

基于表面修饰聚丙烯酸合成超顺磁/荧光 纳米复合粒子

莫志宏^{1,2}, 饶通德^{1,3}, 杨小超¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 2. 微系统研究中心, 重庆 400044;
3. 重庆三峡学院化学与环境工程学院, 万州 404000)

摘要 在聚丙烯酸修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子表面共价结合罗丹明 B, 获得分散性和荧光信号均得到改善的超顺磁/荧光复合纳米材料. 分别用透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪、荧光光谱仪、X 射线衍射仪 (XRD) 和振动样品磁强计 (VSM) 对合成的粒子进行了表征. 结果表明, 羧基化的 Fe_3O_4 纳米粒子和 Fe_3O_4 -荧光纳米复合材料的粒径基本相同, 为 6 ~ 10 nm. Fe_3O_4 -荧光纳米复合材料的饱和磁化强度为 $39.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 室温下呈现超顺磁性, 具有较强的荧光信号.

关键词 超顺磁性; 聚丙烯酸表面修饰; 共价结合法; 荧光; 纳米复合粒子

中图分类号 O631 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2009)09-1881-04

磁性/荧光纳米复合材料同时拥有发光特性和磁性, 可广泛应用于磁共振成像、细胞标记和分选等重要领域^[1,2]. 采用有机染料和磁性纳米粒子合成这种复合材料, 目前主要有封装法和表面修饰法, 前者是将有机染料和磁性纳米粒子一同封装在硅壳^[3]或聚合物基体中^[4]; 后者是在磁性纳米粒子的表面通过共价键合^[5,6]和静电吸附^[7]等方式结合有机染料. 表面共价修饰法主要存在以下两个问题, 一是由于共价结合反应破坏表面的亲水基团(如羧基), 导致复合材料在水溶液中的分散性(水溶性)差, 限制了其生物应用^[6]; 二是由于磁性粒子对其表面荧光团存在极强的猝灭作用, 使复合材料荧光强度变弱^[2]. 为此, 本文通过在磁性粒子表面修饰聚丙烯酸, 一方面, 引入大量羧基, 改善复合材料水溶性; 另一方面, 在磁性粒子和染料分子之间引入比一般手臂分子长得多的高分子“手臂”, 大大降低磁性粒子对荧光的猝灭作用. 通过原位聚合法在共沉淀法合成的 Fe_3O_4 胶体中聚合丙烯酸单体, 形成表面修饰聚丙烯酸的 Fe_3O_4 纳米粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PAA}$), 然后以乙二胺作为连接分子, 将罗丹明 B (RB) 结合到羧基化磁性粒子表面, 获得同时具有超顺磁性和荧光特性的纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PAA-RB}$ (图 1).

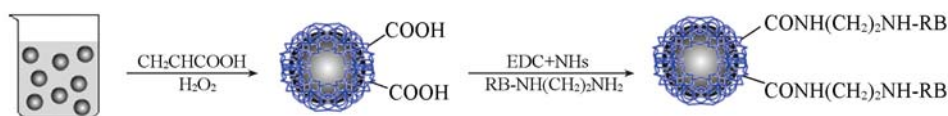


Fig. 1 Overall scheme for the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PAA-RB}$

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (EDC) 和 *N*-羟基丁二酰亚胺 (NHS) 购于 Sigma-Aldrich 公司; 罗丹明 B 购于天津市光复精细化工研究所; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和丙烯酸等其它试剂均为分析纯; 所用水为超纯水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$).

TECRAI 20 透射电子显微镜 (Philips 公司); 5500 II 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司);

收稿日期: 2008-12-31.

基金项目: 科技部国际科技合作项目 (批准号: 2007DFC00040) 资助.

联系人简介: 莫志宏, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物纳米技术等研究. E-mail: mozh6511@163.com

DTG-60H 差热/热重分析仪(Shimadzu 公司); RF5301PC 荧光光谱仪(Shimadzu 公司); D/MAX-1200 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社), Co $K\alpha$, $\lambda = 0.178897$ nm; EV11 型振动样品磁强计(ADE Technologies 公司).

1.2 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

参照文献[8]方法, 将 5 mL 0.1 mol/L FeCl_2 和 0.2 mol/L FeCl_3 的混合溶液以 1 mL/min 的速度滴加到剧烈搅拌及 N_2 气保护的 50 mL 0.2 mol/L NaOH 溶液中, 反应 30 min 后, 用 0.6 T 的磁场将所得沉淀从反应介质中分离, 并用除氧水洗涤 3 次, 最后将 Fe_3O_4 纳米颗粒分散在 50 mL 20 mmol/L HCl 溶液中.

