



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109641995 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201780033811.3

(22) 申请日 2017.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109641995 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(30) 优先权数据
62/343,214 2016.05.31 US(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.30(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2017/053211 2017.05.31(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/208175 EN 2017.12.07(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 李蓓 姚远 牛德超

(74) 专利代理机构 北京华科联合专利事务所
(普通合伙) 11130

代理人 王为 孟旭

(51) Int.Cl.
C08F 222/36 (2006.01)
C08F 220/52 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 2016/058553 A1, 2016.04.21

US 2013/0030119 A1, 2013.01.31

Bin Sun, et al., Fluorescent non-conjugated polymer dots for targeted cell imaging.《Nanoscale》.2016,第8卷9837-9841.

Rui-bin Wang, et al., Aggregation-induced Emission of Non-conjugated Poly(amido amine)s Discovering, Luminescent Mechanism Understanding and Bioapplication.《Chinese Journal of Polymer Science》.2015,第33卷680-687.

Kin Man Ho, et al., Mechanistic study of the formation of amphiphilic core-shell particles by grafting methyl methacrylate from polyethylenimine through emulsion polymerization.《Polymer》.2010,第51卷3512-3519.

Pei Li, et al., New Route to Amphiphilic Core-Shell Polymer Nanospheres: Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate from Water-Soluble Polymer Chains Containing Amino Groups.《Langmuir》.2002,第18卷8641-8646.

审查员 于晓慧

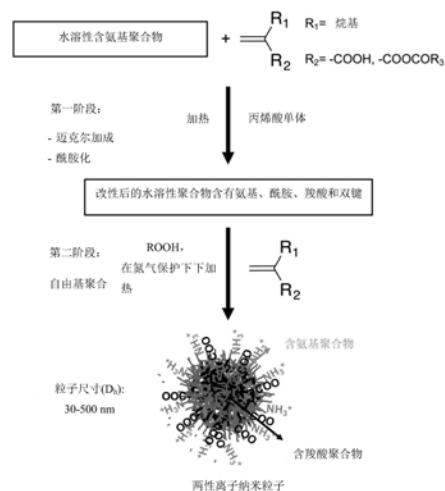
权利要求书2页 说明书13页 附图18页

(54) 发明名称

光致发光纳米粒子及其合成和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种使用廉价的非共轭聚合物在水中制备光致发光聚合物纳米颗粒的方法。所得的光致发光聚合物纳米颗粒具有以下特性：优异的水分散性、低毒性、高吸附性、良好的光稳定性和高量子产率。纳米颗粒的荧光性质不受聚集荧光淬灭效应影响。该合成方法适用于大规模生产并且环保。



1. 一种光致发光纳米粒子,所述光致发光纳米粒子通过以下步骤获得,包括:
 - (a) 将含氨基聚合物与 α, β -不饱和羧酸单体或 α, β -不饱和羧酸酐单体混合,其中所述含氨基聚合物和所述单体进行迈克尔加成反应和酰胺化反应,形成预聚物,其中所述单体具有式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$,其中 R_1 选自氢、具有1-10个碳原子的烷基、或苯基;并且 R_2 选自 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOCOR}_3$,其中 R_3 选自烷基、苯基、苄基、或杂芳基;
 - (b) 向步骤(a)得到的预聚物中加入自由基引发剂,形成聚胺-酸聚合物;和
 - (c) 使所述聚胺-酸聚合物通过羧基和氨基之间的静电力作用自组装形成所述纳米粒子。
2. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述含氨基聚合物是合成或天然聚合物。
3. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述含氨基聚合物是水溶性的。
4. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述含氨基聚合物选自聚乙烯亚胺(PEI)、聚(烯丙胺)、聚(丙烯酰胺)、聚(二甲基硅氧烷-共-3-氨基丙基)甲基硅氧烷、聚(乙烯胺)、聚(N-甲基乙烯胺)、壳聚糖、聚赖氨酸和蛋白质。
5. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述含氨基聚合物选自线性聚乙烯亚胺、酪蛋白、明胶和牛血清白蛋白。
6. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述含氨基聚合物是聚乙烯亚胺。
7. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中所述单体是甲基丙烯酸。
8. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中纳米粒子的水合动力学直径(Dh)为30nm至500nm。
9. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中纳米粒子在水中的多分散指数(PDI)值为0.05-0.2。
10. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中纳米粒子的表面电荷为20mV至55mV。
11. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中纳米颗粒在 $3500\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ 、 $1750\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1560\text{-}1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1480\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1410\text{-}1390\text{cm}^{-1}$ 和 $1200\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 具有IR吸收带。
12. 根据权利要求1所述的纳米粒子,所述纳米粒子的单位干重中碳与氮原子的平均数量比是2:1至45:1。
13. 根据权利要求1所述的纳米粒子,其中0.1-1.0mg/ml的所述纳米粒子在水中以360nm的激发波长下具有400nm至420nm的光致发光峰,或3-7.5mg/ml的所述纳米粒子在水中以420nm的激发波长下具有450nm至480nm的光致发光峰,或8-20mg/ml的所述纳米粒子在水中以420nm的激发波长下具有470nm至550nm的光致发光峰。
14. 根据权利要求1所述的纳米粒子,所述纳米粒子的绝对量子产率高达85%。
15. 根据权利要求1所述的纳米粒子,所述纳米粒子的荧光寿命为0.3-10ns。
16. 根据权利要求1所述的纳米粒子,所述纳米粒子的磷光寿命为1-1000 μs 。
17. 一种制备光致发光纳米粒子的方法,包括以下步骤:
 - (a) 使含氨基聚合物与 α, β -不饱和羧酸单体或 α, β -不饱和羧酸酐单体反应,通过迈克尔加成和酰胺化形成预聚物;
 - (b) 向步骤(a)得到的预聚物中加入自由基引发剂,形成聚胺-酸聚合物;和
 - (c) 使所述聚胺-酸聚合物通过羧基和氨基之间的静电力作用自组装以形成所述纳米粒子。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述单体和所述含氨基聚合物的重量比为1:10至10:1。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述方法在选自水、HCl、H₂SO₄、HNO₃、乙酸、三氟乙酸及其混合物的溶剂中进行。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述自由基引发剂选自氢过氧化物、过硫酸钾和水溶性偶氮引发剂。

21. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述自由基引发剂是2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐。

光致发光纳米粒子及其合成和应用

[0001] 本发明要求于2016年5月31日提交的美国临时专利申请62/343,214的优先权,所述申请的所有公开内容通过引用并入本申请内。

[0002] 本申请引用多个出版物,在此将所述出版物完整地通过引用并入本申请内来更全面地描述本发明所属的现有技术。

技术领域

[0003] 本申请涉及光致发光水溶性聚合物纳米粒子。

技术背景

[0004] 现今对荧光材料的巨大需求源自于其光致发光特性在多个领域中的潜在应用,例如化学传感[1]、环境监测[2]、生物分析[3]、生物成像[4-6]、有机发光二极管(OLED)[7-9]和太阳能电池[10-14]。在过去的十年中,为了克服传统有机染料的缺点(例如水溶性低、水中发光微弱以及水中光稳定性差)以及无机纳米粒子(例如量子点,称为QDs)[15,16]和掺杂稀土金属的上转换粒子[17]的本征毒性,越来越多的科研人员着力于开发不含重金属元素和低毒性的有机基光致发光(PL)纳米粒子。例如含 π -共轭结构的的半导体聚合物纳米粒子(Pdots)[18]、由有螺旋桨形或风车形状的由含苯基的有机分子自组装形成的有机聚集诱导发光(AIE)点[19]和光致发光纳米结构碳材料[20,21]。近期,基于非共轭聚合物的新型有机发光材料开始被广泛报道。例如,基于只含氧原子的聚[(马来酸酐)-交替-(乙酸乙酯)]非共轭高分子在有机溶剂如THF、NMP、DMSO和DMF中展示强烈的光致发光特性[22]。又如在稀溶液中几乎不发光的非共轭聚丙烯腈(PAN),当其聚集或浓缩后形成纳米悬浮液,或者干燥形成固体粉末,又或形成薄膜后展现出较强的光致发光特性[23]。与受聚集导致荧光猝灭的传统荧光分子相反,非共轭聚合物的光致发光性质可归结于聚集增强发光的发光机理,例如团簇触发发光。

[0005] 支化聚乙烯亚胺(PEI)是水溶性聚合物,其由25%伯胺、50%仲胺和25%叔胺组成(图1显示PEI的化学结构)。这种富含氨基的PEI(25kD)在水中具有非常微弱的蓝色荧光(荧光量子产率 $\Phi_f \sim 0.01$)[24]。

[0006] 目前只有两种已被报道的方法,可用来增强PEI的光学性质。

[0007] 第一种是通过交联低分子量的支化PEI形成的PEI基纳米粒子。Yang的研究团队最近报道了一种通过使用四氯化碳(CTC)作为交联剂,交联低分子量的支化PEI($M_w=1800$)从而形成PEI基的光致发光颗粒[25]。制备的已交联PEI粒子的粒径分布较宽,通过动态光散射(DLS)测量,其平均水合动力学直径约为180nm。已交联PEI所具有的增强的荧光特性可归因于氨基生色团的振动和旋转减少,导致交联增强发射(CEE)效应。他们将这种可在水中分散的PEI基光致发光纳米粒子成功运用于靶向细胞成像[26]。然而,因为交联反应难以控制,该方法产生的粒子通常具有较宽的粒径分布。此外,交联的PEI纳米粒子的量子产率小于10%。

[0008] 第二种是通过疏水改性,使改性后的PEI分子自组装成纳米粒。Sun等人先通过疏

水性聚丙交酯 (PLA) 与 PEI (25kD) 反应, 然后使用乳液/溶剂蒸发技术制备了具有多色和高亮度荧光的 PEI-PLA 粒子 [27]。D,L-丙交酯与 PEI 的重量比为 60:1, 使共聚物在疏水和亲水链段之间达到最佳平衡。所得纳米粒子 (直径约 227nm) 的荧光量子产率高达 31%, 这比 PEI 水溶液的荧光量子产率高 30 倍。此外, PEI-PLA 点的发射光谱一般都很宽且对激发波长敏感 (多色荧光)。

[0009] Luo 等人通过 PEI 中的氨基与 D-葡萄糖中的甲酰基之间的席夫碱反应形成基于 PEI 的荧光纳米粒子。所得纳米粒子的平均水合动力学直径为约 342nm, 表面电荷约为正 11.2mV。PEI 纳米粒子表现出与激发光无关的发光特性。发射波长的中心在 465nm, 当使用硫酸奎宁作为参比时, PEI 基纳米粒子的荧光量子产率高达 46% [28-29]。然而, 该方法 PEI 共聚物的疏水改性涉及繁琐的多步合成以及随后通过乳液/溶剂蒸发技术的自组装过程。此外, 由于亚胺或酯键易于水解, 粒子稳定性容易受到酸的影响。最后, 自组装过程难以适用于扩大生产。

发明内容

[0010] 本发明公开了一种使用廉价非共轭聚合物分子在水中制备光致发光聚合物纳米粒子的新方法。该方法包括用含有羧酸基团的亲水性乙烯基分子对含氨基的水溶性聚合物进行化学改性, 然后进行自由基聚合以形成基于聚胺-酸的纳米粒子。

[0011] 本发明公开了一种光致发光聚胺-酸纳米粒子, 其可通过包括以下步骤的方法获得: (a) 将含氨基聚合物与 α, β -不饱和羧酸或羧酸酐单体混合, 其中聚合物和单体经过迈克尔加成反应和酰胺化反应形成预聚物; (b) 向步骤 (a) 得到的溶液中加入自由基引发剂, 形成聚胺-酸聚合物; (c) 通过羧基和胺基之间的静电力作用使聚胺-酸聚合物自组装, 形成聚胺-酸纳米粒子。

[0012] 本发明进一步公开了一种制备聚胺-酸纳米粒子的方法, 包括以下步骤: (a) 使含氨基聚合物与 α, β -不饱和羧酸或羧酸酐单体, 通过迈克尔加成和酰胺化, 反应形成预聚物; (b) 向步骤 (a) 得到的溶液中加入自由基引发剂形成聚胺-酸聚合物; (c) 通过羧基和胺基之间的静电相互作用使聚胺-酸聚合物自组装, 形成聚胺-酸纳米粒子。

[0013] 本发明涉及检测样品中甲醛或甲醛释放剂的存在或不存在的方法。

[0014] 本发明还涉及用于检测样品中一种或多种金属离子的存在或不存在的方法。

附图说明

[0015] 图1显示了水基非共轭光致发光聚合物纳米粒子的合成步骤。

[0016] 图2A显示用 0.5% PTA 染色的 PEI-PMMA 纳米粒子的 TEM 图像。图2B显示了图2A的 TEM 图像中 PEI-PMMA 纳米粒子的尺寸分布。

[0017] 图3A显示阶段1 PEI-MAA 产物的红外 (IR) 光谱。图3B显示 PEI-PMMA 纳米粒子 (阶段2 产物) 的红外 (IR) 光谱。

[0018] 图4显示 PEI-MAA 第1阶段产物的 NMR 谱。

[0019] 图5A显示 PEI-PMMA 纳米粒子在水中的 UV 光谱。

[0020] 图5B显示了在 300 至 540nm 范围内的各种激发波长下在水中测量的 PEI-PMMA 纳米粒子的激发依赖性发光光谱。图5C显示了在 300 至 540nm 的激发波长下在水中测量的 PEI-

PMAA纳米粒子的归一化激发依赖性发光光谱。

[0021] 图6A显示在室内光下不同浓度的PEI-PMAA纳米粒子在水中的样品。图6B显示在365nm照射下不同浓度(mg/mL)的PEI-PMAA纳米粒子在水中的样品。

[0022] 图7A显示在360nm的激发波长下在水中的不同浓度的PEI-PMAA纳米粒子的光致发光光谱。图7B显示在360nm激发波长下不同浓度的PEI-PMAA纳米粒子的归一化光致发光光谱。

