

doi: 10. 3788/gzxb20174604. 0431003

缩合法合成磁性荧光高分子 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球及其表征

宿贵梅, 王公正, 弓子伟, 王娇娇, 莫润阳

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710119)

摘 要: 具有超顺磁性和荧光特性的 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 多功能复合微球是以 P(NIPAM-co-AA) 为模板制备而成. 首先, 采用溶胀法使模板微球带有磁性; 其次, 辅助 TEOS 和 APTES 两种化学试剂实现对 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 微球表面的氨基功能化; 最后, 携带氨基的磁性微球与巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点通过酰胺缩合反应, 将量子点键合到磁性微球表面上, 最终获得单分散的磁性荧光高分子复合微球. 分别采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、倒置荧光显微成像系统、荧光分光光度计以及振动样品磁强计等方法对所获复合材料的结构与性能进行了表征. 结果表明: 复合微球单分散性良好, 平均粒径约为 30 μm, 饱和磁化强度可达 5.4 emu/g, 具有良好的超顺磁性和较高的荧光发光效率. 该材料将磁性、荧光结合到微米级高分子共聚物上, 不仅解决了纳米粒子分离和处理的困难, 而且奠定了多功能材料在生物标记、荧光成像等诸多领域潜在的应用基础.

关键词: 磁性; 荧光; 高分子; 酰胺缩合; Fe₃O₄ 粒子; CdTe 量子点

中图分类号: TQ317.3; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)04-0431003-8

Synthesis of Magnetic Fluorescent CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) Polymeric Composite Microsphere by Amide Condensation Reaction

SU Gui-mei, WANG Gong-zheng, GONG Zi-wei, WANG Jiao-jiao, MO Run-yang

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: This work synthesizes a large class of multifunctional CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microspheres with superparamagnetic and fluorescent properties by using the polymer template method. The P(NIPAM-co-AA) microspores are obtained by inverse suspension emulsion polymerization. Magnetic nanoparticles were doped into the networks of the polymer template microspheres by a simple swelling method. TEOS and APTES were chosen to achieve amino-functionalization of the magnetic microsphere surface. Furthermore, mercaptoacetic acid modified-CdTe quantum dots reacted with amino functional microsphere, which finally resulted in the mono-dispersed magnetic fluorescent polymeric microspheres. Several techniques, e. g. scanning electron microscope, transmission electron microscopy, fluorescence microscopy and fluorescence spectrophotometer, etc. were used to examine structures and properties of the resulting composites. In summary, the resulting composite microspheres are as large as about 30 μm and exhibit excellent superparamagnetism and high efficient fluorescence quantum yield. The saturation magnetization reaches 5.4 emu/g. This approach to generating multifunctional composite microspheres by combining the magnetism and fluorescence onto micrometer copolymers could not only avoid difficulties in separation of nano-particles, but also lay bases

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 11274216, 11202020421)资助

第一作者: 宿贵梅(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为磁性纳、微米功能材料的制备与表征. Email: 819605150@qq.com

导师(通讯作者): 王公正(1965-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为纳、微米功能材料及团簇材料的制备、表征和应用; 软物质材料、功能材料的超声、光检测和分析. Email: gongzhw@snnu.edu.cn

收稿日期: 2016-11-03; 录用日期: 2017-01-16

<http://www.photon.ac.cn>

for many potential applications in various fields.

Key words: Amide condensation reaction; CdTe quantum dots; Fe_3O_4 particle; Fluorescence; Magnetism; Polymer

OCIS Codes: 310.1860; 310.3840; 160.5470; 160.3820; 160.2540; 160.4236; 350.4990

0 引言

近年来,纳米材料的合成与应用有了长足的发展,超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子已经在生物标记、药物靶向制导、细胞分离、酶的固定化、核磁共振造影剂以及污水处理等方面得到了深入研究^[1-4]. 量子点由于粒径小(直径约 1~100 nm),具有量子尺寸限域效应,可以发射荧光,且激发光谱宽、荧光发射峰位置可调、荧光寿命比有机染料长、化学稳定性比有机染料强等优点,在生物成像、生物监测、医学诊断、多功能材料等研究中有广阔的应用价值^[5-9]. 将磁性和荧光性结合为一体形成的多功能材料,既能满足外场磁性分离,又能进行荧光成像等可视化检测,成为近年科学研究的热点^[10-11]. Ou、Sun 等合成了以 Fe_3O_4 为核、 SiO_2 为壳,再将 CdTe 量子点包覆在外层的磁性荧光纳米颗粒^[12-14],但合成的材料粒径较小,不便于分离与处理. Han、Peng 等合成了以聚合物为模板的磁性荧光微球,通过原位法引入 Fe_3O_4 磁性粒子,再通过静电吸附作用将 CdTe 量子点修饰到外层^[15-17],但其通过原位法添加磁性,制备的材料磁响应性差,且静电吸附法无法让量子点稳定存在于粒子表面,导致 CdTe 量子点容易脱落. 因此,高性能的磁性荧光材料的需求向人们提出了严峻的挑战.

