

聚(苯乙烯-马来酸酐)/ Fe_3O_4 纳米杂化材料的制备与表征

王云普 马红斌 李宏军 常 玥* 祁彩菊 应婵娟
(西北师范大学化学化工学院,生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘 要 采用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)的溴盐对化学共沉淀法制备的 Fe_3O_4 纳米粒子进行表面修饰,以该粒子为过氧引发剂,苯乙烯(St)、马来酸酐(MA)为单体,采用“活性”/可控自由基聚合技术在粒子表面原位引发聚合,制备了聚(苯乙烯-马来酸酐)/ Fe_3O_4 纳米杂化材料,并对纳米 Fe_3O_4 及杂化材料进行了FT-IR、XRD、TGA、TEM和GPC表征。结果表明,所制备的纳米杂化材料的平均粒径约为70 nm,磁性粒子表面的聚合物分子链随着聚合时间的增长而增长。振动样品磁强计测试结果显示,在室温、外加磁场下,该纳米杂化材料呈现超顺磁性,饱和磁化强度随着包覆聚合物量的增加而降低。

关键词 Fe_3O_4 纳米粒子,纳米杂化材料,“活性”/可控自由基聚合

中图分类号:O646.8

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)07-0794-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00353

聚合物修饰的磁性纳米粒子具有优异的磁学特性、良好的生物相容性和丰富的化学反应可选择性,在生物技术、医学及药品等领域有广阔的应用前景^[1-3]。较为成熟的磁性聚合物微粒的制备方法是单体聚合法,包括悬浮聚合法^[4]、乳液聚合法^[5-6]和分散聚合法^[7]等常规的自由基聚合方法,壳层聚合物分子量不易控制,同时分子链和核层无机粒子间的结合多为相互作用力较弱的远程力(范德华力、氢键),制得的微粒核-壳结合力差,粒径大,分布宽,磁含量低^[8]。

利用表面引发活性聚合反应可以有效地控制聚合物相对分子质量及其分布,制备具有特定结构的聚合物分子^[9]。张和鹏等^[10]采用可控制自由基聚合1,1-二苯基乙烯(DPE)法制备了平均粒径为265 nm的PAA-PMMA-PS/ Fe_3O_4 磁性复合微球。安丽娟等^[11]先使聚合反应引发剂3-氯丙酸与油酸修饰的 Fe_3O_4 纳米微粒表面的部分油酸置换,然后采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法在 Fe_3O_4 纳米微粒表面引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合,合成了具有核壳结构的聚甲基丙烯酸甲酯包覆的磁性纳米微粒。陈志军等^[8]将3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(3-MPS)接枝到 Fe_3O_4 纳米粒子表面,然后以St为单体,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,将氮氧稳定自由基4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基(HTEMPO·)引入其链末端,用“活性”/可控自由基聚合方法制备了PS/ Fe_3O_4 纳米粒子。

本文采用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)的溴盐对 Fe_3O_4 纳米粒子表面进行修饰,形成 Fe_3O_4 负载的过氧引发剂,然后以苯乙烯和马来酸酐为单体,采用“活性”/可控氮氧调控自由基聚合(NMRP)方法在粒子表面原位引发聚合,制备了聚(苯乙烯-马来酸酐)/ Fe_3O_4 纳米杂化材料,并对其结构和性能分别进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (北京通惠化工厂),分析纯; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (天津市双船化学试剂厂),分析纯;浓氨水

(25%, 白银化学试剂厂), 分析纯; 液溴(天津市东丽区大东化工厂), 分析纯; 四氢呋喃(天津市凯通化学试剂有限公司), 分析纯; 无水甲醇(上海建信化工有限公司试剂厂), 分析纯; 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO, 美国 Aldrich 公司); 苯乙烯(St, 天津市永大化学试剂开发中心), 分析纯, 使用前用 8% ~ 10% 的 NaOH 溶液洗至无色, 再用蒸馏水洗至中性, 然后用硫酸镁干燥数小时, 最后在氢化钙存在下进行减压蒸馏精制; 马来酸酐(MA, 天津市化学试剂一厂), 分析纯, 使用前用四氯化碳结晶, 减压升华。

