

균일한 자성 고분자 입자의 합성

안 병 현

부경대학교 신소재공학부
(2008년 3월 24일 접수, 2008년 5월 14일 채택)

Synthesis of Monodispersed Magnetic Polymer Particle

Byung Hyun Ahn

Division of Material Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received March 24, 2008; accepted May 14, 2008)

Styrene과 4-vinylpyridine의 공중합체(poly(st-co-4vp)) 입자를 무유화제 유화중합에 의해 합성하고 이 입자 내부에 iron pentacarbonyl을 침투시킨 후 열분해 시켜 입자의 표면과 내부에 산화철 나노입자를 갖는 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 제조하였다. 얻어진 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 크기와 분포, 열적 특성 및 자성 특성에 대해서 조사하였다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 크기가 약 250 nm 정도로 매우 균일하였으며 약 14%의 산화철을 가졌다. 산화철은 XRD 시험에 의해 대부분 Fe₃O₄ 입이 확인되었으며 superconducting susceptometer (SQUID) 시험에 의해 자성 poly(st-co-4vp) 입자가 초상자성을 가짐을 확인하였다.

Monodispersed particles of poly(styrene-co-4-vinylpyridine), poly(st-co-4vp) were prepared by soapless emulsion polymerization. Iron oxide was formed on the surface and inside of the poly(st-co-4vp) particles by thermal decomposition of iron pentacarbonyl. The obtained magnetic poly(st-co-4vp) particles was monodispersed and the average size was 250 nm. The magnetic poly(st-co-4vp) particles had 14% of iron oxide, which was identified as Fe₃O₄ by XRD. The magnetic poly(st-co-4vp) particles had superparamagnetism according to superconducting susceptometer (SQUID).

Keywords: magnetic polymer particle, soapless emulsion polymerization, iron pentacarbonyl, superparamagnetism

1. 서 론

내부에 산화철 나노입자가 분산되어 있는 자성 고분자 입자는 초상자성(superparamagnetism)을 갖는다. 초상자성체는 강자성체에 비해 낮은 잔류자화와 보자력 값을 갖기 때문에 인가된 자장에 민감하게 반응하여 cell separation[1,2], cell labeling[3-5], enzyme immunoassays[6], nucleic acids concentration[7], drug delivery processes[8], 바이오 센서 등에 폭 넓게 사용되고 있다. 특히 자력을 이용한 자기분리(magnetic separation) 기술은 고체 입자를 포함한 여러 가지 생물 물질들이 섞인 현탁액 내에서 온화한 조건으로 목적 물질을 분리해 낼 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이외에도 스케일업이 가능하고, 효율성, 단순성, 자동화의 용이성, 비용의 저렴함 등으로 연구가 증가하고 있다.

바이오 기술 분야에서의 적용에서는 자성 고분자 입자의 크기가 일정하고, 자성 나노 입자가 내부에 균일하게 분포하며, 표면에 바이오 물질 또는 리간드와 결합 가능한 관능기가 많이 존재하는 것이 이상적이다. 표면의 관능기는 주로 공중합이나 표면 개질에 의해 도입될 수 있다.

자성 고분자 입자는 다양한 방법으로 제조될 수 있는데 가장 간단

한 방법은 초상자성을 갖는 산화철 나노입자를 고분자로 캡슐화 하는 것이다. Ferrofluid와 같이 안정화된 산화철 나노입자의 존재 하에 단량체를 유화중합시키면 산화철 나노입자가 캡슐화된 자성 고분자 입자를 얻을 수 있다[9]. 이 경우에는 자성 고분자 입자의 크기가 불균일하고 산화철의 함량이 낮기 때문에 자기장에서의 특성이 일정하지 않고, 따라서 실제 응용에는 적합하지 못하였다. Asher 등은 무유화제 유화중합법을 사용하여 보다 균일하고 산화철 나노입자의 함량이 증가된 자성 고분자 입자를 얻었다[10,11]. Dresco 등은 친수성 고분자를 역유화중합시켜 자성 고분자 입자를 얻었다[12]. 그러나 입자의 크기 분포가 넓고 산화철의 함유량은 3.3%로 매우 낮았다. Wormuth 등은 poly(ethylene oxide)/poly(methacrylic acid) 블록공중합체로 안정화된 산화철 나노입자를 사용하여 산화철의 함유량을 18%까지 증가시켰으며[13], Deng 등은 acrylamide를 역유화중합시켜 친수성 자성 고분자 입자를 얻었다[14]. 이때 산화철의 함유량은 23%까지 증가하였으나 입자 크기의 균일도는 향상되지 않았다.

