

具有核壳结构磁性复合微球的制备与表征^{*}

龚 涛 汪长春^{**}

(聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 采用两步法制备了具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 磁性复合微球. 首先, 用改进的细乳液聚合制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球, 然后, 加入总量不同的苯乙烯(St)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和二乙烯基苯(DVB), 通过种子乳液聚合, 制备了不同磁含量的核壳结构的磁性复合微球. 分别用 X-射线衍射(XRD)、高倍透射电镜(HR-TEM)、热重分析(TGA)、振动样品磁力计(VSM)等手段对磁性微球的性能进行了表征. 实验结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球的磁含量为 84 wt% . 通过改变加入壳层单体的量, 核壳复合微球的磁含量可控在 20 wt% ~ 76 wt% 之间. 该微球具有超顺磁性, 相应的饱和磁化强度为 12 ~ 50 Am^2/kg .

关键词 磁性微球, 细乳液, 核壳结构, 超顺磁性, Fe_3O_4 纳米粒子

近年来, 有机-无机杂化复合微球, 尤其是磁性复合微球越来越受到人们的关注^[1,2]. 由于磁性高分子微球同时具有无机磁性物质的磁响应性和有机高分子的表面功能性, 在外加磁场下能方便、快速、高效地从介质分离目标生物分子, 此外, 磁性复合微球的高分子表面可以有目的地进行合理的修饰, 因此, 在医学、生物化学、分子生物学及工业应用等领域显示广泛的应用前景^[3,4]. 从诊断学的角度考虑, 理想的磁性微球应具有高的磁含量以便于快速分离目标生物物质和功能化的表面以便于进一步的化学改性, 从而实现高效分离生物分子的目的^[5].

目前, 制备磁性复合微球的方法主要包括分散聚合^[6]、乳液聚合^[7]、无皂乳液聚合^[8]、细乳液聚合^[9~11]. 其中, 细乳液聚合由于其独特的液滴成核机理而倍受青睐^[12,13]. 通常, 在细乳液聚合中, 亲油的无机纳米粒子直接分散到单体液滴中, 这些分散有无机纳米粒子的单体成为聚合的主要场所. 在聚合过程中, 单体液滴与聚合物微球始终保持 1:1 的复制关系, 因此, 通过细乳液聚合, 各种无机纳米粒子能均匀地包覆在聚合物微球里^[14,15]. 最近, 贺枰等^[16]用细乳液聚合包覆了十一烯酸和油酸共同修饰的 Fe_3O_4 , 磁含量为 77 wt%, 而单独用油酸修饰的磁性纳米粒子的包覆

量仅为 34 wt% .

本文采用两步法制备了核壳结构的磁性复合微球. 第一步, 采用改进的细乳液聚合制备了高磁含量的磁性复合微球. 即将油酸改性的 Fe_3O_4 超声乳化形成磁性细乳液, 接着加入单体溶胀形成富含大量的磁性纳米粒子的单体液滴, 然后引发聚合生成磁含量为 84 wt% 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 磁性复合微球. 第二步, 将第一步制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 磁性复合微球为种子, 加入苯乙烯(St)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和二乙烯基苯(DVB), 通过种子乳液聚合制备了具有 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 核及 $\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})$ 壳 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$) 的磁性复合微球. 通过调节壳层单体的量, 可以得到 20 wt% ~ 76 wt% 磁含量的磁性复合微球. 这种表面带有环氧功能基团的磁性复合微球可以进一步表面改性, 使其成为可以化学交联生物活性分子的磁性载体而应用于生物医学领域.

1 实验部分

1.1 原理及试剂

氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水、油酸、环己烷均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司. 氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)购自 Fluka 公司. 甲基丙烯酸甲

^{*} 2008-01-14 收稿, 2008-01-29 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20674009, 20728404)、国家杰出青年基金(基金号 50525310)、教育部培育基金(基金号 707023)资助项目和上海市重点学科建设项目资助(项目号 B113); ^{**} 通讯联系人, E-mail: cewang@fudan.edu.cn

酯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、苯乙烯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,99%,Aldrich)经过减压蒸馏后存于 4℃ 冰箱备用;二乙烯基苯(DVB-55,Aldrich),通过中性氧化铝柱纯化后存于 4℃ 冰箱备用;烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86,98%),购自广州双键贸易有限公司.过硫酸钾(KPS,国药集团化学试剂有限公司)为分析纯,重结晶纯化.

