

文章编号 1672-6634(2023)02-0059-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022030007

# 荧光素催化的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料的制备及性能研究

杨美美, 苏慧玲, 高敬蕾, 杨德航, 甄金明, 姚淑娟, 王利平, 李 光

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘 要** 首先利用介孔材料 SBA-15 表面的羟基, 将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)负载到 SBA-15 表面, 得到氨基化的 SBA-15(SBA-15-NH<sub>2</sub>), 再通过 SBA-15 表面的氨基和 2-溴异丁酰溴(BIBB)中的酰溴基团的反应, 将 2-溴异丁酰溴负载到 SBA-15 表面, 得到溴代的 SBA-15(SBA-15-Br)。然后以 SBA-15-Br 为引发剂, 荧光素为催化剂, 具有 pH 敏感性的甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)和具有荧光特征的铕配合物为单体, 通过无金属原子转移自由基聚合(metal-free ATRP)方法制备具有 pH 敏感和荧光功能的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料。通过傅里叶红外光谱、凝胶渗透色谱、X 射线衍射、热失重分析、荧光光谱等测试方法对产物进行了表征和分析。结果表明, 成功制备了 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料, 杂化材料具有 pH 敏感性和荧光特性; 杂化材料的药物释放试验结果表明, 槲皮素在酸性条件下的释放速率和释放量远大于在碱性条件下的释放, 显示出了明显的 pH 敏感性。

**关键词** SBA-15; 无金属 ATRP 法; 荧光素; 药物控释

**中图分类号** TQ129

**文献标识码** A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Preparation and Properties of SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu Complex Catalyzed by Fluorescein

YANG Meimei, SU Huiling, GAO Jinglei, YANG Dehang,  
ZHEN Jinming, YAO Shujuan, WANG Liping, LI Guang

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** In this study, the aminoated SBA-15 (SBA-15-NH<sub>2</sub>) was obtained by the reaction between the hydroxyl group on the surface of SBA-15 and 3-aminopropyl triethoxysilane coupling agent (KH550). And then the 2-bromoisobutyryl bromide was loaded onto SBA-15 surface to gain brominated SBA-15 (SBA-15-Br) via the reaction between the amino group of SBA-15-NH<sub>2</sub> and the acyl bromide group in 2-bromoisobutyryl bromide. After that, the SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex hybrid material with pH sensitivity and fluorescence was prepared by metal-free atom radical polymerization (metal-free ATRP) using SBA-15-Br as initiator, fluorescein as catalyst, 2-(diethylamino) ethyl methacrylate (DEAEMA) and europium

收稿日期: 2022-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52105190); 山东省自然科学基金项目(ZR2021ME126、ZR2021ME149); 聊城大学校级基金(318012012); 聊城大学大学生创新训练计划项目(CXCXY2021084)资助

通讯作者: 王利平, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 高分子化学与物理, E-mail: wangliping1@lcu.edu.cn; 李光, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 高分子化学与物理, E-mail: liguang@lcu.edu.cn。

(Eu) complex as monomers. The product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, X-ray powder diffraction, thermal gravimetric analysis, and fluorescence spectrum. The results show that the SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex hybrid materials have been prepared successfully, and hybrid materials possess pH sensitivity and fluorescence characteristics. The drug release results illustrated that the release rate and amount of quercetin under acidic conditions were much greater than those at alkaline conditions, which indicated that the SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex hybrid materials have obvious pH sensitivity.

**Key words** SBA-15; metal-free ATRP method; fluorescein; drug controlled release

## 1 引言

近年来,有机-无机纳米杂化材料因其在药物控释、材料改性、表面防污、电子器件、离子检测等方面的应用而受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。有机-无机纳米杂化材料是有机组分与无机纳米成分在分子尺寸上结合得到的一种复合材料,与单一材料相比,有机-无机复合材料不仅具有无机材料优异的力学性能,还兼具有聚合物材料的柔性、耐酸碱、pH 敏感、温度响应、亲水和疏水等性能<sup>[4]</sup>。SBA-15 介孔分子筛<sup>[5]</sup>作为一种新型的无机纳米材料,具有比表面积大、孔径分布均匀、孔径大且可调节、孔壁厚、水热稳定性高、孔容大、载药量高、内外表面具有活性硅羟基基团等特点<sup>[6-8]</sup>,目前广泛应用于催化、分离、生物、纳米材料等领域<sup>[9]</sup>。但是单一的 SBA-15 介孔分子筛的骨架缺陷少,催化活性低,物理载药量单一,加载能力差,控制释放性能差,从而限制了其实际应用。为了扩展其应用范围,可以通过化学改性来提高其化学活性,这包括对材料骨架的修饰及对孔道表面的功能化。可以通过对 SBA-15 表面进行修饰,来满足现实应用中的不同要求<sup>[10-11]</sup>。

