

学校编码： 10384

分类号____密级____

学 号： 20520131151661

UDC____

厦 门 大 学

理 学 硕 士 学 位 论 文

功能化高分子微凝胶的合成及性能表征

Synthesis and Characterization of Functional
Polymer Microgels

彭亚会

指导教师姓名： 吴伟泰教授

专业名称： 高分子化学与物理

论文提交日期： 2016年4月

论文答辩时间： 2016年5月

学位授予日期：

答辩委员会主席： _____

评 阅 人： _____

2016年4月

Synthesis and Characterization of Functional Polymer Microgels

By

Yahui Peng

Supervised By

Prof. Weitai Wu

Department of Chemistry

Xiamen University

April, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 高分子凝胶概述.....	1
1.1.1 高分子凝胶的定义及分类.....	1
1.1.2 高分子凝胶的基本性质.....	2
1.1.3 智能高分子凝胶.....	3
1.2 高分子微凝胶概述.....	7
1.2.1 高分子微凝胶的定义及特性.....	7
1.2.2 高分子微凝胶的合成方法.....	8
1.2.3 高分子微凝胶的功能化方法.....	11
1.3 本文的研究意义与主要内容.....	20
1.3.1 研究意义.....	20
1.3.2 主要内容.....	21
参考文献	23
第二章 氨响应性微凝胶的合成与表征.....	35
2.1 引言.....	35
2.2 实验部分.....	36
2.2.1 主要试剂	36
2.2.2 合成步骤	38
2.2.3 仪器表征	38
2.3 结果与讨论.....	40
2.3.1 氨响应性微凝胶的合成	40
2.3.2 氨响应性微凝胶的体积相转变.....	47
2.3.3 氨响应性微凝胶的光学性质.....	52
2.3.4 呼出气体中氨气浓度的光学检测.....	60
2.4 本章小结.....	63
参考文献	64
第三章 微凝胶催化剂的合成及其用于丙酮检测.....	70
3.1 引言.....	70
3.2 实验部分.....	71

3.2.1 主要试剂	71
3.2.2 合成步骤	72
3.2.3 催化反应	73
3.2.4 仪器表征	74
3.3 结果与讨论.....	75
3.3.1 微凝胶催化剂的合成	75
3.3.2 微凝胶催化剂的温度响应性.....	80
3.3.3 微凝胶催化剂的催化性能.....	80
3.4 本章小结.....	77
参考文献	78
全文总结	89
在学期间已正式发表的论文	91
致谢.....	92

Contents

Chinese abstract.....	I
English abstract.....	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of polymer gels.....	1
1.1.1 Definition and category of polymer gels	1
1.1.2 Basic properties of polymer gels.....	2
1.1.3 Smart polymer gels	3
1.2 Overview of polymer microgels.....	7
1.2.1 Definition and properties of polymer microgels	7
1.2.2 Synthesis of polymer microgels.....	8
1.2.3 Functionalization of polymer microgels	11
1.3 Significance and main contents	20
1.3.1 Significance.....	20
1.3.2 Main contents.....	21
References.....	23
Chapter 2 Synthesis and characterization of ammonia-responsive polymer microgels (ARM microgels).....	35
2.1 Introduction	35
2.2 Experiments	36
2.2.1 Reagents.....	36
2.2.2 Experimental procedure	38
2.2.3 Characterization	38
2.3 Results and discussion.....	40
2.3.1 Synthesis of ARM microgels	40
2.3.2 Volume phase transition of ARM microgels	47
2.3.3 Photoluminescence properties of ARM microgels	52
2.3.4 Optical detection of ammonia in breath.....	60
2.4 Summary	63
References.....	64
Chapter 3 Synthesis of microgels catalyst (ACM microgels) for acetone detection	70
3.1 Introduction	70
3.2 Experiments	71
3.2.1 Reagents.....	71
3.2.2 Experimental procedure	72
3.2.3 Catalytic reaction	73
3.2.4 Characterization	74

3.3 Results and discussion	75
3.3.1 Synthesis of ACM microgels	75
3.3.2 Thermo-responsive of ACM microgels	80
3.3.3 Catalytic properties of ACM microgels.....	80
3.4 Summary	77
References	78
Summary of the thesis	89
Publications	91
Acknowledgements	92

