

学校编码：10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学 号：20520091151312

UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

温敏嵌段共聚物低临界溶解温度的后调控  
及其复合纳米颗粒的制备

Post-Control of Thermosensitive Block Copolymer and  
Preparation of Hybrid Nanoparticles Based On It

林 昕

指导教师姓名：赵一兵 教授

专业名称：分析化学

论文提交日期：2012 年 11 月

论文答辩时间：2012 年 12 月

学位授予日期：2012 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

---

2012 年 12 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# **Post-Control of Thermosensitive Block Copolymer and Preparation of Hybrid Nanoparticles Based On It**



A Dissertation Submitted to

**Xiamen University**

in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

**Master of Science**

By

**Xin Lin**

Supervisor: **Prof. Yibing Zhao**

Department of Chemistry

Xiamen University

December, 2012

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 前言.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 温敏聚合物简介.....	1
1.3 温敏聚合物的 LCST 特性.....	2
1.4 常见的温敏聚合物.....	3
1.5 温敏聚合物 LCST 的调控.....	5
1.5.1 基于光敏感基团的 LCST 后调控.....	6
1.5.2 基于配位作用的 LCST 后调控.....	8
1.5.3 其它方式的后调控.....	10
1.6 温敏聚合物的制备方法.....	10
1.6.1 自由基聚合.....	10
1.6.2 活性/可控自由基聚合.....	11
1.6.2.1 可逆加成-断裂链转移聚合.....	11
1.6.2.2 原子转移自由基聚合.....	13
1.7 温敏聚合物的应用研究进展.....	14
1.7.1 药物控制释放.....	14
1.7.2 细胞和蛋白质吸附分离.....	17
1.7.3 酶固定.....	18
1.7.4 温敏聚合物-生物高分子共轭物.....	20

1.8 论文设想 .....	21
参考文献 .....	23
<b>第二章 光响应温敏嵌段共聚物 LCST 的后调控 .....</b>	<b>36</b>
2.1 引言 .....	36
2.2 实验部分 .....	38
2.2.1 主要试剂.....	38
2.2.2 仪器表征.....	39
2.2.3 实验方法.....	39
2.2.3.1 合成与表征.....	39
2.2.3.1.1 光活性单体 NBAE 的合成.....	39
2.2.3.1.2 大分子引发剂 PEG-Br 的合成.....	40
2.2.3.1.3 嵌段共聚物 PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE)的合成.....	40
2.2.3.1.4 光调控聚合物在不同光照时间的紫外可见吸收光谱的测定	41
2.2.3.1.5 光调控聚合物在不同光照时间及不同 pH 条件下的 LCST 的 测定.....	41
2.3 结果与讨论 .....	41
2.3.1 新型光敏嵌段聚合物的设计.....	42
2.3.2 嵌段聚合物 PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE)的表征.....	42
2.3.3 嵌段聚合物 PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE) 的 LCST 的后调控.....	44
2.3.4 pH 对嵌段聚合物 LCST 的影响.....	46
2.3.5 嵌段聚合物及其光调控产物的稳定性.....	48
2.3.6 嵌段聚合物的自组装行为初探.....	49



2.4 小结 .....	51
参考文献 .....	52
<b>第三章 基于光响应温敏嵌段共聚物的核-壳型二氧化硅复合纳米颗粒的制备及表征</b> .....	<b>58</b>
3.1 引言 .....	58
3.2 实验部分 .....	60
3.2.1 主要试剂 .....	60
3.2.2 仪器表征 .....	60
3.2.3 实验方法 .....	60
3.2.3.1 合成与表征 .....	60
3.2.3.1.1 FITC 掺杂的二氧化硅纳米颗粒内核 FITC@SiO <sub>2</sub> NPs 的制备 .....	60
3.2.3.1.2 核-壳型二氧化硅纳米颗粒 FITC@SiO <sub>2</sub> @MS NPs 的制备 .....	61
3.2.3.1.3 温敏嵌段共聚物-二氧化硅复合纳米颗粒 FITC@SiO <sub>2</sub> @MS@BP NPs 的制备 .....	61
3.2.3.1.4 荧光纳米颗粒的形貌检测 .....	62
3.3 结果与讨论 .....	62
3.3.1 核-壳型二氧化硅纳米颗粒 FITC@SiO <sub>2</sub> @MS NPs 的性质表征 .....	62
3.3.2 温敏嵌段共聚物-二氧化硅复合纳米颗粒 FITC@SiO <sub>2</sub> @MS@BP NPs 的表征 .....	64
3.4 小结 .....	67
参考文献 .....	68

总结与展望 .....	71
攻读硕士学位期间发表与交流的论文 .....	72
致谢 .....	73

厦门大学博硕士论文摘要库

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Introduction in thermosensitive polymers</b> .....	1
<b>1.3 Characteristics of thermosensitive polymer's LCST</b> .....	2
<b>1.4 Some common thermosensitive polymers</b> .....	3
<b>1.5 LCST control of thermosensitive polymers</b> .....	5
1.5.1 The "post-control" of LCST based on light-sensitive groups .....	6
1.5.2 The "post-control" of LCST based on coordination .....	8
1.5.3 The "post-control" of LCST based on other methods .....	10
<b>1.6 Synthetic methods used for preparing thermosensitive polymers</b> .....	10
1.6.1 Free radical polymerization .....	10
1.6.2 Living/controlled radical polymerization .....	11
1.6.2.1 Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization ..	11
1.6.2.2 Atom transfer radical polymerization .....	13
<b>1.7 Research advances and applications in thermosensitive polymers</b> .....	14
1.7.1 Drug control release .....	14
1.7.2 Cell/ protein adhesion and detachment .....	17
1.7.3 Enzyme-immobilization .....	18
1.7.4 Thermosensitive polymer-biopolymer conjugates .....	20

