

光聚合法制备水稳定性荧光纳米颗粒及其表征

冯亚飞¹ 马佳俊¹ 李 波² 杨军校¹

(1.西南科技大学材料科学与工程学院,绵阳 621010;
2.中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900)

摘 要 以 3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(EGDT)和己二酸二丙烯酸酯(DAA)为单体,茈四羧酸丙烯酸酯为荧光染料,采用“巯基-双键”光聚合法制备了粒径均一、水稳定性的茈荧光纳米颗粒。通过扫描电子显微镜、红外光谱仪、荧光光谱仪和紫外-可见分光光度计等手段对其进行表征。结果表明:所制备的荧光纳米颗粒具有良好的单分散性且荧光性能好。

关键词 二硫醇,二丙烯酸酯,水稳定性,光聚合法,茈荧光纳米颗粒

Preparation and characterization of water stable perylene fluorescent nanoparticles via photopolymerization

Feng Yafei¹ Ma Jiajun¹ Li Bo² Yang Junxiao¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010;2.Research Center of Laser Fusion,China Academy of Engineering Physics,
Mianyang 621900)

Abstract Water stable perylene fluorescent nanoparticles with uniform particle size were synthesized by photopolymerization using 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid allyl ester as fluorescent dye, dithiol (EGDT) and diallyl (DAA) as the monomer. These fluorescent nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy, fourier transform infrared measurement, fluorescence microscopy, UV-Vis spectrophotometer and so on. The results indicated that fluorescent nanoparticles with good dispersion and high fluorescence intensity were obtained.

Key words dithiol, diallyl, water stability, photopolymerization, perylene fluorescent nanoparticle

功能化和单分散的荧光纳米粒子具有明确的结构及独特的性质,在众多领域(如生物医学探针^[1]、传感器^[2]、细胞吸收^[3]、细胞成像等^[4-5])有着非常广泛的潜在应用价值,因此激起了科研工作者相当大的研究兴趣。近年,富电子多环芳烃(PAHs)荧光染料已被用于有机荧光纳米粒子的制备^[6],其中茈四羧酸酯类化合物由于在可见光区域具有良好的荧光性能和高的吸收系数、更好的溶解度而吸引了研究人员更多的关注。

茈四羧酸酯类衍生物的制备是通过茈四羧酸二酐与一些功能基团的酯化反应来实现的,从而大大扩展了它们的应用范围^[7]。用于纯水探测的水溶性茈系荧光探针成为研究热点^[8]。茈四羧酸酯类衍生物的分子结构决定这些分子之间容易形成比较严重的 π - π 堆积,即分子与分子之间倾向于形成大的聚

集体从而发生荧光淬灭现象,这阻碍了它们的实际应用^[9]。就这些荧光分子在科研上的应用来讲,纳米或微米尺寸级荧光材料的设计和制备可以很好地解决荧光淬灭现象。

通过采用包覆法制备荧光纳米颗粒。包覆法简便易行,但是具有以下几个缺点:首先,它固有可逆性,随着时间的推移可能会导致染料的丢失;其次,对于表面吸附的染料而言,染料可能会迅速从纳米粒子中释放出来,这时在纳米粒子未进行生物降解的特定区域可能会导致荧光强度值偏高;第三,如果一种药物必须被包裹在纳米颗粒内部,荧光染料的共包覆可能会改变载药效率。最近,许多课题组尝试使用荧光分子的自组装方式来制备荧光纳米粒子^[10-11]。但合成过程比较复杂,且在某些情况下的稳定性差。为了避免这些缺点,最好的方法是将荧

基金项目:国家自然科学基金(70572059)