1.2 磁流体的制备^[17]

取 24.3 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 12.0 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶于 200 mL 的去离子水中,转入到 500 mL 的四口烧瓶中,升温至 90℃,在快速搅拌下迅速加入 60 mL 氨水,接着加入 4.0 g 油酸,于 90℃ 反应 3 h,然后降至室温,用盐酸调节体系的 pH 值至中性,在磁场下用去离子水、乙醇、丙醇洗涤以除去多余的油酸,干燥后分散于环己烷,配制 Fe_3O_4 含量为 25 wt% 的磁流体备用^[17].

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 磁性复合微球的制备

取 1.0 g 磁流体(Fe_3O_4 含量 0.25 g),分别用乙醇和丙酮洗涤后磁分离,然后与溶有 0.17 g 的 DNS-86 的 50 mL 水溶液混合,超声乳化得到磁性细乳液.将得到的磁性细乳液转到装有搅拌器、回流冷凝管的 100 mL 四口瓶中,然后加入含 2.3 g MMA 与 0.2 g DVB 的混合单体,充分溶胀形成含 Fe_3O_4 的单体液滴.通氮除氧 30 min,升温至 70℃ 后加入 0.01 g 引发剂 KPS,反应 12 h 得到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 复合微球.

1.4 核壳式 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 复合微球的制备

以制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 复合微球为种子,分别向反应体系中加入不同量的混合单体(混合单体的质量比为 $\text{St}:\text{GMA}:\text{DVB}=9:8:8$),通氮除氧 30 min 后,补充加入 0.02 g 的 KPS,保持 70℃ 反应 12 h,最终得到不同磁含量的核壳式 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 复合微球.

1.5 磁性纳米粒子及复合微球的表征

磁性纳米粒子用日本理学 D/Max- γB 型 X-射线衍射进行 XRD 分析,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射;磁性复合微球的形态用高倍透射电子显微镜(HR-TEM JEOL JEM2011,Japan)来分析;取 5 mg 干燥的样品,用 Perkin-Elmer (TGA,Pyris-1,USA)热重分析仪分析样品中 Fe_3O_4 的含量,升温速率 20 K/min,

N_2 气氛;磁性微球的磁性能由振动样品磁强计(VSM,EG&G Princeton Applied Research vibrating sample magnetometer,model 155)来表征.

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米粒子的制备及改性

磁性纳米粒子的改性对于磁性微球的包覆起着关键的作用.首先,在磁性纳米粒子的制备中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的投料摩尔比为 3:2,过量的亚铁离子用来补偿共沉淀过程中部分氧化的氯化亚铁^[18].然后,有机配体油酸用作改性剂来制备亲油的磁性纳米粒子.之所以选用油酸改性磁性纳米粒子,这是因为在磁性微球的制备过程中,亲油的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体倾向于分散到亲油的磁性纳米粒子中形成单体溶胀的磁性细乳液滴.这些溶胀磁性纳米粒子的单体细乳液滴是粒子成核和聚合的主要场所.从样品的 XRD 测试结果(图 1)可知,合成的磁性纳米粒子分别在 30.1°(220)、35.5°(311)、43.1°(400)、53.4°(422)、57.0°(511)、62.6°(440)有 7 个相应强度的对应峰,与标准 Fe_3O_4 的 XRD 谱图相对照,这些峰的位置和强度非常吻合,这说明所合成的磁性纳米粒子是 Fe_3O_4 纳米粒子.如高倍电镜图片(图 1 中的插图)所示,所制备的磁性 Fe_3O_4 纳米呈现圆形和椭圆形,平均粒径约为 15 nm.

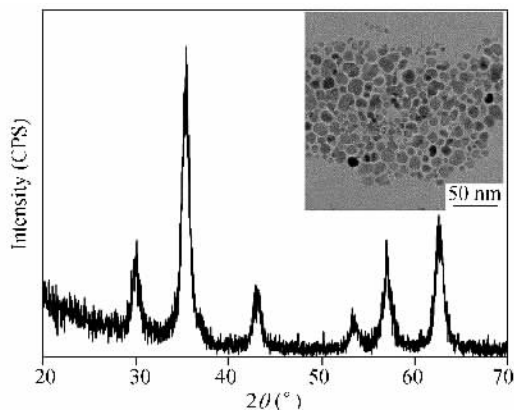


Fig. 1 XRD spectrum of iron oxide nanoparticles

Inset: high-resolution TEM image of oleic acid coated Fe_3O_4 particles.

