

# 粒径可控的羧基化磁性纳米凝胶的合成

洪军<sup>1,2</sup> 徐冬梅<sup>1,2</sup> 宫培军<sup>1,2</sup> 余家会<sup>3</sup> 孙汉文<sup>1,2</sup> 姚思德<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup> (中国科学院研究生院 北京 100049)

<sup>3</sup> (华东师范大学 上海 200062)

**摘要** 采用光化学原位聚合法制备了粒径可控的羧基化磁性纳米凝胶,研究了滴加单体的量、体系 pH、光照时间和链转移剂等对羧基化磁性纳米凝胶粒径的影响。

**关键词** 羧基化, 光化学原位聚合, 磁性纳米凝胶, 可控合成

**中图分类号** O635, O644.1, O611.62

核-壳结构的有机-无机复合材料是一类新型复合型功能材料,具有传统材料无法比拟的优点,近年来备受关注。由于超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有强磁性、低毒、易快速分离等优点<sup>[1]</sup>,核-壳型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料广泛应用于诸如核酸检测与分离<sup>[2]</sup>、靶向药物<sup>[3-5]</sup>和磁共振显像(Magnetic resonance imaging, MRI)造影剂<sup>[6]</sup>等领域。

目前主要由乳液聚合<sup>[7]</sup>、微乳液聚合<sup>[8]</sup>、原位聚合<sup>[5]</sup>和 Sol-Gel<sup>[9]</sup>等方法制备核-壳型纳米复合材料。其光化学原位聚合法制备由我们课题组首创,是一种更为有效、绿色环保的制备核-壳型纳米复合材料的方法。该反应体系无需引发剂和乳化剂,且由光强、光照时间和单体滴加量等因素的调节,可对纳米凝胶的性质作有效控制。

本文报道光化学原位聚合法制备粒径可控的羧基化磁性纳米凝胶,考察了体系 pH 值、单体浓度、光照时间和链转移剂等对羧基化磁性纳米凝胶粒径的影响。

## 1 实验材料

### 1.1 试剂

超顺磁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子(自制,水合粒径约 10nm),甲基丙烯酸,化学纯,上海化学试剂厂,使用前减压蒸馏,实验用水为三蒸水(自制);其它试剂均为国产分析纯,使用前无需纯化处理。

### 1.2 仪器

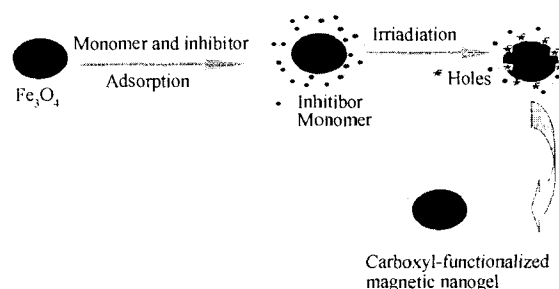
Zetasizer 3000HS 型动态激光光散射仪(英国

MARLVEN 公司), Avatar370 型 FT-IR 光谱仪(美国 Nicolet 公司),原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM, NanoScope IIIa /Dimension 3100, Digital Instruments 公司),CM120 透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM, PHILIPS)。

## 2 实验方法

### 2.1 羧基化磁性纳米凝胶的合成

光化学原位聚合法制备羧基化磁性纳米凝胶的流程见图 1。将一定体积的甲基丙烯酸、乙醇溶于 120mL 水中,并充分混匀,用 5mol/L 的 NaOH 溶液调节反应体系的 pH,加入石英反应瓶中;通  $\text{N}_2$ ,加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子 20mg,机械搅拌(900r/min),氙灯光照至设定时间,分离,用蒸馏水多次洗涤。



**Fig.1** Schematics of synthesizing the carboxyl-functionalized magnetic nanogels by UV irradiation

### 2.2 AFM 形貌观察

将稀释的磁性纳米凝胶溶液均匀分散在云母片

上海市科委纳米专项(0352nm120)资助

第一作者:洪军,男,1981年6月出生,2003年毕业于浙江大学,现为中科院上海应用物理研究所博士研究生

收稿日期:初稿 2006-04-14,修回 2006-06-09

上,采用 Tapping 模式观测纳米凝胶的形貌。

### 2.3 分散性及形貌的 TEM 观察

将稀释的磁性纳米凝胶溶液超声 3min,将铜网置于稀释液中;3min 后取出铜网;液氮冷却 2min,真空干燥。

### 2.4 粒径测定

采用英国 MARLVEN 公司的 Zetasizer 3000HS 型动态激光光散射仪,测定羧基化纳米凝胶的平均水合粒径及分布(粒子数统计结果)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 体系 pH 对粒径的影响