作者简介:冯亚飞(1990-),女,硕士,主要从事荧光纳米材料的合成、性能及应用研究。

光基团与聚合物骨架通过共价键结合的方式连接起来,这可以通过荧光基团与聚合物单体的共聚或将荧光基团接枝在聚合物侧链上的任意一种方式来实现。

到目前为止,巯基与双键的“点击”反应为聚合物纳米材料的制备提供了很便利的条件。该反应的优点是反应条件温和、快速、耐氧耐水、没有副产物、使用很少甚至不使用光引发剂,这些优良的特性使得它成为合成聚合物的首选方式^[12-13]。此外,这些反应能够耐受许多极性溶剂,使得聚合物能够得到很好地分散,过程非常简单,只需在室温下进行数分钟的超声处理及快速光聚合。

本研究在水介质中将制备合成的水溶性苾四羧酸酯类衍生物与聚硫醚链段通过巯基双键点击光聚合反应的方法结合起来制备苾四羧酸丙烯酸酯荧光染料纳米颗粒。这种纳米颗粒可以对某些芳香胺类有机物进行响应,并且在细胞中的成像、药物传输研究、荧光探针等领域有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

3,4,9,10-苾四羧酸二酐(PTCDA);3-溴丙烯;氢氧化钾;碳酸钾;碘化钾;四丁基溴化铵;3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(EGDT);己二酸二丙烯酸酯(DAA);4-(3-巯基丙酸)-季戊四醇酯(PETMP);正十六烷(HD);十二烷基硫酸钠(SDS);2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮(PI);二巯基乙酸乙二醇酯(EGDT);实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),上海莱睿科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SE-4800 型)、双光束紫外可见分光光度计(UV-Vis, U-2010 型),日本日立公司;荧光分光光度计(PL, RF-5301PC 型),上海津岛国际贸易有限公司;粒度分析仪(DLS, S3500 型),马尔文公司。

1.2 苾四羧酸丙烯酸酯(Allyl-PTA)荧光染料的合成

1.2.1 苾四羧酸钾的合成

在 50mL 圆底烧瓶中,充分搅拌条件下将 1.0g PTCDA 加入到 20mL 0.9mol/L 氢氧化钾溶液中,将反应混合物加热到 100℃,约 5h 后红色固体完全溶解,形成均相溶液。停止加热,冷却到室温,将 15mL 水倒入烧瓶,搅拌均匀。将得到的溶液逐滴加入到 150mL 丙酮与异丙醇的混合溶液中($v/v=1:1$, 体积比),抽滤得到的固体用甲醇洗涤 3 次,再

抽滤得到黄色固体 1.48g。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 600MHz), δ ($\times 10^{-6}$): 8.35~8.33(d, 4H), 7.71~7.73(d, 4H)。

1.2.2 以苾四羧酸钾为原料制备 Allyl-PTA 荧光染料

在室温条件下,向 100mL 干燥圆底烧瓶中依次加入 1.48g 固体苾四羧酸钾、4.7mL 3-溴丙烯、3.0g 碳酸钾粉末、1.8g 碘化钾、1.5g 四丁基溴化铵和 50mL 蒸馏水,将它们混合搅拌 10min 再超声处理 1h。然后在氮气条件下,将混合物加热到 70℃, 12h 后停止加热,冷却到室温,在搅拌条件下慢慢加入到 500mL 三氯甲烷中。放置 2min,混合液体成为有机相和水相。分离出有机相,将它旋干浓缩,所得固体再次溶解到 200mL 三氯甲烷中,用 400mL 氯化钠溶液清洗两次,再用 500mL 水洗两次,其后用无水硫酸钠干燥,旋干溶剂。所得固体以三氯甲烷作为洗脱剂过柱子,得到黄绿色液体,最后浓缩得到橘红色粉末 Allyl-PTA 荧光染料,产率为 30%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz), δ ($\times 10^{-6}$): 8.35(s, 2H), 8.33(s, 2H), 8.11(s, 2H), 8.10(s, 2H), 6.01~6.09(m, 4H), 5.45~5.41(dd, 4H), 5.33~5.30(dd, 4H), 4.84(d, 8H)。