在磁性纳米粒子的改性中,第一层油酸通过油酸分子上的羧基与磁性纳米粒子作用形成牢固的配位键而形成油性的磁性纳米粒子,多余的第二层油酸通过范德化力和氢键等相互作用而吸附在第一层油酸表面^[19].油酸改性的 Fe_3O_4 纳米粒

子的 TGA 曲线如图 2 所示, 210 ~ 400 °C 的失重峰为通过化学键与磁性纳米粒子作用的油酸的分解峰. 由于在实验过程中用丙酮和乙醇反复的洗涤除去了第二层的多余油酸, 磁性纳米粒子表面只剩下大部分的通过配位键改性的油酸层, 所以 Fe_3O_4 的 TGA 曲线呈现一个分解峰. 从失重数据可以计算出油酸改性的磁性纳米粒子中纯的 Fe_3O_4 的含量为 87%.

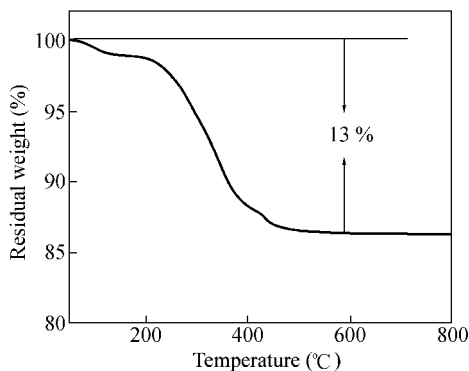


Fig. 2 TGA curves of iron oxide nanoparticles

2.2 磁性复合高分子微球的制备

液滴成核是细乳液聚合的主要成核方式, 在反应聚合前后, 单体液滴和聚合物乳胶粒子能够保持 1:1 的复制关系. 因此, 如果将无机纳米粒子 (如 Fe_3O_4) 首先分散到单体液滴中, 那么随着聚合的完成, 无机纳米粒子将被包封在复合微球中. 然而, 在通常的细乳液聚合中, 由于磁性纳米粒子在单体中的浓度有限, 所以限制了磁性复合微球磁性含量的提高. 为了制备高磁含量的磁性复合微球, 我们提出了一种改进的细乳液聚合方法来制备磁性微球. 在这种方法中, 磁性纳米粒子不用分散在单体中, 而是单独的在超声条件下细乳化形成包含大量磁性纳米粒子的磁核, 这些磁核通过乳化剂而稳定分散于水相; 然后再将单体加入到水相, 亲油的单体将逐渐扩散进入到磁核, 形成包含磁性纳米粒子的单体细乳液滴, 聚合后就得到高磁含量的磁性复合微球. 这个过程避免了通常细乳液聚合中因为磁性纳米粒子在单体中低的浓度而降低磁性微球的磁含量.

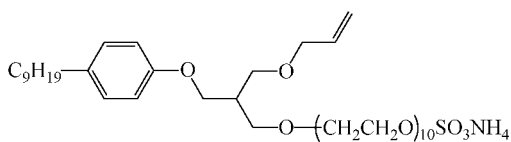


Fig. 3 Structure of polymerizable surfactant (DNS-86)

在磁性微球的制备过程中, 由于苯乙烯单体与油酸相容性较差, 在制备过程中容易发生相分离, 而用相容性较好的单体, 甲基丙烯酸甲酯制备磁性微球时, 可以得到高磁含量的磁性复合微球^[20]. 用可聚合乳化剂 DNS-86 (图 3) 代替传统的阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠 (SDS), 不仅可以稳定磁性复合微球, 而且在聚合过程中, 由于乳化剂 DNS-86 具有反应性的双键, 又能参与聚合反应, 有利于单体聚合到磁性复合微球上. 图 4 (a) 与 4 (b) 是磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球 (表 1 中种子微球 S0) 不同倍数的高倍电镜图片, 从图 4 (a) 中可以看出, 微球呈现规整的球形, 大小相对均一, 平均粒径约为 150 nm. 图 4 (b) 显示大量的磁性纳米粒子均匀的分散在整个磁性微球内部, 极少的聚合物可见, 说明磁性微球具有很高的磁含量.

