

细乳液聚合制备磁性复合微球研究进展

闫哲, 陈英*, 王玉华, 陈东, 王路辉
(浙江海洋学院石化与能源工程学院, 浙江舟山 316000)

摘要:介绍了细乳液聚合的特点、细乳液聚合制备磁性复合微球的一般步骤;从制备影响因素角度,对近年来国内外细乳液聚合制备磁性复合微球的研究进行了综述。磁性复合微球主要采用正相细乳液聚合,影响微球制备的主要因素有乳化剂类型和用量、磁性纳米粒子表面修饰、超声分散、助稳定剂类型、交联剂引发剂和磁流体用量等。今后,细乳液聚合制备磁性复合微球的研究仍将关注提高复合微球性能(高磁响应性能、粒子大小可控且均匀、具有表面功能基团)及产率(磁性粒子包覆率)等方面。

关键词:磁性纳米粒子;细乳液聚合;磁性复合微球

中图分类号:TQ316.33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0025-05

Progress on preparation of magnetic composite microspheres by miniemulsion polymerization

YAN Zhe, CHEN Ying*, WANG Yu-hua, CHEN Dong, WANG Lu-hui

(School of Petrochemical & Energy Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China)

Abstract: The characteristics of miniemulsion polymerization and the general preparation steps of magnetic composite microspheres by miniemulsion polymerization are introduced. Based on preparing factors, the preparation of magnetic composite microspheres by miniemulsion polymerization in recent years is reviewed. Magnetic composite microspheres are mainly prepared by the direct miniemulsion polymerization. The main influential factors on preparation of microspheres are the type and the amount of emulsifier, magnetic nanoparticles surface modification, ultrasonic dispersion, co-stabilizer type, crosslinking initiator and the dosage of ferrofluid. The direction trends of preparing magnetic composite microspheres by miniemulsion polymerization is proposed as improving the performance of composite microspheres (high magnetic response performance, controllable particle size and uniform distribution, having surface functional groups) and yield (the encapsulation efficiency of magnetic particle) in the future.

Key words: magnetic nanoparticles; miniemulsion polymerization; magnetic composite microspheres

近年来,制备有机-无机复合微球方面的研究较多,研究者们通过利用有机-无机各组分的不同性能制备具有新的混合性能的复合微球^[1-2]。磁性复合微球由于同时具有无机磁性物质的磁响应性和有机物质的表面功能性而备受关注。无机磁性使其在外部磁场作用下能够方便并快速地从介质中分离出来,而表面功能性容易使其生物或催化活性位点的功能化,因此,在生物化学、分子生物学及工业应用等领域具有广泛的应用前景^[3]。

目前,制备磁性复合微球的方法主要包括常规乳液聚合^[4]、悬浮聚合^[5]、微乳液聚合^[6]、细乳液聚合^[1-2,7-8]等。通过这几种方法制备的磁性复合微球在不同程度上存在空的聚合物微球(即微球中没有磁核),这使得磁性复合微球的磁含量难以控制,限制了其在相关领域中的应用。细乳液聚合由于其独特的液滴成核机理而被认为是最有优势的包覆方

法^[1]。通常,在细乳液聚合中,磁性纳米粒子经表面修饰可直接分散到单体液滴中,这些分散有磁性粒子的单体液滴成为聚合的主要场所。在聚合过程中,单体液滴与聚合物微球保持 1:1 的复制关系。近年来的研究表明,由于磁性纳米粒子易团聚及其对细乳液聚合过程的影响,使得细乳液聚合制备磁性复合微球过程中,容易出现磁性纳米粒子分布不均匀以及聚合物对磁性纳米粒子包覆不完全等问题。本文中介绍了细乳液聚合的特点及细乳液聚合制备磁性复合微球的一般步骤,并从制备影响因素的角度对近年来细乳液聚合制备磁性复合微球研究进行了综述。

1 细乳液聚合及磁性复合微球的制备

细乳液聚合由美国 Lehigh 大学 Ugelstad 等^[9]在 1973 年首次提出,这是一种新型的聚合方法。在

收稿日期:2013-11-30;修回日期:2014-02-16

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY12B06002)

作者简介:闫哲(1987-),男,硕士生;陈英(1967-),女,博士,教授,从事石油化工清洁生产与污染控制技术的研究,通讯联系人,0580-2556212,chenying9468@126.com。

