第37卷第9期

2009年9月

硅 酸 盐 学 报

JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 37, No. 9 September, 2009

磁性聚醋酸乙烯酯微球的制备及表面功能化修饰

余煜玺¹,洪卫²,徐宏建³,刘先桥⁴

 (1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系,福建 厦门 361005; 2. 厦门大学医院,福建 厦门 361005; 3. 上海电力 学院环境工程系,上海 201203; 4. 上海浦东张江高科技园蔡伦路 600 号,上海 201203)

摘 要:在油酸包覆的 Fe₃O₄ 磁流体存在条件下,以醋酸乙烯酯为聚合单体,二乙烯苯为交联剂,过氧化苯甲酰为引发剂,聚乙烯醇为稳定剂,采用 改良悬浮聚合法制备了粒径在数微米之间的磁性聚醋酸乙烯酯微球,对制备的磁性微球进行了表面功能化修饰。利用扫描电镜、振动样品磁强计和 Fourier 变换红外光谱分别检测了磁性微球的形貌、磁性能以及微球表面修饰的活性功能基团。结果表明:微球大小在 1~7μm,平均粒径为 3.8μm, 粒径分布相对较窄;比饱和磁化强度为 15.0 emu/g,具有超顺磁性。

关键词:聚醋酸乙烯酯;微球;磁性;悬浮聚合;表面修饰 中图分类号: O632 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2009)09-1520-06

PREPARATION AND SURFACE FUNCTIONAL MODIFICATION OF MAGNETIC POLYVINYL ACETATE MICROSPHERES

YU Yuxi¹, HONG Wei², XU Hongjian³, LIU Xianqiao⁴

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian; 2. Xiamen University Hospital, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian; 3. Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201203; 4. Zhangjiang Hi-Tech Park, 600 Cailun Road, Pudong New District, Shanghai 201203, China)

Abstract: Micro-size magnetic polyvinyl acetate microspheres were synthesized *via* a modification suspension polymerization of monomer vinyl acetate, cross-linker divinylbenzene, initiator benzoyl peroxide, and stabilizer polyvinyl alcohol in the presence of oleic-coated magnetite (Fe₃O₄). Then, surface functional modification was performed. The morphology and properties of the magnetic microspheres were characterized with the scanning electronic microscope, vibrating sample magnetometer and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the magnetic microspheres are in the size range of 1 μ m to 7 μ m with a mean diameter of 3.8 μ m and relatively narrow size distribution; the saturation magnetization is 15 emu/g with super-paramagnetic characteristics.

Key words: polyvinyl acetate; microspheres; magnetic; suspension polymerization; surface modification

磁性载体通常由磁性颗粒和表面包覆的亲和配 基组成,具有超顺磁性和生物特异性的特点,是 20 世纪 70 年代兴起的一类新型功能材料,在细胞分 离、免疫检测、抗体纯化、固定化酶和靶向给药等 生物医学领域具有广泛的应用前景。^[1-4] 磁性载体 具有超顺磁性,即在外加磁场中具有磁性,当外部 磁场消失后,无剩磁,使固-液分离更加快速简便, 可省去离心、过滤等繁杂的传统操作;其表面的亲 和配基又可在反应介质中识别相应的目标生物分 子,如抗体、抗原、生物素等,从而达到检测或分 离目的。^[5-6]理想的磁性载体要求具有较高的比饱 和磁化强度,颗粒尺寸小,粒径分布窄,化学稳定 性好,表面配基偶联效率高,且制备工艺简单、价 格便宜。

磁性载体制备方法主要有包埋法^[7]和单体共聚 法,其中单体共聚法应用最多,包括悬浮聚合、^[8]乳 液聚合、^[9]分散聚合^[10]及种子聚合^[11]等;但是,在 共聚过程中,功能基团常常被包埋于微球内,导致

收稿日期: 2008-12-12。 修改稿收到日期: 2009-05-04。

基金项目: 福建省自然科学基金(2009J05133) 资助项目。

第一作者: 余煜玺(1974—), 男, 博士, 副教授。

通信作者:刘先桥(1976—),男,博士,研究员。

Received date: 2008–12–12.Approved date: 2009–05–04.First author: YU Yuxi (1974–), male, Doctor, associate professor.E-mail: yu_heart@163.com

Correspondent author: LIU Xianqiao (1976–), male, Doctor, researcher. E-mail: xqliu761@yahoo.com

