

包覆多层聚电解质/树状大分子的聚合物微球表面 CdS 纳米粒的形成

郭飞, 朱以华, 杨晓玲

(华东理工大学材料学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 将聚酰胺-胺(PAMAM)树形大分子、聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)在三聚氰胺甲醛(MF)微球上进行静电自组装, 制得聚电解质壳层的核壳式微球. 通过反应沉积吸附方法生成具有稳定荧光性能的 CdS/聚电解质核壳式复合微球. 用透射电镜表征复合微球形貌, 用反射紫外和荧光表征了 CdS/聚电解质核壳式复合微球的光学特性.

关键词: 聚酰胺-胺; 核壳式复合微球; 硫化镉; 荧光性能; 静电自组装

中图分类号: 0647.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)05-0845-04

1 前言

纳米硫系含镉化合物是一类半导体荧光量子点, 具有激发光谱范围宽且连续分布、发射光谱宽度窄且呈对称分布、颜色随尺寸可调、荧光稳定性高和不易分解等独特的荧光性能, 较传统的有机染料荧光材料更引人关注^[1,2]. 将这类量子点与聚合物微球相结合形成的纳米复合荧光微球在生物检测方面有广阔的应用前景^[3]. 例如, 汪乐余等^[4]用硫化镉纳米溶胶对小牛胸腺核酸进行了检测, 发现其相互作用属于非嵌插作用.

胶体模板逐层(Layer-by-Layer, LbL)静电自组装技术是一种新型的制备核壳结构微球的方法, 以表面带有电荷的胶体粒子作模板, 利用静电吸引作用, 交替组装高分子聚电解质和(或)表面带电荷的无机纳米颗粒^[5,6]. 近几年来, 静电自组装技术的机理、制备、表征及其应用都有了新的进展, 通过静电自组装形成含有纳米粒子、生物大分子等功能性复合微球已成为当前研究的热点^[7,8]. Wang 等^[9]通过静电自组装将聚电解质和 CdTe 纳米粒子层层吸附于聚苯乙烯微球上, 并在最外层偶联抗体, 得到了生物功能的量子点标记荧光微球.

本工作提出了一种制备 CdS/聚电解质核壳式复合微球的新方法. 以低度交联的单分散三聚氰胺甲醛(MF)微球作为胶体模板, 通过静电相互作用将树状大分子聚酰胺-胺(PAMAM)或聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)与聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)交替组装于模板上, 利用 PAMAM 丰富的空隙提供反应场所^[10], 在微球表层化学沉积 CdS 纳米粒子, 从而得到了荧光量子点标记的核壳式复合微球.

2 材料与方法

2.1 主要原料

单分散的 MF 微球粒径约 2~3 μm , 采用分散聚合方法制备^[11]; 乙二胺(EDA), 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 丙烯酸甲酯, 分析纯, 美国 Alfa Aesar 公司; 无水甲醇, 分析纯, 上海振兴化工一厂; 硝酸镉, 分析纯, 亨新化工试剂厂; 硫代乙酰胺(TAA), 分析纯, 国药化学试剂有限公司; PSS 平均分子量 70000, Acros Organics 公司; PDADMAC 平均分子量 200000~350000, 美国 Adrich 公司.

2.2 聚酰胺-胺(PAMAM)的制备

参照文献^[12,13], 以乙二胺为核基元, 在甲醇中与丙烯酸甲酯于 0 $^{\circ}\text{C}$ 下进行完全 Michael 加成反应 2 d, 得到-0.5 代的 PAMAM. 将其与过量的乙二胺再进行酯酰胺化反应 3 d, 得到 0 代的 PAMAM, 再重复与丙烯酸甲酯的加成反应. 经多次循环上述反应, 即可得到 4.0 代的 PAMAM 树状大分子(如图 1 所示).

