

PGMA-*g*-EDA 梳状聚合物的制备及其 对量子点修饰的研究*

王玉珍 祝明 黄海龙 李玉祥 李亚鹏** 王静媛

(吉林大学化学学院 麦克德米德实验室 长春 130012)

摘要 利用 2-溴代异丁酸乙酯(NA)做为引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)合成聚甲基丙烯酸环氧丙酯(PGMA). 乙二胺(EDA)对 PGMA 的环氧基团进行开环反应制备具有亲水性质的梳状聚合物 PGMA-*g*-EDA. 用核磁共振(¹H-NMR),红外光谱(FTIR)及凝胶渗透色谱(GPC)表征了 PGMA 和 PGMA-*g*-EDA 的结构和分子量分布. PGMA-*g*-EDA 聚合物对量子点进行修饰,通过配体交换,制备水溶性的量子点(PGMA-*g*-EDA-QDs). 通过紫外-可见光谱(UV-Vis)及荧光发射光谱(PL)对该量子点进行光学性质的研究,结果表明量子点的结构未被破坏,保持了原量子点的光学性质. 用透射电镜(TEM)及动态光散射(DLS)表征,结果表明得到的水溶性量子点尺寸小,分布均匀,无团聚. 通过研究量子点对光氧化,化学氧化,耐酸性的研究表明该方法得到的水溶性量子点具有很好的稳定性,并且聚合物的合成和量子点的修饰方法方便简单.

关键词 甲基丙烯酸环氧丙酯, 原子转移自由基聚合, 开环反应, 量子点, 水溶性

相对于传统的有机染料,量子点存在宽的激发光谱窄的发射光谱及较好的稳定性和荧光强度等特点^[1]. 量子点独特的光电性质使其在生物医学^[2]、基因组学^[3]、生物大分子^[4]、细胞生物学^[5]、半导体器件^[6]、太阳能电池^[7]等研究领域都有着极大的应用前景. 通过传统方法合成的高质量的量子点都是油溶性的,当把油溶性的量子点直接加入到水溶液时,量子点会发生团聚,从而产生荧光淬灭,并且由于具有较高的比表面积,量子点极易发生团聚或沉淀^[8]. 因此在水溶液中保持长时间的光学稳定对于量子点的应用特别是生物医学方面的应用来说是非常重要的,所以研究制备高稳定性高荧光强度的水溶性量子点得到了人们广泛的关注. 常用的合成水溶性量子点方法有配体交换^[9]、物理包覆^[10]、量子点表面连接亲水性聚合物^[11]和水相合成法^[12]等. 水相合成法虽然可直接合成水溶性量子点,但合成的量子点量子产率较低,功能化处理较难. 由于配体交换具有步骤简单,重现性好等特点,因此这种方法受到了大家的广泛青睐.

甲基丙烯酸环氧丙酯以其活泼的碳碳双键和

环氧基团引起了人们浓厚的兴趣,可通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备具有可控分子量,分子量分布窄的聚合物,还可通过磺类、胺类、叠氮物质或酸性、碱性溶液使得环氧基团开环形成含有羟基或其他特殊官能团的物质^[13]. 这类聚合物广泛应用于工业,生物工程,生物医药等领域. 工业上可用来制备具有耐水、耐热、防紫外等特点的产品,如树脂^[14]、涂料^[15]和黏合剂^[16]等;医药上可用来制备缓释药物的释放载体^[17];环境上环氧基团可与二氧化碳反应形成五元碳酸酯环,减缓温室效应^[18].

本文以 2-溴代异丁酸乙酯(NA)做为引发剂,通过 ATRP 合成具有分子量可控的均聚物 PGMA. NA 是一种溴代的有机小分子,具有较高的引发活性,故可以得到较高转换率的聚合物. 通过乙二胺使得 PGMA 中的环氧基团开环形成带有羟基和氨基的完全亲水的接枝聚合物 PGMA-*g*-EDA,再进一步用梳状的接枝聚合物 PGMA-*g*-EDA 对量子点进行配体交换形成水溶性的量子点,并对量子点进行了光学性能及稳定性的研究.

* 2012-11-13 收稿,2012-12-26 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: liyapeng@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12357

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯,分析纯,天津市光复精细化工研究所,使用前用 CaH_2 干燥,减压蒸馏,低温保存;氯化亚铜,分析纯,天津市福晨化学试剂厂,使用前经冰醋酸和甲醇反复洗涤,烘干后密封保存;2,2'-联吡啶,分析纯,上海科丰化学试剂有限公司;二甲基甲酰胺,分析纯,天津天泰精细化学品有限公司,使用前用 CaH_2 干燥,减压蒸馏,低温保存;2-溴代异丁酸乙酯,分析纯,Alfa Aesar 公司;氯仿,分析纯,天津天泰精细化学品有限公司;乙醚,分析纯,天津天泰精细化学品有限公司;乙二胺,分析纯,天津市福晨化学试剂厂,使用前用 CaH_2 干燥回流 12 h,减压蒸馏,避光保存;中性 Al_2O_3 , 200 ~ 300 目,国药集团化学试剂有限公司;表面配体为十八胺的 CdSe/ZnS 量子点由 Dr. Y. Andrew Wang (Principle Scientist of Ocean Nanotech, USA) 提供,发射峰在 580 ~ 630 nm,粒径为 10 nm 左右;25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液,Fluka 公司提供。

