



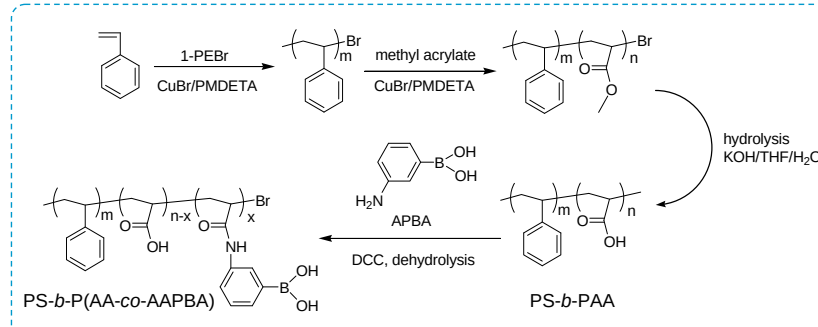
硼酸修饰有序多孔膜的制备与葡萄糖的检测

21029002, 陈鹏程, 徐志康

高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027

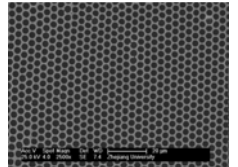


有序多孔材料广泛应用于光子晶体、化学传感器、高效催化负载等功能器件的制备, 是新材料领域的一个重要研究方向。本工作以水滴模板法为基础, 制备了孔内修饰有苯硼酸的蜂窝状有序多孔膜。首先通过原子转移自由基聚合(ATRP)和后续偶联反应合成了不同嵌段比例的苯硼酸修饰的聚苯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物。以该嵌段共聚物为基材在高湿环境中成膜, 可得到孔径较均一的有序多孔膜。在水滴诱导作用下含苯硼酸的亲水嵌段被证实富集于膜孔周围。进一步利用糖与苯硼酸之间的相互作用, 将该膜与石英晶体微天平技术相结合, 可用于糖的检测。结果表明高的比表面积和富集密度使硼酸修饰的有序多孔膜在生理血糖浓度下对葡萄糖有较高响应, 有望在检测方面获得应用。



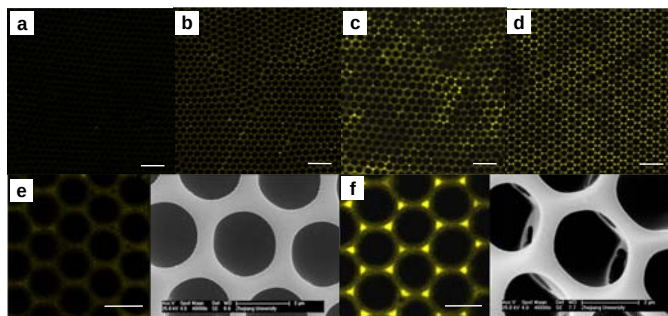
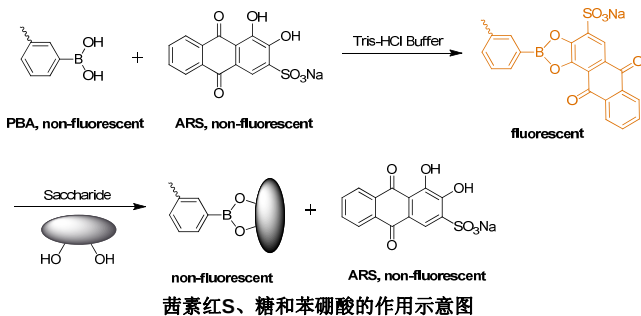
PS-b-P(AA-co-AAPBA)合成

左图为合成路线: 首先用 ATRP法合成苯乙烯-丙烯酸甲酯嵌段共聚物, 然后在KOH溶液中水解并酸化处理得到苯乙烯-丙烯酸两性嵌段共聚物。以DCC为偶联剂, 将间氨基苯硼酸键合到聚合物侧基上, 制得含苯硼酸的嵌段共聚物。用该聚合物的二硫化碳溶液在高湿环境中浇铸成膜, 可得到膜孔尺寸均一, 孔径在2~5.5 μm 范围内可调的有序多孔膜(上图)。