细乳液聚合时,通常利用有效表面活性剂/助稳定剂体系来产生粒径很小(10 ~ 500 nm)的单体液滴。由于这些体系中的液滴的表面面积通常比较大,并且在液滴表面上吸附了大量的表面活性剂,如果乳化剂用量适当,就可将水相中乳化剂的浓度控制在临界胶束浓度(CMC)以下,从而可以减少胶束成核的概率而使小液滴成为成核和聚合的唯一场所^[10]。由于细乳液是动力学稳定而非热力学稳定体系^[11],因此不能自发地形成,必须通过高剪切力[包括超声(ultrasonic)、转子-定子(rotor-stator systems)、高压均化(high-pressure homogenizers)等]装置提供^[10]以及乳化剂和助稳定剂共同作用而形成。在细乳液聚合过程中,不存在由小液滴间传质引起的恒速阶段,并且引发剂用量对聚合速度、粒子的尺寸及分布的影响大大降低;粒子粒径及其分布取决于聚合前单体液滴的粒径及其分布,并在聚合过程中保持基本不变,即单体液滴与聚合物微球保持 1:1 的复制关系。

细乳液聚合制备磁性复合微球一般通过 3 步实现^[2],即两步分散和一步聚合,如图 1 所示。首先将磁性纳米粒子在助稳定剂的存在下分散在单体中,然后在提供高剪切力的分散装置作用下使单体相和水相混合均匀,超声细乳化得到含有 10 ~ 500 nm 单体液滴的细乳液;最后实施细乳液聚合。Ramirez 等^[12]用氯化亚铁及氯化铁盐溶液共沉淀法制得直径为 10 nm 的磁性纳米粒子,用油酸作表面疏水改性,然后使其分散在辛烷中,在有十二烷基硫酸钠作表面活性剂的水相中细乳化;然后在高剪切力作用下与苯乙烯单体相混合均匀,并超声细乳化;最后加入水溶性过硫酸钾(KPS)引发细乳液聚合。这种方法得到的磁性包覆微球磁含量高达 40%,且磁性微球的磁含量具有较高的均匀性。与此同时,他们发现过氧类引发剂的使用可导致磁化强度的损失。实际上,磁性粒子表面修饰、乳化剂、助稳定剂、交联剂及引发剂和磁流体用量等因素都会影响磁性粒子的包覆效果和最终磁性微球的形态及性能^[12-13]。

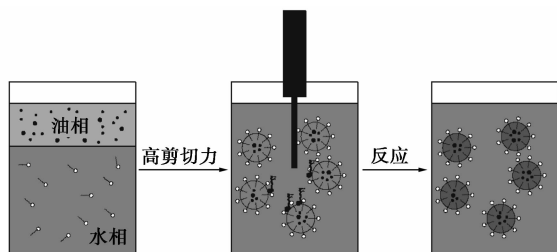


图 1 细乳液聚合制备磁性复合微球步骤

2 细乳液聚合制备磁性复合微球过程中的影响因素

影响细乳液聚合制备磁性复合微球因素很多,本文中主要对乳化剂的类型及用量、磁性粒子表面修饰、超声波分散、助稳定剂的类型、交联剂及引发剂类型和磁流体用量等影响因素的研究进行综述。

2.1 乳化剂类型和用量的影响

乳液稳定性是细乳液聚合制备磁性微球的关键^[14],乳化剂的类型和用量是乳液稳定的关键因素。乳化剂类型还影响乳液的类型,如水包油(O/W)、油包水(W/O),从而决定是正相聚合还是反相聚合。Zhang 等^[15]用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为乳化剂,以苯乙烯和丙烯酰胺为单体,正相细乳液共聚得到亲油性的磁性复合微球。Xu 等^[16]采用非离子型乳化剂失水山梨糖醇脂肪酸酯(Span-80),以丙烯酰胺为聚合单体,反相细乳液聚合制得亲水性的磁性复合微球。目前,细乳液聚合制备磁性复合微球的研究主要是正相聚合,因此本文中所综述的研究进展主要涉及的是正相聚合。