选用  $\alpha$ -甲基丙烯酸作包覆剂,因其反应活性较低、光聚合反应温和、易控制。

该法合成的纳米凝胶的平均粒径与反应体系 pH 值密切相关(见图 2),其平均粒径随 pH 不断增大,自 pH=2.9 的 25.8nm 增至 pH=11.0 的 48nm。在水溶液中甲基丙烯酸分子间易形成氢键,分子自组装而形成簇状结构,光化学聚合过程中易产生均聚。调高体系 pH 后,溶液中的部分羧基转变羧酸根离子,由于同种电荷的静电相斥作用,分子自组装形成的簇状结构被破坏,则均聚减少,而合成纳米凝胶的粒径增大。此外,反应体系中未添加任何交联剂,单体在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面的包覆不能形成致密的网状结构,包覆层应为疏松状。

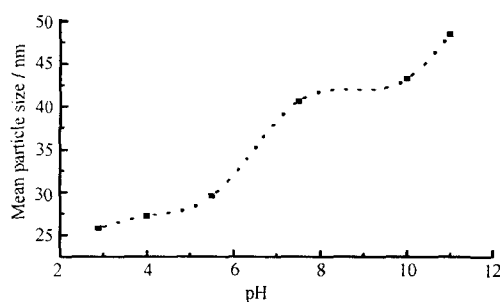


Fig.2 Particle size of the carboxyl-functionalized magnetic nanogels synthesized with solutions in different pH values

羧基化磁性纳米凝胶的 TEM 图表明(见图 3),它们是呈核壳型结构的不规则球状,分散性较好。其 AFM 图则证实,纳米凝胶表面为疏松结构(见图 4)。

以上结果表明,合成的磁性纳米凝胶具有疏松的表面结构,其可能是导致纳米凝胶粒径随实验因素的改变而波动较大的主要因素。

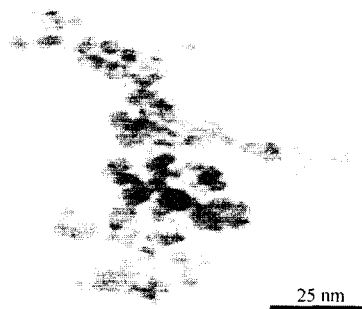


Fig.3 TEM image of the magnetic nanogels

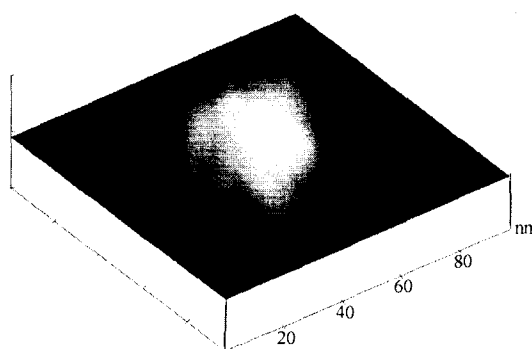


Fig.4 AFM image of the magnetic nanogels

### 3.2 单体滴加量对粒径的影响

随着滴加单体的增加,纳米凝胶的粒径不断增大(见图 5)。由 3.1 中可知,合成纳米凝胶具有疏松的表面结构,因此,反应体系中单体浓度增大, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面高分子聚合度增加,链长增长,磁性纳米凝胶粒径增大。

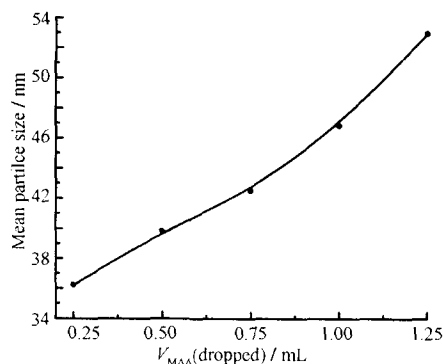


Fig.5 Effect of monomer concentration on the particle size of the magnetic nanogels

### 3.3 光照时间对粒径的影响

随着光照时间的延长,纳米凝胶的粒径增大(见图 6),但粒径增幅在 90min 后趋缓。光化学聚合机

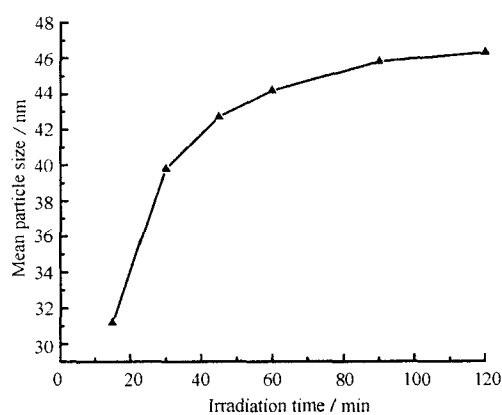
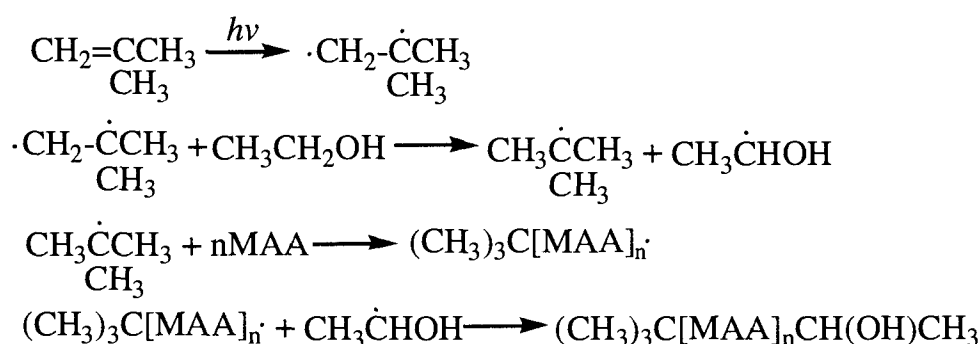


