

高频超声法制备聚多巴胺薄膜综合实验

张培育, 宋爱新, 郝京诚, 崔基炜*

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

摘要: 为使化学及相关专业本科生掌握高频超声产生的物理效应及在薄膜材料制备中的应用, 介绍了一个研究型化学综合实验——高频超声法制备聚多巴胺薄膜综合实验。实验主要包括利用紫外-可见光谱仪检测多巴胺的聚合、聚多巴胺薄膜的制备及检测等内容。通过本实验, 可加深学生对高频超声物理效应的理解, 掌握多巴胺氧化聚合的机制, 学会高频超声放大器的使用, 同时巩固学生对常见表征方法的应用。通过教学和实验相结合, 拓宽学生在化学反应强化手段方面的视野, 培养学生的创新能力及科学素养。

关键词: 高频超声; 多巴胺; 聚合; 薄膜; 氧化

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Experiment on the Preparation of Polydopamine Films via High-Frequency Ultrasound

Peiyu Zhang, Aixin Song, Jingcheng Hao, Jiwei Cui *

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: This study presents a research-oriented comprehensive chemistry experiment designed to help undergraduate students in chemistry and related disciplines understand the physical effects of high-frequency ultrasound and its application in the preparation of thin film materials. The experiment, titled "Comprehensive Experiment on the Preparation of Polydopamine Films via High-Frequency Ultrasound", primarily involves the detection of dopamine polymerization using an ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer at varying pH levels, as well as the characterization of resulting polydopamine films. Through this experiment, students will deepen their understanding of the physical effects associated with high-frequency ultrasound, gain insights into the mechanism of oxidative polymerization of dopamine, become proficient in the use of high-frequency ultrasound amplifiers, and reinforce their skills in commonly employed characterization techniques. By integrating theoretical knowledge with practical experimentation, this study aims to broaden students' perspectives on chemical reaction enhancement methods while fostering their innovative capacities and scientific literacy.

Key Words: High-frequency ultrasound; Dopamine; Polymerization; Thin film; Oxidation

声波频率以赫兹(Hz)为单位, 频率高于20 kHz的声波被定义为超声波。高频超声(High-Frequency Ultrasound, HFUS)是指频率高于100 kHz的声波^[1]。超声波在液体中传播时, 会产生高压和低压交替的声波。低压阶段, 液体中溶解的气体杂质会形成微小的气泡并逐渐增大。在高压阶段, 部分气泡会被压缩, 当达到一定的临界尺寸后, 会发生剧烈崩溃现象^[2]。气泡的快速崩溃会产生极高的局部

收稿: 2024-07-22; 录用: 2024-09-26; 网络发表: 2024-12-19

*通讯作者, Email: jwcui@sdu.edu.cn

基金资助: 山东大学本科教育教学改革研究项目(2024Y120); 国家自然科学基金(22172089, 22072075)

温度(可达5000 K)和压力(可达 10^8 Pa), 并产生强烈的冲击力, 称为空化效应^[3]。空化效应所产生的瞬时高温高压能够打破某些化学键, 生成自由基, 促进一些化学反应的进行。例如, 在水中, 空化效应可以裂解水分子生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 这些高活性物质可以引发一系列化学反应^[4]。

多巴胺是一种酚类化合物, 在碱性条件下, 邻苯二酚基团去质子化并被氧化形成苯醌, 该中间产物发生内环化反应, 进一步发生分子间和分子内重排, 最终形成聚多巴胺(图1)^[5,6]。聚多巴胺纳米颗粒由于具有优异的光热转换性、高化学反应性等特点, 被广泛用于药物运载、生物检测、传感等领域。聚多巴胺含有丰富的酚羟基、苯环等基团, 可与几乎所有基材通过非共价键(如氢键、 π - π 堆积、范德华力等)或化学反应(如席夫碱反应、迈克尔加成反应等)发生相互作用, 因此, 聚多巴胺能够附着在金属、陶瓷、玻璃、聚合物和生物材料等几乎所有的材料表面上, 形成功能性的涂层薄膜。此外, 在聚多巴胺涂层上可进行二次修饰, 实现材料的多功能化^[7,8]。但是聚多巴胺涂层的制备需在弱碱性及含氧条件下进行, 且存在制备时间长等缺点, 因此如何在较宽pH范围及无需供氧条件下实现多巴胺聚合是一项挑战。

