

非共价键自组装制备聚对苯撑乙炔/ 聚丙烯酸水溶性荧光纳米粒子 及其光物理行为研究

卢晓梅, 范曲立, 张广维, 浦侃乔, 黄 维

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 江苏省有机电子与信息显示重点实验室, 南京 210046)

摘要 通过功能化聚对苯撑乙炔(含羟基与氨基)和聚丙烯酸之间的非共价键自组装制备了一系列含共轭聚合物的水溶性荧光纳米粒子, 并进行了相关结构和光学性质表征. 研究表明, 纳米粒子的大小和聚丙烯酸/聚对苯撑乙炔质量比直接相关. 光物理性质研究表明, 形成水溶性纳米粒子后, 疏水的聚苯撑乙炔链在纳米粒子中易于形成 π -链间聚集, 其光物理性质与其在薄膜态时相似.

关键词 共轭聚合物; 非共价键自组装; 聚对苯撑乙炔; 水溶性

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)03-0597-05

近年来, 人们对共轭聚合物在化学与生物传感器方面的应用进行了广泛的研究^[1]. 尤其在检测化学与生物活性物质(如蛋白质、DNA、RNA等)方面, 因此水溶性共轭聚合物类传感材料引起了越来越多的关注^[2]. 由于绝大多数生物大分子是水溶性的, 因而实现共轭聚合物的水溶性在水环境中检测非常重要. 3-取代聚噻吩^[3]是首先被报道的水溶性共轭聚合物. 随后, 一系列的共轭聚合物电解质, 如聚对苯撑乙炔(PPE)^[4]、聚对苯撑乙烯(PPV)^[5]和聚芴^[6]等被合成出来. 其水溶性主要通过引入离子功能化的侧链而实现. 另一种获得水溶性聚合物的方法是合成嵌段聚合物, 即将中性的共轭链段与水溶性柔性链段连接起来. 我们通过使用基于聚芴大分子引发剂的原子转移自由基聚合(ATRP)的方法, 制备了具有水溶性的聚芴链段/聚甲基丙烯酸链段的刚柔嵌段聚合物^[7,8].

近年来, 非共价键自组装方法发展很快^[9,10]. 江明等^[9]报道了一系列以含羧基端基的聚酰亚胺(PI)为刚性段, 以聚乙烯基吡啶(PVPy)为可溶性链段的球状胶束. 这预示着水溶性共轭聚合物也可通过非水溶性共轭聚合物辅以水溶性聚合物来获得. 我们通过非共价键自组装方法制备了聚芴和聚丙烯酸(PAA)水溶性发光材料^[11]. 由于聚对苯撑乙炔类共轭聚合物主链上相邻苯环共平面间的扭转角和链间聚集对外界环境的变化具有很好的响应性, 从而使其光学行为很容易随外界环境的变化而变化, 其在化学传感方面的应用已经被广泛报道^[12~16]. 最近, 阴离子型水溶性聚对苯撑乙炔用于灵敏的生物大分子探测器也已被报道^[17,18]. 因此, 本文通过非共价键使含羟基功能化和氨基功能化的聚对苯撑乙炔(OHPPE和NEt₃PPE)与聚丙烯酸(PAA)在水溶液中自组装, 制备了基于聚对苯撑乙炔(PPE)的水溶性荧光纳米粒子(胶束).

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

常见化学试剂和溶剂均购自中国医药集团(上海)化学品试剂公司. OHPPE($M_n = 12300$, 分散度

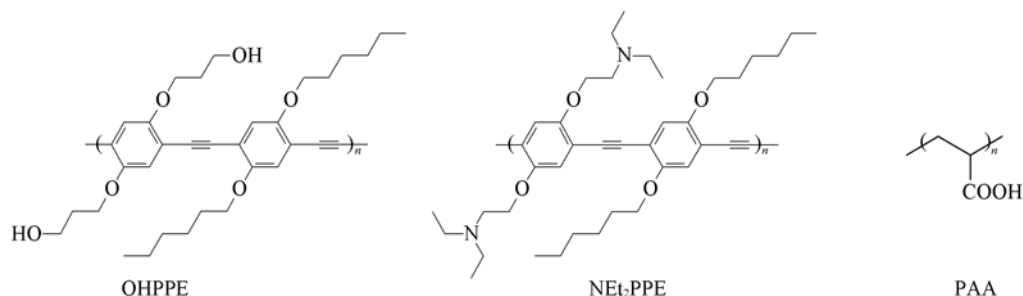
收稿日期: 2009-06-08.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(批准号: 009CB930602)、国家自然科学基金项目(批准号: 90406021, 20874048)、霍英东青年教师基金(批准号: 111051)和江苏省“青蓝工程”培养对象和江苏省自然科学基金(批准号: BK2008453)资助.

