

磁性高分子微球的制备及表征技术

张 凯^{1,2} 傅 强¹ 黄渝鸿² 周德惠²

(1 四川大学高分子学院,成都 610065)

(2 中国工程物理研究院结构力学研究所,绵阳 621900)

摘 要 在总结近年来国内外有关磁性高分子微球研究成果的基础上,对磁性高分子微球的四种制备方法,即共混包埋法、界面沉积法、活化溶胀法和单体聚合法,的工艺过程及优缺点进行了概述。对磁性高分子微球的各项特征(如平均粒径、粒径分布、磁含量、磁响应性及耐酸碱性等)的表征方法进行了介绍。

关键词 磁性高分子微球,制备,表征

Preparation and Characterization of Magnetic Polymer Microsphere

Zhang Kai^{1,2} Fu Qiang¹ Huang Yuhong² Zhou Dehui²

(1 College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(2 Institute of Structure Mechanics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract On the basis of summarizing the research efforts of magnetic polymer microsphere worldwide in recent years, the preparation of magnetic polymer microspheres, including crossblend and embedment, interface aggradation, activation swelling and monomer polymerization, as well as relative merits of these processes, are reviewed. The characterization methods of magnetic polymer microsphere for some properties, such as average size, size distribution, magnetic particles content, magnetic response, acid-resistant and alkali proof ability, are introduced.

Key words Magnetic polymer microsphere, Preparation, Characterization

1 引言

自隐身飞机问世以来,以雷达波吸波剂为研究核心的隐身技术一直受到各国军事部门的高度重视,并逐渐应用于导弹、舰船、坦克等武器上。传统的微波吸收剂多为无机物,如铁氧体、碳基铁等,因其密度大且吸波频带窄难于在飞行器上应用。近年来国内外在研究并改进铁氧体等传统吸波材料的同时,还进行了卓有成效的新材料探索,其中以将包覆有纳米磁性物质的高磁含量磁性高分子微球直接以

涂料的形式应用于隐身领域最具发展前景,该方法不但能充分利用纳米材料的吸波性能,还能有效地解决纳米粉体在涂料中的团聚现象。根据电磁波理论,当吸波材料兼具电、磁损耗时有利于展宽频带和提高吸收率,因此,如将导电聚合物作为磁性高分子微球的壳体,则有可能获得轻质、宽频带、高吸收的新型微波吸收剂,将在隐身技术和电磁屏蔽上有应用前景^[1,2]。

澳大利亚国防部材料实验室研究表明,为了使

收稿日期:2004-02-16;修回日期:2004-07-05

张凯,1973年出生,工程师,主要从事功能高分子材料的研制与应用方面的工作

磁性颗粒具有较高的磁导率,其粒径不宜过小,作为吸收剂用的金属磁性颗粒,其粒径应在 $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围^[3]。采用磁性高分子微球涂料,依靠其中的“活性成分”对电磁波的响应使分子结构内部重新排列,以分子振荡来吸收雷达入射波的大部分能量,目前此类涂料的工作频率范围仅限于 $1 \text{ GHz} \sim 2 \text{ GHz}$ (精密雷达的主要工作频段)^[4]。在各种军品装备外表施加磁性高分子微球复合的屏蔽层时,其屏蔽效果达到 -35 dB 以上(体积电阻率达到 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下),可有效地屏蔽电磁波干扰^[5]。

除此之外,磁性高分子微球作为一种新型的功能材料,在磁性材料、生物医学、细胞学、生物工程、分离工程和精细化工等诸多领域也获得了一定程度的应用。目前,磁性高分子微球的相关研究已成为国内外学者研究的热点,其中以磁性高分子微球的制备与表征技术研究为核心问题^[1,2]。

