

## PVP-*b*-PLA 修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子的制备与表征\*

熊 雷 姜宏伟\*\* 王迪珍

(华南理工大学材料学院 广州 510641)

**摘 要** 通过硅烷偶联剂与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子偶合在其表面引入 C=C 端基,进一步与 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)加成聚合制备含端羟基 PVP 包裹的磁体,再引发丙交酯(LA)开环聚合制得 PVP-*b*-PLA 修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子.通过 XRD、GPC、FTIR、SEM、TG、DSC 和激光粒度仪等,对产物进行分析和表征.结果表明,纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 PVP 以及 PVP 与 PLA 之间均为化学键联,PVP 和 PLA 是以嵌段共聚物的形式存在且两者之间存在明显的微相分离,纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面聚合物包覆率为 35%,厚度约 13 nm.此外,该 PVP-*b*-PLA 包覆的磁性纳米粒子比饱和磁化强度为 53 emu/g,与未包覆相比下降约 25%.

**关键词** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚乳酸(PLA)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子因其独特的磁学特性,在生物医学领域尤其是在肿瘤治疗中具有广阔的应用前景,近年来倍受关注.但由于其较高的比表面积,具有强烈的聚集倾向,所以通过表面修饰降低纳米粒子的表面能是得到具有可溶性和可分散性的磁性纳米粒子的重要手段之一.同时,适当表面修饰还可以调节磁性纳米粒子的生物相容性和反应特性,从而赋予其特殊的功能<sup>[1]</sup>.通过采用表面聚合反应、表面化学连接、吸附沉积、声化学方法等,现已可在磁性纳米粒子表面包覆有机高分子、生物分子和无机纳米材料,如天冬氨酸或谷氨酸、柠檬酸、 $\gamma$ -环糊精、葡聚糖、淀粉、多肽、蛋白质、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙二醇-聚乳酸共聚物、聚苯乙烯、聚丙烯酸、SiO<sub>2</sub> 等<sup>[2~10]</sup>.

在本论文中,首先通过硅烷偶联剂处理,在磁性纳米粒子表面引入 C=C,然后与 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)加成聚合制备了一个端羟基 PVP 包裹的磁性磁化体,再催化引发丙交酯(LA)开环聚合,最终在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子表面包裹了 PVP-*b*-PLA 嵌段共聚物.聚乳酸(PLA)是一种无毒、无刺激性、具有良好生物相容性、可生物降解吸收的生物降解高分子材料,其降解产物乳酸、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 均是无害的天然小分子,经美国 FDA 批准可用于药物控制释放体系、骨内固定物、组织修复、细胞培养和医用手术缝合线等<sup>[11]</sup>.PVP 作为一种水溶性酰胺类高分子化合物,除具有水溶性高分

子化合物的一般性质外,其最具特色的是其优异的溶解特性以及生物相容性和血液相容性.PVP 的优异性能使其在医药、食品、化妆品这些与人们健康密切相关的领域中得到越来越广泛的应用<sup>[12]</sup>.通过 PVP-*b*-PLA 包裹纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,一方面可以改善磁性离子的分散性并赋予其良好的生物相容性;另一方面利用 PLA 的末端羟基可以进行进一步的功能化,如加载药物或靶向试剂等,通过 PLA 的降解,可以将药物或靶向试剂进行有效释放,而且降解后的磁性纳米粒子因包裹有 PVP,仍然具有很好的生物相容性,可在生物体内通过肾脏与肠道进行代谢.因此,该类共聚物修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子有望在药物控制释放、磁控靶向药物传递以及肿瘤磁过热治疗等生物医药领域得到应用.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

乳酸、*N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和二月桂酸二丁基锡(DBDTL)从美国 Aldrich 公司购买.硅烷偶联剂 A171(三乙氧基乙基硅烷)、亚硫酸钠、三氯化铁、盐酸、氨水、无水乙醇、过氧化氢皆从国内购买.氨水为 25%~28% 的浓氨水,过氧化氢浓度为 30%.NMP 用钠蒸馏回流除水,密封保存.NVP 使用前蒸馏提纯除去阻聚剂.丙交酯根据文献报道的方法实验室制