FTS 3000 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Digilab 公司), KBr 压片; XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司), CuK α 为辐射源, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA; TG/DTA 6300 型差热-热重分析仪(美国 PE 公司), 室温至 800 $^{\circ}\text{C}$, N₂ 气气氛, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; GPCV2000 型凝胶色谱仪(美国 Waters 公司), THF 为流动相, 流速 1.0 mL/min, 操作温度 40 $^{\circ}\text{C}$; HITACHI H-600 型透射电子显微镜(日本日立公司); Lakeshore-7304 型振动样品磁强计(美国 LakeShore 公司)。

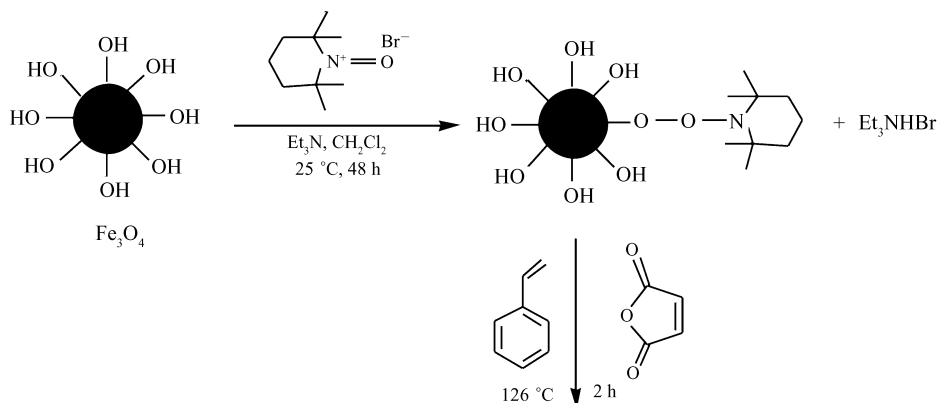
1.2 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的制备及其表面功能化

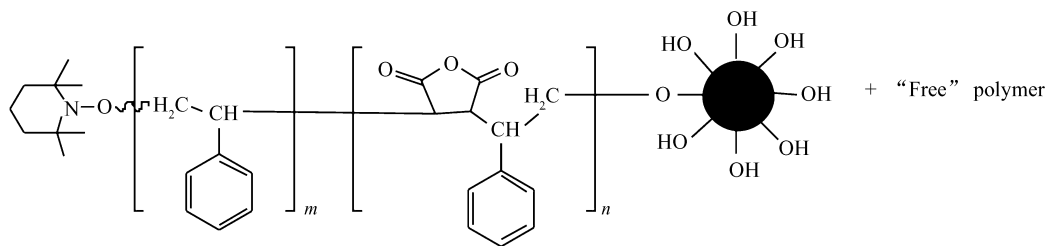
将 FeCl₃·6H₂O 加入四口烧瓶中, 加 200 mL 蒸馏水和 5 mL 1 mol/L 的盐酸, N₂ 气保护下机械搅拌, 固体全溶后加入一定比例的 FeSO₄·7H₂O 和 50 mL 蒸馏水, 剧烈搅拌 30 min。在一定温度下, 将浓氨水滴加到反应烧瓶中, 使溶液 pH ≥ 9 , 搅拌 2 h 后得黑色浊液, 沉化 30 min, 在外磁场下进行分离, 将分离得到的物质用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤, 以洗去粒子表面未反应的杂质离子, 并调节溶液的 pH 值约为 7, 移去上层清液, 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h, 研细得 Fe₃O₄ 纳米粒子。最佳配方和条件: 温度为 75 $^{\circ}\text{C}$, pH = 10.5, $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1.9 : 1$ 。

