

磁性多孔 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 聚合物微球的制备及其表征*

孔丝纺 文秀芳 皮丕辉 程 江** 杨卓如

(华南理工大学化工与能源学院 广州 510640)

摘 要 以油酸包裹的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为磁性来源,选用苯乙烯(St)、二乙烯苯(DVB)和甲基丙烯酸(MAA)为共聚单体,通过改进的悬浮聚合法,制备了表面含有羧基的多孔磁性高分子微球.利用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、光学显微镜以及热重分析仪(TG)等对聚合物进行了性能表征. FTIR 和光学显微镜结果分析表明,苯乙烯、二乙烯苯和甲基丙烯酸在磁性粒子的表面发生了聚合反应,生成了聚合物包埋磁粉的磁性聚合物复合微球,且微球表面含有羧基. SEM 和光学显微镜分析测试结果显示合成的磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 复合粒子呈球形,微球具有多孔结构,且微球之间不发生团聚,微球粒子粒径分布均匀,大多数粒子粒径分布在 $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 之间. TG 测试的结果表明,磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被包覆在聚合物微球之中,且磁性粒子在微球中的包覆率达到 12.12%.

关键词 羧基, 多孔, 悬浮聚合, 磁性聚合物微球

磁性多孔聚合物微球是磁性聚合物微球的一个重要分支,它是指通过一定的方法制备的一种具有多孔结构的磁性聚合物复合微球,是一种新型的功能材料,其性质依赖于无机磁性物质、高分子化合物的性质及其复合机理,特别是不同的磁性物质展示出的磁性质多种多样^[1]. 磁性多孔聚合物微球一方面可以通过单体聚合或表面改性等方面赋予其表面多种功能基团,使其具有亲水性、生物亲和性或其它表面性能;其次它具有较强的磁性或者磁响应性,因此便于磁分离和磁导向;另外它还具有多孔的表面结构,因此微球具有较大的内外表面积,而且多孔结构还可以赋予微球特殊的应用性能,因此在亲和色谱^[2,3]、酶的固定化^[4,5] 和环境工程^[6~8] 等领域有着广阔的应用前景.

目前制备磁性微球的方法很多,主要有悬浮聚合法^[9]、分散聚合法^[10,11]、乳液聚合法^[12] 及化学转化法^[13] 等,但是制备多孔磁性微球的方法还比较少. 另外目前关于磁性微球的制备多是先采用共沉淀法或者氧化沉淀法制备纳米磁流体,然后再进行磁性微球的制备,此方法不仅繁琐,而且制备的磁流体的性能受反应物配比、反应温度和时间以及碱浓度等多种因素的影响,磁响应性不是很好,磁性也不是很高,而关于用微米级磁粉进行磁性微球制备的研究还少有报道.

针对上述问题,本实验采用现有的微米级磁

粉进行磁性多孔微球的制备,首先用油酸对磁粉表面进行处理,然后用超声改进的悬浮聚合法进行磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 多孔复合微球的制备,制备出了表面含有羧基的磁性多孔聚合物微球,而且微球具有顺磁性,磁粉包覆率达到 12.12%,微球粒径分布较均匀,大部分分布在 $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 之间.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(AR,上海凌峰化学试剂有限公司);二乙烯苯(57.2%,AR,上海盛众精细化工有限公司);甲基丙烯酸(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心),单体均经减压蒸馏除掉阻聚剂;偶氮二异丁腈(AIBN,AR,天津福晨化学试剂厂);磁粉(微米级,普通铁氧体,广州磁性材料厂);油酸(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);甲苯(AR,广州化学试剂厂);正庚烷(AR,上海凌峰化学试剂有限公司);氯化钠(NaCl,广州化学试剂厂);羟乙基纤维素(HEC,汕头市光华化学厂);二次蒸馏水.

