

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面原位引发可控/“活性”聚合制备磁性聚苯乙烯纳米粒子

陈志军<sup>1,2,\*</sup> 彭凯<sup>1</sup> 方少明<sup>1</sup> 田俊峰<sup>1</sup>  
李丁丁<sup>1</sup> 贾陆军<sup>1</sup> 冒小峰<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 郑州轻工业学院材料与化工学院, 高分子材料与工程系, 郑州 450002;

<sup>2</sup> 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 采用化学共沉淀方法合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子, 用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(3-MPS)对其进行表面接枝修饰, 然后以苯乙烯(St)为单体, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基(HTEMPO·)为稳定自由基介质, 采用可控/“活性”自由基聚合技术在修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面原位引发聚合, 制备了粒径小、分布窄、磁含量高的磁性聚苯乙烯(PS)纳米粒子. X 射线衍射(XRD)研究表明, 所合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子为尖晶石结构. 凝胶渗透色谱(GPC)分析表明, 聚苯乙烯的分子量与反应时间呈较好的线性关系. 透射电镜(TEM)观察表明, 所制备的磁性聚苯乙烯纳米粒子的粒径在 20–30 nm 之间. 热重(TG)分析得到磁性聚苯乙烯纳米粒子的磁含量为 62.6%. 振动样品磁强计(VSM)测试结果表明, 磁性聚苯乙烯纳米粒子的比饱和磁化强度为 31.7 emu·g<sup>-1</sup>, 呈现单磁畴结构.

**关键词:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 纳米粒子; 接枝; 磁性聚苯乙烯; 可控/“活性”自由基聚合

**中图分类号:** O646

## Preparation of Magnetic Polystyrene Nanoparticles by the Controlled/“Living” Free Radical Polymerization of Styrene

CHEN Zhi-Jun<sup>1,2,\*</sup> PENG Kai<sup>1</sup> FANG Shao-Ming<sup>1</sup> TIAN Jun-Feng<sup>1</sup>  
LI Ding-Ding<sup>1</sup> JIA Lu-Jun<sup>1</sup> MAO Xiao-Feng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, P. R. China;

<sup>2</sup>National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

**Abstract:** Magnetite nanoparticles were synthesized by chemical coprecipitation of ferrous chloride and ferric sulfate. The obtained magnetite nanoparticles were surface-modified with 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane(3-MPS) to form terminal vinyl groups as grafting sites. The polystyrene (PS)-grafted magnetite nanoparticles were prepared by controlled/“living” free radical polymerization by using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator in the presence of 4-hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HTEMPO·). XRD measurement showed the spinel structure for the magnetite nanoparticles. GPC analysis suggested the relationship between number average molecular weight of PS and polymerization time to be with approximate linear. The PS-grafted magnetite nanoparticles are uniform with diameters in the range from 20 nm to 30 nm from TEM. The content of magnetite in magnetic PS nanoparticles was 62.6% from the analysis of TG. The results of magnetic performance by VSM displayed that the magnetic PS nanoparticles exhibited the characteristics of single domain system when saturated magnetization was equal to 31.7 emu·g<sup>-1</sup>.

**Key Words:** Magnetite; Nanoparticles; Graft; Magnetic polystyrene; Controlled/“living” free radical polymerization

Received: August 10, 2006; Revised: October 25, 2006.

\*Corresponding author. Email: mcchenzj@zzuli.edu.cn; Tel: +86371-63556242.

国家自然科学基金(20476101)、郑州轻工业学院博士科研启动基金(000080)及南京大学固体微结构物理国家重点实验室开放课题资助

聚合物修饰的磁性微粒由于兼具聚合物的表面功能性和磁核的磁响应性,被广泛用于固定化酶<sup>[1]</sup>、细胞优选<sup>[2]</sup>、蛋白分离<sup>[3]</sup>、靶向药物<sup>[4]</sup>等生化领域.较为成熟的磁性聚合物微粒的制备方法是单体聚合方法,包括悬浮聚合<sup>[5]</sup>、乳液聚合<sup>[6,7]</sup>、分散聚合<sup>[8]</sup>等.但是上述几种制备手段通常采用的是常规的自由基聚合方法,壳层聚合物分子量不易控制,而且分子链和核层无机粒子间多为远程力(范德华力、氢键)结合,相互作用力较弱,制得的微粒核-壳结合力差,粒径大,分布宽,磁含量低.