将 3.0 g 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)溶于 100 mL 四氯化碳中, 加 5.6 g 液溴, 反应 60 min, 过滤, 用四氯化碳洗涤数次直至洗液无色为止, 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h, 标记为 TEMPO-Br。取 2.0 g 纳米 Fe₃O₄ 加入到 100 mL 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液中, 搅拌 2 h 后过滤, 用蒸馏水洗涤数次直至洗液为中性, 最后用无水乙醇洗 3 次, 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h。取干燥的 Fe₃O₄ 纳米粒子 1.2 g 溶于 20 mL 二氯甲烷, 滴加 40 mL 含 1.5 g TEMPO-Br 的二氯甲烷溶液, 滴加速度为 1 滴/s, 再加 0.6 mL 三乙胺, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 8 h 后过滤, 用二氯甲烷和去离子水洗涤数次, 于室温真空干燥 24 h, 得到 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物修饰的 Fe₃O₄, 标记为 Fe-O-TEMPO。

1.3 聚(苯乙烯-马来酸酐)/Fe₃O₄ 纳米杂化材料的制备

依次将 0.10 g Fe-O-TEMPO、0.5 mL DMF、6.0 mL 苯乙烯和 0.417 g 马来酸酐加入到 25 mL 带支管的干燥圆底烧瓶中, 抽真空, 充 N₂ 气, 反复 5 次, 迅速升温至 126 $^{\circ}\text{C}$ 反应到预定时间。聚合结束后, 将混合物用 THF 溶解稀释, 离心分离。将聚合物溶液滴加在大量甲醇中得到聚(苯乙烯-马来酸酐)(PSMA)沉淀, 将固体在索氏抽提器中用 THF 抽提 48 h, 以除去表面物理吸附的共聚物, 产物在室温真空干燥 24 h, 得到聚(苯乙烯-马来酸酐)/Fe₃O₄ 杂化材料, 标记为 PSMA-g-Fe₃O₄。其制备过程如 Scheme 1 所示。





Scheme 1 The graft polymerization of poly[styrene-co-(maleic anhydride)] on Fe_3O_4 surface

1.4 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米杂化材料中聚合物的解离

对于 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米杂化材料中的接枝物, 可通过酯交换反应从纳米 Fe_3O_4 表面解离, 其步骤如下: 将 100.0 mg PSMA-g- Fe_3O_4 纳米杂化材料和 10.0 mg Aliquat 336 (相转移催化剂) 溶于 1.0 mL 甲苯, 再加入 1.0 mL 35.6% 的 HCl 溶液, 室温下搅拌反应 12 h。反应结束后, 将混合液滴入 10 mL 甲醇中, 接枝的 PSMA 沉淀析出, 用甲醇洗涤沉淀物数次后, 真空抽滤, 得到白色粉末, 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 Fe_3O_4 纳米粒子和 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米粒子的 FT-IR 谱图。从图 1 可以看到, 在波数为 586 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 这是 Fe_3O_4 中铁氧键 ($\text{Fe}-\text{O}$) 的特征峰。由于纳米粒子表面有物理吸附的水, 所以在 3442 cm^{-1} 处出现强的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰。在 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米粒子的红外谱图中, 3021 、 2908 、 1502 和 1453 cm^{-1} 处出现了脂肪碳氢的伸缩振动和弯曲振动峰, 1788 cm^{-1} 处出现了马来酸酐中羰基的伸缩振动特征吸收峰。另外, 698 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环的骨架振动特征峰, 说明 PSMA 已经接枝到 Fe_3O_4 纳米粒子表面。

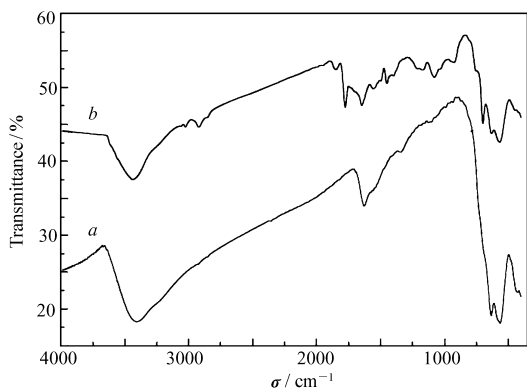


图 1 Fe_3O_4 纳米粒子 (a) 和 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米杂化材料 (b) 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of bare Fe_3O_4 nanoparticles (a) and PSMA-g- Fe_3O_4 nanoparticles (b)

