

聚丙烯酰胺修饰 Fe_3O_4 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 首先通过化学处理在 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面引入 Si—H 键, 然后通过选择性的硅氢加成反应制备了一个端基带溴的磁性引发剂, 并利用原子转移自由基聚合(ATRP)技术, 在该磁性引发剂表面接枝了聚丙烯酰胺高分子, 该聚丙烯酰胺高分子展现出分子量高度可控性和窄的分子量分布. 经聚丙烯酰胺修饰后 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的比饱和磁化强度为 $58.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 与未修饰纳米 Fe_3O_4 相比下降约 20%.

关键词 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 聚丙烯酰胺, 原子转移自由基聚合, 表面接枝

磁性纳米粒子特别是 Fe_3O_4 磁性纳米粒子以其优越的物理特性, 在生物医学领域具有广泛的应用前景, 例如在酶和蛋白质固定、磁流体热疗、磁共振对比剂、免疫测定、生物分离、磁靶向制剂等领域. 通过用有机生物高分子对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子进行表面修饰, 可以赋予其良好的生物特性和反应特性, 除了天然生物高分子^[1]如葡聚糖、淀粉、多肽和蛋白质等以外, 现已合成了多种具有良好生物相容性和生物可降解性的高分子^[2]如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙二醇-聚乳酸嵌段共聚物、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)及其共聚物等. 聚丙烯酰胺作为一种应用广泛的合成水溶性高分子, 以其良好的亲水性和生物相容性以及易于功能化等特点, 已逐渐在生物分离、血液净化、免疫调整、免疫诊断和药物缓释等生物医学工程领域中显示出应用潜力^[3]. 用聚丙烯酰胺对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子进行表面处理, 可改善纳米 Fe_3O_4 的生物相容性, 同时赋予其较好的反应特性, 从而为磁性纳米粒子的进一步表面功能化设计提供化学选择.

高分子的生物相容性不但与分子结构和化学组成有关, 同时也与分子量及分子量分散度密切相关, 因此生物医用高分子的制备要求合成方法可以调控分子量和获得窄的分子量分散度. 原子转移自由基聚合不但可用于众多易于制备的单体和引发体, 而且还提供了一条获得低分散性、可控分子量大小的有效合成途径^[4]. 本研究通过原子转移自由基聚合在 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面接

枝聚丙烯酰胺高分子, 首先在 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面引入 Si—H 键, 再通过选择性的硅氢加成反应制备了高纯度的端基带溴的磁性引发剂, 最后通过这个新设计的引发剂与原子转移自由基聚合技术的结合, 制备了聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酰胺、三氯硅烷、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ 、3, 3-二甲基-4-戊烯酸甲酯、2-溴异丁酸乙酯和铂催化剂($\text{Pt}(\text{dvs})_2$)、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙基-二硅氧烷合铂(0))从美国 Aldrich 公司购买. 三乙胺、二氯甲烷、甲苯、亚硫酸钠、三氯化铁、盐酸和氨水皆从国内购买. 氨水为 25% ~ 28% 的浓氨水. 丙烯酰胺在使用前用甲醇作溶剂, 结晶提纯, 干燥后密封保存. 三乙胺、二氯甲烷和甲苯分别加入氢氧化钾、氯化钙和钠蒸馏处理, 在氮气气氛中保存. 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, 所有反应均在氮气气氛中进行. $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 分别由 GE300 300 MHz 和 75 MHz 傅立叶核磁共振仪记录. 红外光谱由 Bruker IFS-48 傅立叶红外光谱仪记录. 元素分析在 PE2400 型元素分析仪上完成. 分子量及其分布用 Water-515 型凝胶渗透色谱仪测量. 柱温 30°C , 0.1 mol/L 的 NaNO_3 水溶液为流动相, 窄分布聚乙二

* 2007-06-06 收稿, 2007-06-30 修稿, 国家自然科学基金(基金号 20374020)资助项目和华南理工大学学科建设和广东省团队(项目编号 39172)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail hongwei_jiang@126.com

醇为标样,流速 0.5 mL/min,根据文献[5]的方法校准和计算.玻璃化转变温度和分解温度用 SeikoTK/DSC-220 差热扫描量热仪测量.高分辨质谱 HRMS 由 Bruker Proflex III 获得.XRD 分析采用日本理学 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪,选用 Cu K α 射线($\lambda = 0.15405$ 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.

