

国家级大学生创新创业训练计划

项目结题报告

项目名称：键合型稀土聚合物荧光编码微球的制备与应用研究

项目编号：_____

学生姓名：刘沐魁、郭伟伟、李秋湄、马文龙、宋燕

所在学校和院系：湖南工学院 材化学院

项目实施时间：2017.9-2019.3

指导教师：张春燕

联系电话：15096043870

填表日期：2019.3.25

**湖南省教育厅
2018年制**

一、基本情况

项目名称	键合型稀土聚合物荧光编码微球的制备与应用研究					
立项时间	2016年5月			完成时间	2018年5月	
项目主要研究 人员	序号	姓名	学号	专业班级	所在院 (系)	项目中的 分工
	1	刘沐魁	14603401 42	化工 1401 班	材化学院	团队组织和方 案设计
	2	郭伟伟	15060140 110	化工 1401 班	材化学院	组织和稀土配 合物制备
	3	李秋湄	15060340 307	高材 1503 班	材化学院	微球的荧光传 感性能研究
	4	马文龙	15060140 237	化工 1502 班	材化学院	微球的制备与 表征
5	宋 燕	15060140 112	化工 1501 班	材化学院	微球的光物理 性能研究	

二、研究成果简介

项目研究的目的、意义；研究成果的主要内容、重要观点或对策建议；成果的创新特色、实践意义和社会影响；研究成果和研究方法的特色。限定在 2000 字以内。

1. 研究目的及其意义

荧光微球是实现液相生物芯片技术和荧光传感技术的关键材料。目前的荧光微球主要包括有机染料荧光微球和量子点荧光微球。荧光染料容易光漂白，量子点存在生物毒性大等不足；且它们均存在荧光寿命短、易受背景荧光及杂散光的干扰等缺点。而稀土荧光 Stoke 位移大、发射谱带窄、荧光寿命强、没有尺寸依赖性、不易受外界环境干扰，在生物医学检测等领域应用潜力巨大。特别地，稀土聚合物荧光微球既有稀土的荧光特性，同时也具有聚合物微球制备简单、成本低廉、粒径大小可控、表面易官能化、种类多样等优点，已成为当前材料学、分析化学和生物医学交叉领域的研究热点。

将含有可聚合基团的稀土配合物单体与其它单体共聚制备键合型稀土聚合物微球有望克服微球中稀土含量低、分散稳定性差及表面官能团含量低等缺点，实现荧光强度精确可控。但是，共聚法制备键合型稀土聚合物荧光微球及其应用于荧光编码微球可能存在以下几个问题：（1）稀土配合物等功能单体参与共聚反应，对微球的成核和生长有较大影响；为了制备单分散微球，稀土配合物等功能单体的类型、用量和加料方式等因素对键合型稀土聚合物核壳微球的结构形貌、稀土配合物含

量、稳定性、粒径及分布、荧光强度的影响规律有待深入研究，微球成核和生长机理有待进一步明确。(2) 应用于生物检测的微球表面应具有一定数量的官能团且具有良好的反应活性；因此，针对微球的特性进行表面活化提高活化效率，以有利于偶联抗体，应用于检测生物大分子，具有十分重要的研究价值。

研究目的：

(1) 制备键合型稀土聚合物核壳微球，探讨其结构形态、稀土配合物含量、稳定性、粒径及其分布、荧光强度及寿命的影响因素及其影响规律；

(2) 探讨键合型稀土聚合物核壳微球在生物检测中作为荧光传感器的可行性。

2. 研究成果的主要内容

本项目的实施，不但有利于掌握稀土配合物及其共聚物微球的制备与表征技能；而且能提高对纳米材料结构性能的本质认识，培养了在有机高分子材料合成、荧光传感和离子检测等方面的创新性研究能力。另外，还培养了文献检索查阅能力、实验操作技能，数据处理能力、发现问题分析问题和解决问题的能力。发表了研究论文 5 篇（均为 SCI 收录），授权发明专利 1 项，获得奖励 5 项（其中省级政府类 1 项）；完成了本科毕业论文 8 篇。

