

УДК 541.64:547(538.141+391.1)

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ЛИГАНДОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

© 2021 г. Я. И. Дериков^{а,*}, Г. А. Шандрюк^а, Р. В. Тальрозе^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: derikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Методом полимеризации с обратимой передачей цепи синтезированы диблок-сополимеры стирола с 4-винилпиридином и *трет*-бутилакрилатом. Кислотным гидролизом блока *трет*-бутилакрилата получен диблок-сополимер стирола с акриловой кислотой. Варьированием условий полимеризации получены и охарактеризованы диблок-сополимеры среднечисленной молекулярной массы $(22.4–115.8) \times 10^3$ и полидисперсностью от 1.09 до 1.28. Продемонстрирована возможность связывания синтезированных сополимеров с квантовыми точками CdSe/ZnS по блокам поли-4-винилпиридина и полиакриловой кислоты. Оценено влияние указанных полимерных стабилизаторов на фотостабильность квантовых точек в золях.

DOI: 10.31857/S2308113921060073

ВВЕДЕНИЕ

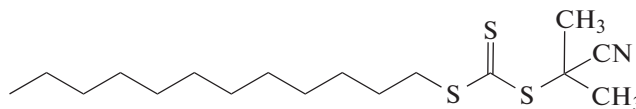
Эффекты усиления и гашения фотолюминесценции (ФЛ) квантовых точек полупроводников в присутствии плазмонных наночастиц металлов представляют большой академический и практический интерес [1, 2]. Использование полимерных связующих в таких системах получает все большее распространение [3–5]. Цель настоящей работы – поиск оптимального состава полимерного стабилизатора для изучения оптических свойств квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро-оболочка. В качестве метода синтеза таких полимерных стабилизаторов была выбрана радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Преимущество выбранного метода синтеза заключается в широких возможностях последующей модификации ОПЦ-полимеров [6–9]. В частности, остаток тритиокарбоната на конце цепи полимера может быть в дальнейшем преобразован в концевую тиогруппу [10, 11], позволяя получать тройные композиты квантовая точка–полимер–плазмонная наночастица, регулируя расстояние между частицами длиной инертного блока. В предшествующей работе [12] связывание с квантовыми точками CdSe/ZnS осуществлялось по концевой карбоксильной группе, введенной в макромолекулу полистирола с помощью функционального ОПЦ-агента. Связывание при этом

было ограниченным, и концентрация квантовых точек в композите не превышала 1 мас. %. В настоящей работе одиночная концевая карбоксильная группа была заменена на блок полиакриловой кислоты. В качестве альтернативного функционального блока, обладающего лучшей совместимостью с полистиролом и органическими растворителями, был использован блок поли-4-винилпиридина, известного своим взаимодействием с квантовыми точками [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ОПЦ-агент 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбонат (ЦПДТК, 97%, “Aldrich”)



дополнительной очистке не подвергали. Мономеры стирол, 4-винилпиридин и *трет*-бутилакрилат очищали вакуумной перегонкой непосредственно перед использованием. Растворители (толуол, хлороформ, этанол, гексан, диоксан, ТГФ) перегоняли с использованием стандартных процедур.