1.3 巯基双键点击光聚合法制备水稳定性纳米颗粒

避光条件下,向 20mL 烧瓶中依次加入 0.19g EGDT、0.22g PETMP 和 0.44g DAA,并与 0.03g HD 混合搅拌形成有机相。另一方面,将 0.03g SDS 和 17mg PI 加入到 3.4g 水中形成水相。然后,将 0.012g Allyl-PTA 荧光染料溶解到 2mL 四氢呋喃(THF)中形成浓度为 0.02mol/L 的溶液。最后,将有机相、水相和荧光溶液同时加入到 100mL 圆底烧瓶中,在磁力搅拌器上搅拌 10min,再在超声机上以一定频率超声 30min。使微粒分散均匀,形成微乳液。将微乳液倒入体积为 0.34mL 的石英皿中,立即放入 50W 紫外灯下光照 1~5min,结束反应。再将此混合物倒入 10mL 聚乙烯(PE)管中,加 5mL 蒸馏水,以 3500r/min 的转速离心分离,得到上清液,由此得到荧光纳米颗粒,紫外光照 1、3 和 5min 所得产品分别记做样品-1、样品-2 和样品-3。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

样品-1、样品-2 和样品-3 的 FT-IR 谱图见图 1。

由图可知,光照 5min 后,样品-3 在 990 和 1643cm^{-1} 处的红外峰消失,显示出 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 消失,表明反应进行完全。

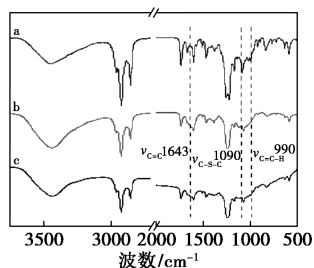


图 1 样品-1(a)、样品-2(b)和样品-3(c)的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 及 DLS 分析

选用样品-3 进行 SEM 和 DLS 分析,结果分别见图 2 和图 3。由图可知,荧光纳米颗粒的直径约为 250nm,且单分散性良好,具有较好的球形度。

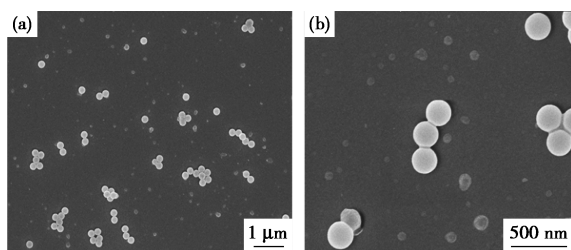


图 2 不同放大倍数下样品-3 的 SEM 图

[(a) $\times 4000$; (b) $\times 20000$]

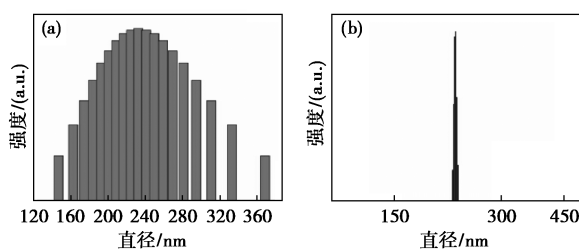


图 3 样品-3 的 DLS 图

[(a) 粒度直方图; (b) 粒度分散图]

2.3 UV-Vis 和 PL 分析

将样品-3 的水乳液与其 THF 水溶液的 UV-Vis 和 PL 谱图进行对比,结果见图 4。由图可知,颜色上二者都呈绿色,在 475nm 处有强吸收,但是纳米颗粒水乳液的基线明显增加,这是由于纳米颗粒的胶体性质造成的结果。因此,本实验在探索它们的荧光性质时以 475nm 作为激发波长(λ_{ex}),样品-3 的 THF 水溶液的最大荧光发射峰位于 515nm。然而,样品-3 水乳液的发射峰位红移到了 527nm,两者完全不一样。因此,染料在聚合物纳米颗粒中不是单独存在的,它的 4 个烯基与巯基单体

