

文章编号: 1000-7032(2019)04-0440-07

POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的可控合成及其荧光响应行为

王大鹏, 宋秋生*, 刘 贲, 姚玉田

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用3-苄基三硫代碳酸酯基丙酸(BSPA)对氨基丙基七异丁基笼型倍半硅氧烷(POSS-NH₂)进行修饰, 制备了POSS杂化RAFT试剂(POSS-BSPA);以4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并噁二唑(NBDCl)为母体染料,合成4-(2-丙烯酸胺乙基酯)-7-硝基-2,1,3-苯并噁二唑(NBDAE)荧光单体;以POSS-BSPA引发N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)和NBDAE进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合,合成了一种POSS杂化荧光温敏大分子POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)。采用FTIR、¹H NMR、GPC对反应过程和产物结构进行了表征。采用PL光谱分别研究了在水和四氢呋喃(THF)中环境温度与F⁻对它的荧光响应行为,并探讨了相关机理。结果表明,温度对其在水溶液中的荧光发射具有明显影响,在THF中其荧光发射几乎不受温度影响;F⁻对其在水中的荧光发射影响相对较小,而对其在THF中的荧光猝灭十分显著。

关键词: POSS; 可逆加成-断裂链转移(RAFT); 温敏; F⁻检测; N-异丙基丙烯酰胺

中图分类号: O631.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20194004.0440

Controllable Synthesis of POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) and Its Fluorescent Responsive Behavior

WANG Da-peng, SONG Qiu-sheng*, LIU Ben, YAO Yu-tian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

* Corresponding Author, E-mail: songqius@163.com

Abstract: In this paper, aminopropylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-NH₂) was decorated with 3-benzylsulfanylthio-carbonylsufanylpropionic acid (BSPA) to prepare a POSS-containing RAFT agent (POSS-BSPA), 4-chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBDCl) as the maternal dye to prepare (2-acryloyloxyethylamino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBDAE) fluorescent monomer; a reversible-fragmentation addition (RAFT) copolymerization of N-isopropylacrylamide (NIPAm) and NBDAE were conducted under action of POSS-BSPA and AIBN to synthesize a novel thermosensitive fluorescence hybrid polymer POSS-P(NIPAm-co-NBDAE). The reaction process and structure were investigated by FTIR, ¹H NMR and GPC. The fluorescence response behaviors of it to F⁻ and ambient temperature were investigated by photoluminescence (PL) in solution of H₂O or THF, and the related mechanism was discussed. The results show that, in aqueous solution, the fluorescence emission of the polymer is influenced greatly by ambient temperature, while it is influenced little in THF solution. Moreover, F⁻ has a relatively slight effect on its fluorescence emission in water, and it can be quenched in THF dramatically.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); reversible-fragmentation addition (RAFT); hybrid; F⁻ detection; N-isopropylacrylamide

收稿日期: 2018-06-08; 修订日期: 2018-09-10

基金项目: 合肥工业大学创新基金(2017CXCY198)资助项目

Supported by Innovation Foundation of Hefei University of Technology(2017CXCY198)

1 引言

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)是一种典型的温度响应性聚合物,由于其大分子结构中既有亲水性的氨基,又含有疏水性的异丙基,在较低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)时显示出体积相转变。当温度低于 LCST 时,大分子表现出亲水性,呈溶解状态;而当温度高于 LCST 时,因异丙基体现出疏水性,使大分子呈收缩状态^[1-3]。利用 PNIPAm 的这一独特性能,将荧光材料与其进行复合制备具有荧光温敏特性的新材料,逐渐成为智能新材料领域的研究热点^[4-5]。这些新材料在荧光温度传感^[6-7]、痕量离子探测^[8]、药物负载与可控释放及其监测^[9-11]等领域具有重要的应用价值。