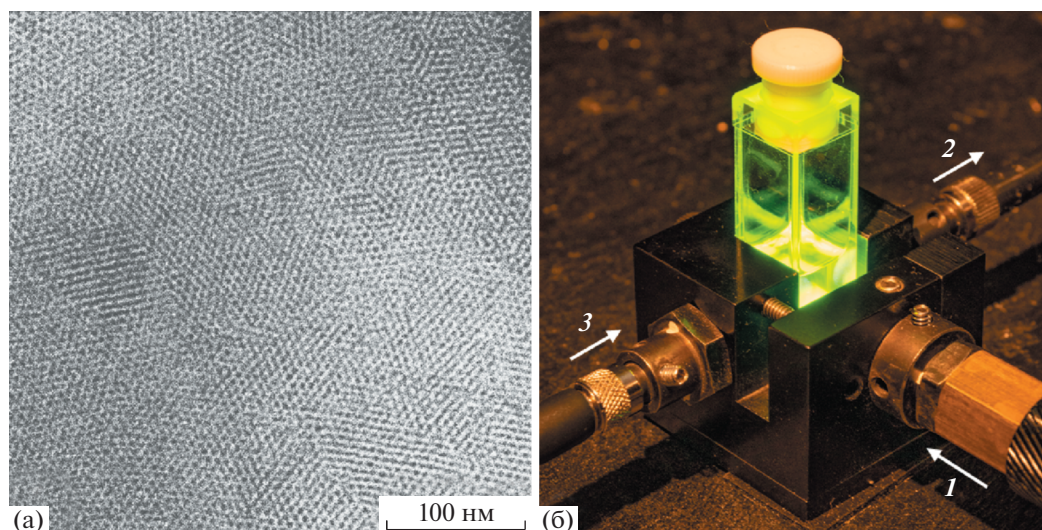


Рис. 1. Снимок ПЭМ квантовых точек CdSe/ZnS (а) и фотография кюветы с люминесцирующим зольем квантовых точек (б): 1 – лазер, 2 – оптоволокну к спектрометру, 3 – оптоволокну от источника света (выключен при снятии спектров ФЛ).

Синтез полимерных ОПЦ-агентов

Поли-4-винилпиридин (ПВП-2). Цифрой после сокращения здесь и далее обозначена масса макромолекулы $M_n \times 10^3$ г/моль. Мольное соотношение мономер : ОПЦ : ДАК составляло 40 : 1 : 0.1. Раствор ЦПДТК и ДАК в 4-винилпиридине дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°C в течение 24 ч. Полимер очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в толуол.

Поли-трет-бутилакрилат (ПТБА-2). Мольное соотношение мономер : ОПЦ : ДАК составляло 24 : 1 : 0.1. Раствор трет-бутилакрилата (1.2 М), ЦПДТК и ДАК в диоксане дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали 24 ч при 80°C, затем лиофильно сушили.

Синтез блок-сополимеров

Поли-4-винилпиридин-блок-полистирол (ПВП-ПС). Для синтеза сополимеров выбрали мольные соотношения мономер : макро-ОПЦ : ДАК = 400 : 1 : 0.02 для ВП-ПС-22 и 1400 : 1 : 0.1 для ВП-ПС-51 и ВП-ПС-80. Раствор ПВП-2 (8 М для ПВП-ПС-22, 5 М для ПВП-ПС-51 и ПВП-ПС-80), ДАК и стирола в смеси диоксан : этанол = 1 : 1 (по объему) дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°C: сополимер ПВП-ПС-51 в течение 3 суток, ПВП-ПС-22 и ПВП-ПС-80 – 7 суток. Полимеры очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в этанол.

Поли-трет-бутилакрилат-блок-полистирол (ПТБА-ПС). Для синтеза сополимеров использовали мольные соотношения мономер : макро-ОПЦ : ДАК = 485 : 1 : 0.06 для ПТБА-ПС-42 и 1100 : 1 : 0.06 для ПТБА-ПС-67 и ПТБА-ПС-116. Раствор ПТБА-2 и ДАК в стироле дегазировали трехкратным перемораживанием на вакуумной установке и выдерживали при 80°C: ПТБА-ПС-42 и ПТБА-ПС-67 в течение 3 суток, ПТБА-ПС-116 – 7 суток. Полимеры очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в этанол.

Модификация ПТБА-ПС

Полиакриловую кислоту-блок-полистирол (ПАК-ПС) получали кислотным гидролизом. 40 мг ПТБА-ПС растворяли в 0.8 мл диоксана. 52 мкл концентрированной соляной кислоты приливали при перемешивании и выдерживали 6 ч при 80°C, не прекращая перемешивание [15], очищали трехкратным переосаждением в этанол.

Синтез квантовых точек типа ядро-оболочка

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS проводили в соответствии с методом, описанным в работе [16]. На рис. 1а приведена ПЭМ-фотография синтезированных квантовых точек, средний диаметр равен 4.5 нм.