乳化剂用量不仅影响乳液的稳定性,而且还对聚合物颗粒大小、尺寸分布及磁性粒子的包覆率有重要影响。Lu 等^[14]研究发现,乳化剂用量过多将导致单体胶束成核聚合物粒子数增加,从而使粒径分布变宽;乳化剂用量过少,则每个液滴表面的乳化剂分子也将减少,液滴稳定性降低,聚合体系不稳定;聚合物微球的尺寸随乳化剂的用量增加而减小,微球尺寸分布随乳化剂用量减小而变窄。Lu 等发现,当乳化剂十二烷基硫酸钠用量达到体系总量质量分数 3% 时,可得到包覆较好的磁性复合微球;用量低于 3% 时,则不同程度出现了空白微球及团聚的未包覆磁性粒子;用量过多,同样观察到了大量未包覆的磁性粒子。

2.2 磁性纳米粒子表面修饰

磁性纳米粒子本身是强亲水性,表面修饰可改变磁性纳米粒子亲水性使其均匀地分散并稳定地存在于油性单体液滴和聚合物中,因此,表面修饰是成功制备磁性复合微球的关键。常用的表面修饰材料有油酰肌氨酸^[17]、硅烷偶联剂^[18]、油酸^[12,19]、十一烯酸^[20]等。研究较早的是 Hoffmann 等^[17],他们将油酰肌氨酸(oleoyl sarcosine acid)修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子分散在苯乙烯单体中作为油相,然后与水、表面活性剂进行超声细乳化,聚合后得到磁性聚苯乙烯微球,然而,无机磁性纳米粒子在聚苯乙烯胶粒中

的分布不均匀, Fe_3O_4 质量分数也很低, 只有 15%。Gu 等^[18] 采用硅烷偶联剂在磁性纳米粒子表面先导双键, 制得了粒径均一的磁性微球, 试验发现, 随着双键的导入, 苯乙烯单体更容易在磁性纳米粒子表面进行聚合。Ramirez 等^[12] 用油酸表面修饰的磁性纳米粒子, 三步法细乳液聚合, 制得了 Fe_3O_4 质量分数高达 40% 的聚苯乙烯磁性复合微球。Yan 等^[19] 发现油酸修饰的磁性纳米粒子表面的油酸存在 2 种吸附状态, 分别是化学吸附和物理吸附状态。物理吸附的油酸可以通过溶剂洗脱下来, 从而可制得单层油酸吸附的磁性纳米粒子, 通过接触角实验发现, 这种磁性纳米粒子具有更大接触角, 即更强的疏水性。因这种磁性纳米粒子有更强的疏水性, 使其在单体及聚合物复合粒子中具有更好的分散性, 得到的磁性复合微球磁含量分布均匀。Cui 等^[20] 用油酸、十一烯酸共同修饰磁性纳米粒子, 发现高比例的油酸使磁性纳米粒子在辛烷中有更好的分散性, 当油酸与十一烯酸的质量比为 2:3 时, 辛烷中的磁性纳米粒子质量分数可以提高到 50%, 同时被修饰的磁性纳米粒子表面覆有十一烯酸的末端双键, 可以和苯乙烯单体共聚。Cui 等用这种混酸修饰磁性粒子的方法制得的聚苯乙烯磁性复合微球磁含量高达 86%, 且微球粒径具有较窄分布系数。

2.3 助稳定剂类型的影响

细乳液聚合过程中, 若液滴大小不均一, 会发生扩散瓦解的 Ostwald 熟化现象^[21]。Ostwald 熟化是具有较低化学势的大液滴通过分子扩散吸收较高化学势的小液滴而继续长大的过程。在分散相中加入助稳定剂能够有效地抑制 Ostwald 熟化, 并且由于助稳定剂本身不能从一个液滴扩散到其他液滴, 因此部分被截留在这些小液滴中, 这部分被截留的助稳定剂提供了液滴内部的渗透压, 抵消了液滴的拉普拉斯压力, 从而抑制了乳液的 Ostwald 熟化。否则, 由于 Ostwald 熟化的作用, 将逐步导致油相和水相的分离, 继而影响磁性纳米粒子的包覆效果。