高分子微凝胶是一类具有三维网络结构,尺寸在微、纳米级的球形胶乳粒子. 微凝胶的大小、内部结构和所包含的功能基团的种类等都可以通过改变单体、交联剂类型和制备条件来控制. 因此,微凝胶作为球形微纳米材料的制备模板具有很高的应用价值,具有天然模板无法比拟的优点.

本文在前期工作基础上研制了一种新型的磁性荧光材料. 通过反相悬乳聚合法以及溶胀法制备出磁性微球,磁性微球氨基功能化后与水相法合成的巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点进行酰胺缩合反应,最后,将量子点成功地键合到磁性微球上. 最终得到了具有超顺磁性和高荧光效率的复合微球,并对磁性荧光高分子微球的结构和性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)购自 Acros 公司,使用前经苯-正己烷混合液重结晶纯化. 四乙氧基硅烷(TEOS),购自 Acros 公司,减压蒸馏后使用. 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、1-乙基-3-(3-二甲基胺丙基)碳化二亚胺盐酸盐((1-3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride, EDC, 97%)购自 Sigma 公司,未经纯化直接使用. 丙烯酸(AA)减压蒸馏后使用. N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BA)、过硫酸铵(APS)、四甲基乙二胺(TMED)、正庚烷、丙酮、氢氧化钠、浓氨水、乙醇等试剂均为分析纯,未经纯化直接使用. 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二氯化铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、碲粉(Te)、氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠(NaBH_4)、巯基乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)等试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,为分析纯,未经纯化直接使用. 实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化. 量取 60 mL 磷酸氢二钠(0.2 mol/L)溶液和 40 mL 磷酸二氢钠(0.2 mol/L)溶液混合,即得 pH=7 的磷酸缓冲溶液.

实验仪器为 PEI 公司 Philip Quanta 200 型环境扫描电子显微镜,透射电子显微镜 HT-7700,能谱仪,美国 PE 公司荧光分光光度计,徕卡公司 DMILLED 型倒置荧光显微成像系统, Lake Shore 7307 型振动样品磁强计,热重-红外-气质联用仪.

1.2 实验过程

1.2.1 反相悬浮聚合法制备 P(NIPAM-co-AA) 共聚微凝胶

称取 0.55 g Span-80 和 0.05 g Tween-80 溶于 70 mL 正庚烷中,加入三口烧瓶中,在 N_2 保护下以 450 r/min 的搅拌速度进行分散,温度控制在 29℃ 左右,充分乳化,称取 0.96 g NIPAM,用 5 mL 二次水溶解;另称取 0.09 g NaOH 固体,用 1 mL 二次水溶解,再加入 0.23 mL AA,然后向溶液中加入 0.06 g 交联剂 BA,完全溶解;二者混合均匀,再加入 0.5 mL 浓度为 0.95 mol/L 的 APS 配成水相,加入上述乳化的有机相中,15 min

后加入 1 mL 浓度为 0.43 mol/L 的促进剂 TMED,在 N₂ 气氛中进行聚合,反应大约 4 h,产物经水和丙酮多次交替洗涤,以除去未反应的单体和低聚物,洗涤后的产品自然晾干,得白色粉状物质^[17].

1.2.2 Fe₃O₄ 胶体溶液的制备

在常温下,将 150 mL 的二次蒸馏水加入到 500 mL 的三口烧瓶中,再加入 15 mL 的 0.8 mol/L FeCl₃ 溶液和 10 mL 的 0.8 mol/L FeCl₂ 溶液, N₂ 保护下,搅拌 30 min,再加入 55 mL 浓氨水,将搅拌速度从 200 r/min 调到 600 r/min. 反应 30 min 后升温到 70℃,剧烈搅拌 30 min 后自然冷却到室温. 在外磁场作用下,将黑色沉淀物分离,二次水洗至中性,最后保存在水溶液里待用. 实验测得该胶体溶液浓度为 1.11 wt%.

1.2.3 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的制备及氨基功能化

称取 0.1 g P(NIPAM-co-AA) 粉末,用 0.7 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe₃O₄ 溶胶溶胀,静置 3 h. 然后用丙酮脱水. 自然晾干后得到褐色 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 磁性粒子. 同样的方法分别取 0.4 mL、1 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe₃O₄ 溶胶进行实验.

称取 0.05 g 经 0.7 mL Fe₃O₄ 溶胶溶胀后 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 磁性微球,用适量浓氨水溶胀,放置 30 min 后,将其加入到充分乳化的 70 mL 正庚烷中,温度控制在 30℃, N₂ 保护的条件下搅拌 30 min 后,向其中缓慢加入 6 mL 正庚烷稀释的 0.7 mL TEOS 和 0.35 mL APTES 的混合液,反应 5 h,用丙酮和二次水交替洗涤 5 次,自然晾干,得到褐色 NH₂-Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 粉末. 同样的方法使 0.4 mL、1 mL 的 Fe₃O₄ 溶胶溶胀后的 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 磁性微球氨基功能化.