균일한 크기를 갖는 자성 고분자 입자의 합성에는 산화철 나노입자의 캡슐화보다는 이미 합성된 균일한 고분자 입자에 산화철 나노입자를 형성시키는 방법이 더 유리하다. 이 방법은 균일한 자성 고분자 입자를 얻을 수 있으나 산화철의 함량이 비교적 낮으며 표면 처리가 필요한 경우도 있다.

Ugelstad 등은 무유화제 유화 중합 또는 분산 중합으로 균일한 크기

를 갖는 다공성 고분자 입자를 합성 후, 기공에 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 공침전에 의해 산화철 나노입자를 형성시키고 표면을 다시 고분자로 코팅하여 산화철을 보호하고 기공을 차단하였다[15]. 이 때 고분자 입자의 산화철 함유량은 약 30%까지 증가되었다. 이 방법은 상업화되어 현재 Dynabead라는 상품명으로 판매되고 있다. Dynabead는 1~30 μm 정도의 크기를 가지는 polystyrene 입자로서 표면에 antibody를 결합시킬 수도 있다. Caruso 등은 고분자 입자에 고분자 전해질과 산화철 나노입자를 교대로 적층시켜 20% 정도의 산화철 나노입자를 갖는 자성 고분자 입자를 합성하였다[16]. 이 방법에 의하면 산화철 나노입자의 양을 적절히 조절할 수 있고 생체접합성이 우수한 전해질 층을 입자 표면에 형성시킬 수도 있다.

그런데 자성 고분자의 산화철 함유량을 증가시키기 위해서는 고분자 입자 내부에 균일하게 산화철 나노입자가 형성되게 해야 한다. 이를 위해 amine과 같은 관능기를 고분자 주사슬에 도입시키는 방법이 사용되었다. Lindlar 등은 단분산 methyl acrylate와 glycidyl methacrylate의 공중합체 입자를 합성한 후 glycidyl기를 ethyleneamine과 반응시켜 amine 기가 입자 내부에 균일하게 분포되게 하였다. 그리고 고분자 입자에 FeCl_2 와 FeCl_3 를 첨가하여 고분자 입자 내부에 산화철 나노입자를 형성시켰다[17]. Ma 등은 glycidyl methacrylate를 중합시킨 후 ethyleneamine과 반응시키고 FeCl_2 와 FeCl_3 를 공침전시켜 자성 고분자 입자를 제조하였다[18]. 이 경우 산화철의 함유량은 25%까지 증가되었다. Okubo 등은 hollow polystyrene 입자를 합성하고 hollow 입자 내부의 표면에 산화철 나노입자를 형성시켰다. 이때 산화철 나노입자의 함유율은 49%까지 증가하였다[19]. 이 방법에서는 산화철 나노 입자의 함유량이 높고 고분자 입자의 크기와 형태가 일정하다는 장점이 있으나 합성 중에 초상자성의 산화철 나노 입자들이 강자성체로 변할 수도 있다.

고분자 입자 내에 산화철 나노입자를 형성시킬 때 주로 사용되는 방법 중 하나는 수용성 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 염에 염기를 첨가하여 공침전시키는 것이다. 이때 생성된 산화철 나노입자의 크기, 모양 및 조성 등은 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비, 반응 온도, pH 및 용매의 종류 등에 의해 결정된다[20]. 그런데 산화철 나노 입자의 크기가 균일하지 않으면 방해 온도 범위가 넓어져 자성 특성이 나빠질 수도 있으므로 산화철 나노입자의 크기도 균일하게 만드는 것이 매우 중요하다.