3. 成果的重要观点或对策建议

通过改变稀土配合物单体的用量，调节无皂乳液聚合成粒过程，可以调控键合型稀土聚合物荧光微球的粒径、荧光强度和比表面积，进而可以调控其对铁离子的荧光传感检测性能。

4. 成果的创新点和特色

制备的键合型稀土聚合物荧光微球具有较好的水分散性，可应用于水性环境；微球具有较强的荧光强度和较大的比表面积，在水性环境下检测铁离子具有较好的选择性和灵敏度。

5. 成果的实践意义和社会影响

本文制备的可水分散的键合型稀土聚合物微球，可用于水性环境中的铁离子检测，在生物检测和环境监测方面具有实践意义和社会价值。

6. 研究成果和研究方法的特色

采用一步无皂乳液聚合的方法，制备过程简单，制备的微球表面洁净；以水为介质，避免了有机溶剂的使用，降低了原料成本和后处理回收成本；避免使用价格昂贵且毒性较大的催化剂。反应条件温和、可控。以稀土配合物为荧光功能单体，采用共聚方法制备了键合型稀土聚合物荧光微球。稀土配合物通过共价键连接在分子链上、不易渗漏、不易聚集，光/热稳定性好。高分子链易于修饰、调控，不但起到载体作用，同时可以保护荧光单元。特别地，大体积、大位阻荧光功能单体的乳液共聚行为研究为新型功能微球的可控制备提供了实验依据。

三、项目研究总结报告

预定计划执行情况，项目研究和实践情况，研究工作中取得的主要成绩和收获，研究工作有哪些不足，有哪些问题尚需深入研究，研究工作中的困难、问题和建议。（字数不限，可加页面）

1. 预定计划执行情况

预定计划执行情况如下表所示：

年度	主要工作内容	完成情况
2017	<p>内容（1）：稀土配合物单体的制备与结构性表征；</p> <p>内容（2）：键合型稀土聚合物微球的制备与结构表征。</p>	<p>内容（1）按计划圆满完成：制备并表征了铈和铽配合物单体；</p> <p>内容（2）按计划圆满完成：分别用无皂乳液聚合和微乳液聚合法制备一系列键合型稀土聚合物微球，并对其组成、结构、形貌、尺寸、热性能和荧光性能进行了表征。</p>
2018	<p>内容（1）：键合型稀土聚合物微球化学组成、稳定性、形态、粒径、荧光强度的影响规律研究；</p> <p>内容（2）：键合型稀土聚合物微球表面羧基含量的影响因素及影响规律研究。</p>	<p>内容（1）按计划圆满完成：重点研究了含铈和含铈配合物聚合物微球的化学组成、稳定性、形态、粒径和荧光强度影响因素及影响规律。</p> <p>内容（2）按计划圆满完成：用电导滴定分析法测得了微球表面的羧基含量；并测得了zeta 电位；研究了稀土配合物用量、水性单体用量等对微球表面羧基含量的影响及影响规律。</p>
2019	<p>内容（1）：微球表面活性评价；</p> <p>内容（2）：荧光微球与蛋白质的相互作用研究。</p>	<p>内容（1）按计划圆满完成：用 X-射线光电子能谱仪测得了微球表面元素组成，评价了微球表面性质。</p> <p>内容（2）按计划圆满完成：研究了水性环境下金属离子对微球荧光的猝灭效应；发现微球能够准确的分析检测生物体中铁离子含量（0~1.5 mM），为其在生物检测中的应用奠定了基础。</p> <p>同时，拓展了研究领域，制备了含卞唑共聚物微球，并用于水性环境中铁离子检测，也取得了较好的效果。</p>

2. 项目研究和实践情况

(1) 稀土配合物单体的制备与结构性能表征

以丙烯酸作为可聚合配体，邻菲罗啉为第二配体，制备稀土（铕和铽）配合物单体；用红外光谱表征其结构（如图 1 左）；用 TGA 测试其热性能（如图 1 右），2 种配合物均有 2 个分解台阶，分别对应 2 种配体的脱除；紫外可见吸收光谱如图 2 左所示，由于 2 种稀土配合物单体的配体及配位结构相似，其吸收光谱几乎相同，均在 225 nm 和 265 nm 处出现吸收峰；荧光光谱如图 2 右所示，2 种稀土配合物单体均能发生稀土离子的特征荧光。