Приготовление композитов с квантовыми точками CdSe/ZnS

10 мг блок-сополимера (ПВП-ПС, ПАК-ПС или ПТБА-ПС) растворяли в 0.5 мл ТГФ. При

перемешивании прикапывали золь квантовых точек в толуоле из расчета 10 мас. % квантовых точек в композите. Перемешивали 30 мин, затем упаривали досуха и очищали от не связавшихся квантовых точек трехкратным переосаждением в гексан.

Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров получали на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенном насосом “LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump” (“Scientific Systems”), детектором “Refractive Index Detector 2142” (LKB, “Bromma”) и последовательно подключенными колонками “Waters WAT054460” и “Tosoh Biosep G3000HHR” с ТГФ в качестве элюента. Молекулярную массу рассчитывали относительно полистирольных стандартов.

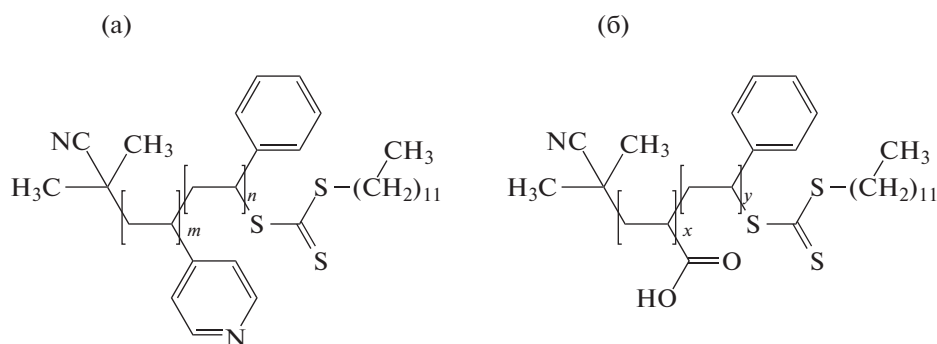
Спектры ЯМР ^1H полимеров ПТБА–ПС и ПВП–ПС получали из растворов в CDCl_3 на спектрометре MSL-300 (“Bruker”, Германия) на частоте 300 МГц. В случае ПАК–ПС-41 в качестве растворителя использовали смесь CDCl_3 и CD_3OD в объемном соотношении 9 : 1.

Фотолюминесценцию квантовых точек CdSe/ZnS измеряли следующим образом. Кювету

с 2 мл золя в хлороформе (концентрация квантовых точек 0.015 мг/мл) помещали в держатель. Под прямым углом к выходу на оптоволокно, идущее к спектрометру “USB 2000” (“Ocean Optics”, США), в держатель направляли светодиодный лазер с длиной волны 405 нм, как показано на рис. 1. Лазер подключали к источнику постоянного тока, работающему при 6 В и 0.2 А. Сразу после начала облучения снимали спектр ФЛ, соответствующий 0 мин. Затем с постепенно увеличивающимся интервалом регистрировали спектры ФЛ каждые 2, 5, 10, 15, 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целевые полимеры должны иметь в составе функциональный блок для связывания с квантовыми точками CdSe/ZnS, в роли которого выступает полиакриловая кислота либо поли-4-винилпиридин. Блок полистирола, не взаимодействующий с частицами, определяет диспергируемость композитных квантовых точек в органических растворителях, а в перспективе должен задавать расстояние между квантовой точкой и плазмонной наночастицей. Общий вид целевых блок-сополимеров ПВП–ПС (а) и ПАК–ПС (б) и приведен ниже.



Блок-сополимеры поли-4-винилпиридина и полистирола ПВП–ПС были получены из соответствующих мономеров последовательно методом ОПЦ-полимеризации. Блок-сополимеры полиакриловой кислоты и полистирола ПАК–ПС синтезировать из мономеров напрямую очень сложно в связи с плохой совместимостью акриловой кислоты и стирола. В связи с этим сополимеры ПАК–ПС получали кислотным гидролизом ПТБА–ПС – сополимеров поли-*трет*-бутилакрилата и стирола. Сополимеры ПТБА–ПС в свою очередь были синтезированы аналогично ПВП–ПС, т.е. последовательно.