考虑到磁性复合微球的应用, 其表面通常需要构筑特殊的功能性基团, 以便进行进一步的改性或修饰而应用于生物分离等领域. 我们在以上复合 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球的制备基础上, 用种子乳液聚合, 精心构造表面带有环氧基团的核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 复合微球. 这些复合微球可以进一步开环而得到能够化学交联生物分子的载体. 表 1 为在不同量壳层单体的条件下制备的磁性复合微球的配方, 在相同量的磁性种子 (S0) 下, 分别改变反应中壳层单体的量, 可以得到具有不同壳层厚度的磁性复合微球. 功能单体甲基丙烯酸甘油酯 (GMA) 和交联剂二乙烯基苯 (DVB) 在混合单体中的含量均为 32 wt%. 图 4 (c) 与 4 (d) 为核壳式复合微球 S4 (见表 1) 的不同的倍数的高倍电镜图片, 从图 4 (c) 与 4 (d) 中可以看出, 所制备的磁性复合微球呈现明显的核壳结构, 核层为高磁含量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$, 壳层为富含环氧基团的聚合物层. 这些核壳式复合微球的大小相对均一, 平均粒径为 350 nm.

2.3 热失重分析

磁性复合微球的热失重曲线如图 5 所示. 曲线 1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 种子微球 (表 1 中 S0) 的失重曲线, 由此结果可以计算得到磁性种子微球的磁含量为 84 wt%. 比较磁性纳米粒子 Fe_3O_4 和单体的投料比为 0.25:2.5, 即磁性微球的理论磁含量为 10 wt%, 我们可以发现, 所制备的磁性

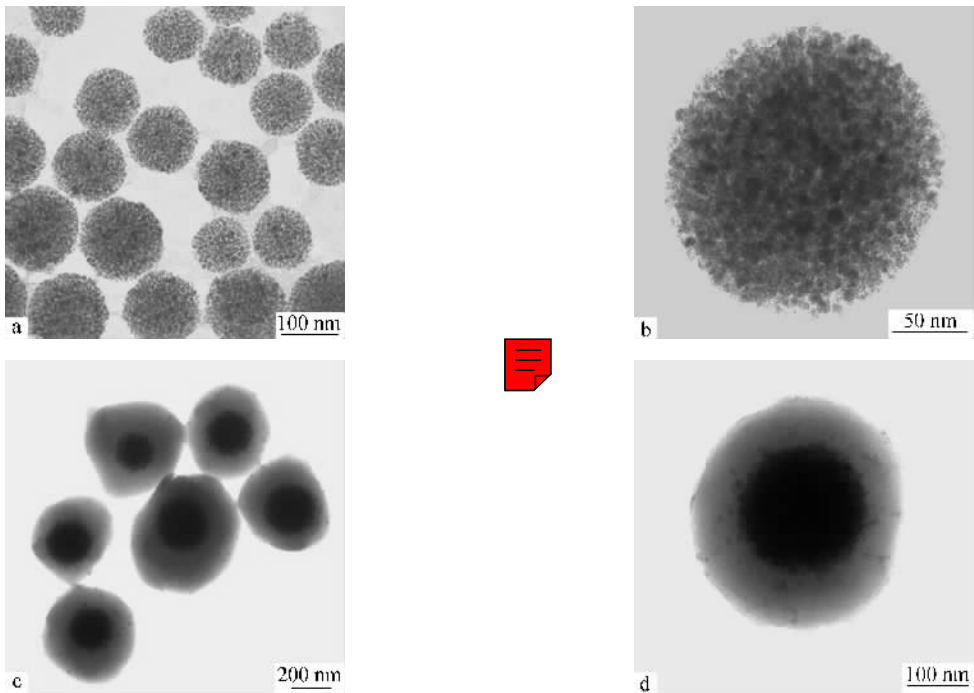


Fig. 4 HR-TEM images of magnetic nanocomposite microspheres
a), b) Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ latex ; c), d) Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{Su}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ core-shell latexes

Table 1 Recipes and properties of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{Su}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ core-shell microspheres

Sample	Monomer ^a (g)	St (g)	GMA (g)	DVB (g)	Fe_3O_4^b (wt%)	Magnetization (Am^2/kg)
S0	0	0	0	0	84	57
S1	0.5	0.18	0.16	0.16	76	50
S2	1.5	0.54	0.48	0.48	66	43
S3	2.0	0.72	0.64	0.64	47	29
S4	2.5	0.90	0.80	0.80	28	19
S5	5.0	1.80	1.60	1.60	20	12