[0023] 图8显示了在其最佳激发波长下水中不同浓度的PEI-PMAA纳米粒子的光致发光光谱。

[0024] 图9A显示在不同暴露时间的UV照射下在水中的PEI-PMAA纳米粒子样品。

[0025] 图9B显示以图9A的PEI-PMAA的光致发光强度作为UV照射时间的函数的图表。

[0026] 图10显示了在pH 1,4和11下固态PEI-PMAA纳米粒子的磷光寿命。

[0027] 图11A显示在室温下在手持UV灯下固体的PEI-PMAA纳米粒子样品。图11B显示在室温下刚关闭UV光源后固体的PEI-PMAA纳米粒子的样品。

[0028] 图12A显示在室温下在手持UV灯下悬浮于DMSO和去离子(DI)水中的PEI-PMAA纳米粒子样品。图12B显示在室温下刚关闭UV光源后悬浮在DMSO和DI水中的PEI-PMAA纳米粒子的样品。

[0029] 图13A显示了使用PEI-PMAA纳米粒子进行甲醛(FA)检测的反应方案。图13B显示在95°C下与不同浓度(ppm)的甲醛反应1小时后并用UV灯(365nm)照射的溶液。

[0030] 图14A显示当用360nm和400nm激光激发PEI-PMAA溶液(0.6mg/mL)时的光致发光光谱。图14B显示当用360nm和400nm激光激发与2000ppm甲醛(FA)反应后的PEI-PMAA溶液时的光致发光光谱。

[0031] 图15A-15C显示了通过将固体PEI-PMAA纳米粒子与甲基丙烯酸甲酯的低聚物混合,然后在自由基聚合下进一步聚合制备的同一样品。拍摄图像的条件如下,手持365nm UV灯下拍摄(图15A)、便携式400nm UV灯下拍摄(图15B),和没有UV光下拍摄(图15C)。

[0032] 技术具体描述

[0033] 本发明涉及具有15种光致发光性质的聚胺-酸纳米粒子。公开了一种使用廉价的非共轭聚合物分子在水中制备聚胺-酸纳米粒子点的新方法。该方法涉及利用含有羧酸或羧酸酐基团的亲水乙烯基分子对含氨基水溶性聚合物进行化学改性,然后进行自由基聚合以形成基于聚胺-酸的纳米粒子。

[0034] 在一个实施方案中,通过如下反应对含氨基水溶性聚合物化学改性而制备预聚物:(a)含氨基聚合物的胺与丙烯酸类单体的双键之间的迈克尔加成反应;和(b)含氨基聚合物的胺与丙烯酸类单体的羧基之间的酰胺化反应(图1)。然后,预聚物在自由基引发剂如过氧化物的存在下聚合,得到聚胺-酸纳米粒子。所得的聚胺-酸纳米粒子能够很好地分散在水中且具有较窄的粒径分布。通过控制所用丙烯酸类单体的量,纳米粒子的水合动力学直径可控制在30nm至500nm之内。丙烯酸类单体转化率通常大于95%。纳米粒子在光致激发时可发出高强度的荧光,荧光量子产率可达85%。聚胺-酸纳米粒子增强的光致发光性质可归因于氨基发色团降低的振动和旋转、羰基发色团的簇集以及纳米尺度上聚合物聚集的协同效应与量子限制效应。这些效应通过极性相互作用和 $n-\pi$ 相互作用使得孤对电子和 π 电子之间产生高效电子重叠[23]。

[0035] 在一个实施例中,含氨基聚合物是亲水的。在另一个实施方案中,含氨基聚合物可以是天然的或人工合成的。含氨基聚合物含有伯胺($-\text{NH}_2$),仲胺($-\text{NRH}$)和叔胺中的一种或多种。

[0036] 在结构上,含氨基聚合物可以是线性或环状脂肪胺或芳族胺。胺官能团可位于聚合物主链或侧链中。

[0037] 通常,天然和合成的含氮基聚合物的生物聚合物提供丙烯酸类单体的高转化率并形成具有窄尺寸分布的非常稳定的聚胺-酸纳米粒子。

[0038] 在一个实施例中,含氮基聚合物是选自聚乙烯亚胺(PEI)的合成聚合物。在一些实施例中,天然含氮基聚合物选自N-乙酰多糖(例如壳聚糖)和蛋白质(例如酪蛋白、明胶和牛血清白蛋白)。

[0039] 预聚物可以使用基于丙烯酸的单体制备。

[0040] 在一个实施例中,丙烯酸类单体为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ 。其中 R_1 是氢,具有1-10个碳原子的烷基,优选具有1-3个碳原子的烷基,苯基或任选取代的苯基。 R_2 是 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOCOR}_3$,其中 R_3 是烷基,苯基,任选取代的苯基,苄基,任选取代的苄基,杂芳基或任选取代的杂芳基。

[0041] 在一个实施例中,丙烯酸类单体是线性或环状的 α,β -不饱和羧酸酐。

[0042] 当使用丙烯酸类单体形成纳米粒子时,含氮基聚合物优选溶解在含水体系中,例如水,酸或选择适合聚合物的其它合适体系。单体与含氮基聚合物的重量比通常为1:10至10:1,优选为2:1至6:1。

[0043] 丙烯酸类单体与自由基引发剂的摩尔比优选大于1000:1,优选为5000:1。在一些实施例中,自由基引发剂选自氢过氧化物、过硫酸钾、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐和水溶性偶氮引发剂。

[0044] 在一个实施例中,取决于亲水性聚合物和单体的性质,反应可在环境温度下进行。在一些实施例中,温度可升高至40至95 $^{\circ}\text{C}$,优选60至85 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0045] 对于预聚物的形成,在空气中反应时间为1-48小时。对于聚胺-酸纳米粒子的形成,在适当的气体如氮气中反应时间为0.5-4小时。

[0046] 聚胺-酸纳米粒子的粒度根据水合动力学直径(D_h)而测量。通常,聚胺-酸纳米粒子的尺寸分布窄。聚胺-酸纳米粒子的尺寸分布测量为多分散指数(PDI)值,并且在约0.05至0.2的范围内。

[0047] 在一个实施例中,本发明涉及一种通过对水溶性含氨基聚合物化学改性制备水分散性非共轭光致发光聚合物点的方法。通过含有羧酸或酸酐基团的单体与水溶性含氨基聚合物、生物聚合物或合成聚合物之间的水系接枝共聚,由接枝的含羧酸聚合物与水溶性含氨基聚合物之间的静电力作用驱动而形成纳米粒子。在该过程中,含羧酸的聚合物提供负电荷,其可以中和含氨基聚合物的部分正电荷,导致纳米粒子的亲水部分的形成。

[0048] 制备本发明的聚胺-酸纳米粒子的方法具有几个明显的优点。

[0049] 这是一种简单方便的方法,只需要一锅法合成,其中包括化学改性、接枝共聚和由静电力作用驱动的自组装过程。该方法也适用于大规模生产。

[0050] 通过非共轭聚合物和单体合成的高光致发光纳米粒子不需要任何传统的染料分子。对于传统的光致发光分子,制备成纳米粒子受制于聚集引起的荧光猝灭(ACQ)效应。ACQ效应会在半导体聚合物系统中引起许多问题,其中发色团是共轭苯环。本发明的聚胺-酸纳

米粒子可以避免ACQ效应。

[0051] 本发明所需的原料都是可广泛使用的常规材料。

[0052] 在带负电荷的含亲水性羧酸的聚合物和含氨基聚合物之间形成具有互穿网络的结构;因此,所得聚胺-酸纳米粒子在整个pH范围内具有pH响应性。

[0053] 由水溶性含氨基聚合物和丙烯酸基单体作为原料制备的聚胺-酸纳米粒子在水性体系中高度可溶,可用于制备高固含量的乳液。

[0054] 本发明的方法可用于制备各种具有明确尺寸分布狭窄的新型生物材料和合成聚合物。

[0055] 本发明的方法不需要任何表面活性剂,并采用水基化学,对环境友好。

[0056] 本发明的纳米粒子具有显著的光学性能,绝对量子产率高达85%,与相同发射波长的商业上有机染料(硫酸奎宁,QY 54%)相当。纳米粒子固态下还显示出明亮的磷光。

[0057] 本发明公开了一种光致发光聚胺-酸纳米粒子,其可通过包括以下步骤的方法获得:(a)将含氨基聚合物与 α,β -不饱和羧酸或羧酸酐单体混合,其中聚合物和单体经过迈克尔加成反应和酰胺化反应形成预聚物;(b)向步骤(a)得到的预聚物中加入自由基引发剂,形成聚胺-酸聚合物;(c)使聚胺-酸聚合物通过羧基和胺基之间的静电相互作用自组装,形成聚胺-酸纳米粒子。

[0058] 在一些实施例中,单体具有式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ 。其中 R_1 是氢、具有1-10个碳原子的烷基、优选具有1-3个碳原子的烷基、苯基或任选取代的苯基; R_2 是 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOCOR}_3$,其中 R_3 是烷基、苯基、任选取代的苯基、苄基、任选取代的苄基、杂芳基或任选取代的杂芳基。在一个实施例中,含氨基聚合物是包含氨基的合成或天然聚合物。在另一个实施例中,含氨基聚合物是水溶性的。在一个实施例中,含氨基聚合物选自聚乙烯亚胺(PEI)、线性聚乙烯亚胺、聚(烯丙胺)、聚(丙烯酰胺)、聚[二甲基硅氧烷-共-(3-氨基丙基)甲基硅氧烷]、聚(聚(亚胺)乙烯胺)、聚(N-甲基乙烯胺)、壳聚糖、聚赖氨酸、酪蛋白、明胶、牛血清白蛋白和蛋白质。在一个实施例中,含氨基聚合物的平均分子量为1800至75000。在一个实施例中,含氨基聚合物的平均分子量为10000至60000。在一个实施例中,含氨基聚合物的平均分子量为20000至50000。在一个实施例中,含氨基聚合物的平均分子量为25000至45000。在一个实施例中,含氨基聚合物的平均分子量为45000至75000。

[0059] 在一个实施例中,含氨基聚合物是聚乙烯亚胺(PEI),丙烯酸单体是甲基丙烯酸。

[0060] 在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的粒度为15nm至35nm。纳米粒子的水合动力学直径(Dh)值为30nm至500nm、50nm至200nm、50nm至100nm、100nm至200nm、200nm至300nm或300nm至500nm。纳米粒子的PDI值为0.05至0.2,或0.05至0.15。纳米粒子的表面电荷为20mV至55mV,或35mV至55mV。在一个实施例中,纳米粒子具有在 $3500\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 、 $1750\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1560\text{--}1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1480\text{--}1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1410\text{--}1390\text{cm}^{-1}$ 和 $1200\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 的IR吸收带。在另一个实施例中,纳米粒子具有在 $3500\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 、 $1700\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 、 1550cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 1395cm^{-1} 和 1159cm^{-1} 的IR吸收带。在另一个实施例中,纳米粒子的平均碳与氮原子的个数比为2:1至45:1。在一个实施例中,纳米粒子的元素组成(干重)是:51-54%碳、8-10%氢和10-11%氮,其中碳与氮的平均比例(干重)为4.5:1至5.5:1。

[0061] 在某些实施例中,在水中0.1-1.0mg/ml的所述聚胺-酸纳米粒子在360nm的激发波长下具有400nm至420nm的光致发光峰,或者在水中3-7.5mg/ml的所述聚胺-酸的纳米粒子

在420nm的激发波长下具有450nm至480nm的光致发光峰,或者在水中4.9-5.1mg/ml的所述聚胺-酸纳米粒子在420nm激发波长下具有450nm至470的光致发光峰,或在水中9.8-10.2mg/ml的聚胺-酸纳米粒子在470nm激发波长下具有470nm至490nm的光致发光峰,或在水中8-20mg/ml的所述聚胺-酸纳米粒子在420nm的激发波长下具有470nm至550nm的光致发光峰。

[0062] 在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的绝对量子产率高达35%。在另一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的绝对量子产率高达85%。

[0063] 在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的荧光寿命为0.3-10ns。在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的荧光寿命为1-5ns。在另一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的荧光寿命为1.0-1.6ns。

[0064] 在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的磷光寿命为1-1000 μ s。在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的磷光寿命为1-500 μ s。在一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的磷光寿命为1-200 μ s。在另一个实施例中,聚胺-酸纳米粒子的磷光寿命为19-23 μ s。

[0065] 本发明还公开了一种制备聚胺-酸纳米粒子的方法,包括以下步骤:(a)含氨基聚合物与 α,β -不饱和羧酸或羧酸酐单体,通过迈克尔加成和酰胺化,反应形成预聚物;(b)向由步骤(a)得到的预聚物中加入自由基引发剂,形成聚胺-酸聚合物;(c)通过羧基和胺基之间的静电相互作用使聚胺-酸聚合物自组装,形成聚胺-酸纳米粒子。

[0066] 在一个实施例中,丙烯酸单体与含氨基聚合物的重量比为1:10至10:1。在一个实施例中,丙烯酸单体与含氨基聚合物的重量比为1:1至10:1。在另一个实施例中,丙烯酸单体与含氨基聚合物的重量比为2:1至6:1。

[0067] 在一个实施例中,进行反应的溶剂选自水、盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、三氟乙酸(TFA)或其混合物的。

[0068] 在一些实施例中,自由基引发剂选自氢过氧化物、过硫酸钾、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐和其他水溶性偶氮引发剂。

[0069] 在一个实施例中,单体与自由基引发剂的摩尔比为600:1至6000:1。在一个实施例中,单体与自由基引发剂的摩尔比为1000:1至4000:1。在一个实施例中,单体与自由基引发剂的摩尔比为2000:1至4000:1。在一个实施例中,体系中含有0.5至15wt/wt%的含氮基聚合物。在另一个实施例中,体系中存在1至30wt/wt%的单体。在一个实施例中,形成预聚物的反应时间在空气气氛下为1小时至48小时。在另一个实施例中,形成预聚物的反应时间在空气气氛下为12小时至48小时。在一个实施例中,形成聚胺-酸纳米粒子的反应时间在适当的气氛如氮气下为0.5小时至4小时。在另一个实施例中,形成聚胺-酸纳米粒子的反应时间在适当的气氛如氮气下为1小时至4小时。