2.3 MF 微球表面逐层自组装 PAMAM/聚电解质

取一定量的 MF 水悬浮液, 在微球表面吸附 3 层聚电解质 PSS, PDADMAC 和 PSS. 具体操作为: 加入浓度为 1 g/L 的聚电解质(PSS 或 PDADMAC)溶液(含 0.3 mol/L NaCl)10 mL, 超声分散, 吸附 20 min, 离心、洗涤、重分散, 重复 3 次除去未吸附的多余聚电解质. 这时微球表面带负电, 再加入 1 g/L 的 4.0 代 PAMAM 溶液(含 0.15 mol/L NaCl), 超声分散, 吸附 30 min, 离心、洗涤、重分散, 重复洗涤 3 次除去未吸附的多余 PAMAM. 重复上述步骤, 交替组装 PSS 和 PAMAM 至需要的 PAMAM 层数.

收稿日期: 2005-10-31, 修回日期: 2006-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276019, 20236020); 上海市重大基础研究基金资助项目(编号: 04DZ14002); 上海市纳米专项基金资助项目

作者简介: 郭飞(1981-), 男, 福建省霞浦县人, 硕士研究生, 主要研究方向: 纳米生物材料; 朱以华, 通讯联系人, E-mail: yhzhu@ecust.edu.cn.

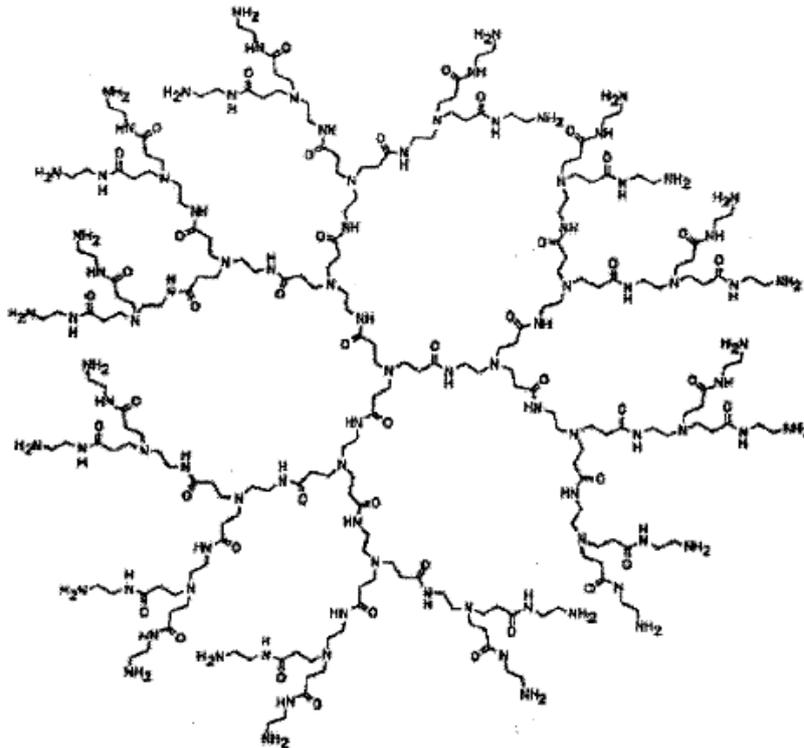
图1 4.0代 PAMAM 树形大分子结构示意图^[12]

Fig.1 4.0 generation of PAMAM dendrimer

2.4 微球表层化学沉积 CdS 纳米粒子

在一定量吸附 4 层 PAMAM 的 MF 微球中加入 1 g/L 硝酸镉溶液, 超声分散, 吸附 60 min, 离心、洗涤、重分散, 加入硫代乙酰胺进行超声反应直到颜色发生变化, 离心、洗涤多次后将微球分散于去离子水中。

