

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604007 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210065399. 2

C08J 3/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 13

C08J 3/24 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 董志鑫 姬相玲 毛骏 王大鹏
杨木泉 薛彦虎

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006. 01)

C08F 220/34 (2006. 01)

C08F 220/32 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种光响应杂化纳米粒子的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,利用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法将甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯(DMAEMA)及双键修饰的香豆素(CMA)共聚接枝在 SiO₂ 纳米粒子表面,制备了光响应的 SiO₂-g-P(DMAEMA-co-CMA) 杂化纳米粒子。与现有技术相比,本发明首次将 DMAEMA 和 CMA 共聚接枝到 SiO₂ 纳米粒子表面,制备的杂化纳米粒子具有光响应性,兼有生物相容性和“两栖性”。本发明提供的制备方法反应条件温和,方法简便易行,制备周期短,易于大规模生产。实验结果表明,通过调节紫外光照的波长,光响应杂化纳米粒子聚合物壳层交联-解交联过程可逆;并且制备的光响应杂化纳米粒子具有尺寸分布窄和尺寸可调的特点。

1. 一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、 CuX_2 、五甲基二亚乙基三胺、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,得到第一混合液;

将所述第一混合液进行脱氧处理,加入 CuX 后得到反应原料液,所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br;

对所述反应原料液进行脱氧处理,反应后得到光响应杂化纳米粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂为四氢呋喃或苯甲醚。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、五甲基二亚乙基三胺、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 (400 ~ 800) : (20 ~ 40) : 10 : 0.5 : 5 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为 60 ~ 80°C。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述得到光响应杂化纳米粒子的反应的时间为 2 ~ 50 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述双键修饰的香豆素按如下方法制备:

步骤 a1) 将 7- 羟基 -4- 甲基香豆素、2- 溴乙醇、碳酸钾和无水乙醇混合,回流反应,无水乙醚和水洗、无水乙醇重结晶后得到 2- 溴乙醇修饰的香豆素;

步骤 a2) 将所述 2- 溴乙醇修饰的香豆素、三乙胺和氯仿混合,滴加甲基丙烯酰氯,反应后得到双键修饰的香豆素。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂为 2- 溴异丁酰溴。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子按如下方法制备:

步骤 b1) 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合,得到透明溶胶,分离得到第一产物;

步骤 b2) 将所述第一产物分散到无水乙醇中,加入氨水,然后与硅烷偶联剂反应,分离得到第二产物;

步骤 b3) 将所述第二产物分散在无水甲苯中,加入三乙胺或吡啶,冰水浴中滴加 2- 溴异丁酰溴充分反应,分离,得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,还包括:

将所述光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 365nm 的紫外光照射下进行交联反应,得到交联的光响应杂化纳米粒子。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,还包括:

将所述交联的光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 254nm 紫外光照射下进行解交联反应。

一种光响应杂化纳米粒子的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米技术领域,更具体地说,涉及一种光响应杂化纳米粒子的制备方法。

背景技术

[0002] 光响应材料作为智能材料的一种,广泛应用于液晶、荧光标记、液相色谱和药物缓释等方面。其中,香豆素是一种重要的光响应化合物,目前得到了广泛的研究。香豆素及其衍生物被大于310nm的紫外光照射之后,会发生环加成反应形成二聚体;被小于260nm的紫外光照射之后,形成的二聚体解开,回复到初始状态。由于香豆素及其衍生物不需要添加其他化合物仅靠紫外光照射即可交联,交联过程中无副产物产生,改变光照时间或光照能量即可调节交联度,且交联-解交联过程可以回复,因此,香豆素及其衍生物被用于聚合物的交联剂,进而制备复杂的光响应聚合物材料。