1.2 磁性粒子的表面处理

以 1:1 的比例配制 200 mL 乙醇/水溶液为分散介质,称取 10~20 g 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粒子,加入到分散介质中,在 25°C 、1.0 kHz 下超声处理 0.5 h,以去除微粒的表面杂质. 待超声分散的 $\gamma\text{-}$

Fe₂O₃ 微粒沉积后,移出上层清液,并多次洗涤,除去磁粉表面的乙醇,然后加入 120 mL 蒸馏水,并调节 pH 值为 5.5 左右,再加入与 γ -Fe₂O₃ 质量比为 2:3 的油酸,在 85℃ 恒温条件下,强烈搅拌 1 h,冷却后固液分离,用蒸馏水洗涤数次后,置于 50℃ 条件下烘干备用。

1.3 磁性多孔聚合物微球的制备

将体积比为 St/DVB/MAA = 9/3/3 (mL)、适量的处理过的磁性粒子、0.2 g AIBN 和 15 mL 的混合致孔剂甲苯/正庚烷(体积比为 2/1),密封于 250 mL 锥形瓶超声 15 min,使磁粉表面吸附足够多的引发剂和单体。在装有温度计、恒速搅拌器、回流冷凝管和 N₂ 保护的 250 mL 四口烧瓶中加入 0.48 g HEC、0.50 g NaCl 和 90 mL 蒸馏水,在加热搅拌的情况下制成均匀水相后,将油相转入水相中后超声 15 min,于 70℃ 在氮气保护下恒温反应 24 h。反应停止后将产物抽滤,并用热水、无水乙醇、丙酮等进行多次洗涤,以除去未完全反应的单体和稳定剂,后将所得微球置于 1 mol/L 的稀盐酸溶液中浸泡 48 h,以除去微球表面吸附的磁粉,然后用二氯甲烷作为抽提溶剂在索氏抽提器中抽提 24 h,以除去混合致孔剂,最后用甲醇和水洗涤,除去甲苯和其他杂质,真空干燥,即可制得多孔磁性聚合物微球。

1.4 结构表征和性能测试

磁性聚合物微球的结构采用红外光谱仪(用 pH = 1 的稀盐酸水溶液反复洗涤微球,重蒸水透析一周。用日本岛津-450 型红外光谱仪,溴化钾压片)进行表征。油酸改性后的磁粉用无水乙醇抽提 24 h,真空干燥后,用红外光谱仪检验油酸改性前后磁性粒子表面的官能团变化。微球的表面形貌和粒径分布采用 XL30 型 ESEM 扫描电子显微镜进行观测。磁性微球的内部磁粉分布情况采用光学显微镜进行观察。STA449C(Netzsch)热重分析仪对样品进行磁粉包覆量的测定。

磁性高分子微球的磁性能测定是在外磁场作用下,观察微粒的移动来确定是否有磁性;用 γ -Fe₂O₃ 的包裹量来表示磁性的大小。

2 结果与讨论

2.1 磁性复合微球的红外谱图分析

图 1 是 γ -Fe₂O₃ 粒子经油酸处理前后的 SEM 图。从图中可以看出磁粉经过油酸处理前,磁性粒

子粒径分布在 0.5 ~ 5 μ m 之间,且粒子大小不均,同时磁性粒子间发生了严重的团聚现象,大部分磁性粒子结成一团。而经过油酸处理后,磁性粒子粒径相对变小,且磁性粒子的分散性得到了很大的提高,团聚现象明显降低,且经过热失重分析发现,磁粉表面吸附油酸的量为 1.31% (占磁粉质量比)。

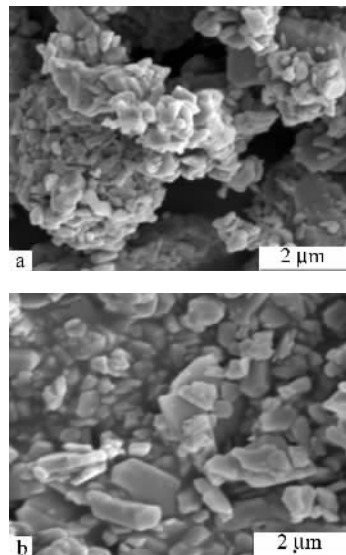


图 1 SEM photographs of (a) pure γ -Fe₂O₃ particles, (b) γ -Fe₂O₃ particles coated with oleic acid