[0070] 本发明涉及检测样品中甲醛或甲醛释放剂的存在与否的方法,所述方法包括:(a)制备权利要求1的聚胺-酸纳米粒子在一种或多种溶剂中的悬浮液;(b)检测由步骤(a)所得悬浮液的荧光;(c)使样品与步骤(a)所得悬浮液接触形成混合物;(d)检测步骤(c)所得混合物中的荧光;(e)比较步骤(b)和步骤(d)中检测到的荧光,其中悬浮液和混合物之间检测到的荧光差异表明样品中存在甲醛或甲醛释放剂。在一些实施例中,样品选自空气、织物、油漆、油墨、木材、塑料、树脂、金属、纸、水、玻璃、涂料、包装用漆、玩具、家具、尿液、护发产品、护肤产品、织物护理产品、口腔护理产品、精细香料产品、保健产品、家庭护理产品、化妆

品产品、指甲油、指甲胶、睫毛胶、发胶、饮料产品及其各种组合。在某些实施例中,甲醛释放剂选自季铵盐-15、咪唑烷基脲 (Germall 115)、重氮烷基脲 (Germall II)、D乙内酰脲 (Glydant)、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-丙二醇 (Bronopol)、5-溴-5-硝基-1,3-二恶烷 (Bronidox)、三(羟甲基)硝基甲烷 (Tris Nitro)、羟甲基甘氨酸盐 (Suttocide A)、聚季铵盐、聚甲醛脲、羟甲基甘氨酸钠和乙二醛。在一个实施例中,溶剂选自水、DMSO、DMF、乙酸、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、己烷、乙醚、四氢呋喃 (THF) 及其各种组合。本发明还涉及检测样品中存在或不存在一种或多种金属离子的方法,所述方法包括:(a) 制备权利要求1的聚胺-酸纳米粒子在一种或多种溶剂中的悬浮液;(b) 检测步骤(a)得到的悬浮液中的荧光;(c) 使样品与步骤(a)得到的悬浮液接触形成混合物;(d) 检测步骤(c)得到的混合物中的荧光;(e) 比较步骤(b)和步骤(d)中检测到的荧光,其中悬浮液和混合物之间检测到的荧光差异表明样品中存在金属离子。在一个实施例中,所述金属选自铜、铅、镉、汞、铁、镍、铬、锌。在另一个实施例中,所述样品选自织物、油漆、油墨、木材、塑料、树脂、金属、纸、水、废水、玻璃、涂料、包装用漆、玩具、家具、护发产品、护肤产品、织物护理产品、口腔护理产品、精细香料产品、保健产品、家庭护理产品、化妆品产品、指甲油、指甲胶、睫毛胶、发胶、食品、饮料产品、植物、茶叶及其各种组合。在一些实施例中,溶剂选自水、DMSO、DMF、乙酸、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、己烷、乙醚、THF及其各种组合。

[0071] 通过引用以下的实验细节,可以更好地理解本发明。然而,本领域技术人员应理解所提供的实施例仅作为说明作用,而非限制本发明的范围。本发明的范围将由随后的申请专利范围所界定。

[0072] 在本申请中的引用了不同的参考文献或出版物。这些参考或出版物的全文和公开都结合到本申请中,从而更全面地描述本发明的情况。过渡语“包含”与“包括”、“含有”或“以……为特征”是同义的,是包括性或开放式的,当中并不排除有另外未列举的元素或方法步骤。

[0073] 实例1

[0074] 1) PEI-PMAA纳米粒子的合成

[0075] 具有氨基官能团的水溶性聚合物,例如聚乙烯亚胺(PEI),通过两步反应在水溶液中与甲基丙烯酸(MAA)聚合。通过迈克尔加成和酰胺化反应,MAA单体同时改性水中的PEI聚合物,形成预聚物。改性PEI预聚物含有酰胺,羧酸和C=C双键并形成一定程度的交联。在第二阶段,加入烷基氢过氧化物引发剂以在氮气下引发MAA的接枝共聚以形成聚胺-酸纳米粒子。在接枝PMAA链生长后,PMAA中的羧基与PEI中的胺之间的静电相互作用将PMAA链和PEI链相互吸引形成复合物,从而增加聚合物的疏水性并诱导自组装过程以形成PEI-PMAA纳米粒子。

[0076] 2) PEI-PMAA纳米粒子的表征

[0077] 所得纳米粒子具有约100nm范围左右的水合动力学直径,具有窄的尺寸分布。PEI-PMAA纳米粒子的水合动力学直径(Dh)为 114 ± 1.3 nm,PDI值为0.138,PEI-PMAA纳米粒子在溶液中的表面电荷为45mV。通过TEM评估干燥状态下PEI-PMAA纳米粒子的形貌。图2A显示PEI-PMAA纳米粒子高度均匀,平均粒径为28nm。图2B显示PEI-PMAA纳米粒子具有15-35nm的窄粒度分布。

[0078] 通过红外光谱(IR),氢核磁共振(^1H -NMR)和元素分析进一步表征PEI-PMAA的化学

组成。由于存在两个反应阶段,因此表征了阶段1(MAA改性的PEI预聚物)和阶段2(PEI-PMAA纳米粒子)产物。图3A和图3B分别显示了阶段1和阶段2产物的IR光谱。预聚物,MAA修饰的PEI和所得PEI-PMAA纳米粒子的表征峰的存在均在图3A和3B中清楚地标出。

[0079] $^1\text{H-NMR}$ 实验在重水(D_2O)中进行,以研究第1阶段产物(MAA改性的PEI预聚物)。图4显示了第1阶段产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。5.58和5.28ppm处的峰表明存在乙烯基氢。该结果表明MAA的一部分通过酰胺化反应与PEI链连接。在1.10和0.97ppm处的峰是亚甲基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)的特征峰,表明一些MAA已经通过迈克尔加成反应与PEI链共轭结合。

[0080] 元素分析(EA)测定了预聚物和最终纳米粒子的化学组成。表1中结果表明聚合后C/N比增加,表明接枝聚合物的形成。预聚物包含15%共轭MAA和85%PEI。PEI修饰的程度为18%。通过元素分析结果测定并与PEI对PMAA的摩尔比进行比较得知,最终的PEI-PMAA纳米粒子包含67%PMAA和33%PEI。

[0081] 表1. 第1阶段和第2阶段产物的元素分析结果

[0082]	样品名	N %	C %	H %	C/N 比	平均 C/N 比
	PEI-MAA 预聚物 (第 1 阶段)	18.13	41.75	9.512	2.3025	2.2997
		18.89	43.38	9.687	2.2968	
	PEI-PMAA 纳米粒子 (第 2 阶段)	10.36	52.63	8.542	5.0796	5.1019
		10.15	52.02	9.468	5.1241	

[0083] 3) PEI-PMAA纳米粒子的光致发光性质

[0084] 本发明测量了PEI-PMAA纳米粒子的UV-Vis和光致发光光谱。图5A、5B和5C显示了PEI-PMAA纳米粒子的UV和光致发光光谱。

[0085] PEI-PMAA纳米粒子具有几个显著特征:(i)水溶液中的激发依赖性发光;(ii)水溶液中浓度依赖性发光;(iii)优异的光学性能;(iv)固态室温磷光。

[0086] (i) 激发依赖性发光

[0087] 图5B和图5C显示了PEI-PMAA纳米粒子的光致发光光谱和归一化光致发光光谱。当激发波长在300和360nm之间时,发射波长以410nm为中心,并且发射强度随着激发波长的增加而增加。当PEI-PMAA纳米粒子在360至540nm的波长范围内被激发时,发射波长随着发射强度的降低而发生红移。

[0088] (ii) 浓度依赖性发光

[0089] PEI-PMAA纳米粒子还表现出在水中的浓度依赖性发光。图6A和6B显示含有不同浓度的PEI-PMAA纳米粒子的水溶液,其在UV照射(365nm)下具有不同的颜色:0.1mg/mL(浅蓝色)、0.5mg/mL(蓝色)、1mg/mL(蓝色)、5mg/mL(绿-蓝)和10mg/mL(黄色)。增加溶液浓度导致颜色从浅蓝色变为黄色,表明发光颜色随着纳米粒子浓度的增加而发生红移。

[0090] 图7A和图7B显示了在360nm激发下PEI-PMAA纳米粒子的光致发光光谱和归一化光致发光光谱。归一化的光致发射光谱清楚地表明,将纳米粒子浓度从1,5增加到10mg/mL导致发射中心分别从410,460红移到480nm。

[0091] 图8显示了PEI-PMAA纳米粒子在其最佳发射波长下具有不同浓度的最佳发射波长。PEI-PMAA纳米粒子的半峰宽超过100nm。例如,在浓度为10mg/mL时,属于橙色光发射窗

口的550nm光,其发光强度高达 2×10^6 (如图8中的虚线所示)。结果表明增加纳米粒子溶液的浓度不会导致荧光猝灭。相反,发射波长是红移的。这种猝灭现象的缺乏与传统的共轭有机染料分子中的聚集诱导荧光猝灭 (ACQ) 现象或AIE分子的聚集诱导发射 (AIE) 现象非常不同。

[0092] (iii) 优异的光学性能

[0093] PEI-PMAA纳米粒子的绝对量子产率在水溶液中可达到85%。PEI-PMAA纳米粒子的荧光寿命在溶液中约为1.3ns。

[0094] 表2. PEI-PMAA纳米粒子的光学性能

[0095]	光学性能	
	发射波长范围(激发依赖性发光范围)	400~600 nm
	绝对量子产率	可达 85 %
	荧光寿命	1.3 ns
	磷光寿命	21.2 μ s

[0096] 通过在365nm紫外灯 (6瓦) 下连续照射粒子分散体长达4小时来评估PEI-PMAA纳米粒子的光稳定性 (图9A)。图9B显示即使在4小时紫外照射后样品仍具有78%的光致发光强度。结果优于其他荧光材料,如CDs, CdTe QDs, 染料掺杂的SiO₂纳米粒子, 染料掺杂的聚合物纳米粒子和异硫氰酸荧光素 (FITC) [30]。因此, PEI-PMAA纳米粒子表现出优异的光稳定性。

[0097] (iv) 室温固态下的磷光

[0098] 传统染料分子在固体时通常具有聚集导致荧光淬灭的特性。这是由于有机分子的三重态不高效, 仅有部分有机分子能够在固态下发射磷光。例如, 能够通过共轭苯环的 π - π 堆积相互作用形成H-聚集体的分子可以在室温下稳定三重态激子, 从而达到室温磷光效应。然而, 本发明的非共轭PEI-PMAA纳米粒子在室温下也具有固态超亮磷光和较长磷光寿命。图10显示了在不同pH值下PEI-PMAA纳米粒子在固态下的磷光寿命。发现固体PEI-PMAA纳米粒子的最长寿命为21.2 μ s。此外, 可以通过肉眼直接观察到PEI-PMAA纳米粒子的磷光 (图11)。在UV照射下, 固体PEI-PMAA纳米粒子发出亮白色荧光 (图11A)。在关闭UV光源后, PEI-PMAA纳米粒子发出亮黄色磷光 (图11B)。此外, 当将冷冻干燥的PEI-PMAA纳米粒子分散在有机溶剂[例如, 二甲基亚砷 (DMSO)] 中并用UV光照射时, 纳米粒子分散体在UV光源关闭后仍会发出亮黄色磷光 (图12)。然而, 当粒子分散在去离子水中时, 在关闭激发后没有磷光 (图12b)。这些结果表明PEI-PMAA纳米粒子的溶剂依赖性磷光行为。

[0099] 4) PEI-PMAA纳米粒子的应用

[0100] 本发明的聚胺-酸非共轭光致发光聚合物纳米粒子预期在许多领域中找到有价值的应用。

[0101] (i) 化学传感

[0102] 由于聚胺-酸纳米粒子具有许多氨基,其是发光的发色团,因此,利用PEI-PMAA纳米粒子中的胺与溶液中甲醛中的醛基之间的席夫碱反应(图13A),PEI-PMAA纳米粒子可用于检测水溶液中的甲醛(FA)。图13B显示在95℃下与不同浓度的FA[(0ppm作为对照)、200、1000、2000和10000ppm]反应1小时后PEI-PMAA纳米粒子溶液(0.6mg/mL)的颜色变化。发现当增加FA浓度时,所得溶液的发光颜色发生红移。将PEI-PMAA储备溶液(0.6mg/mL)(图14A)和与FA反应后的PEI-PMAA纳米粒子(与2000ppm FA反应)(图14B)的光致发光光谱进行比较。根据光致发光光谱,当使用360nm激发时,已发生反应的PEI-PMAA纳米粒子的发光红移至480nm。此外,当使用400nm激发时,反应的PEI-PMAA纳米粒子的发光也红移至540nm。这些结果表明,这种聚胺-酸纳米粒子可通过席夫碱反应用于检测各种醛类。

[0103] 此外,聚胺-酸纳米粒子可用于重金属检测。由于重金属离子总是具有未占轨道,因此它们可以容易地与含氨基聚合物中的胺上的孤对电子配位,从而淬灭任何荧光。此外,纳米粒子在粒子表面具有羧基,通过静电相互作用和配位,可以很容易地与水中带正电荷的金属离子络合。因此,纳米粒子可以同时起到重金属离子检测剂和去除剂的作用。

[0104] (ii) 荧光和磷光涂层材料

[0105] 聚胺-酸纳米粒子已成功用作各种基材表面的荧光涂料。例如,PEI-PMAA纳米粒子已经涂覆在木材样品上,使木材产品具有光致发光性质。初步结果表明,PEI-PMAA纳米粒子由于其亲水性而与木材表面具有良好的相容性。因此,这些类型的光致发光纳米粒子可用作皮革涂饰、涂料、纸张、纺织工业、时装设计工业甚至建筑材料的荧光和磷光涂料。

