

Fe₂O₃-PMMA 复合纳米材料的制备及磁性和溶解性

朱展才* 林德娟 李顺兴

(漳州师范学院化学系 漳州 363000)

摘 要 用溶胶-凝胶法制备 Fe₂O₃ 纳米粒子, 以 Fe₂O₃ 纳米粒子作为种子与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 进行复合。通过 XRD、TEM、IR 和磁天平测试表明, 粒子均为立方体晶系, 纳米 Fe₂O₃ 的平均粒径为 18.2 nm, 磁化率为 $1.54 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$; Fe₂O₃-PMMA 的平均粒径为 30.3 nm, 磁化率为 $1.44 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。测定了 Fe₂O₃-PMMA 复合纳米粒子在 37 °C 的生理盐水中溶解性为 0.6%。

关键词 Fe₂O₃ 纳米粒子, PMMA, 复合, 溶胶-凝胶法, 溶解性, 磁化率

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)08-0814-04

纳米晶体材料在催化、磁性、光学、电学、力学等方面具有许多奇异性能, 因而成为材料科学的研究热点。近年来, 以微乳液、胶束、表面活性剂等为介质制备超微粒子材料, 已为人们所关注^[1~7]。已有报道 Fe₂O₃ 纳米粒子与明胶或聚苯乙烯复合制备的超微复合纳米粒子^[2,3]。本文采用溶胶-凝胶法制备磁性 Fe₂O₃ 纳米粒子, 表面用 PMMA 包覆, 并探讨了其溶解性、磁性, 此方面至今未见报道。包覆后 Fe₂O₃-PMMA 磁性微粒分散在温度 35~40 °C 的生理盐水中溶解度为 0.87% 以下, 几乎不被溶解, 可作为药物载体, 注射入动物体内, 在外加磁场 ($677 \times 10^3 \text{ A/m}$) 下通过复合纳米微粒的磁性导航, 使其移向病变部位, 达到定点治疗的目的^[2], 为医学上开辟功能材料提供了可能应用的基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铁、氯化钠、氨水、碳酸铵、尿素、聚乙二醇₆₀₀₀、甲基丙烯酸甲脂(MMA)、过氧化二苯甲酰(BPO)等试剂均为市售分析纯; 722 型光栅分光光度计(四川仪表九厂); TEM-2000EX 型透射电镜(日本电子公司); D/max-IIIc 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学电机公司); Avater360 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国尼高利公司); FM-A 磁天平测定仪(上海复旦天欣科教仪器有限公司)。

1.2 Fe₂O₃ 纳米晶体制备

采用溶胶-凝胶法, 按 $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) : n(\text{尿素}) = 2 : 3$ 在 0.5 mol/L Fe(NO₃)₃ 溶液中加入尿素, 按 $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) : n(\text{聚乙二醇}_{6000}) = 100 : 3$ 加入聚乙二醇₆₀₀₀, 在 (70 ± 2) °C 下搅拌蒸发至粘稠, 于红外灯下烘干, 研细, 再于 500 °C 下焙烧, 研细, 备用。

1.3 Fe₂O₃-PMMA 复合材料制备

取 0.02 g Fe₂O₃ 纳米粉体, 在超声波作用下在 1.5 mL MMA 中浸渍 30 min, 然后加入占整个体系质量分数为 0.4% 的 BPO, 稍搅拌后静置聚合、固化 8 h, 置干燥器中备用。

2 结果与讨论

2.1 BPO 用量对固化时间和包覆的影响

从表 1 中可以看出, BPO 用量对 Fe₂O₃ 纳米粉体与单体 MMA 的聚合有影响。用量少则无法有效地引发聚合效应, 用量多导致聚合物链短, 聚合效果差。聚合的好坏直接反映到固化时间和固化效果。当

