

Fe₃O₄/PNIPAM 纳米复合微球的制备*

温裕乾¹ 蔡力锋² 林志勇¹ 钱浩¹ 韩惠琴¹ 林现水¹

1. 华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021

2. 莆田学院环境与生命科学系 莆田 351100

摘要 用化学共沉淀法制备 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子, 以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 为原料, 用种子乳液聚合法制备了具有温敏性的 Fe₃O₄/PNIPAM 纳米复合微球。用红外光谱仪 (FTIR)、透射电镜 (TEM)、热重分析仪 (TGA) 及 Zeta 粒度仪 (DTS) 等手段对复合微球进行了表征, 研究了单体 (NIPAM)、交联剂 (MBA)、乳化剂 (SDBS) 用量对复合微球粒径及磁含量的影响。结果表明: Fe₃O₄/PNIPAM 纳米复合微球呈球形, 具有温敏性, 反应条件对复合微球的结构和形貌有较为显著的影响, 其粒径和磁含量随着单体浓度的减少、交联剂和乳化剂用量的增加而变小。

关键词 复合材料, 聚 N-异丙基丙烯酰胺, 纳米复合微球, 粒径, 磁含量

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2012)01-0026-05

Preparation of Fe₃O₄/PNIPAM Nano-scale Composite-microspheres

WEN Yuqian¹ CAI Lifeng^{2**} LIN Zhiyong^{1**} QIAN Hao¹ HAN Huiqin¹ LIN Xianshui¹

1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021

2. Department of Environment and Life Science, Putian University, Putian 351100

* Supported by Natural Science Foundation of Fujian Province No.2009J05131 and Putian Technology Program No.2009G25.

Manuscript received July 11, 2011; in revised form November 1, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0594)2696445, E-mail:cailf2002@yahoo.com.cn; linzy@hqu.edu.cn

ABSTRACT Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles were prepared by co-precipitation, and further encapsulated with poly(N-isopropylacrylamide) *via* seeded emulsion polymerization to form Fe₃O₄/PNIPAM nano-scale composite-microspheres. The microspheres were characterized by FTIR, TEM, TGA and DTS. Herewith the effects of the concentration of monomer (NIPAM), cross-linker (MBA) and emulsifier (SDBS) on the diameter, magnetic Fe₃O₄ content of the microspheres were investigated. The reaction parameters show notable influence on the structure and morphology of the microspheres, and as a result, the diameter and magnetite content of the microspheres decreased with the decrease of monomer concentration and the increase of cross-linker concentration and emulsifier concentration.

KEY WORDS composites, poly (N-isopropylacrylamide), nano-scale composite-microspheres, diameter, magnetite content

将磁性材料与高分子材料复合, 可制备出磁性复合微球。其中磁性材料赋予微球以磁性, 聚合物赋予微球以高分子材料的性能, 广泛用于靶向药物载体^[1]、细蛋白质分离^[2,3]、药物的控制释放^[4]等

方面。磁性复合微球用于医学、分子生物学等领域, 主要是利用其强磁响应性和高比表面积 (纳米微粒)^[5,6]。但是, 磁性复合微球的强磁响应性与高比表面积之间相互矛盾。提高磁响应性最简便的方法是增大磁性微球的粒径, 但是微球粒径的增大要以降低其在溶液中的悬浮稳定性及比表面积为代价。如何制备纳米粒径的强磁响应性磁性复合微球, 是目前研究的热点^[7-9]。本文用种子乳液聚合在改性 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子表面包覆温敏性聚 N-异丙基丙烯酰

* 福建省自然科学基金 2009J05131 和莆田市科技计划 2009G25 资助项目。

2011 年 7 月 11 日收到初稿; 2011 年 11 月 1 日收到修改稿。

本文联系人: 林志勇, 蔡力锋

胺 (PNIPAM), 制备纳米磁性温敏微球, 研究制备条件对微球粒径和磁含量的影响。

1 实验方法

1.1 Fe₃O₄/PNIPAM 复合微球的制备

参照文献 [6] 方法, 在 500 mL 四颈烧瓶中依次加入 FeCl₃·6H₂O (分析纯, 0.09 mol) 和 FeCl₂·4H₂O (分析纯, 0.0675 mol), 在氮气保护下溶于 200 mL 水, 充分搅拌混合后加入 30 mL 氨水 (分析纯) 和 3 g 油酸, 在 90 °C 水浴中反应 4 h。冷却至室温后在磁场作用下用蒸馏水反复洗涤至中性, 然后在 65 °C 真空干燥, 即得油酸表面修饰的 Fe₃O₄ 粉体, 记为 OA-Fe₃O₄。