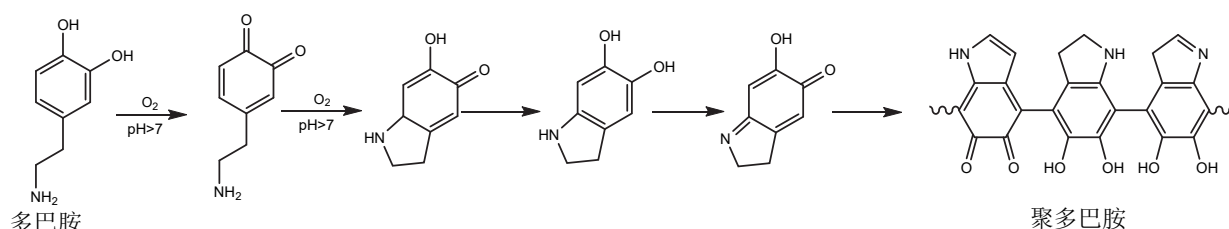


图1 多巴胺氧化聚合机理

本实验利用高频超声的空化效应, 实现中性、酸性、无氧等条件下的聚多巴胺薄膜制备。通过实验, 学生可以了解多巴胺聚合的机理, 加深对高频超声相关效应及化学应用的认识, 有助于增加学生的科研兴趣, 提高学生设计对照实验的能力和实验操作水平。本实验危险系数低、操作简单、现象明显, 适用于本科生的综合实验教学。

1 实验目的

- (1) 能够说明多巴胺氧化聚合反应的机理;
- (2) 能够说明高频超声的空化效应, 能够采用高频超声加速多巴胺聚合;
- (3) 能够利用紫外分光光度计监测多巴胺的聚合, 采用原子力显微镜和扫描电镜测定薄膜性质。

2 实验原理

多巴胺在碱性环境中易被氧化为醌, 进一步通过内环化、重排等, 形成聚多巴胺。多巴胺聚合后, 溶液会由无色透明逐渐变为黑褐色, 紫外-可见吸收增强, 其特征峰为420 nm。由于聚多巴胺的粘附性能, 因此可在多种基底表面形成涂层。但是, 多巴胺聚合反应必须在碱性及有氧环境下进行, 这限制了多巴胺涂层的应用范围。高频超声驱动水溶液产生气泡, 气泡破裂产生高温高压, 诱导溶剂产生羟基自由基(图2), 进而引发多巴胺的自由基聚合(图3)。由于超声空化效应产生羟基自由基的过程不受溶液pH、有无氧气的限制, 因此多巴胺的聚合可以在中性、酸性、碱性条件下进行, 拓宽了聚多巴胺涂层的制备条件。本实验可根据溶液颜色定性判断多巴胺是否聚合, 利用紫外-可见光谱可进一步证明。

3 实验仪器与试剂

实验所用仪器为: 超声波功率放大器(AG1021, T&C Power Conversion, Inc., 美国), 412 kHz平

板变换器(Model 6G12, Honda Electronics Co. Ltd., 日本), 紫外-可见光谱仪(UV-2600, SHIMADZU, 日本), 原子力显微镜(Nanowizard 4XP, Bruker, 德国), 扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss G300, 德国)。