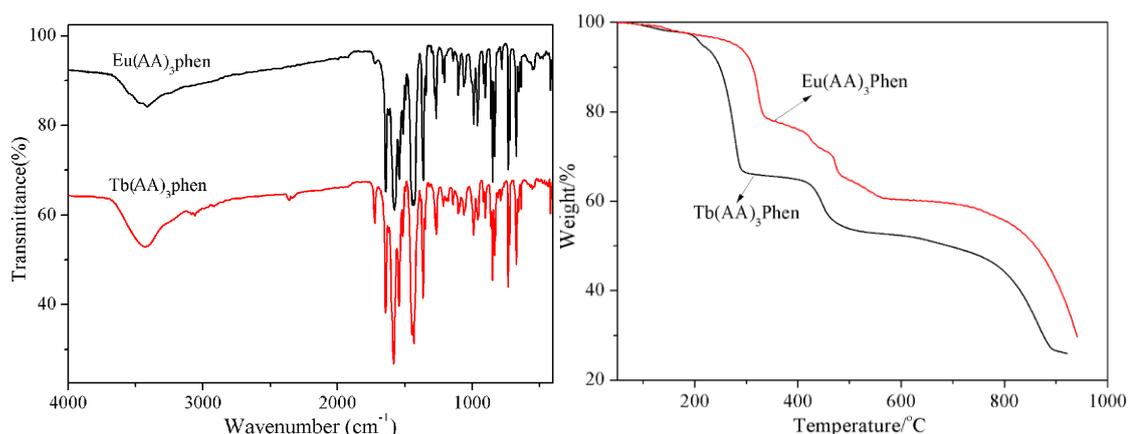


图 1 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Tb}(\text{AA})_3\text{phen}$ 的红外光谱（左）和 TGA 曲线（右）

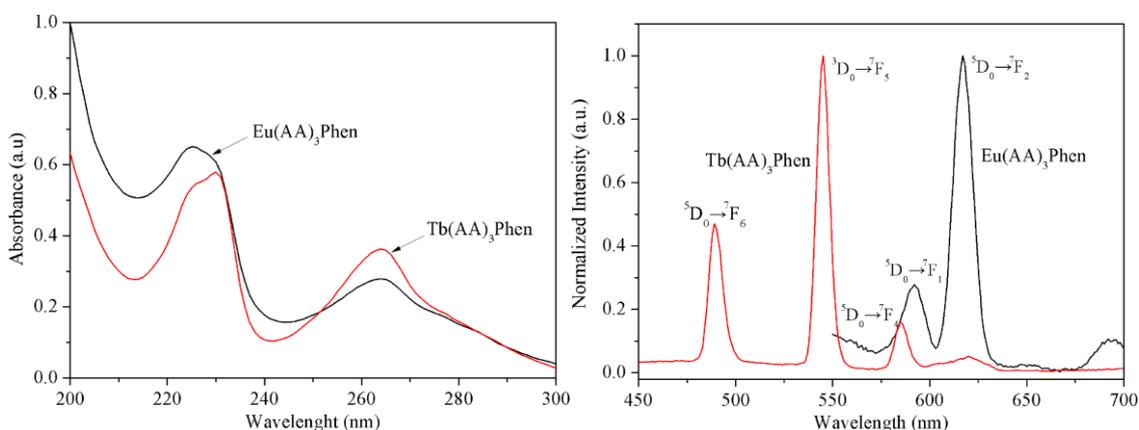


图 2 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Tb}(\text{AA})_3\text{phen}$ 的紫外光谱（左）和荧光光谱（右， $\lambda_{\text{ex}}=305$ nm）