参照文献 [10] 方法, 将 0.2 g 偶氮二异丁腈 (AIBN, 99%, 分析纯) 和 1 g Fe₃O₄ 超声分散到 10 g 醋酸丁酯 (BA, 分析纯) 中, 再滴加到 120 mL 含十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 分析纯) 的水溶液中, 配成种子乳液。将一定量的 N,N- 亚甲基双丙烯酰胺 (MBA, 分析纯) 和 N- 异丙基丙烯酰胺 (NIPAM, 98%, 分析纯), 在甲苯/环己烷 (体积比 4/6) 混合溶剂中重结晶以除去阻聚剂) 溶于 80 mL 蒸馏水中, 在冰浴超声下将单体加入种子乳液中, 超声 30 min 后在 80 °C 水浴中反应 8 h, 转速 400 r/min, 全程氮气保护。反应完毕冷却至室温后, 移去氮气。将咖啡色产物沉淀出来, 用磁铁分离, 反复水洗后在 65 °C 真空干燥, 得到 Fe₃O₄/PNIPAM 磁性温敏复合微球。

1.2 复合微球的表征

用 Nicolet 470(FTIR) 型红外光谱仪测定复合微球的表面结构, KBr 压片; 用 Philips-FEI Tecnai F30 场发射透射电镜观察复合微球的形貌; 用 Shimadzu DTG-60H 测定微球的磁含量, 测试范围 30-600 °C, 升温速率 20 °C/min; 用 Malvern ZEN 3600 型 Nano ZS 测定微球的粒径。

2 结果与讨论

2.1 复合微球的红外光谱和形貌

在油酸改性的 Fe₃O₄ 红外谱图 (图 1a) 中: 592 cm⁻¹ 处的峰为 Fe₃O₄ 的特征吸收峰, 1415 cm⁻¹ 为油酸中 COO⁻ 的特征吸收峰, 1629 cm⁻¹ 为油酸中 —C=C— 伸缩振动峰, 1708 cm⁻¹ 为油酸中 C=O 的伸缩振动峰, 2856 和 2929 cm⁻¹ 为油酸中甲基、亚甲基上 C—H 的伸缩振动峰, 这说明油酸的存在。同时, 油酸改性后的 Fe₃O₄ 磁性粒子只有油酸对应官能团特征吸收峰而没有出现新的特征峰, 说明油酸与 Fe₃O₄ 磁性粒子之间主要是以物理吸附为主。在复合微球的红外谱图 (图 1b) 中: 1645 和 1542 cm⁻¹ 为酰胺 (I) 及酰胺 (II) 的特征吸收峰, 2874、2926 及 2969 cm⁻¹ 为 C—H 的伸缩振动峰, 1457 cm⁻¹ 处

为 —CH₃ 的不对称弯曲振动峰, 1385 cm⁻¹ 为异丙基上双甲基的对称变形振动耦合分裂而形成的双峰, 1172 cm⁻¹ 是酰胺中 C=O 的吸收峰, 证实了微球中 PNIPAM 的存在 [11]。

从油酸改性后 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒的透射电镜照片 (图 2a) 可见, 颗粒呈不规则的球形, 平均尺寸

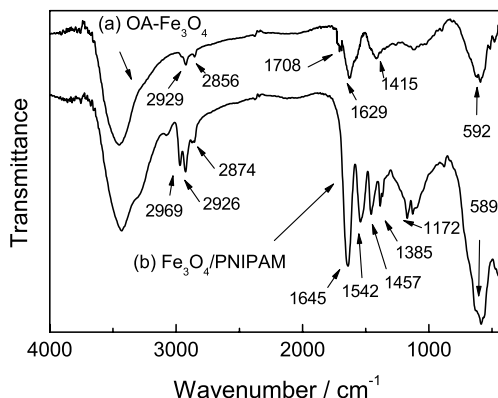


图 1 OA-Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/PNIPAM 的红外谱图
Fig.1 FTIR spectra of OA-Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄/PNIPAM (b)

