聚苯乙烯磁性纳米球的制备工艺及应用的研究

光　景（洛阳科技职业学院电子商务学院，河南　洛阳　471000）

摘　要：聚苯乙烯磁性纳米球目前可以应用在生物医学核酸提取、催化剂载体等方面，本文介绍聚苯乙烯磁性纳米球的制备方法，主要对制备工艺、影响因素、性能测试手段、应用研究等进行详细阐述。

关键词：聚苯乙烯；磁性纳米球；共沉淀

Fe_3O_4 是具有磁性的黑色晶体，又称磁性铁氧体，可近似看作亚铁氧化物和铁氧化物组成的化合物（$FeO \cdot Fe_2O_3$）。Fe_3O_4 磁流体不仅具有磁性还具有流动性，纳米级四氧化三铁磁流体的制备过程中对于工艺控制至关重要，纳米球的大小分布情况决定了磁流体的性能和聚苯乙烯磁性纳米球的包覆情况。

1 聚苯乙烯磁性纳米球的制备方法

1.1 化学共沉淀法制备磁流体

称取 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 44.9g，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 31g，转移至烧杯中并加入超纯水 86mL，超声并搅拌直至完全溶解，转移至 500mL 三颈烧瓶中，接通保护气 Ar 气（10mL/min），安装搅拌装置、冷凝装置以及水浴加热装置，350r/min 搅拌 1h 后水浴升温至 70℃，加入 86mL 28% 浓氨水，油酸 3.9mL，十一烯酸 5.6mL，450r/min 搅拌 1h 后水浴升温至 85℃，开放体系除氨水 1h。待反应结束后，终止反应，将溶解倒入 500mL 烧杯中，烧杯底部放置磁铁静置 5min，倒去上层液体，加入超纯水超声 5min 后再次进行磁分离，倒去上层液体，用超纯水洗涤 5~6 次直至上层清液 pH 为 7 左右，再用无水乙醇超声洗涤 3 次，将所得固体放入培养箱中 37℃至乙醇完全挥发，称量质量并加入等质量的正辛烷，超声搅拌至分散均匀即可得到质量分散 50% 的磁流体，放置于 5℃以下的冰箱中保存。

1.2 共沉淀包覆法制备聚苯乙烯磁性纳米球

称量 0.24g 过硫酸钾（KPS）作为引发剂，0.3g 十二烷基硫酸钠（SDS）作为乳化剂，加入 300mL 超纯水，冰水浴超声搅拌至完全溶解（加冰袋、T ≤ 20℃）。加入 0.156mL 正十六烷，8mL 预处理过的苯乙烯，移液枪移取 300μL 二乙烯基苯，超声搅拌 15min，加入 3mL 质量分数 50% 的磁流体，超声 30min。

将以上乳液转移至三颈烧瓶中，接通保护气 Ar 气（100mL/min），安装搅拌装置、冷凝装置以及水浴加热装置，200r/min 搅拌 1h 后水浴升温至 78℃再搅拌 1h，移液枪移取 900μL 丙烯酸，保护 Ar 气 50mL/min，聚合反应 17h。待反应结束后，将溶液倒入烧杯，烧杯底部放置大磁铁，磁吸附 5min 后倒去上清液，加入超纯水超声洗涤 5min 后再次进行磁分离，倒去上层液体，用超纯水洗涤 4~5 次直至上层清液 pH 为 7 左右，再用无水乙醇超声洗涤 3 次，保存在加入 0.1% 吐温 20 和 0.09% 叠氮钠水溶液中，即可得到聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液。

2 聚苯乙烯磁性纳米球制备过程的影响因素

2.1 反应温度

温度对化学反应的影响是至关重要的，温度的高低不仅影响实验速率还会影响化学反应的产物，在此工艺中需要控制好温度的主要有原料的预处理温度和反应过程中反应温度，预处理温度控制不好会影响后续反应以及实验产物的产量，反应过程中反应温度不宜波动太大，会对体系反应路线的推动、气压大小和稳定性产生影响。同时对于该工艺而言，温度会影响反应产物的颗粒大小，要想产物是均匀的纳米颗粒，把控温度也至关重要。

