

文章编号:1000-5641(2008)04-0096-06

## 氨基硅烷修饰 NdFeB 永磁微粒的研究

王莉清<sup>1</sup>, 张红燕<sup>1</sup>, 赵振杰<sup>2</sup>, 王清江<sup>1</sup>, 何品刚<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学 化学系, 上海 200062; 2. 华东师范大学 物理系, 上海 200062)

**摘要:** 以3-氨丙基三乙氧基硅烷作为修饰剂,对具有永磁性的NdFeB磁性粒子进行了表面修饰,使之表面带有活性-NH<sub>2</sub>基官能团.通过傅立叶红外光谱、差示扫描量热、热重分析、透射电镜以及磁性分析等方法对磁性微粒表面功能团进行表征,证明在选定的实验条件下,达到了理想的表面修饰效果.该法试剂易得,操作简单,结果稳定,可以使氨基化的永磁微粒进行进一步的生物应用.

**关键词:** NdFeB磁粉; 偶联剂; 表面修饰

**中图分类号:** O657.2 **文献标识码:** A

### Synthesis and characterization of amino-silane modified NdFeB magnetic particles

WANG Li-qing<sup>1</sup>, ZHANG Hong-yan<sup>1</sup>, ZHAO Zhen-jie<sup>2</sup>,  
WANG Qing-jiang<sup>1</sup>, HE Pin-gang<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** In order to be conjuncted with active -NH<sub>2</sub> groups, the surface modification of Nd-Fe-B permanent magnetic particles by 3-aminopropyltriethoxysilane (APES) was studied in this paper. The surface functional groups of the modified NdFeB magnetic particles were investigated by FT-IR, DSC-TG, TEM and magnetic hysteresis loop measurements, and the experimental results showed that effective amino-silane modified magnetic particles was obtained under the optimum conditions. The methods reported in this paper have some advantages, such as simple reagents, easy operation and stable property. The APES coated NdFeB magnetic particles could be used for further biological researches.

**Key words:** NdFeB magnetic particles; amino-silane; surface modification

## 0 引 言

磁性微粒是一种新型的功能材料,具有粒径小<sup>[1]</sup>、悬浮稳定性好、比表面积大、表面活性高和吸附能力强等特点,可被高分子材料包覆,进行化学修饰<sup>[2]</sup>,在细胞分选<sup>[3]</sup>、免疫检测、核酸纯化和亲和层析<sup>[4]</sup>等生物医学领域得到了广泛的应用<sup>[5]</sup>.为了改善磁性微球的生物相

收稿日期:2007-12

基金项目:国家自然科学基金(20575022)

第一作者:王莉清,女,博士研究生. E-mail: wangliqing790120@tom.com.

通讯作者:何品刚,男,教授. E-mail: pghe@chem.ecnu.edu.cn.

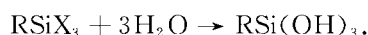
容性,扩展其在生物技术领域的应用范围,通常可经过共聚、接枝或表面改性,使磁性微球的表面带有羟基、羧基和氨基等功能基团,然后再与蛋白质、抗体和抗原等连接,应用于细胞分离<sup>[6]</sup>、固定化酶<sup>[7]</sup>、靶向药物<sup>[8]</sup>、免疫分析<sup>[9]</sup>和磁控栓塞等方面.因此,磁性微粒的表面修饰是当前生物医学的一个热门研究课题<sup>[10]</sup>.

修饰后的磁性微粒的比表面积、磁响应性和表面功能基团等将直接影响着磁性微粒的进一步应用<sup>[11]</sup>.除通过高分子聚合作用在磁性微粒表面引入功能基团外<sup>[12]</sup>,硅烷化也是引入各类功能基团(如 $-\text{NH}_2$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{SH}$ 等)的方法<sup>[13]</sup>,该领域国内外已经有相关的研究报道<sup>[14]</sup>,但所研究的都是超顺磁性的氧化铁磁粒.而永磁性的 NdFeB 磁粉比超顺磁性纳米粒子磁性更强,用于生物传感器检测等领域时可控程度好,灵敏度高,更具有实际操作可行性,目前未见有文献报道.本文以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为硅烷化试剂,在一定条件下,对 NdFeB 永磁性粒子表面进行功能化修饰,使之表面带有活性 $-\text{NH}_2$ 基官能团.该法试剂易得,操作简单,结果稳定,可以使氨基化的永磁微粒进行进一步的生物应用.