近年来,可控聚合方法因其单体适用面广、操作条件温和、分子量可控、分子量分布窄等特性,在制备荧光温敏型 PNIPAm 新材料的研究中逐渐引起关注,并由此获得了大量结构明确、可调的荧光温敏型新材料^[12]。POSS 是一种以 Si—O—Si 骨架为主体的新型纳米杂化材料,将 POSS 与有机聚合物进行杂化,可获得兼具有机-无机特性的新材料^[13-15]。

本文通过一系列化学反应,将 POSS 引入 PNIPAm 大分子中,获得一种结构新颖的 POSS 杂化荧光温敏大分子。利用 PL 光谱分别对其在水中和有机溶剂中的荧光温敏行为及其对 F⁻ 的刺激响应行为进行研究,并探讨了相关机理。

2 实验

2.1 实验药品

氨丙基七异丁基笼型倍半硅氧烷(POSS-NH₂),购自 Hybrid Plastics Company。3-苄基三硫代碳酸酯基丙酸(BSPA)、4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并噁二唑(NBDCl)购自 Aldrich。其他试剂均为分析纯试剂,购自国药集团试剂有限公司。其中,亚硫酰氯在使用前蒸馏,四氢呋喃(THF)和二氯甲烷经 MgSO₄ 脱水处理,偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇重结晶精制,N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)使用前在正己烷中重结晶。

2.2 样品合成

2.2.1 BSPA 修饰的 POSS 基 RAFT 试剂(POSS-BSPA)的合成

磁力搅拌下,将 0.2 g BSPA 和 5 mL 无水

CH₂Cl₂ 加入干燥的 10 mL 封管中,封管通氮置换空气。然后,将新鲜蒸馏的 0.3 mL 亚硫酰氯滴入 BSPA 溶液中,加入 2 滴 DMF。将上述反应物加热回流 1 h,常压蒸馏脱除溶剂,得黄色粘稠液体;将其置于真空干燥箱中室温下减压脱除溶剂,得中间体苄基三硫代碳酸酯基丙酸氯(BSPCl)。取 0.25 g POSS-NH₂ 溶于 10 mL THF 中,加入 0.5 mL 新蒸的吡啶,置于冰水浴中。然后,缓慢滴加 BSPCl 的 THF 溶液 10 mL。之后在室温下搅拌反应 12 h。过滤混合物,旋蒸减压浓缩滤液。残余物通过硅胶色谱纯化,再用乙酸乙酯/石油醚(1:4, V/V)洗脱,得黄色固体 3-苄基三硫代碳酸酯基丙酸-3-丙酰胺基多面体低聚倍半氧烷(POSS-BSPA)。

2.2.2 NBDAE 的合成

以 NBD-Cl 为母体染料参照文献[16]合成 NBD-NHCH₂CH₂OH(NBDMEA)。然后,取 50 mg 的 NBDMEA(0.22 mmol)溶于 15 mL 乙腈中,加入 1 mL 丙烯酰氯,在磁力搅拌下加热回流 4 h 后,将其置于旋转蒸发器中蒸干。残余物采用色谱分离,再用乙酸乙酯-正己烷(1:1)混合溶剂洗脱,得橙色粉末状 NBDAE。

2.2.3 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的合成

将 POSS-BSPA(25.0 mg)、NIPAm(0.5 g)、NBDAE(5.6 mg)和 AIBN(0.012 g)加入含有 1,4-二噁烷(10 mL)的聚合管中,通氮气 10 min 后,在 65 °C 的恒温水浴中进行聚合 12 h,整个过程氮气保护。然后,将聚合管迅速冷却。反应混合物倒入过量乙醚中沉淀纯化 3 次,得到聚合物 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)。

2.3 测试与表征

核磁共振(¹H NMR)氢谱采用 VNMRS600 型超导核磁共振仪(美国安捷伦科技公司)测定,CDCl₃ 为溶剂。红外光谱(FTIR)采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪(美国热电公司)测定, KBr 压片,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。凝胶色谱(GPC)采用 Waters 1515 型 GPC 凝胶色谱仪(美国 Waters 公司)分析,THF 为流动相,流速 0.3 mL/min,测试温度 40 °C,聚苯乙烯为标准参照物。荧光光谱(PL)采用 F-4600 型荧光分光光度计(日本日立高新技术公司)测定,激发波长 460 nm。

