

无皂种子乳液聚合制备含稀土磁性荧光微球及其表征^{*}

闫 凯¹ 朱海娥¹ 周英杰¹ 丁敬德¹ 汪 鑫¹ 徐祖顺^{1, 2**}

(湖北大学¹ 材料科学与工程学院² 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 武汉 430062)

摘 要 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过化学共沉淀方法制备 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,用油酸和十一烯酸钠对纳米粒子进行双重改性,得到固含量为 4% 的稳定水基磁流体. 在该磁流体存在下,以苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体进行无皂乳液聚合,制备出磁性种子微球;在种子磁性微球存在下,以对苯乙烯磺酸钠,稀土配合物等为功能单体,通过无皂种子乳液聚合方法制备磁性荧光微球,该微球表现出优异的磁学性能以及荧光性能. 用傅立叶红外光谱仪、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、振动样品磁强计、荧光分光光度计对磁性荧光微球结构形貌以及磁性荧光性能表征. 测试结果表明,所制备的种子微球以及磁性荧光微球呈良好的单分散性,Z 均粒径分别为 147 nm 和 228 nm,热重分析表明磁性荧光微球中 Fe_3O_4 的含量为 4.7%,与之对应的饱和磁化强度为 0.396 emu/g,在 595 nm 和 619 nm 处观测到 Eu^{3+} 的特征发射光谱.

关键词 稀土配合物, 无皂种子乳液聚合, 磁性荧光微球

磁性荧光微球探针是一种具有磁学性能和光学性能的纳米材料,不但具有出色的磁性能,能够在外界磁场条件下快速移动,表现出磁靶向功能;同时具有良好的荧光性能. 相对单一功能的磁性纳米材料探针以及荧光纳米探针,其具有无可比拟的优势,可广泛应用于生物分子(蛋白质、核酸、DNA)分离与检测^[1]、磁共振造影^[2]、靶向识别^[3]和荧光标记^[4,5]等领域,已受到材料学、生物学、医学、物理学等领域研究者的高度关注. 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子具有量子尺寸效应、超顺磁性、磁有序颗粒的小尺寸效应、生物相容性好、无毒副作用等特点^[6-8],是目前研究的最为广泛的磁性纳米材料. 与此同时,荧光物质主要包括有机染料,稀土荧光材料以及量子点^[9-12],其中,稀土荧光探针材料,或者称为镧系荧光探针,是在 20 世纪 70 年代芬兰学者提出将 $\text{Eu}(\text{III})$ 、 $\text{Sm}(\text{III})$ 、 $\text{Tb}(\text{III})$ 、 $\text{Dy}(\text{III})$ 的 β -二酮配合物应用于荧光传感器的研究中引起了人们的关注,稀土荧光探针的荧光性能较其它荧光材料相比,具有激发波长短、荧光强度大、荧光寿命长、stock 位移大、持久性强、生物毒性小等优点^[13,14],这项新技术迅速引起了广泛的兴趣并且很快的得到了后续的发展,如在生物标记、细胞成像、药物传递调控方面

展示了广泛的应用前景^[15,16]. 目前关于含稀土的磁性荧光微球探针的研究工作主要围绕在掺杂方法,而这类材料存在稀土分布不均匀、荧光易猝灭、溶剂毒性大、微球不均一等不足^[17,18],采用可聚合的稀土小分子配合物单体参与聚合反应,以化合键形式存在于探针的应用技术鲜有报道,为此本论文探索采用无皂乳液聚合方法制备出表面洁净、生物毒性小的键合型含稀土磁性荧光微球,通过油酸(OA)和十一烯酸钠(NaUA)双重改性制备出水溶性的磁性纳米粒子,以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、苯乙烯(St)、对苯乙烯磺酸钠(NaSS)、稀土配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ (以丙烯酸为第一配体(AA),邻菲罗啉(Phen)为第二配体, Eu^{3+} 为中心离子合成的可聚合型荧光单体)等为功能单体,采用无皂种子乳液聚合方法制备磁性荧光微球.