近年来,随着可控/“活性”自由基聚合技术在高分子合成领域的相关研究越来越多,一些研究者便试图采用此类方法来制备磁性聚合物微粒.用原子转移自由基聚合(ATRP)和以氮氧自由基为媒介的活性自由基聚合(NMRP)技术对磁性粒子表面进行修饰相继见报道<sup>[9-13]</sup>.此类方法的基本思想是通过适当的办法使自由基活性种锚接到磁粒子表面,然后引发单体聚合,在聚合过程中,增长的分子链始终处于活性/失活这一动态竞争中,所以聚合度不能瞬时骤增,在不同反应时间点,采用一定的技术使增长的链段失活、聚合终止,从而实现了对磁粒子表面聚合物分子量的有效调控及表面结构的精确控制.

本文介绍了一种基于可控/“活性”NMRP的技术来制备磁性聚苯乙烯微粒.首先采用化学共沉淀法制备了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,然后将活性较高的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(3-MPS)化学接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子表面,在引发剂过氧化苯甲酰(BPO)存在下,将氮氧稳定自由基HTEMPO·(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基)引入其链末端,用可控/“活性”自由基聚合技术制备了含官能端基(—OH)、粒径小、分布窄、磁含量高的磁性聚苯乙烯纳米粒子.并对其形态、结构、组成及磁性能进行了相关表征.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%),分析纯; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%),分析纯;氢氧化钠(96%),分析纯;冰醋酸(99.5%),分析纯;无水乙醇(EtOH, 99.7%),分析纯;甲醇(99.5%),分析纯;3-MPS( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ),工业级;甲苯(99.7%),分析纯;苯乙烯(St),分析纯,用前加入 $\text{CaH}_2$ 干燥24 h,减压蒸馏;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,使用时用氯仿溶解,甲醇沉淀,重结

晶二次;钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 99%),分析纯;乙二胺四乙酸钠(EDTA, 98%),分析纯;双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%),分析纯;HTEMPO·,在 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 和EDTA催化下,由 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化制得,用环己烷重结晶,产品为橙色针状结晶,熔点为72.5 °C, IR:  $3400\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{OH}})$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{NO}})$ ,与文献值<sup>[14]</sup>一致;实验用水均为二次去离子水.

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子的合成及其表面烷基化

用250 mL水溶解0.1 mol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.05 mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,然后将溶解后的溶液加入到800 mL氮气保护的三口瓶中,保持温度30 °C,滴入2.7 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液150 mL,然后快速磁力搅拌15 min,使共沉淀完全,继而将温度升高到50 °C,晶化2 h.然后用磁铁分离出磁性粒子,用二次去离子水清洗至中性,60 °C真空干燥.

配制EtOH体积分数为95%的醇-水溶液400 mL,加入冰醋酸调节pH为4-5.搅拌下加入3-MPS使其质量分数达2%,超声水解5 min,然后加入一定量干燥好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子,50 °C下磁力搅拌5 h,停止反应,用乙醇洗涤三次,磁分离,60 °C真空烘干,即得到表面烷基化的磁粒子.

### 1.3 磁性聚苯乙烯纳米粒子的制备

对100 mL三口烧瓶反复抽真空-充氮气三次,在氮气保护下将一定量的表面烷基化处理的磁粒子超声分散于0.26 mol St、0.36 mmol(或0.5 mmol)HTEMPO·和0.2 mmol BPO的混合液中.95 °C下加热2 h,使BPO分解并和HTEMPO·自由基结合.然后,在(130±2) °C下聚合.在不同的聚合时间,将聚合体系骤冷到0 °C,使聚合反应终止.用磁铁分离磁粒子,用甲苯反复清洗,真空60 °C烘干得到磁性聚苯乙烯纳米粒子.将未接枝的聚合物溶解在甲苯中,用甲醇沉淀,溶解-沉淀过程进行三次,真空干燥得到聚苯乙烯.其合成路线见图1.