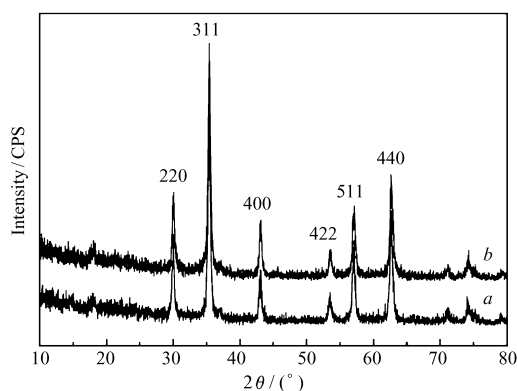


图 2 Fe_3O_4 纳米粒子 (a) 与 PSMA-g- Fe_3O_4 纳米杂化材料 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of bare Fe_3O_4 nanoparticles (a) and PSMA-g- Fe_3O_4 nanoparticles (b)

2.2 物相分析

产物的粉末 X 射线衍射 (XRD) 图如图 2 所示。从图 2 谱线 a 可以看到, 在 2θ 为 30.0° 、 35.4° 、 43.0° 、 53.5° 、 57.1° 和 62.7° 处的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 面心立方结构的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面。与 Fe_3O_4 的标准数据卡 (19-629#) 相一致^[12], 表明通过化学共沉淀法制得了立方晶型反尖晶石结构的 Fe_3O_4 纳米晶体。根据衍射峰的半高宽由 Scherrer 公式^[13] 计算得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的平均粒径为 23 nm。经 PSMA 接枝后, 其衍射峰的峰位没有发生变化, 说明接枝后并没有改变 Fe_3O_4 的晶型。

2.3 热失重分析

图 3 为 Fe₃O₄ 纳米粒子和不同聚合时间得到的 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料在 N₂ 气氛下的 TGA 图。从图 3 可以看到,200 ℃ 以下的失重为材料中吸附水和残留的有机溶剂蒸发所致,Fe₃O₄ 的失重是 5.6%。对于 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料,接枝 PSMA 的起始分解温度为 250 ℃,700 ℃ 时失重趋于平稳,有机物基本分解完全。由表 1 可知,随着聚合时间从 2 h 增加至 16 h,热失重率也从 9.8% 增加至 14.2%,由此得到聚合物的接枝率是 10.9% ~ 16.5%,说明接枝在 Fe₃O₄ 粒子表面的 PSMA 量随着聚合时间的增加而增加。

聚合物接枝率可由失重率计算得到:

Polymer grafting(%) =

$$\frac{\text{Polymer composition(g)}}{\text{Bare Fe}_3\text{O}_4\text{(g)}} \times 100$$

式中,Polymer composition(g) 可由 250 ~ 700 ℃ 的热失重得到,Bare Fe₃O₄ (g) 为初始固体的质量扣除聚合物质量(g)。

表 1 不同聚合时间得到的 Fe₃O₄ 表面聚合物含量及其接枝率

Table 1 The Polymer contents and polymer grafting degree on the Fe₃O₄ vs. Time

Reaction time/h	2	4	8	16
Polymer contents/% ^a	9.8	11.6	13.7	14.2
Polymer grafting/% ^b	10.9	13.1	15.9	16.5

^a. Polymer loss ratio at 250 ~ 700 ℃; ^b. polymer grafting(%) is calculated from equation.

