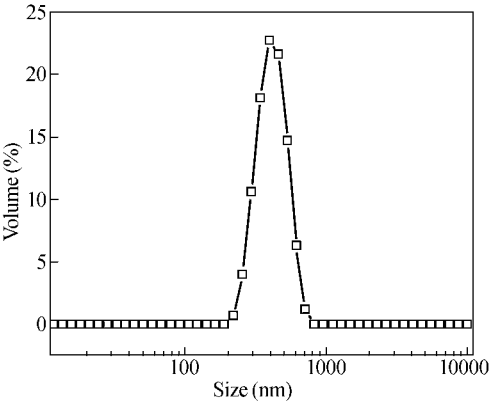


Fig. 10 Particle size distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$

结构之后,现对微粒的磁性能进行研究.图 11 为 Fe_3O_4 纳米粒子与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子的磁滞回线.

从图 11 中可以看出,所制备的 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子均呈现出超顺磁性的特征,其比饱和磁化强度分别为 60.714 emu/g 和 57.020 emu/g .在 Fe_3O_4 纳米粒子的改性过程中,TEOS 在碱性条件下水解生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$,其具有很强的反应活性,迅速吸附到溶液中悬浮的 Fe_3O_4 纳米粒子的表面,与 Fe_3O_4 纳米粒子表面的一OH 发生反

应,随着反应的进行,继续生成的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与 Fe_3O_4 粒子表面已包覆的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 反应,从而在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面形成有效包覆,由于表面形成无磁性的包覆层,从而导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 改性纳米粒子的比饱和磁化强度较 Fe_3O_4 纳米磁粉颗粒略有下降.

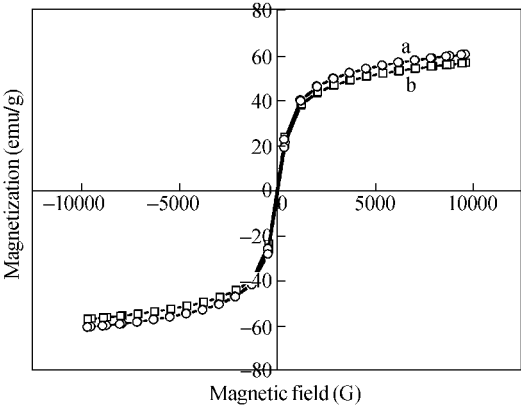


Fig. 11 The Hysteresis loop of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (b)

为考察 TEOS 改性 Fe_3O_4 后,对磁性复合微球磁响应性的影响,本文按 1.4 节所述工艺,合成了另一种磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$,并对其磁响应性与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 进行了对比研究,结果见图 12.

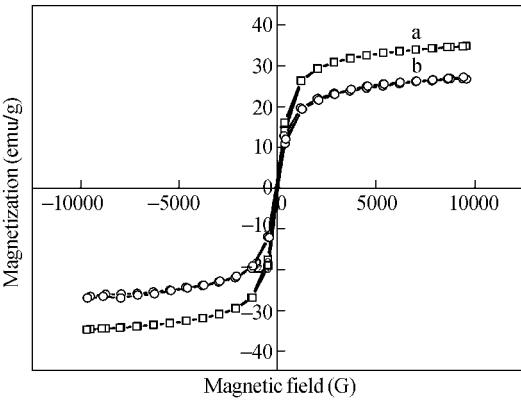


Fig. 12 The Hysteresis loop of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ (b)

由图 12 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性微球的比饱和磁化强度为 27.280 emu/g ,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性复合微球的比饱和磁化强度为 34.850 emu/g .虽然用原硅酸乙酯对磁流体 Fe_3O_4 表面改性后会使其比饱和磁化强度略有降低,但 Fe_3O_4 粒子表面的 SiO_2 包覆层却能有效的避免 Fe_3O_4 与体系中的一COOH 反应即酸蚀,从

而使得到的复合微粒比饱和磁化强度显著提高。

3 结论

利用 TEOS 对 Fe_3O_4 纳米粒子进行了改性,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子,其比饱和磁化强度比 Fe_3O_4 纳米粒子有所降低;以 DPE 作为自由基聚

合的控制剂,AA、MMA、St 为单体通过乳液聚合得到了以 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子为核,以 $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 为壳,表面带有羧基,粒径处在纳米级的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性复合微球,其比饱和磁化强度较以同样方法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ 磁性复合微球有显著提高。