图 2 中(a)、(b)和(c)分别为除去杂质的 γ -Fe₂O₃ 粒子、经过油酸表面处理的 γ -Fe₂O₃ 粒子和 γ -Fe₂O₃/P(St-DVB-MAA)磁性复合微球的红外光谱图。从图 1(a)中可看出,改性前,603、552、447 cm^{-1} 处的吸收峰是典型的 γ -Fe₂O₃ 的特征吸收峰^[14],3421 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处的吸收峰分别对

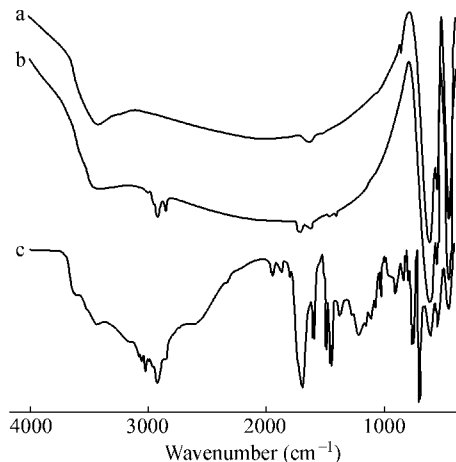


Fig. 2 FTIR spectra of (a) purified γ -Fe₂O₃ particles, (b) γ -Fe₂O₃ particles coated with oleic acid and (c) γ -Fe₂O₃/P(St-DVB-MAA) composites

应于磁粉表面羟基的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰. 而比较图 2(a) 和 2(b), 发现经过油酸处理后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子在 1710 、 1620 、 2924 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 分别对应于油酸分子中的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 CH_2 (ν_{as} 振动和 ν_{s}) 的吸收峰, 也就是说改性后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒出现的新吸收峰是油酸对应的官能团特征吸收形成, 由于改性后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒经过蒸馏水多次洗涤后并用无水乙醇抽提了 24 h, 因此可认为油酸在磁粉表面不是简单的物理吸附, 而是发生了化学作用. 再分析图 2(b) 可以发现, 本应出现在 3421 cm^{-1} 以上的磁性粒子羟基峰明显减弱, 且油酸中羧酸对应羟基峰 ($3200 \sim 2500\text{ cm}^{-1}$) 消失, 而在 1411 cm^{-1} 处出现了微弱的吸收峰, 对应于羧酸盐离子 ($-\text{COO}^-$) 对称伸缩振动吸收峰, 可以认为羧基峰和羟基峰的消失是由于吸附于磁粉表面的羟基与油酸的羧基发生了酯化反应^[15], 形成了共价键作用.

比较图 2(b) 和 (c) 发现, 在 (c) 中共聚反应后在 1620 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰消失, 在 2925 、 2853 cm^{-1} 处的 CH_2 (ν_{as} 振动和 ν_{s}) 的伸缩峰仍然存在, 而 1698 cm^{-1} 处附近出现了羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 位于 758 、 699 cm^{-1} 的峰为单取代苯环的吸收峰, 906 、 838 cm^{-1} 的峰为双取代苯环的吸收峰, 而 1452 、 1493 、 1602 cm^{-1} 的特征吸收则对应于苯环的伸缩振动吸收峰, 1382 cm^{-1} 处有异丙基的特征吸收峰出现, 3436 cm^{-1} 处有一个较强的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 以上结果说明单体 St、DVB、MAA 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面的油酸发生了共聚反应, 由于所得产物是在 1 mol/L 的稀盐酸中浸泡 48 h 后洗涤烘干的, 因此表面是不含有磁性粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的, 即共聚物有机层包覆在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的表面形成了磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 微球, 并且微球表面还含有羧基.