## 1 实验 磁颗粒的硅烷化表面修饰

### 1.1 实验原理

硅烷化是一种表面修饰方法,硅烷偶联剂遇水会发生水解反应,



式中 R 为不能水解的有机官能团 $-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$ ;X 为可水解的烷氧基团 $-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .通过上述反应,烷氧基 $-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 发生了水解,形成了硅醇 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ .一般情况下,磁粉表面会在空气中吸附少量水分,从而存在一定量的羟基.当硅烷与磁粉混合时,硅烷化试剂水解形成的硅醇和被修饰物表面的羟基脱水形成共价键,硅醇之间也可以形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 共价键,偶联剂分子与磁粉之间以及偶联剂分子之间通过化合反应相互连接在一起.最终偶联剂将以化学吸附的方式在磁粉表面形成一层网状的薄膜<sup>[15]</sup>,从而形成一个硅层.如果硅烷化试剂含有功能基团( $-\text{NH}_2$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{SH}$ 等),那么经修饰后,表面就形成丰富功能基的单分子层.

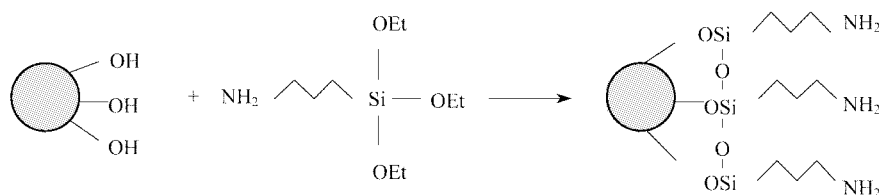


图1 NdFeB 磁粉表面硅烷化修饰示意图

Fig. 1 The sketch of silane modifying NdFeB

### 1.2 实验方法

按 1:1 比例配制乙醇/水溶液作为分散介质.称取 1 g NdFeB 磁粉(粒径多数约为 0.1~5  $\mu\text{m}$ ),加入到分散介质中,在室温下超声处理 30 min 以除去磁粉表面杂质.待超声分散的 NdFeB 磁粉沉积后,用磁铁吸住烧杯底部倒出上层清液,加入分散介质,使悬浮液体积达到 40 mL.加入 1 mL 氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550 偶联剂),搅拌均匀后转移至三口烧瓶中,保持系统密闭,以免溶剂挥发,在 60  $^{\circ}\text{C}$  恒温条件下强烈搅拌 10 h.反应结束后,用乙醇和水分别反复洗涤,60  $^{\circ}\text{C}$  烘干.

### 1.3 分析表征

Nicolet Nexus 670(Thermo Nicolet)傅立叶红外光谱(FT-IR)检测偶联剂修饰前后磁粉表面官能团变化; NdFeB 磁粉的差示扫描量热(DSC)、热重(TG)曲线在瑞士梅特勒-托利多(mettler-toledo)TGA/SDTA851e 综合热分析仪上进行,升温速度为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,气氛为空气.振动样品磁强计测量改性后磁粉的磁性.日本 JEOL 公司的 JEM-100CX 透射电子显微镜检测磁粉的包裹情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

利用红外光谱检测了 KH550 偶联剂在 NdFeB 磁粉表面的包覆状态,结果如图 2 所示.图中分别为 NdFeB 磁粉、偶联剂包覆磁粉的红外吸收光谱.从图中可以看出,  $3\ 435\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 636\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是磁粉表面缔合  $-\text{OH}$  的伸缩振动和样品中残余  $\text{H}_2\text{O}$  的变形振动,比较 NdFeB 磁粉包覆前后的特征光谱,发现包覆后出现了  $1\ 099\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 002\ \text{cm}^{-1}$  两个新的吸收峰.其中,  $1\ 099\ \text{cm}^{-1}$  对应氨基  $-\text{NH}_2$ ,  $1\ 002\ \text{cm}^{-1}$  峰对应的是  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键.说明新的吸收峰是 KH550 偶联剂的对应官能团特征吸收产生的,这表明 NdFeB 磁粉表面吸附有 KH550 偶联剂.此外样品在测试前经过乙醇溶剂的多次洗涤,由此推断 NdFeB 磁粉表面与 KH550 偶联剂是以化学键的形式在表面结合的.

