

Fe₃O₄/CdTe/聚氨酯纳米复合物的制备及其性能研究*

李 雪 倪旭峰** 梁振华 沈之荃**

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 由共沉淀法和 Stober 法制备了伯胺基功能化 SiO₂ 稳定的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂; Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ 与二异氰酸酯及咪唑阳离子二醇、聚乙二醇的反应使其表面形成阳离子型聚氨酯稳定层; 通过阳离子型聚氨酯与 CdTe 量子点表面修饰的巯基乙酸间的电荷相互作用, 制备得到了 Fe₃O₄/CdTe/聚氨酯纳米复合物. 用 X 射线衍射 (XRD)、红外吸收光谱 (FTIR)、热重分析 (TGA)、透射电子显微镜 (TEM)、磁强计 (VSM)、紫外吸收光谱 (UV)、荧光发射光谱 (PL) 表征了该纳米复合物的结构与性能. 结果表明, CdTe 量子点均匀地分散在 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米粒子周围, 所得纳米复合物在溶剂中分散均匀, 不团聚, 且具有超顺磁性, 并保持了 CdTe 量子点的荧光性能.

关键词 纳米复合物 Fe₃O₄, 聚氨酯, 量子点, 磁性, 荧光

近些年来, 超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子因其在靶向药物、控制释放、生物传感、固定化酶生物、DNA 和细胞分离、组织修复、免疫测定、热疗、磁共振造影剂、高密度信息储存等方面良好的应用前景受到了越来越广泛的关注^[1-3]. 由于具有较高的比表面积, Fe₃O₄ 纳米粒子极易发生团聚, 通过 SiO₂ 表面修饰降低纳米粒子的表面能可以获得可溶和可分散的磁性纳米粒子^[4,5]. SiO₂ 能屏蔽磁性粒子之间的偶极相互作用, 提高抗氧化能力, 阻止粒子团聚, 同时可以调节磁性纳米粒子的生物相容性以及与其他材料的反应特性^[6,7]. 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, 且具有激发光谱宽、荧光发射光谱窄而对称、荧光发射峰位置可调、荧光寿命比有机染料长等优点, 被广泛应用于微电子、光电材料和生物医学等领域^[8,9]. 通过自组装以及逐渐生长方法制备得到的杂化、核壳或哑铃结构 Fe₃O₄ 和 CdTe 量子点纳米复合物在荧光检测及分离等方面有着较好的应用前景^[10-12].

聚合物材料具有光学透明性、物理化学稳定性、机械性能可调和易加工成型性等优点, 越来越多地被用于制备聚合物/无机纳米粒子的复合物^[13-16]. 聚氨酯作为一种高分子材料具有耐低温性、耐溶剂性、耐生物老化性、不易降解等特点, 而

被广泛应用研究^[17,18]. 表面功能化的 Fe₃O₄ 纳米粒子或 CdTe 量子点可以与二异氰酸酯直接反应形成与聚氨酯的纳米复合物^[19,20], 但三者的纳米复合物尚鲜见报道. 本文报道了一种新型的 Fe₃O₄/CdTe/聚氨酯纳米复合物的制备方法及其荧光与磁性能. 通过 Stober 方法^[21,22], 用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅氧烷 (γ -APS) 制备表面伯胺基功能化 SiO₂ 稳定的 Fe₃O₄ 纳米粒子 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, 再与二异氰酸酯和咪唑离子二醇等反应在其表面制备带有阳离子的聚氨酯稳定层. 通过阳离子型聚氨酯的咪唑离子与 CdTe 量子点表面巯基乙酸的静电相互作用, 制备得到 Fe₃O₄/CdTe/聚氨酯纳米复合物 (示意图 1).