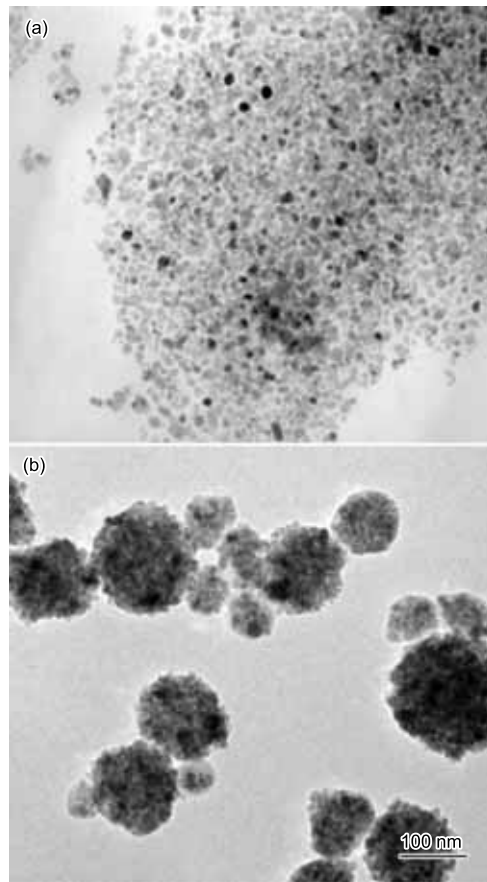


图 2 OA-Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/PNIPAM 的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of OA-Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄/PNIPAM (b)

约为 18 nm, 小于 30 nm, 具备超顺磁性^[12]。从 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$ 复合微球的透射电镜照片 (图 2b) 可见, Fe_3O_4 磁性纳米颗粒被包裹在 PNIPAM 聚合物内部, 形成了粒径约为 50–150 nm 的纳米复合微球。

2.2 复合微球的温敏性

图 3 表明, 复合微球在 33 °C 以下时粒径基本不变, 当温度超过 33 °C 后复合微球的体积发生明显收缩, 粒径由 214.5 nm 减小至 186.1 nm。其原因是, 温度高于 33 °C 时复合微球表面的温敏性聚合物由亲水态转变为疏水态, 因分子内和分子间的疏水作用增强而形成疏水层, 酰胺基团与水分子之间的氢键被破坏使水分子从结构中排出, 温敏聚合物发生相变, 在水中的构象也由疏松的线团结构转变为紧密的胶粒状结构, 从而导致聚合物的体积收缩。

2.3 单体 NIPAM 和交联剂 MBA 用量对复合微球粒径和磁含量的影响

为了研究单体 NIPAM 用量对复合微球粒径大小及磁性的影响, 在聚合反应体系中固定 MBA 和 SDBS 用量, 改变单体 NIPAM 的用量。用 DTS、TGA 分别测定复合微球的粒径和磁含量, 结果见图 4。由图 4a 可知, 随着 NIPAM 用量的增加复合微球的粒径在不断增大。体系的聚合反应速率随着单体浓度的增加而增大, 在相同时间内有更多的 PNIPAM 聚合物包裹在磁性 Fe_3O_4 表面, 从而造成复合微球粒径增大^[13]。此外, 随着 NIPAM 浓度的增加 PNIPAM 交联度降低, 其结构相对比较松散, 在水中的溶胀度增加, 从而导致复合微球粒径变大。

图 4b 为不同单体浓度下复合微球的热重分析曲线。可以看出, 随着聚合反应体系中 NIPAM 用量的减少复合微球的磁含量不断降低。上述 DTS 结果表明, 在聚合反应过程中单体用量越少微球的粒径越小, 因此小粒径的微球内包裹的磁性 Fe_3O_4 量相对较少。磁含量可以在一定程度上反映复合微球的磁

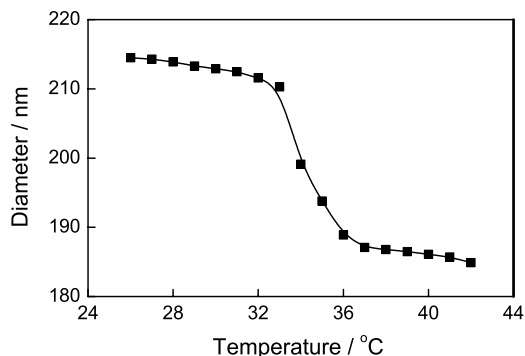


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$ 的温敏性曲线

Fig.3 Size-dependent temperature curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$

