

具有光导性的磁性高分子粒子的合成与表征*

张军华^{1**} 丁小斌¹ 彭宇行¹ 汪 茫²

(¹中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041) (²浙江大学高分子材料科学研究所 杭州 310027)

摘 要 采用分散聚合合法合成了表面带羟基、内核为四氧化三铁的磁性高分子粒子,再用酯化法在粒子表面共价结合有机光导分子酞菁,得到了同时具有光导性和磁响应性的磁性高分子粒子。

关键词 光导性,磁响应性,粒子

磁性粒子(包括磁珠、磁性高分子微球等)是80年代中期以来活跃研究的功能材料^[1],首先它具有磁响应性,在外加磁场的作用下可以很方便地分离.其次它具有表面积大、表面特性多样的特点,可以结合各种功能物质.根据不同需要,通过共聚、表面改性,赋予其表面多种反应性功能基(如—OH, —COOH, —CHO, —NH₂),进而可以结合各种功能物质.可应用于工业废水净化,特别在生物医学领域的应用更受重视,现已广泛用作靶向释药系统的载体,细胞标记与分离,固定化酶的载体,磁共振成像的造影剂,放射免疫分析,放射性磁性治疗剂以及疾病临床检测和诊断等^[2,3].特别是在临床检测诊断领域,快速、准确、价廉地作出正确判断要求磁性粒子要进一步功能化.酞菁类化合物作为有机光导功能材料,具有价廉、稳定、低毒和广泛的光谱响应的特点^[4].然而它的不溶性和难以成膜性却妨碍了它的深入研究和实际应用^[5].解决办法之一,也是研究最多的方法即将酞菁分子共价结合到聚合物链上.迄今为止,已有一些文献报道了这类含酞菁结构聚合物的催化活性^[6]、电性能和光导性^[7],展示了较好的应用前景.受此启发,我们设想在磁性高分子粒子表面接上酞菁功能基,利用酞菁分子的光导性作为检测信号来获取生物活性分子间的相互作用信息,进而应用于临床检测诊断.

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

三氯化铁(FeCl₃,分析纯,天津市天大化工实验厂)、尿素(Urea,天津市塘沽鹏达化工厂,分析纯)、3-羧基邻苯二甲酸酐(Trimellitic anhydride,分

析纯,Acros)、钼酸铵(Ammonium molybdate,分析纯,重庆北碚化学试剂厂)、 α -甲基丙烯酸-2-羟乙酯(2-Hydroxyethyl)-methacrylate (HEMA),分析纯,Acros)和二乙烯基苯(DVB,Acros)等试剂和其它常用试剂均未经纯化直接使用.苯乙烯(Styrene,分析纯,天津化学试剂一厂).用5% NaOH溶液洗涤数次以除去阻聚剂,再用二次重蒸水洗涤至中性,减压蒸馏后备用. Fe₃O₄磁流体,实验室自制,平均粒径50 nm.实验用水均经二次重蒸.

采用KBr压片在 Nicolet 200SXV Fourier transform infrared (FTIR)仪上对物质的红外光谱进行了测定;元素分析在 EA1108-Elemental Analyzer上进行;粒子的表面形貌在 Scanning electron microscope (AMRAY-1000)上进行了观察.

1.2 铁酞菁(FePc(COCl)₄)的合成

合成方法参见文献[8].