^a Total amount of monomer in shell ; ^b From TGA ; Magnetization of pure Fe_3O_4 is $72 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球的实际磁含量远远高于理论磁含量(反应的投料比). 改变体系乳化剂的量和磁性纳米粒子与单体的配比都不能降低所制备的磁性微球的磁含量. 这可能是由于以下两个原因的影响. 第一,在超声乳化时,部分乳化剂没有包覆磁性纳米粒子,形成了空的胶束,当单体加入到体系后,存在磁性单体液滴和非磁性单体液滴,所以聚合后有大量的非磁性的空白聚合物微球. 第二,由于单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)在水中的溶解度相对苯乙烯(St)大,所以当甲基丙烯酸甲酯加入到体系中时,除了扩散进入到胶束内,还可能溶解在水相中均相成核而生成非磁性的空白聚合物微球. 这两个因素都导致磁性复合微球

上的聚合物减少,磁含量增加.

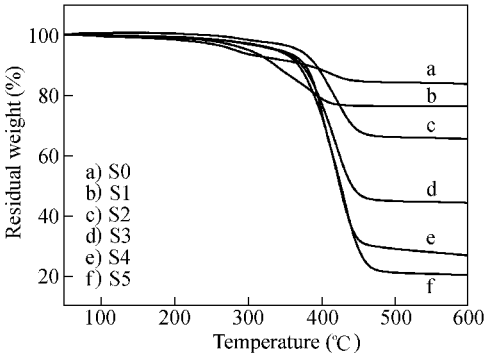


Fig. 5 TGA curve of core-shell magnetic particles with different shell thickness

为了能对复合微球的磁含量进行较好的控制,用制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球为种子,加入不同的壳层单体来构造不同磁含量的核壳式复合微球. 如图 5 所示,随着壳层单体的增加,所制备的核壳式磁性复合微球的磁含量逐渐降低. 所制备的核壳结构的磁性复合微球的磁含量可以在 $20 \text{ wt}\% \sim 76 \text{ wt}\%$ 之间调控(见表 1).

2.4 磁性能表征

磁响应性是磁性复合微球应用于生物分离领域的一个重要特性. 图 6 为磁性复合微球在室温下的磁滞回线,从图中可以看出所制备的 Fe_3O_4 纳米粒子和磁性微球的矫顽力均为零,这表明所

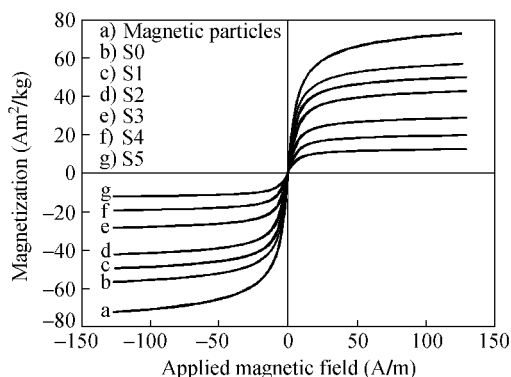


图 6 磁化率随外加磁场的变化 (300 K)

制备的磁性微球都呈现超顺磁性。此外,随着壳层单体的增加,所制备的核壳式磁性复合微球的饱和磁化强度逐渐降低。其中,纯的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度为 72 emu/g,磁性复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 的饱和磁化强度为 57 emu/g (见表 1 中样品 S0),核壳式磁性复合微球的饱和磁化强度介于 50 ~ 12 emu/g 之间(表 1)。比较所制备的复合磁性微球与 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度,计算得到的磁性复合微球的磁含量分别为 69 wt%、60 wt%、40 wt%、26 wt%、17 wt%。所得

到的磁含量分别比对应的热失重的结果低,这可能是由于在制备过程中部分磁性纳米粒子被氧化所致^[18]。

3 结论

本文采用两步法制备了核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 磁性复合微球。第一步,用改进的细乳液聚合制备了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 微球。所制备的超顺磁性的微球富含大量的磁性纳米粒子,磁含量为 84 wt%。第二步,将第一步制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ 磁性复合微球为种子,加入壳层单体苯乙烯(St)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、二乙烯基苯(DVB),通过种子乳液聚合制备得到具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ 磁性复合微球。所制备的核壳式复合微球的磁含量介于 20 wt% ~ 76 wt% 之间,具有超顺磁性,相应的饱和磁化强度为 12 ~ 50 emu/g。这种表面带有环氧功能基团的磁性复合微球可以表面修饰成为可以化学交联生物活性分子的磁性载体而应用于生物医学领域。