常用的助稳定剂有长链脂肪醇(十二烷醇、十六烷醇等)和长链烷(十二烷、十六烷等)。Miller 等^[22] 比较了十六醇(CA)和十六烷(HD)对小液滴的影响, 发现十六烷制备的小液滴更稳定, 认为 CA 在水中的溶解度比 HD 的高(CA 的溶解度为 10^{-5} g/L, HD 的溶解度为 10^{-6} g/L), 油相仍会以很慢的速度向水相扩散而影响其稳定性。Miller 等认为, 助稳定剂能减慢油相向水相扩散的现象是稳定小液滴并使聚合反应在小液滴内进行的最重要

原因。

传统的助稳定剂如十六醇、十六烷等有机物对聚合产品产生不良影响^[23] 而不能满足人们需求。近年来, 聚合物型助稳定剂成为新型助稳定剂的研究热点之一。李昊阳等^[23] 以甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为共聚单体, 在不加任何传统的助稳定剂进行细乳液聚合。由于甲基丙烯酸十二氟庚酯在反应初期生成的大量低聚物起到了助稳定剂作用, 维持单体液滴或乳胶粒子的稳定, 实验最终制得的聚合物粒径为 80 nm, 与使用传统的助稳定剂得到的粒径相当。但是聚合物类型的助稳定剂的作用机理以及对聚合过程的影响等方面的研究还有待进一步完善。

2.4 超声分散的影响

在磁性纳米粒子的分散以及细乳液的形成过程中, 超声的作用非常显著^[24], 超声对于磁性纳米粒子包覆的影响主要由超声时间和超声功率 2 个因素构成。崔陇兰^[24] 使用细乳液合成方法制备单分散聚苯乙烯磁性复合微球时, 采用助稳定剂十六烷、乳化剂十二烷基硫酸钠, 研究了不同超声功率对细乳液体系中液滴尺寸和分布的影响, 发现当功率大于 300 W 的时候, 细乳液分散相尺寸虽然继续下降, 但多分散指数(PDI 值)却开始增大, 即超声功率增加虽然能降低粒径, 但功率太大时能量过高反而导致液滴的团聚。龚涛^[25] 发现当在 225 W 超声功率的乳化条件下来制备磁性细乳液时, 不能得到稳定的磁性细乳液, 即超声功率太弱, 不能有效地分裂磁流体制备得到稳定的磁性细乳液; 在 450 W 超声功率时, 可以制备得到粒径为 90 nm 的均一的磁性复合微球, 即此超声条件使磁性细乳液滴的破碎与聚并达到稳态状态。当用更高超声功率 600 W 时, 所制备得到的磁性复合微球粒径尽管粒径有所下降, 但分布变得不均一。

尽管人们对超声分散影响已经有了较统一的认识^[26], 也就是说: 在聚合时, 如果使用的超声时间很短或者功率很低, 则单体液滴细乳化的程度和乳液的稳定性都很差, 从而导致液滴成核较少, 胶束成核处于主导地位; 反之, 若超声的时间以及功率值比较大, 聚合体系的温度就会升高, 从而加剧分子的热运动, 磁性纳米粒子从单体液滴中逸出的概率增加, 包覆率降低。然而, 为什么不同聚合体系其适宜超声功率和超声时间不同, 它们是否与单体及聚合体系黏度相关? 这些都需要进行更进一步的研究。

2.5 交联剂及引发剂的影响

交联剂可使聚合物粒子有紧密的网络体型结构,可阻碍高分子链的运动,能够一定程度上缓解磁性粒子与聚合物的相分离(因聚合过程中液滴内的低黏度及弱凝胶化作用产生),提高微球粒径的均一性。Gong 等^[27]在制备聚苯乙烯磁性复合微球时,发现用单体总量质量分数 20%~40% 二乙烯基苯(DVB)交联剂时,聚合过程的相分离消失了,聚合物复合微球粒径分布窄;但交联剂用量达到质量分数 80% 时,聚合体系因黏度过大而不再稳定,出现粒子团聚现象。常用的交联剂除 DVB 外,还有乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、二[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]磷酸酯(BMEP)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)^[23,28]等,目前人们对于交联剂在聚合包覆过程中作用有了较统一的认识,即交联剂可以有效缓解相分离,同时可使聚合速度加快,但未见到关于交联剂类型对聚合过程影响的研究报道。