\* 2007-11-20 收稿,2008-01-04 修稿.国家自然科学基金(基金号 20374020)资助项目、华南理工大学学科建设和广东省团队资助项目(项目编号 39172);\*\* 通讯联系人,E-mail: hongwei.jiang@126.com

备<sup>[13]</sup>,真空干燥后密封保存.其它试剂为分析纯试剂皆直接使用.

## 1.2 仪器和测试方法

除特别说明,所有测试均在氮气气氛中进行.分子量及其分布用 Water-515 型凝胶渗透色谱仪测量,并以聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相.红外光谱由美国 LECO 公司 ESP 型傅立叶变换红外光谱仪记录, KBr 压片.热失重曲线用美国 TA 公司 TA2950 型热重分析仪测试.玻璃化转变温度用日本 Seiko 公司 TK/DSC-220 型差热扫描量热仪测量. XRD 分析采用日本理学 D/Max2400 型 X 射线衍射仪记录,入射线选用  $\text{CuK}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ).磁性能采用美国 ADE 技术公司的 4HF 型振动样品磁强计 (VSM) 进行表征.样品的形貌用荷兰菲利普公司 Sirion20 型扫描电子显微镜来观察.粒度分布采用英国 Malvern 公司 Mastersizer-2000 激光粒度仪测定.

## 1.3 合成

1.3.1 A171 处理的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子 (A171-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 将三氯化铁溶于 1 mol/L 的盐酸中制成 1 mol/L 的  $\text{FeCl}_3$  盐酸溶液,取 60 mL 该溶液于一 800 mL 的烧杯中,用去离子水稀释至 600 mL,在磁力搅拌下将 20 mL 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液加入该烧杯中,混合后可看到溶液由淡黄色变成红色,继续反应,当看到溶液由红色变成黄色时,迅速向其中加入浓氨水,可看到黑色沉淀生成,调节溶液 pH 值为 10,在 30°C 下继续搅拌反应 30 min,然后再加入 1 g 硅烷偶联剂 A171,超声处理 1 h,离心分离,去离子水反复洗涤,干燥后得固

体粉末 5.02 g.

1.3.2 端羟基 PVP 包裹的磁性纳米粒子 (PVP-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 将 1 g NVP 溶于 20 mL 去离子水中,加入 2 g A171-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,超声分散处理 10 min,再依次加入 0.1 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 0.2 mL 浓氨水,搅拌、氮气保护、60°C 下反应 12 h,离心分离,去离子水反复洗涤除去小分子化合物和溶液相中的 PVP,真空干燥后得产物 2.36 g.

1.3.3 PVP-*b*-PLA 修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子 (PVP-*b*-PLA-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 将 0.5 g LA 溶于 50 mL NMP 中,加入 1 g PVP-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,超声分散 10 min,再加入催化剂 DBDTL 0.01 g,搅拌、氮气保护、140°C 下反应 4 h,离心分离,无水乙醇反复洗涤除去催化剂和 LA,真空干燥后得产物 1.24 g.

## 2 结果和讨论

### 2.1 合成

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子是改进文献<sup>[14]</sup>报道的方法,用  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在氨水溶液中采用共沉淀法制备.通过调节反应物浓度、反应物比例、反应时间、反应温度和溶液的 pH 值,可以制得不同粒径的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .最终所选择反应物  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的浓度均为 1 mol/L,摩尔比为 3:1,控制溶液的 pH 值为 10,在 30°C 反应 30 min,所得产物粒径约 20 nm.