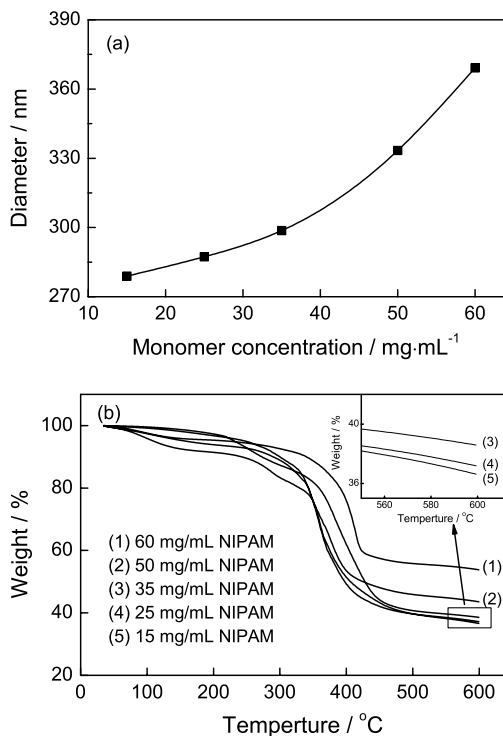


图 4 NIPAM 用量对复合微球粒径大小和磁含量的影响

Fig.4 Effect of NIPAM concentration on diameter (a) and magnetite content (b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$

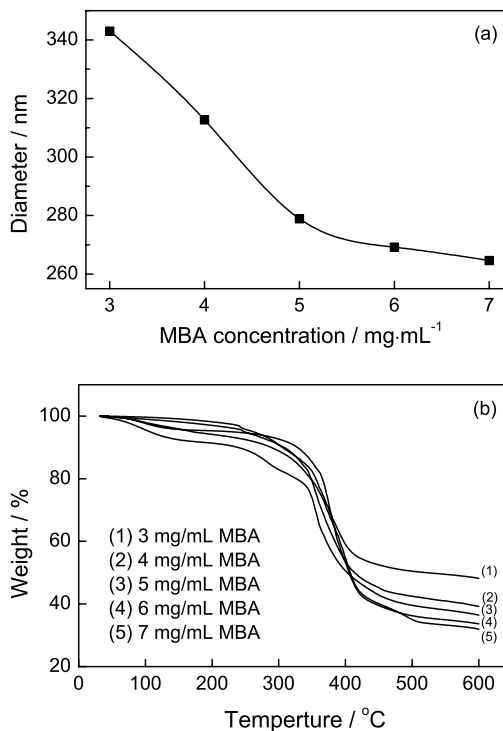


图 5 MBA 用量对复合微球粒径大小和磁含量的影响

Fig.5 Effect of MBA concentration on diameter (a) and magnetite content (b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$

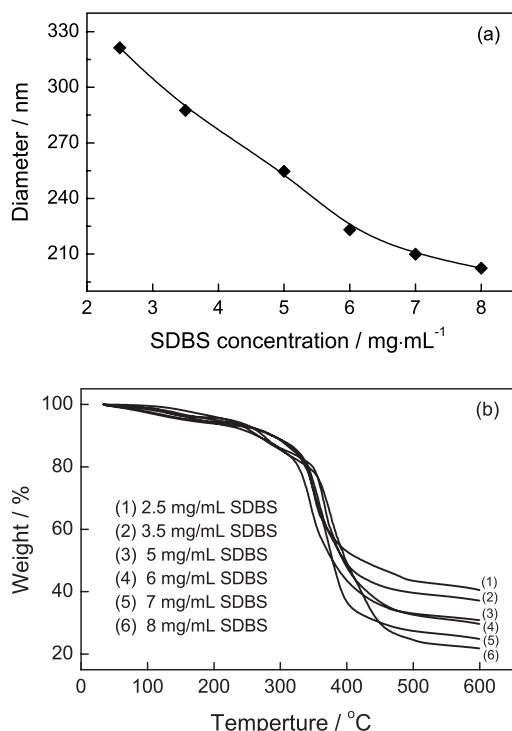


图6 SDBS用量对复合微球粒径大小和磁含量的影响

Fig.6 Effect of SDBS concentration on diameter (a) and magnetite content (b) of Fe₃O₄/PNIPAM

响应性,因此上述磁含量测量的结果反映了复合微球磁响应性的变化。

由图5可见,随着交联剂浓度的增大,复合微球的粒径不断减小,磁含量降低。其原因是,交联剂MBA浓度越大,聚合物交联度也越大,复合微球结构就愈紧密,其表层PNIPAM在水中的溶胀度就减小,DTS测得的粒径就减小;而微球的粒径减小,内部包裹的磁性Fe₃O₄量就越低。理论上,交联度越高PNIPAM对Fe₃O₄的包覆就越好,但是交联剂超过一定浓度对微球粒径的影响大大降低。

2.4 乳化剂SDBS对复合微球粒径及磁含量影响

图6表明,乳化剂用量越大复合微球的粒径越小,其磁含量也越低。其原因是,随着乳化剂SDBS浓度的提高反应体系中微液滴的数目增加,使微液滴直径减小,导致复合微球的粒径变小;同时,乳化剂用量的增加使体系粘度变大,从而使已经聚合的微液滴通过碰撞来获得临近未聚合微液滴单体的难度增大,因而更多的单体微液滴只有重新引发才能成核聚合,使成核数量增加,所以使得复合微球的粒径随着乳化剂浓度增加而变小^[14]。