1.2.4 CdTe 量子点的制备

1) Te 前体的制备

将 0.02 g Te 粉和 0.16 g NaBH₄ 置入 50 mL 三口烧瓶中,并向其中加入 6 mL 乙醇和 2 mL 二次水,在 60℃、N₂ 保护下反应半个小时. 上层清液即为 NaHTe,移取上层清液备用.

2) CdTe 量子点的制备

在 100 mL 的三口烧瓶中分别加入 0.23 g CdCl₂, 0.2 mL 巯基乙酸和 35 mL 二次水,进行磁性搅拌,待溶液中的固体完全溶解后调整反应体系的 pH 值至 10.8,并通 N₂ 除氧 30 min. 然后将新制备的 NaHTe 溶液快速加入溶液中, N₂ 保护下,搅拌 20 min,然后把反应液加热,避光,回流 2 h,冷却后加入 35 mL 无水乙醇,10 000 r/min 下离心 5 min,弃去清液,将固体重新分散在 20 mL 去离子水中保存待用,即得到巯基乙酸修饰 CdTe 量子点.

1.2.5 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的制备

1) 量取 1 mL 巯基乙酸修饰的 CdTe 到小试管中,并加入 2 mg EDC 活化,避光反应 30 min.

2) 将 18 mL 磷酸缓存溶液加入到 50 mL 三口烧瓶中,向其中加入 0.05 g 用磷酸缓存液溶胀后的 NH₂-Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 粉末,搅拌均匀,再将活化的 CdTe 加入烧瓶. N₂ 保护条件下,室温避光反应 12 h.

3) 用丙酮和二次水多次洗涤后自然晾干.

用同样的方法分别量取 0.4 mL、0.7 mL、1.5 mL CdTe,进行实验.

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAM-co-AA) 共聚微凝胶的制备

微凝胶可为制备球形微纳材料提供很好的模板. 图 1 为通过反相悬乳液聚合法得到的 P(NIPAM-co-AA)

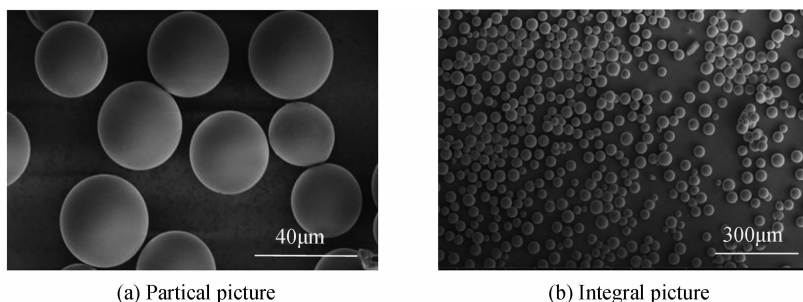


图 1 P(NIPAM-co-AA) 共聚微凝胶模板的 SEM 照片
Fig. 1 The SEM images of P(NIPAM-co-AA) microgel template

AA)共聚微凝胶的 SEM 照片. 图中可见,微凝胶结构完整,呈球形,表面光滑、单分散性较好,具有良好的稳定性,且溶胀收缩过程可逆. 微球粒径约为 $27\sim 30\ \mu\text{m}$.

2.2 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球的制备

2.2.1 扫描电子显微镜的表征

根据文献[18-19],采用溶胀法制备了经 0.4 mL、0.7 mL、1 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe₃O₄ 溶胶溶胀后的 Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)磁性微球. 微球表面粗糙,粒径分布均一,具有网络状孔隙,且具有良好的磁响应性. 图 2 为用 0.7 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe₃O₄ 溶胶溶胀后的 CdTe 含量不同的 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球的 SEM 照片的整体图和放大图,图 2(a)~(d)是 CdTe 含量分别为 0.4 mL、0.7 mL、1.0 mL、1.5 mL 的整体图,图 2(e)~(h)是对应含量的放大图. 从整体图来看,CdTe 含量不同的微球没有太大差异,微球经反复洗涤干燥处理后,如同模板一样,形状保持很好,仍呈球形,粒径分布均一,平均粒径为 $30\ \mu\text{m}$,且单分散性较好,与模板不同的是,复合微球表面变得粗糙,形成了均匀的包覆层. 表面的粗糙便于进一步包覆其他物质而且增大了 CdTe 量子点的覆盖面积. 从放大图可见,微球表面均匀覆盖了粒径很小的颗粒,且分布紧密,凹凸不平,错落有致,形成一定图案,这可能是键合上去的 CdTe 微粒. CdTe 含量较小时,微球圆润干净,CdTe 含量较大时,微球表面毛糙,呈块状或者絮状. 图中可见 CdTe 含量为 0.7 mL 的微球表面规整,结构美观,荧光物质均匀分布,是理想配比的微球. 在洗涤过程中发现溶胀收缩性减弱,且在水中的分散性良好. 因此,能够很好地分散于极性溶剂,为进一步在微球表面修饰蛋白质、抗菌素等提供了最佳的微环境,在许多领域有很大的应用潜力. 与其他方法相比^[12-17],缩合法使 CdTe 量子点均匀且稳定的分布于微球表面,很好地避免了荧光物质的脱落,并且聚合物比表面积大能够携带更多量的 CdTe 量子点,最终制备的复合微球粒径较大,解决了难分离的问题.