1.3 合成

1.3.1 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 将三氯化铁溶于 1 mol/L 的盐酸中制成 1 mol/L 的 FeCl₃ 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 Na₂SO₃ 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,迅速将其倒入事先准备好的装有 100 mL 浓氨水的烧杯中,可看到黑色沉淀生成,在 30℃ 下继续搅拌反应 30 min,过滤,去离子水反复洗涤,干燥后得固体粉末 4.64 g,粒径在 25 nm 左右.

1.3.2 化合物 2(3,3-二甲基-4-戊烯醇) 在 0℃、氮气气氛下,将氢化铝锂(4.2 g, 110 mmol)加入 150 mL 蒸馏过的乙醚中并搅拌,用 30 min 滴加 3,3-二甲基-4-戊烯酸甲酯(14.2 g, 100 mmol),滴加完毕后,缓慢将其升至室温,再继续搅拌 6 h.然后在 1 h 内滴加 15 mL 蒸馏水于反应瓶内中止反应,再加入 50 mL 6 mol/L 的盐酸水溶液,分离出有机层,用饱和的氯化铵水溶液洗涤(2 × 30 mL),再用无水硫酸镁干燥后减压除去溶剂,真空干燥,得到 11.2 g 的无色液体产物,产率 98%.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.98(s, 3H, CH₃), 1.52(s, 1H, OH), 1.57(t, $J_{H-H} = 4.8$ Hz, 2H, CH₂), 3.60(t, $J_{H-H} = 4.8$ Hz, 2H, CH₂), 4.91(m, 2H, CH₂), 5.80(m, 1H, CH=); ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 27.21, 35.92, 45.24, 60.31, 110.96, 148.41; 元素分析计算值 C₇H₁₄O : C 73.74, H 12.30, 测量值 C 73.58, H 12.29; HRMS 计算值 C₇H₁₄O 114.68, 测量值 114.67.

1.3.3 化合物 3(2-溴异丁酸-3,3-二甲基-4-戊烯酯) 在 0℃、氮气气氛下,将化合物 2(5.7 g, 50 mmol)和 10 mL 蒸馏过的三乙胺混合加入 150 mL 蒸馏过的二氯甲烷中并搅拌,缓慢滴加 2-溴异丁酰溴(11.5 g, 50 mmol),立刻产生白色沉淀.整个

滴加过程在 30 min 内完成,待反应混合物升至室温后,继续搅拌反应 6 h.然后加 30 mL 蒸馏水于反应瓶中,分离出有机层,用饱和氯化铵水溶液洗涤(2 × 30 mL),再用无水硫酸钠干燥后减压除去溶剂,真空干燥,得到 12.1 g 淡黄色液体产物,产率 92%.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.04(s, 6H, CH₃), 1.68(t, $J_{H-H} = 4.8$ Hz, 2H, CH₂), 1.90(s, 6H, CH₃), 4.14(t, $J_{H-H} = 4.8$ Hz, 2H, CH₂), 4.92(m, 2H, CH₂), 5.77(m, 1H, CH=); ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 27.22, 30.99, 35.90, 40.32, 56.12, 63.89, 111.51, 147.33, 171.92, 206.59; 元素分析计算值 C₁₁H₁₉BrO₂ : C 50.20, H 7.28, Br 30.36, 测量值 C 50.23, H 7.41, Br 30.39; HRMS 计算值 C₁₁H₁₉BrO₂ 263.18, 测量值 263.18.