[0106] (iii) 用于聚合物和复合材料的光致发光纳米填料

[0107] 聚胺-酸纳米粒子在固态下显示出超亮荧光和磷光。粉末形式的纳米粒子可用作聚合物中的光致发光(PL)纳米填料。例如,图15显示了含有在不同UV波长下照射的聚胺-酸纳米粒子的PMMA样品的照片。样品分别在365和400nm UV照射下发出明亮的蓝色和绿色(图15A和15B)。当关闭UV光时,样品可以发出亮黄色磷光(图15C)。这些结果表明聚胺-酸纳米粒子可用作聚合物和复合材料中的光致发光纳米填料。

[0108] 聚胺-酸纳米粒子也可用作光散射填料,以同时增强用于LED照明和显示器的透明聚合物的雾度和透射率。

[0109] (iv) 有机光伏

[0110] 聚胺-酸纳米粒子具有长的磷光寿命和固态下的超亮磷光,这是制造作为有机光伏(OPV)电子传输层非常理想的性质。由于荧光发射由单重态引导,其仅处理1/4能量,而其余3/4通过三重态磷光发射处理,因此聚胺-酸纳米粒子在室温下具有荧光和磷光发射,是电子传输层的理想材料。此外,磷光材料中较长的激子寿命可以促进激子行进更长的距离,从而延长激子扩散长度并提高OPV的功率转换效率。此外,高度共轭的小分子或半导体聚合物总是用作传统OPV中的电子传输层材料。然而,由于共轭分子的成膜性差,降低了OPV的性能并限制了OPV的大规模生产。由于聚胺-酸纳米粒子是一种优异的涂层材料,它可以克服传统OPV制造工艺中的成膜问题,适用于大规模生产[31,32]。

[0111] (v) 荧光和磷光油墨

[0112] 由于聚胺-酸纳米粒子具有优异的水分散性,因此它们可以在防伪应用中用作水基荧光或磷光油墨。

[0113] (vi) 其他应用

[0114] 聚胺-酸纳米粒子可在以下领域中找到潜在应用：(a) 生物成像探测(体外和体内)；(b) 作为纳米载体用于成像引导的基因/药物传递；(c) 有机发光二极管(OLED)；(d) 光图案；(e) 功能性生物电子学。

[0115] 参考文献

[0116] 1.Shyamal,M.,et al.,Pyrene Scaffold as Real-Time Fluorescent Turn-on Chemosensor for Selective Detection of Trace-Level Al(III)and Its Aggregation-Induced Emission Enhancement.The Journal of Physical Chemistry A, 2016.120(2):p.210-220.

[0117] 2.Shi,B.,et al.,Nitrogen-rich functional groups carbon nanoparticles based fluorescent pH sensor with broad-range responding for environmental and live cells applications.Biosensors and Bioelectronics,2016.82:p.233-239.

[0118] 3.Takashima,I.,et al.,Development of an AND Logic-Gate-Type Fluorescent Probe for Ratiometric Imaging of Autolysosome in Cell Autophagy.Chemistry-A European Journal,2015.21(5):p.2038-2044.

[0119] 4.Chang,S.,et al.,A pH-responsive hybrid fluorescent nanoprobe for real time cell labeling and endocytosis tracking.Biomaterials,2013.34(38): p.10182-10190.

[0120] 5.Chang,S.,et al.,A Hydrophobic Dye-Encapsulated Nano-Hybrid as an Efficient Fluorescent Probe for Living Cell Imaging.Advanced Healthcare Materials,2012.1(4):p.475-479.

[0121] 6.Peng,H.-S.and D.T.Chiu,Soft fluorescent nanomaterials for biological and biomedical imaging.Chemical Society Reviews,2015.44(14): p.4699-4722.

[0122] 7.Baldo,M.A.,et al.,Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices.Nature,1998.395(6698):p.151-154.

[0123] 8.Dias,F.B.,et al.,Triplet Harvesting with 100%Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters.Advanced Materials,2013.25(27):p.3707-3714.

[0124] 9.Zhou,G.,et al.,Triphenylamine-Dendronized Pure Red Iridium Phosphors with Superior OLED Efficiency/Color Purity Trade-Offs.Angewandte Chemie International Edition,2007.46(7):p.1149-1151.

[0125] 10.O'Regan,B.and M.Gratzel,A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.Nature,1991.353(6346):p.737-740.

[0126] 11.Wang,P.,et al.,A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte.Nat Mater,2003.2(6):p.402-407.

[0127] 12.Law,M.,et al.,Nanowire dye-sensitized solar cells.Nat Mater,2005.4(6):p.455-459.

- [0128] 13.You,J.,et al.,A polymer tandem solar cell with 10.6%power conversion efficiency.Nat Commun,2013.4:p.1446.
- [0129] 14.Yang,Y.,et al.,High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells.Nat Photon,2015.9(3):p.190-198.
- [0130] 15.Michalet,X.,et al.,Quantum Dots for Live Cells,in Vivo Imaging,and Diagnostics.Science,2005.307(5709):p.538-544.
- [0131] 16.Deng,R.,et al.,Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion.Nat Nano,2015.10(3):p.237-242.
- [0132] 17.Zhou,B.,et al.,Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications.Nat Nano,2015.10(11):p.924-936.
- [0133] 18.Wu,C.and D.T.Chiu,Highly Fluorescent Semiconducting Polymer Dots for Biology and Medicine.Angewandte Chemie International Edition,2013.52(11):p.3086-3109.
- [0134] 19.Chen,S.,et al.,Fabrication of fluorescent nanoparticles based on AIE luminogens (AIEdots)and their applications in bioimaging.Materials Horizons,2016.3(4):p.283-293.
- [0135] 20.Zhu,S.,et al.,The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots,carbon nanodots,and polymer dots):current state and future perspective.Nano Research,2015.8(2):p.355-381.
- [0136] 21.Kozák,O.,et al.,Photoluminescent Carbon Nanostructures.Chemistry of Materials,2016.28(12):p.4085-4128.
- [0137] 22.Zhao,E.,et al.,Poly[(maleic anhydride)-alt-(vinyl acetate)]:A Pure Oxygenic Nonconjugated Macromolecule with Strong Light Emission and Solvatochromic Effect.Macromolecules,2015.48(1):p.64-71.
- [0138] 23.Zhou,Q.,et al.,Clustering-Triggered Emission of Nonconjugated Polyacrylonitrile.Small,2016:p.n/a-n/a.
- [0139] 24.Pastor-Pérez,L.,et al.,Unprecedented Blue Intrinsic Photoluminescence from Hyperbranched and Linear Polyethylenimines:Polymer Architectures and pH-Effects.Macromolecular Rapid Communications,2007.28(13):p.1404-1409.
- [0140] 25.Zhu,S.,et al.,The crosslink enhanced emission(CEE)in non-conjugated polymer dots:from the photoluminescence mechanism to the cellular uptake mechanism and internalization.Chemical Communications,2014.50(89):p.13845-13848.
- [0141] 26.Sun,B.,et al.,Fluorescent non-conjugated polymer dots for targeted cell imaging.Nanoscale,2016.8(18):p.9837-9841.
- [0142] 27.Sun,Y.,et al.,Ultrabright and Multicolorful Fluorescence of Amphiphilic Polyethyleneimine Polymer Dots for Efficiently Combined Imaging and Therapy.Scientific Reports,2013.3:p.3036.

- [0143] 28.Liu,S.G.,et al.,Water-Soluble Nonconjugated Polymer Nanoparticles with Strong Fluorescence Emission for Selective and Sensitive Detection of Nitro-Explosive Picric Acid in Aqueous Medium.ACS Applied Materials& Interfaces,2016.8(33):p.21700-21709.
- [0144] 29.Liu,S.G.,et al.,Polyethylenimine-Derived Fluorescent Nonconjugated Polymer Dots with Reversible Dual-Signal pH Response and Logic Gate Operation.The Journal of Physical Chemistry C,2017.121(12):p.6874-6883.
- [0145] 30.Hola,K.,et al.,Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging,cancer therapy and optoelectronics.Nano Today,2014.9(5):p.590-603.
- [0146] 31.Cheng,Y.-J.,S.-H.Yang,and C.-S.Hsu,Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications.Chemical Reviews,2009.109(11):p.5868-5923.
- [0147] 32.Huang,X.,et al.,Enhancing solar cell efficiency:the search for luminescent materials as spectral converters.Chemical Society Reviews,2013.42(1):p.173-201.