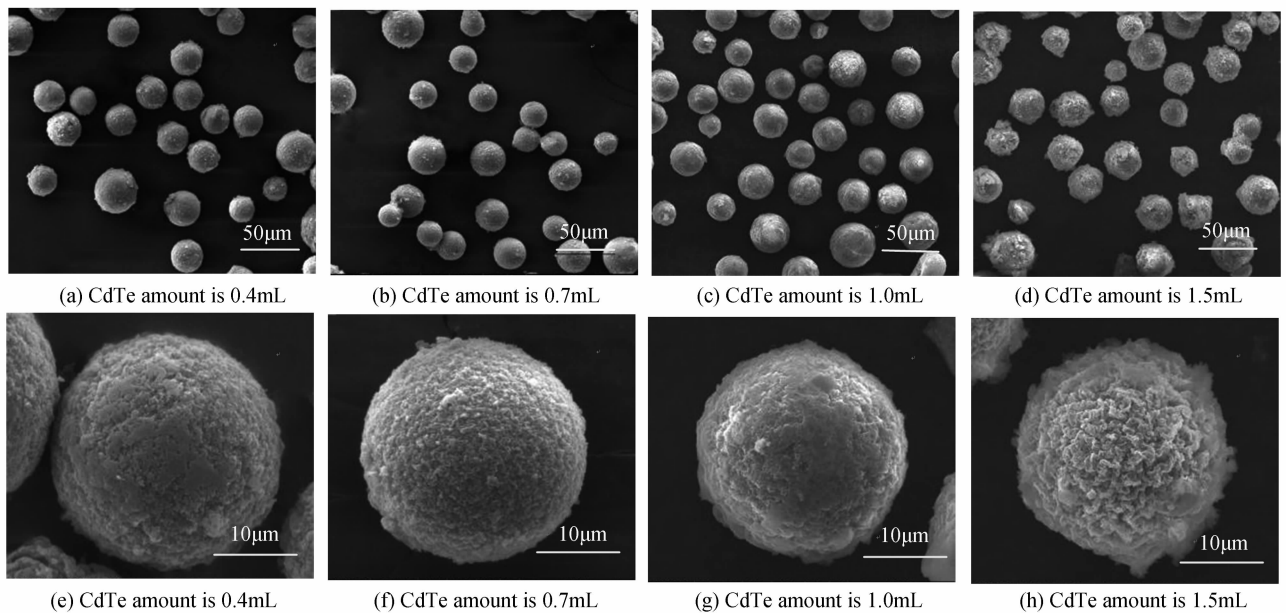
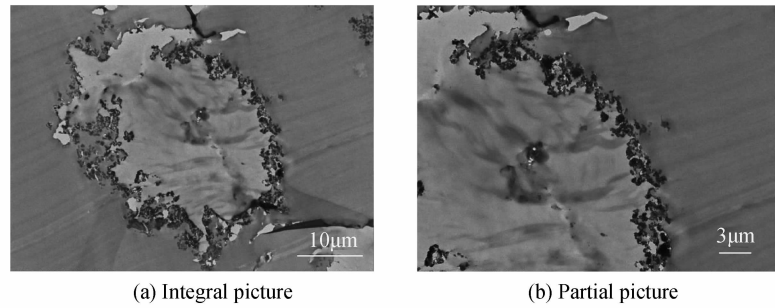


图 2 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球 SEM 照片

Fig. 2 The SEM images of CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microsphere