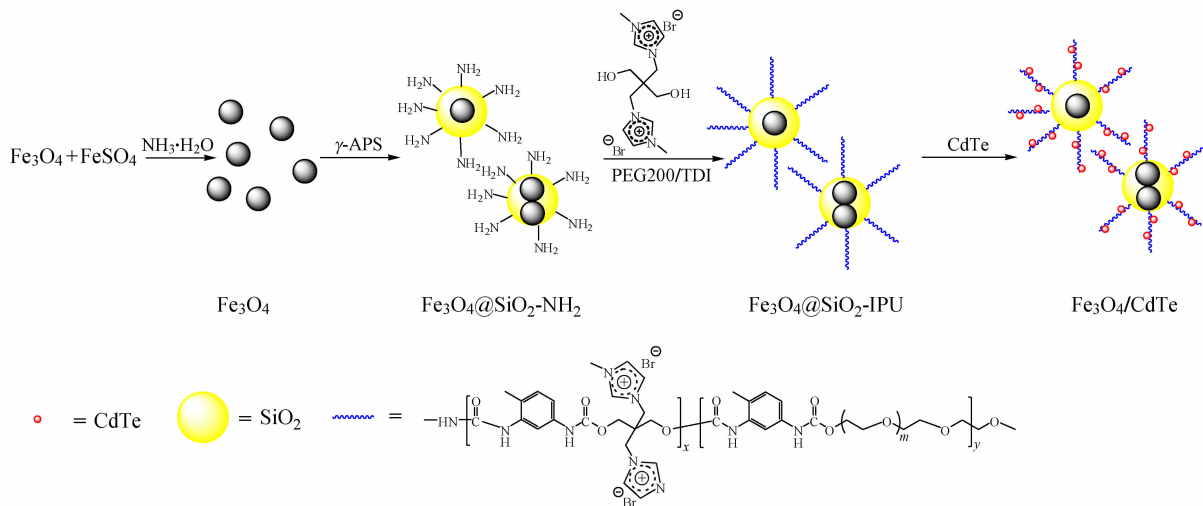
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), *N*-甲基咪唑, 二溴新戊二醇, 聚乙二醇 200 (PEG200), 聚乙二醇 4000 (PEG4000), 二月桂酸二丁基锡, 碲粉 (Te), 氯化铬 (CdCl₂), 硼氢化钠 (NaBH₄), 六水三氯化铁 (FeCl₃·6H₂O), 无水硫酸亚铁 (FeSO₄), γ -氨丙基三乙氧基硅氧烷 (γ -APS), 氨水, 柠檬酸 (CA), 四氢呋喃 (THF), 无水乙醇均为 AR 试剂.

XRD 测定用日本 Rigaku 公司 UltimaIV 型衍

* 2011-10-08 收稿, 2011-11-08 修稿; 中央高校基本科研业务费专项资金 (项目号 2011QNA4025) 和浙江省新材料及加工工程省重中之重学科开放课题 (项目号 20110926) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xufengni@zju.edu.cn; zhiquan_shen@163.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11307

Scheme 1 Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /polyurethane nanocomposites

射仪,收集样品在 $10^\circ \sim 75^\circ$ 之间的衍射数据; FTIR 测试采用德国 Bruker 公司 Vectro 22 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片,扫描波长为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;热重分析(TG)为美国 PE 公司 TGA7 量热仪,在氮气氛围下,以 10 K/min 的升温速率,在 $50 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度范围内测试;磁滞回线由美国 Quantum Design 公司 PPMS-9T 型物性测量系统的振动样品磁强计(VSM)测得,称取一定量的样品,用擦镜纸包裹、蜡封后测量;用日本电子公司生产的 JEM-1230 透射电镜(TEM)观察纳米粒子的颗粒形貌;紫外吸收光谱用美国 Varian 公司 Cary 100 Bio 紫外-可见分光光度计(UV)测定;荧光发射光谱用美国 PE 公司 LS55 荧光光谱仪(PL)测定。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /聚氨酯($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$)纳米复合物的制备

1.2.1 柠檬酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ 的制备

Fe_3O_4 纳米粒子的制备采用化学共沉淀法。在 250 mL 三口烧瓶中,将 $1.5 \text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 0.9 mmol FeSO_4 和 10.0 g PEG4000 溶于预先经氮气鼓泡除氧处理 30 min 的 100 mL 去离子水中,氮气保护下机械搅拌 30 min 后缓慢滴加氨水至 $\text{pH} = 9.5$,得黑色悬浊液。 40°C 恒温水浴中机械搅拌反应 30 min ,产物经磁性分离,所得固体为 PEG4000 稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG4000}$ 。用去离子水将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG4000}$ 洗至中性并分散于 100 mL 去离子水中,加入 10.0 g 柠檬酸,机械搅拌下室温超声反应 4.0 h 。反应结束