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、油酸(OA)和无水乙醇,纯度均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;氨水,25%~28%,国药集团化学试剂有限公司;苯乙烯(St)、甲基丙烯酸缩水甘油酯

* 2013-03-13 收稿,2013-04-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 51273058)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn

(GMA)和对苯乙烯磺酸钠(NaSS),均为分析纯,均购于上海晶纯试剂有限公司;三氯甲烷,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;过硫酸钾(KPS),重结晶,阿拉丁试剂公司;Eu(AA)₃Phen^[19,20]、十一烯酸钠(NaUA)和去离子水,实验室自制.

1.2 水基磁流体的制备

取 27.1 g FeCl₃·6H₂O 和 12.3 g FeCl₂·4H₂O 分别溶解于 100 mL 的去离子水中, N₂ 保护下 35 ℃ 恒温水浴 15 min, 缓慢滴加 90 mL 氨水至 pH = 10, 继续强烈搅拌 30 min, 生成 Fe₃O₄ 纳米粒子, 升温至 80 ℃ 反应 1 h, 冷却至室温, 去离子水洗至中性. 将制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子分散于一定量的去离子水, 充分搅拌, N₂ 保护下升温至 80 ℃, 加入 5 g OA, 1 h 后冷却至室温, 以无水乙醇洗涤数次. 加入多余 OA, 得到油酸改性的磁性纳米粒子(Fe₃O₄/OA). 将(Fe₃O₄/OA)溶解于 60 mL 的氯仿中, 然后将其加入溶解 8 g 的 NaUA 的 50 mL 水溶液中, 室温下搅拌直到氯仿全部挥发, 得到 OA 以及 NaUA 双重改性的固含量为 4% 的水基磁流体 Fe₃O₄/(OA-NaUA).

1.3 磁性种子微球的制备

取 8.006 g 的水基磁流体加入到四口烧瓶中, 搅拌分散均匀, 然后分别加入 2.018 g St, 0.327 g GMA, 37 mL 去离子水, 机械搅拌 30 min, 升温至 70 ℃ 时, 加入 0.05 g KPS, 得到磁性种子乳液微球 Fe₃O₄/P(St-co-GMA).

1.4 磁性荧光微球的制备

取 20 g 的磁性种子乳液加入到四口烧瓶中, 然后添加 2.007 g St, 0.101 g NaSS, 0.11 g KPS, 去离子水: 15 mL, N₂ 保护下机械搅拌 30 min, 升温至 80 ℃, 缓慢滴加 Eu(AA)₃Phen 的水溶液 15 mL (浓度为 6.67 g/L), 滴加时间为 20 min, 反应 3 h 后, 制备出磁性荧光微球 Fe₃O₄/P(St-co-GMA-co-Eu(AA)₃Phen).

1.5 仪器与表征

红外光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪(IR)进行测试, KBr 压片; 形貌采用日本 FEI 公司 Tecnai G20 型透射电子显微镜(TEM)上观察; 粒径与分布采用英国 Malvern 公司的 Auto size Loc-Fc-963 型动态激光粒度仪(PCS)测试; 结构分析采用日本理学电子株式会社的 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪对磁性荧光微球的粒子进行表征, 测试条件 Cu

靶, K α 辐射, 石墨弯晶单色器, X 射线管电压 35 kV, X 射线管电流 25 mA, 扫描速度 15 (°)/min, 扫描衍射角 2 θ 为 15° ~ 80°, 采样间隔为 0.02°; 饱和磁化强度采用南京大学仪器生产的 HH-15 型振动样品磁强计, 室温下, 外加磁场为 0 ~ 477.6 kA/m; 荧光光谱采用日本日立公司 F-2500 型荧光分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