### 1.4 性能测试与表征

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉晶物相测定采用英国Rigaku D/MAX23A X射线衍射仪,Cu靶,管电压35 kV,管电流20 mA,2 $\theta$ 扫描范围为10°-90°,步长0.02°,波长为0.154 nm.傅里叶变换红外光谱(FT-IR)在德国BRUKER公司 TENSOR27型红外仪上进行,扫描次数为100,采用漫反射(DRS)方法进行测定.分子量及其分布在Waters公司Waters 244型凝胶渗透色谱(GPC)仪上测定,检测器为RI,室温,柱压为1.103 MPa,流速为1 mL·min<sup>-1</sup>,淋洗液为四氢呋喃(THF),以单分散的聚苯乙烯标样作为计算标准.磁含量测

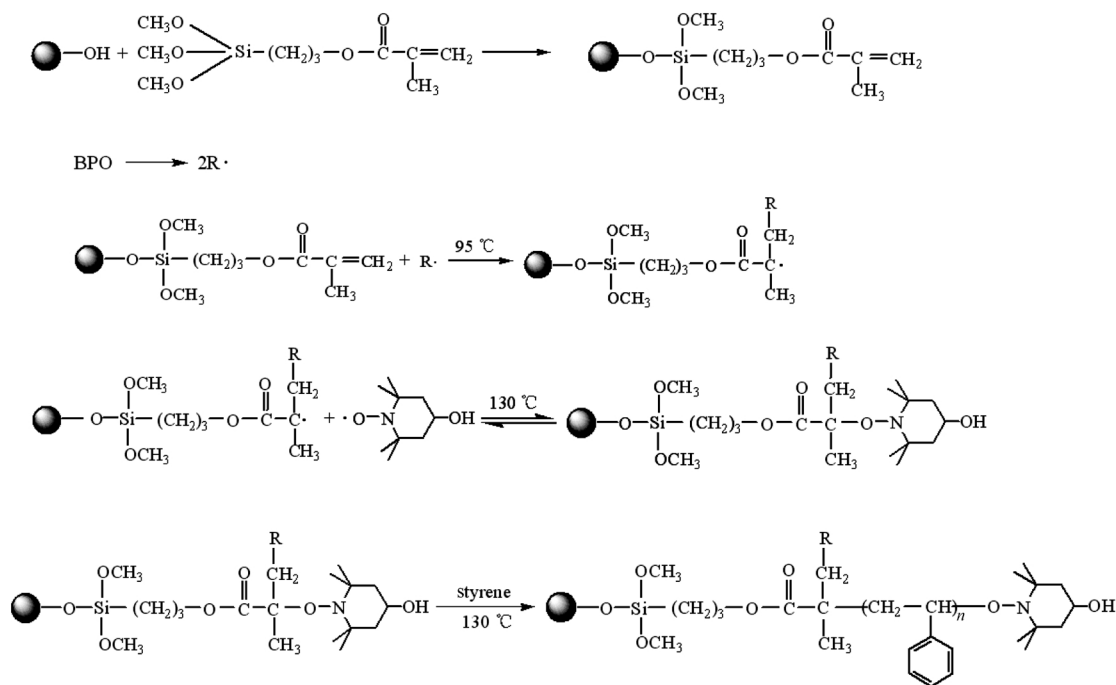


图1 合成磁性聚苯乙烯纳米粒子的示意图

Fig.1 Schematic representation for the synthesis of magnetic PS nanoparticles

●-OH: magnetite nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); BPO: benzoyl peroxide; PS: polystyrene

定采用Shimadzu DTG-60 热分析仪,以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为标样. 温度范围为 20–600 °C, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>, 气流速率 15 mL·min<sup>-1</sup>, 氮气保护, 样品重约 1–3 mg. 比表面测定在 3H-2000 全自动氮吸附比表面仪上进行. 粒子的形貌用 JEM-4000EX 型透射电子显微镜表征. 磁性能用 LS7307-9309 型高场振动样品磁强计(VSM)测定, 操作温度为 27 °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

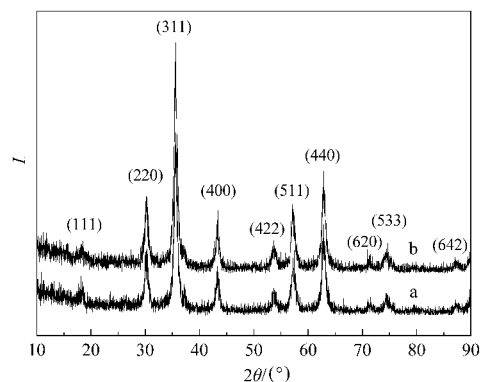
图2 为所合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子的 X 射线衍射图, 其中谱线 a 为纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 谱线 b 为偶联剂修饰过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 与标准粉末衍射卡片 JCPDS 对照, 可观察到在  $2\theta = 18.2^\circ$ 、 $30.3^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $53.7^\circ$ 、 $57.5^\circ$ 、 $62.9^\circ$ 、 $71.5^\circ$ 、 $74.4^\circ$  和  $87.2^\circ$  处, 分别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)和(642)晶面, 证明合成的产物为立方尖晶石结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 经偶联剂接枝改性过后, 其衍射峰的峰位基本没有发生变化, 说明接枝偶联剂后并没有改变 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的晶型.