后,高速(9000 r/min)离心分离,除去大的团聚粒子。溶液再经磁性分离,固体用去离子水洗 3 次,丙酮洗 2 次,室温下干燥,得到柠檬酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ 。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性纳米粒子的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性纳米粒子的制备采用 Stober 法^[21,22]。在 500 mL 三口烧瓶中,将 50.0 mg 柠檬酸稳定的 Fe_3O_4 纳米粒子分散于 50 mL 去离子水和 125 mL 乙醇的混合溶剂中,机械搅拌下室温超声 30 min 。将 $0.5 \text{ mL } \gamma\text{-APS}$ 溶于 30 mL 无水乙醇,逐滴加入到剧烈机械搅拌下的纳米粒子溶液中, 35°C 恒温反应 12 h 。反应结束后,磁性分离,所得固体用去离子水洗 3 次,丙酮洗 2 次,室温下干燥,得到 SiO_2 稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 。

1.2.3 聚氨酯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米复合物($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-IPU}$)的制备

将 $10.0 \text{ mmol } N\text{-甲基咪唑}$ 和 5.0 mmol 二溴新戊二醇加入到 50 mL 干燥 THF 溶液中,回流反应 24 h ,除去溶剂得到咪唑盐阳离子二醇。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 5.37 (2H , s, OH), 3.52 (4H , s, CH_2OH), 3.69 (6H , s, CH_3), 3.71 (4H , s, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 6.89 and 7.03 (2H and 2H , s, $-\text{N}-\text{CHCH}-\text{N}-$), 7.50 (2H , s, $-\text{N}-\text{CH}-\text{N}-$)。

在 N_2 保护下,经真空抽烤的三口瓶中,将 $30 \text{ mg } \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性纳米粒子超声分散于 20 mL 干燥 THF 中,机械搅拌下加入 2 mL TDI 和少量催化剂二月桂酸二丁基锡。 40°C 恒温水浴,机

机械搅拌反应 4 h. 反应结束后, N_2 保护下磁性分离, 固体经干燥 THF 洗 3 次除去未反应 TDI, 得到 $Fe_3O_4@SiO_2-NCO$ 磁性纳米粒子. 产物经 20 mL 干燥 THF 溶解后再依次加入 11.0 mmol 上述咪唑离子二醇和 9.0 mmol PEG200, TDI (2.9 mL) 和催化量的二月桂酸二丁基锡. $40^\circ C$ 恒温水浴, 机械搅拌反应 24 h. 反应结束后经磁性分离, 用 THF 洗 3 次除去未反应单体和催化剂, 固体真空干燥至恒重得到 IPU 稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子.

1. 2. 4 $Fe_3O_4/CdTe$ /聚氨酯纳米复合物 ($Fe_3O_4/CdTe/IPU$) 的制备

参照文献[23, 24]方法制备得到巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点水溶液. 在机械搅拌下, 将 20 mL CdTe 水溶液加入到含有 20 mg $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 的 THF 溶液 (20 mL) 中. 反应 30 min, 磁性分离, 水洗 3 次, 制得 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物.

2 结果与讨论

2. 1 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 的结构表征

2. 1. 1 X 射线衍射

实验过程中得到的 Fe_3O_4 、 $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 、CdTe 纳米粒子和 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物的 XRD 衍射结果如图 1 所示. 图 1(a) 中出现了 6 个特征峰 ($2\theta = 30.2^\circ$ 、 35.7° 、 43.4° 、 53.4° 、 57.3° 和 62.7°), 分别对应立方相 Fe_3O_4 的 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面, 表明 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的成功合成; Fe_3O_4 纳米粒子的附近出现了与非晶 SiO_2 相对应的宽弥散峰, 表明 SiO_2 已包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子表面 (图 1(b)); 图 1(c) 是典型的通过水热合成法制备的立方相的 CdTe 的衍射图; 图 1(d) 包含了 Fe_3O_4 、 SiO_2 和 CdTe 的特征衍射峰, 初步表明了 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物的生成.