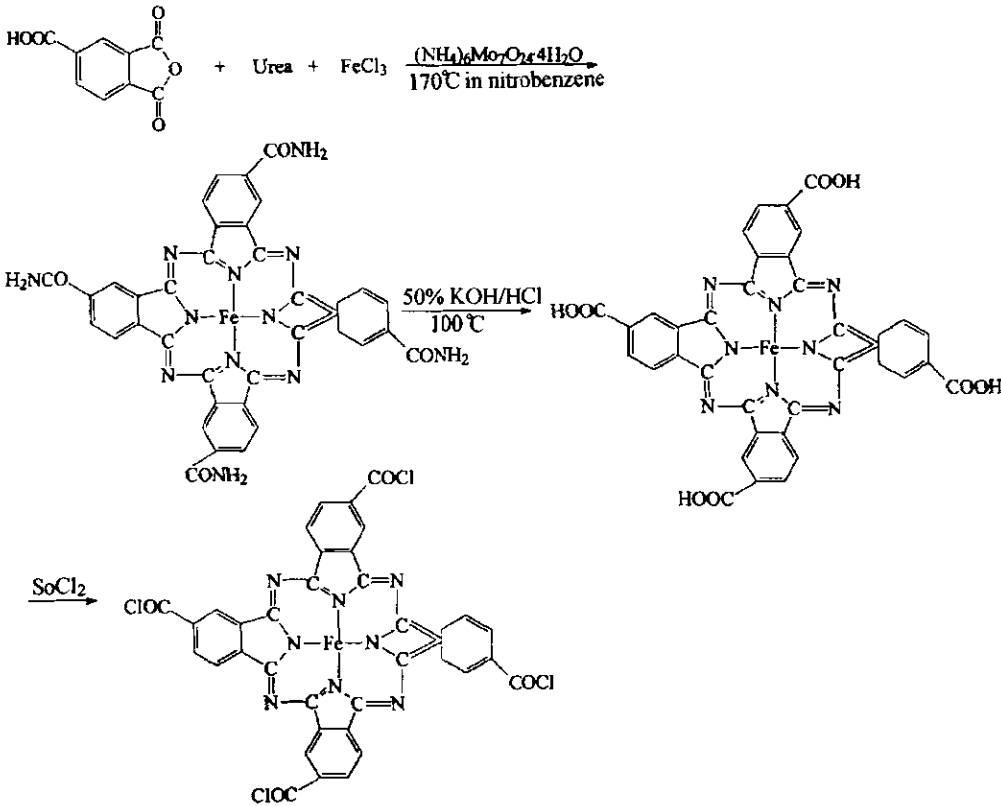
三氯化铁、尿素、3-羧基邻苯二甲酸酐在钼酸铵的催化下,于硝基苯中170℃反应3 h,过滤,以甲醇反复洗涤,得黑色固体物质,产率96%.所得固体在50% KOH溶液中100℃水解反应8~10 h,过滤,滤液用6 mol/L HCl酸化至pH为2,滤液中将有絮状沉淀析出,过滤,分别用0.1 mol/L HCl、丙酮、乙醚洗涤,得到绿色固体物质,产率10%.所得绿色固体在苯中80℃用二氯亚砷酰氯化反应10 h,产率100%.过滤,以苯洗涤,真空干燥,得绿黑色固体,即 FePc(COCl)₄.

1.3 表面含羟基的磁性高分子粒子的合成(PS-OH)

在装有 N₂ 通管,回流冷凝管的四颈瓶中加入0.1 g 磁流体(采用沉淀氧化法自制^[1],平均粒径50 nm),15.0 g 苯乙烯,2.0 g HEMA,6.0 g 聚乙二醇

4000, 0.45 g 过硫酸钾, 40 mL 蒸馏水, 0.2 m LDVB 和 60 mL 乙醇, 400 r/min 搅拌, 65 ~ 70℃ 反应 12 h. 产物经磁分离, 蒸馏水反复洗涤, 再用 1 mol/L 盐酸

溶液浸泡 24 h 以去除未包覆或包覆不完全的磁流体, 然后蒸馏水洗涤至中性, 80℃ 下真空干燥 24 h, 得泥灰色磁性高分子粒子, 产率 95%.



1.4 键接酞菁的磁性高分子粒子的合成 (PSFePc(COOH)₃)

在 50 mL 单颈瓶中加入 0.5 g PS-OH 粒子, 0.1 g FePc(COCl)₄, 20 mL N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 数滴吡啶, 电磁搅拌, 于 80℃ 下反应 10 h. 将反应产物倾入 50 mL 烧杯中, 磁分离, 并用 DMF 洗涤至溶液无色, 再用蒸馏水洗涤两次, 100℃ 真空干燥 24 h 得绿色磁性高分子粒子.

