

P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备与表征

Preparation and characterization of superparamagnetic
Fe₃O₄ nanoparticles modified by P(AA-co-MPC)

桑冀蒙,李学平,赵 瑾,侯 信,原续波
(天津大学 材料科学与工程学院 天津市材料复合与
功能化重点实验室,天津 300072)

SANG Ji-meng,LI Xue-ping,ZHAO Jin,HOU Xin,YUAN Xu-bo
(Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional
Materials,School of Materials Science and Engineering,
Tianjin University,Tianjin 300072,China)

摘要:以丙烯酸(AA)和 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)为单体,采用 RAFT 聚合合成系列共聚物(P(AA-co-MPC)),并通过化学共沉淀法制备 P(AA-co-MPC)表面修饰的磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子。利用¹H NMR,FTIR,GPC,TG,TEM,XRD,Zeta 电位及粒度分析仪和 Squid-VSM 磁性测量系统等手段对共聚物和纳米粒子进行表征。结果表明:采用 RAFT 聚合成功合成了窄分子量分布的 P(AA-co-MPC),磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子表面含有修饰基团;单体摩尔比(AA:MPC)为 1:1 时合成的共聚物修饰磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的分散性最好,具有最小的水合粒径(36.54±4.00)nm 和最窄的粒径分布,最高的 Zeta 电位(−30.98±1.25)mV,饱和磁化强度为 65.57A·m²·kg^{−1},剩磁和矫顽力均为零,具有超顺磁性。

关键词: Fe₃O₄ 纳米粒子;超顺磁性;RAFT 聚合;丙烯酸与 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱共聚物;表面修饰

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000090

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)08-0082-08

Abstract: A series of copolymers (P(AA-co-MPC)) with acrylic acid (AA) and 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) monomers were synthesized *via* RAFT polymerization. Then the magnetic iron oxide nanoparticles were modified by these synthesized copolymers through chemical coprecipitation method. Copolymers and the nanoparticles were characterized by ¹H NMR, FTIR, GPC, TG, TEM, XRD, Zeta potential and particle size analyser, and Squid-VSM magnetic measure system. The results show that the P(AA-co-MPC) with narrow molecular mass distribution is successfully synthesized by RAFT polymerization and the surface of the magnetic iron oxide nanoparticles is modified by these copolymers. The modified magnetic iron oxide nanoparticles by copolymer synthesized with the monomer molar ratio of AA:MPC of 1:1 exhibit the best dispersion, the smallest hydrodynamic particle size (36.54±4.00) nm, the narrowest particle size distribution and the highest Zeta potential (−30.98±1.25) mV. The saturation magnetization is 65.57A·m²·kg^{−1}. The nanoparticles show superparamagnetism, with no residual magnetism and zero coercive force.

Key words: Fe₃O₄ nanoparticle; superparamagnetism; RAFT polymerization; P(AA-co-MPC); surface modification

超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子具有特殊磁学性能、生物化学性能和表面易修饰等特点,被广泛应用于催化^[1]、生物医药^[2]、数据储存^[3]、环保^[4]等众多领域,超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的表面成分、表面电位和纳米粒子

的粒径及粒径分布影响着磁性粒子的物理、化学和生物化学性能^[5-6]。利用 Fe₃O₄ 纳米粒子的超顺磁性和可表面修饰性,通过表面修饰改变粒子表面性能和提高粒子分散性,设计制备特定功能的超顺磁性 Fe₃O₄ 纳

米粒子是该领域研究的重点之一^[7-8]。

化学共沉淀法虽然是制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的常用方法,但存在制备粒子纯度低和分散性差等不足。即使对制备好的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子用含有羧基^[9-10]、羟基^[11-12]和硅氧烷基^[13-14]等修饰剂进行改性,也较难显著改善粒子间的团聚,修饰效率较低^[15]。如果在化学共沉淀法制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子体系中引入修饰剂,采用原位修饰方法,可以明显改善共沉淀法制备粒子的纯度和分散性差的问题,因此该方法越来越引起学者重视。此种修饰方法的修饰剂有表面活性剂^[5,16]、有机酸^[2,17]、天然高分子^[18-19]和生物医用高分子^[10,20]等。

2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)是细胞膜磷脂双分子层外层的主要组成部分,具有优良抗蛋白吸附能力,广泛应用于生物材料的表面修饰^[21-22]。Sun等^[23]将 PMPC 均聚物接枝到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子表面,提高了纳米粒子的分散性,但使用的 ATRP 聚合反应步骤多,耗时长。Zheng 等^[24]采用 RAFT 聚合合成了 P(MAA-co-MPC)修饰 Fe_3O_4 纳米粒子,共聚物中的 MAA 链段保证了磁性纳米粒子的胶体稳定性, MPC 链段提供了生物相容性,但工作并未探究磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的水合粒径,而水合粒径是衡量磁性纳米粒子分散性的主要指标之一^[25]。