样品 Fe₃O₄ (OA/NaUA) 和 Fe₃O₄/P(St-co-GMA-co-Eu(AA)₃Phen) 干燥分别与 KBr 压片后进行红外分析. 图 1(a) 中, 587 cm⁻¹ 吸收峰为 Fe—O 键的特征吸收峰, 3400 cm⁻¹ 吸收峰为 FeO—H 的特征吸收峰, 1400 cm⁻¹ 到 1650 cm⁻¹ 宽吸收峰为 OA 和 NaUA 中的 C—C, C=C, C=O 伸缩振动吸收峰, 2853 和 2924 cm⁻¹ 吸收峰为 —CH₃ 和 —CH₂ 伸缩振动峰, 说明 OA 和 NaUA 双重改性了磁性纳米粒子. 与图 1(a) 相比, 在图 1(b) 中, 415 cm⁻¹ 处微小的吸收峰为荧光配体 Eu(AA)₃Phen 中 Eu—O 的振动吸收峰, 698 和 756 cm⁻¹ 吸收峰为苯乙烯中苯环的特征吸收峰, 1646 cm⁻¹ 吸收峰为 GMA 中 C=O 的伸缩振动峰, 1170 cm⁻¹ 吸收峰为 NaSS 中磺酸基的特征吸收峰, 说明苯乙烯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 荧光配体成功的聚合在磁性纳米粒子的表面.

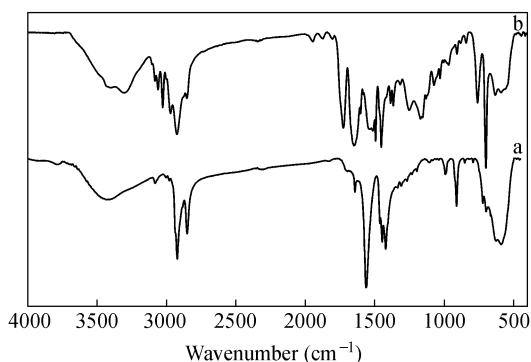


Fig. 1 FTIR spectra: (a) magnetic nanoparticles Fe₃O₄/(OA/NaUA) and (b) magnetic fluorescent core-shell microspheres Fe₃O₄/P(St-co-GMA-co-Eu(AA)₃Phen)

2.2 TEM 和 PCS 表征

通过 TEM 观察磁性微球的形态结构, 磁性种子微球 Fe₃O₄/P(St-co-GMA) 的 TEM 如图 2(a) 所示, 可以看出微球具有较规整的球形结构, 粒径分布均一, 约为 143 nm, 呈单分散性, 油溶性单体 St

和亲水性单体 GMA,在水溶液中易于与 Fe_3O_4 表面可反应型的乳化剂 NaUA 聚合反应,形成种子微球;图 2(b)所示为加入荧光配合物的磁性荧光微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$,和图 2(a)相比较,粒径有所增大,基本在 225 nm 左右,分散效果比较好,主要因为含双键的 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 与 St 等发生了自由基聚合反应,包裹在种子微球的表面.

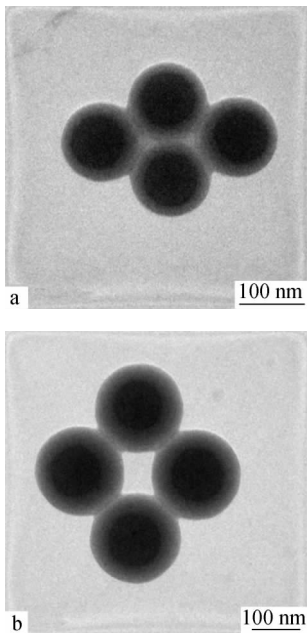


Fig. 2 TEMs images: (a) magnetic seed microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ and (b) magnetic fluorescent core-shell microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$

图 3(a)和 3(b)分别为磁性种子微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ 和磁性荧光微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$ 的 PCS 分析图谱,可以看出二者均为正态分布,图 3(a)中 Z 均粒径 147 nm,PDI 为 0.119,从图 3(b)中可以看出,加入荧光配合物后磁性荧光微球比种子微球粒径偏大,粒径分布偏广,主要分布在 228 nm 左右,PDI 为 0.119,对比图 2 和图 3,可以看出 PCS 测试的结果比 TEM 测试的粒径稍大,主要是因为 PCS 测试的微球在水溶液中的动力学水合直径,微球在水溶液中有一定的溶胀,而 TEM 图谱表征为微球干燥下的粒径大小.

