

文章编号:0253-2328(2025)03-0213-10

## 发光纳米碗的可控制备及发光性能调控

高亚宁, 江金辉, 杜建忠\*

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:**设计、合成了4种不同接枝度的均聚物聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-接枝-荧蒽(P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>)),系统研究了接枝度与初始质量浓度对该聚合物自组装行为的影响,探究质量浓度和含水量对该聚合物光学性能的影响,分析该聚合物自组装过程中自组装体的形貌演变机理。结果表明,随着聚合物初始质量浓度与接枝度的增大,聚合物自组装形成的纳米碗的开口尺寸逐渐减小、颗粒粒径逐渐增大、荧光强度先升高后降低,且自组装体的发光表现出聚集诱导发光和聚集淬灭发光的双重特性。研究结果可为设计和开发新型发光功能纳米材料提供新思路。

**关键词:**均聚物;自组装;纳米碗;荧光;聚集诱导发光

**分类号:**(中图)TU 43;O344

**文献标志码:**A

大分子自组装可形成具有多种形貌、结构及功能的纳米材料。其中,纳米碗具有各向异性的结构,且表面有开口。与固体纳米颗粒或封闭的空心结构相比,纳米碗有较大的比表面积,因此,更有利于DNA、蛋白质等生物大分子药物的高效封装、输送和释放<sup>[1-7]</sup>。除模板法制备纳米碗外,两亲性聚合物(如嵌段聚合物、共聚物、无规共聚物和均聚物等)通过自组装也可形成纳米碗。例如,通过乳液诱导界面不对称自组装方法制备的碗状介孔聚多巴胺颗粒<sup>[8]</sup>,含有良好径向取向的中孔和大孔。将其煅烧,可得到碗状碳纳米颗粒,且该颗粒在氧还原反应中表现出增强的电催化性能。发光纳米碗颗粒作为一类新型功能纳米材料,具有独特的凹形几何结构和各向异性的光学特性,近年来,在纳米光子学、生物医学和能源材料等领域展现出重要研究价值<sup>[9-13]</sup>。与传统球形纳米颗粒相比,碗状形貌赋予材料显著的光场调控能力、较大的比表面积和定向自组装特性<sup>[14-17]</sup>。在光学性能方面,碗状纳米颗粒可通过局域场增强效应和等离子体-荧光耦合作用,显著提升其发光效率,且其角度依赖性发光特性

为光电器件设计提供了新思路。在生物医学领域,碗状空腔结构可实现对药物的高效负载和靶向递送。同时,结合纳米碗光热转换性能,碗状空腔结构在肿瘤诊疗中也表现出独特优势<sup>[18-20]</sup>。通过模板法和自组装策略已实现对碗状颗粒的可控制备。未来,随着智能响应材料设计和先进制造技术的发展,纳米碗颗粒有望在超分辨成像、纳米激光器和精准医疗等领域展现出更广阔的应用前景<sup>[21-22]</sup>。

四苯基乙烯、荧蒽是具有聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)特性的荧光团,受到广泛研究<sup>[23-30]</sup>。由于AIE材料具有良好的生物相容性、低细胞毒性和在固态下显著的发射特性,研究者已将其用于生物传感和荧光成像等领域<sup>[31-39]</sup>。将AIE基团引入两亲性聚合物,通过自组装技术,能够得到具有AIE特性且不同形貌、结构和功能的高分子纳米材料。文中设计、合成4种不同接枝度( $x$ )的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-接枝-荧蒽(P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>)),系统研究 $x$ 与初始质量浓度( $\rho_0$ )对该聚合物自组装行为的影响,探究 $\rho_0$ 和含水量( $w_w$ )对该聚合物光学性能的影响。结果显

收稿日期:2025-06-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22335005)

作者简介:高亚宁(1999—),女,硕士研究生,主要从事发光纳米碗的形貌调控及其光学性能调控研究,(电子信箱)1801794875@qq.com。

\*通信联系人:杜建忠(1975—),男,教授,博士研究生导师,主要从事大分子自组装和生物材料研究,(电子信箱)jzdu@tongji.edu.cn。

引用格式:高亚宁,江金辉,杜建忠.发光纳米碗的可控制备及发光性能调控[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):213-222.

示,随着该聚合物的 $\rho_0$ 增大,聚合物自组装形成的纳米碗的荧光强度先升高后降低,表现出聚集诱导发光和聚集淬灭发光双重特性。

## 1 实验部分

### 1.1 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (poly glycidyl methacrylate, PGMA) 的合成

PGMA 的合成路线见图 1(a)。以甲基丙烯酸缩水甘油酯(glycidyl methacrylate, GMA)为单体,通过可逆加成-断裂链转移聚合(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)方法得到 PGMA。具体步骤如下。

1) 用移液枪分别取 930  $\mu\text{L}$  GMA、3 mL 二氧六环(dioxane)加入反应瓶,轻微摇晃使二者充分混合。再取 0.085 5 g 2-[十二烷基(硫代羰基)硫基]-2-甲基丙酸(DDMAT),加入上述反应瓶。最后,加入 0.003 8 g 偶氮二异丁腈(AIBN),使其完全溶解。

2) 向反应瓶中加入转子并冷冻。完全冷冻后,抽气(除去氧气)3~5 min。加热解冻,再次进行冷冻、抽气。该过程重复 3~4 次。

3) 待氧气除净后,将反应瓶置于 70  $^{\circ}\text{C}$  的油浴中,使反应瓶中物质发生聚合反应,并保持 24 h。

4) 聚合反应完成后进行沉淀。向烧杯中加入 20 mL 正己烷并放入磁子,用一次性滴管将反应瓶中的聚合物溶液逐滴加入烧杯,生成沉淀。然后将沉淀过滤、干燥。

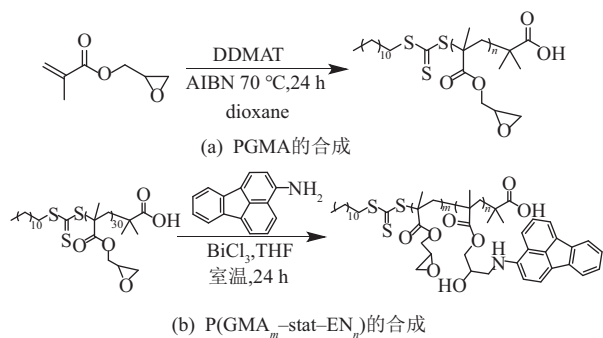


图 1 PGMA、P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) 的合成

### 1.2 不同 $x$ 的 P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) 的合成

分别称取 0.200 g PGMA; 0.070, 0.140, 0.230, 0.340 g 的 3-氨基荧蒽; 10 mg BiCl<sub>3</sub> (催化剂) 加入不同反应瓶。用移液枪取 15 mL 四氢呋喃加入上述反应瓶,放入磁子,再将反应瓶放到搅拌器上,于室温下反应 24 h。反应完成后,向烧杯中加入 20 mL 正己烷进行沉淀。将沉淀过滤、烘干,得到  $x$  分别为 1.0, 2.2, 2.9, 4.3 的 P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) (图 1(b))。合成的聚合物分别记为 P(GMA<sub>29.0</sub>-

stat-EN<sub>1.0</sub>)、P(GMA<sub>27.8</sub>-stat-EN<sub>2.2</sub>)、P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)、P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>)。