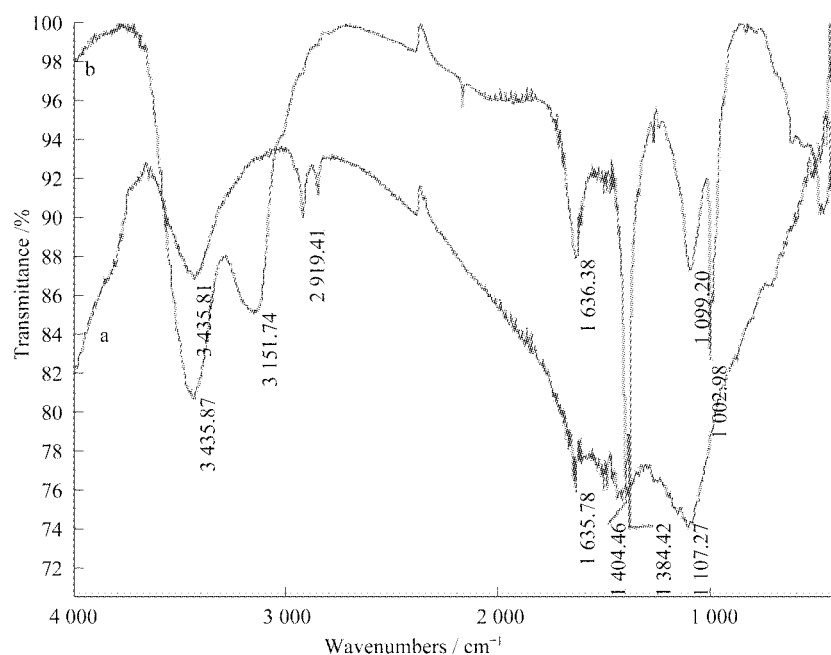


图2 偶联剂包覆磁粉前后的红外光谱图  
a 包覆前; b 包覆后

Fig. 2 FT-IR spectra of NdFeB and NdFeB modified by silane  
a NdFeB; b NdFeB modified by silane

### 2.2 NdFeB 磁粉的综合热分析

图 3 和图 4 分别是未经过表面改性的 NdFeB 磁粉和经过硅烷偶联剂表面改性的 Nd-

FeB 磁粉的 DSC 和 TG 曲线.可以看出在相同条件下,未经过表面改性的 NdFeB 磁粉的明显热增重发生在 360 °C 处,最终增重率达到了 38.425 4%,最大放热峰约为 610 °C;而经过偶联剂表面改性的 NdFeB 磁粉的明显热增重发生在 380 °C 处,最终增重率为 36.753 9%,最大放热峰约为 690 °C.因此经过偶联剂表面改性的 NdFeB 磁粉的抗氧化性能明显优于未经过表面改性的 NdFeB 磁粉.