2.2 反应时间

反应时间的长短是影响化学反应过程的重要因素之一，不同的反应时间对实验产物的影响是巨大的，反应时间影响实验是否能够生成产物或者是否产生副产物等等。在此工艺中涉及超声搅拌时长、保温反应时长和聚合反应时长，其中聚合反应的时间长短对实验的影响最大，聚合反应时长可以设定为 16h、18h、20h、22h、24h，最终对实验产物做出对比，本实验中聚合反应 18h 时产物的羧基包覆量最优。

2.3 搅拌速度

搅拌速度的大小是影响颗粒大小的关键因素，如果搅拌速度过小，那么产物颗粒会大一些，颗粒会凝集并粘附在搅拌棒或者反应容器的内壁上，反之如果搅拌速度太大，颗粒会相对小，容易生成沙砾状聚合物。同时搅拌器的形状选择以及搅拌的均匀度都会对实验产生影响，要尽量保证中间与四周的线速度相差不大，这样有助于产物颗粒大小均一。

2.4 油酸的用量

油酸的一段为亲水基，另一端是亲油基，亲水端与具有亲水性的 Fe_3O_4 纳米粒子表面链接，那么暴露在外的一侧就是亲油基，从而达到 Fe_3O_4 纳米颗粒亲油改性的目的，油酸和铁离子的用量比是决定 Fe_3O_4 纳米颗粒表面能否可以形成单层包覆膜得关键。

2.5 苯乙烯的预处理

在分液漏斗中用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液清洗苯乙烯，倒掉下层水溶液，反复操作直至溶液澄清，再用蒸馏水洗涤至水溶液 pH 为 7 左右，最后减压蒸馏洗涤过的苯乙烯，并于 0℃以下保存备用。

2.6 引发剂的用量

引发剂 KPS 的用量对反应速率和反应后纳米颗粒大小有至关重要的影响，反应前超声溶解需完全，不然会影响实验环境的粘度，最终影响粒径大小。引发剂与苯乙烯单体的比例要合适，引发剂用量过低，体系中聚合中心很少，引起聚合产物粒径较大，引发剂用量偏高，引起在多个聚合中心引发反应的现象，最终导致聚合产物粒径偏小。

2.7 乳化剂的用量

乳化剂 SDS 在反应过程中对反应体系的乳化程度以及粒径形成的大小有巨大的影响，当 SDS 用量偏大时，反应体系中形成的胶束越多，聚合期间形成许多乳胶粒乃至饱和，这样会抑制反应的乳化程度，反而当 SDS 用量偏小时，反应体系乳化反应没有受到抑制，乳化剂 SDS 的用量对粒径的大小影响比较明显。

3 聚苯乙烯磁性纳米球性能测试

3.1 固含量的测定

湿重：取 3 管 1.5mL EP 管，标好管号，称重后分别记作 m_1、m_2、m_3（g），每管加入 1mL 混匀的聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液，用超纯水洗涤 3 次，尽可能将上清液去除干净，再次称重记录为 M_1、M_2、M_3（g），计算平均值：

$$X=[(M_1-m_1)+(M_2-m_2)+(M_3-m_3)]/3$$

则可得湿重为 1000X（mg/mL），将湿重写在标签纸上贴好。

干重：测完湿重之后用无水乙醇洗涤三次，尽可能将上清液去除干净，把 EP 管放置烘箱中 100℃干燥 2h 后称重 A_1、A_2、A_3，再次放置烘箱 100℃干燥 1h 后称重 B_1、B_2、B_3，第三次放置烘箱 100℃干燥 1h 后称重 C_1、C_2、C_3，如果 A、B、C 三组数据没有明显变化，则用最后一组数据计算平均值：

$$M=[(C_1-m_1)+(C_2-m_2)+(C_3-m_3)]/3$$

则可得湿重为 1000M（mg/mL），将干重写在标签纸上贴好。

3.2 表面基团活性测试

基团活性测试利用酸碱中和的原理：羧基（–COOH）与 $Cu(OH)_2$ 发生反应会使氢氧化铜的蓝色消失。取 4mL EP 管加入 1mL 超纯水，加入 0.3g $CuCl_2$ 摇晃至溶解，再加入 0.5mL 质量分数为 15% 的 NaOH，摇晃至充分反应。加入 2mL 超纯水摇晃均匀后离心机 2000r/min 离心 3min，倒弃上清液，重复此操作 3–5 次。用移液枪移取 1mL 混匀的聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液于 1.5mL EP 管 A 中，磁分离后将上清液移到 1.5mL EP 管 B 中，另取 1.5mL EP 管标记为 C，分别取 50μL 蓝色沉淀加入 A、B、C 中，再加入 0.7mL 超纯水摇晃均匀后水浴锅中 40℃保持 5min 后取出，观察颜色变化，拿 A、B 与 C 对比，若 A 无色则羧基（–COOH）没有失活，反之证明羧基（–COOH）失活，若 B 无色则有羧基（–COOH）游离到上清液中，反之羧基（–COOH）与磁流体结合牢固。