3 结果与讨论

3.1 ^1H NMR 分析

3.1.1 POSS-BSPA 的 ^1H NMR 图谱

对 BSPA 功能化 POSS-NH₂ 前后的样品进行了 ^1H NMR 光谱分析, 结果绘于图 1。BSPA 的 ^1H NMR 图谱(图 1(a))中, $\delta = 2.84 \times 10^{-6}$, 3.63×10^{-6} 的双峰分属 $-\text{CH}_2$ 质子(a, b), 4.61×10^{-6} (c) 为苯环相连的 $-\text{CH}_2$ 峰, $(7.34 \sim 7.27) \times 10^{-6}$ (d) 为苯环上的芳族质子峰。图 1(b) 中, $\delta = 0.95 \times 10^{-6}$ (a), 1.85×10^{-6} (b), 0.599×10^{-6} (c, d), 1.60×10^{-6} (e) 和 3.67×10^{-6} (f) 的信号分别归属于 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 POSS 骨架中 $-\text{CH}_2$ 的质子峰。与图 1(a) 相比, POSS-BSPA 的 ^1H NMR 光谱(图 1(c))中,

$-\text{CH}_2$ 质子峰(g)从 2.84×10^{-6} 向 2.60×10^{-6} 发生位移。 $\delta = 0.951 \times 10^{-6}$ (a)、 1.85×10^{-6} (b)、 0.599×10^{-6} (c, d)、 1.60×10^{-6} (e) 和 3.67×10^{-6} (f) 的峰分别归属于 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 质子和 POSS 骨架中 $-\text{CH}_2$ 的质子。 $\delta = 2.60 \times 10^{-6}$ (g), 3.25×10^{-6} (h), 4.61×10^{-6} (i) 和 $(7.27 \sim 7.34) \times 10^{-6}$ (j) 分别为 $-\text{CH}_2$ ($-\text{HNCOCCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{HNCOCCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 和芳族质子峰。图 1(d) 是 NBDAE 的 ^1H NMR 图谱, 在 $\delta = 8.50 \times 10^{-6}$ (a), 6.49 (b) 出现的吸收峰为苯并咪唑环上的质子吸收峰; 在 $\delta = (6.16 \sim 6.26) \times 10^{-6}$ (g) 之间出现的双峰为烯烃质子吸收峰; 在 $\delta = 5.94 \times 10^{-6}$ (f) 的吸收峰为 $-\text{OOCCH}-$ 的质子吸收峰; 在 $\delta = 4.56 \times 10^{-6}$ (d), 3.84×10^{-6} (e) 的吸收峰为 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的质子吸收峰。