산화철 나노입자의 형성 방법에는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 공침전 이외에도 iron pentacarbonyl (FeCO_5)을 열분해시키는 방법이 있다. Iron pentacarbonyl은 비교적 쉽게 산화철 나노 입자로 분해되며 이때 CO_2 이외에는 반응부산물 발생되지 않는다. Iron pentacarbonyl을 열분해시킬 때는 일반적으로 산화철 나노입자의 침전을 방지하고 안정성을 증가시키기 위해 oleic acid나 비닐고분자를 첨가한다. 이와 같은 유기 화합물 또는 고분자 안정제는 iron pentacarbonyl의 열분해에 의해 형성된 산화철 입자의 조성 및 형태에 영향을 미친다. Burke는 1-methylnaphthalene을 용매로 사용하고 polystyrene/polytetraethylenepentamine 공중합체를 안정제로 사용하여 polystyrene이 코팅된 산화철 나노입자를 제조하였다[21]. Butter 등은 테카린 용매에서 polyisobutene과 oleic acid를 안정제로 사용하면서 iron pentacarbonyl을 열분해시켜 약 10 nm 크기의 산화철 나노입자를 얻었다[22]. Hyeon 등은 oleic acid와 trimethylamine oxide의 존재하에 octyl ether에서 iron pentacarbonyl을 열분해시켜 크기가 균일한 maghemite 나노입자를 제조하였다[23]. 이 때 iron pentacarbonyl과 oleic acid의 비율을 변화시켜 maghemite의 크기를 조절할 수 있었다. 그런데 자성 고분자 입자의 합성에는 자성 hollow polystyrene 입자의 합성 이외에는 iron pentacarbonyl이 많이

사용되지 않았다.

본 연구에서는 수백 nm의 균일한 크기를 갖는 styrene과 4-vinylpyridine의 공중합체(poly(st-co-4vp)) 입자를 합성하고 iron pentacarbonyl을 침적시킨 후 열분해시켜 입자 내부에 산화철 나노입자가 균일하게 분포된 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 제조하고자 하였다. Poly(st-co-4vp) 입자는 vinylpyridine moiety에 의해 iron pentacarbonyl이 입자 내부로 균일하게 침투되고, poly(st-co-4vp) 자체가 iron pentacarbonyl의 열분해반응의 촉매로 작용하여 산화철 나노 입자의 함유율이 향상될 것으로 기대되었다. 얻어진 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 크기와 분포, 열적 특성 및 자성 특성에 대해서 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

Styrene (Aldrich)은 억제제 제거 칼럼을 통과시킨 후 사용하였고, 4-vinylpyridine (Aldrich)은 감압 증류하였다. Divinylbenzene, iron pentacarbonyl, xylene, octyl ether 및 potassium persulfate는 Aldrich에서 구입한 그대로 사용하였다.

2.2. poly(st-co-4vp) 입자의 합성

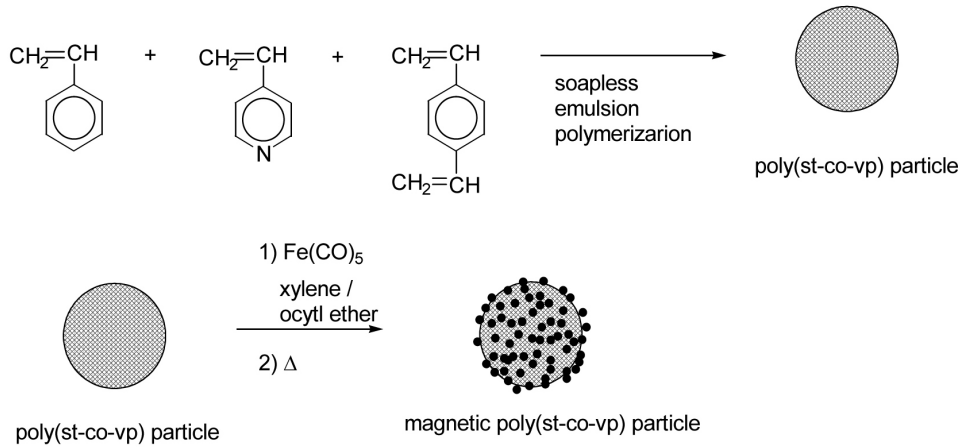
교반기, 냉각기 및 질소 유입구가 장치된 500 mL 3구 플라스크에 styrene (18 g)과 증류수(180 mL)를 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 h 동안 질소를 bubbling한 후, 4-vinylpyridine (2 g)과 divinylbenzene (0.2 g)를 첨가하고 1 h 동안 교반하였다. Potassium persulfate (0.06 g)을 투입한 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 h 동안 교반한 다음 상온으로 냉각시키고 유리여과기를 사용하여 응고물을 제거하여 poly(st-co-4vp) 입자를 얻었다. 얻어진 poly(st-co-4vp) 입자는 초음파세척기를 사용하여 증류수에 분산시킨 후 원심분리기를 사용하여 회수하였다. 분산-회수 과정을 3회 반복하였다.