2.2 磁性微球的表面形貌和粒径分布

磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 复合微球的表面形貌、多孔结构和粒径分布情况采用扫描电镜 (SEM) 进行表征, 结果如图 3. 由图 3(a) 可知, 所制得的磁性聚合物微球分散性好、具有很好的球形度, 微球之间没有粘连, 且表面粗糙多孔, 而且粒子粒径较大, 分布比较均匀, 大部分粒子分布在 $0.4 \sim 0.9\text{ mm}$ 范围之内. 由图 3(b) 可以看到, 磁性复合微球表面呈蜂窝状, 表面分布着许多孔穴, 且

孔径大小不一.

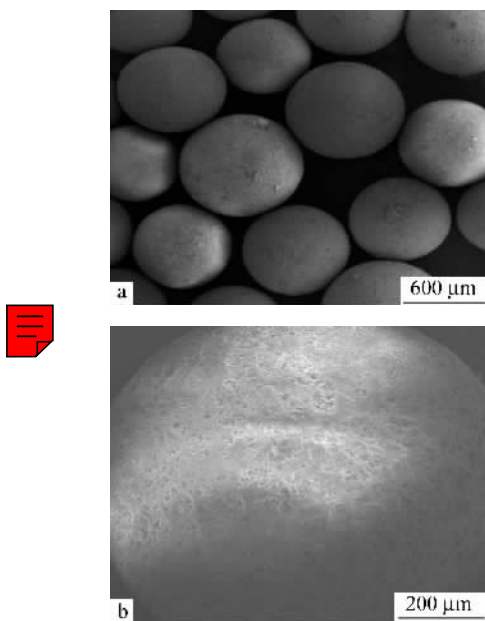


Fig. 3 SEM photographs of porous magnetic polymer

由于所制备的磁性多孔微球粒径较大, 在 0.1 mm 以上, 因此直接用标准筛网筛分经真空干燥的磁性微球, 然后对不同粒度样品称重, 即可得到磁性多孔微球的粒径分布图. 图 4 柱状分布图即表明磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 复合粒子的粒径分布规律. 从实验结果可以看出, 合成的磁性多孔 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 聚合物微球的粒径分布较窄, 主要集中在 $0.40 \sim 0.90\text{ mm}$, 占总量的 84.72% .

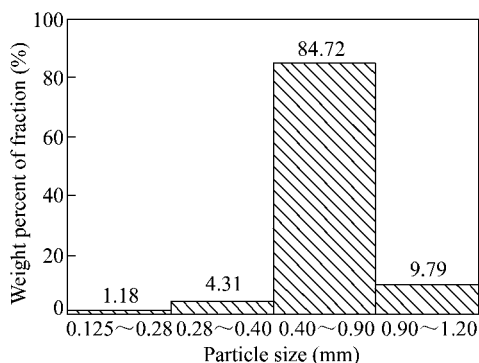


Fig. 4 Particle size distribution of magnetic porous polymer

2.3 复合微球内磁粉分布情况

图 5 表示是磁性多孔 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ 复合微球内部磁粉分布的光学显微镜照片. 从图中可以看出, 粒子的形状呈现规则球形, 且表面粗糙, 呈蜂窝状. 在图 5 中清楚显示, 复合微球内部深色为无机磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 随机地分布在微

球中,且在每个球体内的含量不一致. 仔细分析图 5 中的微球可见,当磁性无机粒子在微球中分布比较均匀时,复合微球球形度较好,且微球表面较为光滑.而在有大量磁性粒子聚集区或磁粉包覆较多的磁性微球中,微球的形状不是很规则,微球表面较为粗糙,而且微球表面还有一些凸出部分,这与磁性颗粒的团聚作用有关^[16].虽然经过油酸处理后的磁性颗粒表面疏水性能得到了一定的改善,而且超声分散也提高了磁性颗粒在油相中的分散效果,但由于实验中所用的磁性颗粒 γ -Fe₂O₃ 是微米级的,具有磁性,粒子与粒子之间的相互作用使 γ -Fe₂O₃ 微粒极易聚集在一起^[17],使得其在油相中仍然是以微小团聚体的形式存在,而这种磁性粒子的团聚体在搅拌的作用下,不能很好地分散悬浮于反应介质中,而会在分散剂的作用下在油相中形成小小的包有磁粉团聚体的液泡^[18],在搅拌的作用下移至微球的表面并爆裂出来,因而导致了最终复合微球缺陷的产生.微球表面的凹凸处说明了一些 γ -Fe₂O₃ 聚集体在微球形成时从微球表面爆裂出去,从而形成了凹凸面.