<b>1.8 Conceive of the dissertation</b> .....	21
<b>Reference</b> .....	23
<b>Chapter 2 The “post-control” of thermosensitive block copolymer’s LCST with light triggering</b> .....	36
<b>2.1 Introduction</b> .....	36
<b>2.2 Experimental section</b> .....	38
2.2.1 Reagents.....	38
2.2.2 Instruments and characterizations.....	39
2.2.3 Methods.....	39
2.2.3.1 Synthesis and characterizations .....	39
2.2.3.1.1 Synthesis of light-responsive monomer NBAE.....	39
2.2.3.1.2 Synthesis of macroinitiator PEG-Br .....	40
2.2.3.1.3 Synthesis of block copolymer PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE).....	40
2.2.3.1.4 Determination of absorption spectra of the polymer after various periods of UV irradiation .....	41
2.2.3.1.5 LCST determination of the polymer at different pH and after various periods of UV irradiation .....	41
<b>2.3 Results and discussion</b> .....	41
2.3.1 Design a novel type light-responsive block copolymer.....	42
2.3.2 Characterizations of block copolymer PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE) ..	42
2.3.3 The “post-control” of block copolymer PEG- <i>b</i> -P(NIPAM- <i>co</i> -NBAE)’s LCST.....	44

2.3.4 The effects of pH on block copolymer's LCST .....	46
2.3.5 Stability of the block copolymer and the resulting polymers .....	48
2.3.6 Self-assembly behavior of the block copolymer.....	49
<b>2.4 Conclusions</b> .....	<b>51</b>
<b>Reference</b> .....	<b>52</b>
<b>Chapter 3 Synthesis and characterizations of core-shell silica hybrid nanoparticles based on light-responsive and thermosensitive block copolymer.....</b>	<b>58</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>58</b>
<b>3.2 Experimental section</b> .....	<b>60</b>
3.2.1 Reagents.....	60
3.2.2 Instruments and characterizations.....	60
3.2.3 Methods.....	60
3.2.3.1 Synthesis and characterizations .....	60
3.2.3.1.1 Synthesis of silica nanoparticles FITC@SiO <sub>2</sub> NPs doped by FITC.....	60
3.2.3.1.2 Synthesis of core-shell silica nanoparticles FITC@SiO <sub>2</sub> @MS NPs.....	61
3.2.3.1.3 Synthesis of block copolymer - silica nanoparticles FITC@SiO <sub>2</sub> @MS@BP NPs .....	61
3.2.3.1.4 Morphology characterizations of fluorescent nanoparticles .....	62
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	<b>62</b>

3.3.1 Characterizations of core-shell silica nanoparticles FITC@SiO <sub>2</sub> @MS NPs.....	62
3.3.2 Characterizations of block copolymer - silica nanoparticles FITC@SiO <sub>2</sub> @MS@BP NPs.....	64
<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>67</b>
<b>Reference .....</b>	<b>68</b>
<b>Conclusions and prospect .....</b>	<b>71</b>
<b>Publications.....</b>	<b>72</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>73</b>

## 摘要

温敏聚合物是一类能够对环境温度刺激产生响应的智能聚合物,由于其具有良好的生物相容性、温度可调性、储存稳定性、柔韧性等优点,在药物控制释放、酶的固定、细胞培养分离及免疫分析等方面有着巨大的潜在应用前景。本论文以温敏聚合物为研究对象,致力于研究其对温度敏感的可调控特性,并制备了基于温敏聚合物的复合纳米颗粒,探讨其在分析生物化学相关领域的应用前景。

本论文共分为三章,包含以下主要研究内容:

第一章为前言,首先介绍了温敏聚合物的低临界溶解温度(LCST)特性和相变机理以及一些常见的温敏聚合物,接着介绍了温敏聚合物的制备方法及其LCST的调控方法,最后综述了温敏聚合物在药物控制释放、细胞吸附分离、酶固定和聚合物-生物分子共轭物等方面的研究进展。在此基础上提出论文设想。

第二章利用原子转移自由基聚合(ATRP),以端基修饰2-溴-2-甲基丙酰基的聚乙二醇(PEG-Br)作为大分子引发剂,引发温敏单体N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和光活性单体邻硝基苄基丙烯酸酯(NBAE)共聚,制备得到具有光响应特性的温敏嵌段共聚物。该聚合物的LCST可以通过紫外光照进行后调控,得到一系列基于不同亲水/疏水组分比例而具有不同LCST的温敏共聚物。该光响应温敏嵌段共聚物具有良好的水溶性,LCST可调控范围广,产物稳定,有望应用于建立新型药物控制释放系统。

第三章设计合成了一种新型的聚合物-二氧化硅复合纳米颗粒。先后通过共价包埋法、反相微乳液法、CTAB模板法、同步水解法制备了掺杂染料FITC、表面氨基化的核-壳型二氧化硅荧光纳米颗粒。该方法制备出来的二氧化硅荧光纳米颗粒形貌良好、尺寸均一,包埋的染料FITC保持高的荧光强度和稳定性。经过氨基修饰的荧光纳米颗粒可以方便键合其他分子或者生物活性物质,在生物分子标记和细胞成像方面具有广泛的应用前景。研究中将温敏嵌段共聚物通过溴与氨基的反应共价连接到该核-壳型二氧化硅表面,从而制备了一种新型的聚合物-二氧化硅复合纳米颗粒,后续研究如对该复合纳米颗粒体系进行完善将有望同时实现荧光成像、可控药物释放等多功能应用。

关键词：后调控；光响应；温敏嵌段共聚物；低临界溶解温度；核-壳型二氧化硅；复合纳米颗粒。

厦门大学博硕士学位论文摘要库



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库