

文章编号: 1000-7032(2008)02-0376-05

掺杂 4-苯基卟啉的 聚苯乙烯-二氧化硅复合纳米微球的制备

邓迎春¹, 李月娟¹, 孟建新^{2*}, 曹丽伟²

(1. 暨南大学 化学系; 2. 暨南大学 纳米化学研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 首先利用苯乙烯与 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 化学反应合成共聚前驱物, 利用 TEOS 在一定的条件下水解与缩合, 一步合成了有机-无机复合纳米微球。用扫描电镜、红外光谱对共聚物及复合纳米粒子进行了表征。将非水溶性发光材料四苯基卟啉掺杂其中, 制备出荧光复合纳米粒子。该粒子表现出了良好的发光性能, 染料泄漏与猝灭几乎为零, 可以作为一种新型的高效率的生物标记材料。

关键词: KH-570 共聚前驱物; 复合纳米粒子; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7860

文献标识码: A

1 引 言

半导体纳米晶可偶联到生物分子上, 作为生物荧光探针, 用于免疫生物学和临床检验学等医学领域^[1-3]。有机染料掺杂 SiO₂ 纳米粒子在生物分析和医学诊断等领域已得到广泛地应用。但是, 染料使用过程中从纳米粒子中泄漏的问题一直没有得到很好的解决。以往研究者多采用物理方法将荧光素直接包裹于二氧化硅中, 该方法存在着严重的荧光泄漏问题。宁巧玉等利用化学键合的方法将氨基荧光素^[4]及稀土配合物^[5]掺杂于二氧化硅中, 制备出具有核壳结构的二氧化硅荧光纳米粒子, 有效的减少荧光染料的泄漏, 但荧光泄漏问题仍然存在。同时, 由于 SiO₂ 的亲水性, 许多性质良好但疏水性的荧光染料无法在 SiO₂ 中很好地掺杂, 极大地限制了其应用。

有机-无机杂化材料是高分子材料研究的一个新兴领域, 高分子基纳米复合材料由于既保持了高分子基体本身的各种优异性能, 又能充分发挥纳米单元的特异性, 还可抑止纳米单元的氧化和聚集, 增加粒子的稳定性和在介质中的分散性, 提高材料的综合性能, 近年来引起人们极大的兴趣^[6-8]。目前研究较多的有纳米 SiO₂ 包覆高分子

纳米复合粒子, 研究者采用物理吸附法、原位聚合法、分散聚合法等多种方法进行了包覆, 但产率和接枝效率均较低。Marcu 等^[9]用微乳液聚合方法合成了较稳定的含硅氧烷基的乙烯基的单体共聚物乳胶粒, 但未对乳胶粒形态进行设计和控制。Bourgeat-Lami 等^[10]通过乳液聚合法制备了精细聚苯乙烯-二氧化硅复合颗粒, 但该方法合成路线繁琐、制备条件苛刻。近年来, 通过溶胶-凝胶原位聚合反应, 利用含乙烯基的有机硅单体和乙烯基单体合成有机-无机杂化材料已有研究^[11-13]。但掺杂染料制备发光材料的报道不多, Hanan Sertchook 等^[14]制备了掺杂苏丹红染料的聚苯乙烯-二氧化硅纳米粒子, 但对其所用的聚苯乙烯分子量有严格的要求, 该材料实验室合成十分困难。本文利用廉价易得的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 修饰聚苯乙烯纳米粒子, 使其两端羟基化, 采用溶胶-凝胶法制备了掺杂非水溶性发光材料四苯基卟啉的 PS-SiO₂ 复合纳米粒子。所得染料掺杂 PS/SiO₂ 复合纳米粒子, 在水中染料泄漏几乎为零。同时聚苯乙烯高度的疏水性, 使得水分子很难进入微孔内对染料发生荧光猝灭作用, 而 SiO₂ 的亲水性, 使粒子在水中很容易分散及与生物分子偶联, 有望得到广泛的推广应用。

收稿日期: 2007-08-25 修订日期: 2007-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (20475021); 广东省自然科学基金团队项目 (05200555) 资助项目

作者简介: 邓迎春 (1983-), 女, 湖南张家界人, 硕士研究生, 主要从事发光免疫分析的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: tnj@jnu.edu.cn, Tel: (020) 85220223