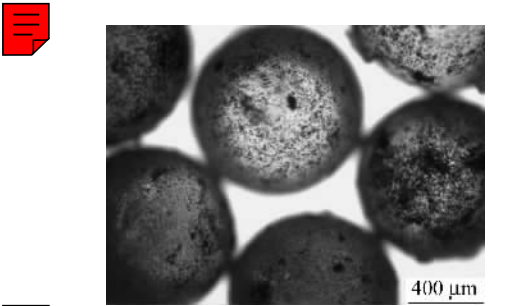


Fig. 5 Optical micrograph of porous magnetic polymer

2.4 磁性复合微球的磁性能分析

微球由于内部包含有磁性材料而对外显现较大的磁性,便于分离.这是磁性微球得到关注的一个重要原因.实验发现,将制备出的磁性多孔复合微球烘干后置于永磁铁的一侧时,当磁铁接近微球时,微球向磁铁方向移动,说明微球具有较强的磁响应性.本实验用 γ -Fe₂O₃ 的包裹量表示磁性的大小.图 6 为磁性多孔高分子微球的热失重曲线,磁性复合微球约在 340℃ 左右即有有机物发生分解,在约 500℃ 后,质量保持恒定,此时体系中有机物完全分解,而 γ -Fe₂O₃ 磁性物质则残余下来,因此可方便地确定 γ -Fe₂O₃ 磁性物质的含量,由图 6 得出残余物质即磁性高分子微球中 γ -Fe₂O₃ 的质量分数为 12.12%.

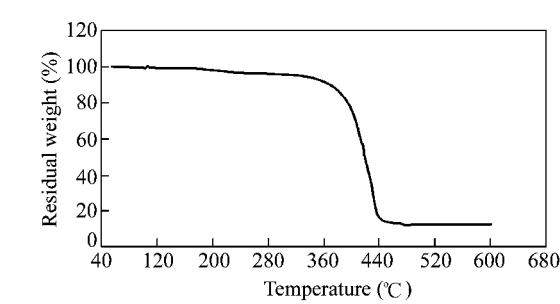


Fig. 6 TG curve of magnetic polymer microsphere

2.5 磁性粒子的加入对微球成球机制的影响

实验中考察了投入到聚合反应体系中 γ -Fe₂O₃ 总量的改变对磁性高分子微球磁性能及成球机制的影响(见表 1).

Table 1 The effect of the amount of magnetic powders on the magnetic performance and sphere formation of magnetic polymer microsphere

St/DVB/MAA/(mL)	γ -Fe ₂ O ₃ (g)	Packed amount(g)	γ -Fe ₂ O ₃ (%)
9/3/3	0.50	0.48	96.0
9/3/3	1.00	0.92	92.0
9/3/3	1.50	1.28	85.3
9/3/3	2.00	1.52	76.0
9/3/3	2.50	1.69	67.6
9/3/3	3.00	1.71	57.0
9/3/3	3.50	Most microspheres cracked	

由表 1 可知,当 γ -Fe₂O₃ 投入量从 0.5 g 逐渐增加到 3.5 g 时,随着磁粉投入量的不断增多,磁粉的包覆量不断增加,但是包覆率逐渐降低,当 γ -Fe₂O₃ 投入量增加到一定量时,包覆总量再无明显的增加,而继续增加磁粉的量时,微球发生破裂,得到粉末状物质.原因是在包覆材料一定的情况下,随着 γ -Fe₂O₃ 投入量的增加,反应开始后体系生成的磁核增多,这些小的磁性粒子通过碰撞、聚并不断捕获连续相中的聚合物链或自由基而不断长大,这样使最终形成的聚合物微球中磁粉的含量增大;当磁粉投入量进一步增加时,将有更多的磁性颗粒暴露在磁性微球的表面,导致微球的表面结构遭到一定程度的破坏;再继续增加磁粉投入量时,磁性粒子间的相互作用增强,粒子间的团聚作用加重,使得最终微球直径增大,微球的稳定性变差,在不断搅拌反应过程中微球发生破裂.