2. 1. 2 FTIR 光谱

$Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物及其制备过程中各中间产物的红外光谱图如图 2 所示. 在图 2(a) 中, 584 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Fe_3O_4 的特征吸收, 1090 cm^{-1} 、 2972 cm^{-1} 和 3444 cm^{-1} 吸收峰分部对应于 Fe_3O_4 表面 C—O、C—H 和羟基的伸缩振动. 图 2(b) 较图 2(a) 在 1631 和 1084 cm^{-1} 处出现了强的羧酸盐特征吸收峰. 图 2(c) 则在 1101 cm^{-1} 处出现明显的 Si—O 伸缩振动特征吸收峰. 图 2(d) 和 2(e) 分别是阳离子型聚氨酯和 $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 的红外吸收曲线. 1712 、 1720 cm^{-1} 的

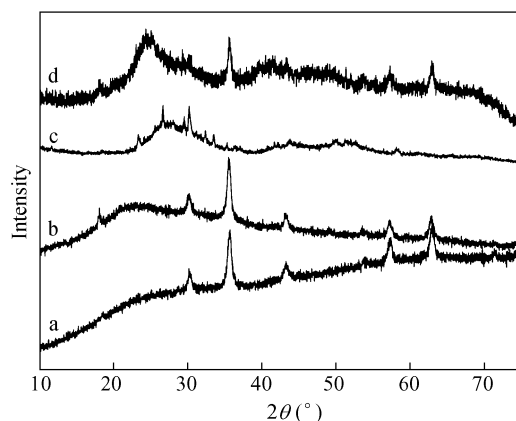


Fig. 1 XRD patterns of Fe_3O_4 nanoparticles (a), $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles (b), CdTe QDs (c), and $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ nanocomposites (d)

吸收峰是聚氨酯中羧酸酯的特征吸收. 图 2(f) 是 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物的红外吸收光谱, 其主要吸收峰与 $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 相同, 这主要是由于 CdTe 纳米粒子中没有足够强的红外吸收官能团.

2. 1. 3 热失重分析

阳离子型聚氨酯和 $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 纳米复合物在 N_2 气氛下热失重曲线如图 3 所示. $500^\circ C$ 时, 阳离子型聚氨酯和 $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 纳米复合物均有明显的失重, 失重率分别为 93.3% 和 37.9%; 温度高于 $600^\circ C$, 裂解均较缓慢, 但阳离子型聚氨酯分解相对完全, $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 纳米复合物热失重为 47.9%. 由此可以推断, $Fe_3O_4@SiO_2-IPU$ 纳米复合物中 $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 复合纳米粒子的表面接枝了约 40% 质量百分比的阳离子型聚氨酯.

2. 1. 4 纳米复合物的形貌

$Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物制备过程中所得的各纳米粒子形貌变化如图 4 中 TEM 照片所示. PEG4000 稳定的 Fe_3O_4 纳米粒子呈规则球状, 分散均匀, 平均直径为 6 nm (图 4(a)). 柠檬酸稳定的 Fe_3O_4 的粒径尺寸稍有增加到 9 nm (图 4(b)). 表面包覆有一层 SiO_2 层的 Fe_3O_4 颗粒, 呈现核壳结构, 且粒径增大到 20 nm (图 4(c)). 阳离子型聚氨酯的作用下, $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ 复合纳米粒子分散的更加均匀 (图 4(d)). 图 4(e) 中可以看到, 在 $Fe_3O_4/CdTe/IPU$ 纳米复合物中 Fe_3O_4 粒子周围, 有比 Fe_3O_4 粒子尺寸更小的 CdTe 量子点, 且分散均匀.