2.3. 산화철 나노 입자의 형성

교반기와 질소유입구가 장치된 100 mL 3구 플라스크에 poly(st-co-4vp) 입자(1 g)와 xylene (10 mL)를 넣고 상온에서 아르곤 분위기 하에 6 h 교반한 후 iron pentacarbonyl (1 mL)를 첨가하였다. 반응용액을 상온에서 24 h 교반한 후, octyl ether (10 mL) 주입하고 24 h 환류시켜 산화철 나노입자를 갖는 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 얻었다. 얻어진 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 에탄올로 3회 세척한 후 상온에서 건조시켰다.

2.4. 기기 및 분석

합성된 poly(st-co-4vp) 입자 및 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 적외선 분광분석(FT-IR)에는 Bruker IFS88을 사용하였다. Poly(st-co-4vp) 입자의 시차주사열량분석(DSC)은 Perkin-Elmer DSC-7을 이용하여 승온 속도는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 온도 범위는 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 질소 분위기에서 실시하였다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 열중량분석(TGA)은 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 분위기에서 측정하였다. Poly(st-co-4vp) 입자의 형태와 크기는 Hitachi사의 S-2400 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였고, 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 SEM 및 Jeol사의 1200 EX-II 투과주사현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다. 산화철 나노 입자의 조성은 Jeol사의 XRD를 사용하여 분석하였다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 자성 특성은 Quantun Design사의 superconducting susceptometer (SQUID)



Scheme 1.

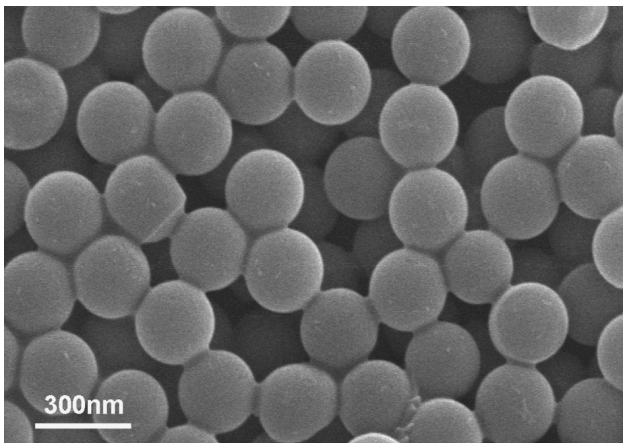


Figure 1. Scanning electron micrograph of poly(st-co-4vp) particles.

MPMS-5S를 사용하여 측정하였다. 자화율은 200 Oe의 자장에서 zero-filled cooling (ZFC)와 field cooling (FC) 법으로 측정하였다. Hysteresis 곡선은 최대 자장 5000 Oe 하에 5 K와 300 K에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

균일한 크기를 갖는 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 2단계로 합성하였는데, 전체 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 먼저 무유화제 유화중합법을 사용하여 균일한 크기를 갖는 poly(st-co-4vp) 입자를 합성하였다. 이때 styrene과 4-vinyl pyridine 비는 9 : 1로 조절하였고 divinylbenzene을 1% 첨가하여 입자를 가교시켰다. 가교되지 않은 poly(st-co-4vp) 입자는 xylene에 같은 유기용매에 쉽게 용해되기 때문에 iron pentacarbonyl을 사용하여 산화철 나노입자를 형성시키기가 곤란하다. Figure 1은 합성된 poly(st-co-4vp) 입자의 SEM 사진으로서 평균 지름이 약 250 nm인 비교적 균일한 크기의 구형 입자가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Styrene과 4-vinyl pyridine의 공중합의 경우 단량체 반응성비 r_1 과 r_2 는 각각 0.190과 0.220로 알려져 있다[24]. 이 값들을 사용하여 poly(st-co-4vp) 입자의 조성을 계산한 결과, styrene 반복단위와 4-vinyl pyridine 반복단위의 mole 분율은 0.726과 0.274이었다. 공중합체의 유리전이온도(T_g)는 일반적으로 아래의 Fox equation (식 1)으로

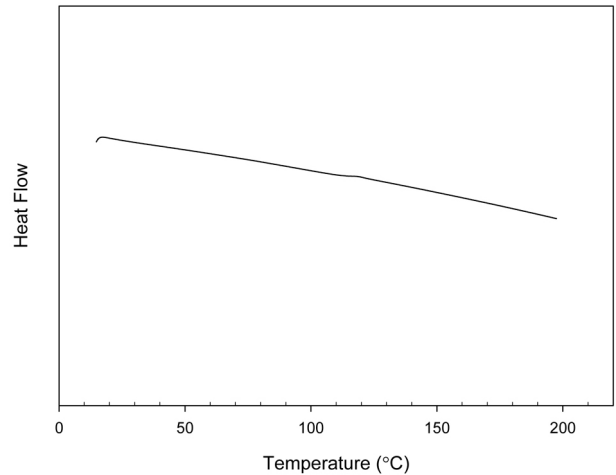


Figure 2. DSC thermogram of poly(st-co-4vp) particle.