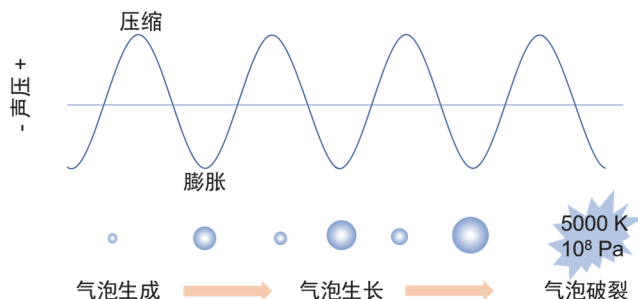


图2 高频超声空化效应机理图

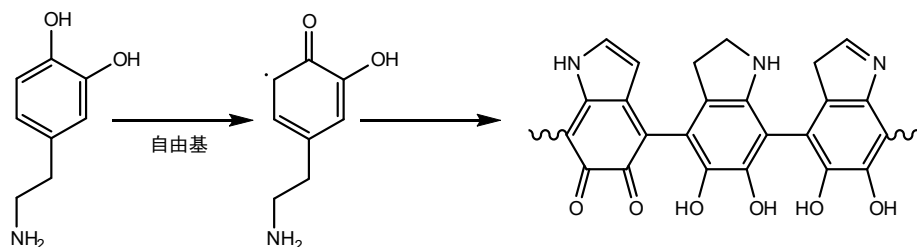


图3 多巴胺超声强化聚合机理图

实验所用药品如表1所示。

表1 实验药品

药品	纯度	厂家
多巴胺盐酸盐	分析纯, 99.0%	Sigma, 德国
三羟甲基氨基甲烷(Tris)	分析纯, 99.0%	华威锐科
无水磷酸二氢钠	分析纯, 99.0%	麦克林
十二水合磷酸氢二钠	分析纯, 99.0%	国药
单抛硅片	99.99%	吉至
硝酸银	分析纯, 99.0%	麦克林

4 实验步骤

4.1 配制缓冲溶液

分别配制pH 7.0、pH 8.5的Tris缓冲溶液($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 配制pH 5.5的磷酸盐缓冲溶液($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

4.2 不同pH条件下引发多巴胺聚合反应

用分析天平准确称取20 mg多巴胺盐酸盐, 溶于10 mL Tris缓冲溶液(pH 8.5)。将配制好的多巴胺溶液置于圆底烧瓶中, 将烧瓶放置在高频超声装置中, 超声频率设定为412 kHz, 功率设定为40 W, 温度设定为40 °C, 超声处理; 对照组将溶液置于圆底烧瓶中, 加入磁子, 并置于搅拌器上, 搅拌处理, 温度设定为40 °C。反应1 h, 分别取溶液利用紫外-可见光测定。

用分析天平准确称取20 mg多巴胺盐酸盐, 溶于10 mL Tris缓冲溶液(pH 7.0)。重复上述实验。

用分析天平准确称取20 mg多巴胺盐酸盐, 溶于10 mL磷酸盐缓冲溶液(pH 5.5)。重复上述实验。

4.3 无氧条件下多巴胺聚合

用分析天平准确称取20 mg多巴胺盐酸盐，溶于10 mL Tris缓冲溶液(pH 8.5)，使用氮气吹入溶液脱气30 min，并在实验过程中保持吹入氮气保护。重复4.2步骤。

4.4 多巴胺薄膜的制备

用等离子清洗仪产生的等离子体清洗硅片20 s，将2片硅片分别置于pH 8.5的Tris缓冲溶液中，通入氮气，除去氧气，并在实验过程中保持吹入氮气保护，重复4.2步骤中的内容。1 h后取出硅片，去离子水冲洗3次，氮气吹干，利用手术刀在硅片表面做划痕，将硅片置于原子力显微镜下，观察薄膜的形成。将上述聚多巴胺薄膜修饰的硅片置于硝酸银($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)水溶液中，将硅片置于扫描电子显微镜下，观察银纳米颗粒的形成。