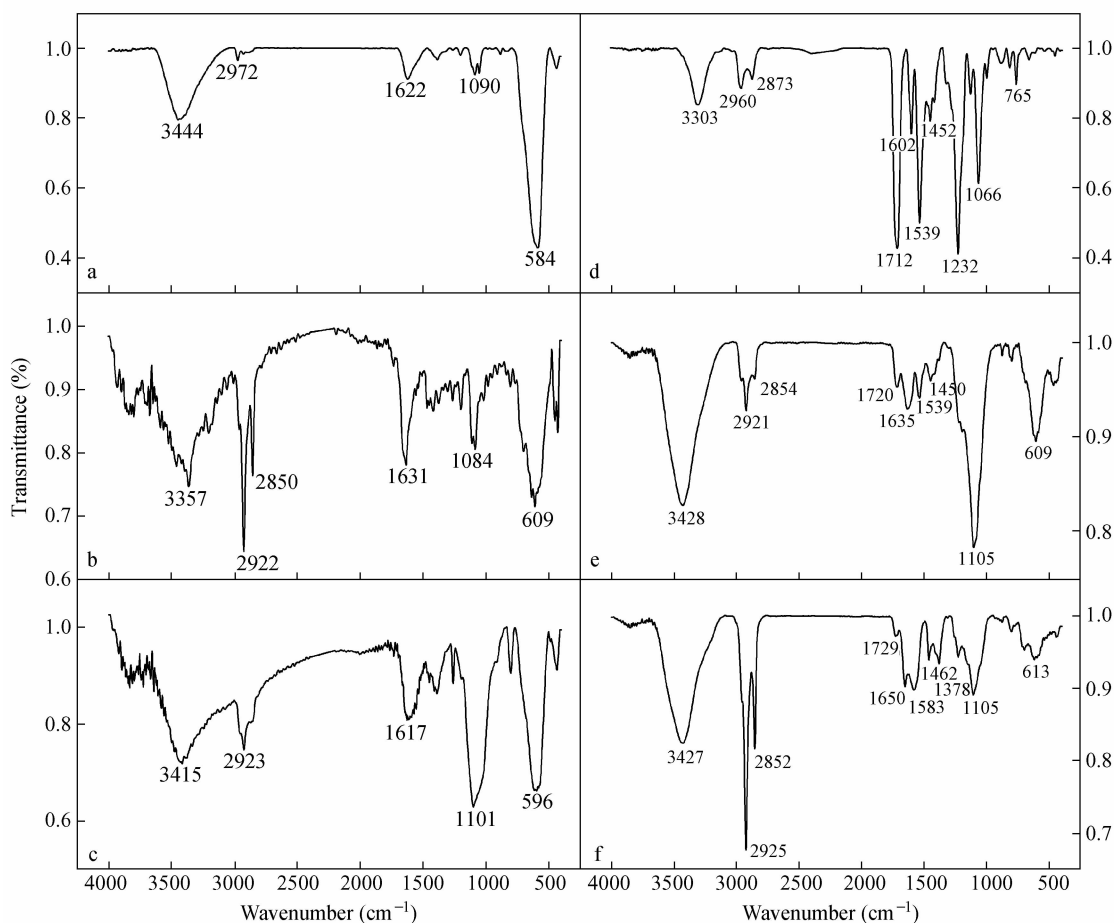


Fig. 2 FTIR spectra of Fe_3O_4 -PEG4000 nanoparticles (a), Fe_3O_4 -CA nanoparticles (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ - NH_2 nanoparticles (c), IPU (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -IPU nanocomposites (e) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /IPU nanocomposites (f)

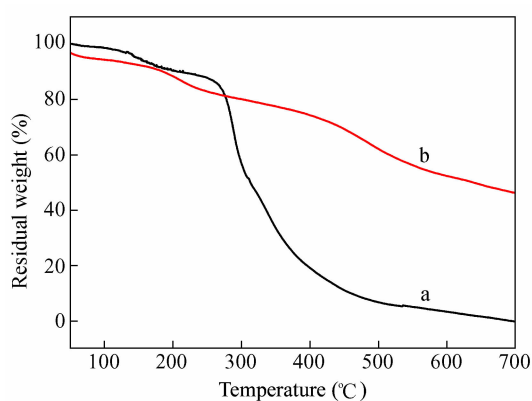


Fig. 3 TGA curves of IPU (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -IPU nanocomposites (b)

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /IPU 纳米复合物的性能

2.2.1 磁性能

Fe_3O_4 -CA 纳米粒子, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /IPU 纳米复合物的磁滞回线如图 5 所示. 三者矫顽力均为零, 表明了以上 3 种

Fe_3O_4 纳米粒子都具有超顺磁性. 由于 SiO_2 和 CdTe 的抗磁性, 使得 3 种 Fe_3O_4 纳米粒子的比饱和磁化强度依次降低, 分别为 41.9, 11.1, 3.9 emu g^{-1} .

2.2.2 紫外与荧光光谱

CdTe 量子点和与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -IPU 作用后得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /IPU 纳米复合物的紫外吸收和荧光发射谱图如图 6 所示. 对比 CdTe 纳米粒子复合前后可以看出, 荧光发射曲线 c 和 d 峰型、半峰宽基本保持一致, 表明复合后, CdTe 量子点没有发生团聚、荧光性能基本没有受到影响. 然而, 复合前后紫外吸收峰从 588 nm 蓝移至 553 nm, 荧光发射峰从 643 nm 蓝移至 630 nm, 这是由于 CdTe 量子点与聚氨酯发生了静电相互作用, 表面物理化学环境发生变化, 使得量子点表面电子密度发生重新分布, 限域能增加, 因而紫外吸收与荧光发射光谱峰位置都发生蓝移^[25-29].

