

基于智能高分子材料的灵敏检测技术研究进展

孙晓洋

(国家太阳能光伏产品质量检验检测中心, 江苏 锡山 214100)

摘要 21世纪以来, 全球面临着更加严峻的环境、能源、医药等方面的挑战, 也对高分子材料这一多功能材料的科研和发展提出了更高的要求, 智能高分子材料这一概念应运而生, 并得到了快速的发展。近年来, 在灵敏检测领域, 该技术的应用也越来越广泛。基于此, 本文从智能高分子材料的概念出发, 从流量信号、电信号、光信号三种技术层面对智能高分子材料在灵敏检测领域的研究进行探讨, 以期能促进行业的发展。

关键词 智能高分子材料 灵敏技术 检测信号

中图分类号: TB324; TB381

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)02-0013-03

1 前言

在上个世纪八十年代初, 人们逐步开展关于智能高分子材料设计和开发的研究, 但直到1989年, 其定义才由日本的高木俊宜教授所提出并被广泛采纳。他将智能高分子材料描述为一种能基于功能团感知周边环境变化并能够进行自动判断, 从而实现指令动作的完成的新型高分子材料。与普通材料相比, 智能高分子材料的最大优势在于其能够依靠其对温度、离子强度、湿度、光照、声音等因素的敏感性和响应性来实现对环境的响应, 从而成为各种敏感元件的材料, 其被誉为材料科学史上的一大突破^[1]。

有害化学物质和微生物的检测对于环境保护、疫情防控等具有重要的现实意义。而对这些微量物质的检测往往需要复杂的技术才能够实现, 而且输出的结果技术性较强, 直观性较差。为了提高检测的高效性, 需要将这些专业化的参数进行放大并转换成常用的如流量信号、光信号等。在智能高分子材料未出现之前, 人们往往采用荧光方法、原子光谱、等离子光谱等检测技术进行检测, 但这些技术需要依赖精密的仪器和专业的人员才能实现, 同时设备成本以及检测成本极高。而通过智能高分子将微观信号转换成直观信号, 极大地提高了检测的效率, 同时降低了检测的成本, 具有重要的应用价值^[2]。

2 利用智能高分子材料将检测信号转化为流量信号的检测技术

2.1 智能开关膜检测技术

智能开关膜是由智能高分子和膜基材共同组成的一种新型材料。一般来说, 会将超分子(如冠醚)、生物大分子(如DNA)等具有“传感器”功能的基团

修饰在作为“执行器”的智能高分子上。通过修饰的基团来识别特定的分子或离子(如凝血酶、铅离子、钾离子等), 作用在高分子链上则会导致其荷电性、亲疏水性发生变化, 从而改变智能高分子链的构象。高分子链构象的改变带来的直观变化就是智能开关膜渗透性的改变, 因此, 可以通过检测其渗透性的变化即可定量地检测出特定分子或离子的含量。通过VIPS法制备出能够检测铅离子的智能开关膜, 其制备过程和响应机理如图1所示。首先将PNB高分子微球与PES铸膜液混合均匀, 两者分散过程中会形成三维互穿的骨架结构, PNB微球则会穿过骨架迁移至智能开关膜的表面, 形成高效、高通量的响应。当待测溶液中含有铅离子时, PNB微球上的响应分子会与铅离子结合形成包结物, 高分子链段由于静电的作用而相互排斥, 从而导致膜孔的大小减小, 而且铅离子浓度增加的越多, 膜孔的孔径就越小, 通量亦越小。根据拟合可以找到通量与铅离子浓度的关系, 从而实现对铅离子的高精度检测。同时, 该反应在高温时可以实现逆反应, 能够重复使用。目前, 其已被广泛应用在实时水资源质量安全监测领域。

选择PE作为基材, 然后将带有DNA的线性高分子链接在其上进行二次聚合, 制备得能对凝血酶进行响应的智能开关膜。在初始状态下, DNA分子会与凝血酶适体相结合形成双链DNA结构, 该结构带有强负电, 因此, 高分子链段会处于伸展状态, 智能开关膜的膜孔处于关闭状态。而当检测环境中出现凝血酶时, 凝血酶适体会与凝血酶相结合, 原有稳固的双链结构被破坏, 基材上的负电也减少, 链段之间的排斥作用也减弱, 膜孔打开, 而且凝血酶的浓度越高, 膜孔越大。

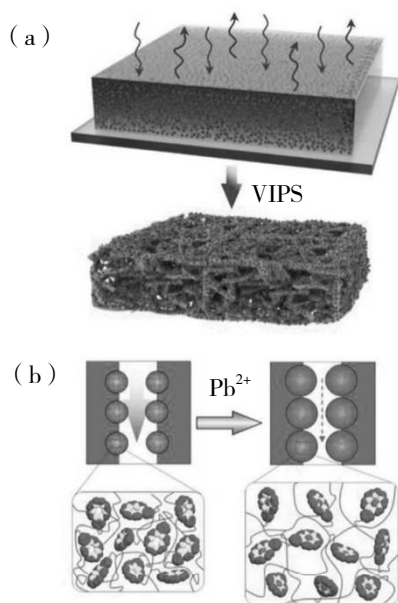


图1 铅离子响应型智能开关膜制备过程(a)和响应机理(b)