[0003] 目前,利用香豆素及其衍生物作为交联剂的聚合物材料得到了广泛的研究,例如,赵等将香豆素引入嵌段共聚物,制备了稳定的光响应核交联胶束,通过调节紫外光照波长,交联-解交联过程至少回复5次(大分子2007,40,790。Macromolecules 2007,40,790)。另外,赵等利用含香豆素的嵌段共聚物进一步制备了光响应壳交联反向胶束,(大分子2008,41,1246。Macromolecules2008,41,1246),光响应聚合物囊泡(大分子2009,42,7267。Macromolecules2009,42,7267),光响应多层聚合物胶束组装膜(朗格缪尔2009,25,13151。Langmuir 2009,25,13151),光响应水凝胶(大分子2009,42,4845。Macromolecules 2009,42,4845。朗格缪尔2011,27,436。Langmuir 2011,27,436)。近来,Agarwal等制备了含有香豆素的嵌段共聚物,利用波长大于310nm的紫外光照射键合了抗癌药5-氟脲嘧啶,从而制备了胶束-抗癌药纳米粒子,经过254nm的紫外光照射之后抗癌药物重新被释放(生物大分子2011,12,3684。Biomacromolecules 2011,12,3684)。

[0004] 然而,现有技术很少涉及含有香豆素基团的聚合物/无机纳米粒子杂化体系,因此,含有香豆素基团的聚合物/无机纳米粒子杂化体系的制备方法有待于进一步研究。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,制备得到光响应的 SiO_2 -g-P(DMAEMA-co-CMA)杂化纳米粒子。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、 CuX_2 、五甲基二亚乙基三胺、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,得到第一混合液;

[0008] 将所述第一混合液进行脱氧处理,加入CuX后得到反应原料液,所述 CuX_2 和CuX中的X分别为Cl或Br;

[0009] 对所述反应原料液进行脱氧处理,反应后得到光响应杂化纳米粒子。

- [0010] 优选的,所述第一溶剂为四氢呋喃或苯甲醚。
- [0011] 优选的,所述甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、五甲基二亚乙基三胺、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 (400 ~ 800) : (20 ~ 40) : 10 : 0.5 : 5 : 1。
- [0012] 优选的,所述反应的温度为 60 ~ 80°C。
- [0013] 优选的,所述得到光响应杂化纳米粒子的反应的时间为 2 ~ 50 小时。
- [0014] 优选的,所述双键修饰的香豆素按如下方法制备:
- [0015] 步骤 a1) 将 7- 羟基 -4- 甲基香豆素、2- 溴乙醇、碳酸钾和无水乙醇混合,回流反应,无水乙醚和水洗、无水乙醇重结晶后得到 2- 溴乙醇修饰的香豆素;
- [0016] 步骤 a2) 将所述 2- 溴乙醇修饰的香豆素、三乙胺和氯仿混合,滴加甲基丙烯酰氯,反应后得到双键修饰的香豆素。
- [0017] 优选的,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂为 2- 溴异丁酰溴。
- [0018] 优选的,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子按如下方法制备:
- [0019] 步骤 b1) 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合,得到透明溶胶,分离得到第一产物;
- [0020] 步骤 b2) 将所述第一产物分散到无水乙醇中,加入氨水,然后与硅烷偶联剂反应,分离得到第二产物;
- [0021] 步骤 b3) 将所述第二产物分散在无水甲苯中,加入三乙胺或吡啶,冰水浴中滴加 2- 溴异丁酰溴充分反应,分离,得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。
- [0022] 优选的,还包括:
- [0023] 将所述光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 365nm 的紫外光照射下进行交联反应,得到交联的光响应杂化纳米粒子。
- [0024] 优选的,还包括:
- [0025] 将所述交联的光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 254nm 紫外光照射下进行解交联反应。
- [0026] 本发明提供一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,利用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法将甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯(DMAEMA)及双键修饰的香豆素(CMA)共聚接枝在 SiO_2 纳米粒子表面,制备了光响应的 SiO_2 -g-P(DMAEMA-co-CMA) 杂化纳米粒子。与现有技术相比,本发明首次将 DMAEMA 和 CMA 共聚接枝到 SiO_2 纳米粒子表面,制备的杂化纳米粒子具有光响应性,兼有生物相容性和“两栖性”。本发明提供的制备方法反应条件温和,方法简便易行,制备周期短,易于大规模生产。实验结果表明,通过调节紫外光照的波长,光响应杂化纳米粒子聚合物壳层交联-解交联过程可逆;并且制备的光响应杂化纳米粒子具有尺寸分布窄和尺寸可调的特点。