PVP-*b*-PLA 修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子 (PVP-*b*-PLA-nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的制备见图 1,即先将纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 A171 耦合在其表面引入 C=C,然后加

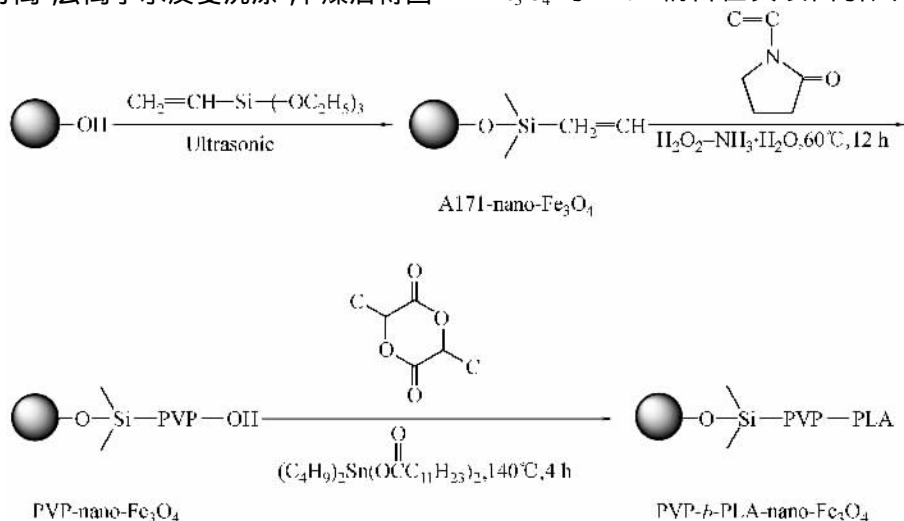


Fig. 1 Preparation of PVP-*b*-PLA modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles

入单体 NVP 在磁体表面原位聚合,制得端羟基 PVP 包覆的磁体,再进一步加入单体 LA 引发其开环聚合,使其沿 PVP 端羟基生长,从而制得所设计的 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 影响 NVP 原位聚合和 LA 开环聚合的因素主要有单体浓度、引发剂用量、催化剂用量、聚合温度和聚合时间,通过控制这些因素,可以获得所期望的 PVP 和 PLA 链段分子量.

## 2.2 表征

2.2.1 XRD 图 2 曲线 a 为 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱. 由特征峰值 18.2°(111), 30.2°(220), 35.7°(311), 43.3°(400), 53.6°(422), 57.1°(511), 63.0°(440) 所对应的面间距(*d* 值)与粉末衍射标准联合会(JCPDS)编制的标准粉末衍射(PDF)卡片中 19-0629 卡片的 *d* 值基本一致,说明该产物为面心立方(fcc)尖晶石结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 衍射谱线无杂峰,说明产物的纯度很高,并且结晶度较好. 按照 Debye-Scherrer 公式:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$$

其中, *D* 为晶粒尺寸; *K* 为晶粒的形状因子,取 0.89;  $\lambda$  为入射线波长,取 0.15405 nm;  $\beta$  表示垂直于 [111] 晶面方向衍射峰的半高宽,取 0.00713 rad;  $\theta$  为布拉格角,计算得平均晶粒大小为 20 nm. 在 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱(图 2 曲线 b)中,衍射角  $2\theta$  值与 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相应衍射峰的  $2\theta$  值完全一致,说明在聚合反应过程中磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的晶相结构未发生变化. 同时也观察到,在 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱中,  $2\theta$  为 10°~25° 出现了宽化的衍射峰,这是非晶态聚合物的衍射峰,说明高分子基本上是以非晶态形式存在.