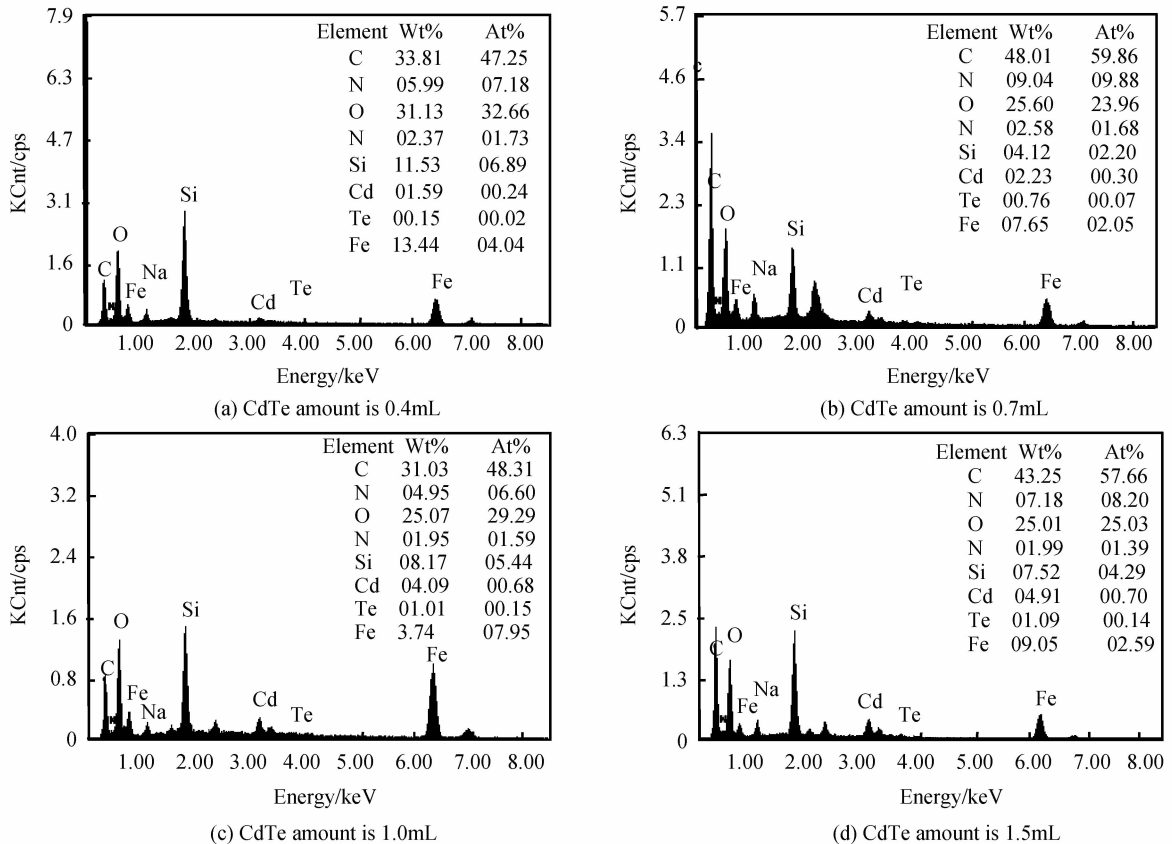
2.2.2 透射电子显微镜的表征

图 3 为 CdTe 含量为 1.5 mL 的 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球的透射电子显微镜照片,图 (a)是整体图,图 (b)是局部放大图. 从整体图 3(a)可以看出,微球直径约为 $30\ \mu\text{m}$,表面形成了均匀的包覆层,与扫描电镜测试结果一致,且具有清晰的核壳结构,从放大图 3(b)可见,微球表面均匀分布着纳米结构的微粒,进一步证明 Fe₃O₄ 颗粒和 CdTe 粒子成功的包覆到微球的表面.

图3 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球 TEM 照片Fig. 3 The TEM images of CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microsphere

2.3 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的能谱分析

图4是用0.7 mL浓度为1.11 wt%的Fe₃O₄溶胶溶胀后的CdTe含量不同的复合微球CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)的能谱图,从图中可以观察到,复合微球含有的化学元素是统一的,分别为C, N, O, Si, Cd, Te, Fe, 其中C, O, N元素来源于高分子聚合物P(NIPAM-co-AA), Si元素来源于TEOS、APTES, Fe元素来源于Fe₃O₄, Cd元素和Te元素均来源于CdTe. 图4(a)~(d)中CdTe含量分别为0.4 mL、0.7 mL、1.0 mL、1.5 mL. 图4表明,随着CdTe添加量的增加,微球表面Cd元素、Te元素百分比逐渐增大,即微球表面荧光物质的量增加. 说明可以通过改变CdTe的添加量来调控微球表面所含荧光物质的量.

图4 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)复合微球能谱图Fig. 4 The EDS of CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microsphere

2.4 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的热稳定性分析

图5是用0.7 mL浓度为1.11 wt%的Fe₃O₄溶胶溶胀后的CdTe含量为0.7 mL的磁性荧光高分子复合微球CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA)的DSC-TGA图. 从图中可以看出,复合材料在20°C到100°C,分解质量分数为17%,这是一个脱水过程;在270°C-530°C之间,重量减少了73%,归属于有机物P(NIPAM-co-AA)的分解. P(NIPAM-co-AA)的分解分为两个阶段,第一阶段发生在270°C到360°C之间,主要是

P(NIPAM-co-AA)高分子侧链和交联部分的断裂所引起的质量损失,第二阶段为 360℃到 530℃之间,这一阶段的失重归属于较高的温度使高分子主链发生断裂,生成小分子气体.这与文献报道的过程相似^[20].在 530℃以后,重量不再减少,表明样品中有机物都已经除尽,最终体系残留的 10%的质量为无机物的质量,包括 Fe_3O_4 、CdTe、 SiO_2 .因此,也进一步证明了,复合材料成功地修饰了磁性和荧光材料.