具体实施方式

[0027] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 本发明公开了一种光响应杂化纳米粒子的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯 (DMAEMA)、双键修饰的香豆素 (CMA)、 CuX_2 、五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,得到第一混合液;将所述第一混合液进行脱氧处理,加入 CuX 后得到反应原料液,所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br;对所述反应原料液进行脱氧处理,反应后得到光响应杂化纳米粒子。

[0029] 上述加料顺序决定了最后的接枝反应能否顺利进行。本发明先将甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、 CuX_2 、五甲基二亚乙基三胺、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,由于引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子为球形,表面卤原子局部浓度低,不能产生足够的休眠种,会使反应初期聚合速度加快,导致聚合反应分子量不可控,聚合物分子量分布宽,因此,钝化剂 CuX_2 的加入使反应体系中预先存在一定量的休眠种,从而控制聚合反应,使制备的光响应杂化纳米粒子中聚合物层的分子量分布窄。

[0030] 本发明所用引发剂优选为 2-溴异丁酰溴;所述第一溶剂优选为四氢呋喃或苯甲醚。甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和双键修饰的香豆素在本发明中作为单体使用,其中,香豆素是一种重要的光响应化合物,被大于 310nm 的紫外光照射之后,发生环加成反应形成二聚体;被小于 260nm 的紫外光照射之后,此二聚体解开回复到初始状态。另外,五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 在本发明中作为配体使用。

[0031] 得到第一混合液后,将所述第一混合液进行脱氧处理,加入作为催化剂的 CuX ,该步骤优选在冷冻状态下进行。 CuX 和配体结合之后可以夺取引发剂中的 X 原子,自身变成休眠种,产生引发剂自由基,引发剂自由基和单体反应产生单体自由基,单体自由基可以继续引发单体进行聚合实现单体链增长,也可以夺取休眠种上的 X 原子自身变成休眠种。

[0032] 作为优选,所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br,并且 CuX_2 和 CuX 中的元素优选相同,即在制备过程中都为 Cl 或都为 Br,优选为 Br。所述甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、双键修饰的香豆素、五甲基二亚乙基三胺、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比优选为 (300~900) : (15~45) : 10 : 0.5 : 5 : 1,更优选为 (400~800) : (20~40) : 10 : 0.5 : 5 : 1。

[0033] 本发明对将第一混合液进行脱氧处理的具体方法没有特别限制,优选为:将第一混合液进行冷冻-解冻处理,真空条件下除氧,所述冷冻-解冻处理的次数优选为 1~5 次,更优选为 2~4 次。冷冻温度优选为 0℃ 以下,冷冻温度越低,越有利于快速脱除微量氧。本发明对于采用的冷冻的方式并无特别限制,优选使用液氮进行冷冻。

[0034] 按照本发明,所述接枝反应在真空条件下进行,接枝反应温度为 60~80℃,优选为 65℃~80℃,更优选为 70℃~80℃,最优选为 70℃;对于接枝反应的时间没有特别限制,优选为 2~50 小时,更优选为 6~24 小时。对于反应器本发明并无特别限制,可以使用本领域技术人员熟知的带支管玻璃反应容器。在接枝反应之前,需要将反应原料液进行脱氧处理,优选为:将反应原料液冷冻-解冻处理,真空条件下除氧,所述冷冻-解冻处理的次数优选为 1~5 次,更优选为 2~4 次。冷冻温度优选为 0℃ 以下,冷冻温度越低,越有利于快速脱除微量氧。对于冷冻方式,优选为使用液氮进行冷冻。

