



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102643488 A

(43) 申请公布日 2012.08.22

(21) 申请号 201210106537.7

(22) 申请日 2012.04.12

(71) 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 范丽娟 赵伟 陈云 宋婧

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

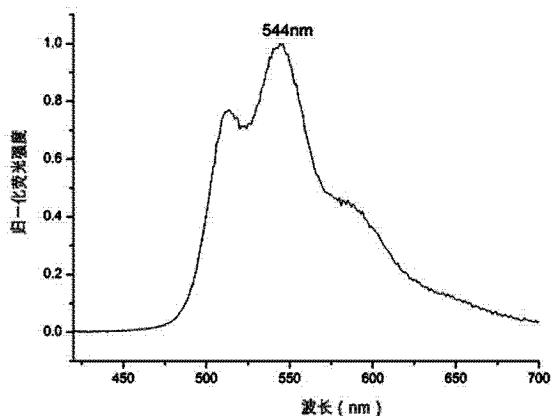
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种高分子荧光微球的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高分子荧光微球的制备方法,特别涉及一种表面负载有荧光发射聚对苯乙烯撑类共轭高分子微球的制备方法,属于荧光传感材料制备领域。用毓盐前驱体法制得聚对苯乙烯撑前驱体溶液,将负载有聚对苯乙烯撑类毓盐前驱体的微球加入到二甲苯溶液中,加入催化剂,实现在溶液中催化四氢噻吩基团消除,提供了一种制备高分子荧光微球的新途径。由于采用了不同于常规热消除的方法,为实现通过调控 PPV 前驱体的结构来相对定量地控制荧光微球的荧光发射性能提供了可能;同时,采用在溶液中消除的方法制备荧光微球,反应温度较现有技术低,有利于节能。

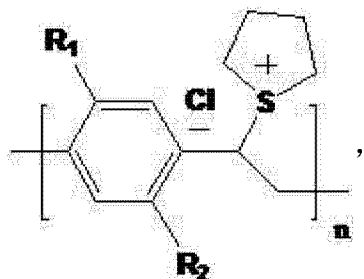


1. 一种高分子荧光微球的制备方法,用毓盐前驱体法制得聚对苯乙烯撑前驱体溶液,其特征在于再进行如下步骤的加工:

(1) 将单分散的、磺化的聚苯乙烯微球加入到聚对苯乙烯撑前驱体溶液中充分混合,再将微球取出,经洗涤、干燥后得到表面吸附聚对苯乙烯撑前驱体的微球;

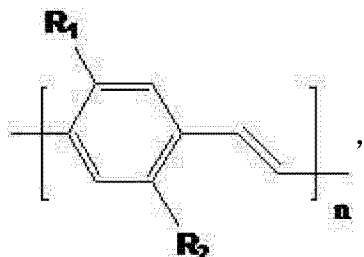
(2) 将步骤(1)所得的微球在无水无氧条件下加入到溶剂中,加入催化剂,在温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 的条件下振荡 $1 \sim 12$ 小时后取出微球,再经洗涤、干燥,得到一种壳层材料为聚对苯乙烯撑荧光共轭高分子聚合物的荧光微球。

2. 根据权利要求1所述的一种高分子荧光微球的制备方法,其特征在于:所述的聚对苯乙烯撑前驱体的分子结构式为:



其中, n 为聚合物有效共轭单元的个数, $10 \leq n \leq 50$; R_1 、 R_2 相同或不同, R_1 、 R_2 为 H 、 OCH_2COOH 、 $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$ 、 F 、 Br 或 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中的一种;所述的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中, $y = 2x + 1$, x 为 $0 \sim 12$ 的整数。

3. 根据权利要求1所述的一种高分子荧光微球的制备方法,其特征在于:所述的壳层材料聚对苯乙烯撑荧光共轭高分子聚合物,其结构式为:



其中, n 为聚合物有效共轭单元的个数, $10 \leq n \leq 50$; R_1 、 R_2 相同或不同, R_1 、 R_2 为 H 、 OCH_2COOH 、 $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$ 、 F 、 Br 或 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中的一种;所述的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中, $y = 2x + 1$, x 为 $0 \sim 12$ 的整数。