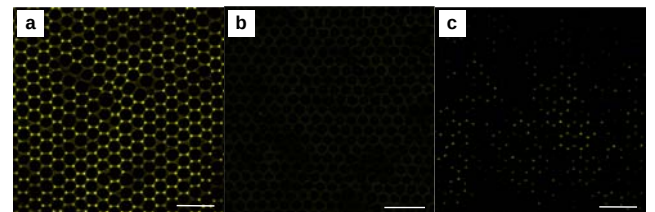


苯硼酸在有序多孔膜中的分布

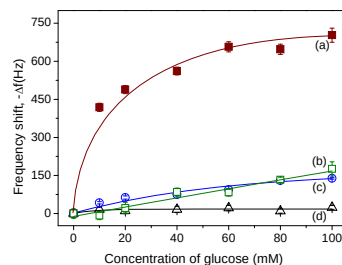
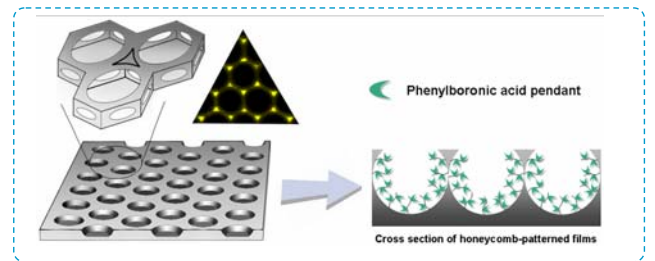
以茜素红S(ARS)为荧光探针, 检测苯硼酸(PBA)在膜中的分布。ARS本身不发射荧光, 和PBA结合后具备荧光性(下图); 当ARS被糖进一步取代后, 荧光淬灭。



上图为不同苯硼酸含量聚合物所制备的多孔膜和ARS作用后的荧光照片(图a~d)。在成膜过程中, 因为聚合物以水滴为模板形成膜孔, 亲水性的P(AA-co-AAPBA)嵌段会富集于膜孔壁上。对于苯硼酸含量高的膜(图d), 由于其膜孔相互贯通的独特形貌(图f), 在荧光照片中可观察到有序的三角形阵列。



通过调控膜的润湿状态, 可选择性地在膜外表面或膜孔壁上固定荧光探针ARS。相对于浸润后的膜(图a), 不浸润的膜无明显荧光(图b), 证实苯硼酸主要分布在外表面以下的膜孔壁上(下图)。将图a中的膜用葡萄糖置换后, 荧光淬灭(图c)。



葡萄糖检测

石英晶体微天平的结果表明: 相对于平板致密膜(曲线c)和未浸润膜(曲线b), 含PBA的有序多孔膜由于其高比表面积和高富集密度的特点, 在生理pH及血糖浓度范围内对葡萄糖有较高响应(曲线a)。

结论:

- [1] 通过ATRP和后续偶联反应合成了含苯硼酸侧基的嵌段共聚物。
- [2] 以水滴模板法制备了该聚合物的有序多孔膜。以茜素红S为荧光探针, 并结合对膜浸润状态的调控, 证实苯硼酸主要富集于多孔膜的孔壁上。
- [3] 该有序多孔膜兼具高比表面积和表面富集苯硼酸的特点, 有望用于糖检测领域。

参考文献:

- [1] PC Chen, LS Wan, ZK Xu, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 22727-22733.
 - [2] PC Chen, LS Wan, BB Ke, ZK Xu, *Langmuir* 2011, 27, 12597-12605.
 - [3] ZK Xu, PC Chen, LS Wan, *MRS Fall Meeting*, 2012, T2.03, Boston, USA.
 - [4] LS Wan, QL Li, PC Chen, ZK Xu, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4417-4419.
 - [5] BB Ke, LS Wan, PC Chen, LY Zhang, ZK Xu, *Langmuir* 2010, 26, 15982-15988.
- 致谢: 感谢国家自然科学基金(51173161, 50933006)资助