本工作采用 RAFT 聚合制备 AA 与 MPC 的共聚物(P(AA-co-MPC)),以 P(AA-co-MPC)为修饰剂表面改性超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,在保证 Fe_3O_4 纳米粒子磁性能的基础上,提高纳米粒子的分散性和胶体稳定性,并为拓展超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在生物工程领域中应用提供基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

丙烯酸(AA),99.5%(质量分数,下同),购自天津市大茂化学试剂厂;2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC),96%,四水合氯化亚铁,99.5%和六水合氯化铁,99.5%,均购自天津市希恩思生物科技有限公司;4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA),98%,购自北京伊诺凯科技有限公司;4-氰基-4-[(十二烷基硫基)硫酮甲基]硫基]戊酸(CDP),97%,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氨水,25%~28%,购自天津市凯玛特化学试剂有限公司;无水乙醇,购自天津市江天化工有限公司;PBS 缓冲液,0.1mol·L⁻¹,pH=7.4 为实验室自配。所有试剂均为化学纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 P(AA-co-MPC)的合成

在 100mL 三口烧瓶中,称取 AA, MPC, ACVA, CDP 溶解于 30mL 混合溶剂(无水乙醇:PBS 缓冲液=1:1)中, MPC:CDP:ACVA 摩尔比为 200:4:1,在氩气保护下搅拌 30min 使其完全溶解后,加入 70℃ 水浴锅中,在氮气保护下反应 24h。反应结束后,将反应产物在冰浴中静置 30min,使聚合反应完全终止。将产物转移至残留分子量为 3500 的透析袋中,采用二次蒸馏水透析 72h。待未反应的单体完全透析除去后,将共聚物冷冻后采用冷冻干燥机干燥,得到白色粉末待用。通过改变 AA 和 MPC 的摩尔比例,合成单体比例为 3:1, 1:1, 1:3, 1:5 的 P(AA-co-MPC)。

1.3 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的合成

在本反应中,溶液中 Fe 元素与共聚物摩尔比为 200:1, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 摩尔比为 2:1。在 250mL 三口烧瓶中,称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50mL 二次蒸馏水中,在氮气保护下搅拌 30min 后,加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和共聚物,将三口烧瓶置于水浴锅中加热至 80℃。待反应温度达到 80℃ 后,加入 30mL 氨水,反应体系迅速从红褐色溶液变为黑色溶液,继续保持 80℃ 的反应温度。1h 后,将反应产物置于无水乙醇中,用高速离心机以 12000r/min 的离心速率离心 30min,将上清液弃掉,循环 3 次,将最终产物重新分散于二次蒸馏水中待用。保持共聚物与 Fe 元素的摩尔比不变,分别采用单体摩尔比为 3:1, 1:1, 1:3, 1:5 的共聚物,通过上述反应修饰磁性纳米粒子,制备不同单体摩尔比共聚物修饰的磁性纳米粒子。

1.4 试样的表征

共聚物的核磁共振氢谱采用 AVANCE IIITM HD 400MHz NanoBAY 型核磁共振仪测试。共聚物和纳米粒子的傅里叶红外光谱采用 VERTEX70 型红外吸收光谱仪测试,波数范围为 400~4000cm⁻¹。热重分析采用 STA449F3 型高温综合热分析仪测试,温度范围为 30~900℃,升温速率为 10℃/min,高纯氮作为保护气体。X 射线衍射分析采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, K α 射线,测量角度 2θ 为 10°~80°,工作电压 40kV,工作电流 100mA,扫描速率 0.02(°)/s。采用最强衍射峰(311)晶面处的衍射峰^[26],通过谢乐(Scherrer)公式: $D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta_{hkl}$ (其中 D_{hkl} 为粒子的粒径, k 为常数, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半高宽, θ_{hkl} 为衍射角)计算磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径。采用 JEM-2100f 型透射电子显微镜观察修饰前后磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌,工作电压为 200kV。磁性纳米粒子的水合粒径及 Zeta 电位采用

NanoBrook 90plus PALS 型 Zeta 电位及粒度分析仪测试。磁滞回线采用 SQUID-VSM 型磁性测量系统测试,测试温度为室温,磁场强度为 $-3200\sim 3200\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 P(AA-co-MPC)的表征