Получению блок-сополимеров предшествовал синтез полимерных ОПЦ-агентов, представлявших собой “живой” гомополимер, несущий на

цепи фрагмент ОПЦ-агента. В работе были получены два полимерных ОПЦ-агента: поли-*трет*-бутилакрилат ПТБА-2 и поли-4-винилпиридин ПВП-2. Молекулярные массы ПТБА-2 и ПВП-2 были идентичны и составляли 2×10^3 , что соответствует 16 звеньям *трет*-бутилакрилата и 19 звеньям 4-винилпиридина. Такой длины функционального блока, с одной стороны, достаточно для связывания с квантовой точкой, с другой стороны, основной (до 98%) объем макромолекулы приходится на инертный полистирол, определяющий диспергируемость квантовых точек в растворителях и задающий механические свойства пленкам композитов.

На основе ПВП-2 были получены блок-сополимеры ПВП–ПС-22, ПВП–ПС-51 и ПВП–ПС-80,

Таблица 1. Характеристики полученных полимеров

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	D	ПВП(ПТБА) : ПС	Выход, %
ПВП-2	2.0	—	—	—	85
ПТБА-2	2.0	—	—	—	81
ПВП-ПС-22	22.4	28.2	1.26	2 : 20	37
ПВП-ПС-51	50.7	65.0	1.28	2 : 49	21
ПВП-ПС-80	79.6	94.7	1.19	2 : 78	32
ПТБА-ПС-41	41.2	44.9	1.09	2 : 39	38
ПТБА-ПС-67	67.0	75.5	1.13	2 : 65	34
ПТБА-ПС-116	115.8	133.6	1.15	2 : 114	74

где число соответствует среднечисленной массе $M_n \times 10^3$. ПВП-2 не растворим в стироле, поэтому реакцию вели в растворе. Общий растворитель для стирола и поли-4-винилпиридина, подходящий при этом для ОПЦ-полимеризации, подобрать не удалось. Реакцию проводили в смеси диоксан-этанол в соотношении 1 : 1. Характеристики всех синтезированных в работе полимеров приведены в табл. 1.

Состав блок-сополимеров ПВП-ПС определяли по спектрам ЯМР ^1H , представленным на рис. 2а. Химические сдвиги при 8.34 м.д. соответствуют ближайшим к атому азота протонам ароматического кольца винилпиридина; при 7.05 м.д. — протонам бензольного кольца стирола, кроме *para*-положения; при 6.59 м.д. — удаленных от атома азота протонам ароматического кольца винилпиридина и протонам бензольного кольца стирола в *para*-положении; при 1.84–1.42 м.д. — протонам основной цепи обоих блоков. Соотношения блоков, приведенные в табл. 1, считали по отношению площадей сдвигов при

8.34, 7.05 и 6.59 м.д. Для ПВП-ПС-22 расчет был выполнен следующим образом. Интеграл сигнала при 8.34 м.д., относящегося к двум протонам пиридина, приняли равным двум. Суммарный интеграл сигналов при 7.05 и 6.59 м.д., принадлежащих двум протонам пиридина и пяти протонам стирола, после вычета сигнала CDCl_3 при 7.26 м.д. составил 48.33. Решив систему из двух уравнений $2n = 2$; $5m + 2n = 48.33$, получили соотношение $n : m$, т.е. мольное отношение стирола к винилпиридину, равное 90 : 10. Зная массу блок-сополимеров, измеренную методом ГПХ, по полученным соотношениям блоков была определена масса исходного полимерного ОПЦ-агента как среднее арифметическое из трех значений, рассчитанных для ПВП-ПС-22, ПВП-ПС-51 и ПВП-ПС-80 (табл. 1).

Поли-*трет*-бутилакрилат ПТБА-2 хорошо растворим в стироле, поэтому синтез сополимеров вели в массе. На его основе были получены блок-сополимеры ПТБА-ПС-41, ПТБА-ПС-67 и ПТБА-ПС-116. Как и в случае с ПВП-ПС, со-