微球表面的功能基团含量非常少。Ugelstad 等^[12]采 用多步活化溶胀法生产,制备了单分散性的磁性微 球并已经商品化生产,但该方法的工艺复杂,产率 低,使制备的磁性微球价格相当昂贵。在上述方法 中,悬浮聚合法的优点是简单易行,便于放大生产, 且合成的磁性微球具有较高的磁含量,但常规悬浮 聚合法制备的磁性微球粒径常在几十到几百微米之 间,粒径分布宽,微球的比表面积小,表面配基的 偶联容量低,限制了其的应用。^[8,13]

实验中采用改良悬浮聚合法,通过控制反应条件,制备了粒径在数个微米之间的磁性聚醋酸乙烯 酯(polyvinyl acetate, PVAc)微球,并对微球进行了 表面功能基团修饰。利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)、Fourier 变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)表征 产物的结构和微观形貌。

1 实 验

1.1 主要试剂

醋酸乙烯酯(vinyl acetate, VAc)和二乙烯苯 (divinylbenzene, DVB)为分析纯试剂,经减压蒸馏 除去阻聚剂;过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide, BPO)、 聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA-1788)、环氧氯丙 烷、乙二胺、戊二醛、浓 NH₃·H₂O、二甲基甲酰胺 (dimethylformamide, DMF)、甲醇、氢氧化钠、氯 化钠和油酸均为分析纯试剂,购于国药泸化学试剂 公司。FeCl₂·4H₂O和FeCl₃·6H₂O均为分析纯试剂, 由国药化学试剂厂提供;实验用水为去离子水。

1.2 油酸包覆 Fe₃O₄磁流体的制备

采用改进的共沉淀法制备油酸包覆的 Fe_3O_4 磁 流体。^[14] 将 23.4g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 8.6g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶于 600 mL 去离子水中,快速搅拌(转速为 1 000 r/m) 并通入氮气。升温至 80 °C,加入 35 mL 浓氨水,接 着滴加 20 mL 油酸。20 min 后,用磁铁分离弃去上 层清液,用去离子水反复清洗除去多余的油酸,即 得油酸包覆的 Fe_3O_4 磁流体。

1.3 磁性微球的制备

在装有机械搅拌、氮气入口、冷凝管和垂直挡 流板的 2 L 圆柱型反应釜中加入 1000 mL 水和 25 g PVA、30 g 氯化钠和少量亚甲基蓝搅拌形成水相。 将 20 g 油酸包覆的 Fe₃O₄、90 g VAc、5.0 g DVB 和 5.0 g BPO 混合形成油相,在氮气保护下加入反应釜 中;调节转速为1000 r/m,控制温度从50℃升到70℃,在70℃反应2h后升温至80℃并反应2h,熟化2h;冷却后用去离子水多次清洗,磁分离得到 棕色磁性 PVAc 高分子微球。

1.4 微球的表面功能化修饰

取磁性 PVAc 微球 4.0 g,用甲醇清洗 3 次,置 于装有温度计、机械搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 三口圆底烧瓶中,加入甲醇 80 mL、氢氧化钠 1 g 和去离子水 10 mL,搅拌,升温至 50 ℃,反应 5 h。 反应结束后,所得产物经去离子水洗涤磁性分离后 得到表面含有羟基(一OH)的磁性颗粒。醇解反应 后,所得颗粒用 DMF 清洗 2 次,加入 50 mL 环氧 氯丙烷和 50 mL DMF,在 45 ℃反应 12 h,得到表面 含环氧基团的磁性颗粒。取出磁性颗粒,用水清洗 3 次后加入 50%的乙二胺溶液 100 mL,在 70 ℃反应 10 h,反应结束后用水多次清洗得到表面含氨基的 磁性颗粒。

1.5 表 征

用 SEM(JSM-6700F, JEOL, Japan)和 TEM(H-8100, Hitachi, Japan)观测磁性微球的形貌、粒径和 内部结构。用粉末 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)(议分析内部氧化铁的晶相结构, Cu 靶 K_a射线, 波长 $\lambda = 0.154$ nm, 扫描范围为 20°~75°。按热重 分析(thermogravimetric analysis, TGA)残留物的质 量计算得到氧化铁的含量。用 VSM(model-155, digital measurement system)测量室温磁性微球的磁 性能。用表面漫反射 FTIR(Vecter 22, Bruker, Germany)测定磁性微球的表面功能基团修饰。