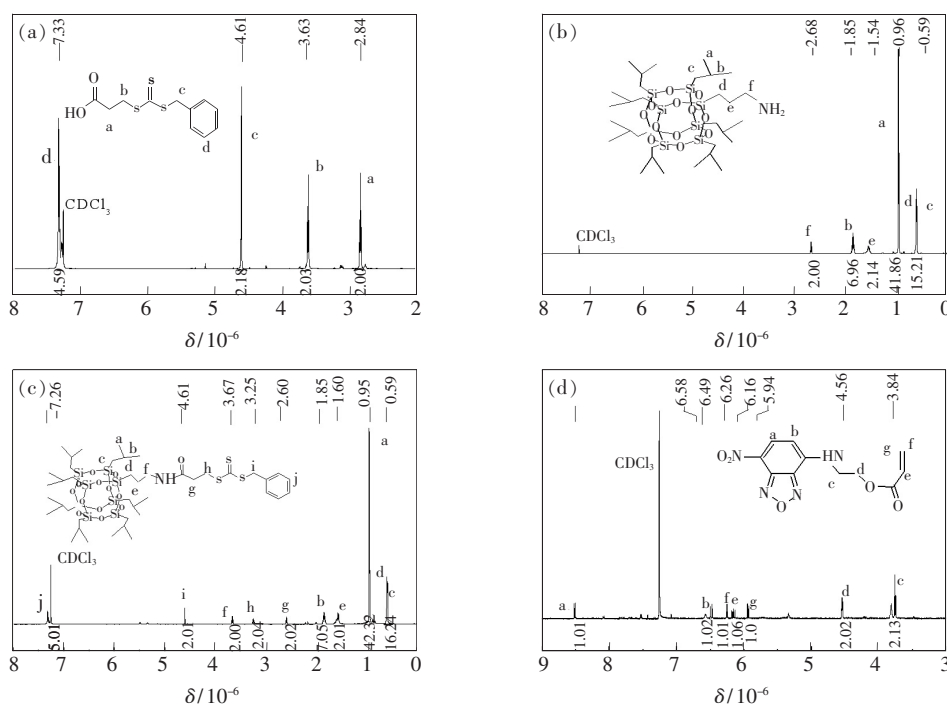


图 1 样品的 ^1H NMR 图。(a) BSPA; (b) POSS-NH₂; (c) POSS-BSPA; (d) NBDAE。

Fig. 1 ^1H NMR spectra of samples. (a) BSPA. (b) POSS-NH₂. (c) POSS-BSPA. (d) NBDAE.

3.1.2 FTIR 图谱

图 2 是部分样品的 FTIR 图谱。BSPA 的图谱(图 2a)中, $2\ 500 \sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰是羧基特征峰; $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\ 404\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{COO}-$ 不对称振动吸收峰; $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 是 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动吸收峰; $1\ 266$, $1\ 338\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{S}$ 振动吸收峰; $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 是亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰; $1\ 432$, $1\ 488\ \text{cm}^{-1}$ 是苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 704 , 800 , 840

cm^{-1} 为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 振动吸收峰^[17]。POSS-NH₂ 的 FTIR 图谱(图 2(b))中, $2\ 957 \sim 2\ 866\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰是甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; $1\ 461\ \text{cm}^{-1}$ 处为甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰; $1\ 110\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰。与 POSS-NH₂ 相比, POSS-BSPA 的图谱(图 2(c))中, $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 处检出新的吸收峰, 分别归属 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 因 N 原子上未共用电子对与 $\text{C}=\text{O}$ 基的 $p-\pi$ 共轭, 吸收峰发生红移。 800

cm^{-1} 处的吸收峰因与 Si—O—Si、苯环及 C=S 的吸收峰有所重叠,故在谱图中难以辨识 C=S 吸收峰。结合 ^1H NMR 和 FTIR 图谱分析结果, BSPA和 POSS-NH₂ 之间通过酰胺键实现键合,并成功制得了 POSS-BSPA。

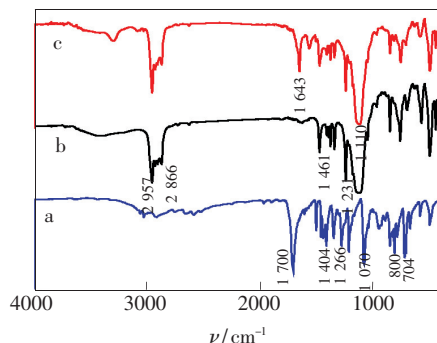


图2 样品的 FTIR 图谱(a. BSPA, b. POSS-NH₂, c. POSS-BSPA)

Fig.2 FTIR spectra of samples (a. BSPA, b. POSS-NH₂, c. POSS-BSPA)