계산될 수 있다[25].

$$\frac{1}{T_{gc}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \tag{1}$$

여기서 T_{gc} 는 공중합체의 T_g 이고 W_1 과 W_2 는 공중합체 반복단위의 무게분율이며, T_{g1} 과 T_{g2} 는 단독중합체의 T_g 이다. Divinylbenzene으로 가교된 polystyrene과 poly(4-vinyl pyridine)의 T_g 는 각각 101 °C와 142 °C이며[24] 이 값을 사용하여 계산된 poly(st-co-4vp) 입자의 T_g 는 112 °C이었다. Figure 2는 poly(st-co-4vp) 입자의 DSC 측정 결과인데, T_g 에 해당하는 열분석도의 불연속이 계산값에 근접한 115 °C 부근에서 관찰되었다.

첫번째 단계에서 합성된 poly(st-co-4vp) 입자를 xylene에 팽윤시킨 후 iron pentacarbonyl을 첨가하고 24 h 동안 교반하여 iron pentacarbonyl이 poly(st-co-4vp) 입자 내부로 쉽게 침투되도록 하였다. 그리고 poly(st-co-4vp) 입자 내부와 표면에 존재하는 iron pentacarbonyl을 열에 의해 산화철 나노 입자로 분해시켜 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 얻었다. Iron pentacarbonyl이 분해됨에 따라 흰색의 반응 혼합물은 짙은 갈색으로 변하였으며, 장시간 고온으로 가열되었음에도 불구하고 얻어진 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 반응 매질에 용해되지 않고 잘 분

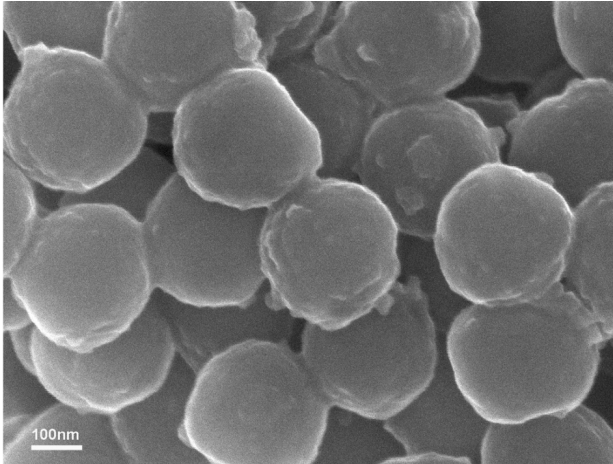


Figure 3. Scanning electron micrograph of magnetic poly(st-co-4vp) particles.

산되었다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 원심분리기로 분리한 후 에탄올로 3회 세척하였는데 이 과정에서 에탄올에도 잘 분산되었다.

Figure 3은 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 SEM 사진인데 poly(st-co-4vp) 입자의 표면에 형성된 산화철 나노입자들을 관찰할 수 있었다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 poly(st-co-4vp) 입자에 비해 지름이 약간 증가하였는데 이는 xylene에 의한 팽윤과 산화철 나노입자의 도입 때문으로 사료된다. 그러나 구형인 입자의 형태는 그대로 유지되었으나 표면에 형성된 산화철 나노입자의 응집에 의해 표면이 불규칙해졌다. Figure 4(a)는 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 TEM 사진인데 poly(st-co-4vp) 입자의 표면뿐만 아니라 내부에도 3~5 nm 크기인 산화철 나노입자가 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있었다. 표면에 형성된 산화철 나노입자는 어느 정도 응집이 되어 비교적 크기가 크고 불균일한 반면 내부에는 균일한 크기의 작은 산화철 나노입자들이 형성되었다. 이는 입자내부에서는 가교된 고분자 사슬들이 산화철 나노입자의 성장 및 뭉침을 제한하지만 표면에서는 이러한 제약들이 없기 때문으로 판단된다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자 내부에도 산화철 나노입자가 형성되었는지를 확인하기 위해 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 1 N HCl 수용액으로 세척하여 표면에 형성된 산화철 나노입자를 제거하고자 하였다. Figure 4(b)는 세척 후의 TEM 사진인데 Figure 4(a)에서 관찰되었던 표면에서의 산화철 나노입자의 뭉침은 보이지 않았고, 중앙부에서 산화철 나노입자가 관찰되었기 때문에 자성 poly(st-co-4vp) 입자 내부에 산화철 나노입자가 형성되었음을 알 수 있었다.