2.1.1 核磁共振氢谱分析

以 D_2O 为溶剂测得单体摩尔比(AA : MPC)为 1 : 1 共聚物的核磁共振氢谱图如图 1 所示。通过分析图 1 可以看出,在 $\delta=3.2(\text{c})$, $\delta=3.6(\text{d})$, $\delta=4.1(\text{e})$, $\delta=4.2(\text{g})$, $\delta=4.3(\text{f})$ 分别出现了 MPC 单体 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基团, $-\text{CH}_2\text{N}^+$ 基团, $-\text{PO}_4^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ 基团, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_4^-$ 基团和 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ 基团中质子的吸收峰;在 $\delta=1.6\sim 2.3$ 处的吸收峰为 MPC 单体和 AA 单体主链上亚甲基质子的混合吸收峰;在 $\delta=0.7\sim 1.3$ 处的吸收峰为 RAFT 链转移剂端基甲基、末端侧基甲基和 MPC 单体中侧基甲基的混合吸收峰,表明 AA 单体与 MPC 单体成功共聚。

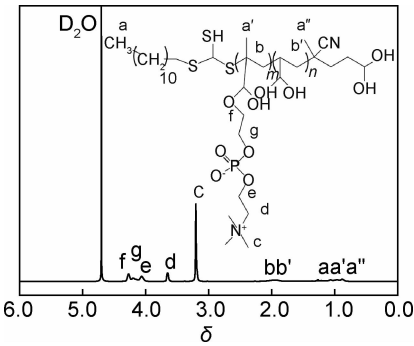


图 1 P(AA-co-MPC)的核磁共振氢谱图
Fig. 1 ^1H NMR pattern of P(AA-co-MPC)

2.1.2 傅里叶红外光谱分析

图 2 为不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)的傅里叶红外光谱图。由图 2 分析可知,4 种共聚物在 $3118, 1724, 1236, 1180, 1091, 968\text{cm}^{-1}$ 和 810cm^{-1} 处均存在振动吸收峰,其中 3118cm^{-1} 处吸收峰为 AA 单体中羧基 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动吸收峰; 1724cm^{-1} 和 1180cm^{-1} 处分别为 AA 单体中 $\text{C}=\text{O}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键(酯基)和 MPC 单体中 $\text{C}=\text{O}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键(羧基)的共同伸缩振动吸收峰; $1236, 1091, 968\text{cm}^{-1}$ 和 810cm^{-1} 处分别为 MPC 单体中 $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ 键的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 键的伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 键的伸缩振动吸收峰,且各谱图中并不存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征吸收峰。与此同时,MPC 单体各基团的特征吸收峰变化与共聚物中 MPC 单体含量

变化一致,证明成功合成了不同单体摩尔比的 P(AA-co-MPC)。

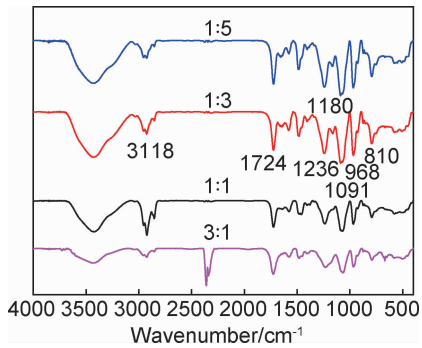


图 2 不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)的傅里叶红外光谱图
Fig. 2 FTIR patterns of P(AA-co-MPC) with different molar ratios

2.1.3 共聚物分子量及其分布

表 1 为不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)分子量及分子量分布。由表 1 可知,随着共聚物中 MPC 单体的增加,共聚物的数均分子量增大,各共聚物的分子量分布较窄,体现了 RAFT 聚合在合成具有窄分子量分布聚合物上的优势^[27]。

表 1 不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)分子量及其分布
Table 1 Molecular mass and distribution of P(AA-co-MPC) with different molar ratios

Molar ratio of AA : MPC	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
3 : 1	3215	4308	5803	1.34
1 : 1	3739	5223	6250	1.40
1 : 3	3804	4600	5671	1.21
1 : 5	3879	4765	6030	1.23

2.1.4 热重分析

图 3 为不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)热重曲线。由图 3 可知,在 110°C 之前,共聚物的热失重主要为吸收的水分的蒸发,4 种共聚物的失重率依次增大。由于共聚物为双亲性共聚物,而 MPC

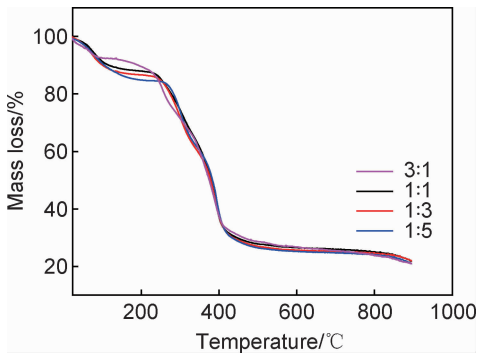


图 3 不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)的热重曲线图
Fig. 3 TG curves of P(AA-co-MPC) with different molar ratios