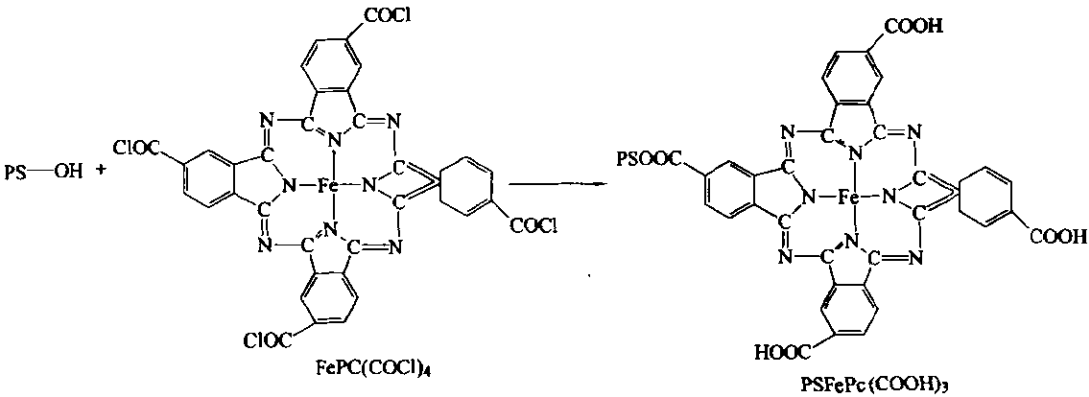
1.5 光导性测定

用 0.1 g 绿色磁性高分子粒子样品加 0.025 g

聚乙烯醇缩丁醛 (Polyvinyl butyral, PVB), 10 mL 的四氢呋喃 (THF), 15 g 玻璃珠, 置入 100 mL 的单口烧瓶中, 砂磨搅拌 6 h. 将得到的溶液用浸涂法涂覆到已有聚酰胺预涂层的铝片上, 80℃ 下烘干 6 h 后, 再涂覆脲的传输层溶液, 烘干后进行测试.

1.6 磁响应性测定

测试方法见图 1. 将 0.5 g 绿色磁性高分子粒子悬浮分散在 20 mL 水中, 分别采用自然沉降和 0.42 T 磁分离, 每隔一定时间取上层液, 在 721 分光光度计上测其透光率, 以透光率达到 95% 作为



测定终点.

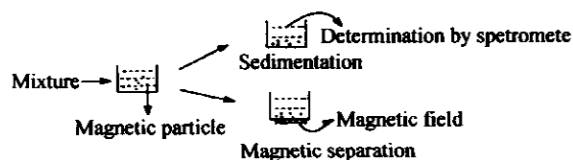


Fig. 1 Method for determining the magnetic response

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 PS-OH 和 PSFePc(COOH)₃ 的红外谱图上(见图 2), PS-OH 在 3429 cm⁻¹ 处有一 OH 伸缩振动峰, 在 1725 cm⁻¹ 为 C=O 伸缩振动峰, 这是由于共聚单体 HEMA 中含有酯键. PSFePc(COOH)₃ 在 3458 cm⁻¹ 处有一宽的 COOH 伸缩振动峰, 在 1726 cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动峰, 且该峰强于 PS-OH 的 C=O 峰, 这是由于 PS-OH 与 FePc(COCl)₄ 反应生成了酯键.

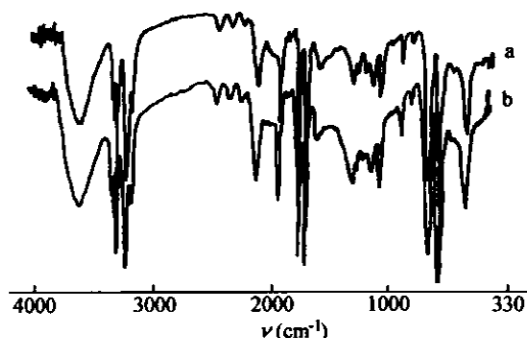


Fig. 2 IR spectra of PS-OH (a) and PSFePc(COOH)₃ (b)

2.2 粒子表面形貌

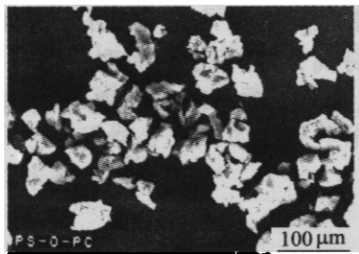


Fig. 3 SEM photo of PSFePc(COOH)₃

图 3 为磁性高分子粒子的扫描电镜照片. 从图上可以看出粒子尺寸范围为 10 ~ 100 μm 之间, 但微粒呈现出规则的表面特征. 我们采取了分散聚合方法, 但由于磁流体的存在, 这样的分散聚合跟一般的分散聚合又有所不同, 当反应开始后,