反应而消失,染料的荧光性质受到周围环境的影响,它属于聚合物的一部分。荧光图片显示,水中的纳米颗粒为黄绿色而 Allyl-PTA 的低浓度水溶液为绿色。

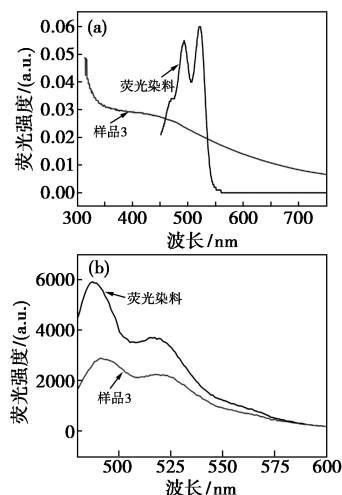


图 4 样品-3 的水乳液及其 THF 水溶液的 UV-Vis 谱图(a)和 PL 谱图(b)

2.4 荧光染料的浓度对于荧光纳米颗粒的影响

由于荧光分子的平面结构,在高浓度时容易发生 $\pi-\pi$ 重叠,会产生荧光淬灭现象[见图 5(a)],发出弱荧光,在粉末状态下没有荧光,Allyl-PTA 可以完全溶于 THF,但是纳米颗粒的尺寸会受到有机溶剂极性的影响。基于所使用的其他反应单体的摩尔分数,使用 0.5mL THF 溶解样品-3,配制了 4 种不同浓度的样品-3 ($C_1 = 0.005\text{mol/L}$ 、 $C_2 = 0.01\text{mol/L}$ 、 $C_3 = 0.02\text{mol/L}$ 和 $C_4 = 0.03\text{mol/L}$)进行实验,其荧光性能变化情况见图 5(b)。由图可知,在 365nm 的紫外光照射下纳米颗粒的水乳液呈

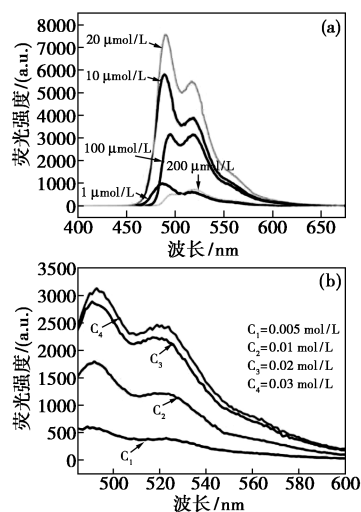


图 5 Allyl-PTA 的荧光强度随浓度的变化情况图(a)和 Allyl-PTA 浓度对其荧光纳米颗粒荧光性能的影响(b)

现绿色荧光。随着荧光染料的浓度从 C_1 增加到 C_4 , 荧光纳米颗粒的发射强度增加。而染料浓度继续增大时, 荧光峰的强度并没有明显增加。此外, 荧光纳米颗粒的微乳液没有发生荧光淬灭现象, 这可能是由于聚合物的反应率是有限的。由于纳米颗粒不透明, 相应的量子产率就不容易确定。但是, 它可以被看作为荧光染料在聚合物中的稀释溶液并且染料的高稳定性、高效率荧光、长的荧光寿命可以保留在聚合物中。由于电子效应, 苯胺类化合物会使 Allyl-PTA 染料及其荧光纳米颗粒产生荧光淬灭效应, 加入盐酸后又重新恢复荧光。

3 结论

(1) 成功合成了水溶性具有可聚合基团的 Allyl-PTA 荧光染料。

(2) 以 EGD 和 DAA 为功能单体, 采用巯基双键点击光聚合法制备了粒径为 250nm 的单分散性好、粒径均一、具有水稳定性的 Allyl-PTA 荧光纳米颗粒。