单体的亲水性较 AA 单体更强,因此随着共聚物中 MPC 单体比例的增加,共聚物在该温度范围内的失重率越大;在 110~250℃ 之间共聚物质量基本不发生变化,稳定性较好;在 250~450℃ 之间的质量损失是由于共聚物的分解造成的,4 种共聚物的失重差别不大。在 450℃ 之后,共聚物的质量趋于稳定,分解产物在该温度范围内的质量不再发生明显变化。

2.2 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的表征

2.2.1 傅里叶红外光谱分析

图 4 为未修饰和不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的傅里叶红外光谱图。由图 4 分析可知,5 种磁性纳米粒子在 590cm⁻¹和 3430cm⁻¹处的振动吸收峰分别为磁性纳米粒子 Fe—O 键和表面—OH 基团的伸缩振动特征峰,且在 710cm⁻¹左右不存在 Fe₂O₃ 中 Fe—O 键的特征吸收峰,证明了磁性纳米粒子中不含有 Fe₂O₃。5 种磁性纳米粒子在 3118,1724,1236,1091,968cm⁻¹和 810cm⁻¹处均存在振动吸收峰,证明了磁性纳米粒子表面共聚物的成功修饰。但随着共聚物中 MPC 单体含量的增加,AA 单体含量减少,用于螯合铁离子形成磁性纳米粒子的羧基含量减少,磁性纳米粒子表面修饰的共聚物量减少,导致红外光谱图中 AA 单体和 MPC 单体的各个特征吸收峰较弱^[28]。

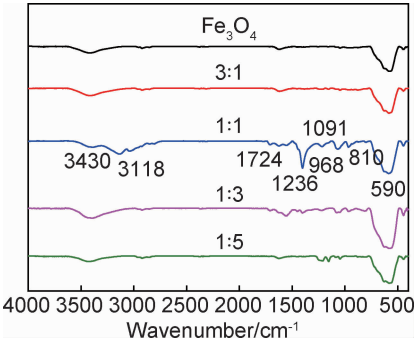


图 4 未修饰和不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的傅里叶红外光谱图

Fig. 4 FTIR patterns of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles unmodified and modified by P(AA-co-MPC) of different molar ratios

2.2.2 热重分析

图 5 为未修饰和不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的热重曲线。由图 5 可知,1 : 1 共聚物修饰的磁性纳米粒子失重率最大,表面修饰上 28% 的共聚物。4 种共聚物修饰的磁性纳米粒子失重率均比未修饰的大,说明 4 种共聚物成功修饰在磁性纳米粒子表面。随着共聚物

中 MPC 单体含量的增加,AA 单体的含量减少,共聚物中能够螯合铁离子的羧基含量减少,从而导致磁性纳米粒子表面修饰的共聚物量减少,热失重率降低;而当 AA 单体含量过高时,由于 AA 单体分子量低,导致共聚物分子量低,反应时添加的共聚物质量少,磁性纳米粒子表面修饰共聚物的量和热失重率小。

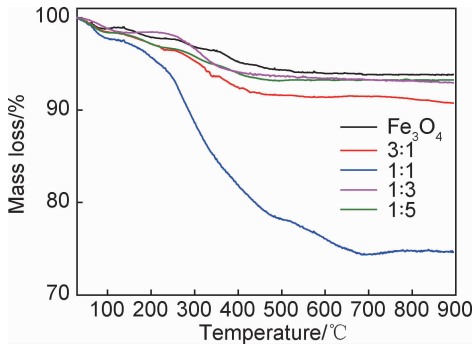


图 5 未修饰和不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的热重曲线

Fig. 5 TG curves of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles unmodified and modified by P(AA-co-MPC) of different molar ratios

2.2.3 XRD 分析

图 6 为未修饰和不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)修饰的超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的 X 射线衍射谱图。由图 6 可知,样品在 30. 14°, 35. 64°, 43. 20°, 53. 50°, 57. 1° 和 63. 84° 处出现衍射峰,与 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面对应,且测试结果与 PDF 标准卡片(JCPDS 19-0629)的一致,具有 Fe₃O₄ 的尖晶石结构。通过谢乐(Scherrer)公式得到未修饰和不同比例共聚物修饰磁性纳米粒子(3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5)粒径分别为 11. 6, 9. 4, 9. 7, 10. 3nm 和 11. 0nm。磁性纳米粒子表面的共聚物可能