### 1.3 聚合物自组装

分别将  $x=1.0, 2.2, 2.9, 4.3$  的 P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) (0.0150 g) 加入试剂瓶,再加入 5 mL 四氢呋喃,配制成质量浓度( $\rho$ )为 3 mg/mL 的溶液,将其作为母液。用移液枪取 83.3  $\mu\text{L}$  母液,再加入 916.7  $\mu\text{L}$  四氢呋喃,得到  $\rho=0.25$  mg/mL 的聚合物溶液。保持溶液的体积为 1 mL,再分别配制  $\rho=0.50, 1.50, 2.00, 2.50$  mg/mL 的聚合物溶液。搅拌条件下,逐滴加入 3 mL 去离子水,随着去离子水的加入,聚合物溶液的颜色越来越浅,并逐渐变为胶体状态。去离子水滴加完后,将聚合物溶液置于去离子水中透析 2 d,使聚合物完成自组装。

### 1.4 分析方法

1) 核磁共振氢谱(H nuclear magnetic resonance spectra, <sup>1</sup>H-NMR)。通过分析 <sup>1</sup>H-NMR 谱图可确定聚合物的分子结构,即通过聚合物分子中 H 原子在碳骨架上的位置和数目,找到对应的基团峰。分别称取 10 mg PGMA、P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>),加入贴好标签的核磁管,再加入 0.5 mL 氘代氯仿。完全溶解后,通过 AVANCE NEO 400M 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司)测定。

2) 傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)。分析 FTIR 谱图可确定聚合物中含有的化学键和官能团。分别取 1~2 mg PGMA、P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>), 200 mg 纯 KBr, 研细、混合均匀。使用油压机将上述混合物压成透明薄片,通过 FTIR-8400S 傅里叶变换红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司)测试,波数为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描 32 次,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

3) 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像。TEM 通过电子光学系统将电子束聚焦在样品上,透过样品的电子束携带样品的微观结构信息。这些带有信息的电子束经放大、聚焦后,在成像软件上呈现样品的超微结构图像。将 8  $\mu\text{L}$  聚合物自组装液滴加在铜网上,室温下干燥,通过 TEM 分析样品的形貌。

4) 动态光散射(dynamic light scattering, DLS)技术。DLS 技术用于对聚合物自组装体的粒径分布与 Zeta 电位进行表征。文中使用 Zetasizer Nano 系列纳米粒度电位仪(英国 Malvern Panalytical 公司)测试。使用 Stokes-Einstein 方程计算聚合物自组装体的流体力学直径(hydrodynamic diameter,

$D_h$ )与多分散指数(polydispersity index,  $I_p$ )。取适量聚合物自组装体溶液,加入吸收池进行测试。

5)紫外-可见(ultraviolet and visible, UV-Vis)吸收光谱法。用UV-1900i紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu公司)测定聚合物对可见光或紫外光的吸收特性,即光密度( $D$ ),并对聚合物进行定性、定量分析。将适量聚合物自组装体溶液加入比色皿中进行测试。

6)荧光分光光谱(fluorescence spectrophotometer)法。使用RF-6000荧光分光光度计(日本Shimadzu公司)分析聚合物的荧光性质。将适量聚合物自组装体溶液加入比色皿中进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PGMA的合成与表征

PGMA的 $^1\text{H-NMR}$ 见图2(a),对 $^1\text{H-NMR}$ 上的信号峰进行分析。图中峰a为对应烷基链中甲基上H原子的特征峰;峰e为与羰基相连的亚甲基上H原子的特征峰;峰h为酯基中与氧原子相连的碳原子上H原子的特征峰;峰f,b为长链烷基中亚甲基上H原子的特征峰;峰i,j,g均为环氧烷基所连碳原子上H原子的特征峰。双键消失显示,单体GMA成功聚合生成PGMA。通过特征峰的面积可推算PGMA的聚合度(degree of polymerization, DP)为30。PGMA的凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)图见图2(b),PGMA的数均相对分子质量( $M_n$ )为8900,  $I_p = 1.54$ 。

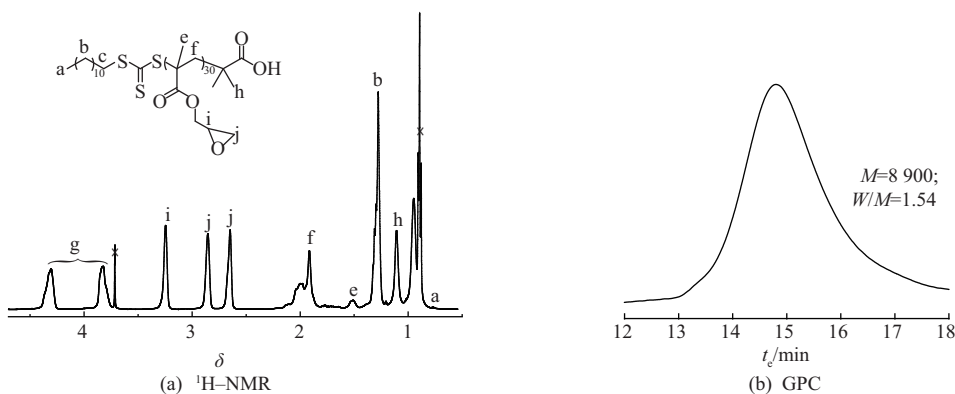


图2 PGMA的 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC谱图

### 2.3 $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 自组装行为

$\rho_0$ 对自组装体的形貌调控有重要影响。将 $\text{P}(\text{GMA}_{29.0}\text{-stat-EN}_{1.0})$ 溶于四氢呋喃,并分别配制 $\rho_0 = 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50$  mg/mL溶液。然后,逐滴加入去离子水诱导 $\text{P}(\text{GMA}_{29.0}\text{-stat-EN}_{1.0})$ 自组装。随着 $\rho_0$ 增加, $\text{P}(\text{GMA}_{29.0}\text{-stat-EN}_{1.0})$

PGMA的FTIR谱图显示(图略),1733,1485,1147,3000~2800  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为C=O、 $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ 、C-O、C-H的特征吸收峰。

$^1\text{H-NMR}$ 、FTIR及GPC谱图分析结果显示,该实验成功合成PGMA。

### 2.2 不同 $x$ 的 $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 的合成与表征

不同 $x$ 的 $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR谱图见图3。 $\delta = 6.5 \sim 8$ 处的信号峰显示氨基苝接枝成功,根据该峰面积与f峰面积的比值,可确定聚合物的 $x$ 分别为1.0,2.2,2.9,4.3。 $x$ 的计算公式为:

$$x = \frac{A_{o-u}}{A_f}$$

式中: $A_{o-u}$ 为苝官能团在 $\delta = 7 \sim 8$ 处的特征峰面积; $A_f$ 是GMA上亚甲基在 $\delta = 4$ 左右的特征峰面积。