根据自由基生成的场所不同,引发剂可分为油溶性的和水溶性的。Montagne 等^[29]研究了不同类型的引发剂对制备得到的磁性复合微球形态的影响,发现当用油溶性的引发剂 AIBN 时,得到的复合粒子聚合物相与磁性粒子相互相分离且结构不对称;用水溶性引发剂 KPS 时,得到一种均匀包覆磁性纳米粒子的规整的核壳结构的复合粒子。马光辉等^[28]在其编著中对油溶性引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)、水溶性引发剂过硫酸铵(APS)及同时使用这 2 种引发剂分别引发聚合反应制备磁性苯乙烯复合微球进行了描述:当使用 AIBN 引发剂时,单体的转化率较高;使用 APS 引发剂时,磁性粒子的包覆率较高;而同时使用这 2 种引发剂时,得到转化率和包覆率均较高的磁性复合微球,磁含量达到 32.9%。Mori 等^[30]用过硫酸钾(KPS)、过硫酸铵(APS)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]-水合物(VA-057)、4,4'-偶氮双(4-氰基缬草酸)(V501)、偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异丁酸二甲酯(V-601)、过氧化苯甲酰(BPO)等一系列引发剂,详细研究了粒子形态和引发剂的关系,认为磁性形态取决于引发剂和聚合最初发生的位置。

2.6 磁流体用量的影响

磁响应性能是磁性复合粒子的一个重要指标,聚合过程中磁流体用量是影响磁性复合粒子磁响应性能的关键因素。磁流体用量越高,得到的磁性复合粒子的磁含量越高,磁响应性能越好,微球粒径越

小。但是磁流体用量高将导致包覆率下降,甚至不能形成稳定的细乳液。Lu 等^[14]在细乳液法制备磁性粒子时发现,当磁流体用量占磁流体与单体总质量的 10% 时,聚合得到的磁性复合粒子具有较高的包覆率并且粒子大小分布均匀;磁流体用量达到 20% 时,则存在未包覆的磁性纳米粒子,并且聚合物微球粒径分布也变得不均。龚涛^[25]制备磁性复合微球时,用固含量质量分数 30% 的磁流体和固含量质量分数 60% 的磁流体,发现相同配方条件下用质量分数 60% 的磁流体所制备的磁性复合微球的粒径要小得多,而且制得的磁性复合微球的磁含量高达 55%,高于质量分数 30% 条件下制得磁性微球的 35%。

3 展望

近年来,尽管针对细乳液聚合制备功能磁性复合微球的研究取得了较大进展。但以下几点仍是未来努力的目标和方向:①制备高磁含量的磁性复合微球;②磁性复合微球的粒子大小可控且均匀;③提高磁性粒子包覆率;④拓展功能性磁性复合微球种类。

为了实现上述目标,还需深入研究和发​​展细乳液聚合包覆磁性粒子的制备理论和规律,如:①开展反相细乳液聚合包覆磁性复合微球的研究,制备具有亲水性功能复合磁性微球,拓展功能微球种类;②将细乳液聚合与其他方法(如种子乳液聚合、模板乳液聚合和可逆加成断裂转移等)结合,制备具有表面功能的磁性复合微球;③系统研究磁性复合微球制备影响因素的规律,特别是各影响因素交叉作用规律;④系统研究磁性粒子修饰规律,如有机酸碳链长度对表面修饰影响及聚合影响,混合有机酸修饰磁性纳米粒子过程的协同作用等。

参考文献

- [1] Khan A, El-Toni A M, Alsalmi M, *et al.* Preparation of magnetic polyacrylonitrile core-shell nanospheres by the miniemulsion polymerization method[J]. *Materials Letters*, 2012, 76(1): 141-143.
- [2] Landfester K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(25): 4488-4507.
- [3] Elaissari A. Reactive polymer based colloids for biomedical applications[C]//*Macromolecular symposia*. WILEY-VCH Verlag, 2005, 229(1): 47-55.
- [4] Schmid A, Armes S P, Leite C A P, *et al.* Efficient preparation of polystyrene/silica colloidal nanocomposite particles by emulsion polymerization using a glycerol-functionalized silica sol[J]. *Lang-*