(2) 键合型稀土聚合物微球的制备与结构性能研究

将稀土配合物单体与苯乙烯分别通过无皂乳液聚合和微乳液聚合制备键合型稀土聚合物微球。下面以无皂乳液聚合制备的含铽配合物微球为例讲解。用红外光谱（FT-IR）和核磁共振（ ^{13}C NMR）表征其结构，如图 3 所示；测得微球 SEM 如图 4 所示，微球尺寸呈现单分散，随着铽配合物含量增加，微球直径逐渐增加。

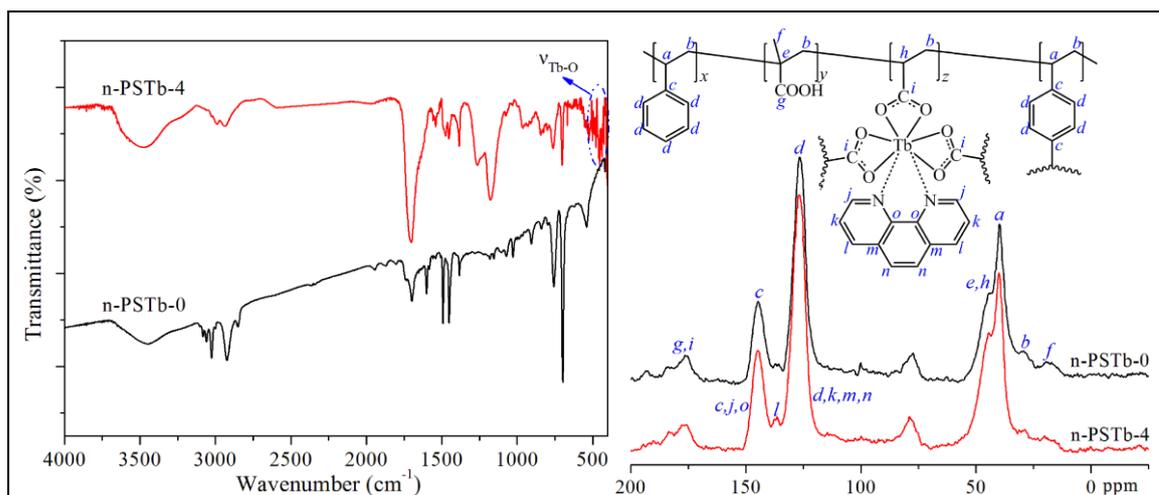


图3 含铈配合物微球的红外光谱（左）和核磁共振图谱（右）

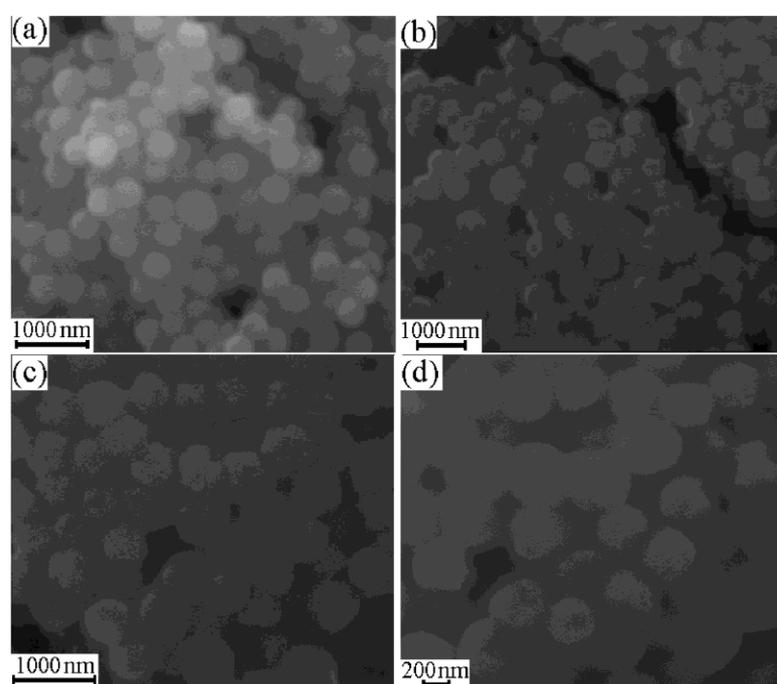


图4 含铈配合物微球的 SEM 图（铈配合物的含量 (a) 0 wt.%；(b) 1.25 wt.%；(c) 2.50 wt.%；(d) 3.75 wt.%）