引发剂分解生成自由基, 在分散介质内引发溶液聚合反应, 首先生成溶于介质的齐聚物, 当聚合物链增长到临界链长时, 从介质中析出, 以磁流体为核, 相互缠结、聚并. 另外由于磁流体进行了表面处理, 活性中心在磁流体表面引发单体聚合, 直至形成稳定的聚合物颗粒. 由于在反应体系中加入了一定量的二乙烯基苯, 所以当聚合体系中成核阶段结束, 已生成的核将由于碰撞发生相互反应而生成不规则的聚合物颗粒, 二乙烯基苯加入量越多, 粒子的不规则性越强. 控制二乙烯基苯的加入量, 将能获得表面规则的磁性高分子微球. 实验表明, 当二乙烯基苯用量超过 0.15 mL 时, 将不再能获得表面规则的磁性高分子微球. 随着二乙烯基苯用量从 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL 逐渐增加时, 微球平均粒径分别为 18.66 μm、25.40 μm 和 186.32 μm. 本实验中使用的磁性高分子粒子, 二乙烯基苯用量为 2.0 mL, 结果为针状而非球状粒子. 图 4 为未加二乙烯基苯的表面规则的磁性高分子微球.

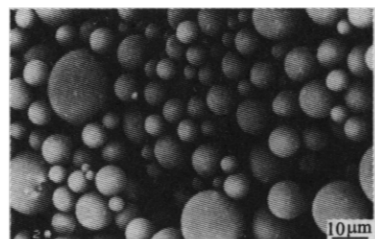


Fig. 4 Morphology of magnetic polymer microsphere
HEMA 2.0 g, St 15.0 g, KPS 0.45 g

2.3 元素分析

粒子中主要元素的元素分析结果如下:

FePc(COOH) ₄	cacl	C 58.03	N 15.50	Fe 7.50
	Found	C 57.42	N 15.10	Fe 7.80
FePc(COCl) ₄	cacl	C 52.79	N 13.68	
	Found	C 52.60	N 13.04	
PS-OH		C 83.10		Fe 0.108
PSFePc(COOH) ₃		C 86.22	N 0.75	Fe 0.163

从以上的结果可以看到, 在粒子 PS-OH 中铁含量为 0.108%, 这是由于在核壳式结构的 PS-OH 粒子中, 核层为 Fe₃O₄, 当 PS-OH 粒子表面共价结合 FePc(COCl)₄ 后, 粒子 PSFePc(COOH)₃ 的铁含量增加到 0.163%, 但由于 DMF 对磁性粒子有腐蚀作用, 因此铁含量的增加不能准确反映出酞菁铁在 PS-OH 表面的接枝情况, 以含氮量计算, 其接枝率为 4.8%.

2.4 磁响应性

图 5 为 PSFePc(COOH)₃ 在自然沉降和 0.42T 磁场强度下其透光率达到 95% 所需要的时间. 在自然沉降状态, 沉降时间约需 2 h, 而在 0.42T 磁场强度下仅需 10 min, 这表明该粒子具有良好的磁响应性, 即在外加磁场条件下可以实现快速分离, 这为粒子本身的纯化带来了很大方便, 也为其在应用过程中实现快速分离和纯化奠定了基础.

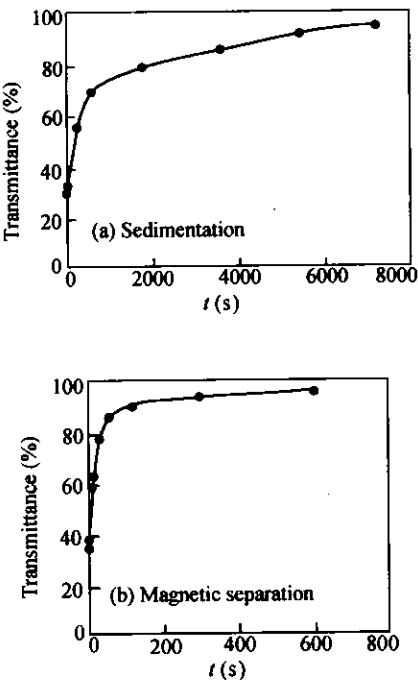


Fig. 5 Determination of magnetic response of PSFePc(COOH)₃

2.5 光导性

表 1 为绿色磁性高分子粒子 PSFePc(COOH)₃ 的光导性测试结果. 曝光强度为 30 lx. V_c 为充电电压, V_r 为残余电压, DD 为暗衰速率, $t_{1/2}$ 为半衰