2 结果与讨论

2.1 磁性微球的制备

采用改良悬浮聚合法制备了粒径在数微米间的 磁性 PVAc 微球。传统的悬浮聚合仅采用机械搅拌 以破碎液滴和加入稳定剂以阻止液滴凝并,往往只 能制备粒径在几十到数百微米的颗粒,所得微球比 表面小且粒径分布过宽,限制了它们的应用。制备 微米级聚合物的技术通常可以通过提高搅拌强度 (尤其是剪切强度)和增加稳定剂用量来实现,提高 搅拌强度可使液滴分散得更细,但搅拌过强后,反 而促进液滴聚并。在悬浮聚合中,合成颗粒的粒径 大小随加入稳定剂量的增加而减小,增加稳定剂用 量,除了起分散作用外,还可以减弱液滴聚并,有 利于获得窄粒径分布。^[14-18]

油相由 VAc、疏水性 Fe₃O₄ 磁流体、DVB 和

BPO 组成。自制表面包覆油酸的疏水性 Fe₃O₄的 TEM 照片如图 1 所示,可以看出:粒径大约为 8 nm, 表现出超顺磁性。



图 1 表面包覆油酸的 Fe₃O₄纳米颗粒 TEM 照片 Fig.1 Transmission electron microscope (TEM) photograph of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles

表面包覆油酸的 Fe₃O₄颗粒的 XRD 谱如图 2 所示,可以看出:合成的 Fe₃O₄样品 6 个主要 XRD 峰的衍射角(20)依次对应于 Fe₃O₄ 的{220}、{311}、 {400}、{422}、{511}和{440}晶面,可以确定为尖晶石结构的磁性 Fe₃O₄颗粒,具有较好的纯度和结晶度。通过适当搅拌,疏水性 Fe₃O₄ 磁流体很容易与 VAc、DVB 和 BPO 组成的有机相混合形成均匀的油相。含有稳定剂 PVA 和 NaCl 组成水相。在搅拌桨的机械剪切作用下,油相一方面破碎成细小的液滴,另一方面又互相碰撞聚并成较大的液滴,并 在一定条件下,达到动态平衡。





为了改善悬浮聚合反应的搅拌性能,在2L圆 柱形反应釜中设置了4叶垂直挡流板,并将转速设 为1000r/m。采用高浓度的PVA 作稳定剂,除了降 低油/水界面张力外,主要起防止液滴凝并的作用。 实验中,为了增加PVA 的稳定作用和降低颗粒的尺 寸,加入占水相质量为2.5%的PVA-1788 作稳定剂, 常规悬浮聚合法制备磁性高分子微球时加入稳定剂 的量仅为单体量的0.1%左右。^[15]

为了降低 VAc 在水相中的溶解, 在水相中加入 3%的 NaCl, 以阻止其向水相中的扩散。为了保证 引发聚合反应的中心绝大部分是油相液滴, 而不 是胶束和防止在水相中的二次成核反应, 在水相 中加入了少量阻聚剂亚甲基蓝。与无磁性的悬浮 聚合相比较, 由于铁是很强的阻聚剂, 加入 5%单 体量的引发剂 BPO 可以引发聚合, 是一种较快速 的聚合。通过以上改良措施, 制备的磁性 PVAc 颗粒的外形及粒径分布如图 3 和图 4 所示。通过 统计不同 SEM 照片中大约 300 个颗粒得知: 颗粒 的粒径在 1~7 μm, 平均粒径为 3.8 μm, 粒径分布 相对较窄。



图 3 改良悬浮聚合法制备的磁性 PVAc 微球的 SEM 照片 Fig.3 SEM photograph of magnetic polyvinyl acetate (PVAc) microspheres prepared by the modification suspension polymerization





图 5 为上述改良悬浮聚合法制备的磁性 PVAc 颗粒的 TEM 照片,可以看出:磁性聚合物颗粒的 形态接近于完整的球形,内部有颜色衬度很深的磁 性 Fe₃O₄ 颗粒。为了确定微球中的氧化铁含量,对 磁性 PVAc 微球进行了热分析,得到 Fe₃O₄ 在磁性 PVAc 微球中的质量比达到了 22%。



图 5 改良悬浮聚合法制备的磁性 PVAc 微球的 TEM 照片 Fig.5 TEM photograph of magnetic PVAc microspheres prepared by the modification suspension polymerization