2.5 测试表征

用英国 Malvern 公司的 3000HS ZETASIZER Zeta 电位仪测定 MF 微球静电自组装过程的 Zeta 电位值。用日本岛津(Shimadzu)公司的 UV-2102PC 紫外分光光度计测试 PAMAM 和 PSS 的紫外吸收特征。用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外-可见-近红外分光光度计测试表层化学沉积 CdS 前后复合微球的反射紫外吸收特征。用 RF-5301PC 型荧光分光光度计测试 CdS/聚电解质核壳式复合微球的荧光性能。用日本 JEOL 公司的 JEM-1200EX 型透射电镜观察自组装后微球及形成胶囊的形貌。用奥林巴斯公司的 CH-TR45 型显微镜观察 CdS/聚电解质核壳式复合微球的分散性。

3 结果与讨论

树形大分子 PAMAM 和线性聚电解质在微球表面进行自组装已有相关文献^[14]报道。图 2 给出了在 MF 微球上静电自组装聚电解质与 PAMAM 的 Zeta 电位随组装层数变化的关系。在自组装过程中, 首先在 MF 微球表面组装聚电解质 PSS/PDADMAC/PSS 三层, 使微球表面的 Zeta 电位绝对值增大, 即带更多的电荷, 从而有

利于下一步 PAMAM 的自组装^[14]。由图可知, 与在 PDADMAC 上组装 PSS 后的 Zeta 电位值(约-23 mV)相比, 在 PAMAM 上组装 PSS 后的 Zeta 电位值(约为-11 mV)绝对值约下降了一半, 这可能是由于 PDADMAC 和 PSS 均为线型聚合物, 它们在微球表面形成的聚电解质层较为均匀, 使微球表面电荷能够较容易被带反电荷的聚电解质屏蔽。而 PAMAM 为树枝型分子, 可近似为表面带正电荷的纳米微球, 它吸附于 MF 微球表面使表面粗糙度增加, 而且 PAMAM 的形状使 PSS 很难将其表面电荷完全屏蔽^[14], 因此相对于 PDADMAC, PSS 在表面吸附 PAMAM 的量少。

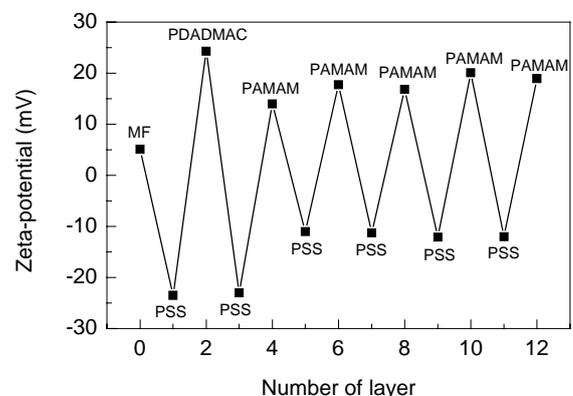


图2 在带电 MF 微球上吸附 PDADMAC, PSS 和 PAMAM 的 Zeta 电位图

Fig.2 Zeta-potentials of the charged MF microspheres for PDADMAC, PSS and PAMAM coating

图 3 为在表面自组装 5 层 PAMAM 的 MF 微球[图 3(b)]及在表面生成 CdS[图 3(a), 3(c)]后的 MF 微球的 TEM 照片. 没有包覆聚电解质的 MF 微球表面很光滑, 包覆 5 层 PAMAM 后微球表面很粗糙, 当在其上反应生成 CdS 后, 微球表面明显覆盖了 1 层 CdS 纳米颗粒. 由于 PAMAM 内部及表面的氨基能与镉离子相结合^[15,16], 而且 PAMAM 内部具有丰富的空隙可以提供反应场所,

当加入硝酸镉后, 由于络合作用, 部分镉离子会吸附在微球表面的聚电解质层中, 经洗涤后加入硫化乙酰胺并进行超声处理, 逐渐释放出的硫离子会与聚电解质层中的镉离子反应, 从而在微球表面形成纳米颗粒. 图 3(d) 为在包覆了 5 层 PAMAM 后通过表面化学沉积形成的荧光复合微球的局部放大 TEM 图, 可以较为清晰地看到在微球表面形成的纳米颗粒小于 10 nm.