2.5 CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA)复合微球的荧光特性分析

2.5.1 倒置荧光显微成像系统的表征

图 6 为用 0.7 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe_3O_4

溶胶溶胀后的 CdTe 含量不同的 CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA)复合微球的荧光显微镜照片.从图中可以看出,荧光微球单分散性良好,微球经过多次洗涤之后仍呈现出均匀且明亮的荧光,表明 CdTe 量子点稳定的存在于微球表面.图 6(a)~(d)是 CdTe 含量分别为 0.4 mL、0.7 mL、1.0 mL、1.5 mL 的复合微球,在绿光的照射下,能看到鲜亮的荧光效果,随着 CdTe 含量的增加,荧光强度显著增强.图 6(e)~(g)是 CdTe 含量为 0.7 mL 的复合微球在绿光、蓝光、紫光激发的条件下,发射出波长稍大于相应激发波的光波,表现出不同的荧光效果.表明该材料在不同波长光的激发下,都能发出非常漂亮的强荧光.实验过程中微球在室温下放置半年,荧光仍然很强,均匀且稳定.因此,相比其他方法制备的材料^[12-17],缩合法制备的该磁性荧光复合微球避免了荧光物质容易脱落和光漂白的现象,表明微球荧光性能非常稳定,有利于进一步研究与应用.

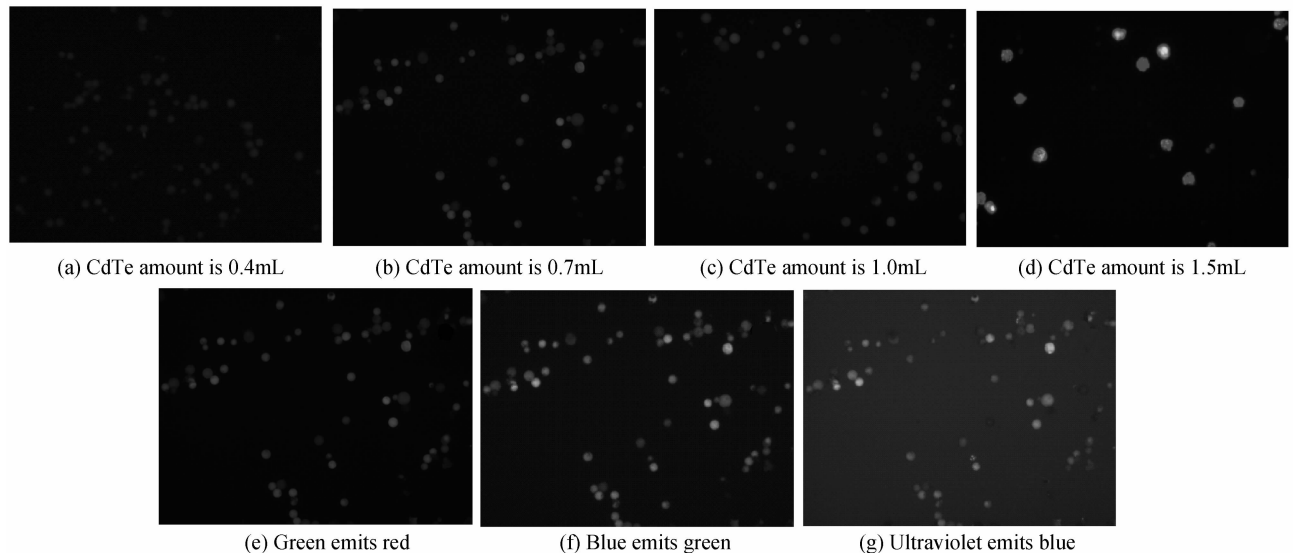


图 6 CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA)复合微球荧光显微镜照片

Fig. 6 The fluorescence microscope photos of CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA) composite microspheres

2.5.2 荧光分光光度计的表征

图 7 为用 0.7 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe_3O_4 溶胶溶胀后的 CdTe 含量为 0.4 mL、0.7 mL、1.0 mL、1.5 mL 的复合微球的荧光光谱图.当激发波长为 378 nm 时,含不同量 CdTe 的复合微球均出现两个发射峰,分别位于 480 nm 和 560 nm,480 nm 属于蓝色光波,560 nm 属于绿色光波长,与文献报道的 CdTe 体材料基本吻合^[21-23],说明复合微球所包含的无机物确实是 CdTe.并且,随着 CdTe 含量的增加,微球的荧光强度增强.虽然复合微球荧光强度相比纯的 CdTe 有所降低,但微球的荧光强度足以服务荧光成像等可视化检测.