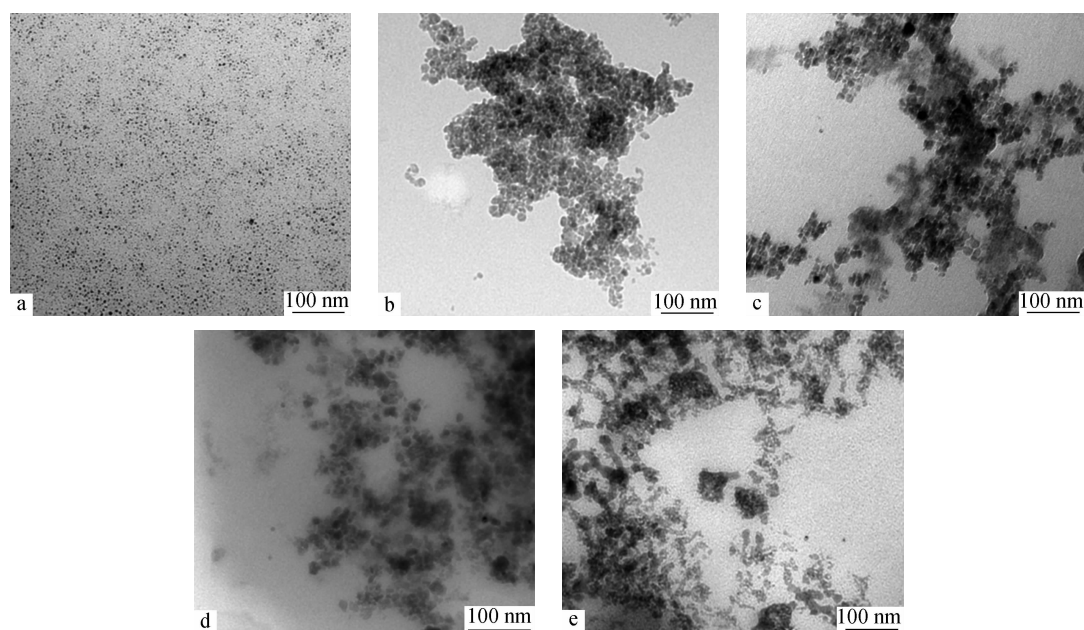


Fig. 4 TEM images of Fe_3O_4 -PEG4000 nanoparticles (a), Fe_3O_4 -CA nanoparticles (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -IPU nanocomposites (d) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites (e)

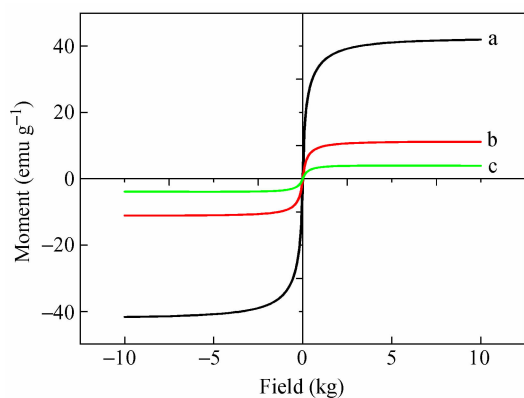


Fig. 5 Hysteresis loops for the Fe_3O_4 -CA nanoparticles (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites (c)

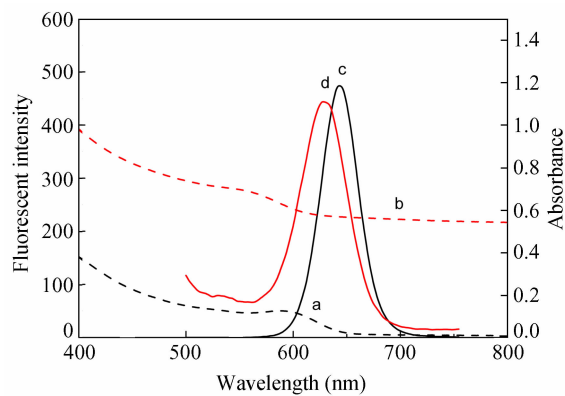


Fig. 6 UV-Vis absorbance (dash) and fluorescence emission (solid) spectra of aqueous CdTe QDs (a, c) and THF solution of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites (b, d)