2.2 磁性微球的表面修饰

在含 NaOH 催化剂的甲醇溶液中, PVAc 发生 醇解或皂化反应, 生成 PVA, 是工业上制备 PVA 的 常用方法,其反应机理有两种:一种是 PVAc 的酯 交换反应





CH₃COONa

系统中含有水时,由于 NaOH 离解度增大,催 化作用增强,两种反应进行的速度都很快。 将反应(1)和反应(2)应用于磁性 PVAc 微球的表 面功能化修饰。图 6 给出了磁性 PVAc 在醇解或皂 化反应前和反应后的 FTIR 谱,可以看出:反应前 后 FTIR 谱的变化很明显,反应后,在 $3450\,\mathrm{cm}^{-1}$ 附 近出现了较强的 PVA 羟基 O一H 伸缩振动吸收峰, 而反应前 1721 cm⁻¹ 处, PVAc 酯基的 C=O 伸缩振 动峰在反应后明显减弱,1273 cm⁻¹ 酯的 C—O—C 反对称伸缩振动吸收峰趋于消失,^[17]说明磁性 PVAc 的醇解或皂化反应进行得比较彻底。



图 6 磁性 PVAc 微球皂化反应前后的 FTIR 谱 Fig.6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of magnetic PVAc microspheres before and after ransesterification 1-Before ransesterification; 2-After ransesterification.

磁性 PVAc 微球是一种交联度较高的聚合物, 醇解或皂化反应要求较高的反应速度和反应时间。 控制反应进行到一定程度,使醇解或皂化反应在颗 粒表层进行,形成表面含有丰富羟基(--OH)的 PVA 外壳,而且反应条件几乎不破坏磁性,是磁性 PVAc 颗粒表面功能化的有效方法:此外,为了便于在较 温和条件下偶联亲和配基和适当延长"空间臂",通 过进一步的活化反应将磁颗粒表面的羟基转化为氨 基,其反应过程如下:



图 7 是磁性 PVAc 微球氨基化反应前后的 FTIR 谱,可以看出:反应后1373 cm⁻¹处,—OCH₃特征 峰氨基化反应后消失,1160、1270 cm⁻¹处 C-O-C





1-Before ammonolysis; 2-After ammonolysis.

峰和1735 cm⁻¹ 处 C==O 峰氨基化反应后减弱。

图 8 是室温测定的磁性 PVAc 微球表面修饰前 后的磁化曲线,可以看出:无磁滞现象,外加磁场 等于 0 时,剩余磁化强度和矫顽力均接近于 0,可 以判定表面修饰前后的磁性微球均具有超顺磁性。 这是因为表面包覆油酸的疏水性 Fe₃O₄ 磁流体的粒 径大约为 8 nm,并表现出超顺磁性,在聚合反应过 程中,Fe₃O₄ 磁流体仍然以大小为 8 nm 的粒子分散 于 PVAc 微球中。图 8 还显示:磁性 PVAc 微球在 表面修饰前后的比饱和磁化强度分别为 15.6 emu/g 和 15.0 emu/g,说明表面修饰前后的比饱和磁化强 度略有降低,一方面说明表面功能化修饰对微球的



图 8 磁性 PVAc 微球表面修饰前和修饰后的磁化曲线 Fig.8 Vibrating sample magnetometer (VSM) magnetization curves of modified and unmodified magnetic PVAc microspheres

磁性能影响很小,另一方面说明在表面增加功能基 修饰层后,磁核 Fe₃O₄的比重会略有降低,也可以 说明磁性微球的表面修饰是成功的。

3 结 论

用改良悬浮聚合法制备了粒径在数微米间、粒径分布相对较窄的磁性 PVAc 高分子微球。在此基础上,通过表面化学反应引入活性功能基团,得到一种实际可用的磁性载体。该工艺克服了常规悬浮 共聚法制备磁性载体颗粒粒径过大、比表面积小和 表面功能基团偶联容量低的缺点。结果显示:所得 载体颗粒大小在1~7 μm,平均粒径为 3.8 μm,粒 径分布相对较窄;比饱和磁化强度为 15.0 emu/g,具 有超顺磁性。

参考文献:

- CHIKAZUMI S, TAKETOMI S, UKITA M, et al. Physics of magnetic fluids [J]. J Magn Magn Mater, 1987, 65: 245–251.
- [2] KONDO A, KAMURA H, HIGASHITAHI K. Development and application of thermosenstive magnetic immunomicrospheres for antibody purification [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, 41: 99–105.
- [3] BÍLKOVÁ Z, SLOVÁKOVÁ M, HORÁK D, et al. Enzymes immobilized on magnetic carriers: efficient and selective system for protein modification [J]. J Chromatogr B, 2002, 770: 177–181.
- [4] CUPTA P K, HUNG C T. Magnetically controlled targeted microcarrier systems [J]. Life Sci, 1989, 44: 175–186.
- [5] ŠPANOVÁ A, HORÁK D, SOUDKOVÁ E, et al. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres designed for polymerase chain reactions applications [J]. J Chromatogr B, 2004, 800: 27–32.
- [6] HÄFELI U, SCHÜTT W, TELLER J, et al. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers [M]. New York: Plenum Press, 1997: 269–285.
- [7] DENKBAS E B, KILICAY E, BIRLIKSEVEN C, et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization [J]. React Func Polym, 2002, 50(3): 225–232.
- [8] LEE Y, RHO J, JUNG B. Preparation of magnetic ion-exchange resins by the suspension polymerization of styrene with magnetite [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(8): 2058–2067.
- [9] XIE G, ZHANG Q Y, LUO Z P, et al. Preparation and characterization of monodisperse magnetic poly(styrene butyl acrylate methacrylic acid) microspheres in the presence of a polar solvent [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(11): 1733–1738.
- [10] HORÁK D. Magnetic polyglycidylmethacrylate microspheres by dispersion polymerization [J]. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2001, 39(21): 3707–3713.
- [11] LEE J, ISOBE T, SENNA M, Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH [J]. J Colloid Interface Sci, 1996, 177: 490–494.
- [12] UGELSTAD J, ELLINGSEN T, BERGE A, et al. Magnetic polymer particles [P]. WO Patent, 8303920. 1983–11–10.
- [13] GUO Z, BAI S, SUN Y, Preparation and characterization of immo-

bilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres [J]. Enzyme Microb Technol, 2003, 32: 776–782.

- [14] LIU X Q, GUAN Y P, XING J M, et al. Synthesis and properties of micron-size magnetic polymer spheres with epoxy groups [J]. Chin J Chem Eng, 2003, 11(6): 731–735.
- [15] MA G H. Advances in Preparations and Applications of Polymeric Microspheres [M]. New York Basel: Marcel Dekker Press, 1999: 75– 81.
- [16] LIU X Q, MA Z Y, XING J M, et al. Preparation and characterization

of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 270(1/2): 1–6.

- [17] LIU X Q, XING J M, GUAN Y P, et al. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization [J]. Colloid Surface A, 2004, 238(1/3): 127–131.
- [18] LIU X Q, KAMINSKI M D, RIFFLE J S, et al. Preparation and characterization of biodegradable magnetic carriers by single emulsionsolvent evaporation [J]. J Magn Magn Mater, 2007, 311(1): 84–87.



中国硅酸盐学会将举办第七届水泥与混凝土国际研讨会

中国硅酸盐学会自 1985 年在北京举办第一届水泥与混凝土国际研讨会以来,迄今已举办了六届。除我 国学术界积极参加外,每届会议均有相当数量的世界知名学者出席,已成为在国际上有较大影响的连届国 际会议。该学术会议的举办,不仅对外展示我国水泥与混凝土的科技水平和最新成就,促进我国和其他国 家的科学技术交流与合作,也为我国广大的科技工作者提供了极好的国际学术交流机会。

为了进一步促进我国水泥与混凝土科技工作者尤其是中青年学者和国际同行间的学术交流和技术合作,扩大我国的影响,我会拟于 2010 年 5 月 9 日至 12 日在山东济南市举办第七届水泥与混凝土国际研讨会(The 7th International Symposium on Cement & Concrete)。

本次会议的主题为:"水泥、混凝土对全球可持续发展的贡献"。

会议的主要内容为:

- 1) 水泥熟料化学;
- 2) 水泥水化与硬化体结构;
- 3) 水泥节能减排技术与装备;
- 4) 化学激发胶凝材料;
- 5) 特种与功能胶凝材料;
- 6) 掺合料与化学外加剂;
- 7) 碱集料反应;
- 8) 水泥混凝土的环境行为;
- 9) 混凝土耐久性和混凝土技术进展;
- 10) 水泥与混凝土的测试与评价;
- 11) 纤维增强水泥混凝土制品。

会议将附设小型展览,主要展出水泥制造新技术、新产品、新装备、现代测试仪器和方法等。