图3是 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的红外谱图。3 446 ~ 3 262 cm^{-1} 的宽峰是酰胺—NH—的伸缩振动峰;2 957 ~ 2 866 cm^{-1} 的吸收峰是甲基 C—H 伸缩振动吸收峰;1 643 cm^{-1} 是 C=O 的伸缩振动吸收峰;1 548 cm^{-1} 为硝基上 N=O 反对称伸缩振动吸收峰;1 463 cm^{-1} 是—CH₃ 反对称伸缩振动吸收峰。

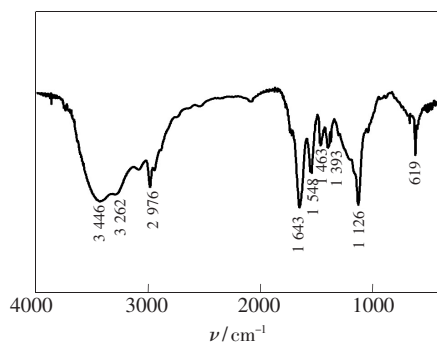


图3 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectrum of POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)

3.1.3 GPC 曲线

对合成的聚合物 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)进行了 GPC 分析, GPC 曲线绘于图4。结果表明, $M_n = 16\ 650$, $M_w = 18\ 149$, $M_w/M_n = 1.09$, 说明合成的聚合物分子量分布窄,符合活性聚合的特征,也说明 POSS-BSPA 是一种有效的 RAFT 聚合链转移剂。

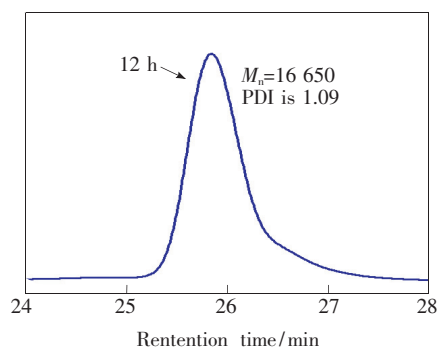


图4 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的 GPC 色谱

Fig.4 GPC chromatogram for POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)

3.2 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的响应性能

3.2.1 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)在水和有机溶剂中的荧光温敏行为

图5(a)为 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)在不同温度下的 PL 谱。由图可知,在 480 ~ 700 nm 处可明显检出 NBDAE 单元的荧光发射峰。当 $T < 28\ ^\circ\text{C}$ 时,聚合物的荧光较弱,随着温度逐渐升高,其荧光发射强度逐渐增大,在 28 ~ 30 $^\circ\text{C}$ 之间其荧光发射强度出现了明显的突变性增大。这是由于 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)中的 PNIPAM 单元为温敏性大分子,随着温度变化在其 LCST 附

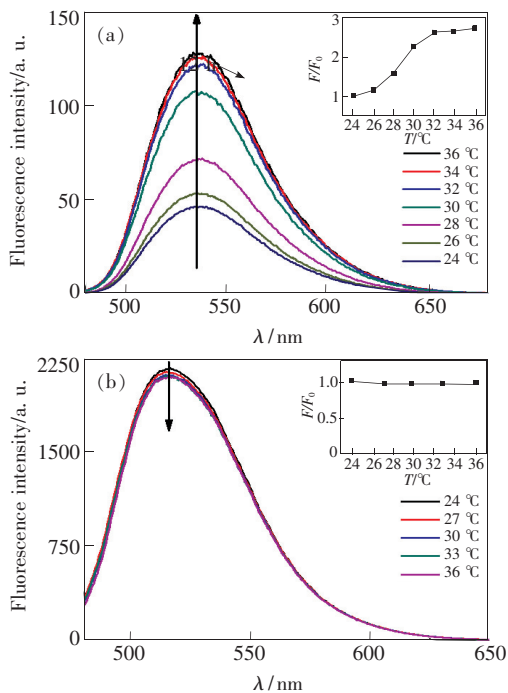


图5 不同温度下 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的 PL 光谱。(a)溶剂为 H₂O;(b)溶剂为 THF。λ_{ex} = 460 nm。

Fig.5 Fluorescence spectra changes of the POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) at different temperature. Solvent: (a) H₂O, (b) THF. λ_{ex} = 460 nm.