1.3 Fe_3O_4 @PAA 纳米粒子的合成

将 7.5 mmol 丙烯酸和 2.5 mL 体积分数为 30% 的 H_2O_2 加到 50 mL Fe_3O_4 胶体溶液中, 搅拌反应 10 min 后, 用水洗涤 3 次, 最后用 1.0 mol/L NaOH 将所得 Fe_3O_4 @PAA 胶体溶液的 pH 值调节为 7.0.

1.4 Fe_3O_4 @PAA-RB 纳米复合材料的合成

1.4.1 RB 氨基化 将 20 μmol 乙二胺、40 μmol EDC 和 40 μmol NHS 加入到 2 mL 10 mmol/L RB 水溶液中, 搅拌反应 1 h.

1.4.2 Fe_3O_4 @PAA-RB 的制备 将 0.5 mL 氨基化 RB、1.9 mmol EDC 和 1.9 mmol NHS 加入到 50 mL Fe_3O_4 @PAA 溶液中, 搅拌反应 45 min 后, 用 0.6 T 的磁场将沉淀与溶液分离, 并用水洗涤, 直到上清液为无色后, 将所得的纳米粒子分散在 50 mL 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中.

1.5 Fe_3O_4 @PAA-RB 纳米复合材料的荧光光谱及定量分析

在 RF5301PC 荧光光谱仪上检测 Fe_3O_4 @PAA-RB 纳米复合材料的荧光强度, 并将其发射光谱与等摩尔罗丹明 B 的发射光谱相比较. 通过在酸性条件下分解 Fe_3O_4 纳米粒子, 将染料从磁性粒子表面释放出来, 然后将其稀释在磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中, 在荧光光谱仪上测量其荧光信号, 从荧光强度推算出磁性粒子表面染料的含量.

以上所有材料的合成均在室温下进行. 为了考察材料的生物可应用性(水溶性和稳定性), 将所制备的 Fe_3O_4 @PAA-RB 纳米复合材料分散在与生理条件相近的磷酸盐缓冲溶液中放置 7 d 后, 不作任何处理(如超声)对其进行测试表征.

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子的微观形貌及粒径分析

图 2 为纳米粒子的 TEM 图. 由图 2 可见, Fe_3O_4 @PAA 和 Fe_3O_4 @PAA-RB 两种纳米粒子基本呈球形, 粒径分布基本相同, 为 6 ~ 10 nm, 均能较好分散. 但 Fe_3O_4 @PAA-RB 的分散性比 Fe_3O_4 @PAA 略差, 这主要是由于 Fe_3O_4 @PAA 表面的羧基部分与氨基化 RB 发生反应所致.

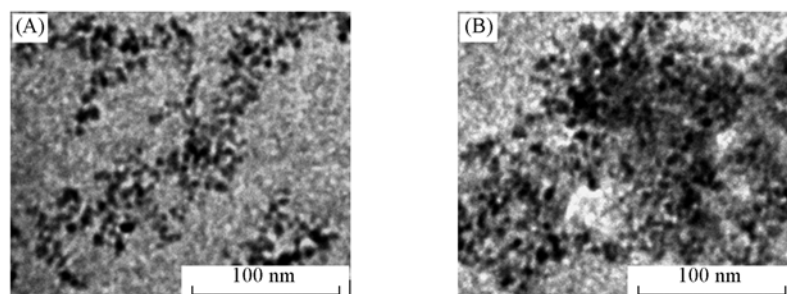


Fig. 2 TEM images of Fe_3O_4 @PAA(A) and Fe_3O_4 @PAA-RB(B)

2.2 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PAA 的红外光谱

图 3 为 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PAA 纳米粒子的红外光谱图. Fe_3O_4 的红外光谱显示, 在 3450 cm^{-1} 附近出现 O—H 伸缩振动, 1610 cm^{-1} 附近出现 O—H 变形振动, 590 cm^{-1} 附近出现 Fe—O 伸缩振动, 由此证实 Fe_3O_4 粒子表面存在羟基. 从图 3 谱线 b 可以看出, 在 1715 cm^{-1} 附近出现羧基特征峰, 1568 和

1405 cm^{-1} 附近分别为 $\text{R}-\text{COO}^-$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 表明 PAA 的一部分羧基与 Fe_3O_4 粒子配位形成二齿键^[9], 2930 cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 590 cm^{-1} 附近出现 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动, 表明 PAA 成功包被在磁性粒子表面.