REFERENCES

- Xie Gang(谢钢),Zhang Hepeng(张和鹏),Zhang Qiuyu(张秋禹),Li Tielu(李铁虎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(5) 626 ~ 630
- 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
- Elaissari A. Macromol Symp,2005,229 47 ~ 55
- Arshady R. Biomaterials,1993,14 5 ~ 15
- Kuhara M,Takeyama H,Tanaka T,Matsunaga T. Anal Chem,2004,76 6207 ~ 6213
- Horak D,Benedyk N. J Polym Sci Part A Polym Chem,2004,42 5827 ~ 5837
- Xu X L,Friedman G,Humfeld K D,Majetich S A,Asher S A. Adv Mater,2001,13 1681 ~ 1684
- Wang P C,Chiu W Y,Lee C F,Young T H. J Polym Sci Part A Polym Chem,2004,42 5695 ~ 5705
- Liu X Q,Guan Y P,Ma Z Y,Liu H Z. Langmuir,2004,20 10278 ~ 10282
- Xu Z Z,Wang C C,Yang W L,Deng Y H,Fu S K. J Magn Magn Mater,2004,277 136 ~ 143
- Lu S H,Forcada J. J Polym Sci Part A Polym Chem,2006,44 4187 ~ 4203
- Antonietti M,Landfester K. Prog Polym Sci,2002,27 689 ~ 757
- Kim N,Sudol E D,Dimonie V L,El-Aasser M S. Macromolecules,2004,37 2427 ~ 2433
- Tiarks F,Landfester K,Antonietti M. Macromol Chem Phys,2001,202 51 ~ 60
- Joumaa N,Lansalot M,Theretz A,Elaissari A. Langmuir,2006,22 1810 ~ 1816
- He Ping(贺桦),Cui Longlan(崔陇兰),Qiang Weili(强伟丽),Xu Hong(徐宏),Gu Hongchen(古宏晨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8) 731 ~ 736
- Zheng W M,Gao F,Gu H C. J Magn Magn Mater,2005,288 403 ~ 410
- Ramirez L P,Landfester K. Macromol Chem Phys,2003,204 22 ~ 31
- Sahoo Y,Pizem H,Fried T,Golodnitsky D,Burstein L,Sukenik C N,Markovich G. Langmuir,2001,17 7907 ~ 7911

20 Xia A, Hu J H, Wang C C, Jiang D L. Small, 2007, 3: 1811 ~ 1817

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC COMPOSITE MICROSPHERES WITH CORE-SHELL STRUCTURE

GONG Tao, WANG Changchun

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers (Ministry of Education) and Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})_{(\text{core})}-\text{P}(\text{St}/\text{GMA}/\text{DVB})_{(\text{shell})}$ composite microspheres with core-shell structure were prepared by a two-step method. (1) Preparation of the magnetic cores: First, the magnetic miniemulsion composed of organic ferrofluid droplets dispersed in water was obtained by rapid addition of an oil-based magnetite ferrofluid, with a solid content 60 wt%, into the aqueous solution using DNS-86 (polymerizable surfactant) as surfactant in the condition of ultrasonic emulsification. Then, the copolymerization monomers of methyl methacrylate (MMA) and divinyl benzene (DVB) were injected directly into the magnetic miniemulsion. Because of their hydrophobic character, once the monomers were added into the emulsion, the methyl methacrylate (MMA) and divinyl benzene (DVB) would have a high tendency to diffuse inside the organic phase of the ferrofluid droplets to form monomer swelling magnetic miniemulsion, which were supposed to be the main locus for copolymerization. In succession, the temperature was rapidly increased to 70°C and starting the miniemulsion copolymerization to form uniform magnetic latexes. (2) Preparation of the core/shell hybrid polymeric microspheres: Through varying the feeding amount of styrene (St), glycidyl methacrylate (GMA) and DVB, the core-shell structured microspheres were rationally fabricated by the seed emulsion copolymerization using the above magnetic latex as the core emulsion. This preparation process is convenient and effective. Extensive characterization by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM) showed that the magnetite content of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MMA}/\text{DVB})$ composite microspheres was 84 wt%. The magnetite content of the magnetic composite microspheres with core-shell structure is varied from 20 wt% to 76 wt% by feeding different amounts of monomers. The average diameter of the magnetic seeded microspheres and the core-shell composite microspheres is 150 nm and 350 nm, respectively. The functional epoxy groups on the surface of the core-shell composite microspheres can be further modified to load biomolecules.

Keywords Magnetic microspheres, Miniemulsion polymerization, Core-shell structure, Superparamagnetic, Fe_3O_4 nanoparticles