核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 分析采用 Bruker ARX-500 核磁共振波谱仪,氘代氯仿或重水做溶剂, TMS 做内标进行测试;聚合物的分子量及其分布在 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 上测定,它带有 10- μm Styragel HT6E 柱 (300 mm $\times$ 7.8 mm),用四氢呋喃为流动相,流速为 1 mL/min,以单分散性的聚苯乙烯标样作普适校正;运用 Bruker 公司的 IFS66VFTIR 型号傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR),KBr 压片得到聚合物的红外谱图;紫外可见光光谱通过 Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计测得;荧光发射光谱通过 Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 荧光分光光度计测得;动态光散射 (DLS) 通过 zeta 电位分析仪 (Brookhaven Instruments Corporation) 获得,测试温度为 25 $^\circ\text{C}$;透射电镜 (TEM) 图像通过 Hitachi H-8100 型透射电子显微镜获得。

1.2 PGMA 的合成

反应瓶烘烤,真空脱气,冷却,充氩气,重复 3 次后,加入催化剂氯化亚铜 0.024 g (2.4×10^{-4} mol) 和配体 2,2'-联吡啶 0.112 g (7.2×10^{-4} mol),经 3 次真空脱气充氩气后,用针筒加入脱气后的单体 GMA (2 mL, 0.015 mol) 和溶剂 DMF (2 mL),再用微量进样器加入引发剂 NA ($61 \mu\text{L}$, 4.2×10^{-4}

mol),于 70 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 7 h (反应过程见图 1),反应过程中,体系不断变黏,到预定时间后,结束反应,反应物用氯仿溶解,过中性 Al_2O_3 柱,滤液经旋蒸后在乙醚中沉淀洗涤 3 遍,常温真空干燥至恒重.得米白色粉末,产率为 98%。

1.3 EDA 对 PGMA 的开环反应

取 0.2 g PGMA (环氧基团, 1.41×10^{-3} mol) 聚合物于 25 mL 的圆底烧瓶中,加入 9.6 mL EDA (0.143 mol),超声溶解,于 30 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 5 h (反应过程见图 1),冷却,旋蒸,加蒸馏水溶解,用水透析,旋蒸,于常温真空下干燥至恒重.得黄色黏稠物。

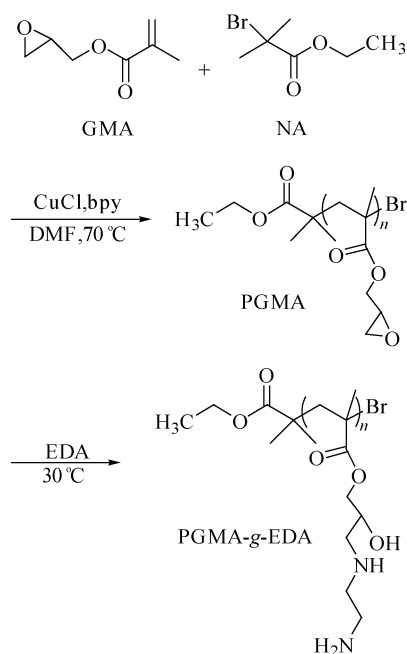


Fig. 1 Synthesis of PGMA and PGMA-g-EDA

1.4 水溶性量子点 PGMA-g-EDA-QDs 的制备

取 20 mg PGMA-g-EDA 聚合物于 50 mL 的圆底烧瓶中,加 2 mL 甲醇将其溶解,再取 2 mg CdSe/ZnS 量子点,用 2 mL 氯仿溶解,将量子点溶液加入到聚合物溶液中,加入 1 到 2 滴 25% 的四甲基氢氧化铵水溶液,在 30 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 4 h,冷却,加适量的水,使体系完成相转移作用,充分震荡后萃取,上层溶液即为水溶性量子点溶液.得到的量子点在水溶液中呈橙色澄清的溶液.旋蒸除去水,冻干得红色粉末。

2 结果与讨论

2.1 PGMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 的表征

图 2 为以氘代氯仿为溶剂测得的 PGMA 聚合

物的氢核磁谱图. 图中 $\delta = 3.80$ 和 4.28 处出现的 2 个峰是由于 PGMA 中 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 基团上亚甲基质子的劈裂造成的; $\delta = 3.22$ 处的峰是由环氧基团上的次甲基中的质子的振动吸收引起的;而 $\delta = 2.83, 2.63$ 两处的峰是由环氧基团上的亚甲基中的质子的振动吸收引起的; f 处的氢原子分裂共振促使在 $\delta = 0.93, 1.08, 1.24$ 处出现 3 个独立的峰,这 3 个峰分别属于等规、无规、间规立构. $\delta = 1.90$ 处的峰则归属于 e 处亚甲基上的氢原子的吸收峰. $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析可知用 ATRP 法可以成功地合成 PGMA 聚合物.