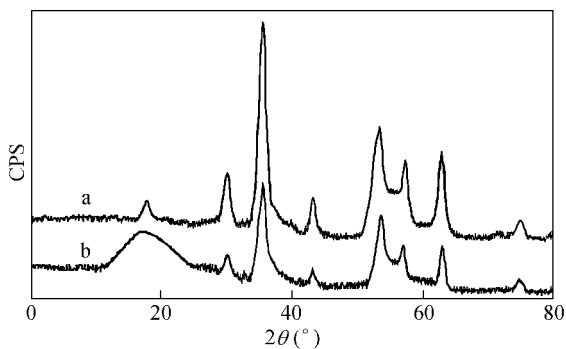


图 2 XRD spectra of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b)

2.2.2 GPC PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面接枝的 PVP 和 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面接枝的 PVP-*b*-PLA 可用质量浓度为 10% 的 HF 脱落<sup>[15]</sup>,脱落的 PVP 以及 PVP-*b*-PLA 的分子量及其分布用 GPC 测量,所得数据见表 1. PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面脱落的 PVP-*b*-PLA 的 GPC 曲线上只有一个对称流出体积峰,表明 PVP 和 PLA 是以嵌段共聚物的形式存在.

Table 1 GPC data of cleaved PVP and PVP-*b*-PLA

Polymer	<i>M<sub>n</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i>	Polydispersity
Cleaved PVP	3960	6020	1.52
Cleaved PVP- <i>b</i> -PLA	7840	11450	1.46

2.2.3 FTIR 图 3 曲线 a 是 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 FTIR 图谱,其中 586 cm<sup>-1</sup> 为 Fe—O 伸缩振动峰,1065 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 伸缩振动峰,1630 cm<sup>-1</sup> 为 C=C 伸缩振动峰,3085 cm<sup>-1</sup> 为乙烯基的 C—H 伸缩振动峰,1455 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 弯曲振动峰,3455 cm<sup>-1</sup> 为 O—H 伸缩振动峰,可知 A171 已和纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 发生了化学偶联. 图 3 曲线 b 是 PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 FTIR 图谱,586 cm<sup>-1</sup> 处 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征吸收峰仍保持,新增加的特征峰 1660 cm<sup>-1</sup> 和 1290 cm<sup>-1</sup> 分别对应 PVP 的 C=O 伸缩振动和 C—N 伸缩振动,这说明样品是由 PVP 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合而成. 另外,3085 cm<sup>-1</sup> 处不饱和 C—H 伸缩振动峰消失,而在 2945 cm<sup>-1</sup> 和 2878 cm<sup>-1</sup> 处出现了饱和 C—H 伸缩振动峰,且样品是用去离子水反复洗涤后测试,已不含 PVP 均聚物,可见经 A171 改性后的 nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 NVP 在反应条件下发生了共聚. 此外,在 3520 cm<sup>-1</sup> 处羟基振动峰明显增强,可知所得磁性激活体 PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的端基为羟基. 图 3 曲线 c 为 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 FTIR 图谱,与曲线 b 相比,新增加的 1752 cm<sup>-1</sup> 是 PLA 的 C=O 伸缩振动吸收峰,1188 cm<sup>-1</sup> 和 1270 cm<sup>-1</sup> 分别对应 PLA 的 C—O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动,说明样品含有 PLA 链段. 另外,样品测试前已用无水乙醇反复洗涤,可见 PLA 是化学连接在磁性激活体上,即磁性激活体在反应条件下引发了 LA 的开环聚合.

2.2.4 SEM 图 4 为 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) 和 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) 的扫描电镜照片. 由图可知, A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的粒径约 15~25 nm,与 XRD 计算的粒径数据基本吻合,经 PVP-*b*-PLA 修

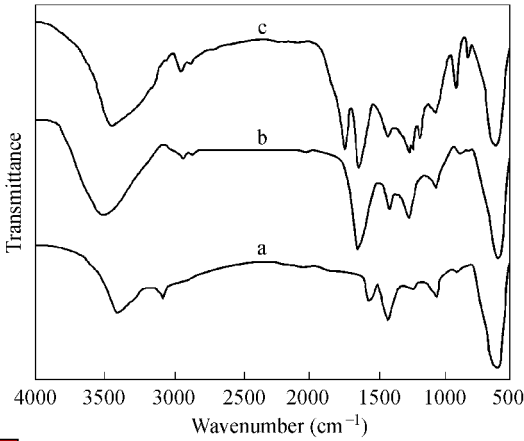


Fig. 3 FTIR spectrum of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) and PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (c)

饰后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子的粒径增大到约 40 ~ 50 nm,说明表面包裹了约 13 nm 厚度的聚合物层.