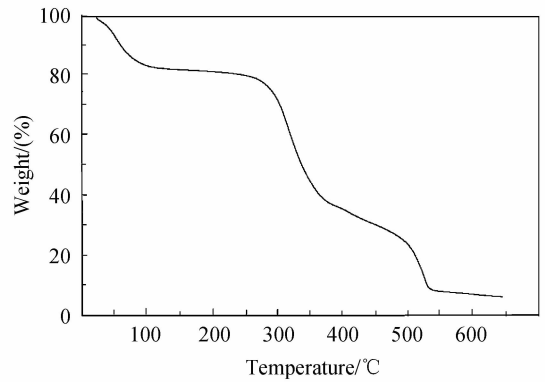


图 5 CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA)复合微球的 DSC-TGA 图

Fig. 5 The DSC-TGA curve of CdTe@ Fe_3O_4 /P(NIPAM-co-AA) composite

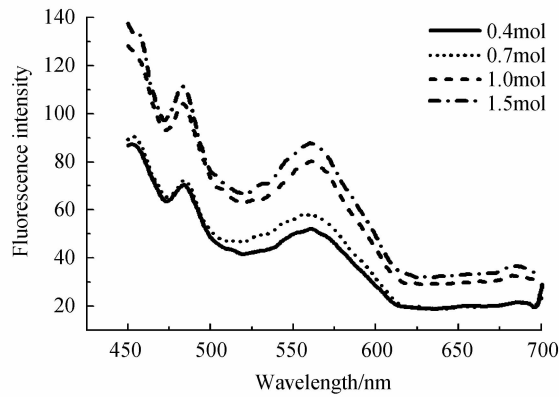


图 7 CdTe 含量不同的 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球荧光发射谱图

Fig. 7 The fluorescence emission figure of CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microsphere that contains different quantity of CdTe

2.6 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的磁特性表征

图 8 为含磁量不同的 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球在常温下的磁滞回线。图中曲线均为 S 形,随着外加磁场增大,磁化强度迅速增大,直到饱和,当外加磁场减弱时,粒子磁性随之减弱,磁滞回线很好的重合,没有剩磁。可见多功能微球具有超顺磁性,无磁滞现象。如图所示,用 0.4 mL、0.7 mL、1 mL 浓度为 1.11 wt% 的 Fe₃O₄ 溶胶溶胀模板微球后,均键合 1 mL 的 CdTe,最终得到的磁性荧光复合微球的饱和磁化强度分别为 3.6 emu/g、4.7 emu/g、5.4 emu/g。可见,随着含磁量的增加,该微球的饱和磁化强度逐渐增大。虽然低于纯的 Fe₃O₄ 粒子的饱和磁化强度^[13],但也足够用来进行有效的磁性分离,表明该磁性材料具有很好的磁响应性。

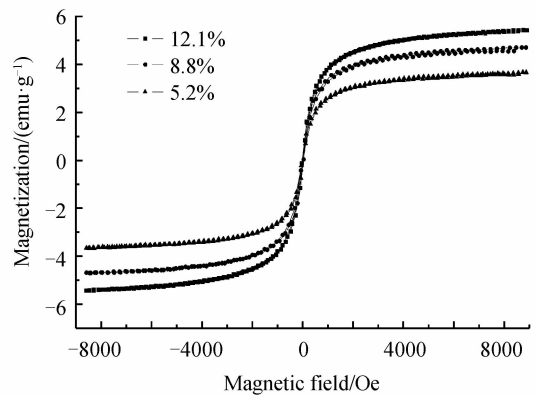


图 8 含磁量不同 CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) 复合微球的磁滞回线

Fig. 8 The hysteresis loop of CdTe@Fe₃O₄/P(NIPAM-co-AA) composite microsphere that contains different quantity of CdTe

3 结论

本文采用酰胺缩合法成功地制备出了磁性荧光高分子复合微球。微球结构规整,荧光物质分布均匀、稳定,且随着 CdTe 含量的增加,荧光效果显著增强。同时,复合微球具有超顺磁性,具有很好的磁响应性。Fe₃O₄ 颗粒和 CdTe 粒子均匀分布在微球表面,形成了清晰的核壳结构。最终合成的磁性荧光高分子复合微球表面带有氨基、羧基等官能团,便于进一步在其表面结合蛋白质、抗菌素等物质,不仅拓宽了生物标记、药物传输、荧光成像等领域潜在的应用,而且在酶的固定化以及抗菌素的添加方面有更广泛的应用前景,能够更好地用于生物医药等方面。

参考文献

- [1] GUO Jia, YANG Wu-li, WANG Chang-chun, *et al.* Poly(N-isopropylacrylamide)-coated luminescent/magnetic silica microspheres: preparation, characterization, and biomedical applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(23): 5554-5562.
- [2] XU Huan, CHENG Ling, WANG Chao, *et al.* Polymer encapsulated upconversion nanoparticle iron oxide nanocomposites for multimodal imaging and magnetic targeted drug delivery[J]. *Biomaterials*, 2011, **32**(35): 9364-9373.
- [3] YING Hu, LING Jie-meng, LÜ Ye-niu, *et al.* Highly cross-linked and biocompatible polyphosphazene-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic resonance imaging[J]. *Langmuir*, 2013, **29**(29): 9156-9163.
- [4] WANG Yang, WANG Guang-chuan, *et al.* Yolk-shell nanostructured Fe₃O₄@NiSiO₃ for selective affinity and magnetic separation of his-tagged proteins[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(21): 19092-19099.