REFERENCES

- Horák D, Rittich B, Španová A. J Magn Magn Mater, 2007, 311 (1) 249 ~ 254
- Liu Z L, Yang X B, Yao K L, Du G H, Liu Z S. J Magn Magn Mater, 2006, 302 (2) 529 ~ 535
- Chung T H, Pang H C, Lee W C. J Magn Magn Mater, 2007, 311 (1) 36 ~ 40
- Zhou Chunhua (周春华), Liu Wei (刘威), Zhang Shuxiang (张书香), Li Hui (李辉), Chu Guohong (褚国红). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (4) 606 ~ 610
- Xie Gang (谢钢), Zhang Qiuyu (张秋禹), Luo Zhengping (罗正平). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3) 314 ~ 318
- 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 ~ 523
- Deng Yonghui (邓勇辉), Wang Lei (王雷), Yang Wuli (杨武利), Fu Shoukuan (府寿宽). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2003, (5) 920 ~ 923
- Xue Ping (薛屏), Liu Haifeng (刘海峰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (1) 64 ~ 69
- Chen Zhijun (陈志军), Peng Kai (彭凯), Fang Shaoming (方少明), Qian Junfeng (田俊峰), Li Dingding (李丁丁), Jia Lujun (贾陆军), Mao Xiaofeng (冒小峰). Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2007, 23 (3) 349 ~ 354
- Bao H L, Chen Z M, Kang L, Wu P H, Liu J Z. Mater Lett, 2006, (60) 2167 ~ 2170
- Viala S, Tauer K, Antonietti M, Lacik I, Kruger R P, Bremser W. Polymer, 2002, 43 7231 ~ 7241
- Wolfgang B, Benedikt R. Prog Org Coat, 2002, (45) 95 ~ 99
- Li Xuehui (李学慧), Wu Ye (吴业), Liu Zongming (刘宗明). Chem World (化学世界), 1998, (1) 15 ~ 17
- Chen Lingyun (陈令允), Li Fengsheng (李凤生), Jiang Wei (姜伟), Wang Yinghui (王英会), Zhou Jian (周建). Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报), 2005, (5) 556 ~ 559
- Liu Zuli (刘祖黎), Yang Xiongbo (杨雄波). J Huazhong Univ of Sci & Tech (华中科技大学学报), Nature Science Edition (自然科学版), 2006, 34 (6) 246 ~ 48

PREPARATION OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ MAGNETIC COMPOSITE MICROSPHERES BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION

GUO Feige, ZHANG Qiuyu, LUO Shaobing, ZHANG Hepeng

(Chemical Department, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A novel method for preparation of magnetic composite microspheres was developed by emulsifier-free emulsion polymerization controlled by 1,1-diphenylethylene (DPE) as free radical polymerization control agent. This paper reported the synthesis of clean composite microspheres with high magnetite content and carboxylic surface by this method. The synthetic strategy is a two-step polymerization. First, some amount of acrylic acid (AA), methyl methacrylate (MMA) and DPE reacted for a few minutes in the presence of persulfate potassium (KPS) as initiator. Subsequently, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ magnetic fluid prepared by surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles with ethyl orthosilicate was added, and the mixture was further polymerized for another time period. Then the system was cooled down to room temperature. The reaction stopped and a precursor polymer which possessed amphiphilic nature and DPE-capped chains was obtained. One end of the precursor polymer chain was linked to the surface of magnetic fluid through chemical adsorption. This not only improved the hydrophobicity of magnetic fluid surface, which stabilized

inorganic particles in oil monomers, but also immobilized the potential active species on the surface of nanoparticles. Secondly, the system was heated to a desired temperature and styrene (St) was added to the mixture. The DPE-containing precursor polymer was activated and initiated the monomer polymerization on the surface of magnetic nanoparticles. After a desired reaction time, some amount of acrylic acid was introduced to the system and polymerized for additional hours. At last $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ magnetic composite microspheres were obtained. The chemical structure of magnetic fluid and composite microspheres were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray photoelectron spectra (XPS). The carboxyl content on the surface of composite microspheres was determined by conductometric titration. The thermoanalysis of composite microspheres was conducted by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA). The morphologies of magnetic fluid and composite microspheres were observed under a transmission electron microscope (TEM). Particle size determination of composite microspheres was conducted on a laser particle analyzer. The magnetic properties of all magnetic particles obtained were evaluated by using a vibrating-sample magnetometer (VSM). The results of FTIR and XPS indicated the hydrolysate of ethyl orthosilicate formed SiO_2 layers on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. The SiO_2 layer made the saturation magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ fall by 3.7% in contrast with Fe_3O_4 , but it prevented Fe_3O_4 from reacting with $-\text{COOH}$ group, and improved the magnetic property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ by 28% compared with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ obtained at the same experimental conditions. The TEM observation suggested the composite microspheres possessed core-shell structure. The particle size measurements disclosed the average diameter of composite microspheres was 422 nm and the particle size distribution was narrow, which indicated all the monomers polymerization on the surface of magnetic nanoparticles were controlled effectively by DPE. The TGA analysis revealed the content of inorganic particle ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) was about 40% in composite microspheres. The magnetic property evaluation indicated the saturation magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ was 34.850 emu/g. The conductometric titration result demonstrated the content of carboxyl group on composite microspheres surface was 0.176 mmol/g. DSC analysis showed the glass transition temperature of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AA-MMA-St})$ increased by 8.9°C compared with the copolymer of $\text{P}(\text{AA-MMA-St})$, which confirmed there was interaction between the core of magnetic nanoparticles and the shell of copolymer.

Keywords $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticle, Controlled radical polymerization, Magnetic composite microsphere, Magnetic responsiveness