2 实 验

2.1 主要试剂及仪器

苯乙烯为天津市福晨化学试剂厂产品, 使用前用 10% 的氢氧化钠水溶液萃取 3 次, 再用水反复萃取, 无水硫酸钠干燥 48 h 后, 在 35 °C 减压蒸馏, 最后得到的单体在气相色谱上未出现杂质峰, 将纯化的苯乙烯在 -10 °C 下保存待用。3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 为天津市化学试剂一厂产品; Triton X-100 为华美生物有限公司产品; 四苯基卟啉 (TPP) 由香港浸会大学提供; 四乙氧基硅烷 (TEOS) 为 Ahrich 公司产品。十二烷基苯磺酸钠 (SDS), 过硫酸钾 (PPS) 等其他试剂均为分析纯试剂, 所用水均为二次蒸馏水。

样品荧光性质测定使用 970MC 型荧光分光光度计 (上海三科仪器有限公司), 红外光谱测定使用 EQUINOX-55 红外光谱仪 (德国)。样品微观形貌分析使用 LEO 1530 型扫描电子显微镜。

2.2 实验方法

2.2.1 双端羟基化聚苯乙烯纳米粒子的制备

将 0.8 g 十二烷基苯磺酸钠 (SDS), 0.084 g 碳酸氢钠 (NaHCO_3), 2 mL 苯乙烯单体共同溶于 100 mL 水中, 于油浴 70 °C, 通 N_2 的气氛下搅拌数分钟。待溶液均匀后加入 0.3 g PPS, 反应 20 h 后加入 2 mL KH-570 让其继续反应 12 h 反应过程如图 1 所示。用 10 倍甲醇将羟基化聚苯乙烯水胶乳稀释, SDS、苯乙烯单体和低聚物可溶于甲醇。羟基化聚苯乙烯颗粒凝集析出, 离心分离, 用甲醇和蒸馏水反复洗涤, 烘干待用。

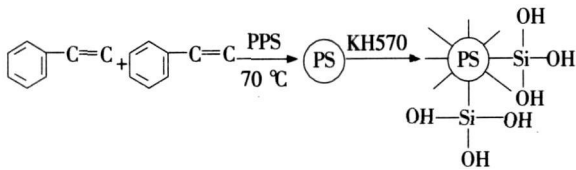


图 1 制备羟基化共聚前驱物

Fig 1 Synthesis of hydroxy-containing polymer precursors

2.2.2 掺杂四苯基卟啉染料的聚苯乙烯/二氧化硅 (PS/ SiO_2) 纳米复合微球的制备

采用溶胶-凝胶法, 称取 0.2 g 羟基化聚苯乙烯纳米粒子, 将其溶解于 2 mL 的甲苯中, 加入 2 mL TEOS, 370 μL Triton X-100, 0~2.0 mg 四苯基卟啉染料, 反应 0.5 h, 于另一 100 mL 的锥形瓶

中, 加入 50 mL 的无水乙醇, 10 mL 25% 氨水, 搅拌数分钟后, 两锥形瓶液体混合, 继续搅拌 24 h 离心分离, 烘干待用。

2.2.3 染料在水中的猝灭与泄漏实验

取适量所制备的荧光纳米复合粒子, 超声振荡 10 min 分散于 4 mL 蒸馏水中。用 970MC 型荧光分光光度计在 422 nm 的激发波长下检测所得乳状液的荧光强度, 然后再将乳状液离心分离, 沉降下来的纳米颗粒又重新分散在 4 mL 水溶液中。重复上述操作数次, 通过荧光强度的变化情况确定有机荧光染料的猝灭与泄漏程度。

3 结果与讨论

3.1 双端羟基化聚苯乙烯纳米粒子的表征

图 2 为聚苯乙烯 (PS) 和用 KH-570 修饰了的聚苯乙烯的红外光谱。聚苯乙烯 (PS) 在 1451, 1491, 1600, 2919, 3022 cm^{-1} 有明显的特征吸收峰, 而 PS-KH570 在 1730 cm^{-1} 处有一明显的伸缩振动峰, 为 KH-570 中 C=O 的特征峰, 这表明 PS 与 KH-570 已通过化学键合的方式结合起来。