联系人简介: 黄 维, 男, 博士, 教授, 主要从事高分子化学与物理、功能高分子材料和有机/塑料电子学研究.

E-mail: wei-huang@njupt.edu.cn

为 2.10), NEt_2PPE ($M_n = 14300$, 分散度为 2.29) 和 PAA ($M_n = 3800$, 分散度为 1.21) 由复旦大学先进材料实验室提供(结构见 Scheme 1). 四氢呋喃以苯甲酮为指示剂, 与钠一起蒸馏后使用.



Scheme 1 Structures of OHPPE, NEt_2PPE and PAA

Shimadzu 3150 PC 型紫外分光光度计; Shimadzu RF-5301 PC 型光谱仪, 以氙灯为激发光源; Olympus BX-51 型荧光显微镜(带有 Olympus 数码相机); Hitachi H-600 型电子显微镜(80 eV); Brookhaven 90 Plus 型激光粒度分析仪; Edinburgh LifeSpec-PS 型稳态/瞬态荧光光谱仪.

聚合物薄膜由聚合物的四氢呋喃溶液(10 mg/mL)旋涂在石英基片上制得.

1.2 荧光纳米粒子的制备

将 2 mL H_2O 加入 0.2 mL PAA 水溶液(10 mg/mL)中, 超声分散 5 min, 然后边超声边逐滴加入 0.2 mL 不同浓度(1, 0.4, 0.2 和 0.1 mg/mL)的 PPE 的 THF 溶液. 混合溶液在 40 °C 真空烘箱中放置 12 h 以除去 THF, 获得荧光纳米粒子水溶液.

2 结果与讨论

2.1 水溶性荧光纳米粒子的表征

当 PPE 的 THF 溶液和 PAA 水溶液混合后, OHPPE 和 NEt_2PPE 分别溶解在水中形成澄清的黄色溶液, 表明 OHPPE 和 NEt_2PPE 均匀地分散于水中. 混合溶液中均能看到淡蓝黄色的散射光, 证明水溶液中存在微粒. 在 365 nm 的紫外灯照射下, 混合物都能发出绿色的荧光. OHPPE/PAA 和 $\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}$ 在水溶液中非常稳定, 在空气中贮存 4 个月也没有沉淀生成. 与此相反, 未经功能化的 PPE 在同样条件下则无法生成透明的水溶液并在水相中立刻沉淀下来. 上述现象表明, 在 OHPPE 和 PAA 之间及 NEt_2PPE 和 PAA 之间存在氢键相互作用. 众所周知, 憎水作用、静电作用以及氢键是驱动憎水部分和水溶性部分形成水溶性复合物的主要驱动力. 尽管也许存在未功能化的 PPE 和 PAA 的疏水主链的相互作用, 但是这并不能提供足够强的作用使 2 种聚合物形成水溶性的纳米粒子, 故而未功能化的 PPE 在水溶液中很容易沉淀出来. 对于羟基或氨基功能化的 PPE, 由于氨基可以被 PAA 羧酸基团上的活性氢酸化, 从而与 PAA 上的羧酸根产生静电相互作用, 而羟基可以和 PAA 羧酸基团形成氢键, 因而在这些非共价键的作用下使得 OHPPE/PAA 和 $\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}$ 能在水溶液中稳定存在.

荧光显微镜照片(图 1)显示发蓝绿色光的纳米粒子在水溶液中分散性很好. TEM 图(图 2)进一步显示了纳米粒子的形态(直径在 300 ~ 400 nm 之间), 表明水溶液中形成了 OHPPE/PAA 和 $\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}$ 粒子. 这种荧光纳米粒子的结构有可能是憎水的荧光 OHPPE 和 NEt_2PPE 形成核, 而亲水的 PAA 则形成壳包裹着 OHPPE 和 NEt_2PPE 等憎水物. 纳米粒子制备过程中 THF 和水的混合溶液对纳米粒子形成所起的促进作用同样需要考虑. 吴奇等^[19]曾发现 THF 和水的混合溶液并非均相, 少量的 THF 会聚集成微纳液滴的形态(直径约为 200 ~ 600 nm)分散在水溶液中. 这种形态可能有助于憎水的荧光分子聚集在 THF 中, 而亲水的 PAA 位于 THF 液滴和水的界面上, 从而促进核壳结构纳米粒子的形成.