2.4 形貌分析

图 4 为 Fe₃O₄ 纳米粒子和 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料的 TEM 图。图 4A 显示,Fe₃O₄ 纳米粒子的基本形态为球形,有团聚现象,平均粒径是 25 nm,与由 Scherrer 公式计算得到的 Fe₃O₄ 平均粒径(23 nm) 相一致,粒径分布较窄。图 4B 为 Fe₃O₄ 纳米粒子表面进行共聚反应后得到的粒径更大的杂化粒子,平均粒径约为 70 nm,其基本形态大体为球形,少量粒子呈现不规则形状,且也有团聚现象。从图 4 也可以看出,纳米 Fe₃O₄ 粒子均被 PSMA 所包覆,几乎找不到单独的 Fe₃O₄ 粒子。

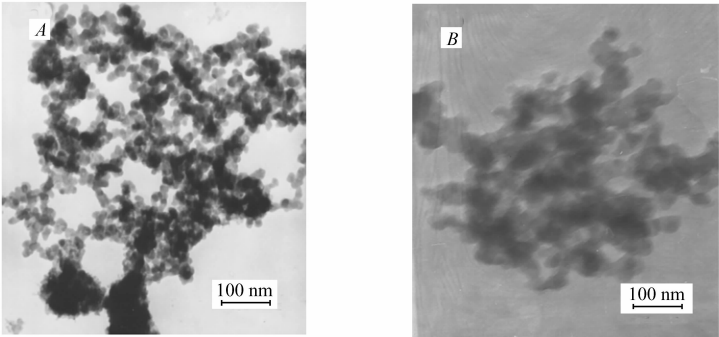


图 4 纳米 Fe₃O₄ 粒子(A) 和 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料(B) 的透射电子显微镜照片

Fig. 4 TEM images of bare Fe₃O₄ nanoparticles (A) and PSMA-*g*-Fe₃O₄ nanoparticles cast from dilute ethanol suspensions (B)

2.5 磁性能分析

图 5 为 Fe₃O₄ 纳米粒子(曲线 *a*) 和不同聚合时间得到的 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料(曲线 *b* 和 *c*)

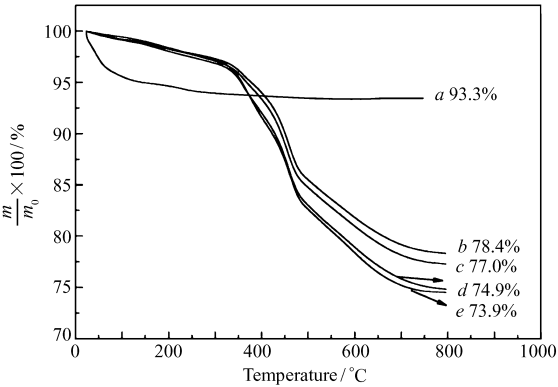


图 3 Fe₃O₄ 纳米粒子(*a*) 和不同聚合时间得到的 PSMA-*g*-Fe₃O₄ 纳米杂化材料(*b* ~ *e*) 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of bare Fe₃O₄ (*a*) and PSMA-*g*-Fe₃O₄ (*b* ~ *e*)

Polym. time/h: *a*. 0; *b*. 2; *c*. 4; *d*. 8; *e*. 16

的磁滞回线图。从图 5 可以看出,该 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度为 58.5 emu/g ,磁性纳米杂化材料的饱和磁化强度分别为 44.7 和 41.0 emu/g ,剩余磁化强度和矫顽力均极小,磁滞回线呈 S 形,具有典型的超顺磁性特征。 $\text{PSMA-g-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米杂化材料的饱和磁化强度比 Fe_3O_4 纳米粒子稍低,这主要是由于包裹 Fe_3O_4 磁性粒子的 PSMA 没有磁性^[14]。并且随着聚合时间的增加,包裹在 Fe_3O_4 纳米粒子表面的聚合物层增加,从而导致单位质量的饱和磁化强度降低。