3 结 论

以磁性Fe₃O₄微粒为核,采用种子乳液聚合的方法可制备出具有温敏性的Fe₃O₄/PNIPAM纳米复合

微球。控制反应条件可以有效调节复合微球的结构和形貌,复合微球的粒径和磁含量随着单体浓度的减少、交联剂和乳化剂用量的增加而变小。

参 考 文 献

- M.Liong, J.Lu, M.Kovochich, T.Xia, S.G.Ruehm, A.E.Nel, F.Tamanoi, J.I.Zink, Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery, *ACS Nano*, **2**(5), 889(2008)
- H.Qian, Z.Y.Lin, H.M.Xu, M.Q.Chen, The efficient and specific isolation of the antibodies from human serum by thiophilic paramagnetic polymer nanospheres, *Biotechnology Progress*, **25**(2), 376(2009)
- ZHAO Huijun, WANG Deping, HUANG Wenhui, ZHANG Zhongjie, Influence of chemical modification on the performance of Fe₃O₄ magnetic microspheres, *Chinese Journal of Materials Research*, **494**(5), 53(2004)
(赵慧君, 王德平, 黄文喆, 张中杰, 化学修饰对Fe₃O₄磁性微球性能的影响, *材料研究学报*, **494**(5), 53(2004))
- K.L.Ang, S.Venkatraman, R.V.Ramannjan, Magnetic PNIPAA hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy, *Materials Science and Engineering: C*, **27**(3), 347(2007)
- B.Luo, X.J.Song, F.Zhang, A.Xia, W.L.Yang, J.H.Hu, C.C.Wang, Multi-functional thermosensitive composite microspheres with high magnetic susceptibility based on magnetite colloidal nanoparticle clusters, *Langmuir*, **26**(3), 1674(2010)
- QIAN Hao, LI Chunjiao, ZHANG Yingxue, LIN Zhiyong, Preparation of the thiophilic paramagnetic polymer microsphere and its isolation of the antibody from human serum, *Chinese Journal of Materials Research*, **23**(1), 93(2009)
(钱浩, 李春蛟, 张莹雪, 林志勇, 嗜疏性顺磁微球的制备及对血清抗体的分离, *材料研究学报*, **23**(1), 93(2009))
- ZHANG Xia, LI Chunwen, ZHANG Caibei, ZHOU Chunbin, Synthesis and properties of Fe₂O₃ nanoparticles coated with SiO₂, *Chinese Journal of Materials Research*, **22**(1), 53(2008)
(张霞, 李春文, 张彩磊, 周春彬, SiO₂包覆Fe₂O₃纳米粒子的制备和性能, *材料研究学报*, **22**(1), 53(2008))
- T.Y.Chen, Z.Cao, J.J.Nie, J.T.Xu, Z.Q.Fan, B.Y.Du, Preparation and characterization of thermo-sensitive organic-inorganic hybrid microgels with functional Fe₃O₄ nanoparticles as crosslinker, *Polymer*, **52**(1), 172(2011)
- L.F.Cai, Y.Q.Wen, Z.Y.Lin, Synthesis and characterization of dual-magnetic thermosensitive microspheres, *Advanced Materials Research*, **236-238**, 1867(2011)
- L.B.Chen, F.Zhang, C.C.Wang, Rational synthesis of magnetic thermosensitive microcontainers as targeting drug carriers, *Small*, **5**(5), 621(2009)
- TANG Huitong, *Spectrum Identification of Organic Compounds* (Beijing, Peking University Press, 1994) p.127
(唐恢同, 有机化合物的光谱鉴定(北京, 北京大学出版社, 1994) p.127)
- B.H.Sohn, R.E.Cohen, G.C.Papaefthymiou, Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **182**(1-2), 216(1998)

- 13 D.Horák, N.Semenyuk, F.Lednický, Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**, 1848(2003)
- 14 GUO Zhenliang, WANG Jintang, ZHU Hongjun, Preparation of temperature sensitive ultrafine particles of poly(N-isopropyl acryamide) by microemulsion polymerization, *Acta Polymerica Sinica*, **4**, 485(2001)
(郭振良, 王锦堂, 朱红军, 微乳液聚合制备聚 N- 异丙基丙烯酰胺温敏超细微粒, *高分子学报*, **4**, 485(2001))