- [5] GHASEM R B, ZARI H, HABIB R, GERALD G. Optical properties of water-soluble cdte quantum dots passivated by a biopolymer based on poly((2-dimethylaminoethyl) methacrylate) grafted onto κ -carrageenan [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(7): 3517-3525.
- [6] YAN H, ZHANG J C, YU B W, *et al.* Preparation and formation mechanism of nanocomposites with fluorescent and magnetic properties [J]. *Acta Materialia*, 2010, **58**(2): 726-733.
- [7] LIN Li-sen, CONG Zhong-xiao, CAO Jian-bo, *et al.* Multifunctional Fe₃O₄@Polydopamine core-shell nanocomposites for intracellular mRNA detection and imaging guided photothermal therapy[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(4): 3876-3883.
- [8] CHEN Mei-ling, HE Ye-ju, CHEN Xu-wei, *et al.* Quantum dots conjugated with Fe₃O₄-filled carbon nanotubes for cancer-targeted imaging and magnetically guided drug delivery[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(47): 16469-16476.
- [9] FOY S P, MANTHE R L, FOY S T, *et al.* Optical imaging and magnetic field targeting of magnetic nanoparticles in tumors[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(9): 5217-5224.
- [10] KIM Y, CHOI Y S, LEE H J, *et al.* Self-assembly of fluorescent and magnetic Fe₃O₄@ coordination polymer nanochains[J]. *Chemical Communications*, 2014, **50**(57): 7617-7620.
- [11] DONG Li-ji, CHEN Shun, ZHANG Jun-jun, *et al.* Preparation and properties of magnetic fluorescent nanomaterials [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, **71**(03): 417-420.
董丽杰, 陈顺, 张俊俊, 等. 磁性荧光纳米材料的制备与性能[J]. 化学学报, 2013, **71**(03): 417-420.
- [12] ZHANG Li-sun, WANG Gong-zheng, MO Run-yang, *et al.* Preparation and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@CdTe fluorescent magnetic microspheres [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0916002.
张礼松, 王公正, 莫润阳, 等. Fe₃O₄@SiO₂@CdTe 磁性荧光复合微球的制备与表征[J]. 光子学报, 2014, **43**(9): 0916002.
- [13] OU Jun, WANG Fang. Fabrication and cyto-compatibility of Fe₃O₄/SiO₂/graphene-CdTeQDs/CS nanocomposites for drug delivery[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, **117**: 466-472.
- [14] SUN Pan, ZHANG Hong-yan, LIU Chang, *et al.* Preparation and characterization of Fe₃O₄/CdTe magnetic/fluorescent nanocomposites and their applications in immuno-labeling and fluorescent imaging of cancer cells [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(2): 1278-1284.
- [15] PENG Juan-feng, LI Na. Multifunctional manganese carbonate microspheres with superparamagnetic and fluorescent properties: synthesis and biological application[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17**(39): 10916-10923.
- [16] XIAO Ling-han, WANG Tao, DONG Alideertu, *et al.* Fabrication of magnetic-antimicrobial-fluorescent multifunctional hybrid microspheres and their properties[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, **14**(4): 7391-7404.
- [17] HAN Shuang, LI Xin, WANG Yuan, *et al.* A core-shell Fe₃O₄ nanoparticle-CdTe quantum dot-molecularly imprinted polymer composite for recognition and separation of 4-nonylphenol[J]. *Analytical Methods*, 2014, **6**: 2855-2861.
- [18] WANG Gong-zheng, ZHANG Ying, FANG Yu, *et al.* Flower-like SiO₂-coated polymer/Fe₃O₄ composite microspheres of superparamagnetic properties; Preparation via a polymeric microgel template method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(7): 2067-2072.
- [19] WANG Gong-zheng, XIA Hui-yun, ZHANG Ying, *et al.* Magnetic composite microspheres with patterned surface structures; preparation in situ and characterization[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(18): 2051-2056.
王公正, 夏慧芸, 张颖, 等. 表面图案化磁性复合微球的原位制备与表征[J]. 化学学报, 2007, **65**(18): 2051-2056.
- [20] 陈斌华. 温敏性荧光 PNIPAM@Fe₃O₄/SnS 复合载药体系的制备及药物缓释研究[D]. 北京: 南京理工大学, 2013.
- [21] WANG Shen-diang, ZHANG He-peng, CHEN Xin, *et al.* Synthesis of CdTe/P(St-nBA-AA) pierced fluorescent microspheres[J]. *Rsc advances*, 2015, **5**(42): 33554-33561.
- [22] XU Hong-yuan, ZHANG Jian-hua, LI Fu-shan. Synthesis and optical properties of CdTe:Eu quantum dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(3): 305-309.
许鸿源, 张剑华, 李福山. CdTe:Eu 量子点的合成及其光学性能研究[J]. 发光学报, 2016, **37**(3): 305-309.
- [23] YANG H. Synthesis and characterization of water-soluble CdTe quantum dots[J]. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 2015, **117**(3): 145-214.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(Nos. 11274216, 1120202421)