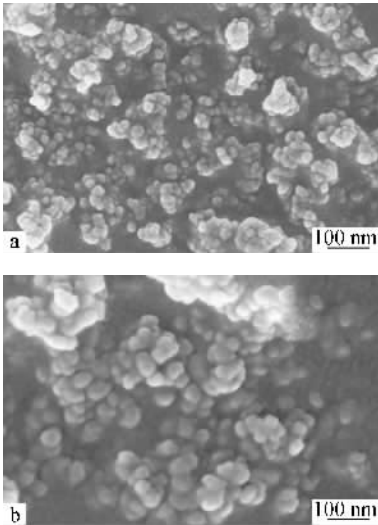


Fig. 4 SEM photos of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b)

2.2.5 粒度分布测量 以水为分散介质,超声分散后用激光粒度仪测定包裹前后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的粒度分布情况.图 5 曲线 a、b 分别为 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在水中的体积分布曲线.可以看出,两者的粒度分布均较窄,A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的粒度集中在 11 ~ 32 nm,平均粒度为 20 nm,而 PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的粒度集中在 33 ~ 58 nm,平均粒度为 45 nm,这与扫描电镜观察值基本一致.

2.2.6 热分析 图 6 为样品的 TG 曲线.由曲线 a 可知,A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 330℃左右有一个很小的失重,这是由于表面硅烷偶联剂的分解;由曲

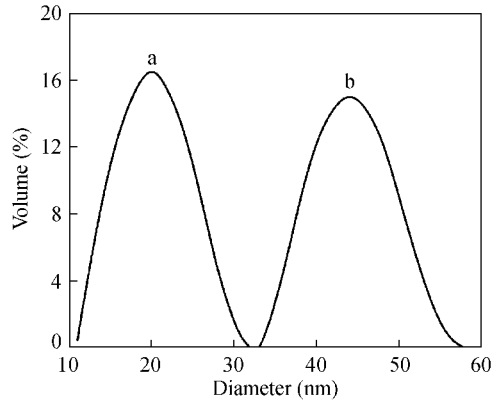


Fig. 5 Particle size distributions of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) in water

线 b 可知,PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 350℃开始失重,在 480℃失重完毕,失重约 18%,这是由于 PVP 链段的分解,说明 PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面包裹了约 18% 的 PVP 高分子;由曲线 c 可知,PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 存在两个明显的失重台阶,第一个台阶开始失重温度为 290℃,此为 PLA 的起始分解温度,PLA 在 350℃失重完毕,失重约 20%,第二个失重台阶为 PVP 链段的分解,在 480℃分解完毕,失重约 15%,这说明 PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面包裹了约 20% 的 PLA 和 15% 的 PVP,即 PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中含有约 65% 的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.另外,根据合成中反应前后磁体质量的变化,可以计算出磁体表面 PLA 和 PVP 的含量分别为 19% 和 14.5%,这与 TG 分析数据很好的吻合.

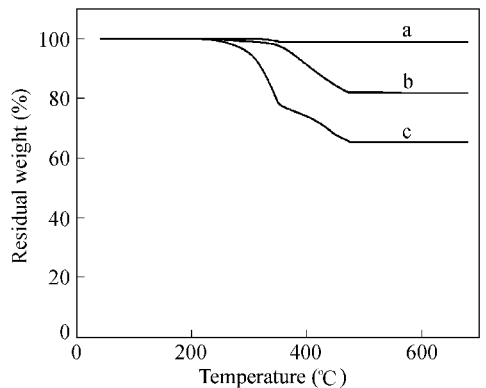


Fig. 6 TG curves of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), PVP-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) and PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (c)