表 1 中列出了纳米粒子的 DLS 数据. 当 $m(\text{PAA}):m(\text{OHPPE})$ 为 10:1 时, 纳米粒子的直径为 353 nm, 当质量比增加到 100:1 时, 纳米粒子的直径降低到 234 nm. $\text{PAA}/\text{NEt}_2\text{PPE}$ 纳米粒子具有同样的变化趋势. 表明纳米粒子的大小和 PAA/PPE 质量比直接相关, PAA/PPE 质量比越大, 纳米粒子的尺寸越小. 这与报道的由表面活性剂稳定的无机纳米粒子一致, 即粒子直径决定于表面活性剂与无机材料

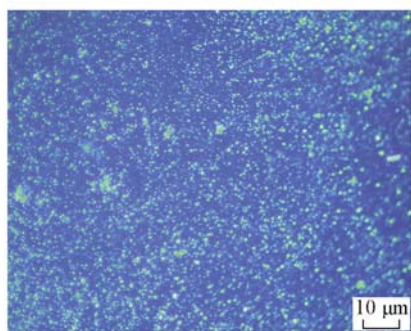


Fig. 1 Representative fluorescence micrograph of the $m(\text{OHPPE}):m(\text{PAA}) = 1:25$ nanoparticles in water.

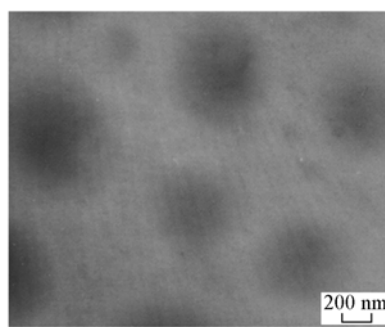


Fig. 2 Representative TEM image of the nanoparticles obtained by freeze drying

的摩尔比^[20]. 高的 PAA/OHPPE 质量比会减小 PPE 疏水链在水溶液中的聚集, 得到更小的 PPE 憎水核. 因此, 通过控制 PAA/PPE 的质量比可以方便地调节荧光纳米粒子的大小. 值得注意的是, 质量比相同时, PAA/ NEt_2PPE 复合物尺寸要大于 PAA/OHPPE 的尺寸, 这也许与疏水链的长度不同及 PAA 与氨基和羟基形成非共价键的能力不同有关.

Table 1 DLS Characterization data of the nanoparticles and the preparing proportion of PPE and PAA

Sample	$m(\text{PPE}):m(\text{PAA})$	Diameter/nm	Polydispersity index(PI)
OHPPE/PAA-1	1:10	353	0.40
OHPPE/PAA-2	1:25	312	0.35
OHPPE/PAA-3	1:50	289	0.34
OHPPE/PAA-4	1:100	234	0.25
$\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}-1$	1:10	410	0.45
$\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}-2$	1:25	380	0.41
$\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}-3$	1:50	373	0.40
$\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}-4$	1:100	354	0.37

2.2 光学性质

PPE 在四氢呋喃溶液中的紫外-可见光谱与光致发光光谱如图 3 所示. 2 种聚合物分别在 433 和 430 nm 处有强吸收峰, 发射峰位于 472 nm 处, 同时在 506 nm 处有一个电子振荡的肩峰. 所有的吸收与发射峰与 Wrighton 等^[21] 报道的烷基取代的聚对苯撑乙炔的几乎完全一致, 表明这种共轭聚合物的电子性质主要有高度共轭的刚性链决定, 侧链对其仅有微弱的影响.

PPE 的 THF 溶液为淡蓝色, 而 PPE 荧光纳米粒子的水溶液为黄色, 表明 PPE 的紫外-可见吸收光谱发生了明显变化. OHPPE/PAA 和 $\text{NEt}_2\text{PPE}/\text{PAA}$ 在水溶液中和 PPE 薄膜的紫外-可见光谱和光致发光光谱如图 4 和图 5 所示.