2.3 XRD 表征

通过 XRD 对纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{OA/NaUA})$,种子微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$,磁性荧光微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$ 等晶相组

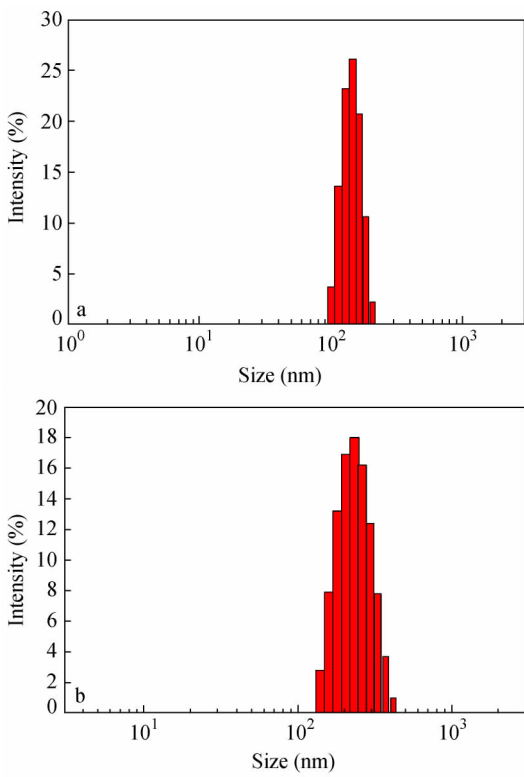


Fig. 3 Particle size distribution of the (a) magnetic seed microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ and (b) magnetic fluorescent core-shell microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$

成进行了分析.图 4 中 $30.1^\circ(220)$, $35.4^\circ(311)$, $43.1^\circ(400)$, $53.4^\circ(422)$, $57.0^\circ(511)$, $62.6^\circ(440)$, $74.4^\circ(533)$ 处的特征峰值所对应的面间距(d 值)粉末衍射标准联合会(JCPDS)编制的标准粉末衍射(PDF)卡中 190629 卡片的 d 值基本一致,说明该粉末为面心立方(FCC)尖晶石结构.图 4(b)以及图 4(c)粉末卡片与图 4(a)相比较,衍射位置没有发生明显的变化,说明微球中含有 Fe_3O_4 晶粒,此外,衍射峰强度变弱,以及 2θ 衍射角在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 中出现了新的峰值,这主要是 Fe_3O_4 晶粒表面包覆聚合物所致.

2.4 热重分析

热重分析如图 5 所示,图 5(a)热重曲线在 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间有明显的下降,主要是由于 OA 和 NaUA 的分解, $\bar{i}$ Fe_3O_4 含量 57.98%,种子微球 b 曲线和磁性荧光微球 c 曲线在 $320 \sim 420^\circ\text{C}$ 之间分解,而且失重速率比较快,主要是因为 St,GMA,稀土配合物等高分子的热分解,在 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间没有明显的重量损失,说明 Fe_3O_4 已经稳定存在,含量分别为 7.69% 和 4.51%,图 5

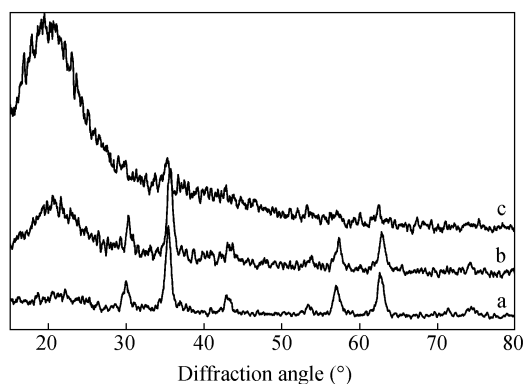


Fig. 4 XRD patterns: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{OA}/\text{NaUA})$ magnetic nanoparticles (b) magnetic seed microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ and (c) magnetic fluorescent core-shell microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$