1.3.4 聚丙烯酰胺修饰的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 5 和聚合物 6 将 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子(4.64 g, 20 mmol)加入 50 mL 的甲苯和三乙胺的混合溶剂中,在 60℃、氮气气氛下搅拌,用 30 min 滴加三氯硅烷(2.71 g, 20 mmol),恒温反应 5 h.反应产物过滤后真空下干燥,得到 4.7 g 固体.在氮气气氛中,将所制得的固体(2.35 g, 10 mmol)和化合物 3(1.32 g, 5 mmol)加入 50 mL 蒸馏过的二氯甲烷中,然后加入 10 mL 浓度为 20 mmol/L 的 Pt(dvs)的甲苯溶液.反应体系在 50℃ 下回流反应 20 ~ 25 h.待反应结束后,过滤,用甲苯、二氯甲烷反复洗涤除去铂催化剂,真空干燥,获得磁性引发剂 2.61 g.在圆底烧瓶中,按比例依次加入磁性引发剂 4、化合物 7(2-溴异丁酸乙酯)、催化剂 Ni(PPh₃)₂Br₂、丙烯酸酰胺和二甲基甲酰胺,并且连接到真空,待混合物排气 3 次后,将圆底烧瓶密封在部分真空状态.反应在避光、100℃ 条件下进行 16 h.降至室温后,所获得的固体产物,先用四氢呋喃和丙酮洗涤除去镍催化剂,再用水反复洗涤,过滤后所得的沉淀物即为聚丙烯酰胺修饰的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 5.然后再向过滤后的水洗液中加入甲醇进行沉淀纯化,得到的白色沉淀物在真空加热(80℃)下干燥 12 h,该沉淀物即为聚合物 6.聚丙烯酰胺修饰的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 5 的 T_g 为 98 ~ 104℃; T_d 为 235 ~ 245℃; FTIR(KBr, ν , cm⁻¹): 1660(O=C), 3345(NH₂). 聚合物 6 的 ¹H-NMR(D₂O, δ): 1.3 ~ 1.7(br, 2H, CH₂), 1.9 ~ 2.3(br, 1H, CH); FTIR(KBr, ν , cm⁻¹): 1658(O=C), 3344(NH₂).

2 结果和讨论

2.1 合成

Fe_3O_4 磁性纳米粒子是通过文献报道^[6]的方法加以改进,用 FeCl_3 和 Na_2SO_3 在氨水溶液中采用共沉淀法制备.影响纳米 Fe_3O_4 粒径的因素主要是反应物浓度、反应物比例、反应时间、反应温度和溶液的 pH 值,通过调节这些因素可以制得不同粒径的纳米 Fe_3O_4 .最后我们选择反应物 FeCl_3 和 Na_2SO_3 的浓度均为 1 mol/L,摩尔比为 3:1,控制溶液的 pH 值为 9,在 30℃ 反应 30 min.

图 1 为所得产物的 XRD 图谱.由特征峰值 4.8293(111),2.9553(220),2.5229(311),1.4799(222),2.0986(400)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_3O_4 ,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; λ 为入射线波长,取 0.15405 nm; β 表示垂直于 311 晶面方向衍射峰的半高宽,取 0.00984 rad (rad 为角度的弧度制单位); θ 为布拉格角,计算得平均晶粒大小为 25 nm.