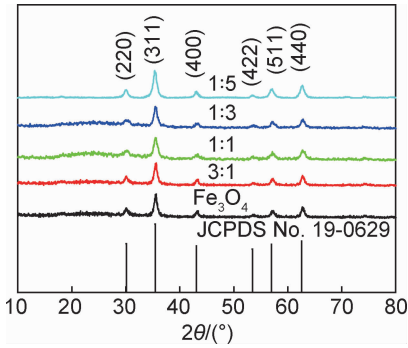


图 6 未修饰和不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles unmodified and modified by P(AA-co-MPC) of different molar ratios

阻碍了 Fe_3O_4 纳米粒子晶核的团聚和生长,修饰后的磁性纳米粒子粒径小于未修饰的磁性纳米粒子^[29];而随着共聚物中 MPC 单体的比例增加,AA 单体的比例减小,能够螯合铁离子的羧基的含量减少,磁性纳米粒子表面修饰的聚合物含量减少,磁性纳米粒子的粒径变大^[24]。

2.2.4 TEM 分析

图 7 为未修饰和单体摩尔比(AA : MPC)为 1 : 1 的 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 照片和电子衍射环图像。由图 7(a-1),(b-1)的

TEM 照片可知,未修饰的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子粒径在 10nm 左右,但分散性较差,纳米粒子间易发生团聚;而单体摩尔比为 1 : 1 共聚物修饰超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子粒径虽然也在 10nm 左右,但由于表面修饰共聚物的存在,纳米粒子的分散性好,不易发生团聚。图 7(a-2),(b-2)的电子衍射环图像中各电子衍射环与 PDF 标准卡片(JCPDS 19-0629)中 Fe_3O_4 晶体的各晶面对应,表明修饰前后的超顺磁性纳米粒子均为 Fe_3O_4 纳米粒子。

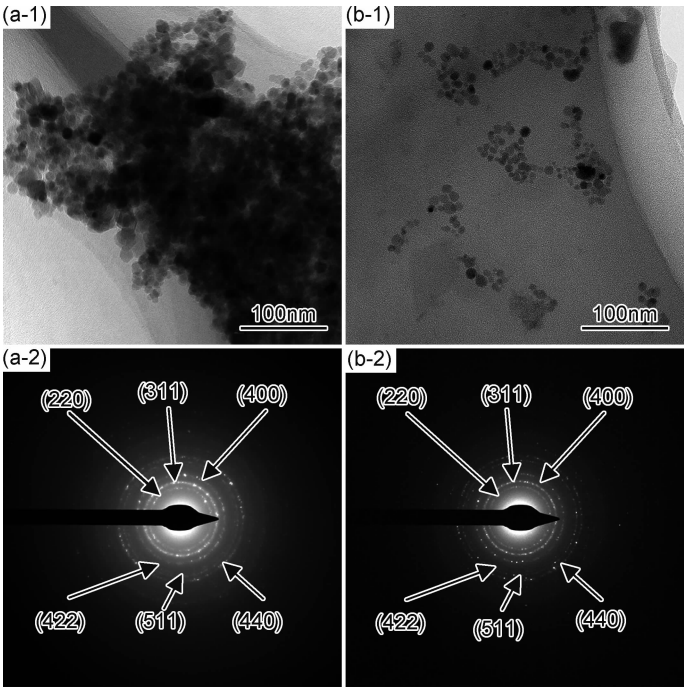


图 7 超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子 TEM 照片(1)和电子衍射环图像(2)
(a)未修饰;(b)1 : 1 共聚物修饰
Fig. 7 TEM(1) and electron diffraction images(2) of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles
(a) unmodified;(b)modified by copolymer with molar ratio of 1 : 1

2.2.5 水合粒径及电位分析

图 8 为未修饰和不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的水合粒径图和 Zeta 电位图,分散相为 PBS 缓冲液, pH = 7.4。由图 8 可知,未修饰磁性纳米粒子的水合粒径最大,Zeta 电位最小;单体摩尔比为 1 : 1 共聚物修饰的磁性纳米粒子的水合粒径最小,Zeta 电位最大,纳米粒子的分散性和胶体稳定性最好;随着共聚物中 MPC 单体含量的增加,粒径逐渐增大。纳米粒子的胶体稳定性取决于位阻效应和静电效应^[30],单体摩尔比为 1 : 1 共聚物修饰的磁性纳米粒子具有最大的修饰剂含量,通过位阻效应提高胶体稳定性,并且由 AA 单体在 pH 为 7.4 的 PBS 缓冲液中产生较高的 Zeta 电位,通过静电效应提高胶体稳定性,此外 MPC 单体还可提