原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[12]</sup>是合成分子量分布窄、结构可控聚合物的最常用方法之一,随着 ATRP 技术的不断发展,目前已广泛应用于无机材料的表面改性<sup>[13-15]</sup>。传统 ATRP 的最大缺点是需要过渡金属络合物(主要是铜、铁等的卤化物)参与,其在聚合过程中不消耗,难以提纯,最终残留在聚合物中,容易导致聚合物老化,且铜盐具有一定的生物毒性,从而限制了材料在某些领域的应用。无金属 ATRP 成功避免了残留过渡金属污染的问题<sup>[16]</sup>,该体系以有机小分子作为光氧化还原催化剂,在光照下发生氧化猝灭循环催化 ATRP 反应的进行,这种 ATRP 由于容易提纯、毒性更低,且不受催化剂残留物的干扰,受到了研究者们的高度关注。无金属光催化 ATRP 与传统 ATRP 的主要区别是通过光照使催化剂活化,无需金属和相关配体参与,简化了聚合过程,所制备的产物中无金属残留,后处理过程更加简单<sup>[17]</sup>。

本文以 SBA-15 为无机载体,荧光素为催化剂,甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)和铈配合物为单体,通过无金属 ATRP 方法在 SBA-15 表面接枝了具有 pH 敏感性和荧光特性的聚合物,形成了具有有序规整结构的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料,实现了对 SBA-15 的表面改性。在本研究中,荧光素作为催化剂在紫外光照条件下,荧光素转化为激发态,并通过电子供体的还原猝灭途径,生成了一种单电子还原剂,起到了传统 ATRP 过渡金属低价卤化物如 CuCl 或 FeCl<sub>2</sub> 催化剂的作用。杂化材料的药物负载和释放试验进一步证实了该材料良好的 pH 敏感性。

## 2 实验部分

### 2.1 原料及试剂

三乙胺(天津市福晨化学试剂厂),氧化铈(天津市福晨化学试剂厂),水杨酸(天津市福晨化学试剂厂),SBA-15(实验室自制),甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)(莱阳经济技术开发区精细化工厂),2-溴异丁酰溴(BIBB)(上海阿拉丁生化科技有限公司),荧光素(国药集团化学试剂有限公司),氯苯(上海阿拉丁生化科技有限公司),3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)(上海阿拉丁生化科技有限公司),2-溴异丁酸乙酯(EBIB)(上海麦克林生化科技有限公司),槲皮素(上海阿拉丁生化科技有限公司),试剂未经提纯直接使用。

## 2.2 测试分析

采用瑞利 UV-2200 型紫外光谱分析仪测定产物的吸光度;采用美国 Nicolet IR-100 红外光谱仪(FT-IR)测定产物的特征吸收峰;采用美国 Waters 公司的 GPC1515 型凝胶色谱仪(GPC)测定产物的分子量及分子量分布;采用德国布鲁克公司的 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定产物的晶体结构;采用日本 Bel-sorp-max 型比表面微孔介孔分布和蒸汽吸附仪测试样品对氮气的吸附-脱附等温线;采用英国 Edinburgh FS5 型荧光光谱仪测定材料的荧光光谱;采用德国耐驰 STA449C 同步热分析仪测定产物随着温度的增加其热失重变化(TGA);采用美国 Malvern 公司的 Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定产物的粒径分布及 Zeta 电位;采用德国 Zeiss 公司的 MERLIN compact 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌。

## 2.3 实验过程

2.3.1 SBA-15 的活化。将 SBA-15(1 g)、浓盐酸(11 mL)、去离子水(55 mL)置于 100 mL 的圆底烧瓶中,在室温下磁力搅拌 2 h。反应结束后抽滤,滤饼于 60 °C 下真空干燥后备用。

2.3.2 SBA-15-KH550 的制备。将活化后的 SBA-15(1 g)和甲苯(50 mL)置于 100 mL 的圆底烧瓶中,室温下超声分散 20 min 后,加入 KH550(2 mL, 8.5 mmol),在 90 °C 下磁力搅拌 10 h;反应结束后离心分离,滤饼于 40 °C 下真空干燥,得粗制的 SBA-15-KH550;粗制的 SBA-15-KH550 用四氢呋喃索氏提取 12 h,以去除 SBA-15 表面物理吸附的 KH550,抽提后的产物在 40 °C 下真空干燥至恒重。

2.3.3 SBA-15-Br 的制备。将 SBA-15-KH550(0.6 g)分散在无水甲苯(10 mL)中,超声分散 20 min 后置于冰水浴中;然后,缓慢加入 BIBB(4 mL)和甲苯(4 mL)的混合液,反应 24 h 后,将产物用水/乙醇交替洗涤至中性,在 40 °C 下真空干燥至恒重。

2.3.4 硝酸铈的制备。将 5 mL 浓硝酸加入至盛有 0.5 g 氧化铈的坩埚中,加热并不断搅拌,待溶剂挥发后,得到白色硝酸铈固体粉末。

2.3.5 Eu 配合物的制备。按照硝酸铈:水杨酸:DEAEMA=1:2:1(摩尔比)的比例,将硝酸铈(0.13 g, 0.37 mmol)、水杨酸(0.10 g, 0.74 mmol)、DEAEMA(0.08 mL, 0.37 mmol)、1 mL 的无水乙醇和水混合液(体积比为 4:1)置于 5 mL 圆底烧瓶中,在室温下搅拌 24 h,得到 Eu 配合物。