近会发生大分子的相转变,即由溶解状态的亲水性大分子转变为疏水的收缩大分子状态。这种相变过程的变化导致 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 大分子荧光发射性能的变化。图 5(b) 给出了 P(NIPAm-co-NBDAE) 在 THF 溶液中不同温度下的 PL 谱及其荧光发射强度变化曲线。结果显示,随着温度的改变,NBDAE 发色团的发射强度基本没有变化。这是因为,在 THF 溶液中,POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 始终处于大分子溶解状态,并不会随着温度变化产生相变过程。因此,其荧光发射强度基本不变。

3.2.2 氟离子对 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 荧光性能的影响

研究中,以四丁基氟化铵为 F^- 源,研究了在水和 THF 中,氟离子浓度对 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 荧光发射的影响, I_0 为染料的初始荧光强度, I 为 TBAF 加入后的终态荧光强度,结果绘于图 6。结果显示,在 THF 溶液中,在 460 nm 光激发下,POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) (0.01 g/L) 的最大荧光发射峰位于 516 nm,荧光强度较高。随着 F^- 浓度逐渐提高,位于 516 nm 处的荧光发射峰强度逐渐减弱;当 F^- 浓度接近 30 $\mu\text{mol/L}$ 时,其荧光强度降到了初始强度的 0.02 倍,几乎完全猝灭。这是由于 F^- 的原子半径较小、电负性较高,易与 NBDAE 相互作用,并对其荧光发射产生影响。具体来说,在浓度较低时, F^- 先与 NBDAE 中的仲胺($-\text{NH}-$)形成氢键;随着 F^- 浓度提高, F^- 通过布朗斯特酸碱相互作用方式夺取仲胺基团上的质子,而使 NBDAE 发色团转变为无荧光的去质子状态^[18-19]。

而在水溶液中,大量的水分子会先与仲胺形成大量氢键,从而减弱了 NBDAE 基团仲胺($-\text{NH}-$)与氟离子之间产生氢键作用的能力,造成水溶液

中 F^- 对其荧光发射的影响相对较小^[20],相关机理如图 7 所示。然而,无论是在水中还是在 THF

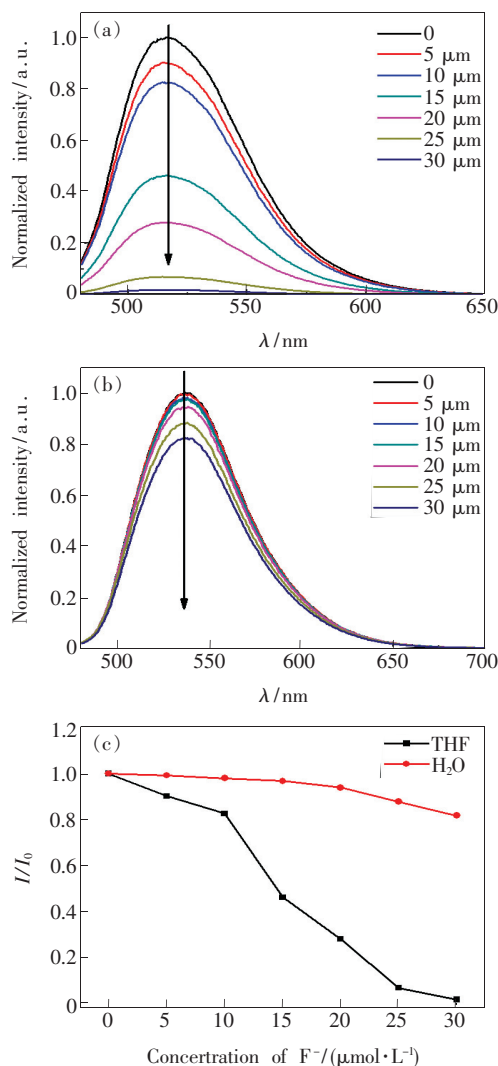


图 6 氟离子浓度对 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 荧光性能的影响。(a) 溶剂为 THF;(b) H_2O ;(c) 荧光强度变化曲线。

Fig. 6 Fluorescence spectra of POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) at various concentrations of F^- . Solution: (a) THF, (b) H_2O . (c) Fluorescence intensity curve.

