

热敏性高分子包裹的磁性微球的性质及表征*

丁小斌 孙宗华 万国祥

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

江英彦

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 利用扫描电镜、红外光谱、元素分析仪、热分析及激光散射粒径分析仪等手段对合成得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ (PSN)和 PSNN 微球的形貌、结构、磁响应性和热敏特性等进行了表征,结果表明微球的粒径分布呈正态分布,共聚物微球的 T_g 随 NIPAM 组分的增加而升高,PSN 和 PSNN 微球均具有较强的磁响应性,其流体动力学粒径随温度的升高而减小。

关键词 热敏性,磁性,微球,表征

目前,智能聚合物(环境敏感型聚合物、刺激-响应型聚合物)作为新型功能材料已成为当今研究的热点,所谓智能聚合物是一类对于环境微小的物理化学刺激,如温度、电场、磁场、光、应力、pH 值等,自身的某些性质发生突变的聚合物,它们的这种对环境刺激的响应信号都有不同应用价值,聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(Poly-*N*-isopropylacrylamide, PNIPAM)是具有低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)的热敏材料,近年来有关其制备、性能及在药物控释、固定化酶、细胞培养、温敏开关膜等方面的研究报道迅猛增加^[1,2]。随着智能材料研究工作的深入开展,研究和发展具有双(多)重响应功能的“杂交型”智能材料已成为这一前沿领域的重要发展方向。Hoffman^[3]等将丙烯酸引入到 PNIPAM 凝胶网络中,得到温敏、pH 敏双重敏感凝胶;Tanaka^[4]等将叶绿酸(Chlorophyllin)共聚到 PNIPAM 中,得到具有光敏和温敏功能的凝胶;我们以 Fe_3O_4 磁流体作为磁核,合成了具有热敏性和磁响应性的高分子微球^[5]。

本工作采用扫描电镜,红外光谱,元素分析,热分析等手段对合成得到的热敏性磁性高分子微球的形貌、结构进行了表征,同时,利用激光散射粒度分析仪对其在水溶液中,不同温度下的流体动力学直径进行了测定,研究其热敏特性。

1 实验部份

1.1 试剂

苯乙烯 (武汉市化学试剂公司,分析纯),经 10% NaOH 溶液除阻聚剂。

N-异丙基丙烯酰胺 (*N*-isopropylacrylamide, NIPAM, Aldrich, 97%),经 1:1 的甲苯/正己烷混合液重结晶,减压干燥。

* 1998-07-28 收稿,1998-12-08 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59573011)

N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylenebisacrylamide, MBA, 北京化工厂, 化学纯), 聚乙二醇(PEG, $M_w = 4000$, 试剂级, 天津天泰精细化学品有限公司, 进口分装), 氢氧化钠(分析纯), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 成都临江化工厂), 过硫酸钾(KPS), 以上试剂均为市售试剂, 未经进一步纯化, 直接使用。

1.2 合成

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ (PSN)微球的合成 将 6.0g 聚乙二醇加入到装有 66mL 乙醇, 39mL 水和 10mL Fe_3O_4 磁流体(自制, $d = 50\text{nm}$)的四颈瓶中, 通入 N_2 , 在 300rpm 条件下, 搅拌 30min, 加入 4.0g NIPAM, 11.0g St 以及 0.45g KPS, 搅拌 30min 后, 在 70°C 下, 反应 24h. 产物经反复磁分离, 超声洗涤, 并用 1mol/L HCl 浸泡 48h, 再洗涤, 透析后备用。

1.2.2 PSNN 微球的合成 将 4.0g PEG 加入到装有 2.0g PSN 微球和 100mL 水的四颈瓶中, 通 N_2 , 300rpm 下搅拌 40min, 加入 0.09g KPS 和 10mL 溶有 0.5g NIPAM 和 0.05g MBA 水溶液, 在 70°C 下反应 40min 后, 开始滴加 20mL 溶有 1.0g NIPAM 和 0.10g MBA 的水溶液, 1.5h 滴完, 继续反应 6h, 即得到 PSNN 微球, 产物经洗涤, 分离后备用。