高纳米粒子的亲水性,因此,该摩尔比下的纳米粒子胶体稳定性最为突出。

2.2.6 磁性能分析

图 9 为未修饰和不同单体摩尔比(AA : MPC)P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的磁滞回线。由图 9 可知,5 种纳米粒子磁滞回线为 S 形,矫顽力和剩磁均为 0,饱和磁化强度均超过 $60\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,具有超顺磁性。共聚物修饰使 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度降低,且随着共聚物中 MPC 单体含量的增加,纳米粒子的饱和磁化强度增大,单体摩尔比为 1 : 1 时制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度为 $65.57\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此修饰方法制备的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子基本保持了未修饰粒子的饱和磁化强度。

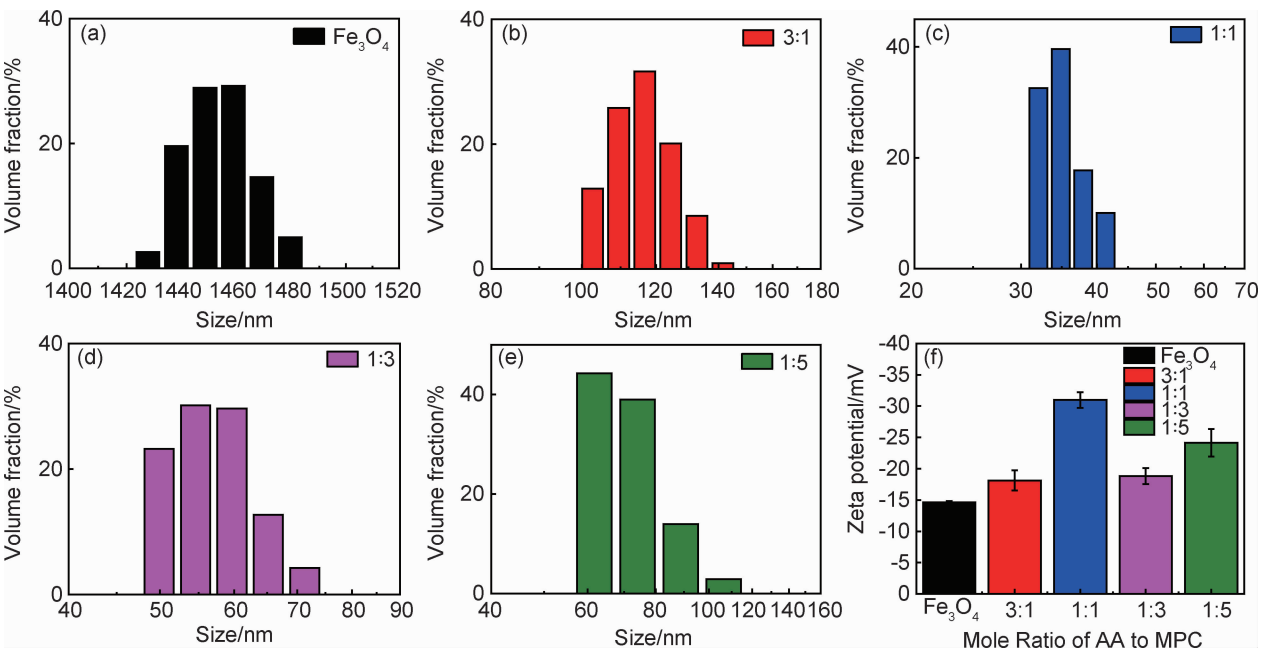


图 8 未修饰和不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的水合粒径图和 Zeta 电位图
(a)未修饰;(b)3 : 1;(c)1 : 1;(d)1 : 3;(e)1 : 5;(f)Zeta 电位

Fig. 8 Hydrodynamic particle size and Zeta potential graphs of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles unmodified and modified by P(AA-co-MPC) of different molar ratios
(a)unmodified;(b)3 : 1;(c)1 : 1;(d)1 : 3;(e)1 : 5;(f)Zeta potential

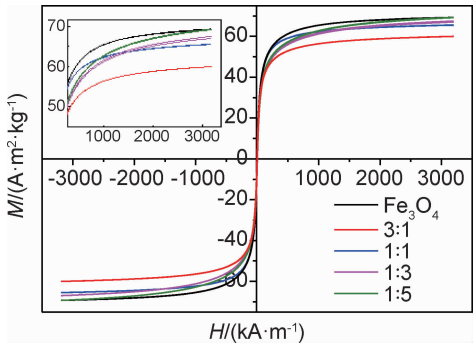


图 9 未修饰和不同单体摩尔比 P(AA-co-MPC)修饰超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的磁滞回线
Fig. 9 Magnetic hysteresis loops of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticle unmodified and modified by P(AA-co-MPC) of different molar ratios