[0035] 接枝反应时,甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯以及双键修饰的香豆素共聚接枝在上述纳米粒子表面,形成 P(DMAEMA-co-CMA) 包覆的 SiO_2 纳米粒子。接枝反应后,可以去除反应液中的铜盐,然后沉淀分离出聚合物包覆的 SiO_2 纳米粒子。对于去除铜盐的方法,

优选使用四氢呋喃 (THF) 稀释,过中性二氧化二铝的萃取柱去除铜盐,然后使用正己烷沉淀出 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 杂化纳米粒子,再用离心分离的方法将沉淀分离。

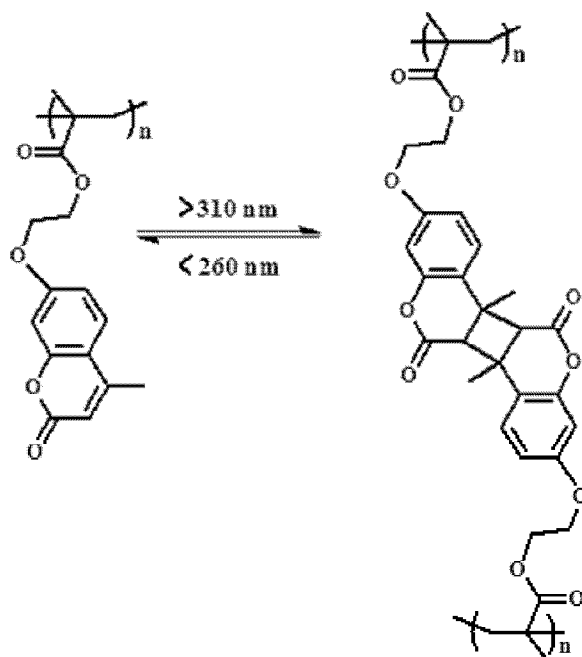
[0036] 按照本发明,所述双键修饰的香豆素按如下方法制备:步骤 a1) 将 7-羟基-4-甲基香豆素、2-溴乙醇、碳酸钾和无水乙醇混合,回流反应,无水乙醚和水洗、无水乙醇重结晶后得到 2-溴乙醇修饰的香豆素;步骤 a2) 将所述 2-溴乙醇修饰的香豆素、三乙胺和氯仿混合,滴加甲基丙烯酰氯,反应后得到双键修饰的香豆素。

[0037] 本发明采用的引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂为 2-溴异丁酰溴,其中,卤原子 Br 从引发剂上是否容易失去决定了引发剂的活性大小。本发明采用的 2-溴异丁酰溴中连接 Br 原子的碳原子为叔碳,而现有技术中 2-溴丙酰溴中连接 Br 原子的碳原子为仲碳,叔碳上的 Br 原子比仲碳上的 Br 原子在反应中容易失去,因此在相同条件下反应,2-溴异丁酰溴的活性和引发效率比 2-溴丙酰溴高。

[0038] 本发明对引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的制备方法没有特殊限制,可以采取本领域技术人员熟知的制备方法,优选使用如下的制备方法:将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯 (TEOS) 混合,得到透明溶胶,分离得到第一产物;将所述第一产物分散到无水乙醇中,加入氨水,然后与硅烷偶联剂反应,分离得到第二产物;将所述第二产物分散在无水甲苯中,加入三乙胺或吡啶,冰水浴中滴加 2-溴异丁酰溴进行反应,分离得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。上述制备方法先将偶联剂与 SiO_2 纳米粒子相连,然后将 2-溴异丁酰溴与偶联剂相连,最终制备了 2-溴异丁酰溴修饰的 SiO_2 纳米粒子。所述第二溶剂优选为无水乙醇。所述将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合优选为:将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯室温下搅拌 20 ~ 50 小时,优选为 20 ~ 30 小时。所述与硅烷偶联剂反应后分离的反应时间优选为 10 ~ 30 小时,更优选为 10 ~ 20 小时,所述反应温度优选为 $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,更优选为 $30^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$,最优选为 60°C 。所述冰水浴中滴加 2-溴异丁酰溴,充分反应后分离中反应时间优选为 10 ~ 30 小时,更优选为 10 ~ 20 小时。所述硅烷偶联剂优选为 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)。