1.3 磁性微球的表征

红外光谱 样品在 65°C 下, 真空干燥 24h, KBr 压片后, 用 MX-IE(FTIR, USA)型红外光谱仪测定。

扫描电镜 样品室温挥干, 真空喷金后, 用 AMRAY-1000 型扫描电镜观察形貌, 粒径及粒径分布用与之联机的计算机图象处理系统分析, 样品采集数目不少于 800 个。

热分析 样品在 65°C 下真空干燥 24h 后, 用 DSC-7 型(PE, USA)示差扫描量热仪测定共聚物的 T_g , 氮气氛, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

Fe_3O_4 含量的测定 样品在 65°C 下真空干燥 24h 后, 经高温灼烧, 用 4100ZL(PE, USA)原子吸收光谱仪测定铁含量。

聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)含量的测定 样品红外干燥后, 在 65°C 下真空干燥 24h, 用 1106 型(Carlo Erba, Italy)元素分析仪测定氮含量。

磁响应性测定 0.1g 微球分散于 10mL 水溶液中, 经 4200 高斯磁场分离或自然沉降一定时间后, 取离液面二分之一处溶液, 用 721 型分光光度计(四川仪表九厂)测其 580nm 波长下透光率。

热敏性测定 样品分散于水溶液中, 用 SALD-2001 型(Shimazu, Japan)激光散射粒度分析仪(Laser diffraction particle size analyzer)测定不同温度下微球的流体动力学直径(Hydrodynamic size)。

2 结果与讨论

2.1 微球的形貌及结构分析

图 1 为 PSN 和 PSNN 的扫描电镜图, 柱状分布图表明其粒径分布呈正发布(图 2)。图 3 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$, PSN 微球的表面结构图, 从图中可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 微球表面较为光滑, 而 PSN 微球的表面则显得较为粗糙, 呈絮状, 这主要是因为亲水性单体 NIPAM 同疏水性单体 St 在亲水介质中共聚, 反应过程中, 亲水聚合物 PNIPAM 链段由于水合作用向微