5 结果与讨论

5.1 不同pH条件下多巴胺的聚合结果

在pH 5.5、pH 7.0、pH 8.5的缓冲溶液中，通入氮气，除去氧气，仅通过搅拌，1 h后，紫外-可见光谱上未观察到吸收信号，说明多巴胺在无氧条件下不能聚合(图4)。对上述溶液分别施加高频超声，溶液1 h后呈黑褐色，紫外-可见光谱在420 nm处有吸收，说明多巴胺发生了聚合(图4)。同时说明高频超声可以产生自由基，并促成多巴胺在无氧条件下的聚合。

在pH 5.5及pH 7.0的缓冲溶液中，仅通过搅拌，1 h后，紫外-可见光谱上未观察到吸收信号，说明多巴胺在酸性、中性条件下不能聚合(图4a, b)。仅在碱性条件下(pH 8.5)可自发聚合，生成黑褐色聚多巴胺，并在420 nm处出现吸收峰(图4c)，说明碱性及氧化环境是多巴胺自聚的充分条件。对溶液施加高频超声，溶液1 h后呈黑褐色，紫外-可见光谱在420 nm处有吸收，说明多巴胺发生了聚合(图4)。同时说明高频超声可以产生自由基，并促成多巴胺的聚合。

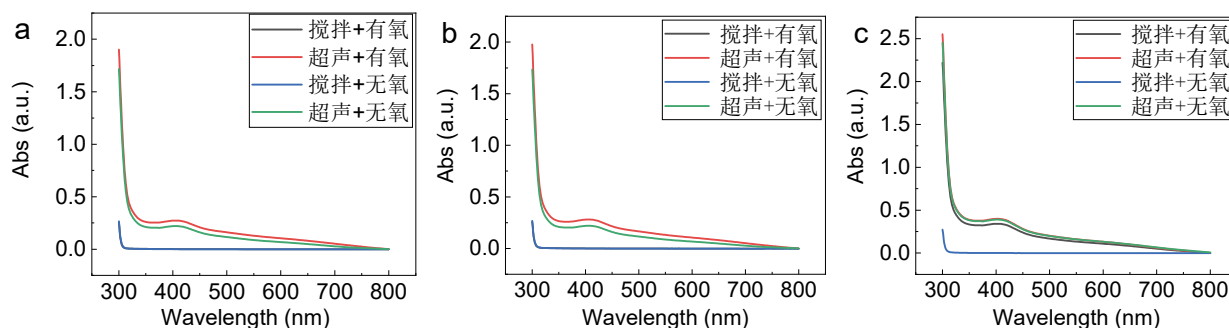


图4 pH 5.5 (a)、pH 7.0 (b)、pH 8.5 (c)时，多巴胺溶液的紫外-可见吸收光谱

5.2 多巴胺薄膜的制备

在pH 8.5的Tris缓冲溶液中，通入氮气，并将硅片置于其中。1 h后取出，利用原子力显微镜观察。图5a显示硅片表面光滑平整，无涂层形成，进一步说明在碱性、无氧条件下多巴胺不能聚合。图5b表明超声1 h后，可在硅片表面形成大约20 nm厚的薄膜，表明高频超声可促进多巴胺涂层的形成。聚多巴胺仍具有良好的还原性，可使贵金属还原。银纳米颗粒在催化、检测、生物医用等方面有重要应用。将超声制备的聚多巴胺薄膜浸泡于硝酸银溶液中，扫描电子显微镜照片显示，聚多巴胺表面有大量颗粒形成(图5c)，证明所制备的聚多巴胺涂层可实现银的还原。