测得微球的 DSC 和 TGA 曲线如图 5 所示，随着铈配合物含量的增加，玻璃化转变温度逐渐增加，热分解起始温度有所降低；综合起来，含铈配合物微球的耐热性能可达到使用要求。随着铈配合物含量的增加，荧光强度先逐渐增加，而后有所降低；当铈配合物含量为 2.5 wt.% 时，荧光强度最高；在紫外光照射下，微球分散液发散铈离子的特征绿光，发光强度与荧光光谱测试结果一致，如图 6 所示。

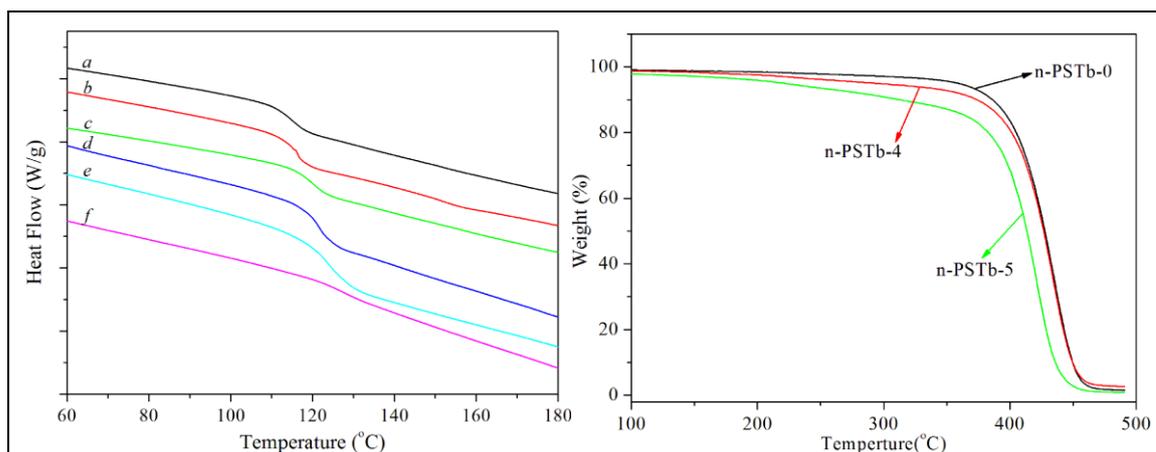


图5 含铽配合物微球的 DSC (左, a-f 分别对应微球 n-PSTb-0 ~ n-PSTb-5) 和 TGA 曲线 (右)

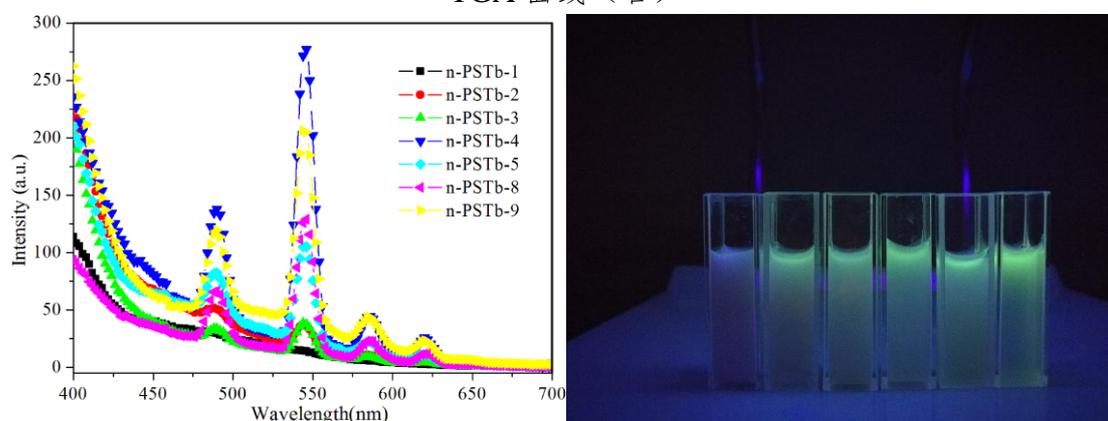


图6 含铽配合物微球的荧光光谱 (左) 和荧光照片 (右, 从左至右依次是微球 n-PSTb-0 ~ n-PSTb-5)