聚合无法有效地进行时,大量的单体 MMA 存在,由于有挥发损失,所以固化时间相对较短,而过量 BPO 使聚合物分子量减少,分子分布增宽,延长了固化时间^[3]。实验得出,在 0.02 g Fe₂O₃与 1.5 mL MMA 体系中需加入 0.01 g BPO($n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{BPO})=2:1$),固化时间为 8 h,固化效果最好。固化效果好的复合材料外表呈现暗红色且均匀反光。BPO 用量少的复合材料表面色泽与纳米材料相同,用量多的表面色泽也呈暗红色,但表面粗糙,且有白色粉点,可能是过量 BPO 析晶所致。

表 1 BPO 用量对固化时间和包覆的影响

Table 1 Effect of BPO amount on the solidification time and the covering of PMMA on Fe₂O₃ nanoparticles

No.	<i>V</i> (MMA)/mL	<i>m</i> (BPO)/g	Solidification time/h	Coverage of PMMA
1	1.5	0.005	5	good
2	1.5	0.01	8	excellent
3	1.5	0.02	10	good
4	1.5	0.03	12	bad
5	1.5	0.04	13	bad

2.2 Fe₂O₃纳米粒子与 Fe₂O₃-PMMA 复合纳米粒子材料的表征

图 1 与图 2 为 500 ℃下焙烧制得的 Fe₂O₃粒子与 Fe₂O₃-PMMA 粒子的 TEM 照片。从电镜观察到样品的颗粒粒径均小于 50 nm,属于纳米粒子范畴,产生团聚现象可能是聚乙二醇加入量不足。

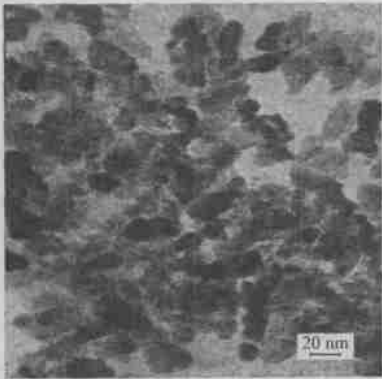


图 1 Fe₂O₃粉体的 TEM 图

Fig.1 TEM photo of Fe₂O₃ particles

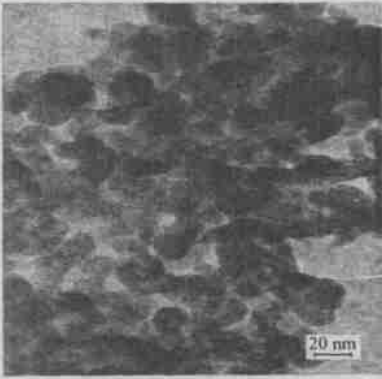


图 2 Fe₂O₃-PMMA 粉体的 TEM 图

Fig.2 TEM photo of Fe₂O₃-PMMA composite particles

图 3 与图 4 为 Fe₂O₃粒子与 Fe₂O₃-PMMA 粒子的 XRD 谱图。从图中可以看出,谱图基本一致,均有很好的晶相,属立方体晶系(JCPPS: 39-1346),说明 PMMA 包覆后的 Fe₂O₃粒子保持其原有的完整晶态及特性。由薛乐公式($d=0.89\lambda/B\cos\theta$)计算其平均粒径分别为 18.2 nm(Fe₂O₃)与 30.3 nm(Fe₂O₃-PMMA)。

从图 5 与图 6 的 Fe₂O₃粒子与 Fe₂O₃-PMMA 粒子的红外光谱中可以看出,Fe₂O₃纳米粒子在 456.6 与 540.3 cm⁻¹处有 2 个明显的红外特征吸收峰,而 Fe₂O₃-PMMA 粒子的这 2 个峰仍然存在,但强度有所削弱,又在 1 000~1 800 cm⁻¹处增加了 PMMA 原有的 3 个特征吸收峰,这些情况是 PMMA 包覆修饰的结果,这与文献[6]报道一致。

从图 1~图 6 的表征结果明显可见,被 PMMA 包覆的 Fe₂O₃纳米粒子仍然保存其原有的特征与特性,因此,PMMA 完全可以作为 Fe₂O₃纳米粒子的载体。