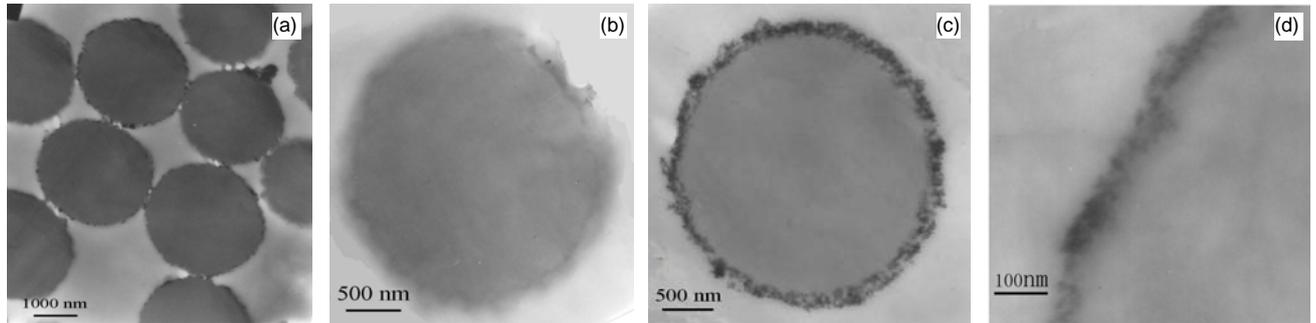
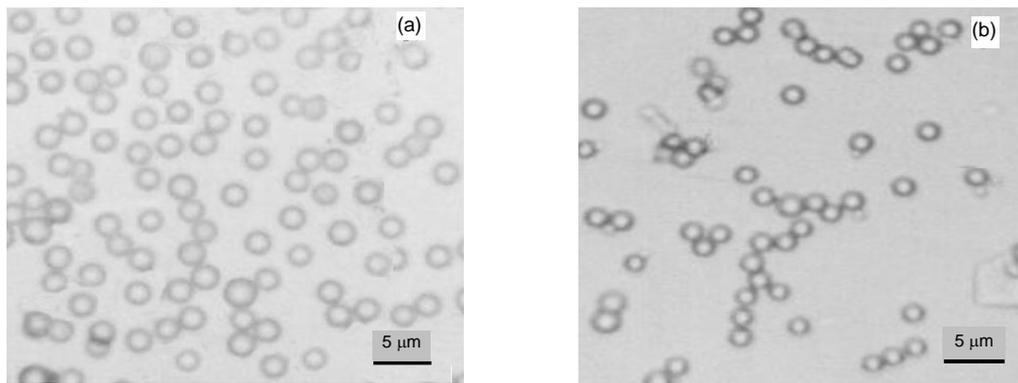


图 3 在 MF 微球表面自组装 5 层 PAMAM 及 MF 微球表面生成 CdS 后的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of cross-section of MF microspheres self-assembled 5 layers of PAMAM and the microsphere deposited with CdS nanoparticles



(a) Microspheres with self-assembled 5 layers of PAMAM

(b) Core-shell microspheres with CdS/polyelectrolyte

图 4 表面自组装 5 层 PAMAM 的 MF 微球和 CdS/聚电解质核壳式复合微球的显微镜照片

Fig.4. Microscope photos of MF microspheres with self-assembled 5 layers of PAMAM and core-shell microspheres with CdS/polyelectrolyte

图 4 为在包覆 5 层 PAMAM 的 MF 微球上形成 CdS 纳米颗粒前后 CdS/聚电解质核壳式复合微球的显微镜照片. 未在表面形成 CdS 纳米颗粒前, 聚电解质核壳式复合微球的单分散性良好, 如图 4(a)所示. 图 4(b)的复合微球发生少量团聚, 但总体分散性较好. 这可能是由于在聚电解质膜层上形成 CdS 后对复合微球的表面电荷产生影响, 从而使微球发生少量团聚.