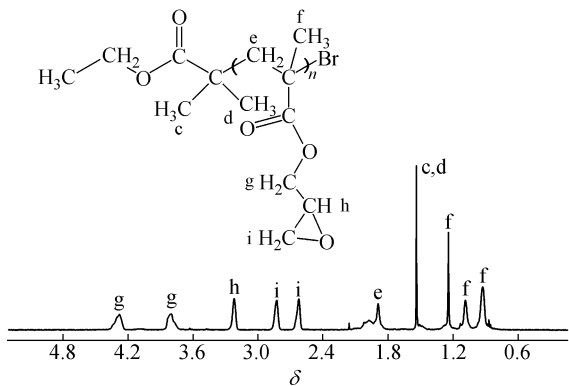


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PGMA

图 3 给出了 PGMA 的 GPC 谱图. 由图可知, GPC 曲线呈较窄的单峰分布,测得聚合物 PGMA 的数均分子量 (M_n) 为 8.03×10^3 , 分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.29. 由此可知,该聚合物分子量小,分子量分布窄,这为合成粒径小的量子点奠定了基础.

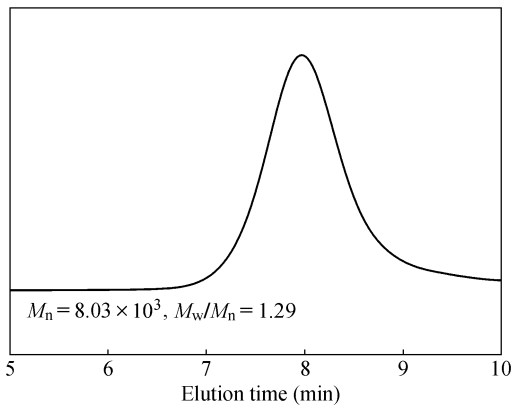


Fig. 3 GPC trace of PGMA

2.2 PGMA-g-EDA 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征

图 4 给出了以氘代重水为溶剂测得的 PGMA-g-EDA 的氢核磁谱图. 用 EDA 对 PGMA 中

的环氧基团开环后在 $\delta = 2.73$ 处出现了属于 m, l, j 的特征峰, g 的特征峰则出现在 $\delta = 3.98$ 处. 在 $\delta = 1.90, \delta = 0.83 \sim 1.19$ 处的峰分别属于 e, f 的特征峰. i, n, k 处的氢属于活泼氢,易与氘代重水交换,故 i, n, k 的特征峰位置在 $\delta = 4.71$ 处出现,与溶剂峰重合. 由核磁谱图可知成功地合成了 PGMA-g-EDA 聚合物.

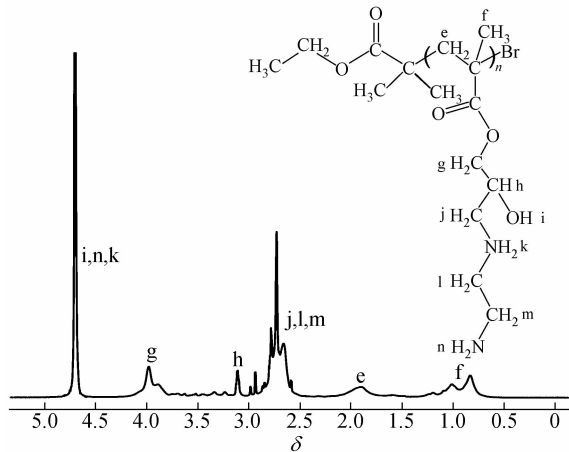


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PGMA-g-EDA

2.3 PGMA 和 PGMA-g-EDA 的红外表征

图 5 分别给出了 PGMA 均聚物和 PGMA-g-EDA 接枝物的红外吸收谱图. 在 PGMA 的红外吸收谱图中可以看到在 $850, 910, 993\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的环氧基团的特征吸收峰; $2999, 2941\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 PGMA 重复单元上甲基的伸缩振动引起的;在 1732 cm^{-1} 处出现的强烈的吸收峰则是由于 PGMA 中存在大量的 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 造成的,由此表明通过 ATRP 法成功的合成了 PGMA 聚合物. 对照 PGMA 的红外谱图分析, PGMA-g-EDA 的红外谱图中未出现属于环氧基团的 $850, 910, 993\text{ cm}^{-1}$ 3 个特征峰,而在 $3327, 1576\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的特征峰,分别属于开环后产生的羟基和氨基的伸缩振动. 这些新的特征吸收峰的出现说明了用 EDA 可以成功的使 PGMA 上的环氧基团开环形成带有羟基和氨基的接枝聚合物.