2.3 复合材料的磁性

用磁天平、磁力搅拌器对纳米粒子的磁性进行了测定。结果表明,Fe₂O₃粉体的前驱体(未经焙烧前的粉体)无磁性,Fe₂O₃纳米粒子及其 Fe₂O₃-PMMA 复合纳米材料均有磁性,其磁化率分别为 $1.44\times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{mol}$ 与 $1.54\times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{mol}$ 。可见,PMMA 包覆 Fe₂O₃纳米粒子后的磁化率与未包覆前的几乎一致,同在 10⁻⁷数量级上,这是因为在本 Sol-Gel 法中,尿素在反应中起着逐步释放作用,促使铁胶粒也

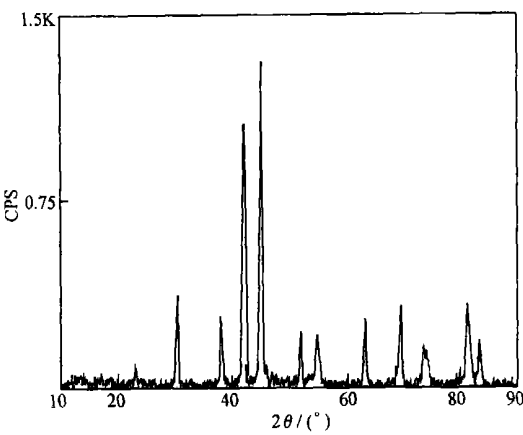


图 3 Fe_2O_3 粉体的 XRD 图
Fig. 3 XRD pattern of Fe_2O_3 particles

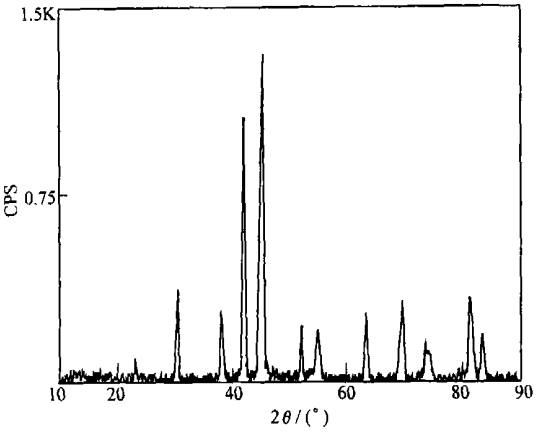


图 4 Fe_2O_3 -PMMA 粉体的 XRD 图
Fig. 4 XRD pattern of Fe_2O_3 -PMMA composite particles

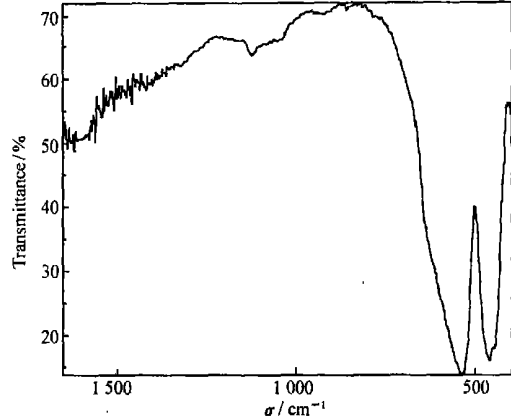


图 5 Fe_2O_3 粉体的 IR 图
Fig. 5 IR spectrum of Fe_2O_3 particles

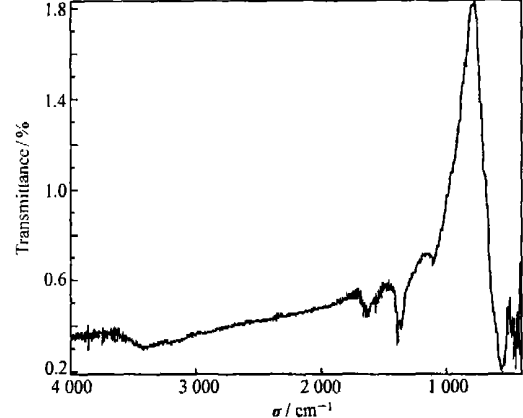


图 6 Fe_2O_3 -PMMA 粉体的 IR 图
Fig. 6 IR spectrum of Fe_2O_3 -PMMA composite particles