2.3.6 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物的制备。按照 DEAEMA 和 Eu 配合物:BIBB:荧光素=100:1:1(摩尔比)的比例,将 DEAEMA(1.3 mL, 6.43 mmol)、Eu 配合物(1 mL, 0.37 mmol)、BIBB(10  $\mu$ L, 0.07 mmol)、荧光素(0.02 mg, 0.07 mmol)、SBA-15-Br(0.2 g)置于石英管中,室温下磁力搅拌 15 min;充氮气后,在 380 nm 紫外灯照射下反应 8 h。反应结束后离心分离,上清液用去离子水沉淀,得到 PDEAEMA-co-Eu 配合物聚合物,下层沉淀于 40 °C 下真空干燥,得粗制的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物,干燥后的粗制的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物用四氢呋喃索氏提取 12 h,以去除 SBA-15 表面物理吸附的 PDEAEMA-co-Eu 配合物,抽提后的产物于 40 °C 下真空干燥。

## 2.4 药物负载与释放

2.4.1 药物负载。称取 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物(20 mg)、槲皮素(20 mg)于石英管中,再加入乙醇(1 mL),室温搅拌直至乙醇完全挥发,干燥。结束后将干燥的样品用透析膜包住封口,放在 5 mL 蒸馏水中洗涤三次,每次浸泡 1 h,最后自然晾干,得槲皮素负载的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物(SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu)。

2.4.2 槲皮素的控制释放。称取 1 mg 的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu 放于透析袋中,将透析袋分别置于 pH=5.5 和 pH=7.4 的 100 mL 磷酸盐(PBS)缓冲液中,间隔一定时间取样,用紫外分光光度计测定吸光度。本实验采用补液法,即取 3 mL 的样品后,再补充 3 mL 对应的 pH 缓冲液,每隔 12 h 换一次缓冲液,防止药物释放达到饱和,影响药物的释放,最后进行数据处理并绘制释放曲线。SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物的合成,槲皮素的负载以及 pH 敏感性释放示意图如图 1 所示。

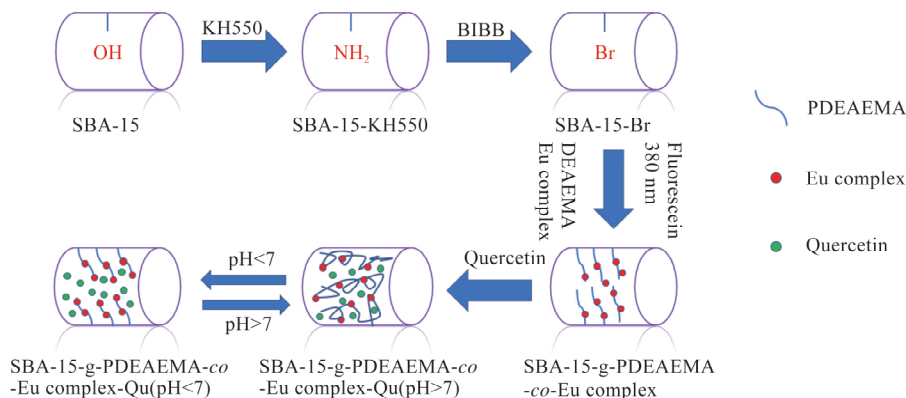


图1 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物的合成, 槲皮素的负载以及 pH 敏感性释放示意图

### 3 结果与讨论

#### 3.1 紫外、红外谱图分析

图2是硝酸铈、水杨酸、DEAEMA和Eu配合物的紫外光谱图。从图中可以看出水杨酸有三个吸收峰, 分别在204、234和304 nm, 它们都属于水杨酸中苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。对应的Eu配合物中204和234 nm的吸收峰消失了, 只在304 nm处有一个吸收峰, 这表明铈离子与水杨酸发生了配位; 单体DEAEMA的吸收峰主要分布在202~230 nm, 它们也属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 对应的Eu配合物中的吸收峰红移至204~242 nm, 这表明羰基中的氧原子与铈离子之间形成了配位键。紫外光谱结果表明了已经成功合成了Eu配合物。

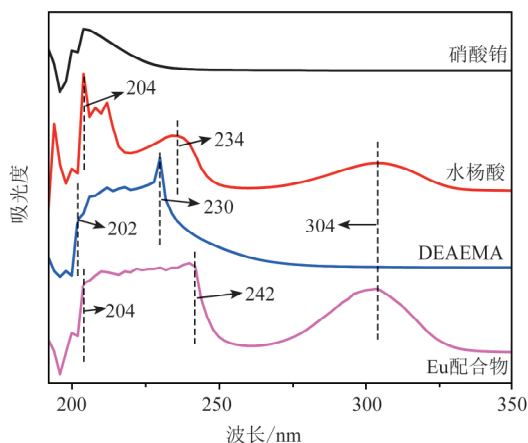


图2 硝酸铈、水杨酸、DEAEMA和Eu配合物的紫外光谱图

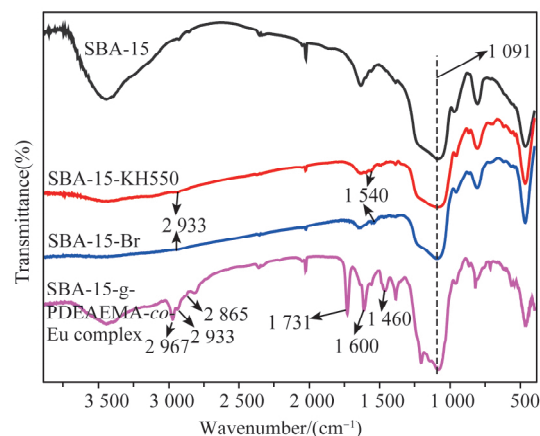


图3 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br和SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu配合物的红外光谱图