2.6 聚合过程的动力学分析

关于苯乙烯/马来酸酐共聚反应动力学, Benoit 等^[15]认为,共聚反应中马来酸酐的聚合反应发生在初始阶段,当马来酸酐消耗完以后才发生纯的苯乙烯聚合产生 PSt 的均聚物链,最后在活性自由基聚合的调控下得到 $\text{P}[(\text{St-ran-MA})\text{-b-St}]$ 嵌段共聚物。而根据 Park 等^[16]的报道,马来酸酐与苯乙烯自由基的反应优先于苯乙烯自聚。由于马来酸酐的空间位阻很大,很难进行自由基均聚反应,因此认为初始阶段的马来酸酐和苯乙烯的共聚反应应该是交替共聚优先于无规共聚。据此,可以推断,本文中 Fe_3O_4 表面形成的接枝共聚物是 $\text{P}[(\text{St-alt-MA})\text{-b-St}]$ 结构,反应机理如 Scheme 1 所示。

图 6A 为 PSMA 在 Fe_3O_4 纳米粒子表面聚合的动力学曲线,某一时刻的 $\ln(c(\text{M})_0/c(\text{M}))$ 可由此时的转化率求出 ($c(\text{M})_0$ 和 $c(\text{M})$ 分别为起始和某时刻单体的浓度)。从图 6A 可以看出,共聚物的 $\ln(c(\text{M})_0/c(\text{M}))$ 与反应时间成正比,说明此反应在动力学上对单体浓度是一级反应,同时也说明在整个聚合过程中链增长自由基浓度保持不变。将接枝的 PSMA 从纳米 Fe_3O_4 表面解离,测定其相对分子质量及其分布,得到 $\text{PSMA-g-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米杂化材料中接枝共聚物 PSMA 的相对分子质量及其分布随单体转化率的关系(图 6B)。从图 6B 可以看到,接枝物的相对分子质量随转化率增大而线性增大,说明体系处于稳态,自由基浓度基本保持不变,聚合反应具有一定的活性聚合特征。同时,相对分子质量分布与单体转化率间也存在一定的线性关系,接枝物的相对分子质量分布较窄 (<2.0)。以上结果表明,2 种单体在 Fe_3O_4 纳米粒子表面进行的共聚反应是“活性”/可控聚合反应。表 2 总结了不同实验条件下的聚合结果。

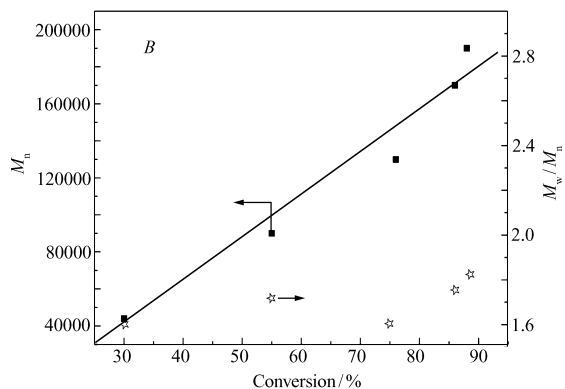
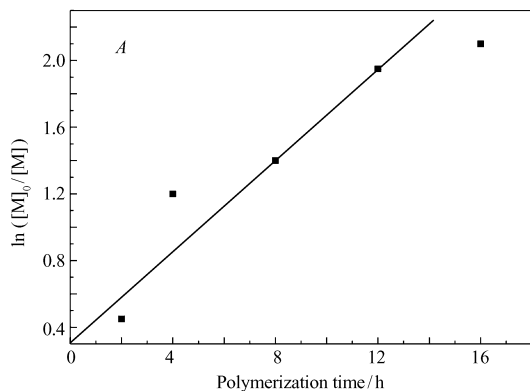


图 6 接枝 PSMA 的聚合动力学曲线(A)和相对分子质量及其分布随单体转化率的关系曲线(B)

Fig. 6 First order kinetic plot(A) and relative molecular mass versus conversion plot(B) for PSMA