### 2.2 苯乙烯可控原位接枝聚合反应机理分析

Husseman 等<sup>[15]</sup>在研究接枝在硅胶颗粒上的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基引发的自由基可控/“活

性”自由基聚合时, 通过比较同样反应组成和反应条件的接枝聚合体系和本体聚合体系发现, 接枝在硅胶颗粒上的聚合物的分子量及其分布, 与本体聚合所得到的聚合物十分相近. 在本研究的接枝体系中, 由于接枝在磁粒子表面的含双键的偶联剂和本体中单体同处一个反应体系, 因此, 接枝聚合反应和本体聚合体系的聚合反应应该有相近的引发、增长速率.

表 1 列出了  $n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})$  配比为 1.8:1, 在不同反应时间下得到的本体聚苯乙烯的分子量及

图2 合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子(a)和偶联剂修饰过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子(b)的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles of (a) unmodified and (b) modified by 3-MPS

3-MPS: 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane

表 1 由 GPC 得到的聚苯乙烯(PS)的分子量及其分布数据

$n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})$	Reaction time(h)	$10^{-3}\bar{M}_w$	$10^{-3}\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1.8:1	2	7.08	6.21	1.14
1.8:1	5	13.30	11.18	1.19
1.8:1	8	27.30	22.56	1.21
1.8:1	12	35.54	30.38	1.17
1.8:1	16	50.92	45.06	1.13

<sup>a</sup>obtained from bulk polymerization, GPC: gel permeation chromatography

其分布的数据. 从中可看出所合成的聚苯乙烯分子量整体分布均较窄, 在 1.13 到 1.21 范围内. 根据 Georges 等<sup>[10]</sup>的理论, 推测反应机理如图 1 所示, 加热到 95 °C 时, BPO 分解产生“初级自由基”R·, 而且 HTEMPO·自由基也诱导 BPO 分解, 同时 R·也引发 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子表面上的末端乙烯基产生自由基, HTEMPO·和产生的自由基结合形成稳定的中间产物. 在较高温度 130 °C 下, 中间产物的生成和裂解处于一个快速动态平衡中, 在此阶段不断有单体被“插入”C—O—N 中的 C—O 键, 从而链自由基随时间逐渐增长. 由于 HTEMPO·的存在, 大大降低了聚合体系中“链自由基”的浓度, 因此链转移和链终止被抑制, 聚合过程是按“活性”自由基聚合的机理进行.

将聚苯乙烯的数均分子量对反应时间作图, 得到图 3. 从图 3 可以看出, 聚苯乙烯的分子量随反应时间的延长而逐渐增大, 两者呈较好的线性关系. 说明通过控制反应时间, 能有效控制聚合物分子量的大小. 分子量和反应时间的依赖性与传统的自由基聚合得到的聚合物分子量增大的瞬时性明显不同, 表现出明显的可控特性.

### 2.3 红外光谱分析

图 4 是合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 产物的红外光谱, 图中谱

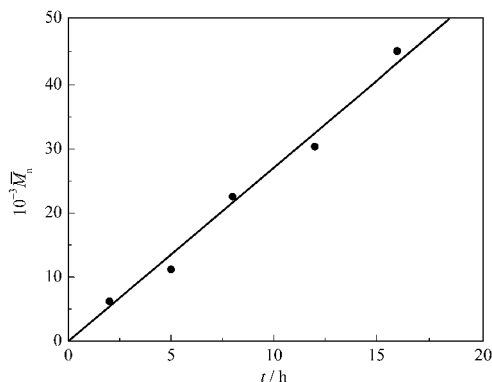
图 3 聚苯乙烯的数均分子量( $\bar{M}_n$ )与反应时间( $t$ )的关系图