3 结论

(1)合成了不同单体比例的 P(AA-co-MPC), 共聚物的分子量分布较窄。

(2)P(AA-co-MPC)成功修饰 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子,TEM 照片显示表面修饰提高了磁性纳米粒子的分散性,水合粒径和 Zeta 电位结果同样表明共聚物修

饰增强了磁性纳米粒子的分散性和胶体稳定性。

(3)未修饰和 P(AA-co-MPC)修饰磁性纳米粒子均为 Fe₃O₄ 晶体,通过谢乐(Scherrer)公式得到未修饰和不同单体摩尔比(3 : 1,1 : 1,1 : 3,1 : 5)共聚物修饰磁性纳米粒子粒径分别为 11. 6, 9. 4, 9. 7, 10. 3nm 和 11. 0nm。

(4)AA 和 MPC 摩尔比为 1 : 1 的共聚物修饰的超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子具有最小的水合粒径(36. 54 ± 4. 00)nm 及粒径分布,最高的 Zeta 电位(− 30. 98 ± 1. 25)mV,饱和磁化强度为 65. 57A · m² · kg^{−1}。

(5)5 种磁性纳米粒子均具有超顺磁性,矫顽力和剩磁为 0,随着共聚物中 MPC 单体比例的增大,纳米粒子的饱和磁化强度增大。

参考文献

[1] ZHAO H,WENG L,CUI W W,et al. *In situ* anchor of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto natural maifanite as efficient heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Frontiers of Materials Science*,2016,10(3) :300-309.

[2] MABOUDI S A,SHOJAOSADATI S A,ARPANAEI A. Synthesis and characterization of multilayered nanobiohybrid magnetic particles for biomedical applications [J]. *Materials & Design*, 2017,115:317-324.