FTIR谱图显示,1725,3440  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C=O、N-H的特征吸收峰,显示苝成功接枝到聚合物上。同时,随着 $x$ 增加,3440  $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰逐渐增强。不同 $x$ 的 $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 、3-氨基苝的UV-vis吸收光谱见图4。图4中, $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 的特征吸收峰与3-氨基苝的相同,并且随着 $x$ 增加, $D$ 逐渐增加。已知PGMA在该波长范围内没有吸收,因此接枝聚合物的吸收全部来自苝基团。同时,不同 $x$ 的 $\text{P}(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$ 的荧光强度由强到弱依次为 $\text{P}(\text{GMA}_{25.7}\text{-stat-EN}_{4.3})$ 、 $\text{P}(\text{GMA}_{27.8}\text{-stat-EN}_{2.2})$ 、 $\text{P}(\text{GMA}_{27.1}\text{-stat-EN}_{2.9})$ 、 $\text{P}(\text{GMA}_{29}\text{-stat-EN}_{1.0})$ (图5)。

$\text{EN}_{1.0}$ )自组装体的 $D_h$ 从267 nm增加到568 nm,且自组装体具有良好的分散性;自组装体的Zeta电位( $\zeta$ )为负值, $\zeta = -35.0 \sim -27.0$  mV,显示自组装体表面带有强烈的负电荷,这能够保持自组装体良好的胶体稳定性(图6(a)~图6(b))。不同 $\rho_0$ 下该自组装体的TEM图像见图6(c)~图6(h)。当 $\rho_0 = 0.25$  mg/mL

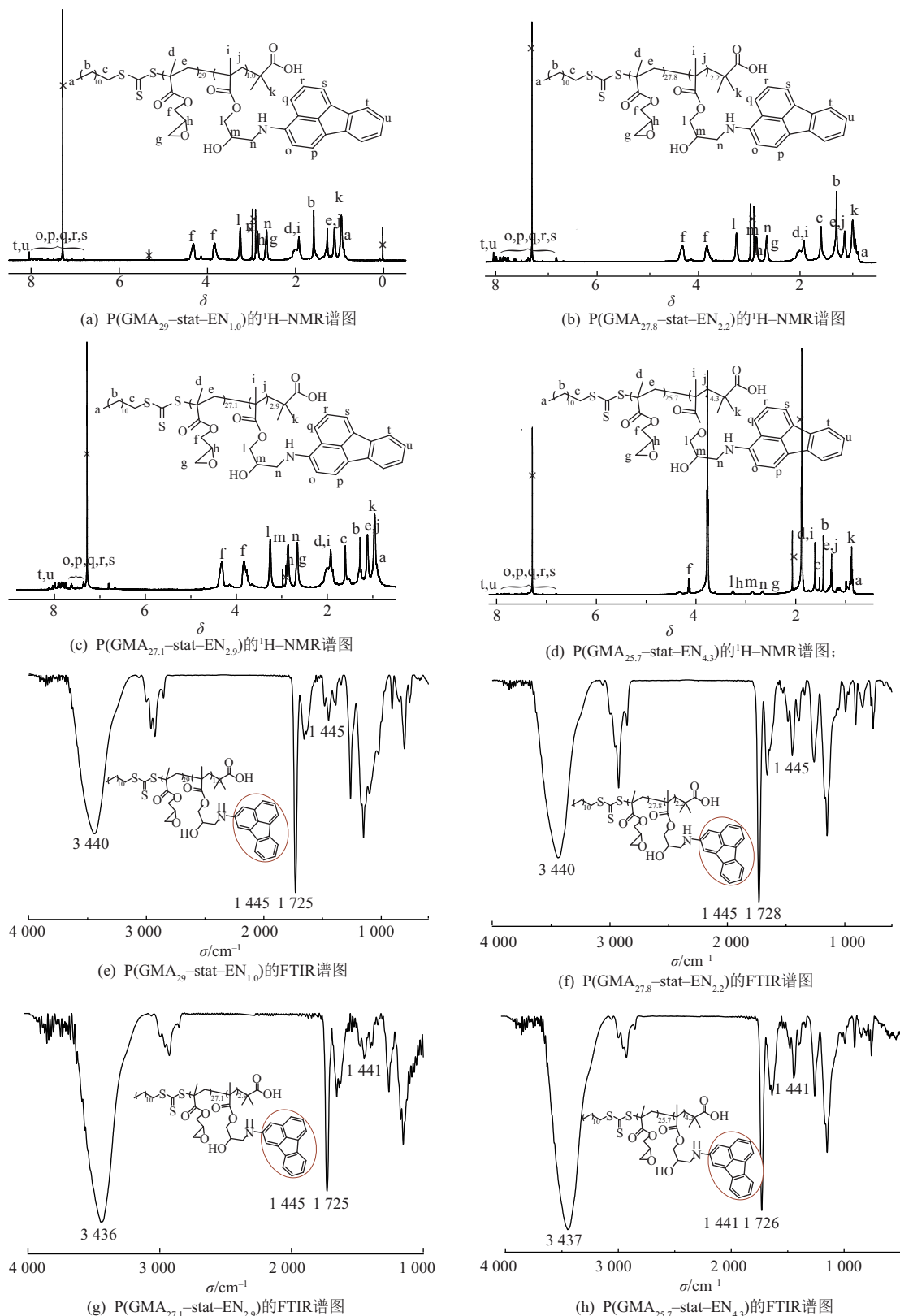


图 3 不同接枝度  $P(\text{GMA}_m\text{-stat-EN}_n)$  的  $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR 谱图

时,自组装形成纳米碗与纳米球。随着  $\rho_0$  增加,形成的纳米碗逐渐减少,纳米球的数量逐渐增多;当  $\rho_0 > 1.00 \text{ mg/mL}$  时,几乎全部形成纳米球。因此,  $\rho_0$  对自组装纳米材料的形貌有显著影响,低  $\rho_0$  下更易形成纳米碗结构,高  $\rho_0$  下形成的纳米球占主导。

同样,对不同  $\rho_0$  下,  $P(\text{GMA}_{27.8}\text{-stat-EN}_{2.2})$  自组装体进行分析(图 7)。随着  $\rho_0$  增大,该自组装体的  $D_h$  从 420 nm 增加到 1 039 nm;该自组装体的  $\zeta$  为负值,且处于  $-40 \text{ mV}$  附近,显示该自组装体在溶液中处于稳定状态(图 7(a)~图 7(b))。相同  $\rho_0$  下,  $P(\text{GMA}_{27.8}\text{-}$