2.2 智能微流控芯片检测技术

微流控是指在微通道(微米尺度)内对微量流体进行精确操控和处理的一项新兴技术。智能微凝胶的开发给该项技术带来了新的发展方向,通过在微流控芯片中结合智能微凝胶,可以将材料的物性变化转变为流体流向或流量的变化,从而实现精准量化检测。Lin等通过研究开发出一种通过旋转紫外曝光法合成PNB智能微凝胶的方法,该智能微凝胶上的冠醚基团可以特异性识别铅离子,然后形成带正电的络合物,高分子链由于强静电斥力作用而使通量减小。同时,络合物的存在或提高智能微凝胶的亲水性,微凝胶的膨胀使得微通道的通量更小,通过流量计检测流速的变化即可检测出检测液中铅离子的含量。利用光聚合技术以丙烯酸胺未单体制备出能识别响应双酚A(BPA)的智能微凝胶,其中,承担“传感器”功能的是 β -环糊精(β -CD)。当介质中存在BPA时, β -CD会其进行特异性交联,从而使微凝胶收缩通量减小,从而检测出BPA的含量。为了提高检测的精准性,还将微凝胶设计成单通道,使得通量的变化率更大,更有效的测出BPA的含量。

3 利用智能高分子材料将检测信号转化为电信号的检测技术

根据压阻效应可知,半导体在受到载荷作用时,其电阻会发生变化,而这种电阻变化可以基于惠斯通

电桥原理转化成电压变化输出,可以直观地观察其变化。在硅膜片上涂敷一层凝胶,该凝胶的高分子链上含有一对未共用电子对的氮原子,氮原子可以特异性的识别铜离子形成络合物,当两者络合后,凝胶内部的静电斥力减小,凝胶体积收缩,间接在硅膜片上形成载荷,传感器输出相应的电压。该方法操作便利,成本较低,但其灵敏度较低,该思路未得到广泛的应用。

场效应晶体管是研究人员在智能高分子材料灵敏检测的另一个研究方向。通过将智能高分子材料与栅极相结合,当待测物质与智能高分子反应后,场效应晶体管中的输出电流会发生变化,通过电流的变化间接得到物质的浓度。通过在场效应晶体管的栅极表面涂敷一层带苯硼酸“传感器”的凝胶层用于检测溶液中的葡萄糖,其原理是苯硼酸通过共价键与葡萄糖相结合,使得凝胶表面的亲水性提高,渗透压的变化导致凝胶内部膨胀,栅极表面的电荷出现变化,其变化越大,葡萄糖的浓度就越高。该方法亦存在检出灵敏度低的问题。

4 利用智能高分子材料将检测信号转化为光信号的检测技术

4.1 智能微悬臂梁检测技术

一般来说,智能微悬臂梁检测技术是在微悬臂梁的硅基底上涂敷智能微凝胶或者接枝功能基团,微凝胶或功能基团会与待检测物质发生反应,从而出现应力差,导致微悬臂梁弯曲。而照射在微悬臂梁上的光线的反射路径会出现偏移,通过对光线偏移位置的追踪,即可实现物质的检测。通过在微悬臂梁的一侧涂敷智能高分子凝胶,凝胶表面接枝了三甲基氯化铵,其对 CrO_4^{2-} 具有响应性,两者可以形成离子对,导致凝胶内部渗透压降低,凝胶收缩使得微悬臂梁弯曲,从而检测到 CrO_4^{2-} 的浓度。微悬臂梁的一侧利用自由基聚合的方法接枝了功能基团,高分子链段中含有能够特异性识别 Be^{2+} 的基团,并与其形成络合物,由于静电排斥作用的增大,分子链扩张,受力平衡被打破,微悬臂梁弯曲,从而检测到 Be^{2+} 的含量。

4.2 智能光子晶体检测技术

智能光子晶体的制备通常是在凝胶预聚合液中混入单分散的胶体颗粒,胶体颗粒会通过自组装形成有序结构,最后将凝胶聚合即可得到,其检测物质的原理是功能基团与检测物质反应引起凝胶体积的变化,导致晶体的晶格常数发生变化,光线的衍射波长会发生变化,利用分光光度计测量偏移,则可以得到检测

物质的浓度。智能光子晶体的凝胶骨架上接枝了苯硼酸用于检测葡萄糖。检测液中含有葡萄糖时,凝胶光子晶体会出现溶胀,其衍射的位移也发生变化,从而检测出葡萄糖的浓度。该方法检测灵敏度高,因此被广泛应用在重金属离子、DNA、生物分子等的检测中,但其制备难度较大,暂未形成量产化的工艺条件。