(c) 曲线物质分解较多, 主要因为磁性荧光微球在种子微球基础上进一步发生聚合反应, 微球表面含有更多的聚合物。

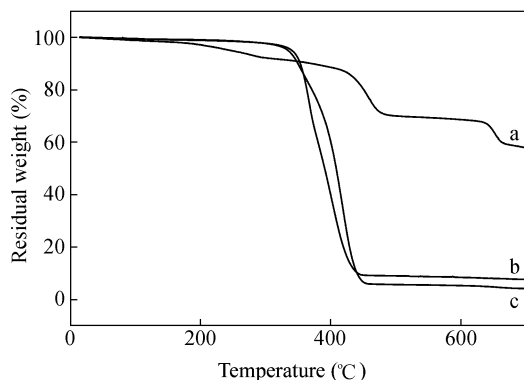


Fig. 5 TGA curves of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{OA}/\text{NaUA})$ magnetic nanoparticles (b) magnetic seed microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ and (c) magnetic fluorescent core-shell microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$

2.5 磁性分析

用振动样品磁强计在室温下测量双重改性的磁性纳米粒子图 6(a), 磁性种子微球图 6(b), 磁性荧光微球图 6(c) 的磁性能, 如图 6 所示, 3 组样品的磁化曲线基本没有阻滞现象, 证明磁性微球具有超顺磁性能, 饱和磁化强度分别为 18.6 emu/g, 1.45 emu/g, 0.396 emu/g. 三者和块状 Fe_3O_4 的饱和磁化强度理论值为 93 emu/g 相比有所降低^[21], 主要因为共沉淀方法制备的磁性纳米粒子由于晶体结构不完善, 聚合过程中纳米粒子有所氧化所致, 其中, 磁性荧光微球饱和磁化强度降低的程度最大, 因为可能单体聚合过程中可

能会发生磁泄漏以及聚合后微球外层大量高分子对磁性能的一些阻碍作用。

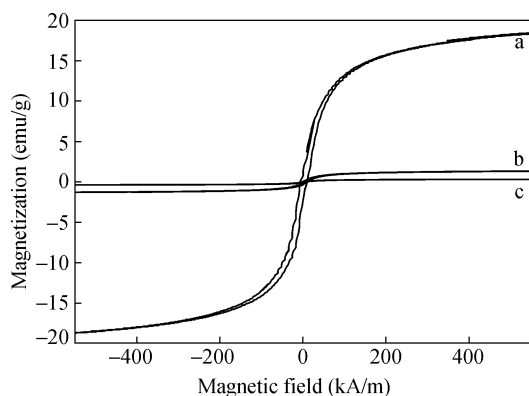


Fig. 6 Magnetization curves of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{OA}/\text{NaUA})$ magnetic nanoparticles (b) magnetic seed microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA})$ and (c) magnetic fluorescent core-shell microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$

2.6 荧光光谱分析

磁性荧光微球的乳液先在透析袋中预处理, 透析 3 天, 每隔 6 h 更换一次透析水. 测试了荧光微球的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) 以及发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$), 如图 7(a) 和图 7(b) 所示. 在图 7(a) 中, 磁性荧光微球有 275 nm 和 308 nm 2 个激发带, 而 308 nm 激发光的倍峰与发射光重合, 故取 $\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$. 如图 7(b) 所示, 在 595 nm 和 619 nm 处有较强的发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁峰和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 受迫电偶跃迁峰. 其中, 619 nm 处的跃迁强度明显大于 595 nm 处的跃迁, 说明 Eu^{3+} 处在非对称化学环境中. 图 8 为在激发光为 275 nm 时照片, 磁性荧光聚合物发出明显的红色。