Fig.3 Number average molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) of PS as a function of polymerization time ( $t$ )

$n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})=1.8:1$

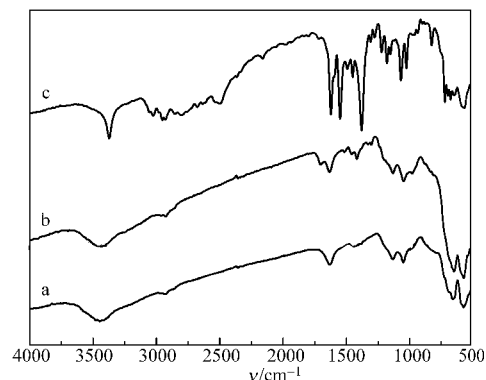
图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前后的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of various Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles

(a) unmodified, (b) modified by 3-MPS, (c) PS-grafted;  
 $n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})=1.8:1$ ; reaction time: 8 h

线 a、b 和 c 分别为纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子、偶联剂修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子和磁性聚苯乙烯粒子的红外光谱图. 比较 a 和 b 可以看出, 谱线 b 中 1710 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于偶联剂链上的 C=O 伸缩振动, 说明偶联剂已被接枝在磁粒子表面, 此处吸收较弱, 是因为偶联剂 3-MPS 在磁粉表面形成的是单分子膜; 谱线 b 中 1520–1300 cm<sup>-1</sup> 范围出现的一系列新的吸收峰对应于硅烷链上的 C—H 变形振动. 谱线 c 中 3100–3000 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是聚苯乙烯苯环上的 C—H 伸缩振动所引起, 1625–1450 cm<sup>-1</sup> 处的多个尖峰对应于苯环的 C=C 伸缩振动, 1380 cm<sup>-1</sup> 处强的尖峰是聚苯乙烯链末端 HTEMPO·上—CH<sub>3</sub> 的对称变形振动, 1325–1000 cm<sup>-1</sup> 处的一系列尖峰对应于 HTEMPO·链段 C—O—N 振动和 C—N 振动, 695 cm<sup>-1</sup> 和 720 cm<sup>-1</sup> 处的吸收说明了是单取代苯. 比较 a、b 和 c, 谱线 a 和 b 在 3700–3000 cm<sup>-1</sup> 处的宽的吸收峰归属于样品吸附水的 O—H 伸缩振动, c 在此处吸收峰应该是 HTEMPO·链末端缔合羟基的伸缩振动. 另外, a 和 b 在 1630 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰归属于样品中吸附水的 O—H 的弯曲振动, 位于 560 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰归属于 Fe—O 振动吸收.

### 2.4 磁含量分析

为了计算合成的磁性聚苯乙烯纳米粒子的磁含量和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表面苯乙烯接枝量(mg·m<sup>-2</sup>), 将偶联剂改性过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和  $n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})$  为 2.5:1, 接枝时间为 24 h 的磁性聚苯乙烯纳米粒子进行热失重测试, 得到质量损失  $\Delta m$  分别为 7.11% 和 35.09%. 当温度升高到 600 °C 以后, 其中的有机物完全分解, 而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性物质则残余下来, 再除掉偶联剂分解后残留的包覆在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的 SiO<sub>2</sub>, 可得到磁性聚

苯乙烯纳米粒子的磁含量  $w$ . 其计算公式如下:

$$w = \frac{(1-\Delta m)}{\left(1 - \frac{W_L \times M(\text{SiO}_2)}{W' \times M(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)}\right)} \times 100\% \quad (1)$$

另外, 通过去除偶联剂的接枝量, 再根据纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的比表面积  $\sigma$  (38.88 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 可计算出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表面苯乙烯接枝量  $\Gamma$  (mg·m<sup>-2</sup>), 计算公式如下:

$$\Gamma = 10^3 \times \frac{\left(\frac{\Delta m_2}{1-\Delta m_2} - \frac{\Delta m_1}{1-\Delta m_1}\right)}{\left(1 - \frac{W_L \times M(\text{SiO}_2)}{W' \times M(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)}\right)} \times \sigma \quad (2)$$

式中,  $W_L$  为经偶联剂改性过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的热失重量, 0.16 mg;  $W'$  为经偶联剂改性过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的热失重残留量, 2.09 mg;  $M(\text{SiO}_2)$  为 SiO<sub>2</sub> 的摩尔质量, 60 g·mol<sup>-1</sup>;  $M(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)$  为 C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> (表示 3-MPS 改性过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子受热分解产物的摩尔配比式) 的摩尔质量, 127 g·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta m_1$  为每 mg 偶联剂改性过的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子所对应的热失重质量 (mg);  $\Delta m_2$  为每 mg 磁性聚苯乙烯纳米粒子所对应的热失重质量 (mg).