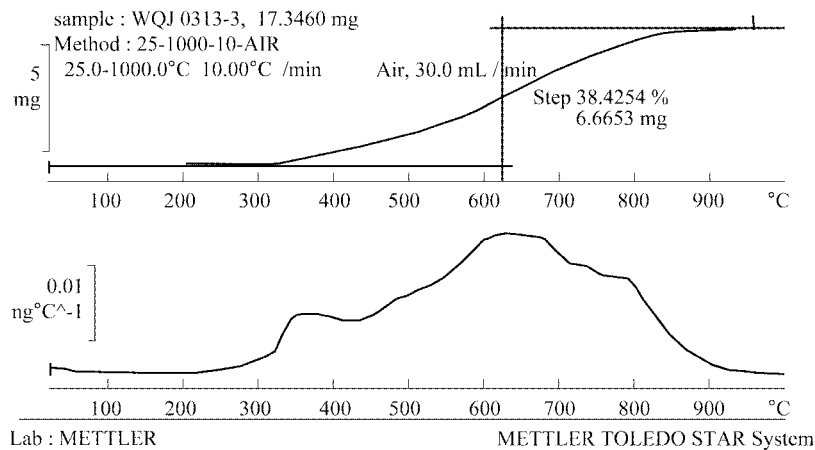


图 3 未经表面改性的 NdFeB 磁粉

Fig. 3 DSC-TG curve of NdFeB

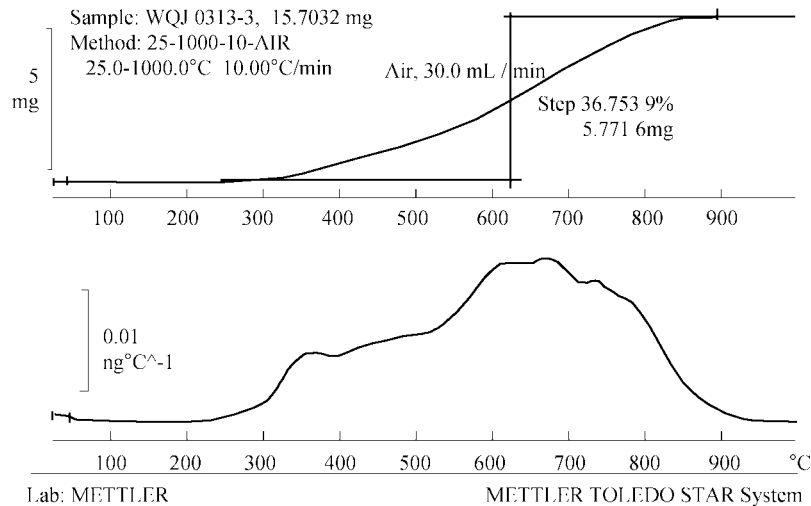


图 4 经过硅烷偶联剂表面改性的 NdFeB 磁粉

Fig. 4 DSC-TG curve of NdFeB modified by silane

### 2.3 透射电子显微镜分析

NdFeB 磁粉颗粒粒度范围较大,其中颗粒较小的颗粒透射电子显微镜照片清晰.图 5 为表面修饰后的 NdFeB 磁粉的透射电子显微镜照片.从图中可看出,磁粉表面包裹了一层硅烷,包裹效果较好.

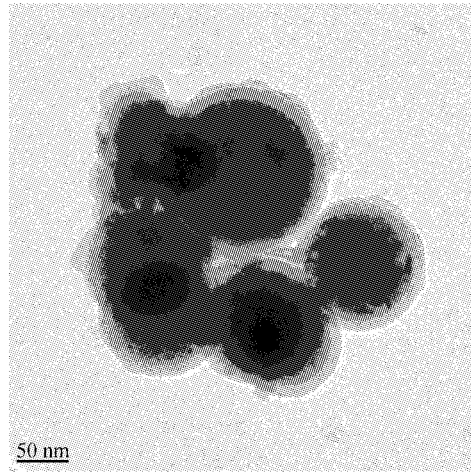


图 5 硅烷修饰后的 NdFeB 磁粉 TEM 图

Fig. 5 TEM micrograph of NdFeB modified by silane

#### 2.4 NdFeB 磁粉的磁性分析

图 6 和图 7 为通过振动样品磁强计测量到的经过硅烷偶联剂表面改性前后的 NdFeB 磁粉的磁滞回线图. 从图中可知氨基硅烷表面修饰后磁粉的磁性能变化不大, 修饰后的 NdFeB 磁粉的磁响应性依然良好. 因为 NdFeB 永磁材料的磁性较强, 粒径也较大, 所以导致氨基硅烷表面修饰后磁性能没有明显降低.