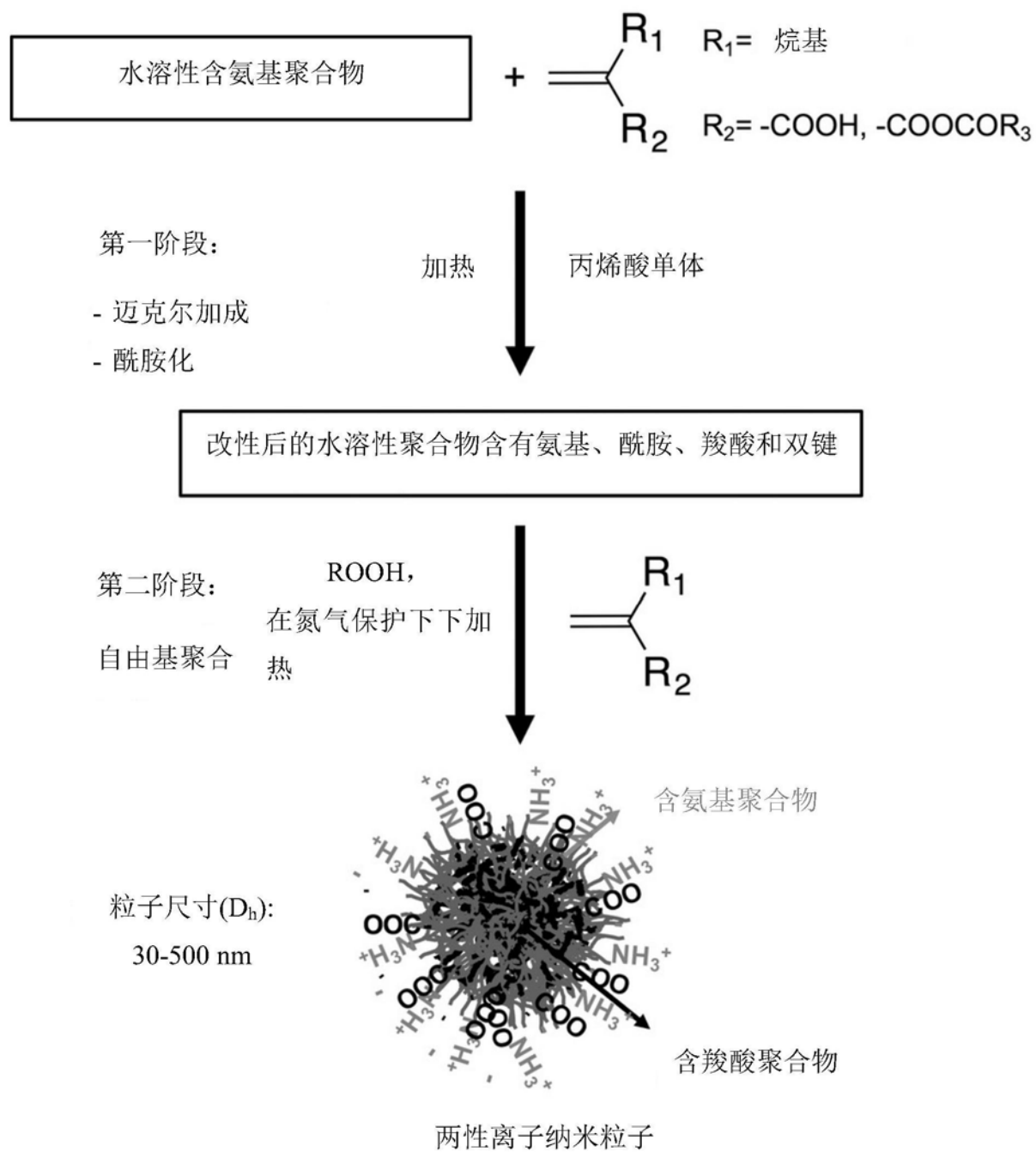


图1

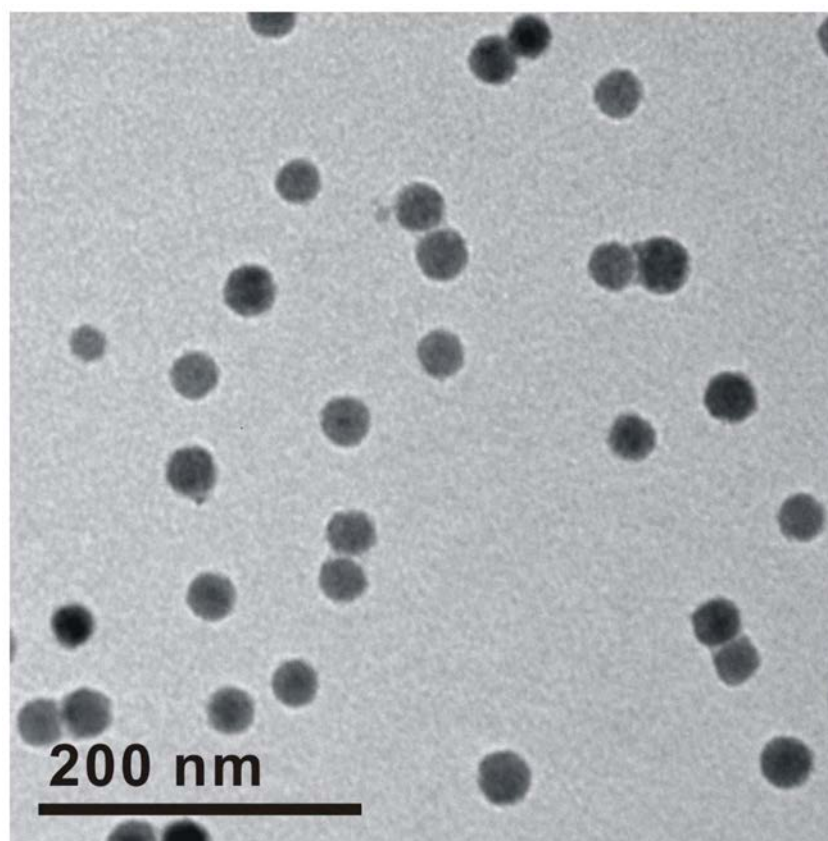


图2A

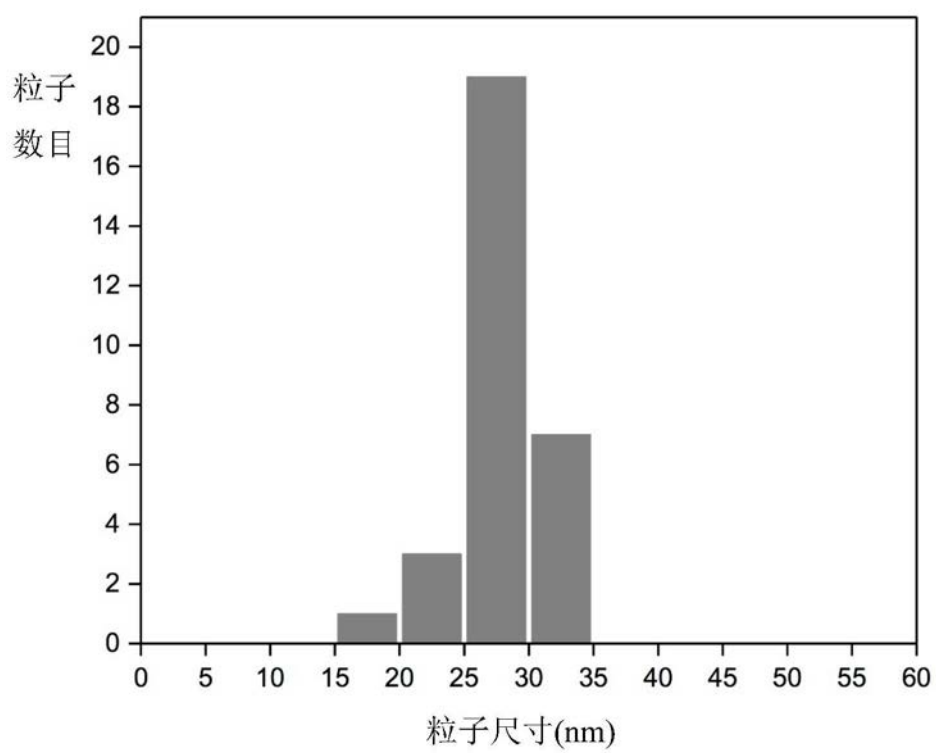


图2B

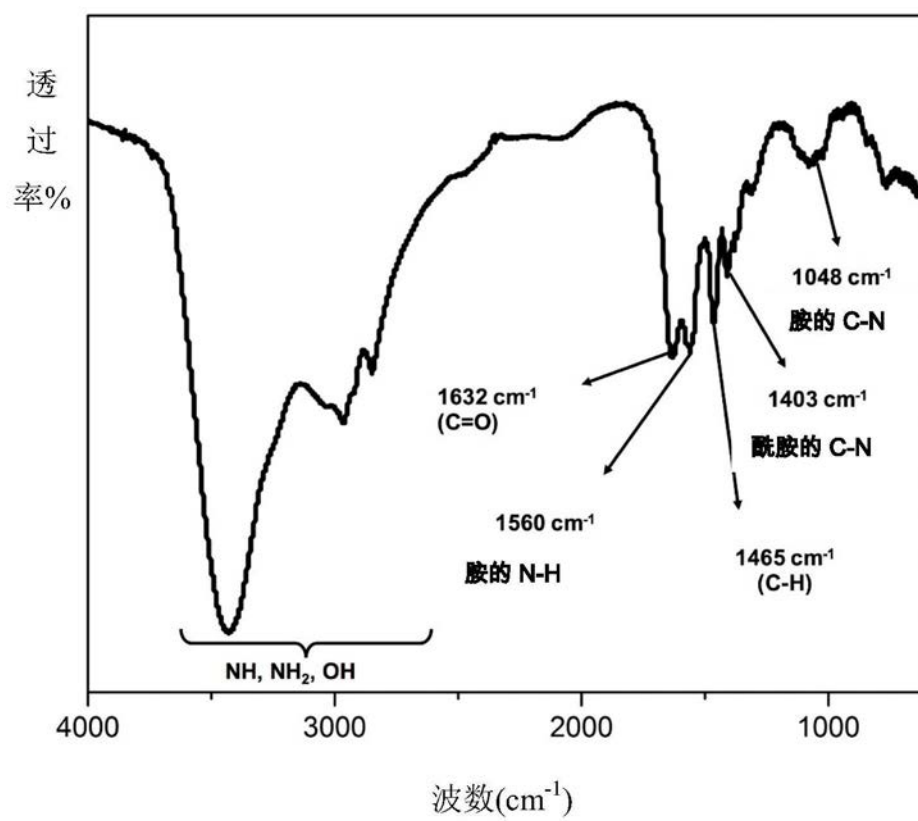


图3A

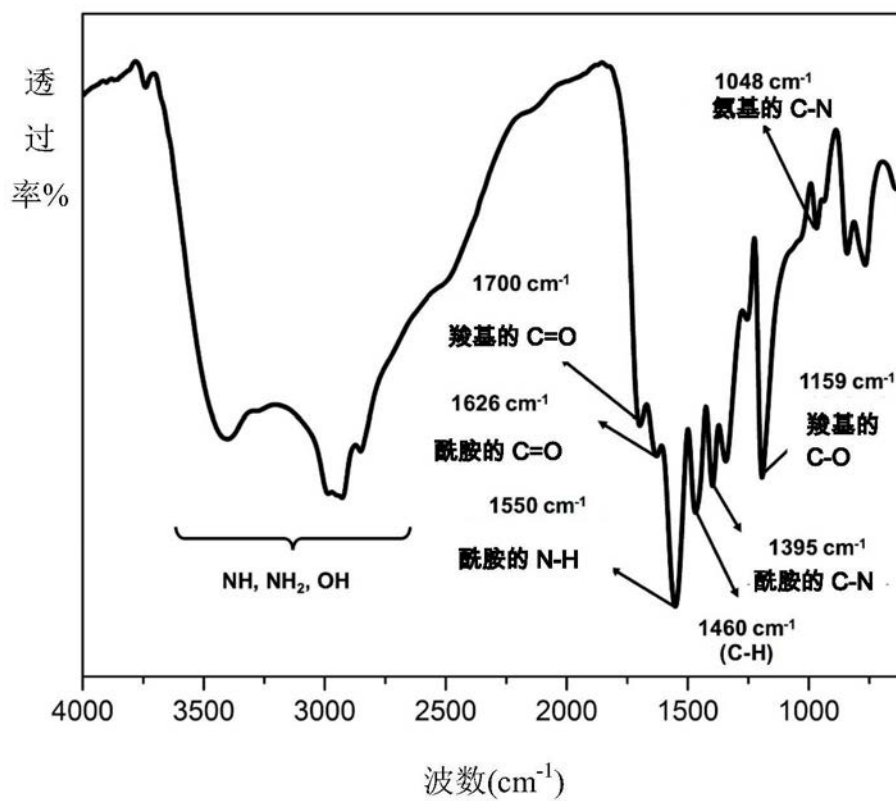


图3B

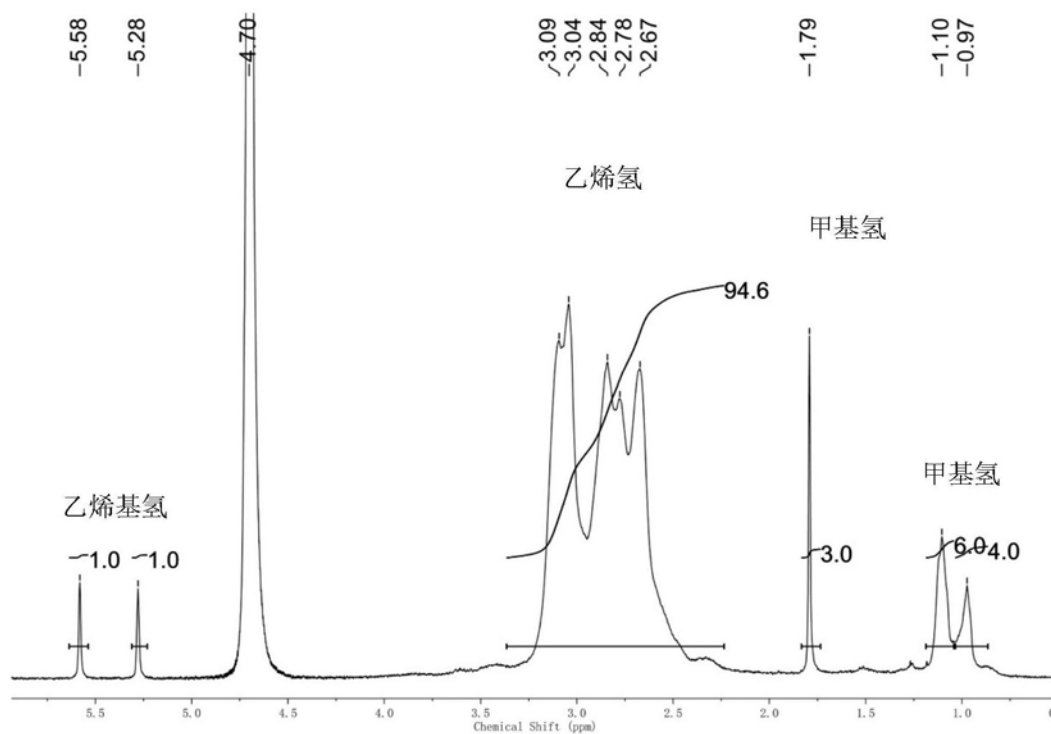


图4

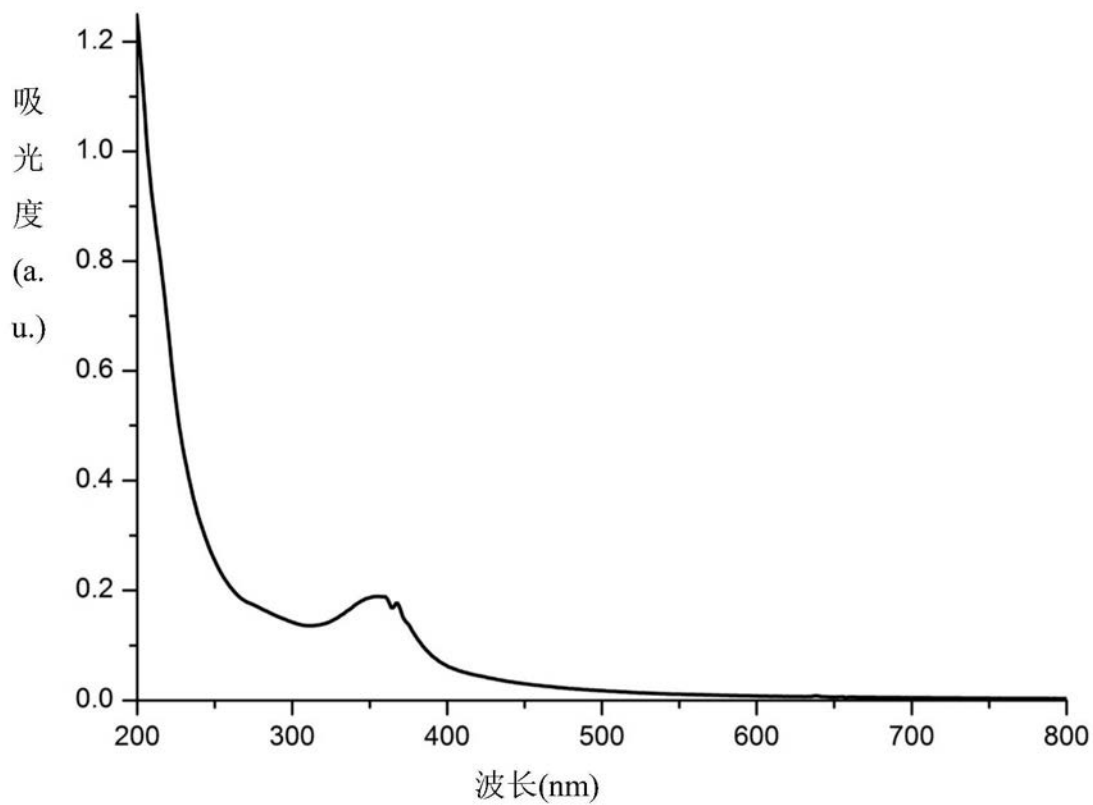