图 5 为表层化学沉积生成 CdS 纳米颗粒前后的聚电解质核壳式复合微球反射紫外谱图. 由曲线 a, b 可知, 聚电解质核壳式复合微球(反应沉积前)和 CdS/聚电解质核壳式复合微球(反应沉积后)在 210 和 245 nm 处都有 2 个强的吸收峰, 它们分别对应 PAMAM 和 PSS 在 215 和 245 nm 处的 2 个吸收峰(曲线 c, d), 表明 PAMAM

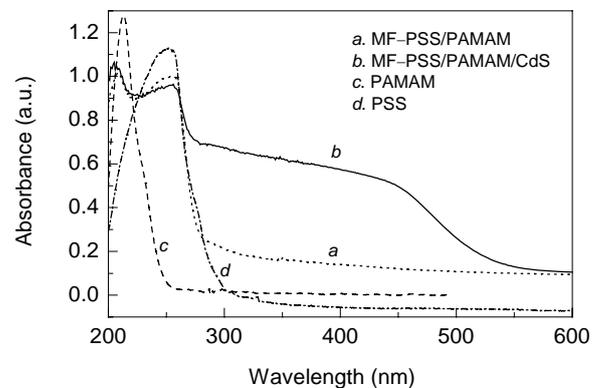


图 5 反应沉积生成 CdS 纳米颗粒前后的聚电解质核壳式复合微球与 PAMAM 和 PSS 的反射紫外谱图

Fig.5 UV-Vis reflectance spectra of core-shell microspheres with polyelectrolyte, CdS/polyelectrolyte, PAMAM and PSS

和 PSS 能够交替吸附于 MF 微球表面. 另由图可知, 反应沉积前在 300~450 nm 没有明显的吸收, 而在复合微球上反应沉积形成 CdS 纳米颗粒后, 样品的反射紫外在 300~450 nm 有了明显的吸收, 说明本方法适合于制备 CdS/聚电解质核壳式复合微球.

选取一个波段(360 nm)作为激发波长, 测试复合微球的荧光性能, 结果见图 6, 谱图的峰值在 440 nm 左右.

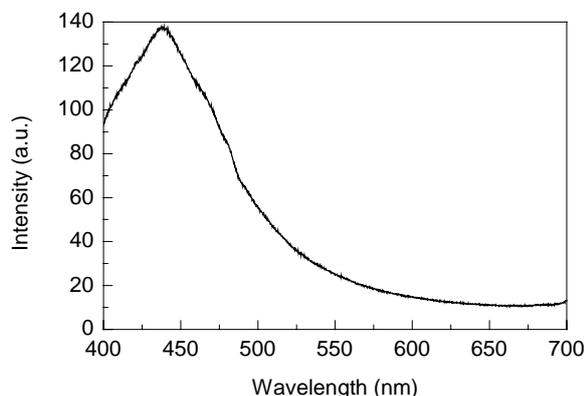


图 6 CdS/聚电解质核壳式复合微球的荧光图谱
Fig.6 Photoluminescence of core-shell microspheres with CdS/polyelectrolyte multilayers

4 结论

将 4.0 代的 PAMAM 树形大分子作为带正电荷的聚电解质, 与带负电荷的聚电解质 PSS 在 MF 微球上进行静电自组装, 形成了聚电解质核壳式复合微球. 通过 Zeta 电位、透射电镜、反射紫外测试可知, PAMAM 可在微球上静电自组装. 用反应沉积吸附方法生成了具有稳定荧光性能的 CdS/聚电解质核壳式复合微球, 用粉末紫外和荧光光谱测试了其光学性能.

参考文献:

[1] Chan W C W, Maxwell D J, Gao X H, et al. Luminescent Quantum

Dots for Multiplexed Biological Detection and Imaging [J]. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, 13: 40-46.