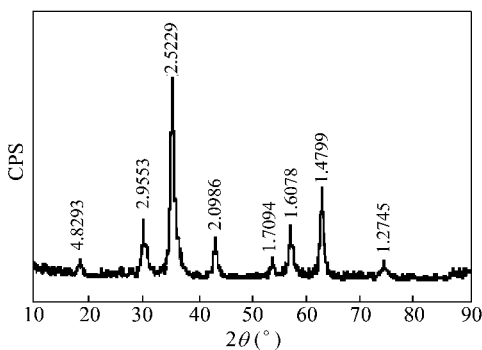


Fig. 1 XRD of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

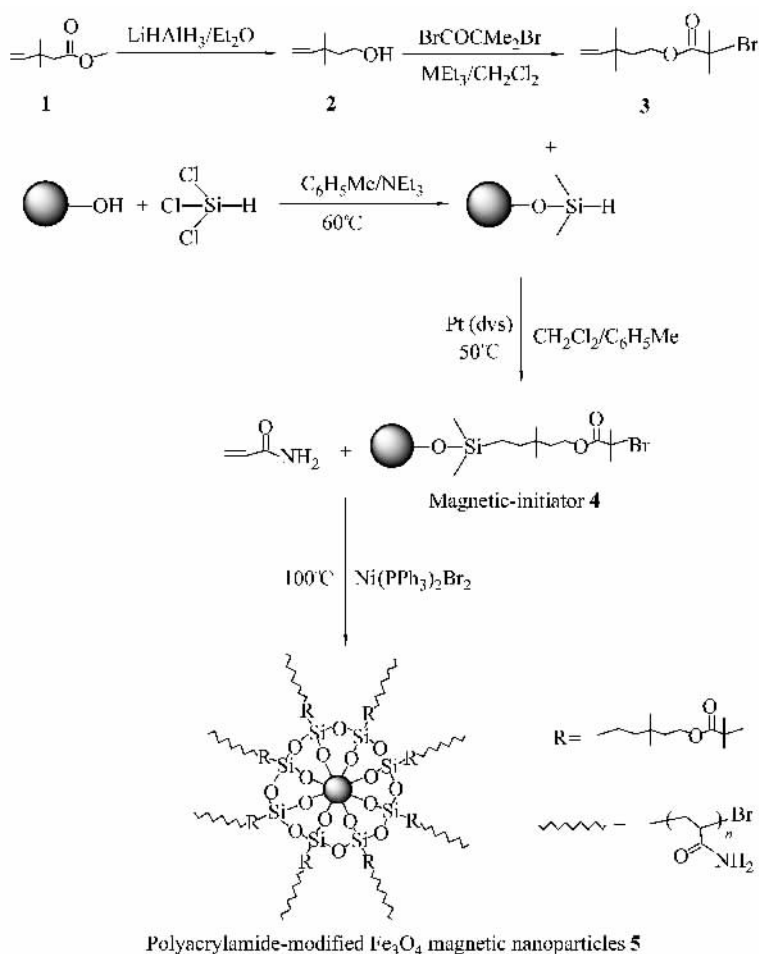
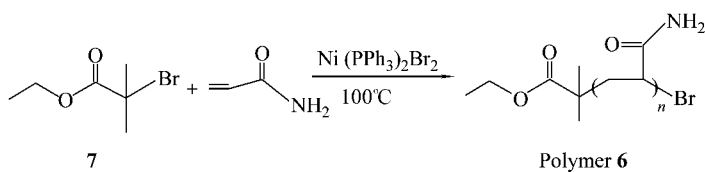
原子转移自由基聚合的链增长要求以卤素(如 Cl, Br)为端基的化合物作为引发剂.本文所设计采用的磁性引发剂 4 的制备见图 2.首先,将 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和三氯硅烷在甲苯溶液中于 60℃ 下进行反应,用三乙胺作为缚酸剂,在纳米 Fe_3O_4 表面引入 Si—H 键.同时,将 3,3-二甲基-4-戊烯酸甲酯与氯化铝锂反应约 3 h,形成具有端羟基的烯炔化合物(产率 98%);然后在三乙胺存在

下,与乙基-2-溴丁酸反应约 2 h,得到化合物 3(产率 92%);最后在铂催化剂 $\text{Pt}(\text{dvs})$ 的作用下,表面 Si—H 化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和化合物 3 通过硅氢加成反应得到磁性引发剂 4.此反应需要 20 ~ 25 h 完成.这种具有选择性的 α 位硅氢加成反应归结于化合物 3 的 γ 碳位上的两个甲基对 β 碳位的空间位阻,从而抑制了 β 位加成反应的发生^[7].

聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子是由丙烯酰胺与磁性引发剂 4 通过原子转移自由基聚合而制得(图 2).由于直接对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面的聚丙烯酰胺进行表征比较困难,因此我们设计在溶液相中加入化合物 7,让化合物 7 与丙烯酰胺通过原子转移自由基聚合制得聚合物 6(图 3)通过表征聚合物 6 来间接对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面的聚丙烯酰胺进行表征.丙烯酰胺在使用前须纯化,否则其中少许的丙烯酸会导致高分子的交联.聚合反应在减压状态和 100℃ 下进行约 16 h, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ 作催化剂.值得注意的是,如果采用通常的催化剂 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$),聚合反应不能进行, Rademacher 等认为酰胺基团络合到铜盐上,导致自由基变得稳定,从而终止了聚合反应的进行^[8].按照原子转移自由基聚合的反应条件,在未加引发剂时,没看到任何沉淀物出现,表明在该聚合条件下,丙烯酰胺不会发生自聚.聚合物 6 的分子量通过调整丙烯酰胺单体与化合物 7 的摩尔比来控制,且始终保持化合物 7 与磁性引发剂 4 中所含 Fe_3O_4 的摩尔比为 1:1.

2.2 表征

聚合物 6 的分子量通过 GPC 测量,水为流动相.通过改变丙烯酰胺与化合物 7 的摩尔比,可制备出不同分子量的聚合物 6.表 1 给出摩尔比分别为 30、60、90 和 120 时所形成的聚丙烯酰胺的分子量.从表 1 看到,随着摩尔比的增加,分子量大致呈线性方式增大,而且与计算值基本一致,表现出分子量的可控性.随着分子量的增加,分子量的分散度也稍微变宽,这可能是由于分子量增加影响了反应的均匀性所致.由于 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的表面接枝率较低,表中计算的分子量数据忽略了磁性引发剂 4 表面接枝聚丙烯酰胺的影响. Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面接枝的聚丙烯酰胺可用质量浓度为 10% 的 HF 脱落^[9],脱落的聚丙烯酰胺的分子量数据见表 1,可以看到从 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面脱落的聚丙烯酰胺的分子量和分

Fig. 2 Synthesis of polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles through ATRPFig. 3 Synthesis of polymer **6** through ATRP**Table 1** GPC data of polymer **6**

Acrylamide/compound 7 (molar ratio)	M_n	Polydispersity	Calculated value	M_n of cleaved polyacrylamide	Polydispersity of cleaved polyacrylamide
30	2280	1.15	2325	2260	1.15
60	4360	1.17	4455	4310	1.18
90	6460	1.19	6555	6440	1.19
120	8080	1.20	8685	8010	1.21

散度与聚合物 **6** 的分子量和分散度基本一致,表明化合物 **7** 和磁性引发剂 **4** 与丙烯酰胺进行聚合时具有几乎相同的反应速率。

Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面聚丙烯酰胺的摩尔接枝率可以根据反应前后 Fe_3O_4 磁性纳米粒子质量的变化和脱落聚丙烯酰胺的分子量数据,按照

如下公式进行估算:

$$\text{摩尔接枝率} = (\Delta m / M_n) \div (m / 232) \times 100\%$$

其中 Δm 为反应前后 Fe_3O_4 磁性纳米粒子质量的变化; M_n 为测得的数均分子量; m 为 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的质量; 232 为 Fe_3O_4 的分子量。

当丙烯酰胺与化合物 **7** 的摩尔比为 90 时,将

数据代入公式,可以估算出 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面聚丙烯酰胺的摩尔接枝率约为 5%。