2 磁性高分子微球的制备技术

目前,有关核壳型磁性高分子微球制备方法的研究报道和专利很多,总体来看,主要是通过以下四种方法来实现的,即共混包埋法、界面沉积法、活化溶胀法和单体聚合法。

2.1 共混包埋法

共混包埋法是制备磁性高分子微球最早的一类方法,它是将磁性超微颗粒均匀分散于天然或合成高分子溶液中,通过交联、絮凝、雾化、脱水等手段使高分子包覆在磁性颗粒表面,形成核壳结构的磁性高分子微球。

Menager 等将双分子层磷脂膜包覆在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面制成 80 nm 的磁性脂质体^[6]。李欣等将纤维素与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合成磁性粘胶液,采用反相悬浮包埋法制得毫米级磁性珠状纤维素^[7]。Stefan 等在葡聚糖水溶液中沉淀出纳米 Fe_3O_4 微粒,经过离心、过滤等程序制备了超顺磁性葡聚糖颗粒^[8]。Goto 等对含磁性颗粒的脱乙酰壳聚糖水溶液喷射雾化造粒,得到粒度相对均匀的毫米级大孔型磁性微球,用于磁场稳定的流化床^[9]。Bahar 等将悬浮有 Fe_3O_4 的油相倒入水相,经搅拌后在室温下蒸发出油相溶剂氯仿,制得带有反应性醛基的磁性聚苯乙烯微球,并将其用于固定化葡萄糖淀粉酶的研究^[10]。一些含功能基团的烷氧基硅烷或氯硅烷可以通过共混改性对磁性 Fe_3O_4 颗粒进行包覆,

- 2 -

形成硅烷化磁性颗粒,如用 γ - 缩甘油丙基三甲氧基硅烷与 Fe_3O_4 颗粒表面的一OH 缩合可以得到含环氧基的磁性高分子微球^[11]。

共混包埋法制备磁性高分子微球主要是通过范德华力、氢键、配位键或共价键等作用,使溶解的高分子链缠绕在 Fe_3O_4 颗粒表面,形成高分子包被的磁性微球。采用此法制备磁性高分子微球的优点是简单方便,表面本身含有各种功能基团,可直接偶联所需的配基;缺点是制备出来的磁性高分子微球大小难以控制,粒度分布较宽,形状不规则,不同微球磁性颗粒含量也不一致,微球磁性强弱差别很大,磁性核心易与外界接触,磁性容易泄露。

2.2 界面沉积法

界面沉积法是制备多层结构磁性高分子微球的一种方法。具体做法是预先制备一种表面含有某种功能基团(如 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$)的聚合物乳胶粒,与超微磁性颗粒混合均匀,通过调节 pH 值使聚合物乳胶粒与磁性微粒表面携带的电荷相反,磁性微粒借助于静电吸引沉积在聚合物乳胶粒表面,然后以此乳胶粒为种子进行种子乳液聚合,表面再包被一层聚合物,形成夹心式结构的磁性高分子微球,制备示意图如图 1 所示。

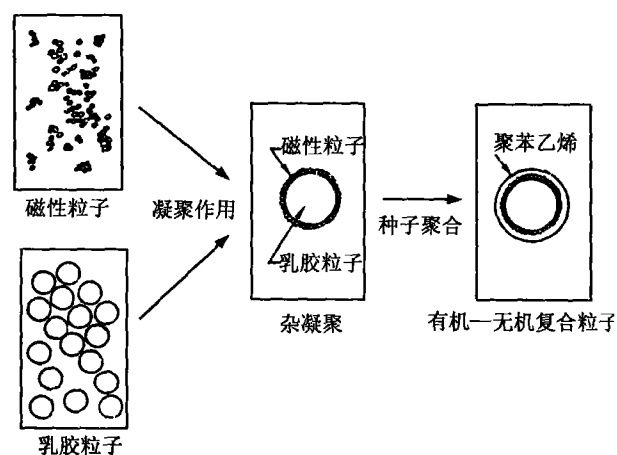


图 1 夹心结构磁性高分子微球的制备示意图

Fig. 1 Schematic showing the process of synthesizing the multilayer magnetic polymer microspheres