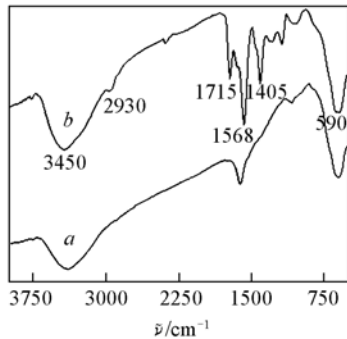


Fig. 3 FTIR spectra of iron oxide nanoparticles (a) and PAA coated iron oxide nanoparticles (b)

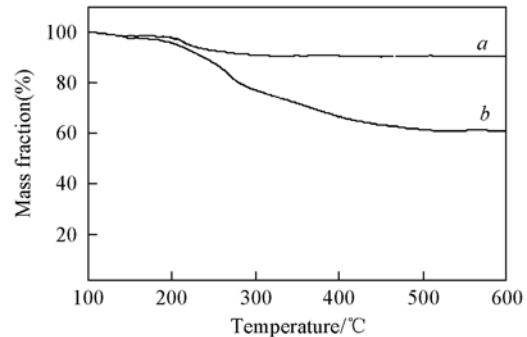


Fig. 4 TGA of iron oxide nanoparticles (a) and PAA coated iron oxide nanoparticles (b)

2.3 热重分析 (TGA)

由 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA 纳米粒子的热重分析曲线 (图 4) 可见, 裸的 Fe_3O_4 粒子在 100 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围质量损失约 6%, 这可能是样品中残留水的损失. 对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA 有 2 个质量损失, 在温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 样品质量的减少是由于残留在样品中的水损失所引起. 在 200 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内出现明显的质量损失, 是由于聚丙烯酸燃烧分解所致. 450 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内样品的质量未出现明显变化, 表明在此温度范围只存在 Fe_3O_4 , 其质量分数约为 60%. 结果表明, 磁性粒子表面包被的聚丙烯酸和 Fe_3O_4 纳米粒子质量比接近 1:2.

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB 的荧光特性

图 5 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB 与氨基化 RB 的激发和发射光谱, 其中 RB 浓度相等. 通过计算, 如 Fe_3O_4 粒子的平均粒径为 8 nm, 则每个磁性粒子表面可结合 10 个罗丹明 B 分子. 由图 5 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB 复合粒子有较强的荧光信号 (图 5 谱线 b), 表明磁性粒子与染料分子间的非辐射能量转移即荧光猝灭效应由于 PAA 的存在明显减弱 (染料分子直接包被在纳米磁性粒子表面时, 由于全部能量转移到磁性粒子上导致荧光基本完全猝灭^[2]), 复合纳米粒子的荧光信号比同浓度的 RB 低约 1.5 倍, 文献 [5] 报道在磁性粒子和染料间用小分子二巯基丁二酸 (DMSA) 作为空间间隔分子时, 获得的复合纳米粒子的荧光信号比同浓度的 RB 低 2 倍, 可见本文的研究能明显减小磁性粒子对染料荧光信号猝灭效应. 同时, 该效应使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB 的最大发射波长相对于氨基化 RB 红移了 7 nm (572 \rightarrow 579 nm, 见图 5 插图).

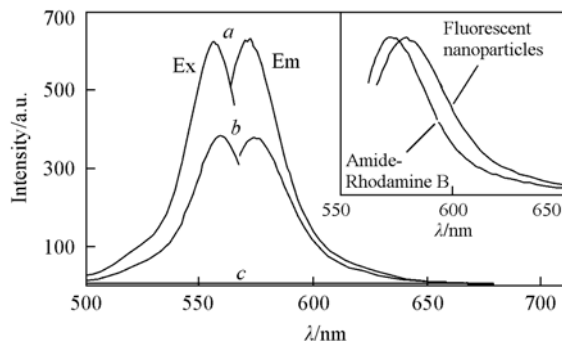


Fig. 5 Excitation and emission spectra of amide RB (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA (c)

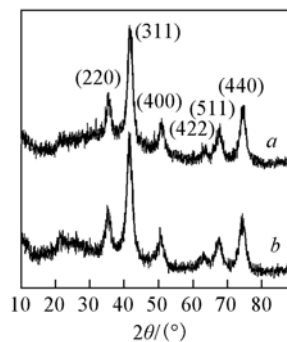


Fig. 6 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB (b)