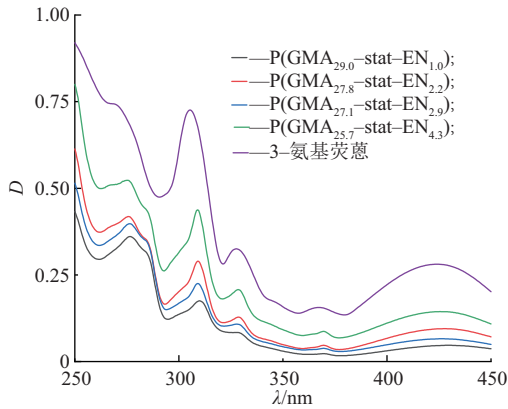


图 4 不同  $x$  的  $P(GMA_m-stat-EN_n)$ 、3-氨基苝的 UV-Vis 吸收光谱

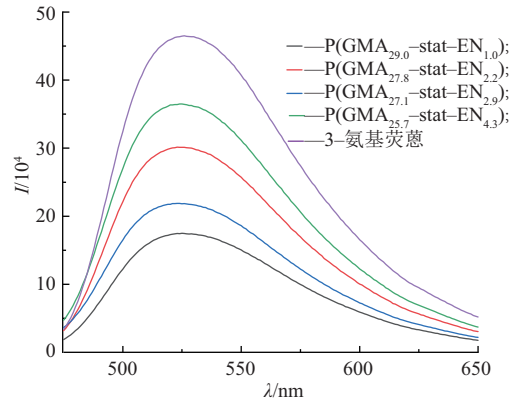
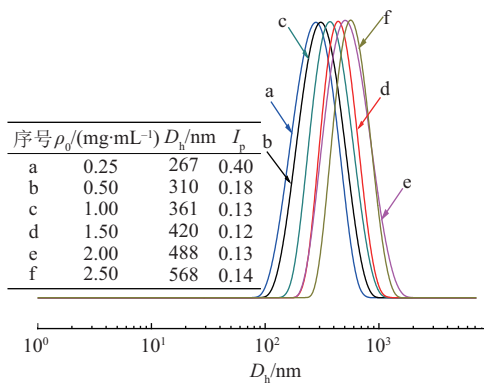
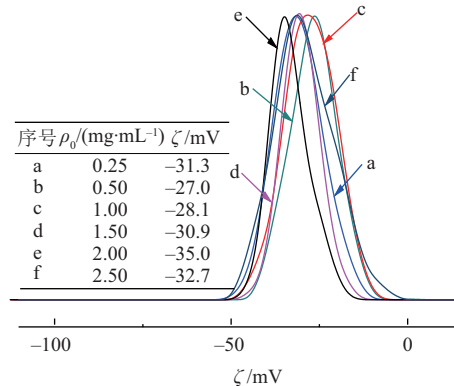


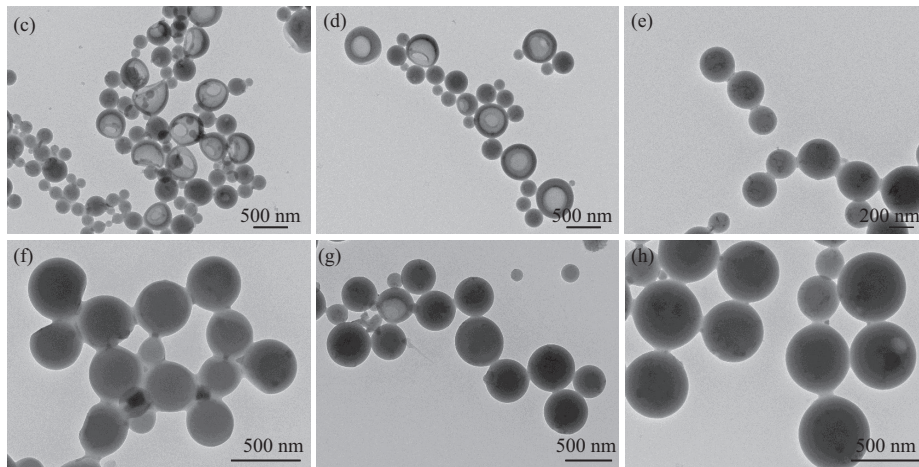
图 5 不同  $x$  的  $P(GMA_m-stat-EN_n)$ 、3-氨基苝的荧光光谱



(a) DLS图



(b) Zeta电位图



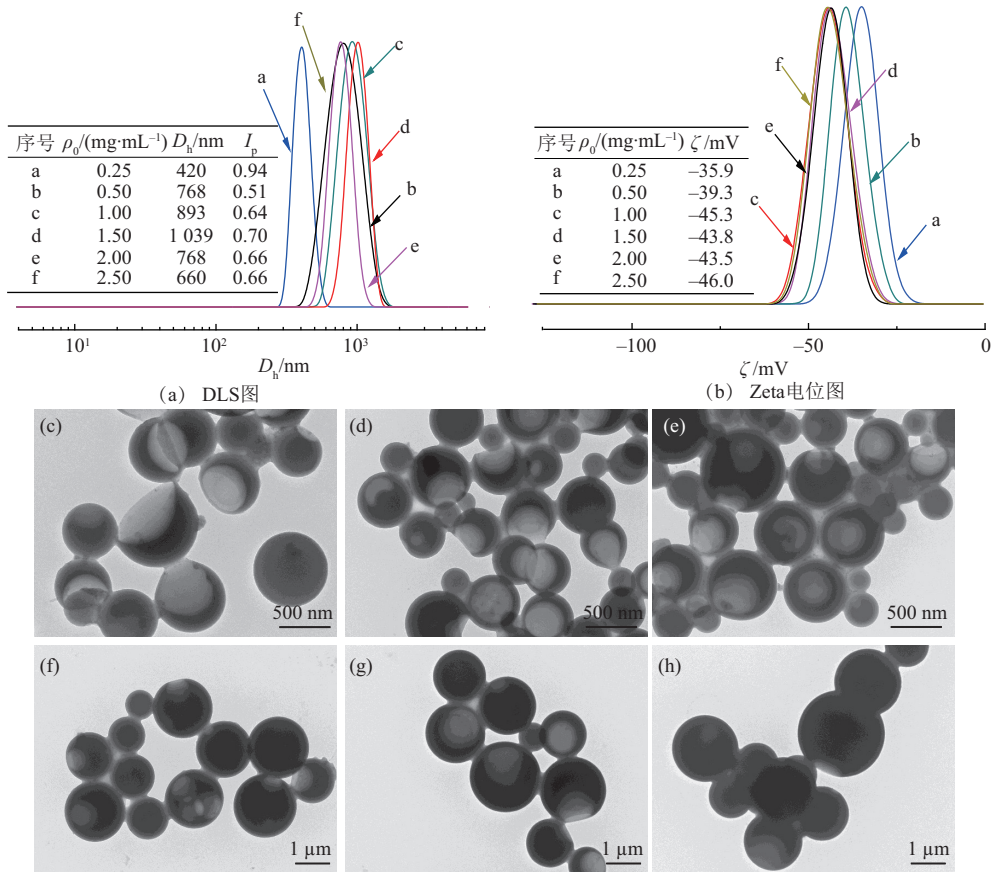
注:(c)~(h)中 $\rho_0$ 分别为0.25,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mg/mL。

图 6 不同初始浓度  $P(GMA_{29.0}-stat-EN_{1.0})$  自组装体的 DLS 图、Zeta 电位图和 TEM 图像

stat-EN<sub>2.2</sub>)的  $D_h$  增幅达 619 nm, 显著高于  $P(GMA_{29.0}-stat-EN_{1.0})$  (258 nm)。不同于  $P(GMA_{29.0}-stat-EN_{1.0})$ , 在整个  $\rho_0$  内,  $P(GMA_{27.8}-stat-EN_{2.2})$  自组装均形成纳米碗, 显示苝基团的引入能够有效促进纳米碗形成。同时, 随着  $\rho_0$  增加, 纳米碗的尺寸逐渐增大, 但开口尺寸逐渐减小(图 7(c)~图 7(h))。