6 实验组织运行建议

(1) 本实验需使用紫外-可见吸收光谱验证多巴胺的聚合反应，建议在修完仪器分析课程后，针对大三学生以综合实验的形式开设。

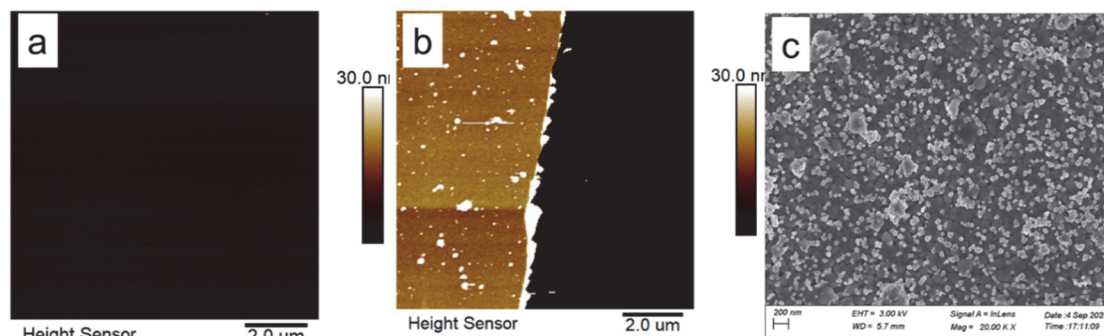


图5 pH 8.5时, 搅拌(a)和超声(b)处理多巴胺溶液, 硅片基底上薄膜的原子力显微镜照片;
聚多巴胺薄膜上还原制备银纳米颗粒扫描电子显微镜照片(c)

(2) 建议学生在实验预习阶段, 通过查阅资料, 了解多巴胺聚合的基本机理、高频超声空化效应基本原理, 以便后续实验顺利开展。

(3) 进行本实验时, 建议以小组方式进行实验, 要求分工合作。由于对照实验较多, 建议学生在实验前对实验顺序进行合理安排。每组3人, 每人测定一种pH下的紫外-可见吸收光谱。各组共同协作制备聚多巴胺涂层。

7 注意事项

(1) 多巴胺存储于4 °C冰箱中, 药品瓶取出后须恢复至室温才可打开使用, 使用完毕立刻放回冰箱, 防止多巴胺的氧化。

(2) 所配制缓冲溶液务必标明pH值, 防止混淆。

(3) 需脱气除氧的反应物水溶液, 应保证氮气通入时间至少30 min。氮气流速不应过大, 防止溶液飞溅。

8 结语

利用传统搅拌法作为对照, 有助于学生理解高频超声空化效应。本实验可帮助学生了解科研发展动向, 拓展对聚合反应的认识。本实验综合性强, 将极大增强学生设计对照实验的能力, 从而提升他们的科学素养, 同时培养学生综合运用所学知识解决问题的能力, 开拓创新思维。本实验将最新研究成果转化为综合实验教学, 实现了超声化学前沿研究与本科教学的有机结合, 对本科教学水平的提升将产生积极的促进作用。

参 考 文 献

- [1] McKenzie, T. G.; Karimi, F.; Ashokkumar, M.; Qiao, G. G. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5372.
- [2] Xu, B.; Azam, S. M. R.; Feng, M.; Wu, B.; Yan, W.; Zhou, C.; Ma, H. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *81*, 105855.
- [3] Padmakumar, A. K.; Santha Kumar, A. R. S.; Allison-Logan, S.; Ashokkumar, M.; Singha, N. K.; Qiao, G. G. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 6140.
- [4] Haouache, S.; Karam, A.; Chave, T.; Clarhaut, J.; Amaniampong, P. N.; Garcia Fernandez, J. M.; De Oliveira Vigier, K.; Capron, I.; Jérôme, F. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2664.
- [5] Lee, H. A.; Park, E.; Lee, H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907505.
- [6] Hong, S.; Wang, Y.; Park, S. Y.; Lee, H. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat7457.
- [7] Cao, Y.; Zhang, X.; Tao, L.; Li, K.; Xue, Z.; Feng, L.; Wei, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4438.
- [8] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. *Science* **2007**, *318*, 426.