Experimental conditions: $c(\text{MA}):c(\text{St}) = 1:20$, temperature = 126°C

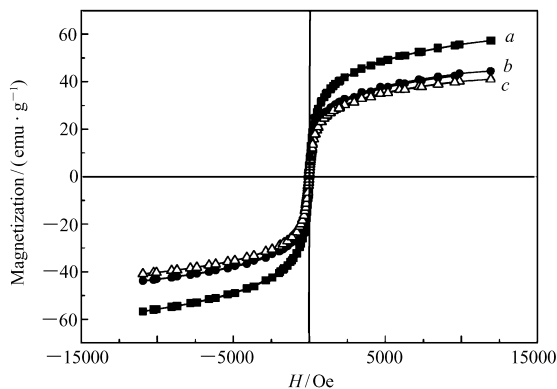


图 5 Fe_3O_4 纳米粒子和不同聚合时间得到的 $\text{PSMA-g-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米杂化材料的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of bare Fe_3O_4 nanoparticles (a), $\text{PSMA-g-Fe}_3\text{O}_4$ (2 h) nanoparticles (b) and $\text{PSMA-g-Fe}_3\text{O}_4$ (8 h) nanoparticles (c)

表 2 制备 PSMA-g-Fe₃O₄ 杂化材料的实验条件和结果

Table 2 Experimental conditions and results for PSMA from Fe₃O₄ nanoparticles

Reaction time/h	Conversion/% ^a	10 ⁻⁵ <i>M</i> _n GPC	10 ⁻⁵ <i>M</i> _w	PDI ^b
2	30.2	0.437	0.699	1.60
4	55.4	0.882	1.491	1.69
8	75.3	1.251	2.001	1.61
12	85.5	1.601	2.825	1.76
16	87.7	1.893	3.422	1.81

Conditions: [MA]:[St] = 1:20, temperature = 126 ℃; *a.* conversion values determined using gravimetric analysis; *b.* PDI; molecular mass distribution is calculated from *M*_w/*M*_n.

3 结 论

采用化学共沉淀法制备了超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,首次采用 TEMPO 的溴盐对其表面进行修饰。XRD 分析表明,制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子为反尖晶石结构,经 PSMA 接枝后,其衍射峰的峰位没有发生变化。采用表面引发氮氧调控自由基聚合反应制备了磁性聚(苯乙烯-马来酸酐)/Fe₃O₄ 纳米杂化材料。TEM 观察显示,PSMA 包覆的磁性纳米粒子平均粒径约为 70 nm。VSM 测试结果表明,所制备的磁性纳米杂化材料具有超顺磁性,随着聚合时间的延长,Fe₃O₄ 纳米粒子表面包覆的聚合物量增多,饱和磁化强度降低。动力学分析表明,该接枝聚合反应是“活性”/可控自由基聚合历程。TGA 分析显示,PSMA 在 Fe₃O₄ 纳米粒子表面的接枝率随着聚合时间的延长而增加,也验证了反应过程的活性可控特征。

参 考 文 献

[1] ZHA Liusheng,GAO Haifeng,YANG Wuli,*et al.* Polymer Nanoparticles for Drug Delivery System[J]. *Polym Bull*,2002,(3):24-32(in Chinese).
查刘生,高海峰,杨武利,等. 聚合物纳米粒子用于给药载体[J]. 高分子通报,2002,(3):24-32.

[2] ZHANG Yangde,GONG Liansheng. Preparation and Properties of Magnetic Albumin Nanoparticles Containing Adriamycin [J]. *China J Mod Med*,2001,**11**(3):1-3(in Chinese).
张阳德,龚连生. 磁性阿霉素白蛋白纳米粒的研制[J]. 中国现代医学杂志,2001,**11**(3):1-3.

[3] ZHANG Lide,MOU Jimei. Nanomaterial and Nanostructure[M]. Beijing:Science Press,2001(in Chinese).
张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.

[4] Charmot D,Vidil C. Magnetizable Composite Microspheres of Hydrophobic Crosslinked Polymer, Process for Preparing Them and Their Application in Biology:US,5356713[P],1994.

[5] Liu Z L,Ding Z H,Yao K L,*et al.* Preparation and Characterization of Polymer-coated Core Shell Structured Magnetic Microbeads[J]. *J Magn Magn Mater*,2003,**265**(1):98-105.