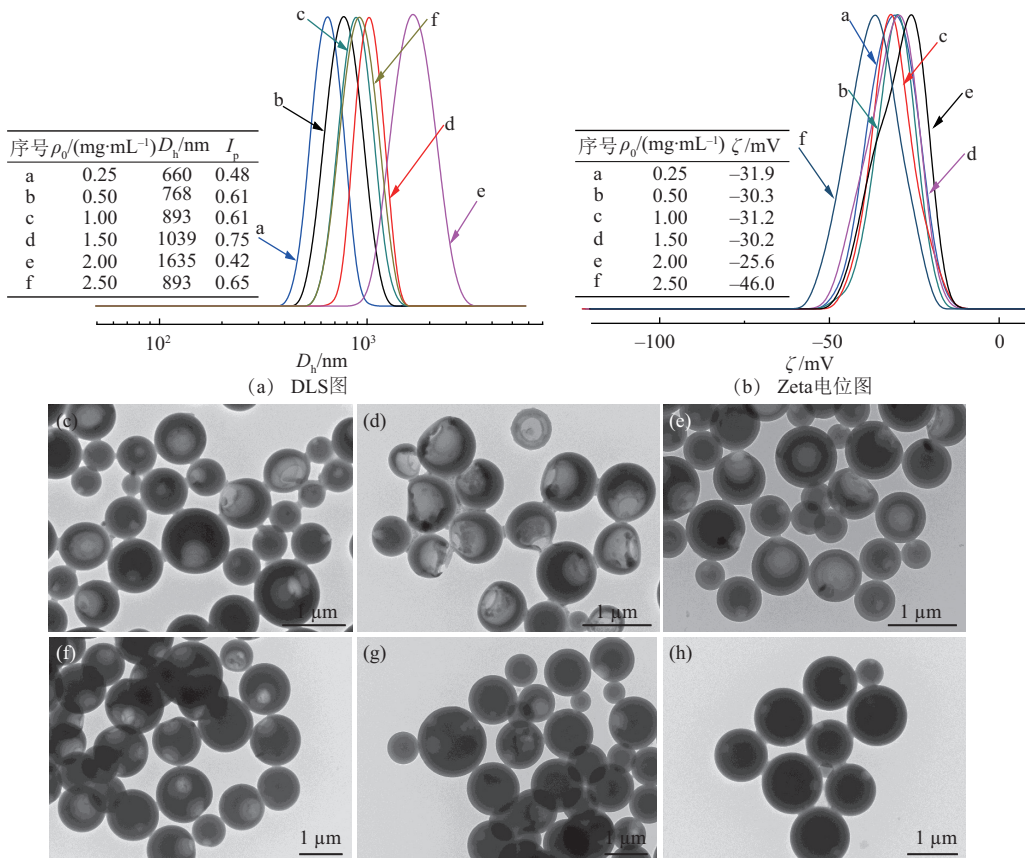
$P(GMA_{27.1}-stat-EN_{2.9})$  在不同  $\rho_0$  下的性质、形貌分析结果见图 8。随着  $\rho_0$  增加, 自组装体的  $D_h$  从

660 nm 增加到 1 635 nm, 显著大于  $P(GMA_{29.0}-stat-EN_{1.0})$ 、 $P(GMA_{27.8}-stat-EN_{2.2})$ ; 自组装体的  $\zeta$  为负值, 且处于 -30 mV 附近, 显示自组装体的稳定性较强(图 8(a)~图 8(b))。通过 TEM 对自组装体的形貌进行观察, 并统计自组装体的开口尺寸 ( $l$ /nm) 与粒径 ( $D$ /nm) (图 8(c)~图 8(h)、图 9)。当  $\rho_0$  由 0.25 mg/mL 增加到 2.50 mg/mL 时,  $P(GMA_{27.1}-stat-EN_{2.9})$  自组装均形成纳米碗, 且纳



注:(c)-(h)中 $\rho_0$ 分别为0.25,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mg/mL。

图 7 不同初始浓度 P(GMA<sub>27.8</sub>-stat-EN<sub>2.2</sub>) 自组装体的 DLS 图、Zeta 电位图和 TEM 图像



注:(c)-(h)中 $\rho_0$ 分别为0.25,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mg/mL。

图 8 不同初始浓度 P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>) 自组装体的 DLS 图、Zeta 电位图和 TEM 图像