球表面迁移,使微球从内部到表面亲水性逐渐增强,最终可能在微球表面形成一层亲水凝胶层。

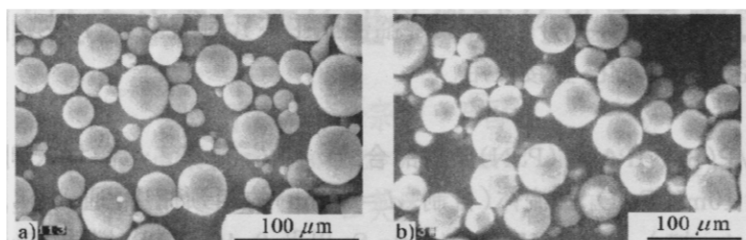


Fig. 1 Scanning electron micrograph of PSN and PSNN

a) PSN, b) PSNN

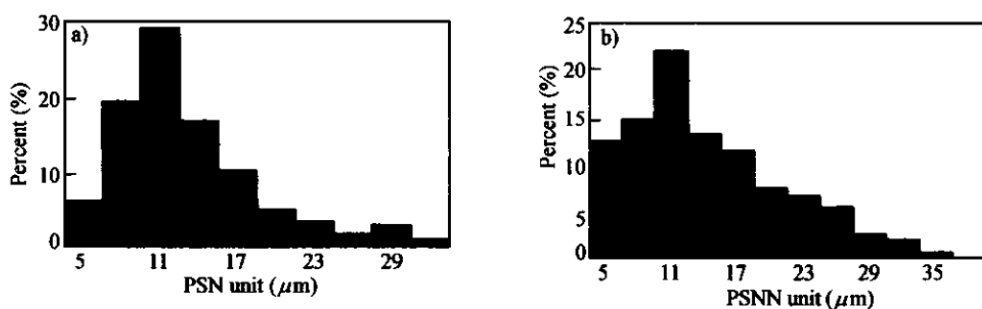


Fig. 2 Histogram of PSN and PSNN

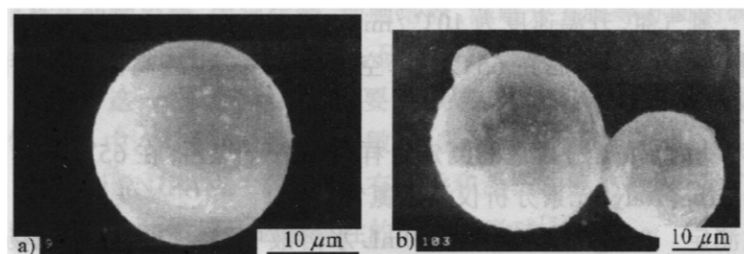


Fig. 3 Scanning electron micrograph of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ and PSN

a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$, b) PSN

2.2 聚合物的结构分析

2.2.1 红外光谱 根据标准谱图及文献[7]报道, PNIPAM 有以下特征谱带, 1647cm^{-1} 和 1541cm^{-1} 为酰胺 (I) 及酰胺 (II), $3300\text{cm}^{-1} \sim 3440\text{cm}^{-1}$ 为 N—H 伸缩振动峰, 2875cm^{-1} , 2933cm^{-1} 及 2972cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动峰; 1460cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的不对称弯曲振动峰; 1385cm^{-1} 及 1365cm^{-1} 为异丙基上双甲基的对称变形振动耦合分裂而形成的双峰。

图 4a 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 的红外谱图, 在 $2000\text{cm}^{-1} \sim 1668\text{cm}^{-1}$ 区域的一系列低强度的谱带是对应芳环 C—H 面外弯曲振动的信号与示频吸收, 1600cm^{-1} , 1580cm^{-1} , 1500cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 谱带也证实了芳环结构的存在, 而 760cm^{-1} 和 690cm^{-1} 谱带为单取代苯环的特

征峰. 比较 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt-NIPAM}$ 的红外谱图(图4b)明显可以观察到, 除具有 PSt 的特征吸收峰外, 在 1647cm^{-1} 和 1541cm^{-1} 处有酰胺(I)及酰胺(II)的特征吸收峰, 1385cm^{-1} 和 1365cm^{-1} 处也有异丙基的特征吸收峰, 证实了聚合物中 PNIPAM 的存在.

2.2.2 热分析 图5为微球的 DSC 曲线, 其中 a 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$, b, c 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$, 其 PNIPAM 的含量分别为 3.07wt%(b)和 11.24wt%(c). 从图上我们可以看出, 所有聚合物仅有 1 个玻璃化转变温度(T_g), 这表明所合成的聚合物呈均相结构, 是两种单体的共聚物而非两种均聚物的共混物. 表1列出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ 实验测得的 T_g 值, 可见随着聚合物中 PNIPAM 含量的增加, T_g 逐渐升高, PNIPAM 均聚物的 T_g 为 134°C ^[7], 利用公式(1)很容易计算出共聚物的理论 T_g 值, 其结果列于表1, 可见实验值与理论计算值较为相符.

$$1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb} \quad (1)$$

Table 1 T_g of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$

PNIPAM wt%	0	3.07	11.24
$T_g(^\circ\text{C})(\text{Ex.})$	105	105.80	109.60
$T_g(^\circ\text{C})(\text{Ca.})$	105	105.83	108.05