[3] BAI Y,YANG B,GUO F,et al. Enhanced magnetostriction der-

- ived from magnetic single domain structures in cluster-assembled SmCo films[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(45): 455705-455713.
- [4] 曾琪静, 王逸峰, 杨静, 等. 氨基化纳米 Fe_3O_4 的表征及其吸附机理研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7): 220-223.
- ZENG Q J, WANG Y F, YANG J, et al. Study on characterization and adsorption mechanism of amination Fe_3O_4 nanoparticle[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(7): 220-223.
- [5] 初立秋, 陈煜, 苏温娟, 等. 多聚磷酸钠改性水基 Fe_3O_4 磁流体的制备与表征[J]. *材料工程*, 2010(2): 29-32.
- CHU L Q, CHEN Y, SU W J, et al. Preparation and characterization of water-based Fe_3O_4 magnetic fluid modified by STPP[J]. *Journal of Materials and Engineering*, 2010(2): 29-32.
- [6] GUPTA A K, GUPTA M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(18): 3995-4021.
- [7] ZIRAK M, ABDOLLAHIYAN A, EFTEKHARI-SIS B, et al. Carboxymethyl cellulose coated Fe_3O_4 @ SiO_2 core-shell magnetic nanoparticles for methylene blue removal; equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 503-515.
- [8] 梁静静, 叶誉贤, 王海平, 等. 核壳型 Fe_3O_4 @ SiO_2 磁性纳米粒子表面超支化聚乙烯共价接枝研究[J]. *高分子学报*, 2015(8): 941-949.
- LIANG J J, YE Y X, WANG H P, et al. Covalently grafting hyperbranched polyethylenes onto core-shell Fe_3O_4 @ SiO_2 magnetic nanoparticles[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(8): 941-949.
- [9] 陈勇兵, 王秀玲, 刘勇健, 等. 双功能磁性荧光纳米复合 Fe_3O_4 /PMIDA@CdSe/CdS 微粒的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2016(1): 127-129.
- CHEN Y B, WANG X L, LIU Y J, et al. Preparation and characterization of bifunctional magnetic and luminescent nanomicrospheres Fe_3O_4 /PMIDA@CdSe/CdS[J]. *New Chemical Materials*, 2016(1): 127-129.
- [10] 季帆, 曾恺, 张坤, 等. Fe_3O_4 磁性纳米粒子的 PEG 修饰剂的合成与性能[J]. *高分子学报*, 2016(12): 1704-1709.
- JI F, ZENG K, ZHANG K, et al. Synthesis and properties of PEG modifier based on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(12): 1704-1709.
- [11] AN P, ZUO F, WU Y P, et al. Fast synthesis of dopamine-coated Fe_3O_4 nanoparticles through ligand-exchange method[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(9): 1099-1102.
- [12] GHOLAMI L, TAFAGHODI M, ABBASI B, et al. Preparation of superparamagnetic iron oxide/doxorubicin loaded chitosan nanoparticles as a promising glioblastoma theranostic tool[J]. *Journal of Cellular Physiology*, 2019, 234(2): 1547-1559.
- [13] ZHANG Y, KOHLER N, ZHANG M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(7): 1553-1561.
- [14] 潘园园, 李赛, 李亚茹, 等. 甘露糖衍生物的合成及磁性荧光纳米复合粒子的表面修饰[J]. *功能材料*, 2013, 44(11): 1598-1602.
- PAN Y Y, LI S, LI Y R, et al. The synthesis of mannose derivatives and grafted onto fluorescent-magnetic nanocomposites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(11): 1598-1602.
- [15] LEE H, LEE E, KIM D K, et al. Antibiofouling polymer-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(22): 7383-7389.
- [16] DUTRA G V S, ARAUJO O A, NETO W S, et al. Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 200: 204-216.
- [17] 陈洁, 袁铁江. 柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 制备及其性能的影响[J]. *材料工程*, 2015, 43(6): 85-89.
- CHEN J, YUAN T J. Effects of citrate on preparation and properties of nano- Fe_3O_4 [J]. *Journal of Materials and Engineering*, 2015, 43(6): 85-89.
- [18] ANIRUDHAN T S, SHAINY F. Adsorption behaviour of 2-mercaptobenzamide modified itaconic acid-grafted-magnetite nanocellulose composite for cadmium (II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 32: 157-166.
- [19] ARSALANI S, GUIDELLI E J, ARAUJO J F D F, et al. Green synthesis and surface modification of iron oxide nanoparticles with enhanced magnetization using natural rubber latex[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13756-13765.
- [20] SANCHEZ L M, MARTIN D A, ALVAREZ V A, et al. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles; the polymer molecular weight influence [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 543: 28-37.
- [21] YAMASAKI A, IMAMURA Y, KURITA K, et al. Surface mobility of polymers having phosphorylcholine groups connected with different bridging units and their protein adsorption-resistance properties[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 28(1): 53-62.
- [22] GODA T, KONNO T, TAKAI M, et al. Photoinduced phospholipid polymer grafting on Parylene film; advanced lubrication and antibiofouling properties [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 54(1): 67-73.
- [23] SUN X Y, YU S S, WAN J Q, et al. Facile graft of poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) onto Fe_3O_4 nanoparticles by ATRP; synthesis, properties, and biocompatibility[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2013, 101(2): 607-612.
- [24] ZHENG C, WEI P, DAI W, et al. Biocompatible magnetite nanoparticles synthesized by one-pot reaction with a cell membrane mimetic copolymer [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 75: 863-871.
- [25] BHATTACHARJEE S. DLS and zeta potential-what they are and what they are not? [J]. *Journal of Controlled Release*, 2016, 235: 337-351.
- [26] ALI I, PENG C, YE T, et al. Sorption of cationic malachite green dye on phyto-genic magnetic nanoparticles functionalized by 3-mercaptopropanoic acid [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(16): 8878-8897.

[27] YU B,LOWE A B,ISHIHARA K. RAFT synthesis and stimulus-induced self-assembly in water of copolymers based on the biocompatible monomer 2-(methacryloyloxy) ethyl phosphorylcholine[J]. Biomacromolecules,2009,10(4):950-958.

[28] BOONJAMNIAN S, TRAKULSUJARITCHOK T, SRISOOK K, et al. Biocompatible zwitterionic copolymer-stabilized magnetite nanoparticles:a simple one-pot synthesis,antifouling properties and biomagnetic separation[J]. RSC Advances, 2018, 8(65):37077-37084.

[29] MIRZA I M, SARFRAZ A K, HASANAIN S K. Effect of surfactant on magnetic and optical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles[J]. Acta Physica Polonica:A,2014,126(6):1280-1287.

[30] DURAN N M,SPELZINI D,WAYLLACE N, et al. A combined

experimental and molecular simulation study of factors influencing interaction of quinoa proteins-carrageenan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 949-956.

基金项目:国家自然科学基金项目(51673146);天津市自然科学基金面上项目(18JCYBJC18300)

收稿日期:2019-01-25;**修订日期:**2019-05-15

通讯作者:原续波(1967—),男,教授,博士,现从事可生物降解高分子材料合成与改性、生物医用纳米材料合成研究,联系地址:天津市津南区海河教育园区雅观路 135 号天津大学材料科学与工程学院(300072),E-mail: xbyuan@tju. edu. cn

(本文责编:杨 雪)