[6] Deng Y,Wang L,Yang W,*et al.* Preparation of Magnetic Polymeric Particles *via* Inverse Microemulsion Polymerization Process[J]. *J Magn Magn Mater*,2003,**257**(1):69-78.

[7] Horák D,Shapoval P. Reactive Poly(Glycidyl Methacrylate) Microspheres Prepared by Dispersion Polymerization[J]. *J Polym Sci Part A:Polym Chem*,2000,**38**(21):3855-3863.

[8] CHEN Zhijun,PENG Kai,FANG Shaoming,*et al.* Preparation of Magnetic Polystyrene Nanoparticles by the Controlled/“Living” Free Radical Polymerization of Styrene[J]. *Acta Phys Chim Sin*,2007,**23**(3):349-354(in Chinese).
陈志军,彭凯,方少明,等. Fe₃O₄ 表面原位引发可控/“活性”聚合制备磁性聚苯乙烯纳米粒子[J]. 物理化学学报,2007,**23**(3):349-354.

[9] Webster O W. Living Polymerization Methods[J]. *Science*,1991,**251**(4996):887-893.

[10] ZHANG Hepeng,ZHANG Qiuyu,WANG Wei,*et al.* Preparation of P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ Magnetic Composite Microspheres by Controlled Radical Polymerization (DPE Method) [J]. *Acta Chim Sin*,2006,**64**(17):1831-1836(in Chinese).
张和鹏,张秋禹,王巍,等. 可控制自由基聚合 DPE 法制备 P(AA-MMA-ST)/Fe₃O₄ 磁性复合微球[J]. 化学学报,2006,**64**(17):1831-1836.

[11] AN Lijuan,LI Zhaoqiang,WANG Yanping,*et al.* Synthesis of Fe₃O₄/PMMA Nanocomposite Particles by Surface-Initiated ATRP and Characterization[J]. *Chem J Chinese Univ*,2006,**27**(7):1372-1375(in Chinese).
安丽娟,李兆强,王燕萍,等. 表面引发原子转移自由基聚合方法合成 Fe₃O₄/PMMA 复合纳米微粒[J]. 高等学校化学学报,2006,**27**(7):1372-1375.

- [12] YANG Yong. Preparation of Functionalized Magnetic Carriers and Research for Immobilization Lipase with the Carriers [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2008 (in Chinese).
杨勇. 功能化磁性载体的制备及其固定化脂肪酶研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [13] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials[M]. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [14] Santra S, Tapeç R, Theodoropoulou N, *et al.* Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(10): 2900-2906.
- [15] Benoit D, Hawker C J, Huang E E, *et al.* One-Step Formation of Functionalized Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(5): 1505-1507.
- [16] Park E S, Kim M N, Lee I M, *et al.* Living Radical Copolymerization of Styrene/maleic Anhydride[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, **38**(12): 2239-2244.

Preparation and Characterization of Poly[styrene-co-(maleic anhydride)]/Fe₃O₄ Hybrid Materials

WANG Yunpu, MA Hongbin, LI Hongjun, CHANG Yue*, QI Caiju, YING Chanjuan
(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education,
Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Fe₃O₄ nanoparticles, which were prepared by chemical coprecipitation, were modified by 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy bromic salt to form peroxide initiators. The poly[styrene-co-(maleic anhydride)]/Fe₃O₄ hybrid materials were prepared by “living”/controllable free radical polymerization of styrene(St) and maleic anhydride(MA) in the presence of modified Fe₃O₄. Nano-Fe₃O₄ and the hybrid materials were characterized by FT-IR, XRD, TGA, TEM, GPC. The results indicate that its average diameter is about 70 nm. The polymer chains increase with the polymerization time. The results of magnetic performance by vibrating sample magnetometer indicate that the hybrid materials exhibit superparamagnetic properties at room temperature under applied magnetic field. Saturation magnetization decreases with the increasing amount of encapsulated polymers.

Keywords Fe₃O₄ nanoparticles, hybrid materials, “living”/controlled free radical polymerization