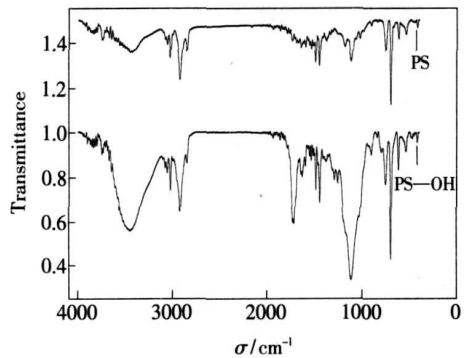


图 2 PS 和 PS-OH 纳米微球的红外光谱

Fig 2 FTIR spectra of PS, PS-OH nanoparticles

3.2 PS/ SiO_2 纳米复合微球的表征及分析

采用溶胶-凝胶法制备纳米复合材料, 首先将共聚前驱物 (PS-OH) 溶解于甲苯中, 再加入 TEOS、表面活性剂及非水溶性染料四苯基卟啉, 使之构成了一个稳定的乳液体系。当与乙醇混合时, 在表面活性剂的作用下两体系很均匀地混合在一起, 修饰了羟基的聚苯乙烯由于带有亲水基团 -OH, 在乙醇体系中很容易分散开, 不会发生团聚。利用 TEOS 水解与缩合作用形成 PS/ SiO_2 纳米复合粒子。对所制备的纳米粒子进行了结构与成分的表征, 结果如图 3、4 所示。所制

备的 PS/SiO₂ 复合纳米粒子大小均一, 分散性好。红外图谱上 1 491, 1 600, 2 919, 3 022 cm⁻¹ 有 PS—OH 的特征吸收峰。在 1 111 cm⁻¹ 处有 Si—O—Si 或 O—Si—C 这两个官能团的特征吸收峰。由此证明所制备的纳米复合材料既含有聚苯乙烯的成分又含有二氧化硅的成分。

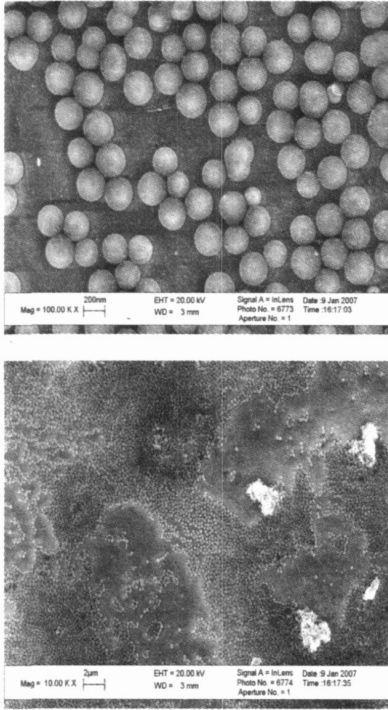


图 3 PS/SiO₂ 复合纳米微球的扫描电子显微镜照片
Fig. 3 SEM image of PS/SiO₂ composite nanoparticles.

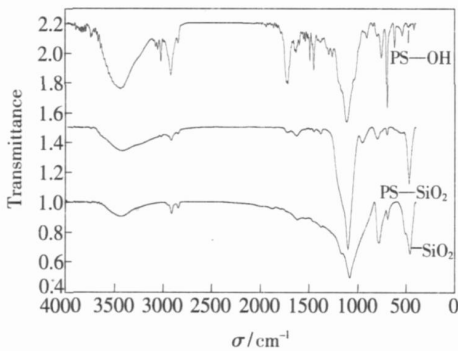


图 4 PS—OH, PS/SiO₂ 和 SiO₂ 纳米微球的红外光谱
Fig. 4 FTIR spectra of PS—OH, PS/SiO₂ and SiO₂ nanoparticles.