逐步形成,从而防止晶核形成过快过多,有效地控制材料的结构性能^[3~5],而 PMMA 起着保护 Fe_2O_3 纳米粒子的磁性,这为其应用打下了良好基础。

2.4 溶解性实验

用质量分数为 1%醋酸溶液 10 mL 分别分散 0.1 g Fe_2O_3 纳米粒子材料或 Fe_2O_3 -PMMA 纳米材料 40 min,并用分光光度法在波长 330 nm 下、以水为参比测定吸光度。结果用 Fe_2O_3 纳米粒子材料的吸光值 $A=0.343$ (溶液呈粉红色)作为 100%, Fe_2O_3 -PMMA 复合纳米粒子材料的吸光值 $A=0.008$ (溶液几乎无色),相当只有 2.3%被溶解,即几乎不被溶解。

同样用分光光度法分别测试材料在室温下水和生理盐水中的溶解情况,结果见表 2。

表 2 Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 -PMMA 纳米材料在水中和生理盐水溶液中的溶解情况
Table 2 Dissolubility test of Fe_2O_3 and Fe_2O_3 -PMMA nanoparticles (25 °C)

Time/ min	Dissolution of Fe_2O_3 / %		Dissolution of Fe_2O_3 -PMMA/ %	
	in water	in brine	in water	in brine
5	10.8	11.1	0	0
10	12.0	11.1	0	0
15	12.5	11.4	0	0
20	13.4	11.7	0.3	0
30	13.4	12.0	0.3	0
40	14.0	12.5	0.3	0.3
50	14.9	12.5	0.6	0.6
100	16.6	12.8	0.8	0.6

同时还测试了 Fe₂O₃-PMMA 纳米材料分别在温度为 25、30、35、37、40 和 50 °C 的生理盐水中的溶解情况, 结果得出对应的溶解度分别为 0、0、0.3%、0.6%、0.9% 和 1.5%。

参 考 文 献

1 ZHANG Jun(张隼), LUO Sheng-Cheng(罗胜成), GUI Lin-Lin(桂琳琳), *et al.* *Chin J Acta Phy-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 1996, **12**(4): 289

2 SHEN De-Jun(申德君), ZHANG Chao-Ping(张朝平), LUO Yu-Ping(罗玉萍), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, **19**(2): 121

3 SONG Gen-Ping(宋根萍), GUO Rong(郭荣). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2000, **17**(2): 195

4 CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华), YUE Tian-Yi(岳天仪), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J], 1995, **16**: 130

5 GUO Rong(郭荣), YAN Peng-Quan(严鹏权), LIU Zheng-Ming(刘正铭), *et al.* *Acta Chim Sin*(化学学报)[J], 1994, **52**: 729

6 Philipp G, Schmidt H. *J Non-Cryst Solids*[J], 1984, **63**: 283

7 Wang B, Wilkes G L, Smith C D, *et al.* *Polym Commun*[J], 1991, **32**: 400

8 WANG Lian-Hui(汪联辉), LING Qi-Dan(凌启淡), ZHANG Wen-Gong(章文贡), *et al.* *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 2000, **1**: 19

Preparation, Magnetism and Solubility of Fe₂O₃-PMMA Composite Nanoparticles

ZHU Zhan-Cai^{*}, LIN De-Juan, LI Shun-Xing
(Department of Chemistry, Zhangzhou Teacher's University, Zhangzhou 363000)

Abstract The Fe₂O₃-PMMA composite nanoparticles were prepared from Fe₂O₃ and PMMA via *in-situ* polymerisation of MMA. The powder is characterized by TEM, XRD, FTIR and magnetic-balance. The result shows that the Fe₂O₃-PMMA powder is cubic system with average diameter and magnetic susceptibility 30.3 nm and $1.44 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$ respectively. The compound has solubility of 0.6% in physiological saline at 37 °C.

Keywords Fe₂O₃ nanoparticle, polymethyl methacrylate, composite material, sol-gel method, solubility, magnetic susceptibility