厦门大学博硕士学位论文摘要

摘要

高分子凝胶是一种三维交联网络结构的高分子材料，具有多孔性、高稳定性和易功能化等特性。与宏观凝胶相比，高分子微凝胶表现出更快的传输速度和响应性能，在传感、催化、药物释放等领域有潜在的应用。因此，高分子微凝胶的合成及功能化一直是人们研究的热点。

众所周知，对一些挥发性有机小分子，尤其是生物标记分子的识别和检测，在环境监测、人体代谢及疾病诊断等领域具有非常重要的意义。其中，氨气是肾衰竭、螺旋杆菌和口腔疾病的一种生物标记物，其检测方法主要存在稳定性差，难以循环使用等缺点。丙酮与肺癌、糖尿病、充血性心力衰竭、脑疾病等有关，其检测方法主要局限于色谱法。因此，发展简单、高效的分子识别检测体系仍是非常有挑战性的课题。

本文针对氨气和丙酮这两种分子，设计发展了两种新型的功能化微凝胶体系，主要研究内容如下：

(1) 通过点击反应将氨响应性染料分子连接到微凝胶上，合成了一种新型的氨响应性微凝胶（ARM 微凝胶）。与之前报道的染料分子所表现出的氨诱导荧光猝灭性质不同，本文工作所制备的氨响应性微凝胶随氨浓度的增加，体积收缩，呈现“turn-on”式氨诱导荧光增强检测模式。该微凝胶可以对气相氨和液相氨产生快速、超灵敏响应，有望用于人体呼出气体中的氨气的定量检测。

(2) 通过将小分子催化剂预修饰，之后与异丙基丙烯酰胺共聚的方法，将手性催化剂连接在微凝胶骨架，合成了一种新型的具有手性催化性质的微凝胶（ACM 微凝胶），并利用其催化丙酮与对硝基苯甲醛的反应来间接检测丙酮。实验表明，该微凝胶具有丙酮催化转化的性质，并且可以通过温度对其催化反应速率和立体选择性进行调控，为丙酮试剂检测提供了一种新的设计思路。

关键字：微凝胶；氨气响应；丙酮检测

Abstract

Polymer gels are three-dimensional crosslinked polymer networks which possess the properties of porosity, stability and easy functionalization etc. Compared with macrogels, microgels have faster transmission and responsiveness, having a wide range of prospective applications in sensing, catalysis, drug release, and other fields. Hence, synthesis and functionalization of microgels has been a hot topic.

Volatile organic micromolecules recognition and detection, especially biomarkers, are very important to environmental monitoring, metabolism and disease diagnosis. Such as, ammonia is a biomarker of renal failure, helicobacter pylori and oral cavity disease; and acetone is related to lung cancer, diabetes, congestive heart failure, brain seizure disease. Poor stability and recycling are the major problems for detection of ammonia, and detection methods of acetone are mainly limited in chromatography. Developing simple and efficient molecular recognition and detection systems remains a challenging topic.

In this work, we design two functional microgel systems for ammonia and acetone respectively:

(1) Ammonia responsive microgels (ARM microgels) are synthesized by tethering an ammonia responsive dye to microgel via click reaction. Different from the phenoxazinium or its analogs reported in previous arts that exhibit ammonia-induced quenching in photoluminescence, ARM microgels shrink and exhibit enhanced “turn-on” detection in photoluminescence with the increase of ammonia. The ammonia responsiveness of ARM microgels is rapid and ultrasensitive, furthermore, it can be used to detect ammonia quantitatively in breath.

(2) Microgels catalyst (ACM microgels) synthesized by copolymerization of pre-modified chiral catalyst monomer with NIPAM are used to indirectly detect acetone via catalytic reaction of acetone and nitrobenzene formaldehyde. The tests prove that ACM microgels possess the property of catalyzing acetone, and we can control the rate and stereoselectivity by changing the temperature. These results foreshadow a novel design route for detection of acetone.

Keywords: microgels; ammonia responsive; acetone-detection.