图3是SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br和SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu配合物的红外光谱图。从图中可以看出, 在 $1091\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为SBA-15的Si-O伸缩振动峰。负载KH550后, 在 $2933\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C-H的伸缩振动峰, 在 $1540\text{ cm}^{-1}$ 处出现了N-H键的不对称弯曲振动峰, 说明KH550已成功负载到SBA-15介孔分子筛的表面。对于SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu配合物, 除了在 $1091\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰是SBA-15的Si-O伸缩振动峰, 在 $2850\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为C-H的伸缩振动峰外, 在 $1731\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的特征吸收峰, 这是由于接枝在SBA-15表面的PDEAEMA的C=O伸缩振动引起的。在 $1460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\text{ cm}^{-1}$ 出现了苯环骨架振动吸收峰, 这归属于Eu配合物中水杨酸。红外光谱结果表明SBA-15表面成功接枝了PDEAEMA和Eu配合物。

#### 3.2 凝胶渗透色谱(GPC)分析

表1为溶液中形成的PDEAEMA-co-Eu配合物的分子量及分子量分布。从表中可以看出, 溶液中形成的PDEAEMA-co-Eu配合物的数均分子量 $M_n$ 为115 942, 分子量分布为1.33, 分子量分布较窄, 说明该聚合过程可控, 符合活性自由基聚合的特征。为了进一步分析溶液中形成的PDEAEMA-co-Eu配合物, 采用

纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定了其粒径分布(图 4),从图中可以看出溶液中形成的 PDEAEMA-co-Eu 配合物的粒径主要分布在 170~260 nm。

表 1 溶液中形成的 PDEAEMA-co-Eu 配合物的分子量及分子量分布

| Sample            | $M_n$   | $M_w$   | PDI  |
|-------------------|---------|---------|------|
| PDEAEMA-co-Eu 配合物 | 115 942 | 154 414 | 1.33 |

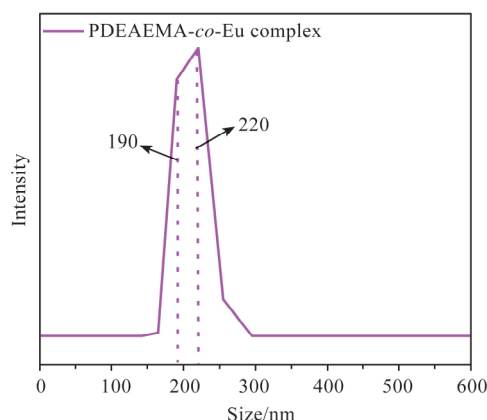


图 4 溶液中形成的 PDEAEMA-co-Eu 配合物的粒径分布

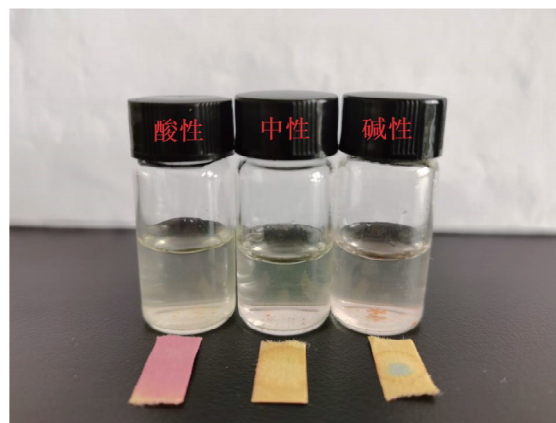


图 5 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在酸性、中性和碱性水溶液中的分散性

### 3.3 pH 敏感性分析

为了表征 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料的 pH 敏感性,采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定了杂化材料在不同 pH 下的粒径分布和 Zeta 电位分布。图 5 和图 6(a)分别为 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在不同 pH 值下水中的分散性照片和粒径分布曲线,从图中可以看出,SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在酸性水溶液中分散性较好,粒径相对较小,在中性条件下分散性较弱,在碱性水溶液中聚集,粒径相对较大,这是因为 PDEAEMA 的侧基含有弱碱性的叔胺基,在酸性环境下叔胺基质子化,带电荷的聚合物链之间相互排斥,分子链伸展;而在中性或碱性条件下,三级胺基的质子化作用逐渐减弱甚至消失,PDEAEMA 链段上电荷间的斥力减弱,分子链间的吸引力增强,聚合物链在水中卷曲收缩。Zeta 电位是粒子相互排斥或吸引强度的量度,Zeta 电位的绝对值越大,系统越稳定。图 6(b)为 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在不同 pH 值下的 Zeta 电位分布曲线,从图中可以看出,pH=5 和 9 时 Zeta 电位比较大,说明无论在酸性条件下还是在碱性条件下,体系都是稳定的。