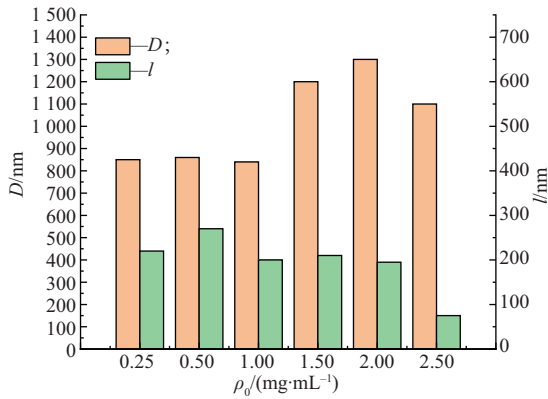


图 9 不同初始浓度 P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>) 自组装体的粒径与开口尺寸

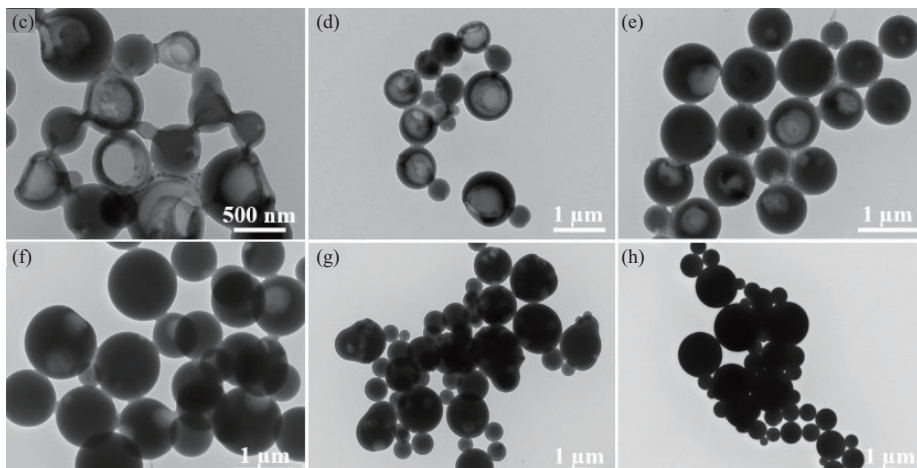
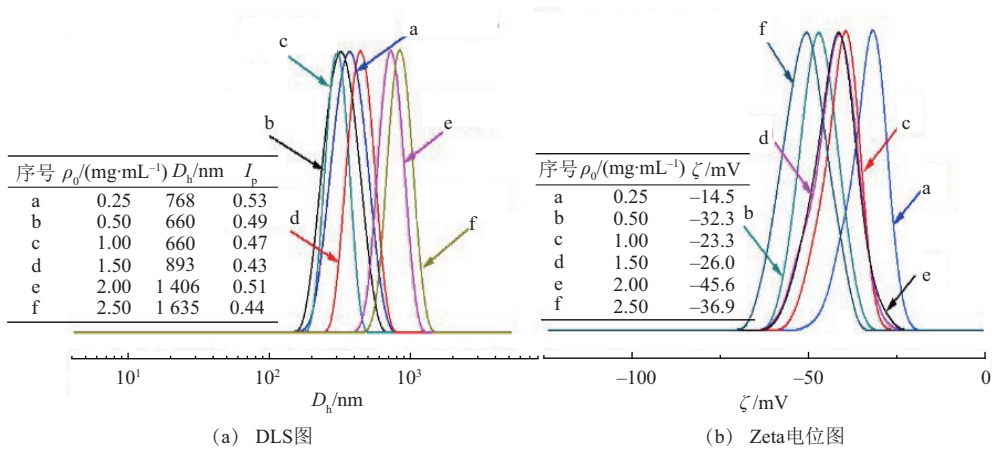
米碗的尺寸与开口尺寸更加均一。尤其是当  $\rho_0 = 0.50$  mg/mL 时, 纳米碗具有尺寸均一的开口与内部空腔。随着  $\rho_0$  进一步增加至 1.50, 2.00 mg/mL, 纳米碗表面出现多个开口, 形成多孔纳米球。这是因为当  $\rho_0$  较低时, 自组装体中分子间相互作用较弱, 有利于形成具有开放结构的纳米碗; 而  $\rho_0$  增加, 分子间相互作用增强, 由于相分离形成的小尺寸空腔无法融合, 自组装最终形成多孔纳米球。

当  $x$  增加至 4.3 时, P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>) 自组装体与 P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>) 类似(图 10)。然而, 当  $x$  较高时, P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>) 自组装得到纳米碗的尺寸与开口尺寸均更加分散。当  $\rho_0$  增加至 2.50 mg/mL 时, 自组装形成微米尺寸复合球。

因此,  $x, \rho_0$  对纳米碗的形成与结构调控均具有重要作用。当  $x$  较小时, 由于自组装体中亲水组分含量高, 自组装容易形成纳米球; 当  $x$  较大时, 由于自组装过程中高分子链间的相互作用过强, 易形成多孔球。因此, 该实验中最优  $x = 2.9$ 。在最佳  $x$  下, 当  $\rho_0$  较小时, 自组装易形成开口尺寸较大的纳米碗, 但是纳米碗的尺寸分布不均匀; 随着  $\rho_0$  逐渐增加, 纳米碗的开口尺寸减小, 但均一性更好; 当  $\rho_0$  继续增加, 由于自组装体中分子间相互作用增强, 自组装形成多孔球与大尺寸复合球。

2.4 P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) 自组装体的光学性能

P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) 在不同  $\rho_0$  下形成的自组装体的 UV-vis 吸收、荧光光谱见图 11。由图 11(a)~图 11(d) 可知, 由于溶液中自组装体的纳米颗粒对光的散射增强, 自组装体的 UV-vis 吸收光谱发生



注: (c)~(h)中  $\rho_0$  分别为 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 mg/mL。

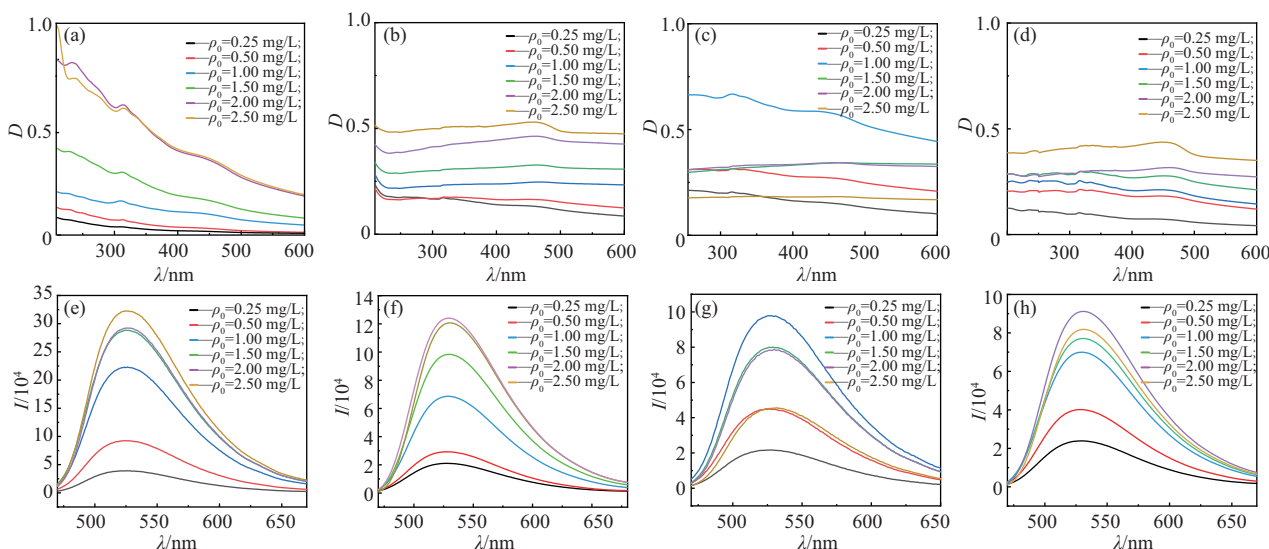
图 10 不同初始浓度 P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>) 自组装体的 DLS 图、Zeta 电位图和 TEM 图像

明显变化。随着 $\rho_0$ 增大,散射增强,自组装体溶液的 $D$ 增加。由于蒽基团之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,其最大吸收波长红移至约470 nm(图11(d))。不同 $x$ 、 $\rho_0$ 下,自组装体的荧光发射波长均为530 nm,显示自组装体的荧光完全由蒽基团贡献。当 $x$ 增大时,自组装体的荧光强度整体降低,显示发生了聚集诱导淬灭发光(aggregation-caused quenching, ACQ)效应。随着 $\rho_0$ 从0.25 mg/mL增大至2.50 mg/mL, P(GMA<sub>29.0</sub>-stat-EN<sub>1.0</sub>)自组装体的荧光强度逐渐升高,显示存在聚集诱导发光((aggregation-induced emission, AIE)效应(图11(e));但是当 $\rho_0$ 较大时(大于2.00 mg/mL),自组装体的荧光强度升高趋势明显变缓,显示发生了ACQ效应。随着 $x$ 不断增大, P(GMA<sub>27.8</sub>-stat-EN<sub>2.2</sub>)、P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)和 P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>)的荧光强度分别在 $\rho_0=2.50, 1.00, 2.50$ 时达到最大,显示在该 $x$ 下,随着 $\rho_0$ 增大, AIE效应首先占据主导,继而