3.3 半降系数测试

将聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液固含量调至湿重为 100mg/mL，上清液为超纯水，取 1mL 混合均匀的聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液于 2mL EP 管中，放入磁力架立马计时，沉降至总体积的一半时停止计时，重复此操作 3 次得 t_1、t_2、t_3，取平均值可得半沉降系数。

3.4 生物性能测试

聚苯乙烯磁性纳米球黄棕色溶液内含铁成分，具有超顺磁性，最外面是羧基（–COOH）修饰得高分子材料构成的，行使与核酸结合的作用，可结合活性蛋白质，作为抗体得载体，当吸附在聚苯乙烯磁性纳米球上的抗体与相应的微生物或者抗原物质结合后可形成抗原 – 抗体 – 磁性复合物，在磁铁作用下定向移动，方便有效的分离与纯化，从生物学方面对聚苯乙烯磁性纳米球样品进行生物性能测试有助于了解到羧基（–COOH）的含量和实验的成功性。

4 聚苯乙烯磁性纳米球的应用研究

自新冠疫情席卷全球以来，核酸检测家喻户晓，磁珠核酸提取法应用十分广泛。磁珠是具有超顺磁性的微纳米材料，在磁外力之下可以迅速向一侧移动聚集在一起，也可以 在去除磁力之后迅速恢复到单分散状态。磁珠的表面具有特定的性质，在特定的条件下可以将病毒吸附在表面，也可在另一种特定条件下从表面释放出来，用于试验检测。

聚苯乙烯磁性纳米球属于纳米材料，而纳米材料大小介于分子和细胞之间，所以聚苯乙烯磁性纳米球不仅可以应用于纳米生物技术还可以应用在光学、电学、磁学等纳米技术方面，其中在纳米医学、纳米生物等交叉学科应用广泛。聚苯乙烯磁性纳米球是磁性高分子微球，具有超顺磁性，其表面的羧基（–COOH）是反应性功能基团，具有生物学特性，可以应用在细胞的分离与提纯、靶向药物、免疫磁分离、传感成像、分析检测、定量分析等方面。磁性纳米生物材料可以通过基因组学和蛋白质组学的结合应用在免疫检测、细胞分离和蛋白质提纯等方面；可以将具有诊断功能的纳米器件融入人体内，反馈不容易检测到的信息，提供更准确的诊断信息，应用在癌细胞探测以及手术传感成像等方面；纳米生物材料的表面的功能基团可以负载多个检测和药物治疗于一身，因此可以作为“靶向纳米药物”，使诊断和治疗一体化；具有纳米磁性探针功能，磁标记的抗体与抗原结合，在磁铁吸引的外力下可以实现靶向分子或细胞的检测，分离快、效率高、操作简单；磁性纳米材料还可以应用在磁共振成像造影剂方面，在外磁场的影响下不同生物体组织会呈现出不同的磁共振信号，超顺磁性铁纳米离子会产生局域强磁场，提高成像对比度。总之，聚苯乙烯磁性纳米球的应用研究十分广泛，具有较高的研究价值。

参考文献：

[1] 王磊 . 磁性纳米 Fe_3O_4 制备及其应用研究进展 [J]. 科技创新 ,2017(08).

[2] 杜雪岩 . 磁性聚苯乙烯微球的合成与表征 [J]. 材料科学与工程 ,2009(07).

[3] 刘雪奇 . 含羧基磁性高分子微球的合成与表征 [J]. 无机化学 ,2005(04).

[4] 黎雪莲 . 纳米复合材料的制备、性质及其在生物分析中的应用 [D]. 重庆 : 西南大学 ,2013.

[5] 王东 . 微波合成上转换发光与磁性纳米材料及其在生物检测中的应用 [D]. 厦门 : 厦门大学 ,2014.

[6] 邵彦明 . 磁性微纳米功能材料的可控制备及其对水中污染物的去除研究 [D]. 兰州 : 兰州大学 ,2016.