图 7 为 PVP-b-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 DSC 曲线,图中显示有两个玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>),37℃为 PLA 链段的 T<sub>g</sub>,而 72℃为 PVP 链段的 T<sub>g</sub>,这表明 PVP 和 PLA 是以嵌段共聚物的形式存在且两者

之间存在着明显的微相分离。

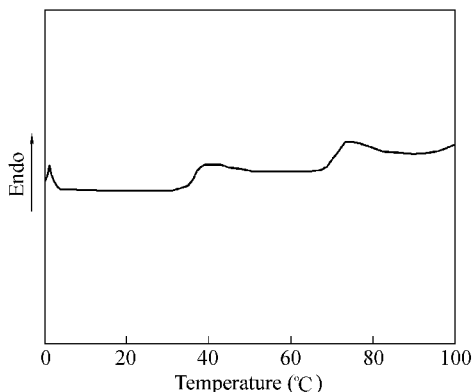


Fig. 7 DSC curve of PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**2.2.7 磁滞回线** 图 8 为 25℃ 下 A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) 和 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) 的磁滞回线。由图可知, A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的比饱和磁化强度分别为 71 emu/g 和 53 emu/g, 说明经聚合物表面修饰后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子的比饱和磁化强度下降了约 25%, 但仍保持了较大的值。

### 3 结论

通过 *N*-乙烯基吡咯烷酮在纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面原位聚合以及丙交酯在 PVP 端羟基引发开环聚合, 在纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面包裹了 PVP-*b*-PLA 嵌段共

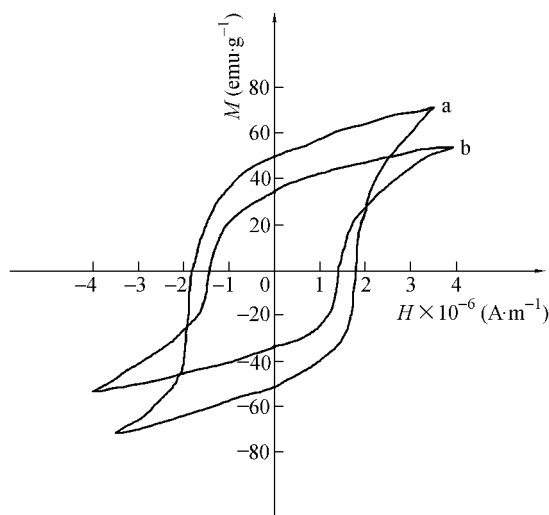


Fig. 8 Hysteresis loops of A171-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) and PVP-*b*-PLA-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b)

聚物。该共聚物 PVP 链段和 PLA 链段之间存在微相分离。通过控制反应条件, 包裹了厚度约 13 nm 的聚合物层, 同时所修饰的磁性纳米粒子仍保持了较大比饱和磁化强度。这种 PVP-*b*-PLA 修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子一方面赋予磁体优异的降解特性, 另一方面降解后磁体仍具有良好的生物相容性, 而且 PLA 末端羟基还提供了进一步功能化的化学选择性, 因此有望在药物控制释放、磁控靶向药物传递以及肿瘤磁过热治疗等生物医药领域得到应用。