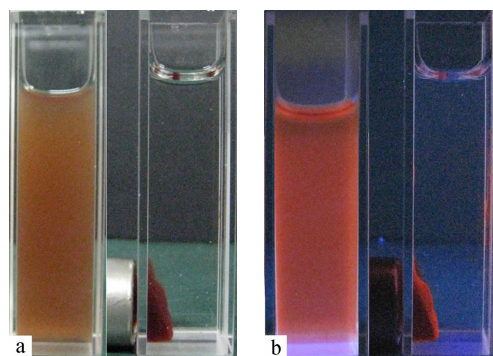


Fig. 7 Photographs of THF solutions of the as-synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites without applying a magnetic field (left), with a magnetic field (right), under normal light (a) and 365 nm excitation (b)

2.2.3 磁响应性能与荧光性能

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ 纳米复合物在宏观上具有明显的磁响应性和紫外荧光性能. 由图 7 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ 纳米复合物在 THF 溶液中分散均匀, 在可见光下呈褐色, 在波长为 365 nm 的紫外光照射下发射红色荧光. 当磁铁靠近时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ 纳米复合物向磁铁方向聚集, 在紫外光照射下依然发射红色荧光, 且溶液中无荧光, 表明 CdTe 纳米粒子成功复合到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -IPU 纳米复合物表面, 且随 Fe_3O_4 纳米粒子在磁场下运动. 当去掉磁场、剧烈搅拌后, 纳米复合物可以又一次

均匀分散在 THF 溶液中. 表明阳离子型聚氨酯能够很好的稳定纳米粒子, 阻止了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ 纳米复合物的团聚.

3 结论

本文制备了 SiO_2 和阳离子型聚氨酯稳定的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /聚氨酯纳米复合物. CdTe 量子点均匀分散在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 周围, 且纳米粒子分散均匀, 无团聚; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ /聚氨酯纳米复合物具有超顺磁性, 且保持了 CdTe 量子点的荧光性能.

REFERENCES

- 1 Yu Wenguang(于文广), Zhang Tonglai(张同来), Zhang Jianguo(张建国), Guo Jinyu(郭金玉), Wu Ruifeng(吴瑞凤). Progress in Chemistry(化学进展), 2007, 19(6): 884 ~ 892
- 2 Wang X, Wang L Y, He X W, Zhang Y K, Chen L X. Talanta, 2009, 78: 327 ~ 332
- 3 Xu Yawen(徐雅雯), Xu Hong(徐宏), Ding Weijie(丁玮洁), Gu Hongchen(古宏晨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (11): 1340 ~ 1345
- 4 Ding Jianfang(丁建芳), Jiang Jisen(姜继森). Materials Review(材料导报), 2006, 20(7): 201 ~ 205
- 5 Xiong Lei(熊雷), Jiang Hongwei(姜宏伟), Wang Dizhen(王迪珍). Materials Review(材料导报), 2008, 22(5): 31 ~ 48
- 6 Xiong Lei(熊雷), Jiang Hongwei(姜宏伟), Wang Dizhen(王迪珍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (8): 791 ~ 796
- 7 Wang Wei(王伟), Wu Rao(吴尧), Gu Zhongwei(顾忠伟). Materials China(中国材料进展), 2009, 28(1): 43 ~ 48
- 8 Tomczak N, Jańczewski D, Han M Y, Vancso G J. Prog Polym Sci, 2009, 34: 393 ~ 430
- 9 Lai Shoujun(来守军), Guan Xiaolin(关晓琳). Progress in Chemistry(化学进展), 2011, 23(5): 941 ~ 950
- 10 Sun P, Zhang H Y, Liu C, Fang J, Wang M, Chen J, Zhang J P, Mao C B, Xu S K. Langmuir, 2010, 26: 1278 ~ 1284
- 11 Selvan S T. Biointerphases, 2010, 5: FA110 ~ FA115
- 12 Hao R, Xing R J, Xu Z C, Hou Y L, Gao S, Sun S H. Adv Mater, 2010, 22: 2729 ~ 2742
- 13 Zhang Hao(张皓), Yang Bai(杨柏). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(2): 217 ~ 229
- 14 Jun Y W, Seo J W, Cheon A. Acc Chem Res, 2008, 41: 179 ~ 189
- 15 Wu Zhanyu(吴战宇), Sa Zongpeng(撒宗朋), Qiu Fangping(邱芳萍), Zhao Yili(赵义丽), Li Yapeng(李亚鹏), Wang Shuwei(王书唯), Wang Jingyuan(王静媛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (5): 516 ~ 521
- 16 Wu Y C, Chu M Q, Shi B Z, Li Z H. Appl Biochem Biotechnol, 2011, 163: 813 ~ 825
- 17 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 325 ~ 328
- 18 Feng Huanzhi(冯桓楷), Wang Xueli(王雪力), Xia Hesheng(夏和生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (9): 953 ~ 957
- 19 Cao X D, Li C M, Bao H F, Bao Q L, Dong H. Chem Mater, 2007, 19: 3773 ~ 3779
- 20 Zhou L C, Li G Y, An T C, Li Y F. Res Chem Intermed, 2010, 36: 277 ~ 288
- 21 Stober Fink A, Bohn E. Colloid Interface Sci, 1968, 26(1): 62 ~ 69
- 22 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Wang Manyi(王满意), Wu Xi(吴溪), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (3): 307 ~ 312
- 23 Zhang H, Zhou Z, Yang B, Gao M Y. J Phys Chem B, 2003, 107: 8 ~ 13
- 24 Wang Chunlei(王春雷), Yang Bai(杨柏), Li Dongmei(李冬妹), Li Minjie(李敏杰), Han Kun(韩坤), Zhang Junhu(张俊虎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 594 ~ 599
- 25 Wuister S F, Swart I, van Driel F, Hickey S G, Donega C D. Nano Lett, 2003, 3: 503 ~ 507
- 26 Wang D S, He J B, Rosenzweig N, Rosenzweig Z. Nano Lett, 2004, 4: 409 ~ 413
- 27 Zhang H, Wang C L, Li M J, Ji X L, Zhang J H, Yang B. Chem Mater, 2005, 17: 4783 ~ 4788
- 28 Woelfle C, Claus R O. Nanotechnology, 2007, 18: 1 ~ 9
- 29 Yan H, Zhang J C, Yu B W, Shen Y. Acta Mater, 2010, 58: 726 ~ 733