Furusawa 等先制备出了粒径为几十纳米的聚苯乙烯乳液,然后加入经超声波分散均匀的 Fe_3O_4 溶液,用 HNO_3 将 pH 值调至 2.5 后静置 24 h 以确保宇航材料工艺 2004 年 第 6 期

Fe₃O₄ 颗粒完全沉积,最后加入乳化剂、引发剂及苯乙烯单体进行种子乳液聚合反应可制得夹心式磁性聚苯乙烯微球。复合微粒悬浮液经过 900 s 左右的磁分离,透光率可达 90%,基本达到完全分离,而在自然沉降作用下,同样时间内透光率仅为 60% 左右,可见复合微粒的磁分离效果较明显^[12]。Goetz 等在 106 μm ~ 150 μm 带正电的镍颗粒表面沉积了多层带负电的多孔状硅胶颗粒,烧结固化后形成一种 Ni/SiO₂ 复合磁性硅胶颗粒^[13]。

采用界面沉积法制备的磁性高分子微球具有粒度可控、大小均匀、磁含量一致等优点,但制备工艺过于复杂。

2.3 活化溶胀法

活化溶胀法是 Ugelstad 等创立的一种制备混合结构型单分散超顺磁性高分子微球的有效方法^[14], Winnik 等对这一技术的发展也作出了重要贡献^[15]。活化溶胀法制备磁性高分子微球一般包括四个步骤:(1)采用种子聚合技术制备单分散大孔型聚苯乙烯微球;(2)对微球孔内、外进行磺化(-SO₃⁻)或硝化(-NO₂)以使其具有亲水性界面;(3)浸泡微球于铁盐水溶液中,在适当的反应条件下使超顺磁性 Fe₃O₄ 或 γ-Fe₂O₃ 在孔内合成;(4)选用一种含活性功能基团的单体对微球进行溶胀、聚合、包被,使微球孔道封闭,表面功能化。

Ugelstad 法是目前制备磁性高分子微球最好的方法,具有以下优点:(1)在磁化过程中,单分散聚合物微球的粒径和粒径分布不变,保证所得的磁性高分子微球具有良好的单分散性;(2)具有超顺磁性的无机微粒均匀地分散在整个聚合物微球中,且每个微球含有相同浓度的磁性微粒,从而保证所有磁性微球在磁场下具有一致的磁响应性;(3)可以制备各种粒径的致密或多孔磁性高分子微球(最佳为 0.2 μm ~ 20 μm),且可以制备磁含量大于 30% 的高磁含量微球。目前,用该法已开发出商品化系列产品,已有 M280 (2.8 μm)、M450 (4.5 μm)、M500 (5.0 μm) 等规格的 Dynabeads 商品出售,成功应用于微生物学、分子生物学、免疫学等诸多领域^[14,15]。但是,由于此法的制备过程十分复杂,所得产品的价格特别昂贵。

2.4 单体聚合法

单体聚合法是在磁性微粒存在下,通过乳液聚

合、分散聚合、种子聚合和悬浮聚合等方法,使磁性颗粒与聚合物复合成磁性高分子微球的方法。该方法合成磁性高分子微球的关键是解决无机磁性颗粒与有机烯类单体之间的相容性问题。

2.4.1 亲水性单体

亲水性烯类单体如丙烯醛、丙烯酸、丙烯酰胺等,与亲水性磁性 Fe₃O₄ 或 γ-Fe₂O₃ 颗粒相容性较好,可以在单体聚合成球的过程中直接加入磁性颗粒,使两者复合成磁性聚合物微球。Cocker 等在磁性 Fe₃O₄ 微粒存在下,采用反相悬浮聚合技术合成了 60 μm ~ 600 μm 的聚丙烯酰胺磁性微球,这种复合微球在外磁场的作用下会发生磁化现象,可以通过测定磁化率来判定复合微球的磁性种类和磁性强度。复合微球的质量磁化率与其中的 Fe₃O₄ 含量成正比,与微球的粒径成反比^[16]。Dresch 和 Zaitsev 等分别采用反相微乳液聚合和种子沉淀聚合技术合成了 80 nm ~ 320 nm 的聚甲基丙烯酸磁性聚合物纳米颗粒,具有较高的磁响应性和悬浮稳定性^[17,18]。