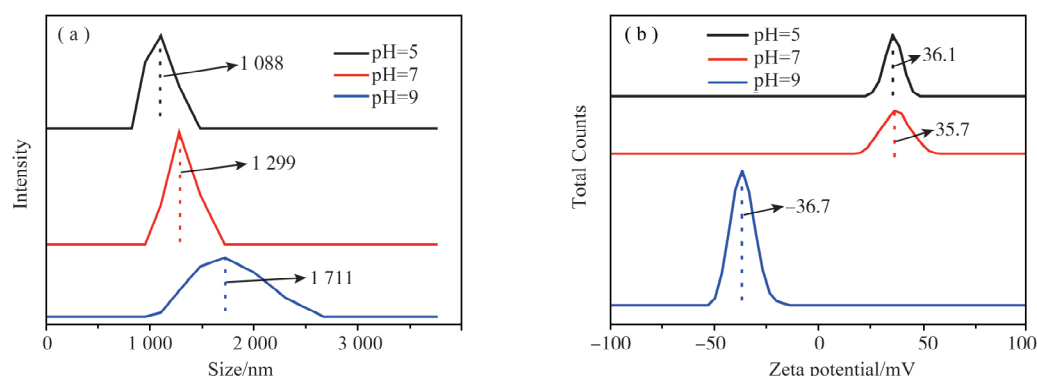


图 6 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在不同 pH 值下的(a)粒径分布曲线和(b)Zeta 电位分布曲线

### 3.4 XRD 分析

图 7(a)为 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在  $2\theta = 0.40^\circ \sim 3.00^\circ$  范围内的低角度 XRD 谱图。SBA-15 的低角度 XRD 谱图,如图 7(a),在  $2\theta = 0.86^\circ$  处有一个较强的衍射峰,在  $1.49^\circ$  和  $1.70^\circ$  处有两个较弱的衍射峰,分别对应(100)、(110)和(200)晶面,证明 SBA-15 是二维六方介孔结构。对 SBA-15 改性后,SBA-15-KH550 和 SBA-15-Br 的(100)面的衍射峰依然存在,(110)和(200)

面的衍射峰强度明显下降,说明介孔结构有序性的降低。如图 7(b)所示,对于 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物,衍射峰强度显著降低,这是由于块状共聚物的填充效应降低了孔与孔壁之间的散射对比。图 7(c)为 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物在  $2\theta=18^\circ\sim 60^\circ$  范围内的广角 XRD 谱图,在  $20^\circ\sim 30^\circ$  的宽峰是原始材料非晶壁的特征,表明包裹在 SBA-15 通道中的有机物是非晶态的。

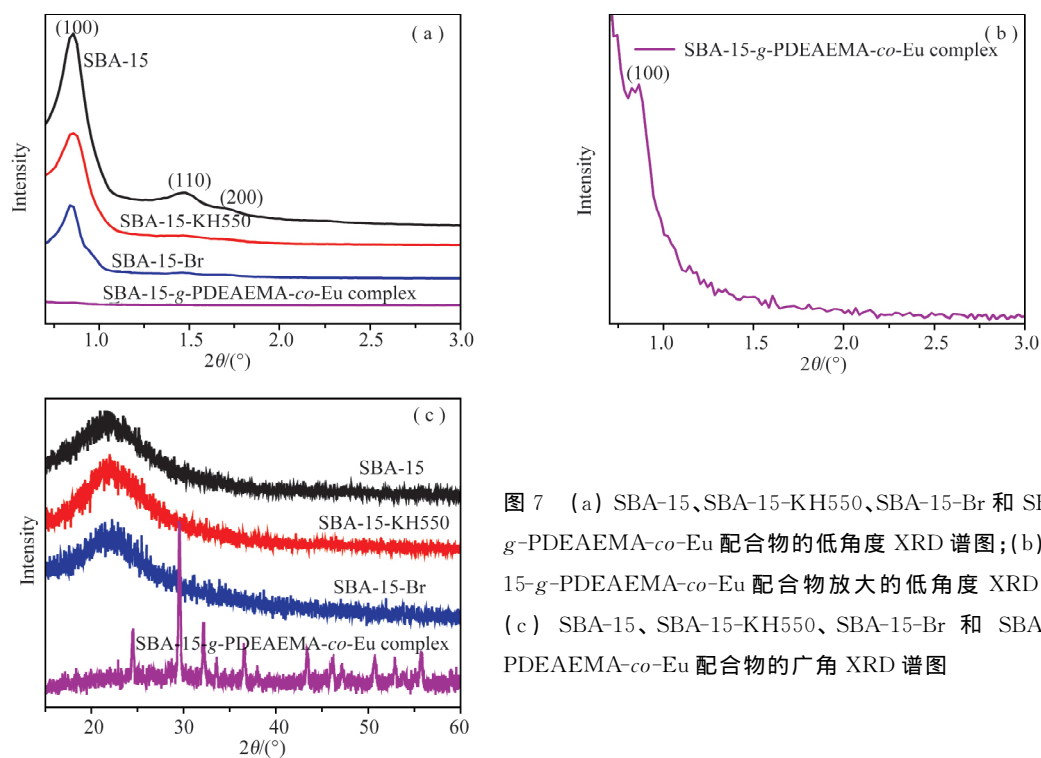


图 7 (a) SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的低角度 XRD 谱图;(b) SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物放大的低角度 XRD 谱图;(c) SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的广角 XRD 谱图