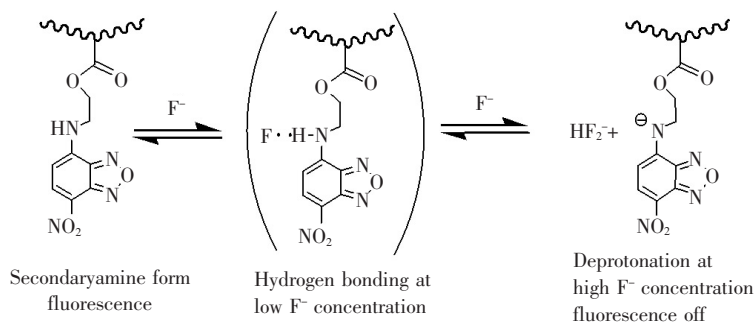


图 7 F^- 对 POSS-P(NIPAm-co-NBDAE) 荧光发射的影响机理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of F^- influence on fluorescence emission of POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)

中,POSS-P(NIPAm-co-NBDAE)的荧光发射强度均与 F^- 浓度之间存在一定的对应关系,即通过分析其PL强度与 F^- 浓度变化规律,测定 F^- 含量。因此,该大分子可望成为一种对 F^- 敏感的荧光传感大分子材料。

4 结 论

本文采用RAFT聚合成功制备了一种新型温敏、 F^- 双重荧光响应大分子POSS-P(NIPAm-co-

NBDAE)。研究表明,在水溶液中,当温度从24℃升高到36℃时,其荧光强度增大约2.5倍;而在THF中其荧光发射几乎不受温度影响; F^- 对其在水中的荧光发射影响相对较小,而对其在THF中荧光猝灭十分显著,当 F^- 浓度接近30 $\mu\text{mol/L}$ 时,其荧光强度降到了初始强度的0.02倍,几乎完全猝灭。结果表明该荧光响应性大分子在 F^- 痕量检测及温度传感领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] BOŢAN V, USTACH V, FALLER R, *et al.*. Direct phase equilibrium simulations of NIPAM oligomers in water [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2016, 120(13): 3434-3440.
- [2] LI K R, CAO Y. Thermo-responsive behavior of block and random copolymers of *N*-isopropylamide/*N,N*-dimethylacrylamide synthesized *via* reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization [J]. *Soft Mater.*, 2010, 8(3): 226-238.
- [3] SEO J W, SHIN U S. Ionic thermo-responsive copolymer with multi LCST values: easy and fast LCST—change through anion exchange [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2016, 27(4): 486-493.
- [4] 宋秋生, 周稳, 吴新民, 等. P(NIPAm-co-RhBHA)-NP 的双重荧光响应行为与影响机制 [J]. *化学学报*, 2016, 74(5): 435-440.
SONG Q S, ZHOU W, WU X M, *et al.*. Dual stimulus-responsive fluorescence behavior and mechanism of P(NIPAm-co-RhBHA)-NP [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2016, 74(5): 435-440. (in Chinese)
- [5] INAL S, KÖLSCH J D, SELLRIE F, *et al.*. A water soluble fluorescent polymer as a dual colour sensor for temperature and a specific protein [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1(46): 6373-6381.
- [6] MA Y M, WEI D X, YAO H, *et al.*. Synthesis, characterization and application of thermoresponsive polyhydroxyalkanoate-graft-poly(*N*-isopropylacrylamide) [J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(8): 2680-2690.
- [7] ZHANG Q L, VANCOILLIE G, MEES M A, *et al.*. Thermoresponsive polymeric temperature sensors with broad sensing regimes [J]. *Polym. Chem.*, 2015, 6(13): 2396-2400.
- [8] HU J M, DAI L, LIU S Y. Analyte-reactive amphiphilic thermoresponsive diblock copolymer micelles-based multifunctional ratiometric fluorescent chemosensors [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4699-4710.
- [9] ZHANG F, WU W B, ZHANG X D, *et al.*. Temperature-sensitive poly-NIPAm modified cellulose nanofibril cryogel microspheres for controlled drug release [J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 415-425.
- [10] QIU H J, CUI B, ZHAO W W, *et al.*. A novel microwave stimulus remote controlled anticancer drug release system based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO} @ \text{mGd}_2\text{O}_3: \text{Eu} @ \text{P}(\text{NIPAm-co-MAA})$ multifunctional nanocarriers [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3(34): 6919-6927.
- [11] YANG Y, SONG Q S, GAO K, *et al.*. $\text{LaF}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanocrystal/PNIPAM nanogels: preparation, thermosensitive fluorescence performance and use as bioprobes for monitoring drug release [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131(4): 33930-33937.
- [12] 刘晓暄, 张永涛, 崔艳艳, 等. NIPAM 共聚物多孔水凝胶的光引发RAFT合成及其溶胀性能 [J]. *高分子学报*, 2011(6): 672-678.
LIU X X, ZHANG Y T, CUI Y Y, *et al.*. Synthesis of porous hydrogels of NIPAM copolymer by reversible addition fragmentation chain transfer photopolymerization [J]. *Acta Polym. Sinica*, 2011(6): 672-678. (in Chinese)
- [13] 宋秋生, 徐园好, 朱小飞. 微乳液法 SiO_2 /罗丹明 B 荧光杂化纳米微球的制备与表征 [J]. *发光学报*, 2011, 32(8): 798-802.
SONG Q S, XU Y H, ZHU X F. Preparation and characterization of fluorescent hybrid nanospheres of SiO_2 /Rhodamine B *via* microemulsion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(8): 798-802. (in Chinese)