2.4 PGMA-g-EDA-QDs 的紫外与荧光表征

通过图 6,对比溶解在氯仿中的表面配体为十八胺的 CdSe/ZnS 量子点溶液和用 PGMA-g-EDA 与油溶性量子点进行配体交换后得到的水溶性量子点溶液 PGMA-g-EDA-QDs 的紫外可见光吸收光谱可知,两种量子点在 $587\text{ nm}, 552\text{ nm}$ 处左右都有吸收峰的存在,说明通过配体交换后

得到的量子点结构没有受到破坏。

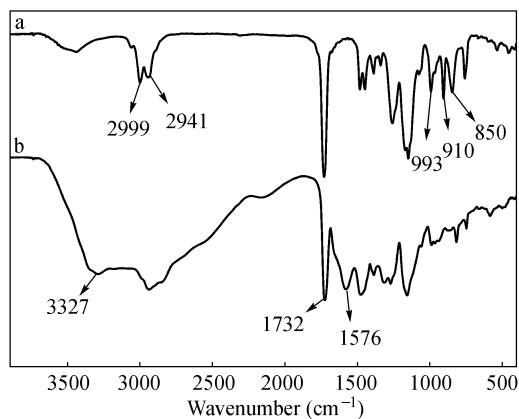


Fig. 5 FTIR spectra of PGMA (a) and PGMA-g-EDA (b)

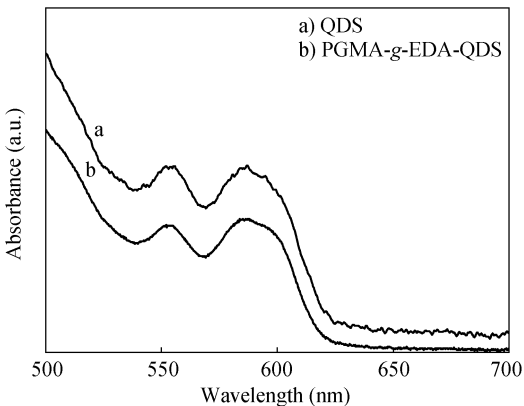


Fig. 6 UV-Vis spectra of the CdSe/ZnS QDs in THF and PGMA-g-EDA-QDs in water

图 7 给出了 PGMA-g-EDA-QDs 量子点水溶液分别在可见光和紫外光照射情况下的照片及修饰前的量子点和 PGMA-g-EDA-QDs 量子点的荧光发射光谱图. 在用可见光照射的时候量子点在水溶液呈澄清透明的橙色溶液,而当用紫外灯照射后溶液发出强烈的颜色均一的橙色荧光,由此可以说明利用 PGMA-g-EDA 聚合物对 CdSe/ZnS 量子点进行配体交换后得到的量子点仍然具备了原来的良好的荧光特性,并且由此方法得到的量子点在水溶液中还拥有分散性好,稳定性好等特征.

通过配体交换得到的量子点荧光发射峰的位置形状与修饰前的量子点基本一致,说明通过配体交换很好的完成量子点水溶性的修饰. 修饰前的量子点在 609 nm 处有一特征发射峰,修饰后得到的量子点在 606 nm 有一特征发射峰. 由此可以知道,相对于修饰前的量子点,通过配体交换后得到的量子点会有部分蓝移,这是由于修饰后的量

子点的外核层发生变化以及相对变薄而引起的,说明通过此方法制备了尺寸更小的水溶性量子点,此量子点可以更容易的穿过生物膜组织,可以更好更广泛的应用于生物医学领域.

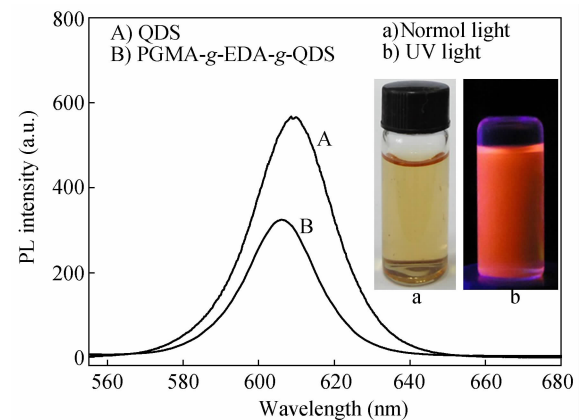


Fig. 7 PL spectra of CdSe/ZnS QDs in THF and PGMA-g-EDA-QDs in water and pictures of PGMA-g-EDA-QDs in water taken under normal and UV light

2.5 动态光散射测试

图 8 是通过配体交换后得到的 PGMA-g-EDA-QDs 量子点水溶液的动态光散射的测试结果. 通过检测可知其水力直径为 16.2 nm,多分散性系数为 0.24. 由于由此得到的量子点在水溶液中是伸展开的,所以通过动态光散射测得的尺寸结果会在一定程度上偏大. 由图中可知通过配体交换可以得到很好的单一分散性的量子点.