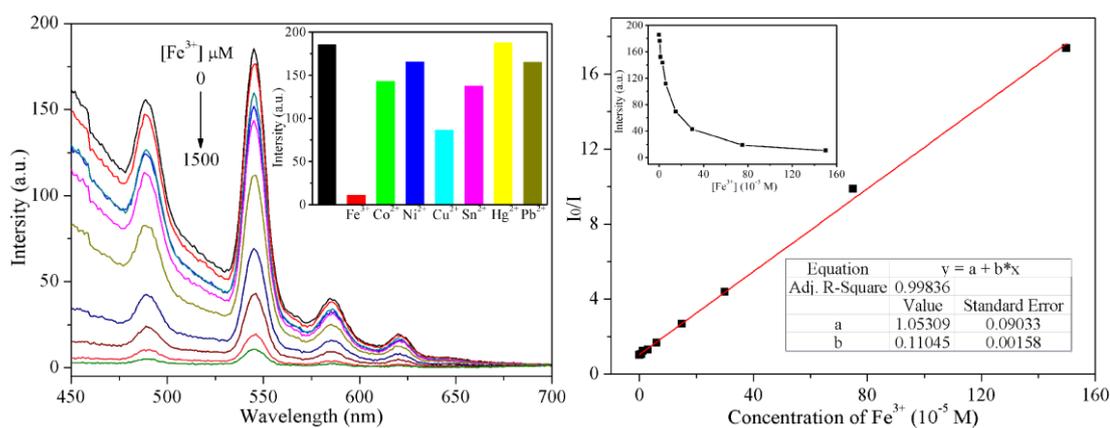


图7 (左) 含铽配合物微球在不同浓度铁离子分散液中的荧光光谱 (插图添加不同金属离子的微球分散液的荧光强度); (右) I_0/I 与铁离子浓度的关系

(3) 键合型稀土聚合物微球在水相中的荧光传感性能研究

研究荧光微球与金属离子的相互作用。研究表明,铁离子可淬灭含铽配合物微球的荧光,随着铁离子浓度的增加,荧光强度逐渐下降(如图7(左));荧

光淬灭效应符合 Stern-Volmer (SV) 模型, SV 常数 $K_{SV}=1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, 直线的相关性较好, 表明含钷配合物微球能够准确的分析 0 ~ 1.5 mM 的铁离子, 为其在生物检测中的应用奠定了基础。

3. 主要成绩和收获

发表了研究论文 5 篇 (均为 SCI 收录), 授权发明专利 1 项, 获得奖励 5 项 (其中省级政府类 1 项); 完成了本科毕业论文 8 篇。

(1) 发表的论文:

[1] Chunyan Zhang, Jianxin Luo,* Lijuan Ou, Yinghui Lun, Songtao Cai, Bonian Hu, Guipeng Yu,* and Chunyue Pan*. Fluorescent Porous Carbazole - Decorated Copolymer Monodisperse Microspheres: Facile synthesis, Selective and Recyclable Detection of Iron (III) in Aqueous Medium [J]. Chemistry—A European Journal, 2018, 24(12): 3030-3037. (SCI)

[2] Chunyan Zhang, Jianxin Luo,* Wenjun Li, Lijuan Ou, Guipeng Yu,* and Chunyue Pan*. Selective Recognition of Fe(III) in Aqueous Environment Over Covalently-Bonded Tb-Complex-Containing Fluorescent Porous Copolymer Microspheres [J].Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(24):1800403.(SCI)

[3] Chunyan Zhang, Jianxin Luo,* Lijuan Ou, Yong Liu, Bonian Hu, Guipeng Yu,* and Chunyue Pan*. Luminescence Properties of Carbazole-Substituted Alq(3) Derivative: a Potential Multifunctional Fluorescent Sensing Material[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(4): 1290-1297. (SCI)