4. 根据权利要求1所述的一种高分子荧光微球的制备方法,其特征在于:所述的溶剂为辛烷、乙酸丁酯、氯苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、二甲苯、 N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺、环己醇、1,2-丙二醇、乙二醇中的一种,或它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的一种高分子荧光微球的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为无机酸氯化氢、硫化氢、氯酸、硫酸、亚硫酸、磷酸中的一种,或它们的组合。

6. 根据权利要求1所述的一种高分子荧光微球的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为有机酸对甲苯磺酸、苯磺酸、乙酸、乙二酸、羟基乙酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸中的一种,或它们的组合。

一种高分子荧光微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面负载有荧光发射聚对苯乙烯撑类共轭高分子的微球的制备方法,属于荧光传感材料制备领域。

背景技术

[0002] 荧光微球是一种新型的荧光传感材料,有着良好的应用前景,研究表明,它可用于众多生物医疗相关领域,如基因测序和表达、蛋白质测序、疾病诊断和药物筛选,在环境监测和食品检验等方面也有着大量的需求,同时,也为另一项前沿技术——液相芯片悬浮技术的发展提供了基础。

[0003] 中国发明专利(CN 101824191 A)公开了一种高分子荧光微球及其制备方法,以单分散的磺化的聚苯乙烯微球为原料,将共轭高分子的前驱体聚合物聚对苯乙烯撑前驱体(pre-PPV)通过静电引力吸附在微球上,再在真空 90 ~ 140℃ 条件下热消除,制得共轭高分子 PPV 负载的荧光微球。然而当应用这种方法在热消除过程无法精细调控共轭高分子的主链结构,如无法进一步通过调控前驱体的某些结构来定量控制主链的共轭程度等。

[0004] 文献(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2244-2251)报道了将带侧链的 PPV 前驱体聚合物与甲醇和羧酸发生取代反应,然后溶解在二甲苯溶液中,并加入催化剂乙二胺,通过加热在溶液中选择性消除从而制得不同的 PPV。该技术还未见用于器件制备或荧光微球的制备。

发明内容

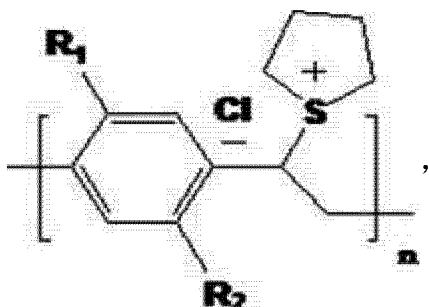
[0005] 本发明的目的是提供一种性能稳定,有利于节能的制备荧光微球的方法。

[0006] 本发明采用的技术方案是提供一种高分子荧光微球的制备方法,用毓盐前驱体法制得聚对苯乙烯撑前驱体溶液后,再进行如下步骤的加工:

(1) 将单分散的、磺化的聚苯乙烯微球加入到聚对苯乙烯撑前驱体溶液中充分混合,再将微球取出,经洗涤、干燥后得到表面吸附聚对苯乙烯撑前驱体的微球;

(2) 将步骤(1)所得的微球在无水无氧条件下加入到溶剂中,加入催化剂,在温度为 60℃ ~ 110℃ 的条件下振荡 1 ~ 12 小时后取出微球,再经洗涤、干燥,得到一种壳层材料为聚对苯乙烯撑荧光共轭高分子聚合物的荧光微球。

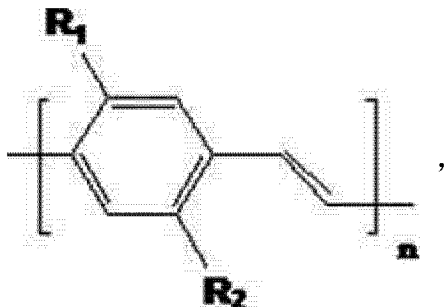
[0007] 所述的聚对苯乙烯撑前驱体的分子结构式为:



其中, n 为聚合物有效共轭单元的个数, $10 \leq n \leq 50$; R_1 、 R_2 相同或不同, R_1 、 R_2 为 H、

OCH_2COOH 、 $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$ 、 F 、 Br 或 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中的一种 ; 所述的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中, $y = 2x + 1$, x 为 $0 \sim 12$ 的整数。

[0008] 所述的壳层材料聚对苯乙烯撑荧光共轭高分子聚合物, 其结构式为 :



其中, n 为聚合物有效共轭单元的个数, $10 \leq n \leq 50$; R_1 、 R_2 相同或不同, R_1 、 R_2 为 H 、 OCH_2COOH 、 $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$ 、 F 、 Br 或 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中的一种 ; 所述的 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ 中, $y = 2x + 1$, x 为 $0 \sim 12$ 的整数。

[0009] 所述的溶剂为辛烷、乙酸丁酯、氯苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、二甲苯、 N 、 N -二甲基甲酰胺、 N 、 N -二甲基乙酰胺、环己醇、1、2-丙二醇、乙二醇中的一种, 或它们的组合。

[0010] 所述的催化剂为无机酸氯化氢、硫化氢、氯酸、硫酸、亚硫酸、磷酸中的一种, 或它们的组合。

[0011] 所述的催化剂为有机酸对甲苯磺酸、苯磺酸、乙酸、乙二酸、羟基乙酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸中的一种, 或它们的组合。

[0012] 本发明的原理是 : 将负载有聚对苯乙烯撑类毓盐前驱体的微球在二甲苯溶液中消除, 当负载的聚合物前驱体为聚对苯乙烯撑时, 在溶液中加入催化剂可以催化四氢噻吩基团消除。

[0013] 本发明与现有技术相比的优点是 : 由于采用了不同于常规热消除的方法, 得到了一种荧光微球, 为实现通过调控 PPV 前驱体的结构来相对定量地控制荧光微球的荧光发射性能提供了可能 ; 同时, 采用在溶液中消除的方法制备荧光微球, 反应温度较现有技术低, 有利于节能。

附图说明

[0014] 图 1 是本发明实施例提供的高分子荧光微球的荧光发射光谱图 ;

图 2 是本发明实施例提供的无侧链的聚合物单体与聚对苯乙烯撑的红外吸收光谱对比图 ;

图 1 是本发明实施例各步骤中所制得的微球的 SEM 图。

具体实施方式

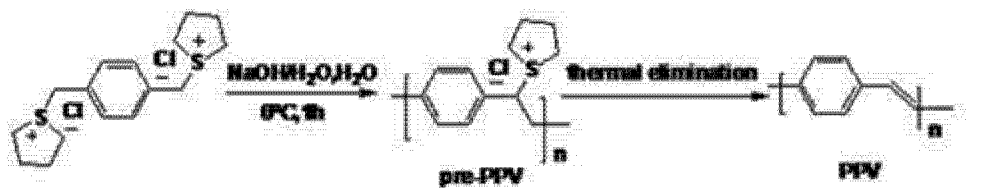
[0015] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案作进一步的阐述。

[0016] 实施例 1

本实施例提供一种高分子荧光微球的制备方法, 步骤如下 :

1、采用毓盐前驱体法制备溶液 : 在无水无氧(氮气保护)条件下, 按文献(J. Am. Chem.

Soc1993, 115, 10117-10124) 合成无侧链的聚合物单体, 取该单体 0.6895 g (1.965mmol) 溶于 12 mL H_2O 中, 然后将 1.7 mL NaOH 水溶液慢慢加入其中, 在冰水浴中搅拌 1 小时后, 加入 3 mL 浓度为 2 M 的 HCl 溶液终止反应; 用分子量为 3500 的透析袋透析 1 天 (2×500 mL 去离子水 H_2O), 得到 PPV 前驱体溶液 20 mL, 其合成路线如下所示:



$10 \leq n \leq 50$, n 为正整数。

[0017] 2、将 3 mL 步骤 1 得到的 PPV 前驱体溶液与 0.3 g 直径 $35 \mu m$ 的单分散的、磺化的聚苯乙烯微球混合, 振荡 1 小时后, 离心, 除去上清液; 向微球中加入 8 mL 去离子水振荡 1 小时进行洗涤, 离心并除去上清液; 分别用同体积的去离子水, 同体积的无水乙醇按上述步骤洗涤一次, 真空状态下彻底干燥, 得到聚对苯乙烯撑前驱体包覆的微球。

[0018] 3、将步骤 2 得到的微球加入到 3 mL 二甲苯溶液中, 加入 0.2 mL 对甲苯磺酸, 反应在无水无氧条件下进行, 在 $80^\circ C$ 下振荡反应 3 小时, 溶液冷却后, 加入 5 mL 丙酮, 离心, 除去上清液, 再向微球中加入 8 mL 丙酮振荡 1 小时, 离心并除去上清液。再分别用同体积的去离子水, 同体积的无水乙醇洗涤一次, 真空状态下彻底干燥, 得到单分散的、磺化的聚苯乙烯微球, 其表面包覆聚对苯乙烯撑荧光共轭高分子。

[0019] 参见附图 1, 它是按本实施例技术方案制备的荧光微球的荧光发射光谱图, 由图 1 可以看出, 在 405 nm 激发光下, 该荧光微球的最大发射波长为 544 nm。

[0020] 参见附图 2, 曲线 a 为本实施例中无侧链的聚合物单体的红外吸收光谱, 曲线 b 为本实施例中聚对苯乙烯撑的红外吸收光谱, 由图 2 可以看出, 2082 cm^{-1} 处的峰为单体中 CH_2Cl 的 C-H 键的伸缩振动, 960 cm^{-1} 处的峰为聚对苯乙烯撑中 C=C 双键 C-H 的弯曲振动。

[0021] 参见附图 3, 图 a 为原料球的 SEM 图, 图 b 为前驱体聚合物负载于微球上未消除前, 即本实施例步骤 2 中所述微球的 SEM 图, 图 c 为消除后的聚合物微球, 即本实施例步骤 3 中所述微球的 SEM 图。可以看出: 消除前和消除后微球表面较原料球无明显变化。