在实验中发现,制备出的磁性微球(肉眼可见的微球)中,如果磁粉包覆含量较多,即磁性微球颜色较黑或局部较黑时,微球的机械强度相对于磁粉包覆量少的微球要小,微球相对较脆或较易裂开,分析原因可能是磁粉包覆量多时,微球中壳

层部分的聚合物较少,形成的聚合物层较薄,因此微球较脆,机械强度变差.

综上所述,选用油酸对微米级磁粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行表面处理,来改善磁粉与疏水性单体之间的亲和性,有效克服了疏水性单体难于在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面聚合的缺陷,并以苯乙烯、二乙烯基苯和甲基丙烯酸为聚合单体,在制备过程中加入致孔剂(致孔剂本身不参加反应,聚合反应完成后通过二氯

甲烷抽提除去),通过超声改进的悬浮聚合法制备出表面含有羧基、粒径分布较均匀(粒径在 0.4 ~ 0.9 mm 之间)的多孔磁性聚合微球,且制备的磁性多孔微球表面粗糙多孔,磁粉包覆量达到 12.12%,具有较强的磁响应性.以本方法合成的磁性多孔聚合物微球可用作生物流化床载体进行微生物固定化进行废水处理的应用.

REFERENCES

- 1 Nikitin L V, Stepanov G V, Mironova L S, Samus A N. *J Magn and Magn Mater*, 2003, 258-259(3): 468 ~ 470
- 2 Türkmen D, Yavuz H, Denizli A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, 38 (2): 126 ~ 133
- 3 Akkaya B, Uzun L, Candan F, Denizli A. *Mater Sci Eng C*, 2007, 27(1): 180 ~ 187
- 4 Zheng G, Shu B, Yan S. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32(7): 776 ~ 782
- 5 Xue Ping(薛屏), Liu Haifeng(刘海峰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (1): 64 ~ 69
- 6 Lee Y, Rho J, Jung B. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2058 ~ 2067
- 7 Zhang Qiaoli(张巧丽), Chen Xu(陈旭), Yuan Biao(袁彪). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 2005, 38(4): 361 ~ 364
- 8 Yanuz H, Çelebi S S. *Journal of Bioactive and Compatible Polymer*, 2001, (16): 221 ~ 234
- 9 Yang C L, Guan Y P, Xing J M, Jia G H, Liu H Z. *React Funct Polym*, 2006, 66(2): 267 ~ 273
- 10 Ding X B, Sun Z H, Wan G X, Jiang Y Y. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(2): 129 ~ 134
- 11 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
- 12 Xu Z Z, Wang C C, Yang W L, Deng Y H, Fu S K. *J Magn Magn Mater*, 2004, 277(1-2): 136 ~ 143
- 13 Lindlar B, Boldt M, Eiden-Assmann S, Maret G. *Adv Mater*, 2004, 14(22): 1656 ~ 1658
- 14 Chhabra V, Ayyub P, Chattopadhyay S, Maitra A N. *Mater Lett*, 1996, 26(1-2): 21 ~ 26
- 15 Liu X Q, Kaminski M D, Guan Y P, Chen H T, Liu H Z, Rosengart A J. *J Magn Magn Mater*, 2006, (306): 248 ~ 253
- 16 Xie Gang(谢钢), 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
- 17 Donselaar L N, Philipse A P. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 212(1): 14 ~ 23
- 18 Jiang Wei(姜伟), Li Fengsheng(李凤生), Wang Yinghui(王英会), Yang Yi(杨毅), Liu Hongying(刘宏英), *Journal of Nanjing University of Science and Technology(南京理工大学学报)*, 2006, 30(6): 770 ~ 773