[4] 张春燕, 罗建新,*李文军, 欧丽娟, 喻桂朋,*潘春跃*.单分散键合型含钷共聚物荧光微球的制备与荧光传感性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(1): 153-159. (SCI)

[5] 罗建新, 颜文海, 马青, 张春燕*, 方怡权, 张栩诚, 汪长春*. 高活性单分散磺化聚苯乙烯多孔微球用于生物柴油制备研究. 化学学报, 2019, 77: 54-59. (SCI)

(2) 授权的发明专利:

[1] 罗建新, 张春燕 (指导老师). 一种基于卟啉发光苯丙乳液制备方法及其应用. 中国发明专利, 专利号: ZL201610131607.2, 授权公告日: 2017.12.26.

(3) 获得的奖励:

[1] 黄亚奥, 郭伟伟, 费佳迎. 湖南省第七届大学生化学实验技能与化学化工创新竞赛, 三等奖 (主办单位: 湖南省教育厅), 2017 年

[2] 刘沐魁, 李秋湄, 熊布木吉. 第九届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛, 二等奖 (主办单位: 湖南省化学化工学会), 2017 年

[3] 黄亚奥, 郭伟伟, 费佳迎. 第九届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛, 二等奖 (主办单位: 湖南省化学化工学会), 2017 年

[4] 郭伟伟, 熊布木吉, 何天佑. 第十届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛, 三等奖 (主办单位: 湖南省化学化工学会), 2018 年

[5] 李秋湄, 欧阳雅琪, 周建成. 第十届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛, 三等奖 (主办单位: 湖南省化学化工学会), 2018 年

(4) 完成的本科毕业论文:

[1] 刘沐魁 (指导老师: 张春燕). 含咔唑共聚物乳液的制备与结构性能研究. 湖南工学院优秀本科毕业论文, 2018 年

[2] 陈敏鹏 (指导老师: 张春燕). 含咔唑共聚物乳胶膜的制备与性能研究 湖南工学院本科毕业论文, 2018 年

[3] 朱黎明 (指导老师: 张春燕). N-乙基基咔唑用量对含咔唑共聚物荧光微球的影响研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018 年

[4] 刘潜 (指导老师: 张春燕). 交联单体用量对含咔唑共聚物微球的影响研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018 年

[5] 阳环宇 (指导老师: 张春燕). 稀土配合物掺杂二氧化硅微球的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017 年

[6] 张杰 (指导老师: 张春燕). 稀土配合物掺杂二氧化钛微球的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017 年

[7] 段泽宇 (指导老师: 张春燕). 稀土配合物/SiO₂/PS 复合微球的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017 年

[8] 李富强 (指导老师: 张春燕). 稀土配合物/TiO₂/PS 复合微球的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017 年

4. 存在的主要困难、问题和不足

该研究能很大程度的提高学生的创新能力, 但是所需要的实验耗材成本较高, 检测费用也比较贵, 需要加大经费支持。

5. 下一步研究工作建议

下一步可研究键合型稀土聚合物微球对酸、爆炸物等的荧光响应性, 探索其对废水中金属离子、有机物的吸附分离功能。实现键合型稀土聚合物微球多种功能 (检测、吸附和分离等) 的集合, 为多功能聚合物微球的设计制备以及应用奠定理论基础。

四、经费使用情况

经费合计 18000 元（含学校配套）。

经费支出情况：

支出项目	支出金额
资料费	2400 元
材料费	14400 元
调研差旅费	1200 元
成果发表相关费用	0 元
资料搜集、处理相关费用	0 元
成果鉴定、申报专利等费用	0 元
其他	0 元
合计	18000 元

五、指导教师及学院（系）审核意见

项目指导教师对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等。

负责人签章：
年 月 日

项目主持人所在学院（系）对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等

负责人签章：
年 月 日

六、学校结题审核意见

学校对项目研究的任务、目标、方法和研究成果水平等进行评价，是否结题。

年 月 日