形成纳米粒子后, OHPPE 和 NEt_2PPE 显示了与固态薄膜相似的光学性质. 相对于 PPE 的 THF 溶液, PPE/PAA 纳米粒子的最大吸收峰有 30 nm 的红移(从 440 到 475 nm), 这种红移在 PPE 膜中也存在. 由于存在刚性结构, 固态时 PPE 链倾向于形成 π -聚集, 使吸收与发射峰都发生红移. Swager 等^[22] 研究了一系列 PPE 的衍生物的 LB 膜在 470 nm 的聚集吸收, 这与本文结果很接近. 表明在 PPE/PAA 纳米粒子中形成了 PPE 链的 π -聚集. PPE/PAA 的发射光谱进一步证明了上述结论. 与 PPE 的 THF 溶液相比较, 光致发光光谱也有从 470 到 540 nm 的红移. 深度的红移(约 70 nm)与报道的 PPE 链间聚集的红移(>70 nm)^[18] 相似, 证明了链间聚集的

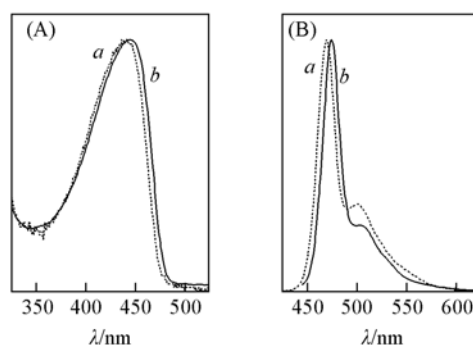


Fig. 3 UV-Vis(A) and PL spectra(B) of the functionalized polymers in THF
a. OHPPE; b. NEt_2PPE .

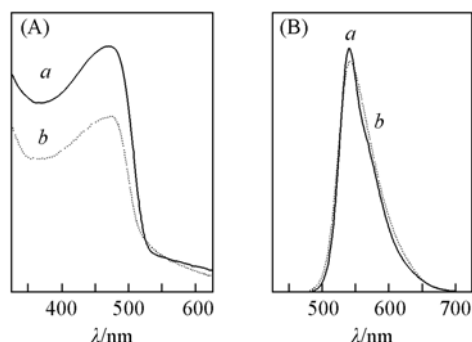


Fig. 4 UV-Vis (A) and PL spectra (B) of the OHPPE/PAA (a) and NEt_2 PPE/PAA (b) nanoparticles in aqueous solution

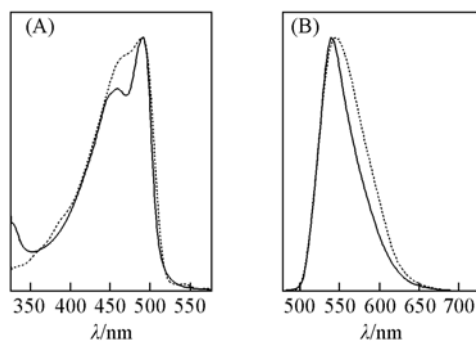


Fig. 5 UV-Vis (A) and PL spectra (B) of the OHPPE (a) and NEt_2 PPE (b) as films

存在.

通过 380 nm 激发的时间荧光光谱进一步研究了其光学性质. PPE 的 THF 溶液的瞬态光谱表明了迅速的单指数衰减, 荧光寿命为 $\tau \approx 0.50$ ns, 与 PPE 的非聚集态接近. 形成纳米粒子后, 荧光呈双指数衰减, 荧光寿命分别为 $\tau \approx 0.40$ 和 5 ns. 新的长寿命衰减部分 ($\tau \approx 5$ ns) 的存在进一步说明了有链间聚集态存在^[23]. PPE 的荧光强度列于表 2.

Table 2 Photophysical properties of functionalized PPEs in THF and their nanoparticles in aqueous solution

Sample	$\lambda_{\text{ab, max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em, max}}/\text{nm}$	$\tau_{475 \text{ nm}}/\text{ns}$ [amplitude(%)]	$\tau_{550 \text{ nm}}/\text{ns}$ [amplitude(%)]	Φ_f
OHPPE	443	472	0.54(100)	0.59(100)	0.64
NEt_2 PPE	444	474	0.55(100)	0.58(100)	0.60
OHPPE/PAA-2	472	541	0.44(15), 5.28(85)	0.51(8), 5.80(92)	0.12
NEt_2 PPE/PAA-2	476	544	0.49(20), 4.74(80)	0.55(5), 5.38(95)	0.12

The Φ_f values of those polymers in solutions were measured with the quinine sulfate solution (*ca.* 1.0×10^{-5} mol/L) in 0.10 mol/L H_2SO_4 ($\Phi_f = 0.55$) as a standard.