第一章 绪论

1.1 高分子凝胶概述

1.1.1 高分子凝胶的定义及分类

高分子凝胶是一种常见的软物质。生活中有很多物质，如豆腐、果冻、隐形眼镜等等都是凝胶。除此之外，生物体中的皮肤、血管、肌肉等也属于凝胶。然而到目前为止，凝胶并没有严格统一的定义。Keller^[1]将广义凝胶定义为一种包含液体，是由单链或者大的分子聚集体构成的连续网络结构，能够维持自我稳定。在许多高分子教材中，凝胶被定义为包含低聚物、溶剂或者单体时为凝胶状态的交联的聚合物网络。最通用的看法则认为高分子凝胶是具有三维交联网络结构的高分子材料^[2-6]。

高分子凝胶内部存在两种不同的交联方式：化学交联和物理交联^[7]，据此可以将凝胶分为化学交联凝胶和物理交联凝胶。化学交联凝胶的高分子链间以共价键形式相互连接，可以通过向单体中引入交联剂共聚或者交联高分子链上的官能团得到，这种交联往往是不可逆的；物理交联凝胶的高分子链间以非共价键形式连接，常见的非共价键包括氢键、配位键、离子作用及物理缠绕等，这些物理交联凝胶通常是可逆的，这也就意味着物理交联凝胶可以根据外界条件可逆转化为非交联材料。

另外，还可以根据其他标准划分高分子凝胶的类型。例如，根据尺寸的不同，可以将凝胶分成宏观凝胶和微观凝胶；根据来源不同，可以将凝胶分为天然凝胶和合成凝胶；根据高分子网络里所含溶剂的差异，可以将凝胶分为有机凝胶和水凝胶（当网络中为气体也可认为是干凝胶）；根据对外界的响应情况，可以将凝胶分为非响应性凝胶和响应性凝胶（也称为智能凝胶）^[8]。

1.1.2 高分子凝胶的基本性质

上世纪 40 年代，凝胶的物理化学性质开始得到广泛研究。其中最重要且研究最广泛的是高分子的溶胀性质。1950 年，W. Kuhn 等人^[9]对高分子电解质凝胶进行了研究，使用酸碱调控 pH 值，令高分子凝胶产生可逆的溶胀收缩。至 1980 年前后，Tanaka 等人^[10]制备了交联的聚丙烯酰胺凝胶，他们发现，通过改变温度、pH 值或溶剂配比，能使高分子凝胶在溶液中发生连续或不连续的溶胀，产生很大的体积变化，这种现象即凝胶体积相转变 (volume phase transition, VPT)。

根据 Flory-Huggins 的理论，Tanaka 研究组^[11,12]推导了凝胶的溶胀平衡公式。影响凝胶溶胀的平衡因素主要有 4 种，分别是高分子与溶剂的相互作用，高分子网络和液体的混合熵，交联点之间的高分子橡胶弹力和高分子网络内的抗衡离子。这四种因素造成的渗透压之和即高分子凝胶的状态方程。如下式 1，

$$\Pi = -\frac{NkT}{\nu} \left[\phi + \ln(1+\phi) + \frac{1}{2} \frac{\Delta F}{kT} \phi^2 \right] + \nu kT \left[\frac{1}{2} \frac{\phi}{\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + \nu f kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad \text{式 1}$$

其中， N 为阿伏伽德罗常数； k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度； ν 代表溶剂的摩尔体积； ϕ 为高分子网络的体积分数； ΔF 为高分子链与溶剂相互作用引起的自由能变化； ϕ_0 为高分子链处于无规线团状态时高分子网络的体积分数； ν 表示当 $\phi = \phi_0$ 时，单位体积的高分子数； f 代表凝胶交联点之间高分子链上所带的电荷数。

当凝胶处于平衡状态时，凝胶的渗透压为 0，推出式 2，

$$\tau \equiv 1 - \frac{\Delta F}{kT} = -\frac{\nu \nu}{N \phi^2} \left[(2f+1) \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2 \ln(1-\phi)}{\phi^2} \quad \text{式 2}$$

这里，将公式左侧定义为对比温度 τ ，它与溶剂组分及温度有关。由式 2 知，高分子链与溶剂相互作用所引起的自由能变化 (ΔF)、温度 (T) 及凝胶交联点之间高分子链上所带的电荷数 (f) 决定凝胶平衡的溶胀体积。当 f 大于等于某一值时，凝胶发生不连续溶胀，如图 1.1 所示。