- muir, 2009, 25(4): 2486–2494.
- [5] Lv Y K, Zhao C X, Li P, *et al.* Preparation of doxycycline-imprinted magnetic microspheres by inverse-emulsion suspension polymerization for magnetic dispersion extraction of tetracyclines from milk samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(16): 2656–2663.
- [6] Thomson M E, Ness J S, Schmidt S C, *et al.* High solids nitroxide-mediated microemulsion polymerization of MMA with a small amount of styrene and synthesis of (MMA-co-St)-block-(BMA-co-St) polymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(6): 1460–1470.
- [7] Kaewsaneha C, Tangboriboonrat P, Polpanich D, *et al.* Anisotropic janus magnetic polymeric nanoparticles prepared via miniemulsion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(22): 4779–4785.
- [8] Yang B, Yang J, Zhang J, *et al.* Facile fabrication of magnetic hybrid-shell microcapsule via miniemulsion polymerization[J]. *Materials Letters*, 2014, 114(1): 60–62.
- [9] Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Emulsion polymerization; initiation of polymerization in monomer droplets[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1973, 11(8): 503–513.
- [10] Hecht L L, Wagner C, Özcan Ö, *et al.* Influence of the surfactant concentration on miniemulsion polymerization for the preparation of hybrid nanoparticles[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(20): 2165–2173.
- [11] Cheng S, Guo Y, Zetterlund P B. Miniemulsion polymerization based on low energy emulsification with preservation of initial droplet identity[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(19): 7905–7907.
- [12] Ramirez L P, Landfester K. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204(1): 22–31.
- [13] Ramos J, Forcada J. Surfactant-free miniemulsion polymerization as a simple synthetic route to a successful encapsulation of magnetite nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(11): 7222–7230.
- [14] Lu S, Forcada J. Preparation and characterization of magnetic polymeric composite particles by miniemulsion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(13): 4187–4203.
- [15] Zhang X, Jiang W, Li F, *et al.* Controllable preparation of magnetic polymer nanospheres with high saturation magnetization by miniemulsion polymerization[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(2): 119–121.
- [16] Xu Z Z, Wang C C, Yang W L, *et al.* Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 277(1): 136–143.
- [17] Hoffmann D, Landfester K, Antonietti M. Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process[J]. *Magneto hydrodynamics*, 2001, 37(3): 217–221.
- [18] Gu S, Shiratori T, Konno M. Synthesis of monodisperse, magnetic latex particles with polystyrene core[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2003, 281(11): 1076–1081.
- [19] Yan F, Li J, Zhang J, *et al.* Preparation of Fe₃O₄/polystyrene composite particles from monolayer oleic acid modified Fe₃O₄ nanoparticles via miniemulsion polymerization[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(2): 289–296.
- [20] Cui L, Xu H, He P, *et al.* Developing a hybrid emulsion polymerization system to synthesize Fe₃O₄/polystyrene latexes with narrow size distribution and high magnetite content[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(22): 5285–5295.
- [21] Lin C T, Wu J M, Chern C S. Effects of the molecular weight of polymeric costabilizers on the Ostwald ripening behavior and the polymerization kinetics of styrene miniemulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434(5): 178–184.
- [22] Miller C M, Venkatesan J, Silebi C A, *et al.* Characterization of miniemulsion droplet size and stability using capillary hydrodynamic fractionation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 162(1): 11–18.
- [23] 李昊阳, 单国荣. 聚合过程中原位生成助稳定剂的细乳液聚合[J]. *高分子学报*, 2008, 1(12): 1175–1179.
- [24] 崔陇兰. 单分散 Fe₃O₄/PS 复合微球的制备研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 38–45.
- [25] 龚涛. 模板细乳液聚合合法制备磁性复合微球及其在蛋白分离纯化中的应用[D]. 上海: 复旦大学, 2008: 53–61.
- [26] Hecht L L, Wagner C, Landfester K, *et al.* Surfactant concentration regime in miniemulsion polymerization for the formation of MMA nanodroplets by high-pressure homogenization[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2279–2285.
- [27] Gong T, Yang D, Hu J, *et al.* Preparation of monodispersed hybrid nanospheres with high magnetite content from uniform Fe₃O₄ clusters[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 339(1): 232–239.
- [28] 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [29] Montagne F, Mondain-Monval O, Pichot C, *et al.* Highly magnetic latexes from submicrometer oil in water ferrofluid emulsions[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(8): 2642–2656.
- [30] Mori Y, Kawaguchi H. Impact of initiators in preparing magnetic polymer particles by miniemulsion polymerization[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 56(1): 246–254. ■