ACQ效应占据主导,最终导致自组装体的荧光强度降低。因此,自组装体的荧光强度由AIE、ACQ效应共同决定。

综上可知,聚合物自组装完成后, AIE、ACQ效应并存,淬灭和发光过程相互竞争。当蒽的局部 $\rho_0$ 较大时, ACQ效应大于AIE效应。因此,对于低 $\rho_0$ 下形成的纳米碗体系,因蒽基团的“半受限”状态,分子内旋转未完全被抑制,聚合物分子聚集状态表现出AIE特性,自组装体的荧光强度增大;随着 $\rho_0$ 增大,纳米碗向纳米球转变,过度紧密的 $\pi$ - $\pi$ 堆积引发激发态激子湮灭,导致ACQ效应,因而自组装体的荧光强度下降。

为了验证上述推断,在 P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)自组装过程中( $\rho_0=0.50$  mg/mL),测定不同含水量( $w_w$ )下该自组装体的荧光光谱(图12)。随着 $w_w$ 增加,自组装体的荧光强度先升高再降低;在 $w_w=20\% \sim 30\%$ 时,荧光强度最大;当 $w_w < 20\%$ 时,



注: (a)-(d)分别为P(GMA<sub>29</sub>-stat-EN<sub>1.0</sub>)、P(GMA<sub>27.8</sub>-stat-EN<sub>2.2</sub>)、P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)、P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>)的UV-Vis吸收光谱; (e)-(h)分别为P(GMA<sub>29</sub>-stat-EN<sub>1.0</sub>)、P(GMA<sub>27.8</sub>-stat-EN<sub>2.2</sub>)、P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)、P(GMA<sub>25.7</sub>-stat-EN<sub>4.3</sub>)的荧光光谱。

图 11 不同初始质量浓度 P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>)自组装体的 UV-Vis 吸收光谱与浓度归一化荧光光谱

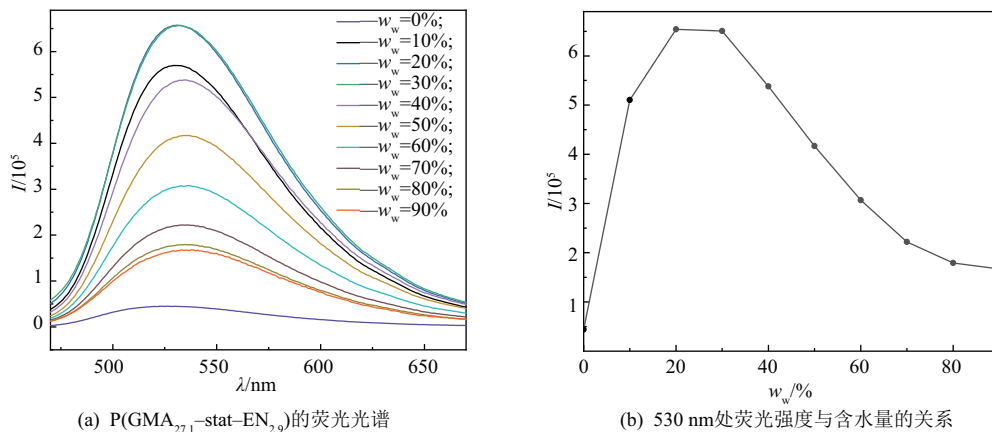


图 12 不同含水量下 P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)的荧光光谱及荧光强度与含水量的关系

P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)未进行自组装,处于分散状态,此时AIE效应很弱;随着 $w_w$ 增加,P(GMA<sub>27.1</sub>-stat-EN<sub>2.9</sub>)发生自组装,AIE效应增强。当 $w_w=20\% \sim 30\%$ 时,AIE效应占据主导,而ACQ效应不显著,因此,自组装体的荧光强度最大。随着 $w_w$ 继续增加,ACQ效应逐渐凸显,自组装体的荧光强度越来越弱。

### 3 结论

文中设计、合成了两亲性均聚物聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)。通过环氧基团与氨基之间的开环反应,将同时具有AIE、ACQ特性的荧蒽基团接枝到聚合物侧链上,合成出一系列不同接枝度( $x$ )的聚合物P(GMA <sub>$m$</sub> -stat-EN <sub>$n$</sub> )。探究了 $x$ 、初始质量浓度( $\rho_0$ )对聚合物自组装行为的影响,并对自组装形成的纳米碗的形貌转变机理进行了深入探究。实验结果显示,当 $x$ 、 $\rho_0$ 较小时,聚合物自组装倾向形成开口尺寸较大的纳米碗;随着 $\rho_0$ 增加,纳米碗的尺寸逐渐增加,开口尺寸逐渐减小。当 $x$ 较大时,自组装体中分子间相互作用增强,自组装形成的纳米碗的尺寸显著增大,并且在较大 $\rho_0$ 时形成具有多个开口的多孔球。不同 $x$ 、 $\rho_0$ 下聚合物自组装体的荧光性质测定结果显示,在聚合物自组装过程中,AIE、ACQ效应共存,并且随着荧蒽基团聚集程度增加,AIE效应首先占据主导,继而ACQ效应占据主导。因此,聚合物自组装体的荧光是AIE、ACQ效应共同作用的结果。这种光响应纳米碗有望被用于靶向治疗、智能载药及高效纳米反应器等领域。