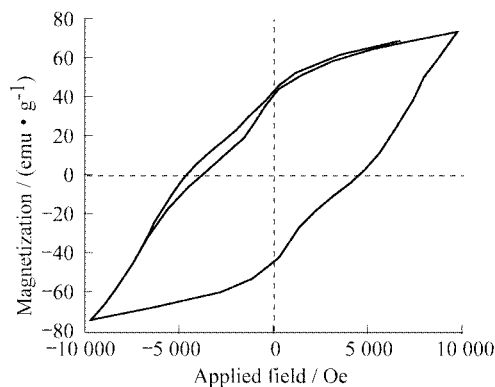


图 6 未经硅烷偶联剂表面改性的 NdFeB 磁粉的磁滞回线

Fig. 6 Magnetic hysteresis loop of NdFeB

### 3 结 论

以氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂可对 NdFeB 永磁性粒子表面进行有效的功能化修饰, 使之表面带有活性  $-NH_2$  基官能团. 该法试剂易得, 操作简单, 结果稳定, 有利于氨基化的永磁微粒在生物科学研究中的应用. 作者正以氨基末端磁珠为基体, 进行固定 BSA 蛋白的研究, 并拟将此新型磁性微球应用于巨磁阻抗生物传感器中, 作为夹心免疫反应的标记物, 并能同时起到捕获与富集磁性分离功能.

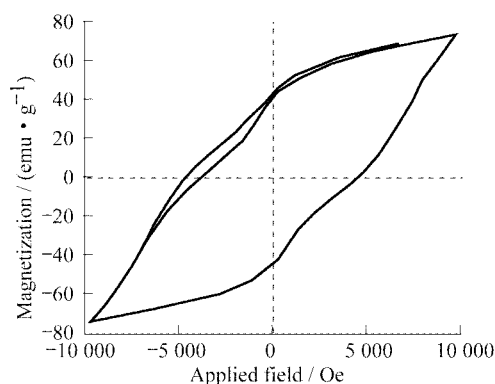


图7 经过硅烷偶联剂表面改性的 NdFeB 磁粉的磁滞回线

Fig.7 Magnetic hysteresis loop of NdFeB modified by silane

## [参 考 文 献]

- [ 1 ] BOURLINOS A B, BAKANDRITSOS A, GEORGAKILAS V, et al. Surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles[J]. Chem Mater, 2002, 14: 3226-3228.
- [ 2 ] 董聿生, 梁峰, 余向阳, 等. 磁性琼脂糖亲和吸附剂的合成与应用[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2001, 31(2): 121-123.
- [ 3 ] GRÜTTNER C, MÜLLER K, TELLER J, et al. Synthesis and antibody conjugation of magnetic nanoparticles with improved specific power absorption rates for alternating magnetic field cancer therapy[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 311: 181-186.
- [ 4 ] MARTIN V M, SIEWERT C, SCHARLA, et al. Immunomagnetic enrichment of disseminated epithelial tumor cells from peripheral blood by MACS[J]. Exp Hemato, 1998, 26: 252-264.
- [ 5 ] PATOLSKY F, WEIZMANN Y, KATZ E, et al. Magnetically amplified DNA assays (MADA): magnetically of viral DNA and single-base mismatches by using nucleic acid modified magnetic particles[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(21): 2372-2376.
- [ 6 ] KOH I, WANG X, VARUGHESE B, et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biorecognition: Evaluation of Surface Coverage and Activity[J]. Phys Chem B, 2006, 110: 1553-1558.
- [ 7 ] LIU X Q, MA Z Y, XING J M, et al. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 270: 1-6.
- [ 8 ] LIU X Q, XING J M, GUAN Y P, et al. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 238: 127-131.
- [ 9 ] SHAW S Y, CHEN Y J, OU J J, et al. Preparation and characterization of Pseudomonas putida esterase immobilized on magnetic nanoparticles[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39: 1089-1095.
- [ 10 ] 赵慧君, 张中杰, 王德平, 等. 硅烷偶联剂对磁性纳米微球的磁性能影响[J]. 功能材料, 2004, 2(35): 157-158.
- [ 11 ] 施卫贤, 杨俊, 王亭杰, 等. 磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒表面有机改性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(6): 507-510.
- [ 12 ] LU Y, YIN Y D, MAYERS B T, et al. Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel[J]. Nano Letters, 2002, 2(3): 183-186.
- [ 13 ] MA M, ZHANG Y, YU W, et al. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 212: 219-226.
- [ 14 ] 苏娟, 惠文利, 王兰英, 等. 功能化磁性微粒的合成及表面巯基的测定[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2006, 36(1): 59-62.
- [ 15 ] 张东涛, 岳明, 姬永成, 等. 硅烷包覆 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> 永磁粉末高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(5): 786-789.