3 结论

本文合成了磁性荧光双功能的纳米微球, 结合磁性 Fe_3O_4 纳米粒子超顺磁性能以及稀土配合物荧光性能为一体. 采用油酸 (OA) 和十一烯酸钠 (NaUA) 双重改性共沉淀方法制备的 Fe_3O_4 纳米粒子, 得到稳定的水基磁流体; 同时以苯乙烯 (St), 对苯乙烯磺酸钠 (NaSS), 稀土配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 为功能单体, 采用无皂种子乳液聚合制备出具有核壳结构的含钕磁性荧光微球. 并对磁性荧光微球进行了 FTIR, TEM, VSM, TGA, PCS 和荧光性能分析表征. 结果表明, 所制备的核壳磁性荧光微球呈良好的单分散性, 平均粒径为

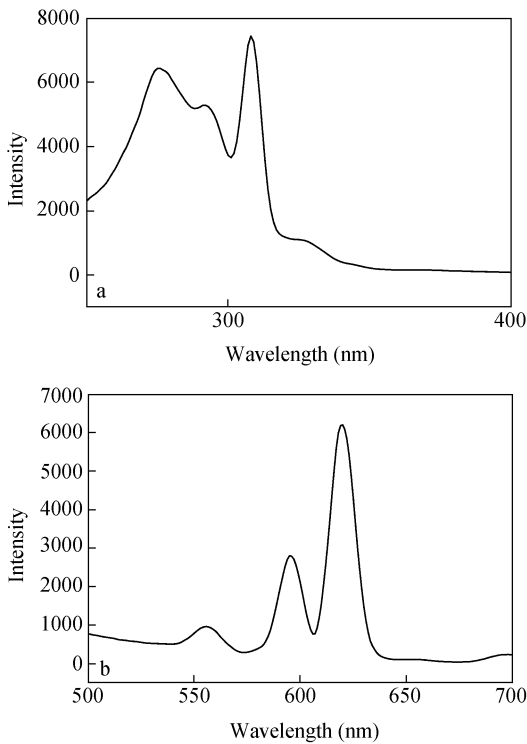


Fig. 7 Excitation and emission spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-GMA-co-Eu}(\text{AA})_3\text{Phen})$: (a) excitation $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ and (b) emission $\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$

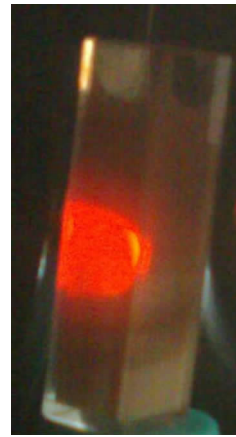


Fig. 8 Photograph of characteristic red fluorescence of Eu^{3+} at 595 nm and 619 nm

228 nm,具有磁性纳米材料超顺磁性以及 Eu^{3+} 在 595 nm 和 619 nm 的特征荧光光谱,展现出其在生物、化学、医学、物理、材料交叉学科良好的应用前景.