图5A

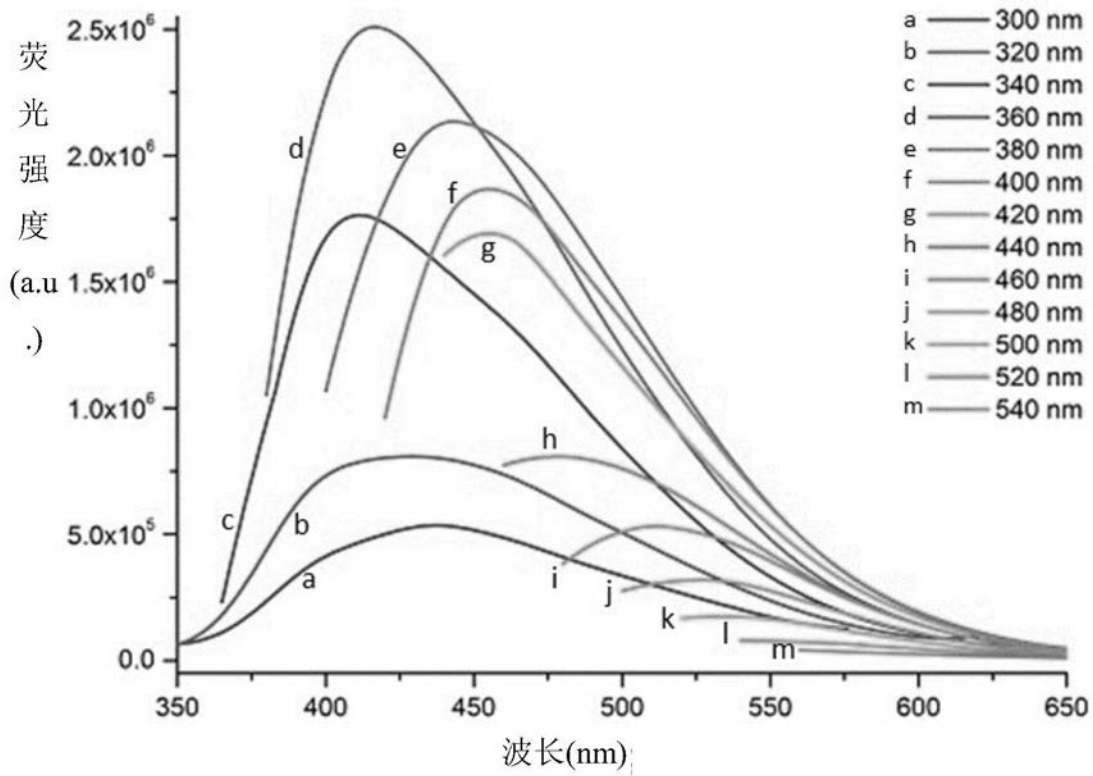


图5B

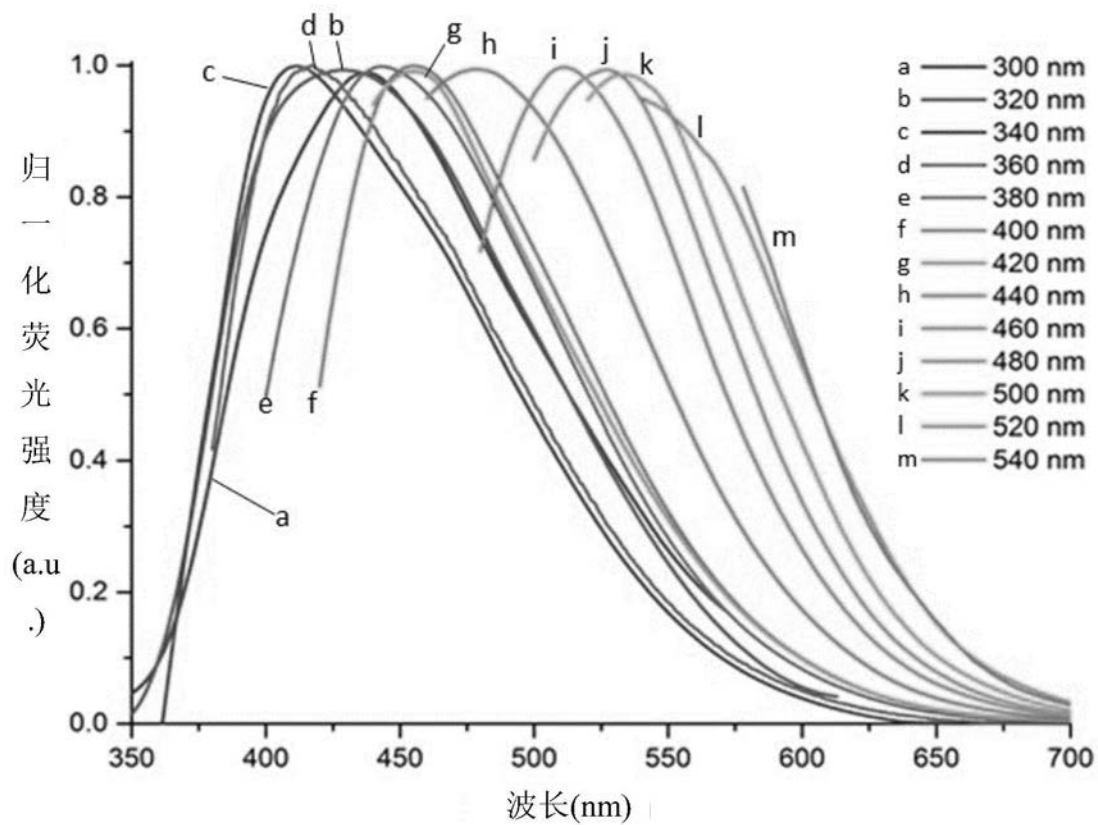


图5C

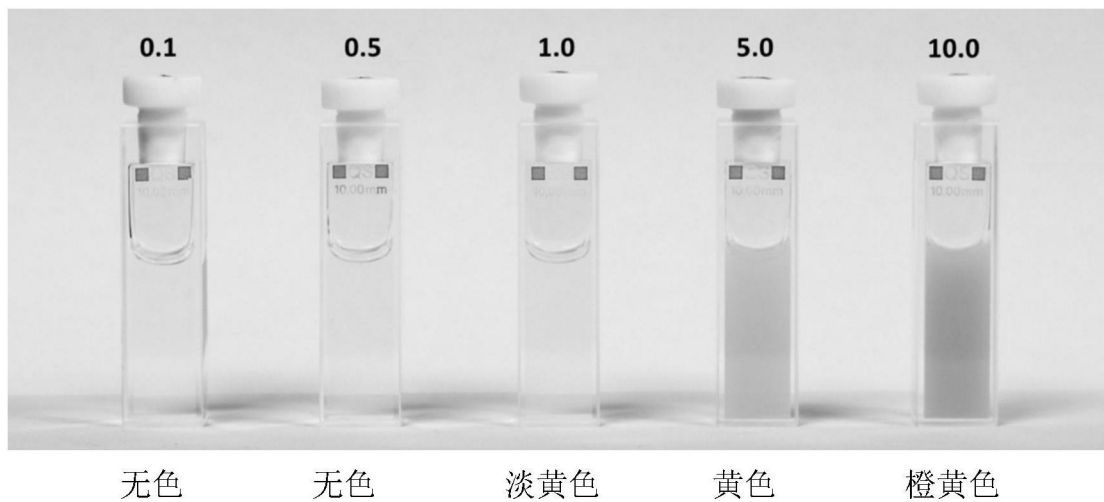


图6A

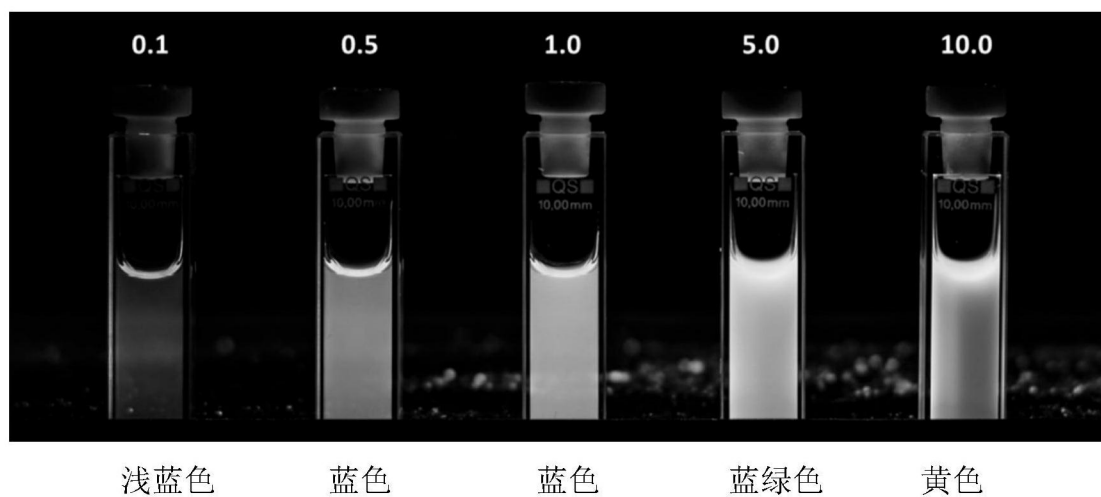


图6B

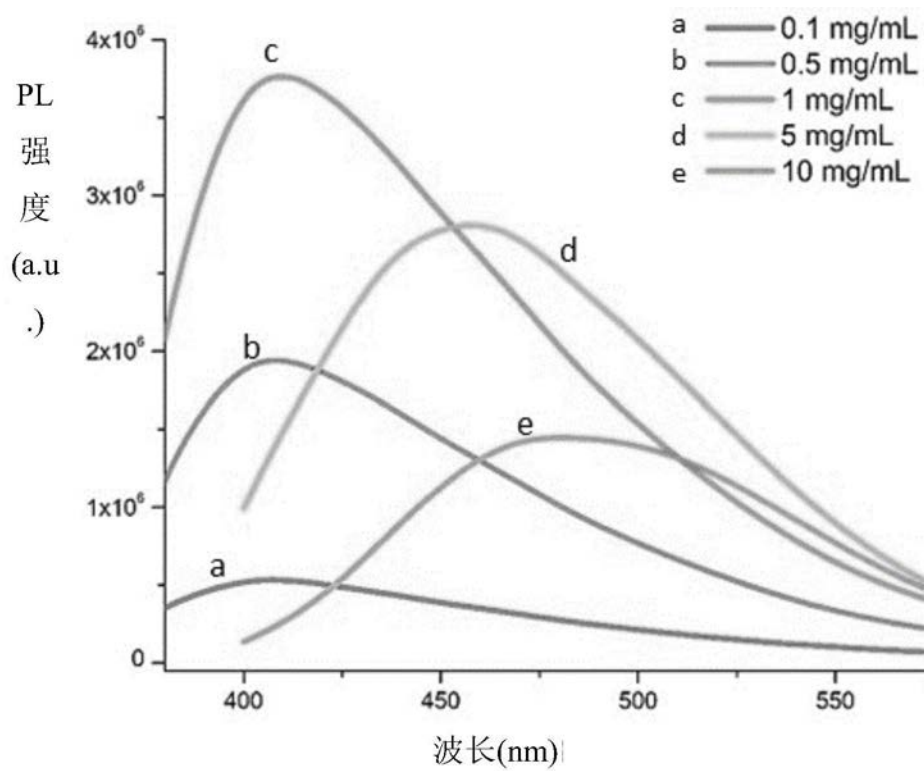


图7A

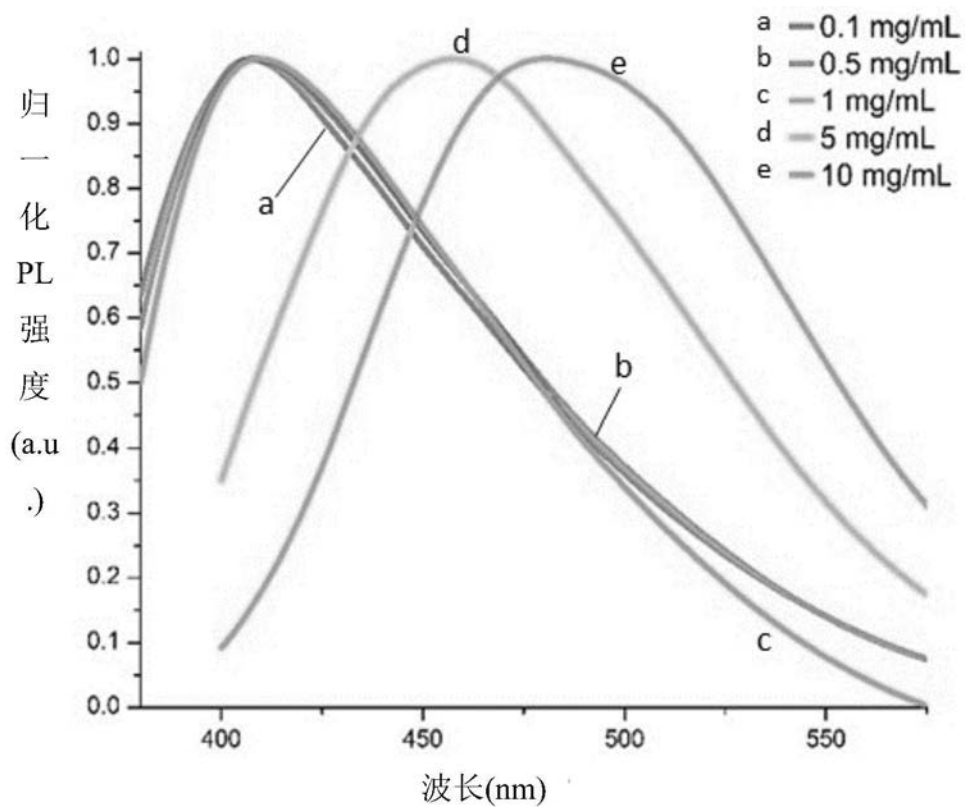


图7B