亲水性单体聚合法由于不能使较多的磁性颗粒集中在微球内部,形成的微球磁性一般较弱,化学和机械稳定性也不好。该方法的优点是制备出的磁性高分子微球表面含有 -NH₂、-CHO、-COOH 等功能基团,可以通过双功能试剂或直接与生物配基偶联。

2.4.2 疏水性单体

有机亲油性烯类单体如苯乙烯、丙烯酸酯类等与无机亲水性磁性颗粒的相容性较差,聚合过程中容易发生相分离,致使合成的微球磁性颗粒含量低,分布也不均一。针对这些问题,研究者们提出了一些新的方法。Tricot 等把磁性 Fe₃O₄ 颗粒分散在部分聚合的苯乙烯粘稠溶液中,进行 O/W 型悬浮聚合,合成出 0.2 mm ~ 1.0 mm 的磁性聚苯乙烯微球,呈规整球形,表面光滑,Fe₃O₄ 含量为 0.05% ~ 0.09%,在 0.05 T 磁场中的磁响应性为 3.0 cm/min^[19]。Daniel 等用烃油对磁性 Fe₃O₄ 颗粒表面进行亲油化处理,在水相中进行苯乙烯乳液聚合,制备出粒径在 0.15 μm ~ 1.0 μm 的磁性聚苯乙烯乳胶粒,但由于复合效果不好,磁性微球在性能上存在缺陷,如磁性 Fe₃O₄ 颗粒含量低(0.8% ~ 2.7%)且聚集在球周边,不同球磁含量变化大等^[20]。Yanase 等用表面活性剂预先处理亲水性磁性 Fe₃O₄ 颗粒,使

水相中的磁性胶体粒子成为引发亲油性烯类单体聚合的中心,通过引发乳液聚合反应合成出了磁性聚苯乙烯微球,但磁性 Fe_3O_4 颗粒含量少且在不同颗粒之间分布不均匀^[21]。邱广明等将过硫酸钾引发剂和苯乙烯单体预先吸附在聚乙二醇稳定的磁性 Fe_3O_4 颗粒表面,采用分散聚合法合成了 $50\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 的核壳结构型磁性聚苯乙烯微球,但 Fe_3O_4 含量只有 $0.5\% \sim 2.5\%$ ^[22]。

3 磁性高分子微球的表征技术

磁性高分子微球的各项特征,如平均粒径、粒径分布、磁含量、磁响应性及耐酸碱性等,需要用不同的仪器和实验方法进行表征。为了进一步探讨反应机理,对磁性高分子微球进行必要的表征显得尤为重要。

3.1 磁性高分子微球形貌、结构及组成分析

采用扫描电镜(SEM)可直观地观察磁性高分子微球的表观形貌,如球形规整度、表面粗糙度等。采用红外光谱(IR)可以对磁性高分子微球的基体、表面功能基团及磁性无机物质进行定性分析,邱广明等认为在 $580\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰可证明 Fe_3O_4 晶粒存在^[22]。

3.2 平均粒径及粒径分布

乳胶粒的粒径及粒径分布是衡量磁性高分子微球的一个重要指标。目前,对聚合物乳液的制备而言,最常用的乳胶粒粒径测定方法有以下六种:光散射法、消光法、肥皂滴定法、离心法、电子显微镜法、水动力色谱法。利用前三种方法,能测得乳胶粒的平均粒径;而利用后三种方法,除了可以得到乳胶粒的平均粒径外,还可以得到乳胶粒的粒径分布。对于磁性高分子微球的研究而言,主要采用电子显微镜法、光学法和水动力色谱法进行表征。