[2] Guo W Z, Wang Y A, Peng X G. Conjugation Chemistry and Bioapplications of Semiconductor Box Nanocrystals Prepared via Dendrimer Bridging [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3125-3133.

[3] Gao X H, Nie S M. Quantum Dot-encoded Mesoporous Beads with High Brightness and Uniformity: Rapid Readout Using Flow Cytometry [J]. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 2406-2410.

[4] 汪乐余, 郭畅, 李茂国, 等. 功能性硫化镉纳米荧光探针荧光猝灭法测定核酸 [J]. *分析化学*, 2003, 31(1): 83-86.

[5] Caruso F. Nanoengineering of Particle Surfaces [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 11-22.

[6] 朱以华, 答鸿, 杨晓玲, 等. SiO₂ 微球表面吸附 PDADMAC 的研究 [J]. *化学物理学报*, 2004, 17: 775-778.

[7] Khopade A J, Caruso F. Surface-modification of Polyelectrolyte Multilayer-coated Particles for Biological Applications [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 6219-6225.

[8] 朱以华, 杨晓玲, 李培勇, 等. 从层层组装的核壳粒子到医学/生物化学诊断和药物输送 [J]. *化学进展*, 2003, 15: 512-521.

[9] Wang D Y, Rogach A L, Caruso F. Semiconductor Quantum Dot-labeled Microsphere Bioconjugates Prepared by Stepwise Self-assembly [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2: 857-861.

[10] Sooklal K, Hanus L H, Ploehn H J, et al. A Blue-emitting CdS/Dendrimer Nanocomposite [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 1083-1087.

[11] 刘亚军, 朱以华, 张素秋, 等. 单分散三聚氰胺甲醛微球的制备 [J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(1): 113-118.

[12] Tomalia D A, Baker H, Dewald J R, et al. A New Class of Polymers: Starburst-dendritic Macromolecules [J]. *Polym. J.*, 1985, 17: 117-132.

[13] Peterson J, Ebber A, Allikmaa V, et al. Synthesis and CZE Analysis of PAMAM Dendrimers with an Ethylenedimine Core [J]. *Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2001, 50(3): 156-167.

[14] Khopade A J, Caruso F. Stepwise Self-assembled Poly(amidoamine) Dendrimer and Poly(styrenesulfonate) Microcapsules as Sustained Delivery Vehicles [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 1154-1162.

[15] Wu X C, Bittne A M, Kern K. Synthesis, Photoluminescence, and Adsorption of CdS/Dendrimer Nanocomposites [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 230-239.

[16] Zhang S, Zhu Y, Yang X, et al. Fabrication of Core-Shell Latex Spheres with CdS/Polyelectrolyte Composite Multilayers [J]. *Colloids Surf. A*, 2005, 264: 215-218.

Formation of CdS Nanoparticles on Polymer Spheres Coated with Polyelectrolyte/Dendrimer Multilayers

GUO Fei, ZHU Yi-hua, YANG Xiao-ling

(Key Lab. for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China Univ. Sci. & Technol., Shanghai 200237, China)

Abstract: Core-shell microspheres with polyelectrolyte multilayers were fabricated by electrostatic self-assembly of three kinds of polyelectrolyte, such as polyamidoamine (PAMAM), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(4-styrenesulfonate) (PSS). Core-shell microspheres with CdS/polyelectrolyte multilayers were prepared by deposition and adsorption of CdS on the polyelectrolyte multilayers, and the CdS nanoparticles were formed in solution or polyelectrolyte layer, the formed core-shell microspheres had stable photoluminescence property. TEM was used to characterize the shape of core-shell microspheres and photonic properties of core-shell microspheres with CdS/polyelectrolyte multilayers were analyzed by UV-Vis reflectance and photoluminescence spectra.

Key words: PAMAM; core-shell microspheres; CdS particles; photoluminescence; electrostatic self-assembly