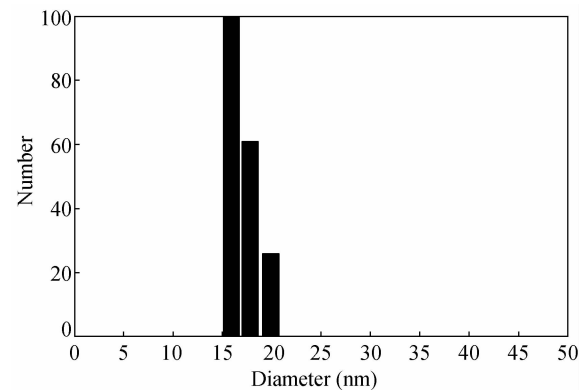


Fig. 8 Hydrodynamic diameter of PGMA-g-EDA-QDs in water

2.6 TEM 表征

图 9 是 PGMA-g-EDA-QDs 量子点的透射电镜图,从图中可以看到量子点粒子的形态为实心的球状颗粒,并且其尺寸分布非常的均匀,无团聚,由此说明 PGMA-g-EDA 聚合物降低了量子点的表面能,有效的解决了量子点团聚的问题. 通过

TEM 图可知通过配体交换后得到的量子点的尺寸约 8 nm 左右,比 DLS 得到的结果小,因为 DLS 的测试状态是量子点水溶液,在水溶液中 PGMA-*g*-EDA-QDs 量子点是充分伸展的,而 TEM 的测试状态是干燥无水的条件,所以 DLS 测得的尺寸结果较大.由此得到的量子点的纳米尺寸保证了此量子点可以自由的进入细胞膜组织,可以很好的被细胞吞噬和代谢,为其在生物医学方面的应用提供了很好的保障.

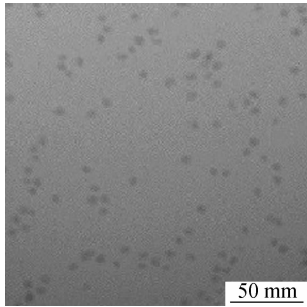


Fig. 9 TEM image of PGMA-*g*-EDA-QDs

2.7 抗光氧化性能的研究

首先将量子点水溶液的光密度值 OD 调节到 0.1,在室温下,把与空气体积比为 4:1 的量子点水溶液置于离紫外灯 (UVP model UVGL-25 multiband,16 W,254 nm)4 cm 的位置进行照射,测试不同照射时间时量子点水溶液的紫外-可见吸收光谱(图 10).图 11 是由不同紫外灯照射时间的量子点水溶液的紫外-可见吸收谱图得出的第一吸收峰的位置及光密度值随照射时间的变化图.

通过紫外-可见吸收光谱的吸收峰的变化可得到量子点的光氧化程度.综合分析图 10 和图 11 可知,在氧气存在的条件下,随着紫外灯照射时间的增加,量子点水溶液的光密度值降低并且峰位置发生蓝移,暗示着量子点尺寸逐渐减小,量子点表面的缺陷增加,即量子点出现了光氧化现象.巯基配体在光照条件下易形成不可逆的二硫化物,从量子点表面脱落,不能很好地防止量子点的光氧化^[19].氨基配体则有效的改善了这一缺陷.用带氨基的梳状聚合物对量子点进行配体交换得到的量子点水溶液在紫外灯照射 7 天之后的紫外-可见吸收谱图刚开始时仍是一段平行于坐标轴的基线,其吸收率仍为零,说明照射 7 天后量子点还未发生团聚或沉淀,仍然稳定的单分散于水溶液中.图 11(b)显示在紫外灯照射之后,量子

点的光密度值未发生很大程度的变化,紫外灯照射 7 天后,光密度只降低了原来的 15% 左右.由此可知,PGMA-*g*-EDA-QDs 具有很好的光化学稳定性,这是由于 PGMA-*g*-EDA 聚合物在量子点表面形成了稳定的致密的保护层,一定程度上防止了溶液和空气中的氧气对量子点的破坏,减缓了量子点的光氧化速度,提高了其光学稳定性.

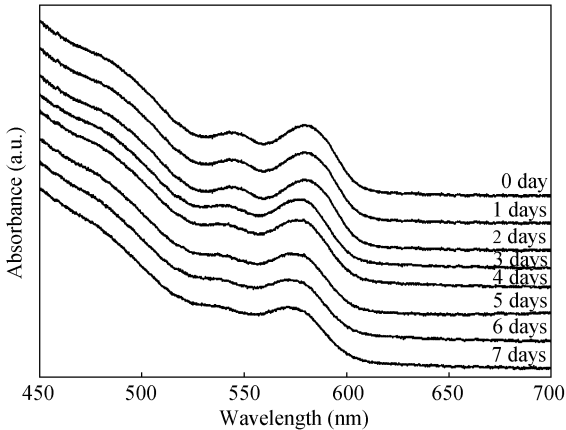


Fig. 10 The UV-Vis absorption spectra of PGMA-*g*-EDA-QDs in water under the photooxidation conditions