REFERENCES

- Gu H W, Xu K M, Xu C J, Xu B. Chem Commun, 2006, 941 ~ 949
- Lee J E, Lee N, Kim H, Kim J, Choi S H, Kim J H, Kim T, Song I C, Park S P, Moon W K, Hyeon T. J Am Chem Soc, 2009, 132: 552 ~ 557
- Yang X Q, Chen Y H, Yuan R X, Chen G H, Blanco E, Gao J M, Shuai X T. Polymer, 2008, 49: 3477 ~ 3485
- Kievit F M, Zhang M. Acc Chem Res, 2011, 44: 853 ~ 862
- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, Muller R N. Chem Rev, 2009, 110: 2574 ~ 2574
- Koole R, Mulder W J M, Schooneveld M M, Strijkers G J, Meijerink A, Nicolay K. Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol, 2009, 1: 475 ~ 491
- Guo Feige(郭飞鸽), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Shaobing(罗绍兵), Zhang Hepeng(张和鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (11): 1082 ~ 1088
- 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
- Vollath D. Adv Mater, 2010, 22: 4410 ~ 4415
- Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, Houk R J T. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1330 ~ 1352
- Wang Z X, Wu L M, Chen M, Zhou S X. J Am Chem Soc, 2009, 131: 11276 ~ 11277
- Hu D, Chen M, Gao Y, Li F Y, Wu L M. J Mater Chem, 2011, 21: 11276 ~ 11282
- Zhou Yingjie(周英杰), Zhu Haie(朱海娥), Zhang Jun(张俊), Yi Changfeng(易昌凤), Xu Zushun(徐祖顺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (9): 923 ~ 928
- Wang Y, Ji L, Zhang B B, Yin P H, Qiu Y Y, Song D Q, Zhou J Y, Li Q. Nanotechnology, 2013, 24: 175101 ~ 17509
- Cai Lifeng(蔡力锋), Wen Yuqian(温裕乾), Lin Zhiyong(林志勇), Qian Hao(钱浩), Deng Xiongwei(邓雄威). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (8): 846 ~ 851
- Rong Jianhua(荣建华), Duan Taiwei(段泰伟), Wen Hongge(温鸿戈), Qu Xiaozhong(屈小中). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (4): 484 ~ 489
- Hang Mengqiong(黄孟琼), Wang Xiuling(王秀玲), Liu Yongjian(刘勇健). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 16: 1623 ~ 1628

- 18 Liu Xin(刘欣),Zheng Chengzhi(郑成志),Yang Yixian(杨逸仙),Liang Jiangong(梁建功),Han Heyou(韩鹤友). Acta Chimica Sinica (化学学报),2010,(8):793~797
- 19 Zhu H E,Tao J,Wang W,Zhou Y J,Li P H,Li Z,Yan K,Wu S L,Yeung K W K,Xu Z S,Xu H B,Chu P K. Biomaterials,2013,34:2296~2306
- 20 Hu X X,Li P H,Yeung K W K,Chu P K,Wu S L,Xu Z S. J Polym Sci Part A Polym Chem,2010,48:5961~5967
- 21 Schladt T D,Schneider K,Schild H,Tremel W. Dalton Trans,2011,40:6315~6343

MAGNETIC FLUORESCENT MICROSPHERES CONTAINING RARE EARTH PREPARED BY SOAP-FREE SEEDED EMULSION POLYMERIZATION AND THEIR CHARACTERIZATION

Kai Yan¹, Hai-e Zhu¹, Ying-jie Zhou¹, Jing-de Ding¹, Xin Wang¹, Zu-shun Xu^{1,2}

(¹ College of Materials Science and Engineering, ² Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized by chemical coprecipitation method with FeCl₃·6H₂O and FeCl₂·4H₂O as raw materials, followed by the modification of their surfaces with oleic acid and sodium undecylenate, and a stable water-based magnetic fluid with solid content of 4% was obtained. The seed microspheres were prepared through soap-free emulsion polymerization with the existence of magnetic fluid, using styrene (St) and glycidyl methacrylate (GMA) as the monomers. Then core-shell magnetic fluorescent microspheres were prepared through soap-free seeded emulsion polymerization in the presence of seeded microspheres, using styrene (St), sodium 4-vinyl benzenesulfonate (NaSS) and rare earth complexes Eu(AA)₃Phen as functional monomer, the microspheres exhibit excellent magnetic properties as well as fluorescent properties. The structure, morphology, magnetic and fluorescent properties of the microspheres were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), photon correlation spectroscopy (PCS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM) and fluorescence spectroscopy. It was indicated that seed microspheres and magnetic fluorescent microspheres showed good monodispersity, with the average particle diameter of 147 nm and 228 nm respectively, TGA analysis showed that the Fe₃O₄ content of magnetic fluorescent microspheres was 4.7%, corresponding to a saturation magnetization of 0.396 emu/g, and characteristic emission spectra of rare earth Eu³⁺ were observed at 595 nm and 619 nm.

Keywords Rare earth complexes, Soap-free seeded emulsion polymerization, Magnetic fluorescent microsphere