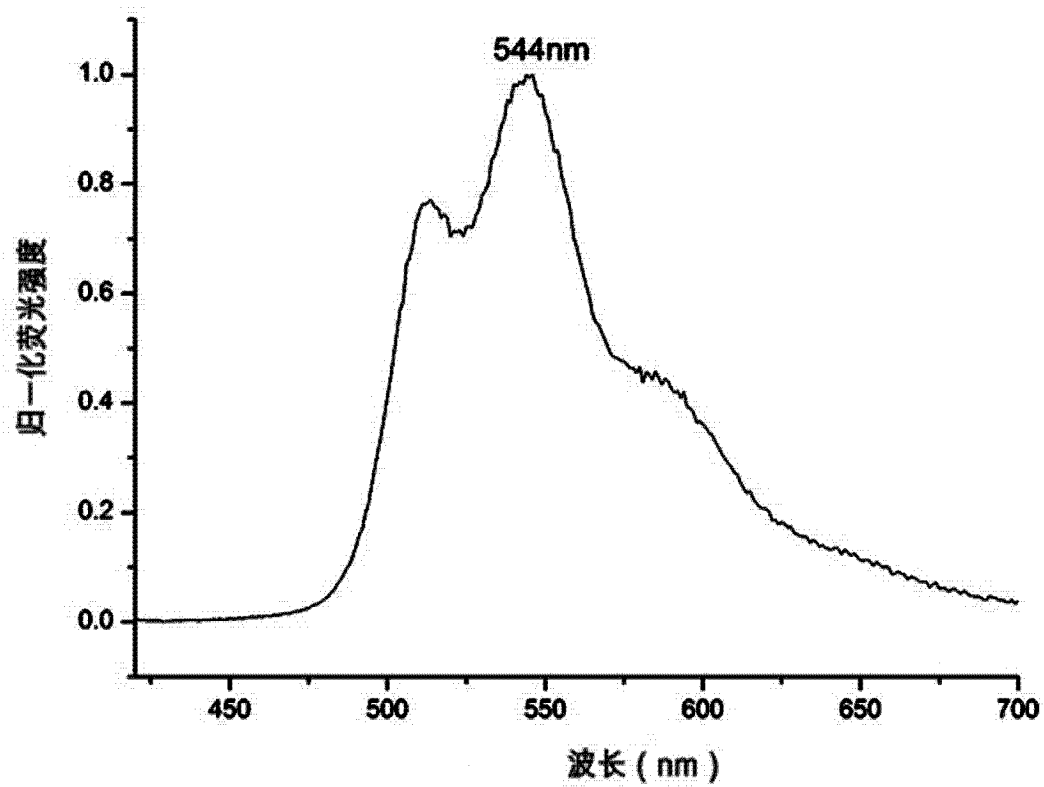


图 1

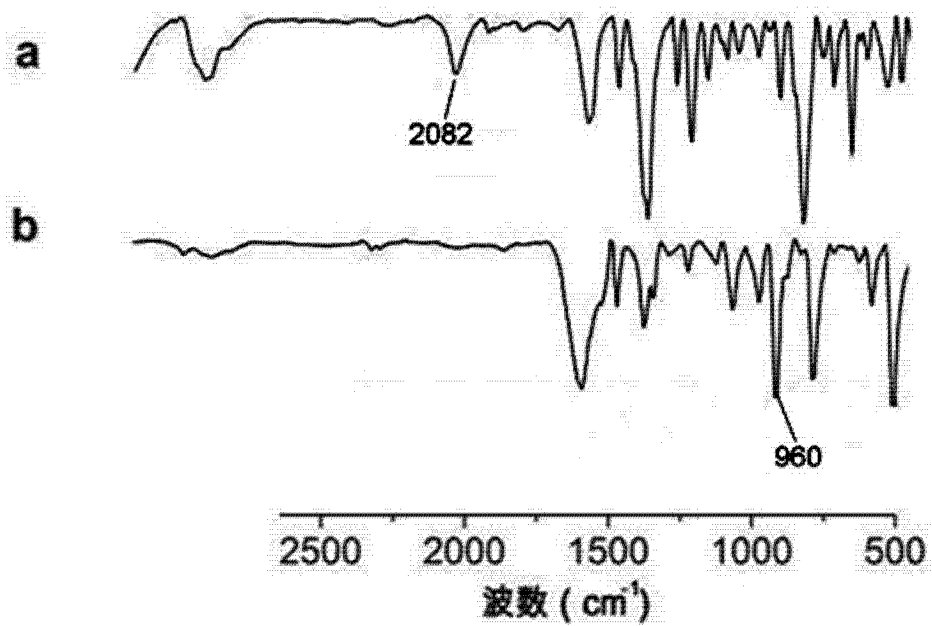


图 2

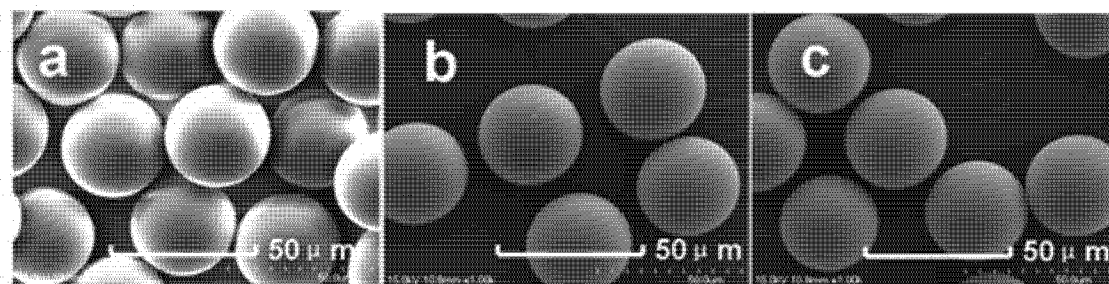


图 3