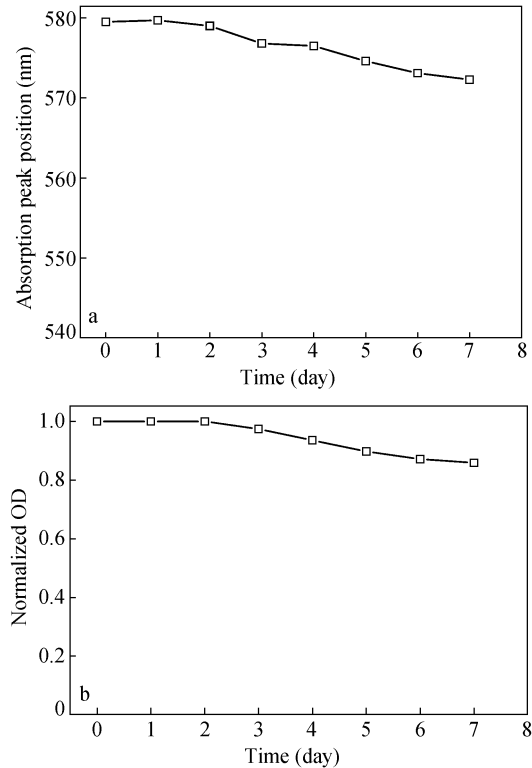


Fig. 11 Temporal evolution of the first absorption peak position (a) and normalized OD (b) of PGMA-*g*-EDA-QDs in water under the photooxidation conditions

2.8 量子点抗氧化性能的研究

除了紫外光和氧气外,化学氧化物也会对量子点的荧光性能造成影响.以双氧水 H_2O_2 为氧化剂对量子点进行抗化学氧化性能的研究,将 0.2 mL 质量分数为 1% 的 H_2O_2 加入到 3 mL 量子点水溶液中,然后密封防止溶剂的挥发,测试不同时间下量子点水溶液的紫外-可见吸收光谱(图 12).

从图 12 中可以看出随着时间的增长,量子点对紫外的第一吸收峰的吸光率变小.分析量子点的光密度值及峰位置与时间的关系图(图 13)可知,随着 H_2O_2 加入的时间的增加,量子点的光密度值变小及第一吸收峰的峰位置出现了蓝移,以上现象都证明了量子点逐渐被 H_2O_2 氧化.加入 H_2O_2 48 h 后,量子点溶液颜色变浅,但仍呈澄清透明的状态,由图 11 中 48 h 时量子点的紫外-可见吸收谱图也可知量子点仍可很好的溶解在水溶液中,未发生团聚或沉淀.量子点溶液颜色逐渐变浅是由于 H_2O_2 透过 PGMA-*g*-EDA 保护层将 CdSe 氧化为 CdSeO_3 ,破坏了 CdSe/ZnS 量子点的结构所引起的. H_2O_2 加入 48 h 后,该量子点还具有一定的荧光性质(图 13(b)),说明 PGMA-*g*-EDA-QDs 具有很好的抗化学氧化性能.

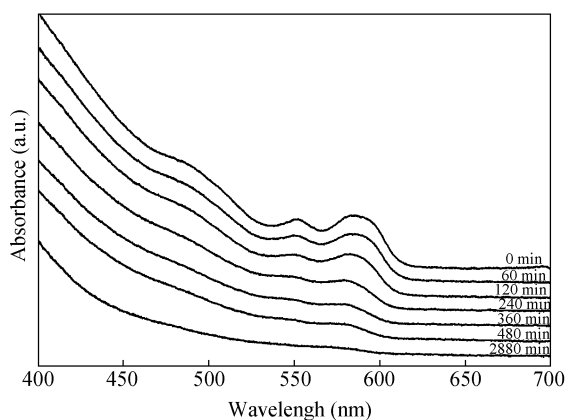


Fig. 12 The UV-Vis absorption spectra of PGMA-*g*-EDA-QDs in water against H_2O_2 -mediated oxidation

2.9 量子点抗酸性能的研究

将 1 mL 浓度为 1 mol/L 盐酸 HCl 溶液加入到 4 mL 量子点水溶液中,密封,测试不同时间下的紫外-可见吸收光谱(图 14).

由图 14 可知,随着 HCl 溶液加入的时间的增长,量子点的紫外-可见吸光率减小,由此说明量子点逐渐被盐酸腐蚀.量子点水溶液的光密度值降低,吸收峰位置蓝移,尺寸的减小都进一步说明