聚合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 FTIR 光谱均展现了典型的聚丙烯酰胺的特征. 以丙烯酰胺/化合物 7 = 90(摩尔比)的情形为例(图 4),在 $\delta = 1.6$ 和 2.2 的两个宽峰,分别对应主链上的 CH_2 和 CH 基团,每个宽峰均具有强度不等的双峰结构,这是由

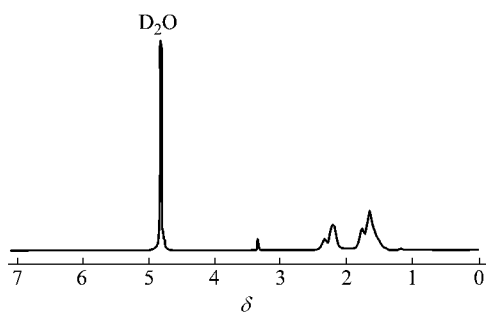


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer 6 (acrylamide/compound 7 (mol/mol) = 90)

在对聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(以下均以丙烯酰胺/ Fe_3O_4 = 90(mol/mol)为例)进行表征前,先用水对其反复进行清洗,以确保无聚合物 6 的存在. 聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的 DSC 曲线见图 6,分解温度 T_d 为 242°C ,玻璃化转变温度 T_g 为 102°C 与文献报道[11]的线形聚丙烯酰胺的 T_g (约 165°C)相比,实验所观察的 T_g 明显降低,这是由于以 Fe_3O_4 磁性纳米粒子为核的星形结构的存在所导致的聚合物的非晶化减弱了聚丙烯酰胺分子间的相互作用,降低了材料的内聚能,从而导致分子链段运动变得更容易。

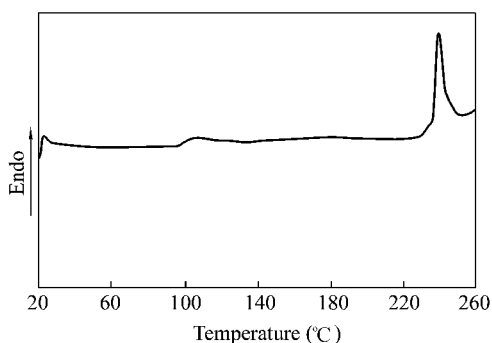


Fig. 6 DSC curve of polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的红外光谱(图 7)在 3345 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 附近有两

于主链上碳的不同空间构形导致的^[10].此外,在 $\delta = 3.3$ 处还有一个弱峰,它对应的是甲醇 CH_3 基团的化学位移,这是由于甲醇分子与聚丙烯酰胺分子间存在较强的氢键作用,在洗涤干燥的过程中还有极少量的残留.红外光谱(图 5)在 3344 cm^{-1} 和 1658 cm^{-1} 具有两个强的振动峰,它们分别对应侧链上 NH_2 和 CO 的伸缩振动。

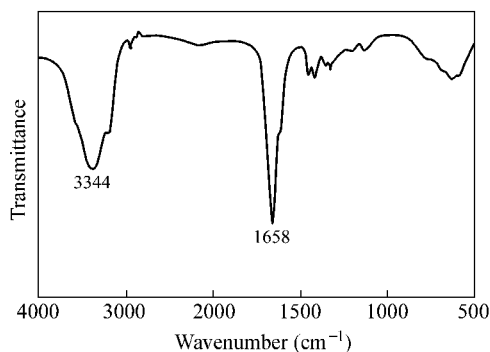


Fig. 5 FTIR spectrum of polymer 6 (acrylamide/compound 7 (mol/mol) = 90)