### 参考文献:

- [1] RIEGEL I C, EISENBERG A, PETZOLD C L, et al. Novel bowl-shaped morphology of crew-cut aggregates from amphiphilic block copolymers of styrene and 5-(*N,N*-diethylamino) isoprene[J]. *Science*, 2002, 18(8):3358-3363.
- [2] SUN Hui, LIU Dangqing, DU Jianzhong. Nanobowls with controlled openings and interior holes driven by the synergy of hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interaction[J]. *Chemical Science*, 2018, 10(3):657-664.
- [3] SUN Hui, ZHOU Xiaoyu, LENG Ying, et al. Transformation of amorphous nanobowls to crystalline ellipsoids induced by trans-Cis isomerization of azobenzene[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(11): 2200131. DOI: 10.1002/marc.202200131.
- [4] 周晓燕. 均聚物自组装可控制备碗状纳米颗粒及其聚集行为研究[D]. 银川:宁夏大学,2023.
- [5] ACTER S, VIDALLON M L P, CRAWFORD S, et al. Bowl-shaped mesoporous polydopamine nanoparticle for size-dependent endocytosis into hela cells [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9536-9546.
- [6] GAO Chenchen, SUN Hui, DU Jianzhong. Unusual endotaxy growth of hexagonal nanosheets by the self-assembly of a homopolymer[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 64(7): e202420079. DOI: 10.1002/anie.202420079.
- [7] 夏维涛,李莎,梁红霞,等. 红色荧光材料Ba<sub>3</sub>Eu(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>的制备及性能研究[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(4): 378-381.
- [8] LIANG Jin, CHEN Jun, SHEN Haiqi, et al. Hollow porous bowl-like nitrogen-doped nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(5): 1789-1798.
- [9] GAO Yaning, WANG Yin, JIANG Jinhui, et al. Triggered "on/off" luminescent polypeptide bowl-shaped nanoparticles for selective lighting of tumor cells [J]. *Small*, 2025, 21(11): 2411432. DOI: 10.1002/smll.202411432.
- [10] GUAN Buyuan, YU Le, LOU Xiongwen. Formation of asymmetric bowl-like mesoporous particles via emulsion-induced interface anisotropic assembly [J]. *Science*, 2016, 138(35): 11306-11311.
- [11] JIANG Jinhui, SUN Min, GU Qianxi, et al. Biodegradable nanobowls with controlled dents [J]. *ACS Macro Letters*, 2025, 14(1): 35-42.
- [12] JI Dongxiao, FAN Li, PENG Shengjie, et al. Atomically transition metals on self-supported porous carbon flake arrays as binder-free air cathode for wearable zinc-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): 1808267. DOI: 10.1002/adma.201808267.
- [13] LI Zhijuan, CHEN Yifan, FU Gengtao. et al. Porous PdRh nanobowls facile synthesis and activity for alkaline ethanol oxidation [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(6): 2974-2980.
- [14] LI Youmei, WU Qian, LI Dan, et al. A nanotheranostic system combining lysosomal cell death and nuclear apoptosis functions for synergistic cancer therapy and addressing drug resistance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2106091. DOI: 10.1002/adfm.202106091.
- [15] BUZEA C, PACHECO I I, ROBBIE K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity [J]. *Biointerphases*, 2007, 2(4): 17-71.
- [16] HWANG S J, PARK J H, SON J H, et al. Thermal annealing-driven surface sealing of polymeric bowl [J]. *Polymer*, 2018, 135: 338-347.
- [17] MEIJER J M, CRASSOUS J. Phase behavior of bowl-shaped colloids: Order and dynamics in plastic crystals and glasses [J]. *Small*, 2018, 14(46): 1802049. DOI: 10.1002/smll.201802049.
- [18] DING Xin, WANG Tianyu, BAI Shiwei, et al. Multifunctional on one nanoparticle for anticancer therapy: Bowl-shaped Au@PDA yolk-shell Nps [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(24): 27733-27742.
- [19] WANG Ranran, DAI Xiaoguang, DUAN Shun, et al. A flexible bowl-shaped magnetic assembly for multifunctional gene delivery systems [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16463-16475.
- [20] WEBBER M J, PASHUCK E T. (Macro)molecular

- self-assembly for hydrogel drug delivery[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2021, 172: 275-295.
- [21] 韩鹏博,徐赫,安众福,等. 聚集诱导发光[J]. *化学进展*, 2022, 34(1): 1-130.
- [22] LI Chunbin, YAO Mengfan, JIANG Guoyu, et al. Side chain phenyl isomerization-induced spatial conjugation for achieving efficient near-infrared II phototheranostic agents[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 64(7): e202419785. DOI: 10.1002/anie.202419785.
- [23] JIN Longming, MO Wanqi, WANG Ziyi, et al. Day-long organic persistent luminescence in flexible polymeric materials[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2025, 64(26): e202506261. DOI: 10.1002/anie.202506261.
- [24] LUO Jingdong, XIE Zhiliang, LAAM J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole[J]. *Chemical Communication*, 2001(18): 1740-1741.
- [25] TU Liangjing, XIE Yujun, LI Zhen, et al. Aggregation-induced emission: Red and near-infrared organic light-emitting diodes[J]. *SmartMat*, 2021, 2(3): 326-346.
- [26] 金嘉杰,胡超,殷康,等. 基于AIE分子-适配体探针的银离子检测研究[J]. *当代化工研究*, 2024(3): 1-5.
- [27] 史冰峰. 基于荧光量子点的无机-有机纳米杂化体系的构筑及性能研究[D]. 吉林: 东北师范大学, 2023.
- [28] XU Meifeng, TANG Sheng, LIU Zhiqiang, et al. Self-generated single-drop microextraction enhanced aggregation-induced emission strategy based on magnetic metal-organic framework for microRNA-21 detection[J]. *Talanta*, 2024, 283: 127125. DOI: 10.1016/j.talanta.2024.127125.
- [29] LI Jie, LIU K, CHEN Hengyu, et al. Functional built-in template directed siliceous fluorescent supramolecular vesicles as diagnostics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21706-21714.
- [30] 夏琦,陈子康,刘瑞源. 基于四苯基乙烯的荧光纳米探针的合成及细胞成像研究[J]. *有机化学*, 2018, 38(10): 2700-2705.
- [31] 钟维邦. 新型光开关荧光聚合物纳米粒子设计与性能优化[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2017.
- [32] FAN Zhiying, REN Li, ZHANG Wenjing, et al. AIE luminogen-functionalised mesoporous silica nanoparticles as nanotheranostic agents for imaging guided synergetic chemo-photothermal therapy[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(5): 833-839.
- [33] 李梦茹,艾刚刚,穆丽丹,等. AIE聚合物反蛋白石光子晶体荧光薄膜检测四氢吡嗪气体[J]. *延安大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(1): 33-38.
- [34] WU Xiaoli, WU Peiling, GU Mengying, et al. Ratio-metric fluorescent probe based on AuNCs induced AIE for quantification and visual sensing of glucose[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1104: 140-146.
- [35] CHEN Shujing, DU Kunze, WANG Shuangqi, et al. A non-immunized and BSA-template aggregation-induced emission sensor for noninvasive detection of cystatin c in the clinical diagnosis of diabetes nephropathy[J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(4): 1431-1439.
- [36] ZHUANG Weihua, YANG iL, MA Boxuan, et al. Multifunctional two-photon AIE luminogens for highly mitochondria-specific bioimaging and efficient photodynamic therapy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 20715-20724.
- [37] 刘晓东. 新型“活性”自由基聚合体系的构建及在肿瘤微环境响应型聚合物纳米材料中的应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017.
- [38] 王昭,杨兰芬,杨丽等. 基于聚集诱导发光的纳米材料构建及其生物检测应用的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2025(4): 15-17.
- [39] 施卜银,王卓玉. 基于纳米复合材料的高效吸附剂对污水深度处理的研究进展[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2025: 1-8. DOI: 10.20176/j.cnki.nxdz.000060.

## Controlled Preparation and Fluorescent Property of Luminescent Nanobowls

GAO Yaning, JIANG Jinhui, DU Jianzhong\*

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** This study involves the design and synthesis of four amphiphilic homopolymers with varying grafting degrees of poly (glycidyl methacrylate)-graft-fluoranthene, denoted as P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>). The influence of grafting degree and initial concentration on the self-assembly behavior of P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) was systematically investigated. The effects of concentration and water content on the optical properties of P(GMA<sub>m</sub>-stat-EN<sub>n</sub>) were explored, revealing that as the initial concentration increases, the fluorescence intensity of the nanobowls first increased and then decreased, exhibiting characteristics of both aggregation-induced emission (AIE) and aggregation-caused quenching (ACQ). Furthermore, the mechanism underlying the morphological evolution during the self-assembly process was elucidated. The results indicate that with the increase of polymer initial concentration and grafting degree, the opening size of the synthesized nanobowls gradually decreases while the particle size increases. This study provides new insights for the design and development of novel luminescent functional nanomaterials.

**Key words:** amphiphilic homopolymer; self-assembly; nanobowls; fluorescence; aggregation-induced emission

(责任编辑 高继红)