Figure 5는 poly(st-co-4vp) 입자와 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 FT-IR 스펙트럼인데, poly(st-co-4vp) 입자와 자성 poly(st-co-4vp) 입자 모두 1600~1400 cm^{-1} 부근에서 pyridine 고리의 특성 흡수 밴드가 관찰되었다. 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 FT-IR 스펙트럼에서는 630 cm^{-1} 부근에서 산화철의 Fe-O 결합에 해당하는 흡수 밴드가 관찰되었다. Figure 6은 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 TGA 열분석도로서 약 520 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 86% 중량감소가 관찰되어 자성 poly(st-co-4vp) 입자에 약 14% 정도의 산화철이 형성되었음을 알 수 있었다. Figure 7은 XRD 실험 결과로서 2 θ 가 10 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$ 인 범위에서 Fe₃O₄에 해당하는 회절 peak들이 관찰되어 자성 poly(st-co-4vp)에 형성된 산화철은 Fe₃O₄임을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 자성 특성을 보여주는 그래프이다. ZFC에서의 자화 그래프에서 50 K까지는 자화 기울기가 증가

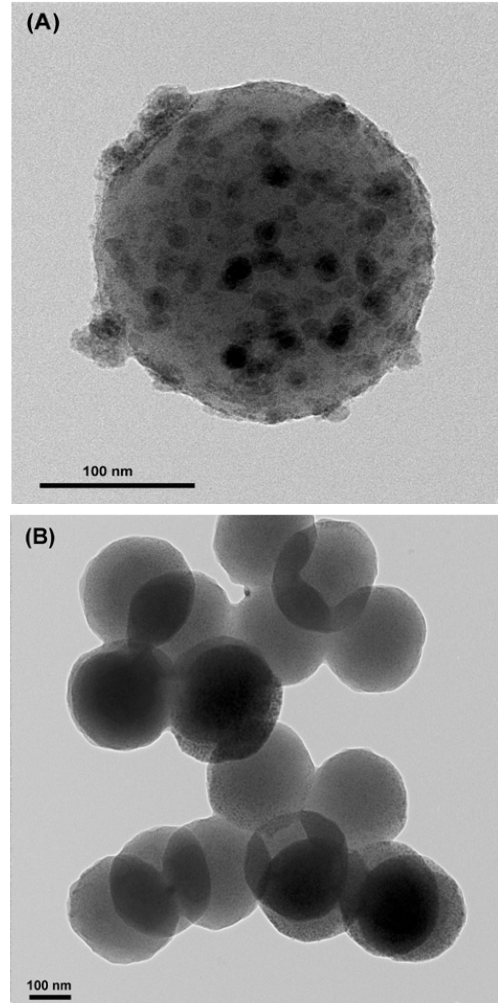


Figure 4. Transmission electron micrograph of (A) magnetic poly(st-co-4vp) particle, and (B) magnetic poly(st-co-4vp) particles washed with 1 N HCl aqueous solution.

하다가 150 K까지는 거의 일정하게 유지된 후 서서히 감소하였다. 이는 자성 poly(st-co-4vp) 입자의 표면 및 내부에 형성된 산화철 나노입자의 크기에 분포가 존재하고, 특히 표면에 형성된 산화철 나노입자들이 서로 뭉쳐있기 때문으로 판단된다. Hysteresis 측정 결과 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 300 K에서는 초상자성을 보이나 5 K에서는 15 Oe 정도의 보자력을 보였다. 포화자화는 5 K에서 26 emu/g이었고 300 K에서는 21 emu/g로서 아민기가 도입된 polyglycidyl methacrylate에 FeCl₂와 FeCl₃를 공침전시켜 얻은 자성 polyglycidyl methacrylate에 비해 더 높았다[18]. 이는 소수성 고분자 입자의 경우 물보다도 유기용매에 더욱 잘 분산되고 팽윤되기 때문에 더 많은 산화철 나노입자가 고분자 내부에 형성되고, 따라서 포화자화 값도 높은 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 균일한 크기를 갖는 poly(st-co-4vp) 입자를 무유화제 유화중합에 의해 합성하고, 이 입자 내부에 iron pentacarbonyl을 침투시킨 후 열