3.2.1 电子显微镜法

电子显微镜法主要包括透射电镜(TEM)和扫描电镜两种方法。利用电子显微镜法可直接观察和测量磁性高分子微球的粒径,也可以由具有代表性的照片直接量取一定数量磁性高分子微球的粒径,再用统计的方法求得数均粒径。虽然电子显微镜法并不能较完全地反映样品的实际情况,有时甚至会得出错误的结论,但是近年来随着电镜和计算机图像处理系统联用,该方法的应用日益广泛。

3.2.2 光学法

测定粒径的光学方法主要有激光脉冲全息法、衍射法和光散射法等几种,其中光散射法又分为角散射法和全散射法两大类。光学法具有适用范围广,可对气液、气固、液固双相介质中的各种细微颗粒进行测量,测量粒度范围广、重复性好、精度高、不接触样品、不要求导电介质、测量时间短、可实现快速实时测量等优点,还易于同计算机配合,实现测量过程和数据处理自动化。因此,光学法已被认为是一种先进的、最具有广泛发展前景的测粒方法。

3.2.3 水动力色谱法

水动力色谱法(HDC)是一种简便、快速测量磁性高分子微球粒径及粒径分布的方法,该方法易于实现在线测量,因此,自20世纪70年代以来,HDC发展很快。通过高压进样阀将待测乳液和标识混合物注入内装 $18\ \text{nm} \sim 20\ \text{nm}$ 的聚苯乙烯、玻璃或硅胶填料的工作柱,经过工作柱后乳胶粒被分级,粒径大的流速快,先流出,粒径小的后流出,经检测器所得的信号输入计算机,处理后结果用记录仪记录下来,即得样品的平均粒径和粒径分布。

3.3 磁含量

磁含量是磁性高分子微球的另一个重要的指标,即复合微球中磁性物质的含量。磁性高分子微球磁含量的测定方法大致可分为灼烧法、比色法和原子吸收光谱法三种,其中灼烧法和原子吸收光谱法是目前广泛采用的。此外,Yanase等认为,在空气或氮气下用TG-DTA分析法进行磁含量的测定具有简便、准确的特点,也是一种切实可行的方法^[21]。

3.4 磁响应性

目前对于磁性高分子微球磁响应性的测定还没有一个较成熟的方法。采用较多的是定性描述磁响应性“强”或“弱”。由于磁含量是描述磁响应性的一个直接的依据,因此,磁含量的大小可在一定程度上反应出磁性高分子微球的磁响应性。丁小斌等采用分光光度法对磁响应性进行定量的描述,其原理是将磁性高分子微球分散于水溶液中,测定经不同磁分离时间后,溶液在 $580\ \text{nm}$ 波长下的透光率的变化^[23]。罗正平等利用古埃磁天平,采用测量瞬间磁增重大小和磁增重变化两种方法,对磁性高分子微球的磁响应性进行测量^[24]。

3.5 表面功能基团含量

当磁性高分子微球用于细胞分离、有机合成及工业分离等领域时,总希望其单位表面积含有更多的功能基团,因此对磁性高分子微球表面功能基团的测定显得尤为重要。目前,磁性高分子微球的表面功能基团含量几乎都采用电导滴定的方法。

3.6 耐酸碱性

磁性高分子微球耐酸碱性的测定,多用一定浓度的盐酸或氢氧化钠溶液,对所制备的磁性高分子微球进行一定时间的浸泡,然后用分光光度法或原子吸收光谱法测定浸泡液中的铁含量,从而来评价磁性高分子微球的耐酸碱性。