个强的振动峰,它们分别对应于 NH_2 和 CO 的伸缩振动,这跟聚合物 6 的红外光谱基本一致,只是峰的宽度较宽,这正展现了表面聚合物红外的特征。

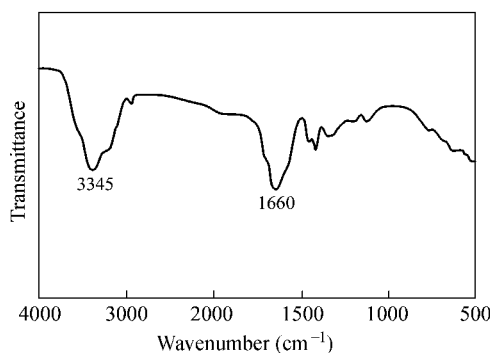


Fig. 7 FTIR spectrum of polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

图 8 为 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的扫描电镜照片.由图可知,两种粒子均成球状且均有一定的团聚,未修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的粒径约 $20 \sim 30\text{ nm}$,与 XRD 计算的粒径数据基本吻合,经聚丙烯酰胺修饰后 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的粒径增大到 $30 \sim 40\text{ nm}$,说明表面包裹了约 10 nm 的聚丙烯酰胺有机层。

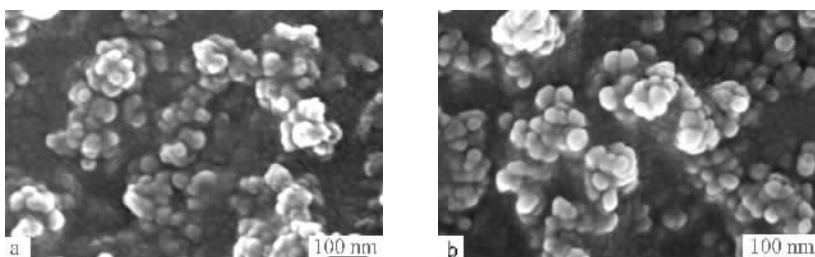


Fig. 8 SEM images of Fe_3O_4 (a) and polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (b)

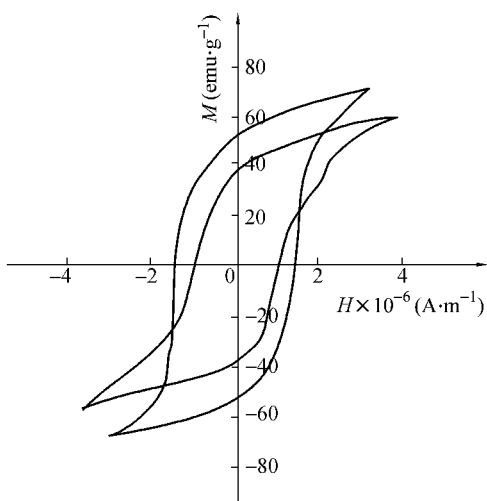


Fig. 9 Hysteresis loop of Fe_3O_4 (a) and polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (b)

图 9 为 25°C 下 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和聚丙烯酰胺修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的磁滞回线. 由图可知, Fe_3O_4 磁性纳米粒子和聚丙烯酰胺修饰

的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的比饱和磁化强度分别为 $73 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $58.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明经表面修饰后 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的比饱和磁化强度下降了约 20%, 但仍保持了较大的值.

综上所述, 通过对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面进行偶联反应和选择性的硅氢加成反应, 制备了一个端溴基的磁性引发剂, 再结合原子转移自由基聚合技术, 制得了聚丙烯酰胺改性的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子. 该 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面接枝的聚丙烯酰胺展现出原子转移自由基聚合技术的特点, 即分子量高度可控性和窄的分子量分布, 且修饰后的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子仍具有较大比饱和磁化强度. 这些特性为此类聚合物修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在生物医学中的应用提供了可能性, 也为 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的更进一步功能化提供了化学反应的选择性.