时间. 该绿色磁性高分子粒子具有光导性, 在不同的人射光波长下均展示了较好的光导性, 在波长为 762.5 nm 时, 其充电电压甚至达到了 1030 V, 但其光导性并未表现出随波长增加而规律性变化的特点. 这主要是由于酞菁铁在 PS-OH 表面的接枝率比较低(元素分析结果为 4.8%), 而且酞菁铁本身的光导性也不是太好; 另一方面粒子壳层聚合物在光导性测试中也起到了杂质的作用. 在以后的工作中我们将采用光导性更好的材料如酞菁氧钛、钒酞菁等.

Table 1 photoconductivity of PSFePc(COOH)₃

Wavelength(nm)	V_c (V)	V_r (V)	DD (V/s)	$t_{1/2}$ (s)
454	703	417	48	1.14
500	652	390	54	1.11
570	695	417	57	1.03
605	687	464	45	1.09
678.7	808	484	70	1.15
703	648	367	53	1.06
762.5	1030	484	105	1.01
White light	640	437	39	1.32

Exposure: 30 lx; V_c : charge acceptance; V_r : residual potential; DD : dark decay; $t_{1/2}$: the time from the original potential to half value on exposure

综上所述, 本文合成出了一种粒径 10 ~ 100 μm 绿色磁性高分子粒子. 该粒子具有良好的磁响应性, 在磁场条件下可以实现快速分离和纯化; 而且该粒子具有光导性, 这将使其在临床检测诊断中依赖光导性检测来确定生物活性分子的相互作用信息的应用成为可能.

致谢 感谢浙江大学汪茫教授提供光导性测试.

REFERENCES

1 Ding Xiaobin, Sun Zonghua, Wan Guoxiang, Jiang Yingyan. *Reactive and Functional Polymer*, 1998, 38: 11 ~ 15
2 Wu Chuanbin, Wei Shuli. *Journal of Chinese Pharmaceutical*(药学报), 1993, 28(6): 330 ~ 334
3 Janssen W E, Rios A M. *Journal Immune Method*. 1989, 121: 289 ~ 291
4 Pan Pudun, Wang Mang, Cui Haifeng, Yang Shilin. *Journal of Functional Polymers*(功能高分子学报), 1994, 17(1): 8 ~ 12
5 Chen Hongzheng, Wang Mang, Feng Linxian, Shen Xuebin, Yang Shilin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 42: 1033 ~ 1037
6 Schutten J H, Zwart J. J. *Journal of Molecular Catalysis*, 1979, 5: 109 ~ 123
7 Chen Hongzheng, Xu Ruisong, Wang Mang. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 2609 ~ 2613
8 Shirai H, Maruyama A, Kobayashi K, Hojo N, Urushido K. *J Polym Sci Polym Lett*, 1979, 17: 661 ~ 666

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC POLYMER PARTICLES WITH PHOTOCONDUCTIVITY

ZHANG Junhua¹, DING Xiaobin¹, PENG Yuxing¹, WANG Mang²

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(² Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Magnetic polymer particles with hydro groups on the surface were synthesized by disperse polymerization in the presence of magnetic fluid, then a novel kind of green magnetic polymer particles (PSFePc(COOH)₃) was obtained by bonding the magnetic polymer particles with phthlaocyanine. The structure and properties of PSFePc(COOH)₃ particles were identified by infrared spectroscopy, element analysis and scanning electron microscopy *etc.* It was found that: (1) the particle size is in the range of 10 ~ 100 μm and the grafting ratio of phthlaocyanine is about 4.8%; (2) the particles show a good magnetic response in magnetic field, it takes about 2 h in natural sedimentation to reach a transmittance of 95%, while the same separation results under a magnetic field of 0.42T only need about 10 min; (3) the particles have photoconductivity. It maybe helpful to find a new method for detecting the interaction between bio-active molecules by using photoconductivity measurements.

Key words Magnetic polymer particle, Photoconductivity, Magnetic response