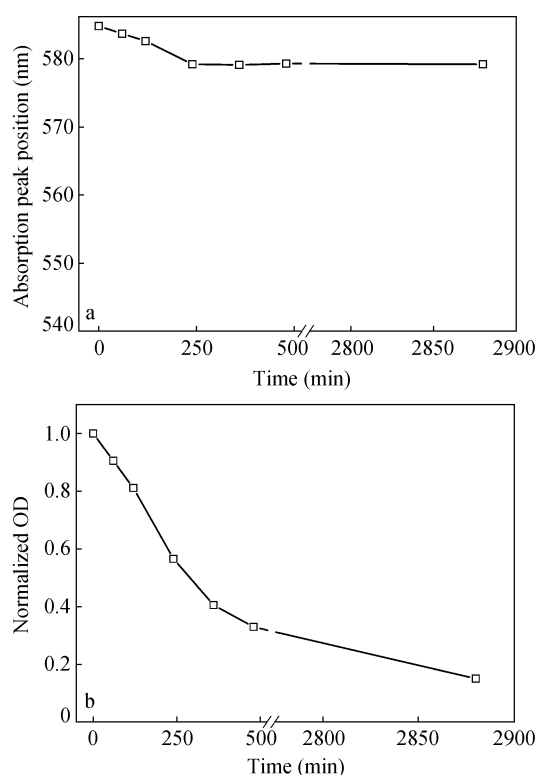


Fig. 13 Temporal evolution of the first absorption peak position (a) and normalized OD (b) of PGMA-*g*-EDA-QDs in water against H_2O_2 -mediated oxidation

了量子点表面被盐酸所腐蚀.当 HCl 溶液加入 48 h 后,量子点的光密度值仍保持很高的光密度值,为原来的 87%,由此说明该量子点具有很好的耐酸腐蚀性,即 PGMA-*g*-EDA 聚合物层对量子点起到了很好的保护作用(图 15(b)).分析图 14 中 48 h 时的量子点的紫外-可见吸收光谱可知,在 HCl 加入 48 h 后,量子点未团聚或沉淀.量子点未沉淀说明 HCl 只破坏了量子点表面,在量子点表面形成缺陷,但未破坏 PGMA-*g*-EDA 聚合物

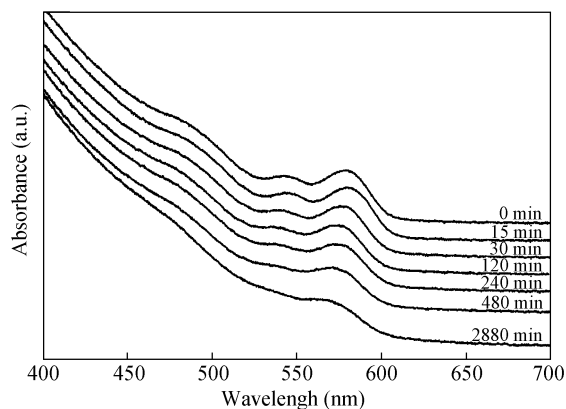


Fig. 14 The UV-Vis absorption spectra of PGMA-*g*-EDA-QDs in water against HCl etching

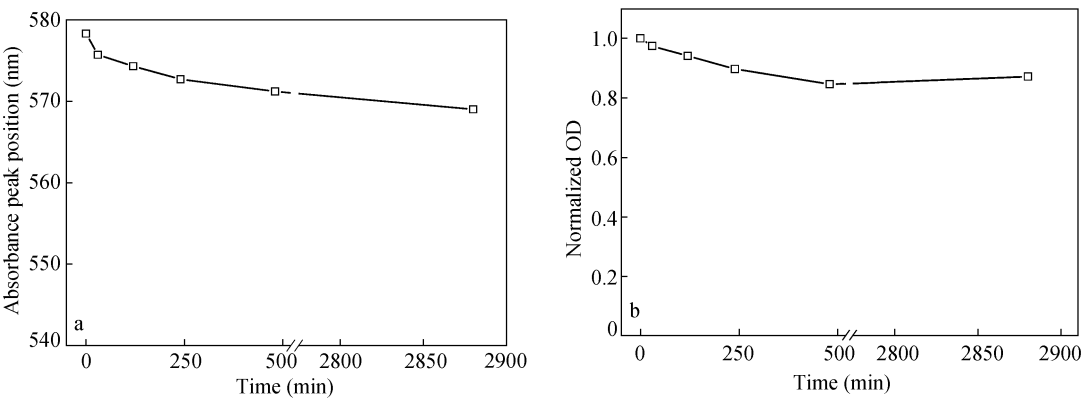


Fig. 15 Temporal evolution of the first absorption peak position (a) and normalized OD (b) of PGMA-*g*-EDA-QDs in water against HCl etching

与量子点之间的化学键. 综合量子点对光氧化, 化学氧化和耐酸性的研究说明通过 PGMA-*g*-EDA 聚合物对十八胺稳定的量子点进行配体交换后可以很大程度的增加量子点稳定性, 可以更好地用于生物等应用领域.

3 结论

本文用梳状聚合物 PGMA-*g*-EDA 对量子点进行配体交换形成水溶性的量子点, 通过此方法

得到的量子点拥有尺寸小、稳定性高、在水溶液中均匀单一分散的特点, 具有很好的抗光氧化、化学氧化和耐酸性的特性. 该量子点很好地保持了原量子点的荧光特性, 并可对其进行进一步的功能化, 可在其表面添加指定的功能性官能团, 通过这些功能性官能团再与肽类, 蛋白质等一些生物大分子连接, 使其在生物医药、荧光探针、生物显像、生物传感器和药物筛选等方面得到很好的利用.