[0039] 利用上述方法得到光响应杂化纳米粒子后,还优选包括:将所述光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 365nm 的紫外光照射下进行交联反应,得到交联的光响应杂化纳米粒子。另外,还优选包括:将所述交联的光响应杂化纳米粒子的水溶液在波长为 254nm 的紫外光照射下进行解交联反应。从而,本发明实现了光响应性杂化纳米粒子的制备(聚合物层交联-解交联过程可逆)。共聚接枝的香豆素单体在波长大于 310nm 的紫外光照射下产生二聚体,在经历波长小于 260nm 的紫外光照射之后该二聚体可以解开,使香豆素单体恢复到初始状态,具体反应过程如下:

[0040]



[0041] 综上所述,本发明利用原子转移自由基聚合的方法,制备了光响应即聚合物壳层交联-解交联过程可逆的 SiO_2 -g-P(DMAEMA-co-CMA) 杂化纳米粒子。通过调节照射的紫外光波长,交联-解交联的过程可以回复;调节反应时间和光照时间,制备了窄分布、不同尺寸,不同交联度的杂化纳米粒子,制备的该杂化纳米粒子具有光响应性,兼有生物相容性和“两栖性”,即可以溶解在极性和非极性两类溶剂中。并且,本发明提供的制备方法具有反应条件温和、方法简便易行的特点,制备周期短,易于大规模生产。

[0042] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0043] 本发明实施例采用的化学试剂均为市购。

[0044] 实施例 1:制备引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子:

[0045] 以无水乙醇为溶剂,氨水为催化剂,TEOS 为硅源,将无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯 (TEOS) 混合得到 551.5mL 混合溶液 (NH_3 , H_2O , TEOS 浓度分别为 0.6mol/L, 1.7mol/L, 0.1mol/L), 室温搅拌 24h, 得到白色的透明溶胶, 离心分离, 用无水乙醇洗涤, 最后分散到无水乙醇中, 在氨水 (25wt%, 100 μL) 的催化作用下与硅烷偶联剂 APTMS (0.8mL, 3.4mmol) 60 $^\circ\text{C}$ 反应 12h; 离心分离, 用甲苯洗涤; 将洗好的纳米粒子分散在无水甲苯中, 三乙胺 (0.6mL, 7.4mmol) 为催化剂, 冰水浴中边搅拌边滴加 2-溴异丁酰溴 (0.5mL, 4.0mmol), 反应 0.5h 后室温搅拌 12h; 离心分离并用甲苯洗去杂质, 真空干燥得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。

[0046] 实施例 2:双键修饰香豆素单体的制备:

[0047] 向两口烧瓶中加入 5.0g 7-羟基-4-甲基香豆素, 5.0g 2-溴乙醇, 3.0g 碳酸钾, 50mL 无水乙醇, 85 $^\circ\text{C}$ 回流 20h, 之后将反应液冷却, 用无水乙醚和水洗, 有机层用无水乙醚洗三次之后, 加入无水硫酸镁干燥 12h, 去除溶剂之后, 无水乙醇重结晶三次, 抽滤, 真空干燥得到 2-溴乙醇修饰的香豆素;