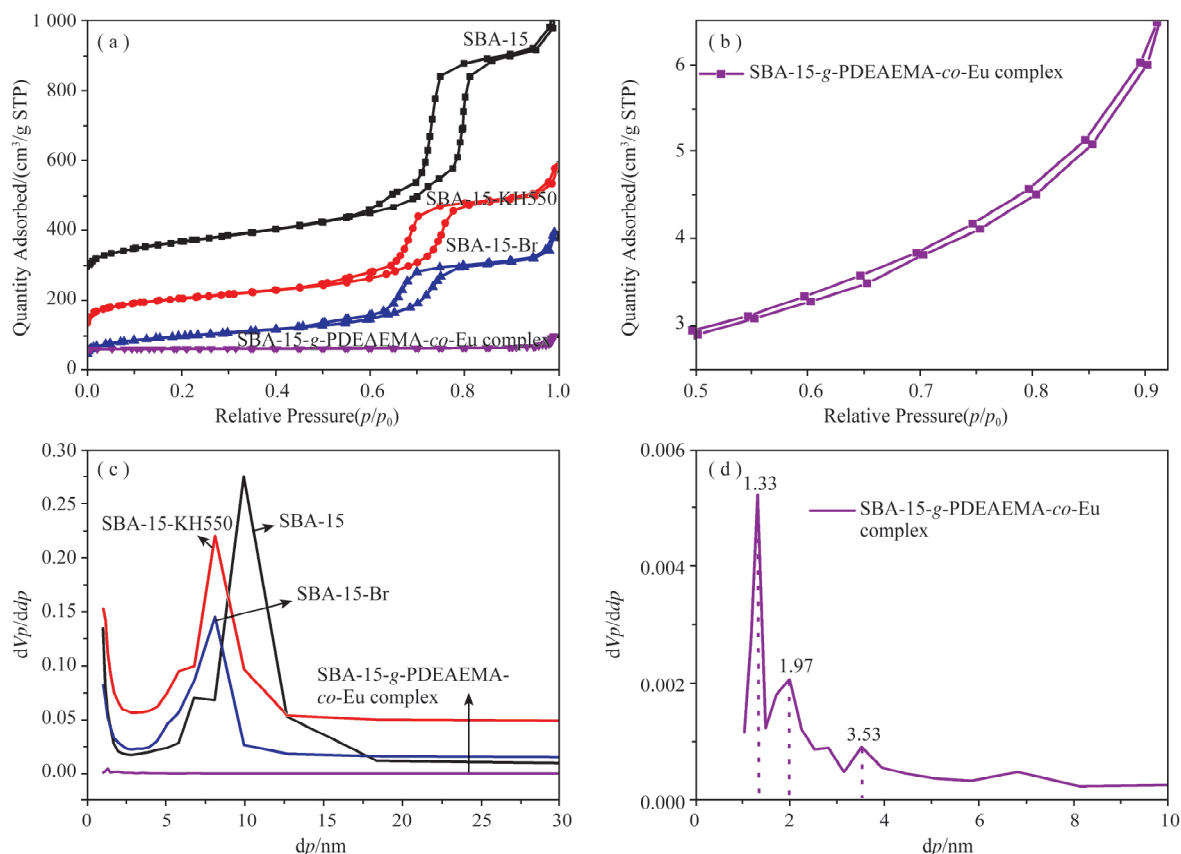


图 8 (a,b) SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的氮气吸附-脱附等温线和(c,d)采用 BJH 算法得到的 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的孔径分布图

### 3.5 氮气吸附-脱附等温线分析

通过氮气吸附-脱附等温线和 BJH 分析了 SBA-15 的结构性质和介孔性能。由图 8(a)可以看出, SBA-15、SBA-15-KH550 和 SBA-15-Br 的氮气吸附-脱附等温曲线均属于 IV H1 型滞后环, 该模型孔隙大小均匀, 连通性好。SBA-15-KH550 和 SBA-15-Br 的滞后环变小并向左偏移, 表明孔隙结构被 KH550 和 BIBB 分子填充, 但孔隙结构没有被破坏。SBA-15 表面接枝 PDEAEMA-*co*-Eu 配合物后, SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的滞后环变为 H4 型, 氮吸附量急剧下降。如图 8(d)所示, SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的孔隙大小主要分布在 1~4 nm, 这是因为单体在介孔孔道中聚合, 导致 PDEAEMA-*co*-Eu 配合物共聚物堵塞了大部分 SBA-15 孔道。

### 3.6 荧光光谱分析

由于稀土元素铕(Eu)具有良好的荧光特性, 我们将 Eu 配合物引入到 SBA-15 介孔材料中, 并用荧光分光光度计测试了其荧光性能。图 9 为激发波长  $\lambda = 395$  nm 下 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的荧光发射光谱。从图中可以看出, 在 395 nm 激发下, 在 552 nm 和 611 nm 出现了两组不同强度的发射峰, 分别属于 Eu 的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  磁偶极跃迁峰和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  电偶极跃迁峰。611 nm 处的特征峰最强、最尖锐, 单色性能较好。荧光光谱结果表明, 合成的 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物是一种具有良好荧光性能的杂化材料。

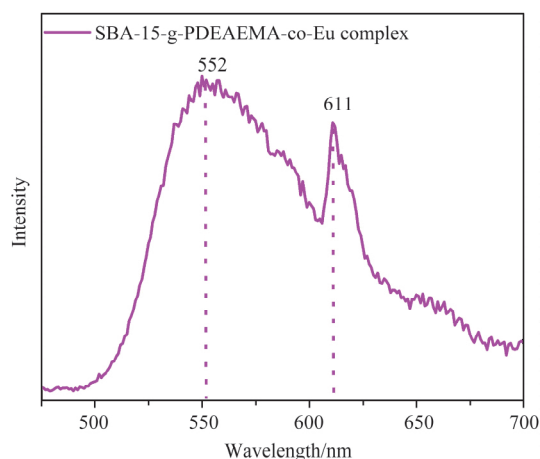


图 9 在  $\lambda = 395$  nm 激发下 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的荧光发射光谱