2.2.3 微球的耐酸性 为了考察热敏性磁性微球制备过程中 Fe_3O_4 的包埋效果, 将所得的磁性微球浸泡于 1mol/L 盐酸溶液中, 一定时间后, 取出分离, 洗涤, 干燥, 用原子吸收光谱测定铁含量, 其结果如表2所示. 可见微球经盐酸浸泡 24h 之内, 铁的含量损失较快, 这主要是没有被包裹的 Fe_3O_4 很快被盐酸溶解所致, 48h 后铁含量降低的速度变得缓慢. 根据 Fe_3O_4 磁流体在相同浓度的盐酸溶液中浸泡对比实验结果, 一般经 48h 浸泡后 Fe_3O_4 均能全部溶解, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ 经盐酸 48h 浸泡后, 含量仍在下降, 可能是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ 溶胀, 处于微球外层的 Fe_3O_4 被渗入的盐酸溶解所致. 盐酸浸泡的结果表明, 经 21 天浸泡后, 微球中 Fe_3O_4 的含量趋于稳定, 其量可达到 84.3mg/g.

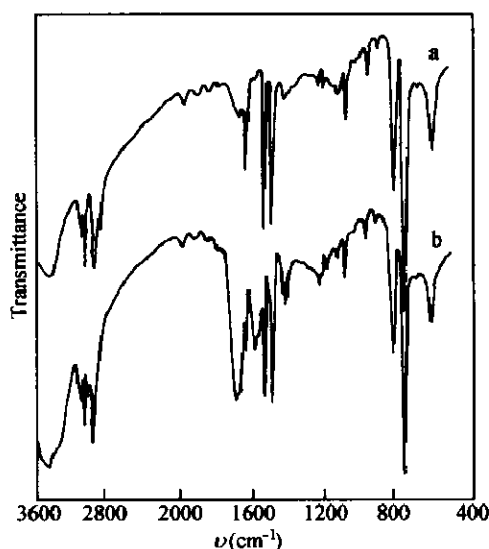


Fig. 4 IR spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt-NIPAM}$

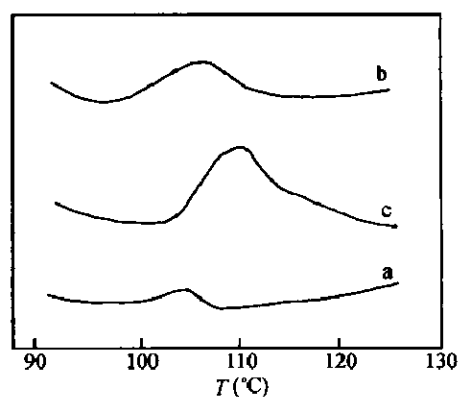


Fig. 5 DSC curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$

Table 2 Content of Fe_3O_4 in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-NIPAM})$ after dispersed in 1mol/L HCl solution

Time	0 hours	24 hours	48 hours	72 hours	6 days	21 days
Fe (wt%)	1.17	0.92	0.87	0.73	0.64	0.61
Fe_3O_4 (mg/g)	161.60	127.07	120.17	100.83	88.40	84.25

2.2.4 微球的热敏性分析 PNIPAM 凝胶微球的热敏性分析已有多种方法报道,包括荧光检测,微球表面电泳淌度测定,蛋白质的吸附检测,表面活性剂的测定,流体动力学直径的测定等,其中,流体动力学直径测定是最直观的方法.图 6 为不同温度下,利用激光散射粒径分析仪测得的热敏性磁性微球的粒径随温度的变化曲线.随着水温从 25℃ 升至 40℃,PSN 微球的粒径从 37.8μm 降为 34.2μm,有近 10% 的变化,PSNN 微球的粒径从 35.9μm 降为 30.4μm,有近 18% 的变化,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 微球在相同的条件下没有这样的变化特征,反而由于热膨胀,粒径略有增大.由于 PSN 和 PSNN 微球中含有较多的非热敏成分(PSt),其粒径收缩或膨胀的幅度与 PNIPAM(不含共聚物)水凝胶微球相比要小,一般文献报道的均聚 PNIPAM 水凝胶微球粒径的变化幅度大于 50%.