[0048] 向三口烧瓶中加入 5.0g 三乙胺, 5.0g 上述制备的 2-溴乙醇修饰的香豆素, 80mL

无水氯仿,冰水浴中滴加 5.0g 甲基丙烯酰氯,冰水浴反应 1h 后,室温反应 12h,之后向反应液中加入二氯甲烷稀释反应液,有机层用饱和氯化钠溶液洗三次,移至锥形瓶中加入无水硫酸镁干燥 12h,去除溶剂后用无水乙醇重结晶三次,抽滤,得到无色晶体,即为双键修饰的香豆素。

[0049] 实施例 3:利用原子转移自由基聚合制备 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0050] 反应器中加入 1.5mL(8.8mmol)DMAEMA,126.9mg(0.44mmol) 实施例 2 制备的 CMA,1.2mg(0.0055mmol) CuBr_2 ,25 μL (0.121mmol)PMDETA,50mg(0.011mmol 引发位点) 实施例 1 制备的引发剂 2-溴异丁酰溴修饰的 SiO_2 纳米粒子和 1mL 苯甲醚,冷冻-解冻三次除氧,之后在冷冻状态下加入 7.9mg(0.055mmol) CuBr ,冷冻-解冻三次除氧,真空封管 70 $^\circ\text{C}$ 反应 6h;所得到的溶液用 THF 稀释,过中性三氧化二铝柱子除去铜盐,用正己烷离心沉淀得到白色产物 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$,即光响应杂化纳米粒子。

[0051] 本实施例制备的光响应杂化纳米粒子的流体力学半径 (R_h) 为 194.5nm,流体力学半径分布为 0.072。

[0052] 实施例 4:利用原子转移自由基聚合制备 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0053] 反应器中加入 1.5mL(8.8mmol)DMAEMA,126.9mg(0.44mmol) 实施例 2 制备的 CMA,1.2mg(0.0055mmol) CuBr_2 ,25 μL (0.121mmol)PMDETA,50mg(0.011mmol 引发位点) 实施例 1 制备的引发剂 2-溴异丁酰溴修饰的 SiO_2 纳米粒子和 1mL 苯甲醚,冷冻-解冻三次除氧,之后在冷冻状态下加入 7.9mg(0.055mmol) CuBr ,冷冻-解冻三次除氧,真空封管 70 $^\circ\text{C}$ 反应 24h;所得到的溶液用 THF 稀释,过中性三氧化二铝柱子除去铜盐,用正己烷离心沉淀得到白色产物 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$,即光响应杂化纳米粒子。

[0054] 本实施例制备的光响应杂化纳米粒子的流体力学半径 (R_h) 为 305.9nm,流体力学半径分布为 0.085。

[0055] 实施例 5:365nm 紫外光照制备交联的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0056] 将实施例 3 制备的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子配成 4g/L 的水溶液,搅拌下用 365nm 紫外光照射 0.5h,得到交联度为 25.3% 的样品,其流体力学半径 (R_h) 为 174.0nm,流体力学半径分布为 0.068。

[0057] 实施例 6:365nm 紫外光照射制备交联的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0058] 将实施例 3 制备的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子配成 4g/L 的水溶液,搅拌下用 365nm 紫外光照射 1.5h,得到交联度为 53.5% 的样品,其流体力学半径 (R_h) 为 154.1nm,流体力学半径分布为 0.073。

[0059] 实施例 7:365nm 紫外光照射制备交联的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0060] 将实施例 3 制备的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子配成 4g/L 的水溶液,搅拌下用 365nm 紫外光照射 8.0h,得到交联度为 82.7% 的样品,其流体力学半径 (R_h) 为 138.8nm,流体力学半径分布为 0.065。

[0061] 实施例 8:254nm 紫外光照射制备解交联的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子:

[0062] 将实施例 7 制备的交联度为 82.7% 的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(DMAEMA-co-CMA)}$ 纳米粒子水溶液(4g/L),搅拌下用 254nm 紫外光照射 6.0h,得到交联度为 30.4% 的样品,流体力学半径 (R_h) 为 156.4nm,流体力学半径分布为 0.093。

[0063] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。

对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。