4 结束语

磁性高分子微球已在越来越多的领域得到应用,磁性高分子微球的制备技术切实可行,但上述各种制备技术仍存在各自的缺点,需要完善。今后的发展方向应是低成本、高磁含量、粒径更小更均匀。磁性高分子微球的表征技术的发展方向应是高准确性、高精度,定性分析与定量分析相结合,数据采集与数据处理相结合。

参考文献

- 1 王延梅,封麟先. 磁性高分子微球的研究进展. 高分子材料科学与工程,1998;14(5):6
- 2 梁治齐. 微胶囊技术及其应用. 北京:中国轻工业出版社,1999:134
- 3 李新华,陈雷,孟晓雄. 国外涂料型红外隐身材料研制现状和发展方向分析. 红外技术,1994;16(1):5
- 4 周克省,黄可龙,孔德明. 吸波材料的物理机制及其设计. 中南工业大学学报,2001;32(6):617
- 5 付伟. 舰艇隐身技术发展综述. 舰载武器,2000;(4):36
- 6 Menager C, Cabuil V. Synthesis of magnetic liposomes. *Journal of Colloid and Interface Science*,1995;169:251
- 7 李欣,李朝心,何炳林. 磁性珠状纤维素制备工艺研究. 离子交换与吸附,1997;13(5):378
- 8 Stefan M. Methods and materials for high gradient magnetic separation of biological materials. WO Patent 90/07380, 1990:1
- 9 Goto M, Imamura T, Hirose T. Axial dispersion in liquid magnetically stabilized fluidized beds. *Journal of Chromatography*,1995;690:1
- 10 Bahar T, Serdar S. Immobilization of glucoamylase on magnetic polystyrene particles. *Journal of Applied Polymer Science*,1999;72:69

- 11 Garcia A, Engler C R. Cellulose immobilization on Fe_3O_4 and characterization. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995;45:321
- 12 Furusawa K, Nagashima K, Anzai C. Synthetic process to control the total size and component distribution of multilayer magnetic composite particles. *Colloid & Polymer Science*,1994;272:1104
- 13 Goetz V, Remaud M, Graves D. A novel magnetic silica support for use in chromatography and enzymatic bioprocessing. *Biotechnology and Bioengineering*,1991;37:614
- 14 Ugelstad J, Stenstad P, Kilaas L. Monodisperse magnetic polymer particles. *Blood Purification*,1993;11:349
- 15 Winnik F M, Morneau A, Ziolo R F. Template controlled synthesis of superparamagnetic goethite within macroporous polymeric microspheres. *Langmuir*,1995;11:3660
- 16 Cocker T M, Fee C J, Evans R A. Preparation of magnetically susceptible polyacrylamide/magnetite beads for use in magnetically stabilized fluidized bed chromatography. *Biotechnology and Bioengineering*,1997;53:79
- 17 Dresco P A, Zaitsev V S, Gambino R J. Preparation and properties of magnetite nanoparticles. *Langmuir*,1999;15:1945
- 18 Zaitsev V S, Filimonov D S, Presnyakov I A. Physical and chemical properties of magnetite and magnetite polymer nanoparticles and their colloidal dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*,1999;212:49
- 19 Tricot M, Danied J C. Process for the preparation of magnetic beads of vinylaromatic polymer. USP 4 339 337
- 20 Danied J C, Schuppiser J L, Tricot M. Magnetic polymer latex and preparation process. USP 4 358 388
- 21 Yanase N, Noguchi H, Asakura H. Preparation of magnetic latex particles by emulsion polymerization in the presence of a ferrofluid. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993;50:765
- 22 邱广明,邱广亮. 大粒径磁性高分子微球的制备. 应用化学,1997;14(1):74
- 23 丁小斌,孙宗华,万国祥. 热敏性高分子包裹的磁性微球的性质及表征. 高分子学报,1999;(6):674
- 24 罗正平,张秋禹. 微米级 PSt 磁性高分子微球的合成. 功能高分子学报,2002;15(2):146

(编辑 任涛)