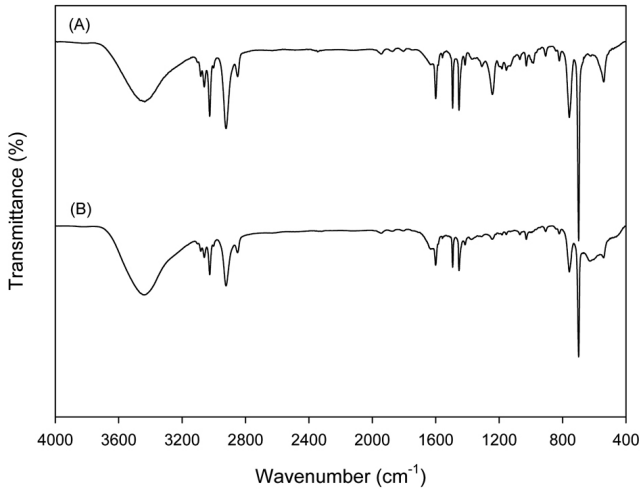


Figure 5. FT-IR spectra of (A) poly(st-co-4vp) particle and (B) magnetic poly(st-co-4vp) particle.

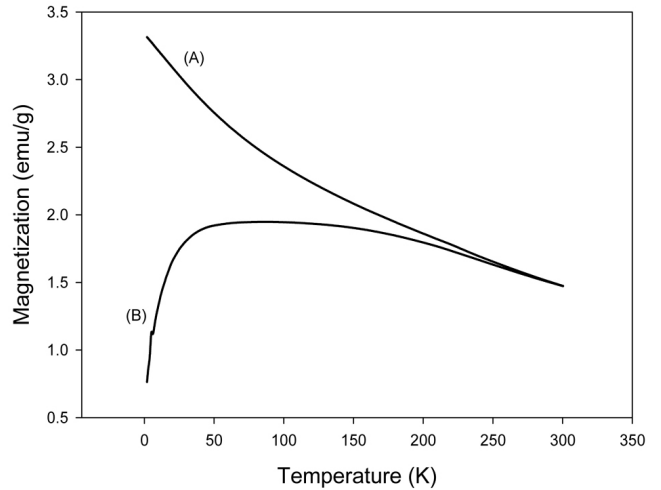


Figure 8. Temperature dependence of magnetization curve under (A) FC and (B) ZFC for magnetic poly(st-co-4vp) particle at 200 Oe.

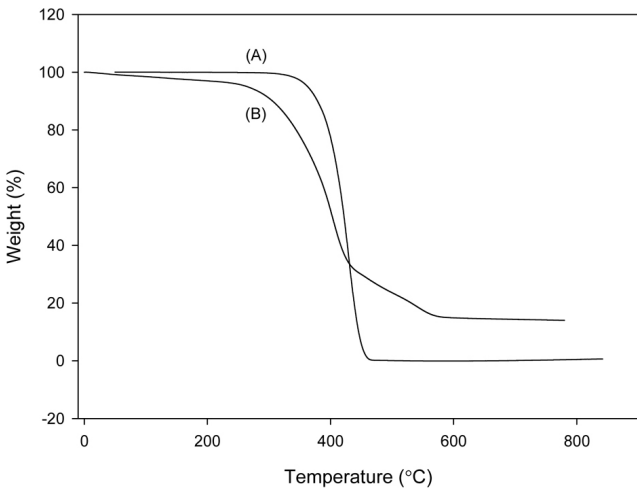


Figure 6. TGA thermogram of (A) poly(st-co-4vp) particle and (B) magnetic poly(st-co-4vp) particle.

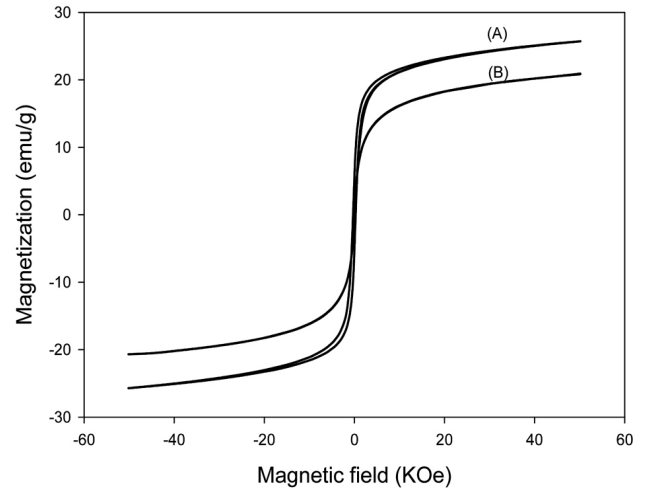


Figure 9. Magnetization vs. applied magnetic field (a) at 0 K and (B) at 300 K for magnetic poly(st-co-4vp) particle.