REFERENCES

- Berry C C, Wells S, Charles S. *Biomaterials* 2003, 24: 4551 ~ 4557
- Ajay K G, Mona G. *Biomaterials* 2005, 26(18): 3995 ~ 4021
- Kumbar S G, Soppimath K S, Aminabhavi T M. *J Appl Polym Sci* 2003, 87: 1525 ~ 1536
- Matyjaszewski K. *Controlled Radical Polymerization*. Washington, D C: American Chemical Society, 1998. 685
- Li Jing (李静), Zuo Xiongjun (左雄军). *Analytical Measurement (分析测试学报)*, 1999, 18(4): 49 ~ 51
- Qu S C, Yang H B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215: 190 ~ 192
- Feher F J, Wyndham K D. *Chem Commun*, 1998: 323 ~ 324
- Rademacher J T, Baum M, Pallack M E, Brittain W J, Simonsick W J J. *Macromolecules* 2000, 33(2): 284 ~ 288
- Huang X, Wirth M J. *Macromolecules*, 1999, 32: 1694 ~ 1696
- Bahulekar R, Tokiwa T, Kano J. *Carbohydr Polym*, 1998, 37: 71 ~ 78
- 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), 1998. 85

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE-MODIFIED Fe_3O_4 MAGNETIC NANOPARTICLES

XIONG Lei , JIANG Hongwei , WANG Dizhen

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

Abstract Fe_3O_4 magnetic nanoparticles have been widely used in biomedical applications such as magnetic resonance imaging contrast reagent ,tissue repair ,immunoassay ,hyperthermia ,drug delivery and cell separation ,etc. due to their specific magnetic properties. All these applications require high magnetization values ,nanostructure size with overall narrow particle size distribution and special surface coating of the magnetic particles. The latter not only makes Fe_3O_4 magnetic nanoparticles non-toxic and biocompatible to organism but also provides more chemical selections for molecular device designs. In this paper , Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with mean diameter of about 25 nm were prepared by a precipitation method with ferric chloride as starting material ,which was partially reduced to ferrous salts by Na_2SO_3 before alkalizing with ammonia. XRD analyses showed that the crystal lattice of the magnetic nanoparticles was face centered cubic (f_{cc}) structure. Afterwards ,Si—H bonds were imported to the surface of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles by chemical treatment ,and then a magnetic-initiator with bromine end groups was prepared from a selective hydrosylation. The resultant initiator was further used to polymerize acrylamide through atom transfer radical polymerization (ATRP). The grafted polyacrylamide on the surface of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles exhibited the characteristics of ATRP-controlled molecular weights and narrow polydispersity. The molecular mass of polyacrylamide could be modulated by controlling the molar ratio of monomer acrylamide to magnetic-initiator. When the molar ratio was 90 ,the number average molecular weight was 6440 ,the polydispersity was 1.19 ,the molar grafting ratio of polyacrylamide was about 5% , and the thickness of the surface polymer coatings was about 10 nm. Because it was difficult to directly characterize the surface polyacrylamide of magnetic nanoparticles ,so a linear polyacrylamide in the solution was prepared through ATRP to investigate the polymeric structures. Both $^1\text{H-NMR}$ and FTIR exhibited the characteristics of polyacrylamide. DSC measurements showed that the decomposition temperature (T_d) of the surface polyacrylamide of magnetic nanoparticles was 242°C ,and the glass transition temperature (T_g) was 102°C , which apparently decreased as compared to that of linear polyacrylamide ($T_g = 165^\circ\text{C}$). This was because the star structure weakened the interaction of polyacrylamide molecules and reduced the cohesive energies of materials and then made the polymeric chains move more easily. The specific saturation magnetization of polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles was $58.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,which declined 20% compared to that of the non-modified Fe_3O_4 nanoparticles. The graft of polyacrylamide on the surface of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles can improve the biocompatibility of magnetic nanoparticles ,and also endow the particles with more chemical selectivities for the further surface functionalization of magnetic nanoparticles ,so these polyacrylamide-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles will provide a platform for potential applications in biomedicines .

Keywords Fe_3O_4 magnetic nanoparticles , Polyacrylamide , Atom transfer radical polymerization (ATRP) , Surface grafting