Fig.6 Particle size of the magnetic nanogels at different minutes of the UV irradiation



由表 1 可知，随着链转移剂加入量增加，均聚减少， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆增加，高分子链增长，纳米凝胶粒径增大。

Table 1 Effect of chain transfer agent on the controllable synthesis

Inhibitor / mL	Averaged particle size / nm
0	28.6
1	31.5
2	40.6

#### 4 结论

以光化学原位聚合法合成了粒径可控的羧基化磁性纳米凝胶，并研究了反应体系 pH、单体浓度、光照时间和链转移剂等对其粒径的影响，经研究发现合成的纳米凝胶具有疏松的表面结构，其粒径随着体系 pH 的增加而增大；滴加单体的量增加，纳米凝胶粒径相应增大；光照时间延长，粒径同样增加，但幅度渐缓；链转移剂也影响着纳米凝胶的粒径，随着加入链转移剂的量的增加，粒径增大。因

理遵从高分子链增长反应机理，随着时间的延长，高分子链长增加，聚合度也增加。在单体量一定的条件下，随着反应的进行，体系中的单体浓度不断降低，聚合速度降低，链增长速度降低，导致纳米凝胶粒径增趋缓。

#### 3.4 链转移剂加入量对粒径的影响

在光化学原位聚合中，均聚与表面包覆为—对竞争反应。均聚物的增加将导致体系粘度的增大，反应产物难以迅速磁分离。在光照条件下，MAA 的双键被打开形成双自由基，由此导致乙醇被抽氢形成自由基， $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 、 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  易与溶液中的自由基复合，从而起到链转移剂的作用。

此可通过对体系 pH、光照时间、滴加单体的量和链转移剂等因素的调节来达到对纳米凝胶的性质的有效控制。光化学原位聚合法制备的羧基功能化磁性纳米凝胶具有粒径较小、磁响应性优异和 Zeta 电位高等一系列特点，可应用于靶向药物、MRI 造影剂、固定化酶，手性拆分等众多领域，具有广阔的应用前景。

#### 参考文献

- 1 Sjögren C, Johansson C, Naevestad A, *et al.* Magn Reson Imaging, 1997, 15(1): 55-67
- 2 Gries H, Utzel W M, Zurth C, *et al.* Magn Part Diagn Purposes, US Pat. 5746999 (1998)
- 3 Sousa M H, Rubim J C, Sobrinho P G, *et al.* J Magn Magn Mater, 2001, 225(1): 67-72
- 4 Lacava L M, Lacava Z G M, Azevedo R B, *et al.* J Magn Magn Mater, 2002, 252(1-3): 367-369
- 5 Jordan A, Scholz R, Wust P, *et al.* J Magn Magn Mater, 1999, 201(3): 413-419
- 6 Kim D K, Zhang Y, Kehr J, *et al.* J Magn Magn Mater, 2001, 225(2): 256-261

- 7 YU Tianshi, LIN Jiaping, XU Jiafu, *et al.* *Polymer*, 2005, 2005, **10**(5-6): 239-244  
**46**(15): 5695-5697
- 9 LUO Mingliang, TANG Wu, ZHAO Jianqing, *et al.* *J Mater Process Technol*, 2006, **172**(3) : 431-436
- 8 XU Xiaojun, Gan L M. *Curr Opin Colloid Interface Sci*,

### Synthesis of particle size controllable carboxyl-functionalized magnetic nanogels

HONG Jun<sup>1,2</sup> XU Dongmei<sup>1,2</sup> GONG Peijun<sup>1,2</sup> YU Jiahui<sup>3</sup> SUN Hanwen<sup>1,2</sup> YAO Side<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

<sup>2</sup>(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

<sup>3</sup>(East China University, Shanghai 200062)

**ABSTRACT** In this paper, particle size-controllable carboxyl-functionalized magnetic nanogels were synthesized via photochemical in situ polymerization. Effects of system pH value, volume of monomer dropped irradiation time and chain transfer agent on the particle size of the carboxyl-functionalized magnetic nanogels were detailedly investigated.

**KEYWORDS** Carboxyl-functionalized, Photochemical in situ polymerization, Magnetic nanogels, Controllable synthesis

**CLC** O635, O644.1, O611.62