PREPARATION OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{POLYURETHANE}$ NANOCOMPOSITES AND THEIR PROPERTIES

Xue Li, Xu-feng Ni, Zhen-hua Liang, Zhi-quan Shen

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with mean diameter of about 6 nm coated by PEG4000 were prepared by a precipitation method with ferric chloride and ferrous sulfate as starting materials and ammonia for alkalinizing, and the Fe_3O_4 -PEG4000 magnetic nanoparticles obtained were further modified by citric acid through ultrasonic treatment. Afterwards, NH_2 end group surface functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ were prepared through Stober method using silane coupling agent. Further, positively charged ionic polyurethane (IPU) was grafted onto the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles by polymerization of NH_2 end group, p -resynthesized ionic diol, PEG200 and toluylene-2,4-diisocyanate (TDI). Finally, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{polyurethane}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$) nanocomposites were prepared by electrostatic interaction of positively charged IPU and thioglycolic acid coated CdTe quantum dots (QDs). The structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites was characterized and verified by XRD, FTIR, TGA, TEM, VSM, UV and PL analyses. It was found through XRD spectra that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}/\text{IPU}$ nanocomposites were a mixture of cubic-structural Fe_3O_4 nanoparticles, amorphous SiO_2 and cubic-structural CdTe QDs. According to the FTIR analyses, the chemical bonds of SiO_2 , IPU and Fe_3O_4 indicated that SiO_2 and IPU were grafted onto the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. The results of TGA indicated that the coating amount of IPU was about 40% (W/W). TEM analyses showed that the SiO_2 coated Fe_3O_4 nanoparticles were well dispersed which had a relatively uniform diameter of about 20 nm, and the CdTe QDs were arranged around the magnetic nanoparticles. The hysteresis loops proved the superparamagnetic properties of the as-prepared magnetic nanoparticles and nanocomposites. The UV and PL spectra suggested the nanocomposites revealed the properties of the QDs, and the UV irradiation images showed that the QDs moved and aggregated with magnetic nanoparticles in the magnetic field.

Keywords Nanocomposites, Fe_3O_4 , Polyurethane, Quantum dot, Magnetic, Fluorescence