REFERENCES

1 Wu Zhanyu(吴战宇), Sa Zongpeng(撒宗朋), Qiu Fangping(邱芳萍), Zhao Yili(赵义丽), Li Yapeng(李亚鹏), Wang Shuwei(王书唯), Wang Jingyuan(王静媛). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (5): 516 ~ 521

2 Chu M Q, Pan X J, Zhang D, Wu Q, Peng J L, Hai W X. *Biomaterials*, 2012, 33(29): 7071 ~ 7083

3 Zhang H, Fu X, Liu L, Zhu Z J, Yang K. *Anal Biochem*, 2012, 426(1): 30 ~ 39

4 Li Y F, Liu L L, Fang X L, Bao J C, Han M, Dai Z H. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 1 ~ 6

5 Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Sundaresan G, Wu A M, Gambhir S S, Weiss S. *Sci*, 2005, 307: 38 ~ 544

6 Jung H, Chung W, Lee C H, Kim S H. *J Nanosci Nanotechno*, 2012, 12(7): 5407 ~ 5411

7 Chen, H C, Lin C C, Han H V, Chen K J, Tsai Y L, Chang Y A, Shih M H, Kuo H C, Yu P C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 104: 92 ~ 96

8 Nikodem T, Dominik Ji, Han M Y, Vancso G J. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(5): 393 ~ 430

9 Cui Y, Gong X Q, Zhu S J, Li Y H, Su W Y, Yang Q H, Chang J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 462 ~ 469

10 Li Kun(李昆), Sun Ting(孙婷), Sun Yuan(孙媛), Yang Bohan(杨伯涵), Meng Xinlei(孟新蕾), Li Yapeng(李亚鹏), Wang Jingyuan(王静媛). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (2): 180 ~ 186

11 Selvan S T, Tan T T, Ying J Y. *Adv Mater*, 2005, 17(13): 1620 ~ 1625

12 Wang Cunlei(王春雷), Yang Bai(杨柏), Li Dongmei(李冬妹), Li Mianjie(李敏杰), Han Kun(韩坤), Zhang Junhu(张俊虎). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (4): 594 ~ 599

13 Kim M, Kiyohara S, Konishi S, Tsuneda S, Saito K, Sugo T. *J Membrane Sci*, 1996, 117(1-2): 33 ~ 38

14 Jin G T, Hu X C, Liu Y C. *J Polym Mater*, 1996, 6(13): 69 ~ 72

15 Zhang Jidei(张继德), Yang Mujie(杨慕杰), Yang Huan(杨欢), Zhu Yangrong(朱杨荣). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (7): 878 ~ 884

16 Mageswari S, Subramanian K. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(4): 3115 ~ 3124

17 Zhan F X, Chen W, Wang Z J, Lu W T, Cheng R, Deng C, Meng F H, Liu H Y, Zhong Z Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12(10): 3612 ~ 3620

18 Ochiai B, Lwamoto T, Miyazaki K, Endo T. *Macromolecules*, 2005, 38(24): 9939 ~ 9943

19 Kloepper J A, Bradforth S E, Nadeau J L. *J Phys Chem B*, 2005, 109(20): 9996 ~ 10003

SYNTHESIS OF COMB POLYMER PGMA-*g*-EDA AND STUDIES OF THE MODIFIED QUANTUM DOTS

Yu-zhen Wang, Ming Zhu, Hai-long Huang, Yu-xiang Li, Ya-peng Li, Jing-yuan Wang

(Alan G. MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract Poly (glycidylmethacrylate), (PGMA) is prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP), while 2-bromoisobutyrate ethyl (NA) is used as the initiator. Hydrophilic comb polymer PGMA-*g*-EDA is prepared through the ring-opening reaction of PGMA with ethylenediamine (EDA). Nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy and gel permeation chromatography were used to characterize the structure and molecular weight distribution of PGMA and PGMA-*g*-EDA. The comb polymer PGMA-*g*-EDA modified quantum dots (QDs) by ligand exchange to prepare water-soluble quantum dots. The quantum dots has good stability in water, UV-Visible spectroscopy and fluorescence emission spectra were used to study the optical properties of quantum dots, indicating that the QDs aren't destroyed and have the same optical properties of the unmodified QDs. Transmission electron microscopy and dynamic light scattering color test show that the water-soluble quantum dots are monodisperse, uniform, and have small size, no significant surface deterioration or aggregation and solubility in water. The stability of QDs is studied against photo-oxidation, H_2O_2 -oxidation and acid etching, the result implies that the QDs are very stable in water, and no deterioration or aggregation of the quantum dots occurs in water. What's more, the way of synthesis of PGMA and PGMA-*g*-EDA and modification of QDs are extremely convenient.

Keywords Glycidylmethacrylate, Atom transfer radical polymerization, Ring-opening reaction, Quantum dots, Water-soluble