由式(1)和(2)计算得到, 磁性聚苯乙烯纳米粒子的磁含量 ( $w$ ) 为 62.6%, 其表面苯乙烯的接枝量为

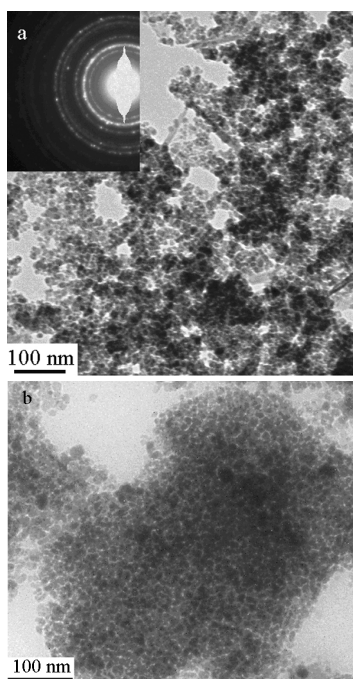


图 5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子(a)和磁性聚苯乙烯纳米粒子(b)的 TEM 形貌

Fig.5 TEM images of nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and PS-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b)

$n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})=2.5:1$ , reaction time: 12 h

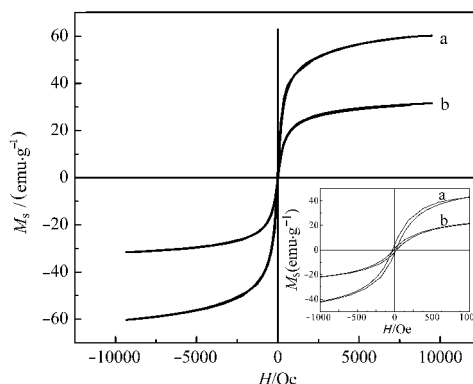


图 6 300 K 下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子(a)和磁性聚苯乙烯纳米粒子(b)的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (a), PS-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (b) at 27 °C

$n(\text{HTEMPO}\cdot):n(\text{BPO})=1.8:1$ , reaction time: 16 h

12.4 mg·m<sup>-2</sup>.

## 2.5 形貌分析

图5是所合成产物的透射电镜(TEM)图, 其中(a)为纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子, (b)为磁性聚苯乙烯纳米粒子. 从图5(a)中可看出, 纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子由于磁性的原因多以聚集形式存在, 粒径分布在20–30 nm之间, 图中左上角的电子衍射(ED)图像说明, 合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒为多晶体. 相反, 图5(b)中经苯乙烯接枝后的磁性纳米粒子分散性较好, 其粒径相对于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子没有较大的变化, 粒径分布也在20–30 nm之间.

## 2.6 磁性能分析

图 6 为所合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子(a)和磁性聚苯乙烯纳米粒子(b)的磁滞回线图, 表 2 为其对应的磁性能指标. 从图中可见闭合曲线围成的面积较小, 具有较弱的磁滞现象. 由表 2 可见, 合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子和磁性聚苯乙烯纳米粒子的剩磁( $M_r$ )和矫顽力( $H_c$ )较小. 有报道<sup>[7]</sup>称: 在单磁畴范围内, 超细粒子的矫顽力随粒径的增大而增大, 并会达到一个最大值, 此后随着粒径的继续增大, 矫顽力呈下降趋势, 粒子进入多磁畴范围. 对于球形的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 其单磁畴与多磁畴交界处的临界粒径尺寸为 128 nm<sup>[7]</sup>. 因此根据前面分析的粒径尺寸, 结合表 2 矫顽力的数据, 我们认

表 2 室温下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 接枝前后的磁性能指标

Table 2 Magnetization data for various Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> samples measured at room temperature

Sample	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$H_c / \text{Oe}$	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$
a	60.3	22	3.4
b	31.7	19	1.5

a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; b) PS-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

为合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和磁性聚苯乙烯纳米粒子均处于单磁畴范围, 当物质处于单磁畴范围时, 能量最低, 结构最稳定. 另外, 从表2可看出, 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的比饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为  $60.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比块体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料 ( $M_s=92 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[19]</sup> 低 34% 左右, 这是纳米粒子的量子尺寸效应所致<sup>[19]</sup>, 在纳米尺度内, 粒子的直径减小, 饱和磁矩亦相应地降低. 磁性聚苯乙烯纳米粒子的比饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为  $31.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁粒子的饱和磁化强度, 这主要是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子被没有磁性的聚苯乙烯所包裹的缘故<sup>[20]</sup>.