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC POROUS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{P}(\text{St-DVB-MAA})$ POLYMER MICROSPHERES

KONG Sifang, WEN Xiufang, PI Pihui, CHENG Jiang, YANG Zhuoru

(The School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The porous magnetic polymer microspheres containing carboxyl group were prepared by modified suspension polymerization by using styrene (St), divinylbenzene (DVB) and methacrylic acid (MAA) as monomers in the presence of magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ which was coated with oleic acid (OA). In this experiment, three modification measures were adopted. First, the surface of the magnetic particles was treated by anionic surfactant OA to improve the hydrophobicity of micro-size magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Second, the monomer phase containing surface modified magnetic particles and porogens was sonicated for some time to improve the dispersibility of magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the monomer phase and strengthen absorbence of the monomer and initiator on the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface. Third, the aqueous phase was added to the monomer phase, and the mixture was sonicated for some time before polymerization to make sure all the

magnetic particles can be dispersed in the monomer phase to form stable and uniform droplets which is different from the conventional suspension polymerization with the monomer phase added to the aqueous phase.

The pretreatment and polymerization process are as follows: Firstly, 10 ~ 20 g sample of magnetic particles was added to 200 mL ethanol/water solution (volume ratio = 1), and sonicated in a 250 mL beaker for 0.5 h to eliminate impurities on its surface. Then, the purified magnetic powder and 120 g deionized water were mixed together in a 250 mL, three-necked flask equipped with a stirrer, a condenser and a thermometer. As the mixture heated to 85°C, the OA (2/3 (wt/wt) to magnetic particles) was added dropwise within 15 min and the reaction was kept at pH = 5.5 for 1 h with vigorous stirring. Afterwards, the resulting materials were isolated by magnetic decantation and washed with deionized water for several times to remove the excess OA. The treated magnetic particles were dried at 50°C for 12 h. Magnetic porous microspheres were prepared by modified suspension polymerization in a 250 mL four-neck, round-bottomed flask fitted with a mechanical stirrer, a thermometer, a reflux condenser and a nitrogen gas inlet tube. The monomer phase which consisted of 15 mL monomers (St/MAA/DVB = 9/3/3 (mL)), 0.2 g AIBN as initiator, 15 mL diluent system (toluene/*n*-heptane = 2/1 (V/V)) and surface treated magnetic particles was sonicated for 15 min. The aqueous phase (AP) was prepared by addition of 0.48 g HEC, 0.5 g NaCl and 90 mL deionized water. Then the aqueous phase was added to the organic phase and sonicated for 15 min. Hence, the suspension system was kept at 70°C for 24 h. The polymer produced beads were filtrated and washed with hot distilled water, ethanol and acetone several times to remove water-soluble impurities, followed by soak in 1 mol/L HCl for 48 h and extraction with solvent in a Soxhlet extractor for 24 h to remove the porogens and organic impurities. The purified beads were washed with methanol and distilled water and then dried under vacuum for 24 h.

FTIR, SEM, optical microscopy and TG were used to characterize the chemical composition, morphology, size and magnetic particle distribution and magnetic characteristics of magnetic polymer microsphere. FTIR analysis demonstrated that the hydrophobicity of magnetic γ -Fe₂O₃ was improved significantly by chemisorption and esterification after the surface modified by oleic acid. The results of FTIR and optical microscopy analysis demonstrated that the desired polymer was bonded to the surface of γ -Fe₂O₃ particles, and the polymer microspheres contained carboxyl groups. But the magnetic particles were not uniformly incorporated in the magnetic microspheres because of the magnetic agglomerating force. The morphology analysis by SEM and optical microscopy confirmed that the composite magnetic γ -Fe₂O₃/P(St-DVB-MAA) microsphere had a good sphericity with porous structure and a relatively uniform diameter of about 0.4 ~ 0.9 μ m. The results of TG analysis indicated the content of magnetite in microspheres was 12.12%.

Key words Carboxyl group, Porous, Suspension polymerization, Magnetic polymer microsphere