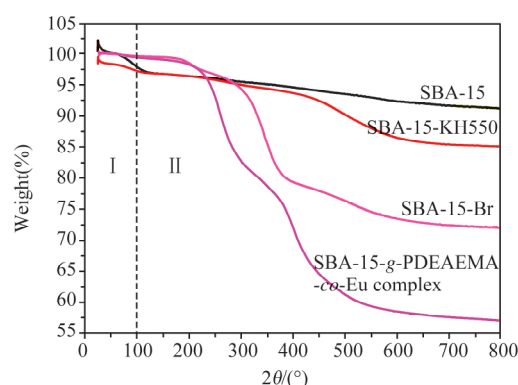


图 10 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的热失重曲线

### 3.7 热失重分析

图 10 为 SBA-15、SBA-15-KH550、SBA-15-Br 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的热失重曲线, 曲线可以分为两个区域, I 区(室温至 100 °C 之间)和 II 区(100~800 °C)。在 I 区时的热失重是由于水的去除, II 区的失重可以归属为层间结晶水和有机物的热分解。从热失重曲线可以计算出, 在 II 区, SBA-15 的热失重为 6.76%, 这是由于 SBA-15 层间水的损失; SBA-15-KH550 的热失重为 12.16%, 明显高于 SBA-15 的热失重, 表明 KH550 已经成功地从 SBA-15 表面接枝; SBA-15-Br 在 II 区时的热失重为 27.57%, 比 SBA-15-KH550 的高 15.41%, 表明引发剂成功连接到 SBA-15-KH550 表面; SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物在 II 区时的热失重为 42.37%, 比 SBA-15-Br 的高 16.80%, 说明 SBA-15 表面接枝的有机聚合物含量约为 16.80%。

### 3.8 形貌分析

图 11 为 SBA-15 和 SBA-15-*g*-PDEAEMA-*co*-Eu 配合物的 SEM 图像。从图中可以看出, 介孔分子筛

SBA-15 的形状类似于莲藕的形状,其孔道结构的有序性和规律性非常好,SBA-15 规则的通道结构为药物的装载和释放提供了良好的空间;接枝 PDEAEMA-co-Eu 配合物后,SBA-15 孔径结构没有受到破坏,仍然保持良好的规整性。

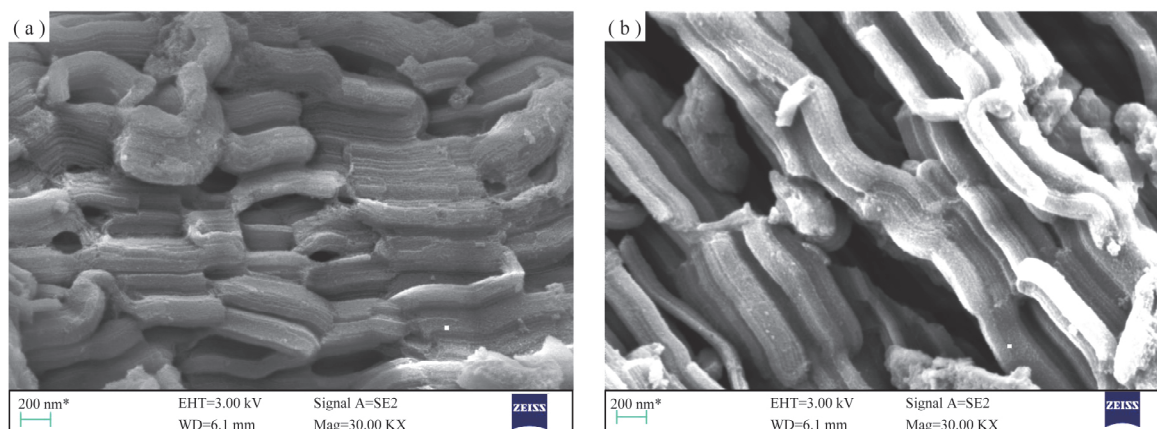


图 11 SBA-15 (a)和 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物(b)的 SEM 图像

### 3.9 药物释放分析

图 12 为 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物负载槲皮素 (SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu)后,在不同 pH 值的 PBS 缓冲液中体外槲皮素的释放曲线。可以看出,槲皮素在弱碱性环境(pH=7.4)中的释放速度相对较慢,累积释放率为 58%;而在酸性条件下(pH=5.5),槲皮素的释放速率要比碱性条件下快得多,72 h 累积释放率达到 98%。与碱性条件下相比,SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu 中的槲皮素在酸性条件下更容易释放,释放速度更快。这是由于 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu 中的 PDEAEMA 对 pH 敏感:在酸性条件下,PDEAEMA 分子链伸展,这有利于槲皮素的释放;而在碱性环境中,PDEAEMA 分子链蜷缩,它限制了槲皮素分子的运动,从而减少药物分子的释放。研究表明,肿瘤组织的 pH 值(6.5~7.0)低于血流和正常组织的 pH 值(7.4),而肿瘤细胞内溶酶体和溶酶体的 pH 值则低得多(5.0~6.5)<sup>[18]</sup>,因此,SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物在临床药物控释中具有潜在的应用前景。