(3) Allyl-PTA 荧光纳米颗粒的水稳定性使得它在生物医学方面存在潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Anwar N, Rix A, Lederle W, et al. RGD-decorated conjugated polymer particles as fluorescent biomedical probes prepared by Sonogashira dispersion polymerization[J]. Chemical Communications, 2015, 51(45): 9358-9361.
- [2] Liu J, Yang S, Li F, et al. Highly fluorescent polymeric nanoparticles based on melamine for facile detection of TNT in soil[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 10069-10076.
- [3] Thielbeer F, Chankeshwara S V, Bradley M. Polymerizable fluorescein derivatives: synthesis of fluorescent particles and

their cellular uptake[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(12): 4386-4391.

- [4] Chen J, Zhong W, Tang Y, et al. Amphiphilic BODIPY-based photoswitchable fluorescent polymeric nanoparticles for rewritable patterning and dual-color cell imaging[J]. Macromolecules, 2015, 48(11): 3500-3508.
- [5] Zhu H, Fang Y, Zhen X, et al. Multilayered semiconducting polymer nanoparticles with enhanced NIR fluorescence for molecular imaging in cells, zebrafish and mice[J]. Chemical Science, 2016, 7(9): 5118-5125.
- [6] Yao H. Polymeric nanoparticles [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2009, 285-304.
- [7] Sengupta S, Dubey R K, Hoek R W M, et al. Synthesis of regioisomerically pure 1, 7-dibromo perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid derivatives[J]. Journal of Organic Chemistry, 2014, 79(14): 6655-6662.
- [8] Dubey R K, Knorr G, Westerveld N, et al. Fluorescent PET probes based on perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic tetraesters[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2015, 14(5): 1564-1568.
- [9] Vercelli B, Zotti G, Berlin A. Alternate monolayers of CdSe nanocrystals and perylene tetracarboxylate: quantum dot hypersensitization for dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3233-3238.
- [10] Li K, Liu B. Polymer-encapsulated organic nanoparticles for fluorescence and photoacoustic imaging[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(18): 6570-6597.
- [11] Hong X, Wang Z, Yang J, et al. Silylated BODIPY dyes and their use in dye-encapsulated silica nanoparticles with switchable emitting wavelengths for cellular imaging[J]. Analyst, 2012, 137(18): 4140-4149.
- [12] Hoyle C E, Bowman C N. Thiol-ene click chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(9): 1540-1573.
- [13] Northrop B H, Coffey R N. Thiol-ene click chemistry: computational and kinetic analysis of the influence of alkene functionality[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(33): 13804-13817.

收稿日期: 2017-03-15

(上接第 169 页)

(2) 纳米陶瓷粉添加量为 15% 时, 对纳米陶瓷粉/EP 复合材料的力学性能及硬度的改善效果最佳。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 4-121.
- [2] Qian Junmin, Li Xuxiang. Advances in modification of epoxy[J]. Insulat Mater, 2001, 34(5): 27.
- [3] Jerzy J, Chrusciel, Elzbieta L. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 41: 67-121.

- [4] 郭江涛, 何亮, 马铁成, 等. 无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(12): 96.
- [5] 曹诺, 肖圣洁, 肖卫东, 等. 环氧树脂的增韧改性研究现状[J]. 弹性体, 2006, 16(4): 68.
- [6] 沈威, 王小萍, 贾德民, 等. 环氧树脂增韧改性技术研究进展[J]. 热固性树脂, 2010, 25(3): 49.
- [7] 贡长生, 张克立. 新型功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 132-139.
- [8] 唐爱东. 功能粉体加工技术的发展[J]. 矿产保护与利用, 1997(4): 42-45.
- [9] 坂野久夫. 最新精密陶瓷[M]. 上海: 同济大学出版社, 1991: 11-19.
- [10] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 238-242; 264-265; 287-289.

收稿日期: 2017-03-28

修稿日期: 2018-03-28