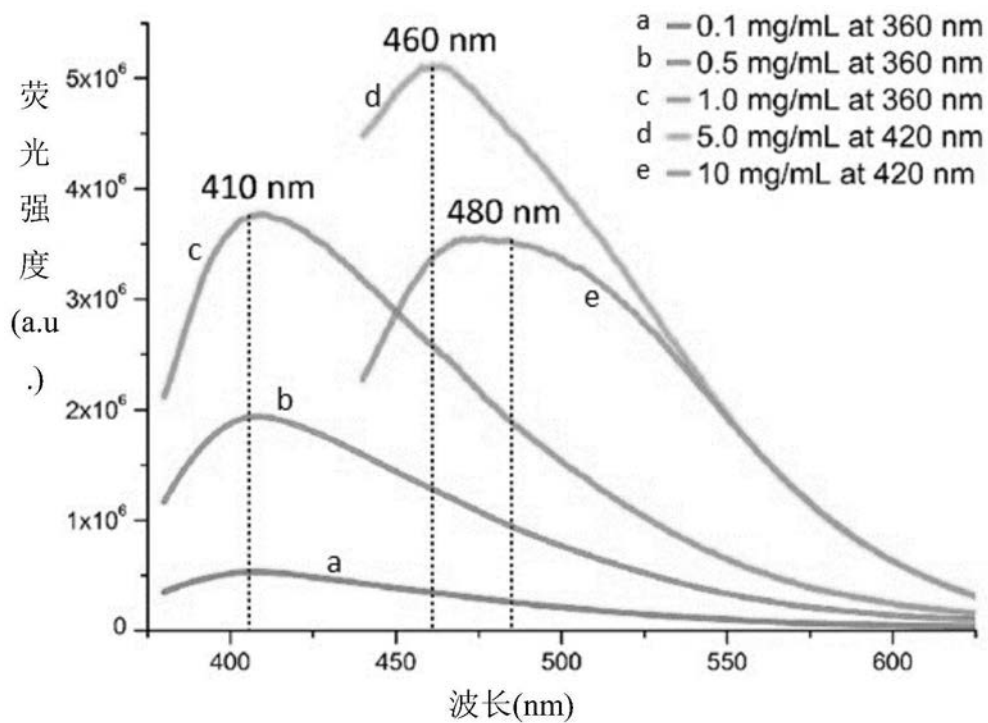


图8

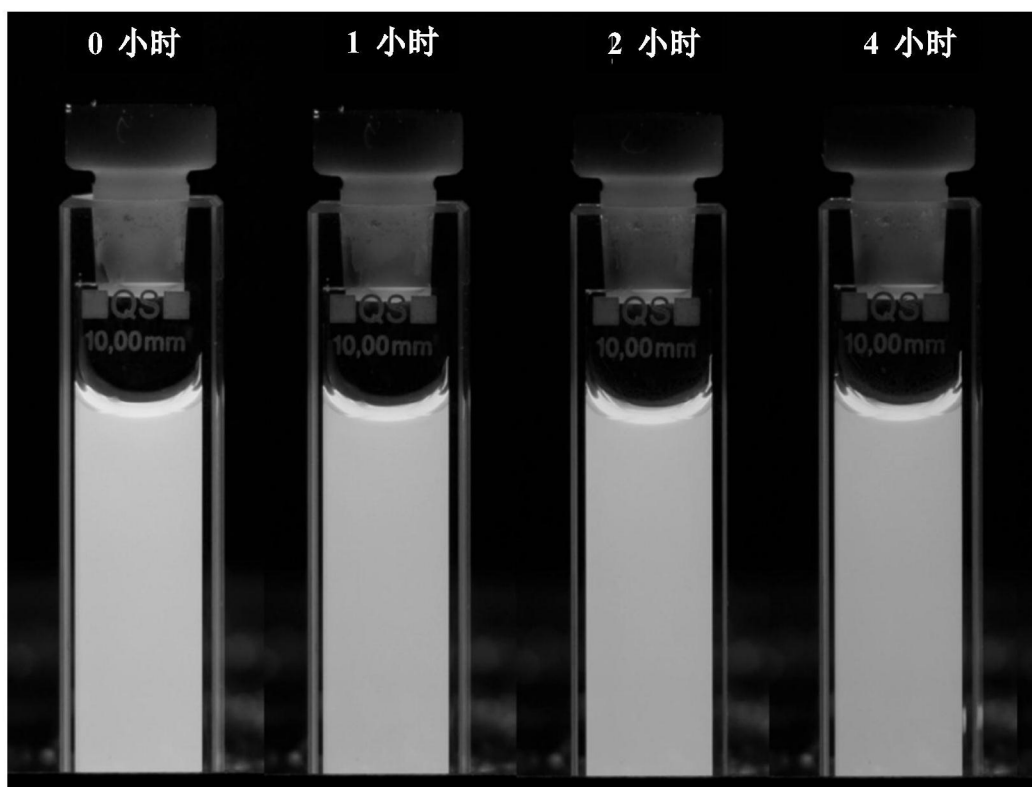


图9A

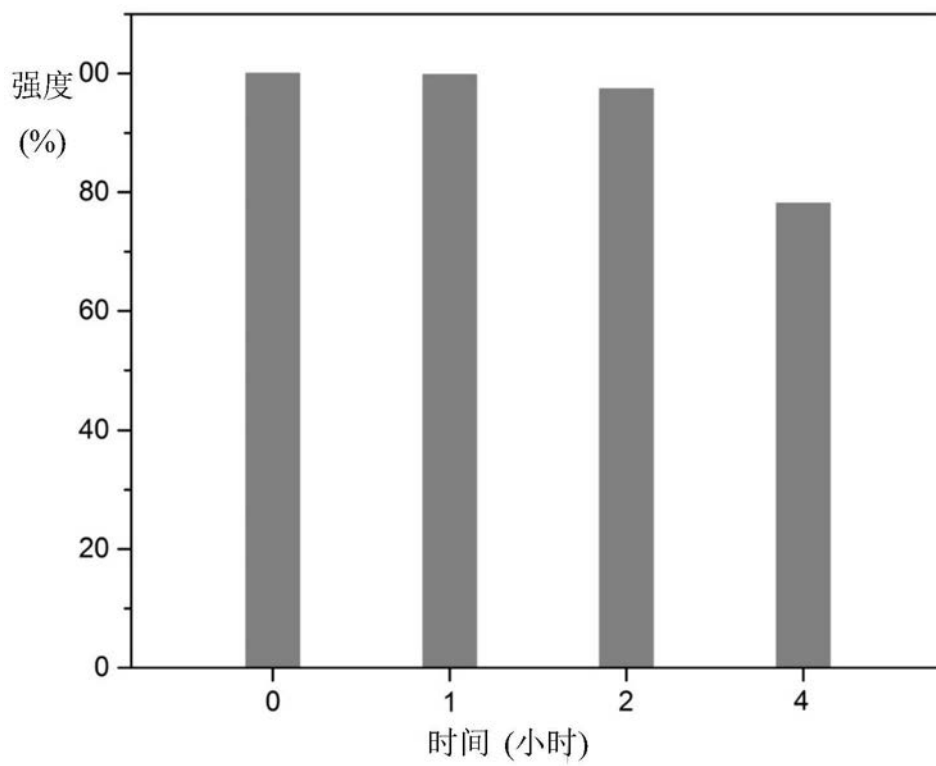


图9B

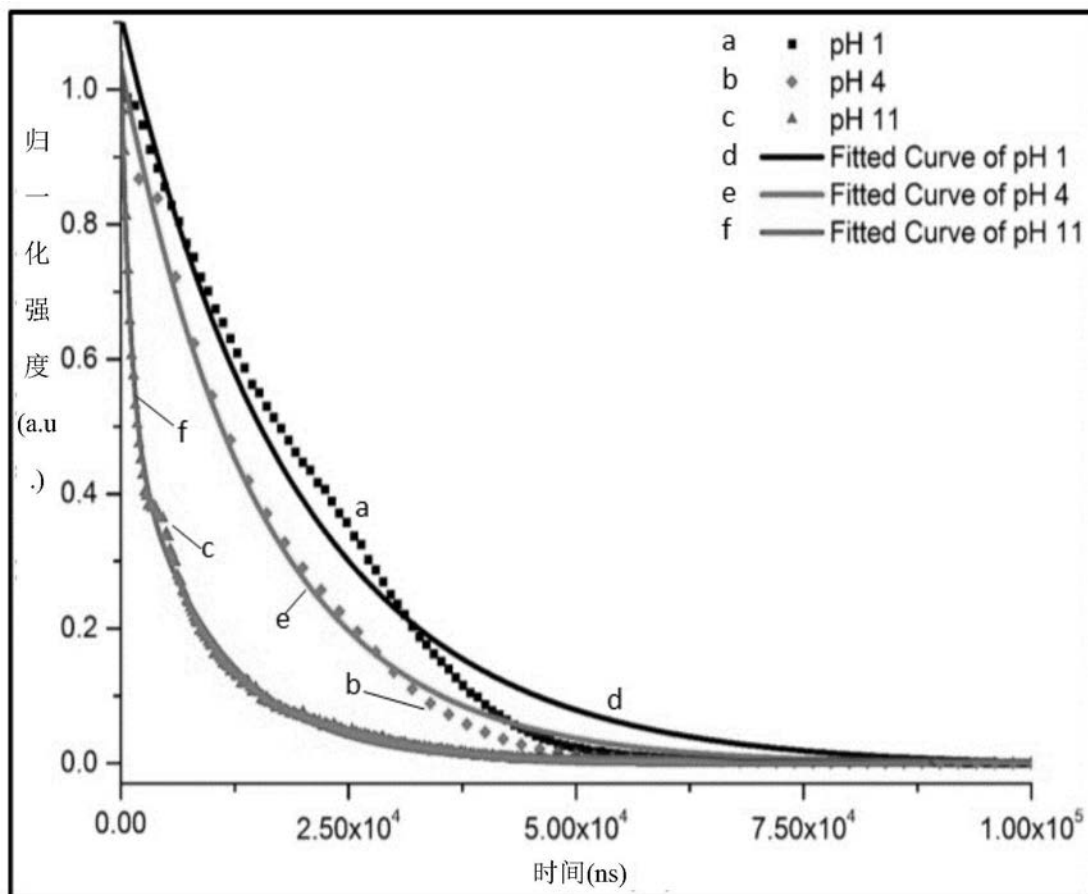


图10

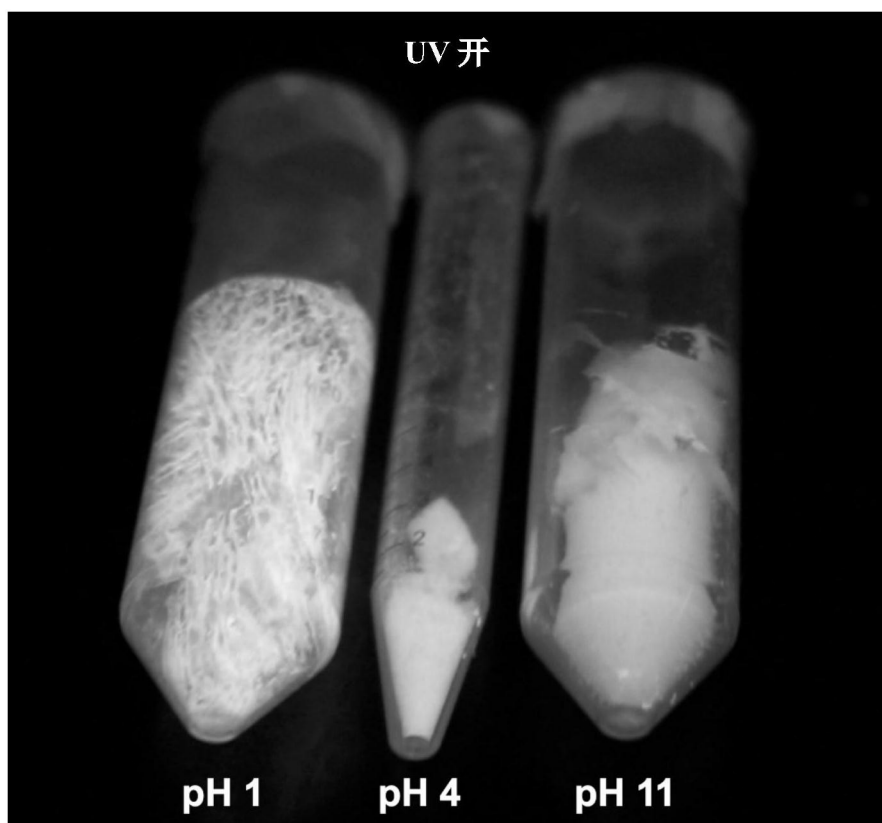


图11A

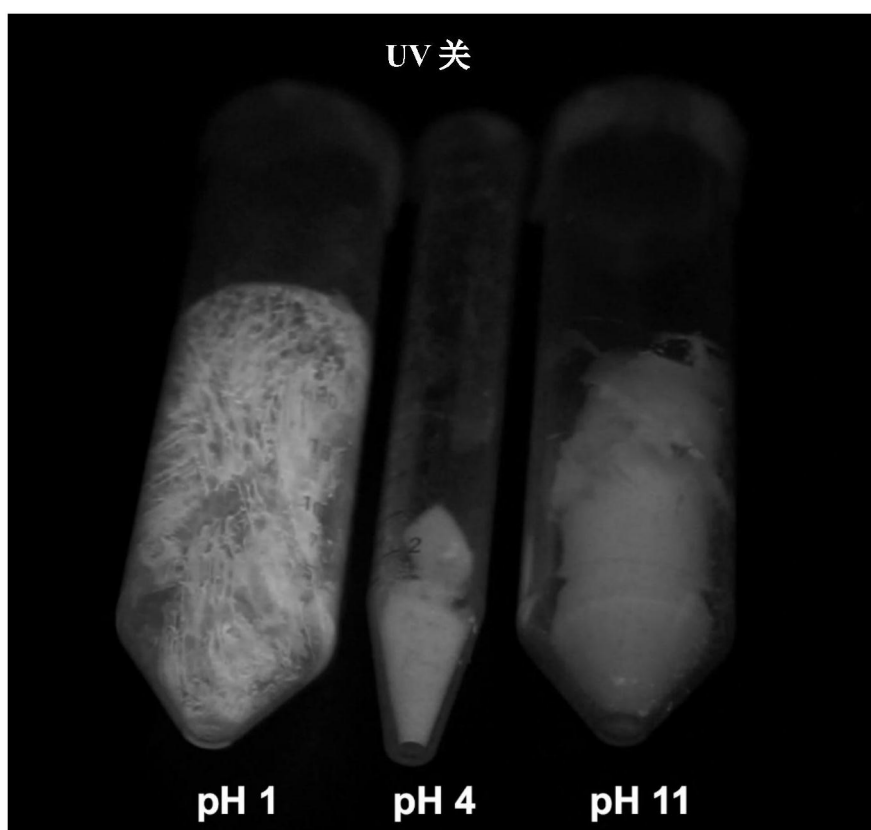


图11B



图12A



图12B

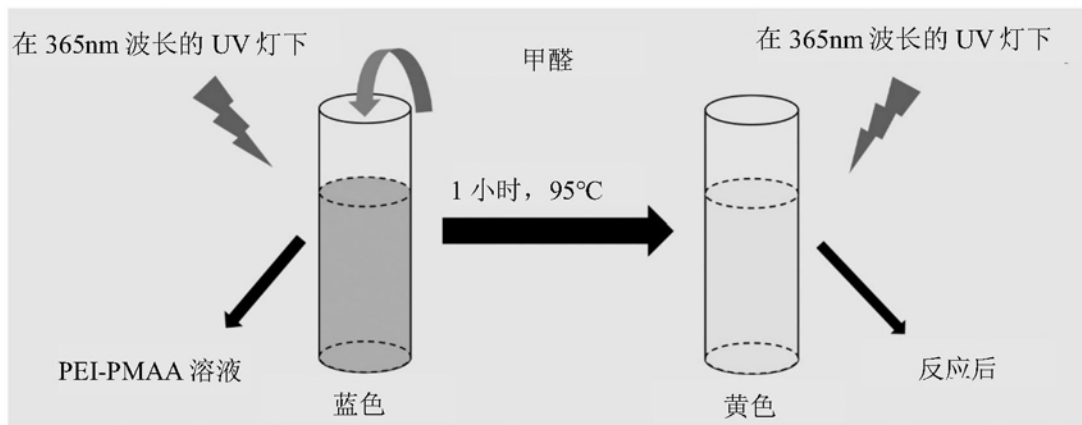