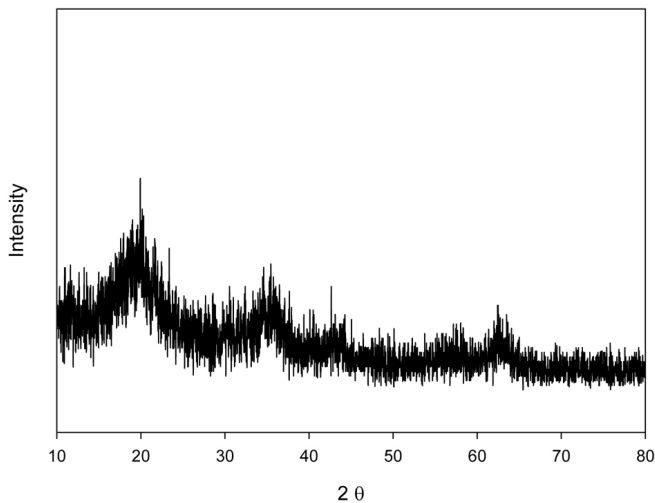


Figure 7. An X-ray diffraction pattern of magnetic poly(st-co-4vp) particle.

분해 시켜 입자의 표면과 내부에 산화철 나노 입자를 갖는 자성 poly(st-co-4vp) 입자를 제조하였다.

2) 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 크기가 약 250 nm 정도로 균일하였으며 14% 정도의 산화철나노입자를 가졌다. 산화철은 대부분 Fe₃O₄ 이었고 자성 poly(st-co-4vp) 입자는 초상자성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 부경대 기성회 학술연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

참고 문헌

1. K. Sugibayashi, Y. Morimoto, T. Nadai, and Y. Kato, *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 3433 (1997).
2. Y. Haik, V. Pai, and C. J. Chen, *J. Magn. Mater.*, **194**, 254 (1999).

3. C. H. Setchell, *J. Chem. Technol. Biotechnol. B*, **35**, 175 (1985).
4. M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, *Biocatalysis*, **5**, 61 (1991).
5. A. Kondo, H. Kamura, and K. Higashitani, *Appl. Microbiol.* **41**, 99 (1994).
6. M. Meza, U. Hafeli, W. Schutt, and M. Zborowski (Eds.), *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum Press, New York (1997).
7. A. Elaissari, M. Rodrigue, F. Meunier, and C. Herve, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 127 (2001).
8. P. K. Gupta and C. T. Hung, *Life Sci.*, **44**, 175 (1989).
9. N. Yanase, H. Noguchi, H. Asakura, and T. Suzuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 765 (1993).
10. X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, and S. A. Asher, *Chem. Mater.*, **14**, 1249 (2002).
11. X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, and S. A. Asher, *Adv. Mater.*, **13**, 1681 (2001).
12. P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, and R. J. Gambino, and B. Chu, *Langmuir*, **15**, 1945 (1999).
13. K. Wormuth, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 366 (2001).
14. Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu, and A. Elaissari, *J. Magn. Magn. Mater.*, **257**, 69 (2003).
15. J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T. N. Nilsen, P. C. Mork, P. Stenstad, E. Hornes, and O. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 87 (1992).
16. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
17. B. Lindlar, M. Boldt, S. Eiden-Assmann, and G. Maret, *Adv. Mater.*, **14**, 1656 (2002).
18. Z. Ma, Y. Guan, and H. Liu, *J. Polym. Sci. Part A*, **43**, 3433 (2005).
19. M. Okubo, H. Minami, and T. Komura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 428 (2003).
20. A. Lu, E. L. Salabas, and F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1222 (2007).
21. N. A. D. Burke, H. D. H. Stover, and F. P. Dawson, *Chem. Mater.*, **14**, 4752 (2002).
22. K. Butter, A. P. Philips, and G. J. Vroege, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 1 (2002).
23. T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12798 (2001).
24. *Polymer Handbook*, 3rd Edition, eds J. Brandrup and E. H. Immergut, John Wiley (1989).
25. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).