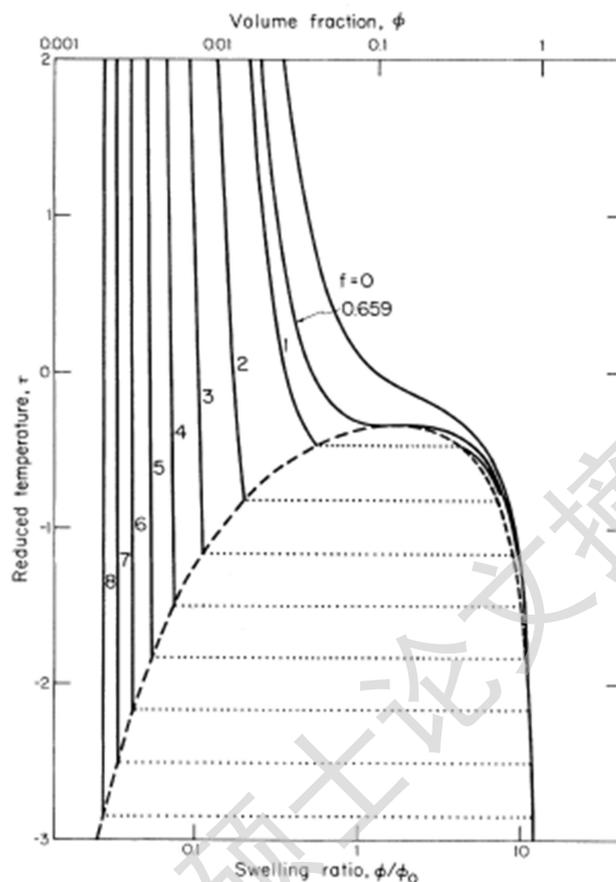


图1.1. 电荷对凝胶溶胀性质的影响^[13]。

1.1.3 智能高分子凝胶

智能材料 (intelligent materials) 的概念最早是在 80 年代末 90 年代初, 由高木俊宜等人^[14]提出的。所谓的智能材料是一类对环境具有感知、响应能力, 并且具有发现能力的新型材料。Newnham 等人^[15]也提出了类似的灵巧材料 (smart materials) 的概念。智能高分子凝胶就属于这种智能材料。

智能高分子凝胶, 也称为刺激响应性高分子凝胶, 是指其物理化学性质随外界环境的改变而发生显著变化的高分子凝胶材料^[16-18]。这些物理化学性质可以包括相、形状、体积、光学、力学、电场、表面积等, 目前研究最多的是高分子凝胶的体积相转变^[19], 即外界环境变化所引起的凝胶的溶胀-收缩的体积变化。其中, 外界环境可以为温度^[20,21]、pH 值^[22]、光^[23-26]、分子、离子浓度^[27]、电场^[28]

等。接下来，根据刺激源的不同，我们将对各种不同的响应性凝胶进行介绍。

(1) 温度敏感性凝胶

温度敏感性凝胶能够对外界温度的变化产生响应。这类凝胶的分子链上往往含有一定比例的亲水基团和疏水基团，温度的改变会使这些基团的亲疏水平衡以及高分子链间的氢键作用发生变化，从而改变凝胶的结构，使凝胶发生体积相变。这类凝胶主要包括聚酰胺类、聚醚类凝胶。下表 1 为一些常见的制备温度敏感性凝胶的单体或物质。

表1. 制备温度敏感性凝胶的单体或物质

单体	英文名
丙烯酰胺	Acrylamide
甲基丙烯酰胺	Methacrylamide
<i>N,N</i> -二甲基丙烯酰胺	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamide
<i>N,N</i> -二乙基丙烯酰胺	<i>N,N</i> -diethyl-Acrylamide
<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	<i>N</i> -Isopropylacrylamide
<i>N</i> -正丙基丙烯酰胺	<i>N</i> -propylacrylamide
<i>N</i> -叔丁基丙烯酰胺	<i>N</i> -tert-butylacrylamide
<i>N</i> -环丙基丙烯酰胺	<i>N</i> -Cyclopropylacrylamide
哌啶基丙烯酰胺	Piperidinylacrylamide
环氧乙烷	Ethylene Oxide
2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯	Methoxyethoxyethyl Methacrylate
寡聚(乙二醇)甲基丙烯酸甲酯	oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate
乙烯基甲基醚	methyl vinyl ether
羟丙基纤维素	Hydroxypropyl cellulose
甲基丙烯酸-2-吗啉基乙酯	Methacrylic acid 2-morpholinoethyl ester