4.3 智能凝胶光栅检测技术

智能凝胶光栅是基于微加工技术构建智能凝胶光栅结构,当一束激光投射到光栅的表面时会发生衍射,透射的光束会形成一定的衍射图案,而在被检测物质的作用下,凝胶光栅的折射率和起伏的高度会发生变化,从而影响衍射效率和衍射光强。通过设备实时监测凝胶光栅的衍射光强或衍射效率的变化即可实现对物质的检测。基于软印刷的方法制备了纳米级的PNB凝胶光栅用于检测铅离子。在铅离子的作用下,凝胶会出现溶胀,导致光栅出现高低起伏,导致衍射效率的提高,实现对铅离子的检测。

4.4 智能微流控芯片检测技术

微流控的应用以微米尺度在微通道内进行微量流体的准确处理与操控,有着先进的技术,因为其占据的空间较少,具备较高的集成化程度、分析时间较短,还不会消耗更多的产品,检测精度较高,所以被大量地应用到分析研究的领域内。把智能化微凝胶联合到微流控芯片中,将微凝胶响应刺激信号之后体积等参数会发生变化,逐步转变为流量、流向等方面,进而可以更加准确地进行定量化表征智能微凝胶的微小刺激变化。Lin等学者在研究中通过把光刻与光聚技术的融合应用,从而形成了全新的旋转紫外曝光法,在玻璃毛细管内利用原位交联聚合的方式可以形成圆柱的PNB智能微凝胶,然后根据检测的标准实现 Pb^{2+} 的特异性识别,冠醚基团识别 Pb^{2+} 后形成稳定的带正电荷的18-冠-6/ Pb^{2+} 主客体络合物,从而就会导致在具体的智能凝胶网络体系内有高分子链上的冠醚之间会有静电斥力升高的情况出现,同时,18-冠-6/ Pb^{2+} 络合物会导致智能凝胶亲水性的提高,造成其微体积的变化,从而使得内部溶液的流动速度加快,通过流量计的方式进行流速的检测,掌握其变化的趋势,检测之后可以得到10-10mol/L的 Pb^{2+} 。智能微流控芯片检测技术应用到实际中有着非常明显的优势,比如检测时间短、灵敏度高,但是需要联合精细芯片制作工艺才能实现应用,否则将无法发挥出该技术的优势。

5 展望

1. 智能高分子材料在检测过程中应用灵敏检测技

术,在选择的过程中需要根据高分子材料对待测物质的特点进行确定,以保证其检测的准确性符合要求。在智能高分子材料的特异性响应对待测物质的情况下,即使其样品内存在一定的杂质,也不会对检测的结论产生任何的影响。但是如果待测样品内有杂质干扰检测的结果,应该在检测之前实施预处理工作,将其中的杂质去除掉。因此,还要研发出一种智能化的响应对待测物质的高分子材料,或者研发出能够去除杂质的预处理技术。

2. 微量位置的检测过程中,刺激程度较低的情况下,容易造成智能高分子材料发生细微变化,一般的检测设备并不能确定这种信号,要利用精密的电学、光学、流量检测器等进行模块的检测,然后可以实现检测信号的转化和应用,辅助检测也会在某种程度上增加检测系统的体积以及复杂性,需要提起足够的重视。

3. 选择应用不同种类的智能凝胶材料的作用,将其融入到各种检测技术中,从而可以提高检测水平。但是在具体的操作环节,还要综合分析凝胶制备条件,比如温度、紫外光照、pH值等对于智能化凝胶制作的影响,以满足实际应用的需要。因此,还要研发出先进的制备方法或者全新的智能化高分子材料,以制作出各种先进的新型智能凝胶材料。

4. 智能高分子材料的检测技术可以重复使用,但是会受到智能化高分子材料对于待测物质的重复相应特点。虽然能够重复响应对测物质的智能高分子材料利用清洗移除内部被检测物质就可以重复利用,但是不同物质检测要考虑到不同的要求,还要研发出可以逆向待测位置的新型高分子智能化材料,以满足检测应用的标准要求。

6 结语

综上所述,基于智能高分子材料灵敏检测技术的研究和开发正在不断深入,通过国内外学者地不断探究,越来越多基于该技术的应用方案被设计和开发出来,并广泛地应用在化学、生物、医药等检测领域。但这项技术还处于发展的阶段,还未形成便捷、成熟且成本相对较低的推广化应用,未来还需要基于实际应用进一步开展研究。

参考文献:

- [1] 姚萌奇. 智能高分子材料的制备及其性能研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [2] 沈锋, 杨丽芳, 成国祥, 等. 智能高分子材料的研究进展 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(01): 11.