### 3 结 论

(1) 采用化学共沉淀法制备了磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 并用硅烷偶联剂3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对其进行表面烷基化处理, XRD分析表明, 合成的纳米粒子为立方尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 经偶联剂接枝改性后, 其衍射峰的峰位基本没有发生变化.

(2) 采用氮氧稳定自由基为介质的可控/"活性" 自由基聚合技术制备了磁性聚苯乙烯纳米粒子. GPC分析表明磁性聚苯乙烯纳米粒子表面苯乙烯分子量可控. TG测试表明, 当  $n(\text{HTEMPO} \cdot):n(\text{BPO})=2.5:1$ , 接枝时间为24 h时, 磁性聚苯乙烯纳米粒子的磁含量达62.6%, 其表面苯乙烯的接枝量为  $12.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ . TEM测试结果表明, 当  $n(\text{HTEMPO} \cdot):n(\text{BPO})=2.5:1$ , 接枝时间为12 h时, 磁性聚苯乙烯纳米粒子的粒径处于20–30 nm. VSM测试结果表明, 当  $n(\text{HTEMPO} \cdot):n(\text{BPO})=1.8:1$ , 接枝时间为16 h时, 磁性聚苯乙烯纳米粒子的比饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为  $31.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 处于单磁畴范围.

### References

- 1 Arica, M. Y.; Yavuz, H.; Patir, S.; Denizli, A. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2000**, **11**(2–3): 127
- 2 Haik, Y.; Pai, V.; Chen, C. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, **194**(1–3): 254
- 3 Frenzel, A.; Bergemann, C.; Köhl, G.; Reinard, T. *J. Chromatogr. B*, **2003**, **793**(2): 325
- 4 Rusetski, A. N.; Ruuge, E. K. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1990**, **85**(1–3): 299
- 5 Charmot, D.; Vidil, C. Magnetizable composite microspheres of hydrophobic crosslinked polymer, process for preparing them and their application in biology. U. S. Patent, 5356713. 1994
- 6 Liu, Z. L.; Ding, Z. H.; Yao, K. L.; Tao, J.; Du, G. H.; Lu, Q. H.; Wang, X.; Gong, F. L.; Chen, X. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, **265**(1): 98
- 7 Deng, Y.; Wang, L.; Yang, W.; Fu, S.; Elaissari, A. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, **257**(1): 69
- 8 Horák, D.; Shapoval, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, **38**(21): 3855
- 9 Wang, Y.; Teng, X.; Wang, J. S.; Yang, H. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(6): 789
- 10 Matsuno, R.; Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**(1): 3
- 11 Li, G.; Fan, J.; Jiang, R.; Gao, Y. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(10): 1835
- 12 Marutani, E.; Yamamoto, S.; Ninjbadgar, T.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Takano, M. *Polymer*, **2004**, **45**(7): 2231
- 13 Matsuno, R.; Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules*, **2004**, **37**(6): 2203
- 14 Kurosaki, T.; Lee, K. W.; Okawara, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1972**, **10**(11): 3295
- 15 Husseman, M.; Malmstrom, E. E.; McNamara, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. *Macromolecules*, **1999**, **32**(5): 1424
- 16 Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. X. *Macromolecules*, **1993**, **26**(1): 2987
- 17 Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(8): 1770
- 18 Zhao, G.; Feng, J. J.; Zhang, Q. L.; Li, S. P.; Chen, H. Y. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(12): 3154
- 19 Sohn, B. H.; Cohen, R. E.; Papaefthymiou, G. C. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, **182**(1–2): 216
- 20 Santra, S.; Tapeç, R.; Theodoropoulou, N.; Dobson, J.; Hebard, A.; Tan, W. *Langmuir*, **2001**, **17**(10): 2900