- [14] PAN A Z, YANG S, HE L, *et al.*. Star-shaped POSS diblock copolymers and their self-assembled films [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(53):27857-27866.
- [15] WU J, MATHER P T. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications [J]. *Polym. Rev.*, 2009, 49(1): 25-63.
- [16] ONODA M, UCHIYAMA S, SANTA T, *et al.*. A photoinduced electron-transfer reagent for peroxyacetic acid, 4-ethylthioacetyl amino-7-phenylsulfonyl-2,1,3-benzoxadiazole, based on the method for predicting the fluorescence quantum yields [J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(16):4089-4096.
- [17] STENZEL M H, DAVIS T P. Star polymer synthesis using trithiocarbonate functional β -cyclodextrin cores (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization) [J]. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2002, 40(24):4498-4512.
- [18] GHOSH T, MAIYA B G. Fluoride ion receptors based on dipyrrolyl derivatives bearing electron-withdrawing groups: synthesis, optical and electrochemical sensing, and computational studies [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108(51): 11249-11259.
- [19] AMENDOLA V, BOIOCCHI M, COLASSON B, *et al.*. Metal-controlled assembly and selectivity of a urea-based anion receptor [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45(16):6138-6147.
- [20] BOIOCCHI M, DEL BOCA L, ESTEBAN-GÓMEZ D, *et al.*. Anion-induced urea deprotonation [J]. *Chem.-A Eur. J.*, 2005, 11(10):3097-3104.



王大鹏(1993 -),男,安徽淮南人,硕士研究生,2015年于吉林建筑大学获得学士学位,主要从事新型荧光温敏聚合物的研究。

E-mail: 977567335@qq.com



宋秋生(1963 -),男,安徽合肥人,博士,教授,硕士研究生导师,2009年于合肥工业大学获得博士学位,主要从事有机无机杂化功能材料的研究。

E-mail: songqius@163.com