3.3 染料在水中的猝灭与泄漏实验

如图 5 所示为四苯基卟啉染料在 DMF 溶液和 PS/SiO₂ 纳米微球粒子乳状液的荧光光谱图。可以看出, 发射峰的位置变化很小, 这表明四苯基卟啉染料掺杂进入到 PS/SiO₂ 纳米粒子后性质并未改变, 本文发展的是一种物理包裹染料不泄漏

的方法。进一步的实验还表明, 这种纳米粒子在水中具有很好的稳定性, 如图 6 所示, 四苯基卟啉掺杂 PS/SiO₂ 复合纳米粒子多次水洗过程中, 其发光强度基本不变。水洗 4 次后发光强度仍有原来的 99.5%, 考虑测量误差可以认为染料的泄漏为零, 这相对于用二氧化硅包裹其他染料的纳米粒子, 染料泄漏性能得到了极大的改善。宁巧玉等^[15]制备的丹酰氯二氧化硅纳米发光标记物水洗 8 次后, 荧光强度为原来的 79%, 段菁华等^[16]以羊抗人免疫球蛋白标记的异硫氰酸荧光素为核材料制备的二氧化硅荧光纳米颗粒, 在水中浸泡 750 min 后, 荧光强度只为原来的 60%。直接用二氧化硅包裹时, 由于二氧化硅的亲水性和表面多孔的结构, 水分子很易进入所形成的纳米粒子中的孔道, 从而使二氧化硅纳米粒子包裹的染料明显泄漏。而荧光复合纳米粒子是由 SiO₂ 和聚苯乙烯两种材料复合而成, 聚苯乙烯位于 SiO₂ 的内部。疏水性的四苯基卟啉染料靠疏水作用力结合在纳米粒子中的 PS 部位。由于聚苯乙烯的疏

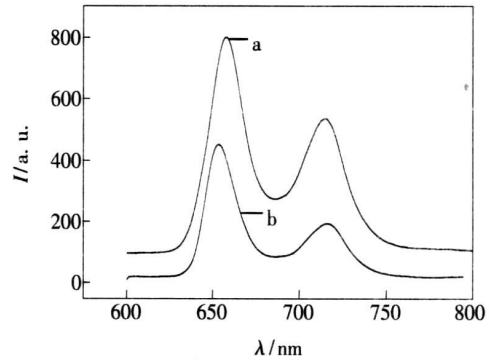


图 5 卟啉 DMF 溶液和 PS/SiO₂ 纳米微球的发射光谱
Fig. 5 Emission spectra of (a) phenylporphyrin DMF solution and (b) phenylporphyrin hybrid nanosphere.

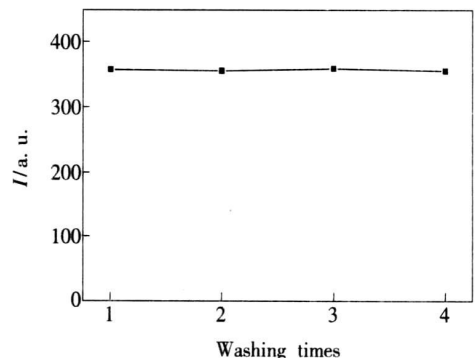


图 6 PS/SiO₂ 纳米微球在水中的稳定性
Fig. 6 Water stability of fluorescent PS/SiO₂ composite nanoparticles.

水性, 水分子很难接近而不能猝灭染料的发光; 同时利用二氧化硅的亲水性, 使得纳米粒子在水中很容易分散。因此这种方法很好地解决了疏水性染料无法在 SD_2 中掺杂的问题。可以在疏水性染料— SD_2 纳米粒子的制备中得到推广应用。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法成功的制备出了掺杂非水溶性四苯基卟啉发光染料的 PS/ SD_2 荧光复合纳

米粒子, 该方法操作简单, 条件温和, 所制备的纳米复合粒子大小均一, 分散性好, 发光稳定性很好, 很好地解决了以往普遍存在的荧光染料泄漏与发光猝灭的问题。这种方法也适用于其它很多非水溶性染料掺杂纳米粒子的制备。且二氧化硅表面可以方便地进行修饰以形成活性基团, 与生物抗体等免疫物质偶联, 有望在生物学分析和医学诊断等领域得到推广应用。

参 考 文 献:

- [1] Tang A wei, Teng feng, Gao Yin hao, *et al*. Synthesis and luminescent properties of core/shell/shell structural CdSe/CdS/ZnS nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumini* (发光学报), 2006, 27(2): 234-238 (in Chinese).
- [2] Feng L ijun, Kong X ianggui. A novel approach to prepare CdSe/ZnSe core-shell nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumini* (发光学报), 2006, 27(3): 383-3887 (in Chinese).
- [3] Feng B ian, Teng F eng, Tang A wei, *et al*. Application of an inopenol stabilized CdSe nanoparticles as a fluorescent label for lysozyme [J]. *Chin. J. Lumini* (发光学报), 2007, 28(3): 421-424 (in Chinese).
- [4] N ing Q Y, M eng J X, W ang H M. Preparation of fluorescent doped silica nanoparticles [J]. *Chem. Journal on Internet*, 2005, 7(10): 69-74
- [5] N ing Q Y, M eng J X, W ang H M, *et al*. Novel terbium chelete doped fluorescent silica nanoparticles [J]. *J. Rare Earths*, 2006, 24(2): 193-196
- [6] Canuso F. Nanoengineering of particle surface [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(1): 11-21.
- [7] Canuso F, L ichtenfeld H, M L hwa h H, *et al*. Electrostatic self-assembly of silica nanoparticle-polyelectrolyte multilayers on polystyrene latex particles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(33): 8523-8524
- [8] Canuso F, Canuso R A, M L hwa h H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating [J]. *Science*, 1998, 282(5386): 1111-1113
- [9] M ancu I, Daniels E S, D imon e V L, *et al*. Incorporation of a koxysilane into model latex systems Vinyl copolymerization of vinyltriethoxysilane and n-butyl acrylate [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(2): 328-332
- [10] Bougeat-Lan i E, T issot J, L efebvre F. Synthesis and characterization of SOH-functionalized polymer latexes using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6185-6191
- [11] G iannelis E. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Adv. Mater.*, 1996, 8(1): 29-35
- [12] W en J, W ikes G L. Preparation of highly porous silica gel from poly(tetramethylene oxide)/silica hybrids [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(9): 1968-1971
- [13] Sanchez C, R bot E, L ebeau B. Hybrid polydimethylsiloxane-zirconium oxo nanocomposites. Part I. Characterization of the matrix and the siloxane-zirconium oxo interface [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9(3): 769-778
- [14] Sertchook H, A vir D. Submicron silica/polystyrene composite particles prepared by a one-step sol-gel process [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15(8): 1690-1694
- [15] N ing Q Y, M eng J X, L iu Y L, *et al*. Preparation of novel DNS-CI fluorescent silica nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumini* (发光学报), 2006, 27(3): 393-396 (in Chinese).
- [16] Duan J H, W ang K M, Tan W H, *et al*. A study of a novel organic fluorescent core-shell nanoparticles [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2003, 24(2): 255-259 (in Chinese).

Preparation of Polystyrene/Silica Composite Nanoparticles Doped with Tetraphenylporphyrin

DENG Ying-chun, LI Yue-juan, MENG Jian-xin, CAO Li-wei

(1. Department of Chemistry, Jinan University,

2. Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract In an effort to prepare efficient and uniform bio-labels, we describe a convenient one-step sol-gel route to composite polymeric organic-inorganic nanosphere. First, the copolymer precursors were obtained via copolymerizations of styrene (St) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570), then the organic-inorganic hybrid materials have been prepared by properly controlling the condition of hydrolysis and condensation of sol-gel materials tetraethyl orthosilicate (TEOS). The copolymer precursors and their hybrid copolymers were explored and characterized by several methods including scanning electron microscope (SEM) and FTIR spectra. The scanning electron microscope (SEM) showed that the nanoparticles are very uniform, they are spherical and monodispersed with a diameter of about 200 nm. The FTIR spectra showed that the organic-inorganic nanoparticles contain polystyrene and silica two materials. The particles were also found to be good carriers for entrapped hydrophobic dyes such as phenylporphyrin molecules. The fluorophores are well protected from the environment when they were doped into the polystyrene network. Because of the hydrophobe polystyrene, water molecules can not contact the phenylporphyrin molecules inside. The outside hydrophilic silica network also helps the nanoparticles disperse into the water. The method significantly reduces fluorescent dyes leaching and quenching from the nanoparticles. The emission maximum, compared with the phenylporphyrin DMF solution, change a little. It indicates that this is a physical method for doping dyes. The fluorescent nanoparticles prepared by using the novel method have the advantages such as high fluorescent and good fluorescent stability. The particles are potential of good biocompatibility since they are a pure silica surface and can thus be modified easily with many biomolecules for added biochemical functionality. The particles can be accepted as an effective biological labels.

Key words KH-570, copolymer precursors, nanocomposite, sol-gel route