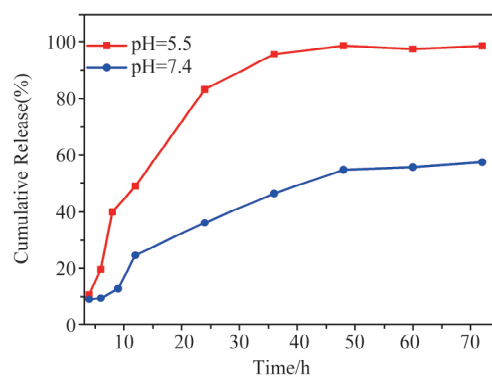


图 12 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu complex-Qu 在不同 pH 值下槲皮素的体外释放曲线

## 4 结论

采用荧光素催化的无金属 ATRP 法成功制备了具有 pH 敏感性和荧光特性的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料,通过 FT-IR、GPC、pH 敏感性分析、XRD、BET、荧光光谱、SEM 和 TGA 等对其结构和性能进行了研究,结果表明:PDEAEMA-Eu 配合物已成功地从 SBA-15 表面接枝;聚合物的分子量分布较窄,聚合过程具有“活性”自由基聚合的特征;SBA-15 表面接枝 PDEAEMA-co-Eu 配合物后,纳米孔道结构依然清晰可见,对 SBA-15 的表面改性没有破坏介孔材料的孔道结构;SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物具有荧光特性和 pH 敏感性,在酸性水溶液中具有良好的分散性,在碱性水溶液中聚集;在杂化材料的药物控制释放实验中,槲皮素在酸性 PBS 中比在碱性 PBS 中更容易释放,因此,SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料作为药物载体在医学领域具有潜在的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] PATTISON T G, SPANU A, FRIZ A M, et al. Growing patterned, cross-linked nanoscale polymer films from organic and inorganic surfaces using ring-opening metathesis polymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 4041-4051.
- [2] SCHMID H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, 73: 681-691.
- [3] LI J R, CHEN M J, HOU S D, et al. Porous organic-inorganic hybrids with nonlinear optical properties from fullerenols-metal complexation[J]. *Carbon*, 2022, 191: 555-562.
- [4] HAN X, WU L, ZHANG H, et al. Inorganic-organic hybrid janus fillers for improving the thermal conductivity of polymer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12190-12194.
- [5] PATHAN S, SOLANKI P, PATEL A. Functionalized SBA-15 for controlled release of poorly soluble drug, erythromycin[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 258: 114-121.
- [6] SZEWCZYK A, PROKOPOWICZ M, SAWICKI W, et al. Aminopropyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 as drug carrier for cefazolin: adsorption profiles, release studies, and mineralization potential[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274: 113-126.
- [7] MAURICIO P, ESPERANZA A M, MARISA P, et al. Novel techniques for drug loading quantification in mesoporous SBA-15 using chemometric-assisted UV and FT-IR data[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2022, 216: 114830.
- [8] QIN Y, QU Z, DONG C, et al. Highly catalytic activity of Mn/SBA-15 catalysts for toluene combustion improved by adjusting the morphology of supports[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 76(2): 208-216.
- [9] SAYANTAN C, SUDIP B, PIYALI B, et al. Porous organic-inorganic hybrid materials for catalysis, energy and environmental applications[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(21): 3429-3460.
- [10] 闫春娜, 徐琳, 王利平, 等. ARGENT-ATRP 调控的硅表面嵌段聚合物刷的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(7): 126-131.
- [11] PANG B, JIA Y, PANG S D. Research on the toughening mechanism of modified nano-silica and silane molecular cages in the multi-scale microfracture of cement-epoxy composite[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 119: 104027.
- [12] WANG Y, LORANDI F, FANTIN M, et al. Miniemulsion ARGENT ATRP via interfacial and ion-pair catalysis: from ppm to ppb of residual copper[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 8417-8425.
- [13] 戴璐, 周勤灼, 李伯耿, 等. 以高顺式聚丁二烯为软段的三嵌段共聚物的制备[J]. *高分子学报*, 2017(12): 1930-1938.
- [14] SAIKIA M, BORPHUKAN S, BARUAH U. Poly(ethylene-*co*-BMA) via dual concurrent ATRP-RAFT and its thermokinetic study[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2): 1517-1526.
- [15] YILMAZ G, YAGCI Y. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(14): 1757-1762.
- [16] KAFETZI M, PISPAS S. Multifaceted pH and temperature induced self-assembly of P(DMAEMA-*co*-LMA)-*b*-POEGMA terpolymers and their cationic analogues in aqueous media[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2021, 222(5): 2000358.
- [17] SU H L, YANG M M, LIU M, et al. pH and thermo dual-sensitive copolymers with fluorescent properties grafted mesoporous silica SBA-15 via metal-free ATRP[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 167: 111064.
- [18] SU H L, XU L, HU X J, et al. Polymer grafted mesoporous SBA-15 material synthesized via metal-free ATRP as pH-sensitive drug carrier for quercetin[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 148: 110354.

(责任编辑:蒲锡鹏)