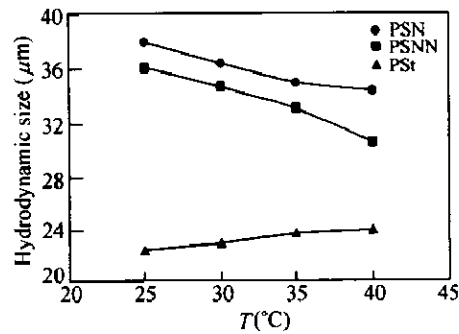


Fig. 6 Hydrodynamic size of microspheres in double-distilled water with temperature

球相比要小,一般文献报道的均聚 PNIPAM 水凝胶微球粒径的变化幅度大于 50%.

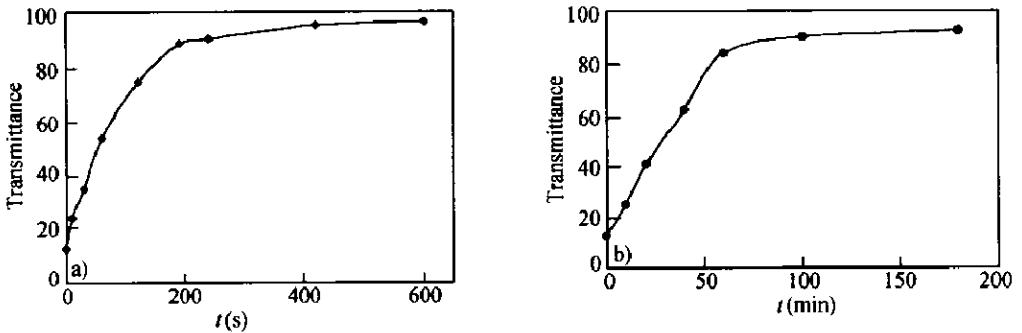


Fig. 7 Transmittance-time curves of the suspension solution of thermosensitive magnetic microsphere
a) magnetic separation, b) deposition

2.2.5 微球的磁响应性 微球的磁响应性测试是将微球分散于水溶液中,测定经不同磁分离时间后,溶液的透光率的变化,结果如图 7 所示.由图 7a 可知,微球经过仅 6min 左右的磁分离,其透光率可超过 95%,基本达到完全分离,而微球通过自然沉降 2h 后,透光率也只能达到 90%(图 7b),可见微球的磁分离效果非常明显.

REFERENCES

- 1 Shild H G. *Prog Polym Sci*, 1992, 17:163~249
- 2 Shiroya T, Tamura N, Yasui M, Fjimoto K, Kawaguchi H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 4:267~274
- 3 Yoshida R, Sakai K, Okano T, Sakurai Y. *J Biomater Sci, Polym Edn*, 1992, 3(3):243~252
- 4 Chen G H, Hoffman A S. *Nature*, 1995, 373:49~52
- 5 Suzuki A, Tanake T. *Nature*, 1990, 346:345~357
- 6 Ding Xiaobin(丁小斌), Sun Zonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (5):628~631
- 7 Zeng Fang(曾纺), Liu Xinxing(刘新星), Tong Zhen(童真). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(5):100~103

PROPERTY AND CHARACTERIZATION OF POLYMER MICROSPHERES
WITH MAGNETISM AND THERMOSENSITIVITY

DING Xiaobin, SUN Zonghua, WAN Guoxiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

JIANG Yingyan

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Thermosensitive magnetic microspheres were characterized by infrared absorption spectrum (IR), scanning electron microscope, atomic absorption sepectrometry, differential scanning calorimetry (DSC), laser diffraction particle analyzer etc. The results indicate the size of microspheres was Gaussian distribution, *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) could copolymerized with styrene (St), and the glass transition temperature (T_g) of copolymers increased with increasing amout of NIPAM. The content of Fe_3O_4 was about 20~100 mg/g in the microspheres, which showed strongly magnetic response. The hydrodynamic size of thermosensitive magnetic microspheres was dependent on temperature and shrank about 10~20% above the lower criticle solution temperature (LCST) in water.

Key words Thermosensitive, Magnetic, Microspheres, Characterization