形成纳米粒子后, 荧光量子产率急剧下降, 从 PPE 的 THF 溶液中的 $\Phi_f \approx 0.60$ 下降到 $\Phi_f \approx 0.12$. PPE/PAA 在水溶液中荧光强度的下降是由于形成纳米粒子后, 疏水的 PPE 链存在于纳米粒子的核中, 倾向于形成 π -链间聚集, 从而导致荧光强度的下降^[23].

参 考 文 献

- [1] Swager T. M. Acc. Chem. Res. [J], 1998, **31**: 201—207
- [2] Liu B., Bazan G. C. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 4467—4476
- [3] Patil A. O., Ikenoue Y., Wudl F., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1987, **109**: 1858—1859
- [4] Kuroda K., Swager T. M. Chem. Commun. [J], 2003: 26—27
- [5] Fan Q. L., Lu S., Lai Y. H., *et al.* Macromolecules [J], 2003, **36**: 6976—6984
- [6] Liu B., Yu W. L., Lai Y. H., *et al.* Chem. Commun. [J], 2000: 551—552
- [7] Lu S., Fan Q. L., Liu S. Y., *et al.* Macromolecules [J], 2002, **35**: 9875—9881
- [8] Lu S., Fan Q. L., Chua S. J., *et al.* Macromolecules [J], 2003, **36**: 304—310
- [9] Kuang M., Duan H. W., Wang J., *et al.* Chem. Commun. [J], 2003: 496—497
- [10] Yoshida E., Kunugi S. Macromolecules [J], 2002, **35**: 6665—6669
- [11] Qiang L. L., Fan Q. L., Ma Z., *et al.* Chem. Lett. [J], 2005, **34**: 1164—1165
- [12] Zhou Q., Swager T. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 7017—7018
- [13] Zhou Q., Swager T. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 12593—12602
- [14] Yang J. S., Swager T. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 5321—5322
- [15] Yang J. S., Swager T. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 11864—11873
- [16] Kim J., McQuade D. T., McHugh S. K., *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**: 3868—3872
- [17] Tan C. Y., Pinto M. R., Schanze K. S. Chem. Commun. [J], 2002: 446—447
- [18] DiCesare N., Pinto M. R., Schanze K. S., *et al.* Langmuir [J], 2002, **18**: 7785—7787
- [19] Yang C., Li W., Wu C. J. Phys. Chem. B [J], 2004, **108**: 11866—11870

- [20] Fendler J. H., Meldrum F. C. . *Adv. Mater.* [J], 1995, **7**: 607—632
[21] Weder C., Wrighton M. S. . *Macromolecules*[J], 1996, **29**: 5157—5165
[22] Kim J., Swager T. M. . *Nature*[J], 2001, **411**: 1030—1034
[23] Fan Q. L., Zhou Y., Huang W. . *Macromolecules*[J], 2005, **38**: 2927—2936

Water-soluble Light-emitting Nanoparticles Prepared by Non-covalent Bond Self-assembly of Functionalized Poly(*p*-phenyleneethynylene)s and Poly(acrylic acid)

LU Xiao-Mei, FAN Qu-Li, ZHANG Guang-Wei, PU Kan-Yi, HUANG Wei*

(*Jiangsu Province Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays, Institute of Advanced Materials,
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China*)

Abstract A series of water-soluble light-emitting nanoparticles were prepared from functionalized poly(*p*-phenyleneethynylene)s (PPE) and water-soluble poly(acrylic acid) (PAA) by non-covalent bond self-assembly. Their structures and optoelectronic properties were investigated through dynamic light scattering (DLS), UV and PL spectroscopy. These results show a correlation between the size of the nanoparticles so formed and the mass ratio of PAA/PPE used. It was also found that after formation of nanoparticles in aqueous solution, the hydrophobic PPE chains tended to form π -interchain aggregation, just as it did in the solid state.

Keywords Conjugated polymer; Non-covalent bond self-assembly; Poly(*p*-phenyleneethynylene); Water-soluble (Ed.: W, Z)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411, 2006年为0.363, 2007年为0.392, 2008年为0.408。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006和2008年分别荣获首届和第二届中国高校精品科技期刊称号, 2009年荣获高校科技期刊优秀编辑质量奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》为双月刊, 16开本(A4), 每期160页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发售, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjcj@jlu.edu.cn; http://www.cjcj.jlu.edu.cn