其中，聚 N-异丙基丙烯酰胺（poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAM) 温敏性水凝胶受到普遍的关注^[29]。随温度的升高，PNIPAM 水凝胶在水溶液中逐渐收缩，在 32℃左右发生明显的体积相转变，这一体积相转变温度被定义为最低临界溶解温度（LCST）。

(2) pH 敏感性凝胶

pH 敏感性凝胶能够对环境 pH 值的变化产生响应。凝胶中通常含有可质子化的弱酸性或弱碱性基团，如-COOH、-NH₂、-CONH₂ 等等，pH 值的改变使这些基团呈现出离子或者中性状态，凝胶内电荷密度发生改变，内外渗透压失衡，最终引起凝胶溶胀性质的变化。

pH 敏感性凝胶主要可分为三类^[30]：(i) 碱溶胀凝胶，如聚丙烯酸（AAc）、聚甲基丙烯酸（PMAA）、聚 4-戊烯酸类凝胶等；(ii) 酸溶胀凝胶，如聚 4-乙烯基吡啶类凝胶；(iii) 酸碱响应性凝胶。

甲基丙烯酸和甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基己酯是常见的 pH 响应性的单体。以聚甲基丙烯酸为例，当环境 pH 值低于甲基丙烯酸的 p*K*_a 时，骨架碳链及侧链甲基的疏水相互作用较强，聚甲基丙烯酸呈现出高度压缩的线团构象，随 pH 值的升高，凝胶中的-COOH 解离，亲水性增强，同时-COO⁻离子间静电排斥作用增强，导致 PMAA 呈现伸展的无规线团构象。

(3) 光敏感性凝胶

光敏性凝胶是指在外界光学信号刺激下，能够发生物理化学变化的高分子凝胶。通常可以通过以下途径得到^[31,32]：

(i) 将感光性化合物物理包裹到凝胶中。常用的感光性化合物包括叶绿酸、重铬酸盐类、芳香叠氮类、重氮类、芳香硝基类以及有机卤素类的化合物。在光照条件下，有些感光性化合物可以将光能转化为热能，造成材料局部温度升高，促使凝胶发生相变，这与温敏性凝胶相变相似；另一些感光化合物遇光会发生分解，在光照条件下，产生大量离子，造成凝胶渗透压突变，也会导致凝胶变化。

(ii) 在分子主链或侧链上通过化学键连接感光基团。常见的感光基团包

括光二聚型感光基团（如肉桂酸酯基团）、重氮或叠氮感光基团（如邻偶氮醌磺酰基）以及其他具有光催化或者光导电性的感光基团等等。以偶氮苯及其衍生物为例，在紫外及可见光照射下，偶氮苯类基团会发生可逆的异构化作用，顺式反式结构翻转，导致分子链间的距离改变，使凝胶产生相变。

(4) 分子响应性凝胶

分子响应性凝胶是在高分子链段上引入可与分子相互作用的单体，改变高分子链的带电状态、亲疏水作用等，从而导致高分子链之间及高分子和溶剂之间作用力改变，引起凝胶溶胀收缩^[33]。响应分子的类型主要包括小分子（如有机小分子和气体分子）和生物大分子（如多糖、蛋白质和 DNA）。下表 2 总结了一些常见的分子响应性凝胶体系。事实上，很多分子在人类的生产生活以及生命活动中扮演着很重要的角色。然而，在凝胶领域，对于这些重要分子的检测工作仍然是非常有限的。

表2. 一些常见的分子响应性凝胶体系

识别分子	响应相关单元	参考文献
葡萄糖	葡萄糖酶（葡萄糖氧化酶）	34
	葡萄糖结合蛋白	35
	苯硼酸及其生物类	36-40
抗生物素蛋白（生物素）	生物素（抗生物素蛋白）	41,42
抗体（抗原）	抗原（抗体）	43-45
植物凝集素	糖类	46
DNA	DNA（碱基互补配对）	47,48
CO ₂	甲基丙烯酸羟乙酯-co-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 水凝胶	49

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库