2.5 纳米粒子结晶性及磁性能

图 6 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-RB 复合粒子的 X 射线衍射谱 (XRD). 其 2θ 衍射峰分别为 35.4 $^{\circ}$ (220), 41.9 $^{\circ}$ (311), 50.7 $^{\circ}$ (400), 63.4 $^{\circ}$ (422), 67.8 $^{\circ}$ (511) 和 74.7 $^{\circ}$ (440), 这与 Fe_3O_4 晶体标

准衍射峰完全一致^[10], 由此可以证实所获得的磁性纳米粒子为 Fe_3O_4 尖晶石立方晶体, 从其峰形及相对强度可以看出纳米粒子具有非常好的结晶性. 共价结合 RB 后其 XRD 衍射峰位置和相对强度均未发生明显变化, 说明结合 RB 后对纳米粒子的结晶性不会产生明显影响.

另外, Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @PAA 和 Fe_3O_4 @PAA-RB 纳米材料在常温下的磁矫顽力和剩磁均为零, 表明具有超顺磁性. 饱和磁化强度分别为 42.9, 40.6 和 39.2 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 与文献[8]报道的用共沉淀法制备的相似粒径的 Fe_3O_4 纳米粒子接近, Fe_3O_4 @PAA 和 Fe_3O_4 @PAA-RB 复合材料的饱和磁化强度比 Fe_3O_4 纳米粒子略低.

在优化的实验条件下聚丙烯酸和 Fe_3O_4 纳米粒子质量比接近 1:2, 每个 Fe_3O_4 粒子表面结合了 10 个罗丹明 B 分子; 聚丙烯酸包覆量对 Fe_3O_4 @PAA 饱和磁化强度的影响及罗丹明 B 的结合量对 Fe_3O_4 @PAA-RB 复合材料饱和磁化强度的影响有待进一步研究. 以上结果表明, 基于表面修饰聚丙烯酸合成了具有良好水溶性和稳定性的超顺磁/荧光纳米复合材料, 可望应用于生物医学领域.

参 考 文 献

- [1] TAN Fang(谭芳), ZHUANG Zhi-Xia(庄峙厦), YANG Huang-Hao(杨黄浩), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1483—1485
- [2] Corr S. A., Rakovich Y. P., Gun'ko Y. K.. Nanoscale Res. Lett. [J], 2008, **3**: 87—104
- [3] Lu C. W., Hung Y., Hsiao J. K., *et al.*. Nano. Lett. [J], 2007, **7**(1): 149—154
- [4] Holzapfel V., Lorenz M., Weiss C. K., *et al.*. J. Phys. Condens. Matter. [J], 2006, **18**: 2581—2594
- [5] Bertorelle F., Wilhelm C., Roger J., *et al.*. Langmuir [J], 2006, **22**: 5385—5391
- [6] Sahoo Y., Goodarzi A., Swihart M. T., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 3879—3885
- [7] Corr S. A., O'Byrne A., Gun'ko Y. K., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2006, **43**: 4474—4476
- [8] Mikhaylova M., Kim D. K., Bobrysheva N.. Langmuir [J], 2004, **20**: 2472—2477
- [9] Lin C. L., Lee C. F., Chiu W. Y.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2005, **291**: 411—420
- [10] JCPDS-International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN [DB], 1997, 11—0614

Synthesis of Superparamagnetic/Fluorescent Nanocomposites Based on Surface Modification by Polyacrylic Acid

MO Zhi-Hong^{1,2*}, RAO Tong-De^{1,3}, YANG Xiao-Chao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, 2. Microsystem Research Centre,
Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges Institute, Chongqing 404000, China)

Abstract Superparamagnetic/fluorescent nanocomposites were synthesized based on surface modification by polyacrylic acid, in order to improve the dispersity and fluorescence of the nanocomposites. The obtained nanocomposites were characterized *via* TEM, FTIR, TGA, XRD, VSM and fluorospectroscopy. The results show that the carboxylated Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4 -fluorescent bifunctional nanocomposites have a typical diameter of 6—10 nm. The Fe_3O_4 -fluorescent bifunctional nanocomposites have a saturated magnetization of 39.2 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ at room temperature and high fluorescent signal. The new magneto-fluorescent nanoagent has great potential applications for biological and medical uses.

Keywords Superparamagnetic; Surface modification by polyacrylic acid; Covalent combination; Fluorescence; Nanocomposite

(Ed.: D, Z)