### REFERENCES

- Li Yuba(李玉宝). Biomedical Nanomaterial(纳米生物医药材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 141 ~ 144
- Berry C C, Wells S, Charles S. Biomaterials 2003, 24: 4551 ~ 4557
- Ajay K G, Mona G. Biomaterials 2005, 26(18): 3995 ~ 4021
- Wang Y, Yang H, Teng X, Teng X Z, Lin H. Nano Letter 2003, 3(11): 1555 ~ 1559
- Soenena S J H, Hodeniusb M, Schmitz R T, Cuyper M D. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2007, 8: 1 ~ 8
- Zhang J, Rana S, Srivastava R S, Misra R D K. Acta Biomaterialia 2007, 3(1): 40 ~ 48
- Ren J, Hong H Y, Ren T B, Teng X R. Functional Polymers 2006, 66: 944 ~ 951
- Chen Zhijun(陈志军), Peng Ka(彭凯), Fang Shaoming(方少明), Tian Junfeng(田俊峰), Li Dingding(李丁丁), Jia Lujun(贾陆军), Mao Xiaofeng(冒小峰). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报) 2007, 23(3): 349 ~ 354
- Wei Shanshan(魏珊珊), Zhang YK(张艺), Xu Jiarui(许家瑞). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatsen(中山大学学报自然科学版) 2006, 45(5): 47 ~ 50
- He Ping(贺桦), Cui Longlan(崔陇兰), Qiang Weil(强伟丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2007(8): 731 ~ 736
- Ren Ji(任杰). Degradable and Absorbable Materials(可降解与吸收材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 96 ~ 97
- Yan Ruixuan(严瑞). Water-solubility Polyme(水溶性高分子). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 586 ~ 611
- Zhu Jiujin(朱久进), Gu Li(谷俐), Wang Yuanliang(王远亮). Journal of Chongqing University(重庆大学学报) 2003, 26(11): 41 ~ 42

14 Qu S C , Yang H B. Journal of Colloid and Interface Science ,1999 ,215 :190 ~ 192

15 Huang X , Wirth M J. Macromolecules ,1999 ,32 :1694 ~ 1696

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PVP-*b*-PLA MODIFIED Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MAGNETIC NANOPARTICLES

XIONG Lei , JIANG Hongwei , WANG Dizhen

( Materials Institute , South China University of Technology , Guangzhou 510641 )

**Abstract** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with mean diameter of about 20 nm were first prepared by a precipitation method with ferric chloride as starting material ,which was partially reduced to ferrous salts by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> before alkalinizing with ammonia. Afterwards , C=C end groups were imported to the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles by silane coupling agent treatment ,and then polyvinylpyrrolidone( PVP ) with hydroxyl end groups was grafted on the surface by addition polymerization of *N*-vinylpyrrolidone( NVP ) with the C=C bonds. The resultant magnetic initiator was further used to polymerize lactide( LA ) to generate the designed PVP-*b*-PLA modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. The characterization of the production was analyzed through XRD ,GPC ,FTIR ,SEM ,TG , DSC and laser particle size analyzer. The XRD spectra of PVP-*b*-PLA modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were very similar to those of non-modified nanoparticles ,suggesting that the crystal lattice did not change after surface polymerization ,which was still the face centered cubic ( fcc ) structure. There appeared a new wide diffraction peak from 10° to 25° belonging to the surface coatings ,which exhibited that the surface polymers were noncrystalline. According to the FTIR analyses ,there were chemical bonds between Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PVP and between PVP and PLA. DSC studies indicated that PVP and PLA were linked in the form of block copolymer ,and there were apparently micro-phase separations between the two blocks. The results of TG analyses indicated that the coating amount of PVP and PLA was about 15% and 20% ,respectively. SEM and laser particle size analyses showed that the composite nanoparticles had a relatively uniform diameter of about 45 nm ,and the thickness of the coated copolymer layer was about 13 nm. In addition ,the specific saturation magnetization of PVP-*b*-PLA modified magnetic nanoparticles was 53 emu/g ,which declined by 25% compared to that of bare Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The graft of PVP-*b*-PLA on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on the one hand can endow the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with excellent degradation properties ,on the other hand it can make the magnetic nanoparticles with good biocompatibility after degradation because of the covering of PVP ,and further it can also endow the particles with more chemical selectivity for further surface functionalization due to the hydroxyl end groups ,so these PVP-*b*-PLA modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles will provide a platform for potential applications in drug controlled release systems ,magnetic targeting drug delivery systems and tumor hyperthermia treatments.

**Keywords** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles , Polyvinylpyrrolidone , Polylactide