图13A

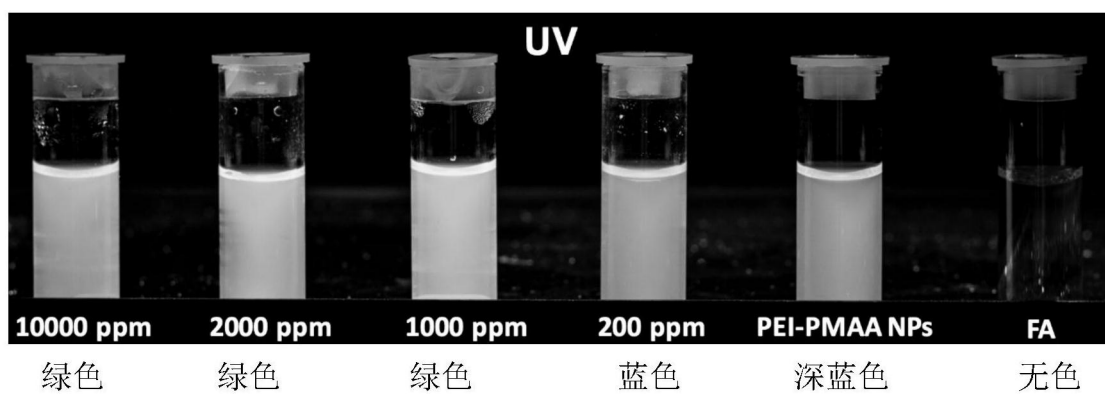


图13B

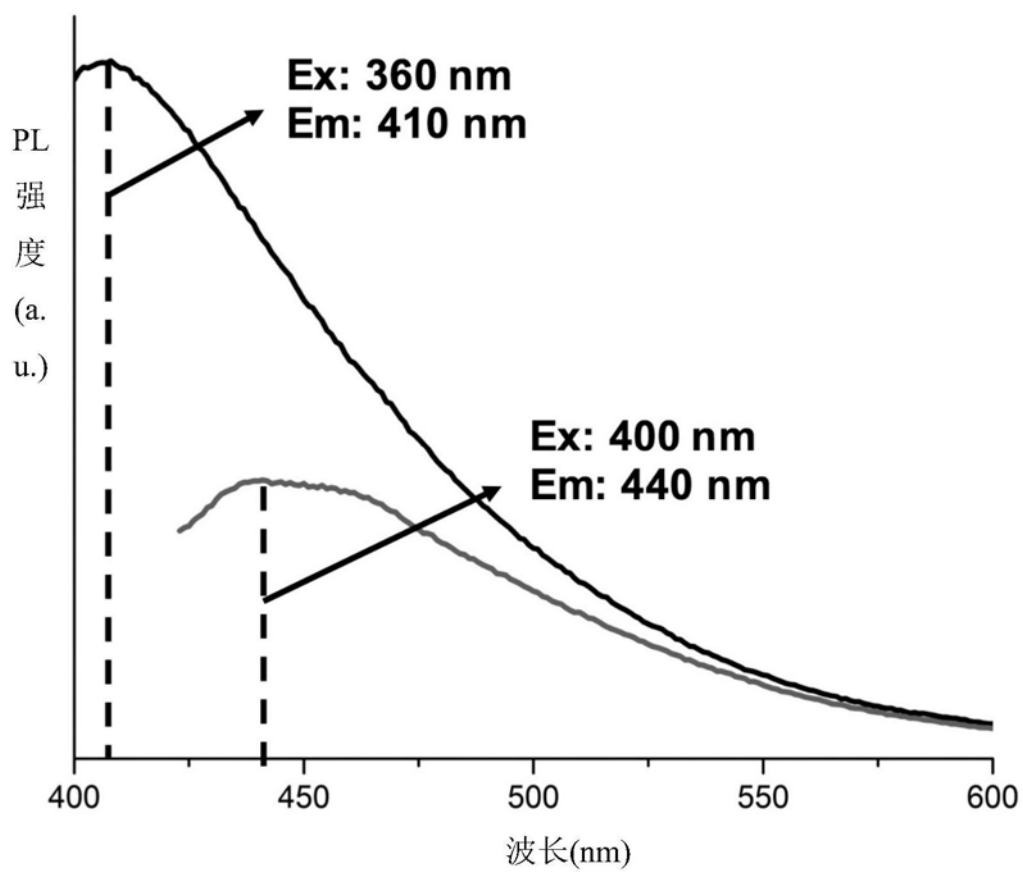


图14A

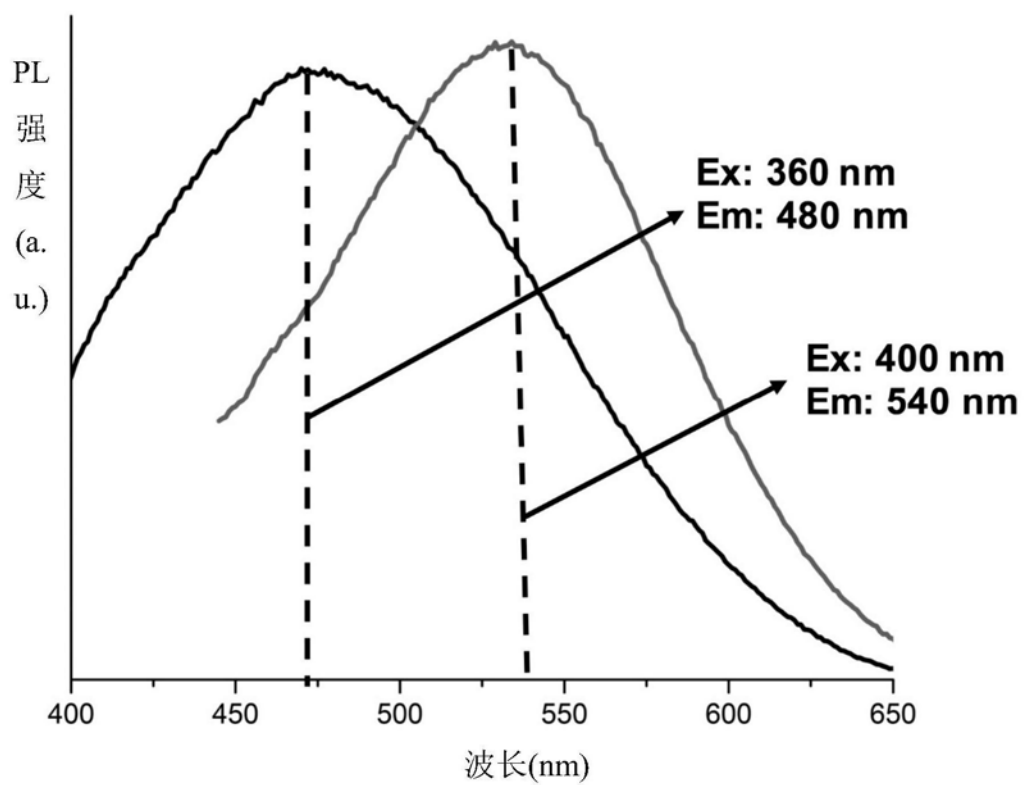


图14B

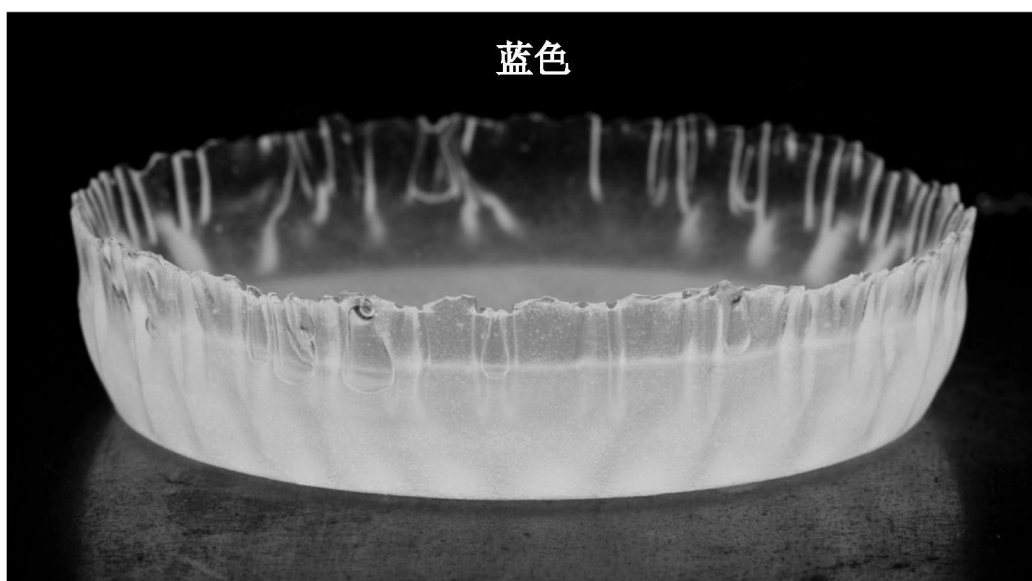


图15A

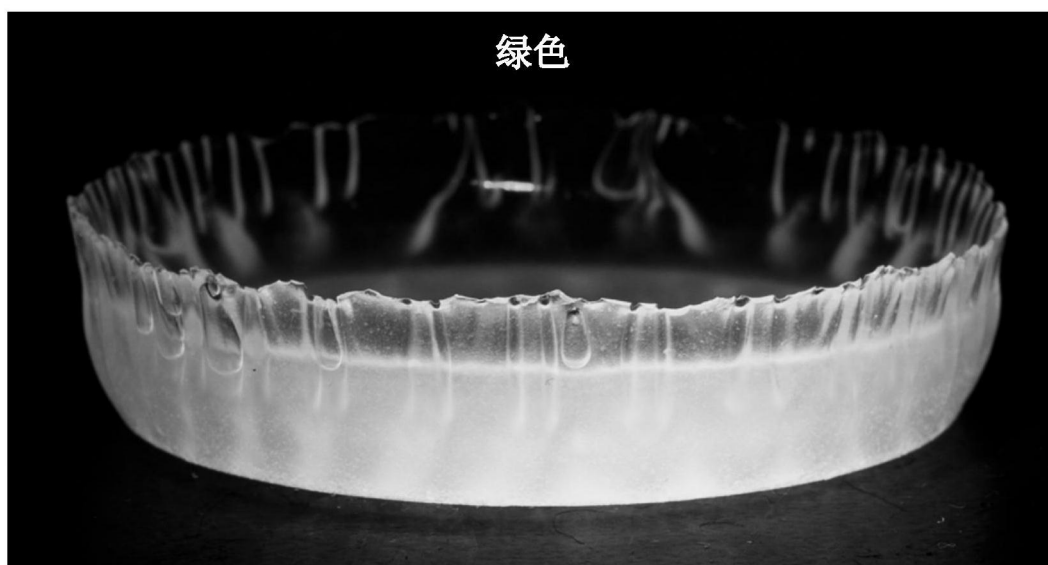


图15B

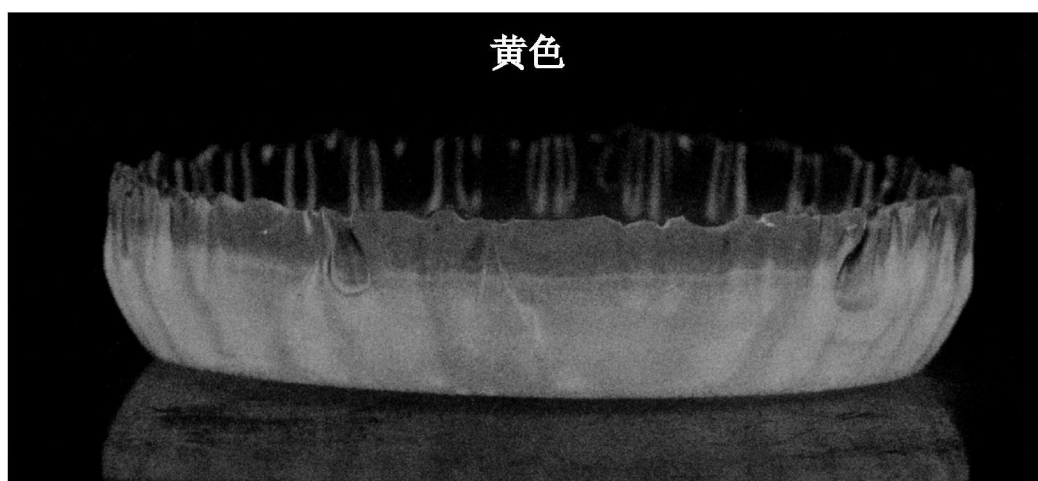


图15C