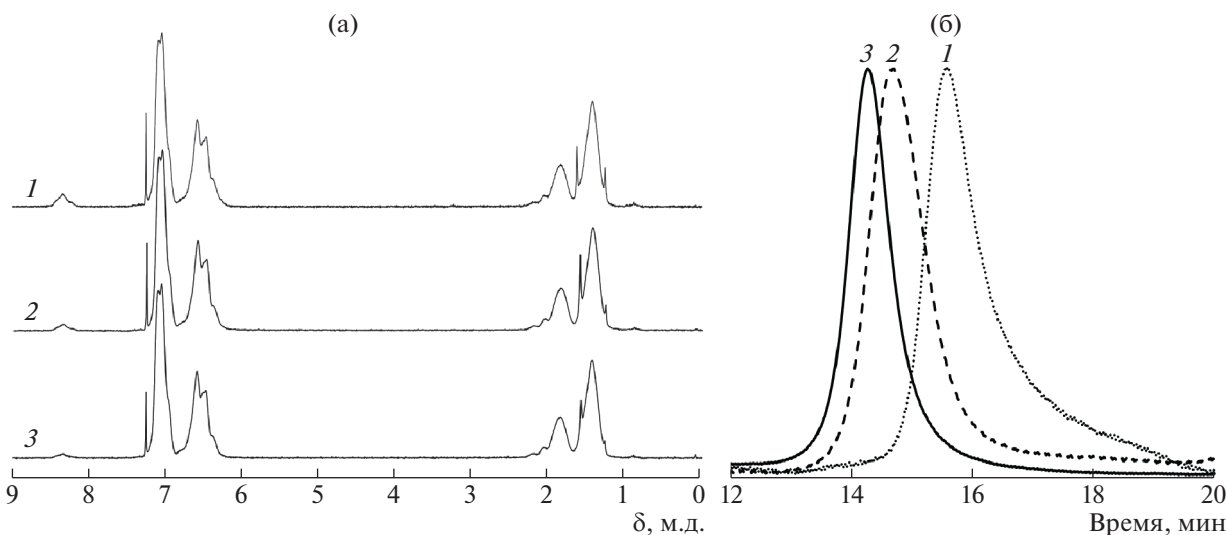


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а) и кривые ГПХ (б) блок-сополимеров ПВП-ПС-22 (1), ПВП-ПС-51 (2) и ПВП-ПС-80 (3).

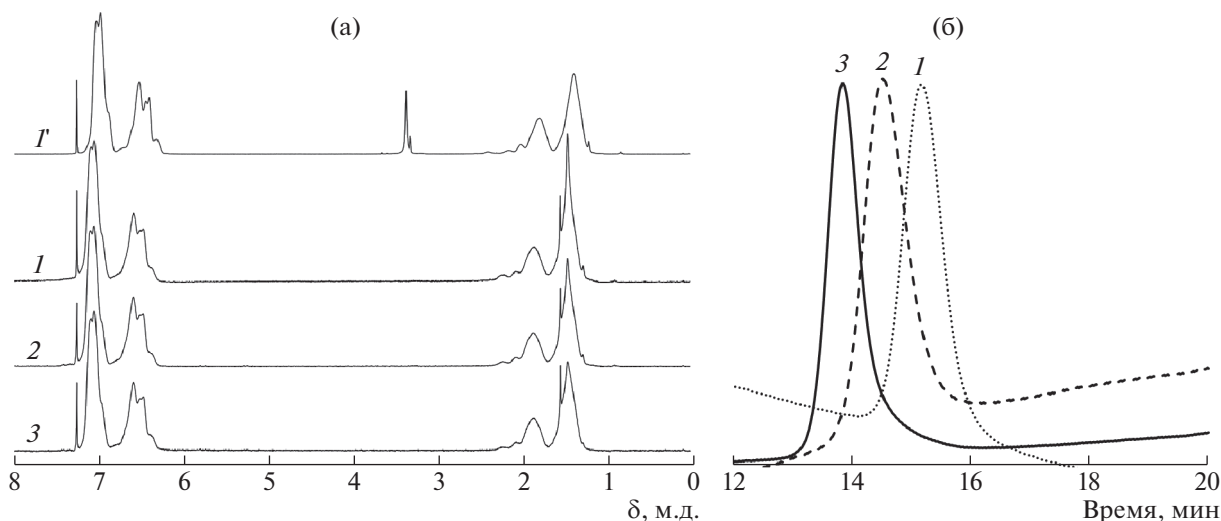


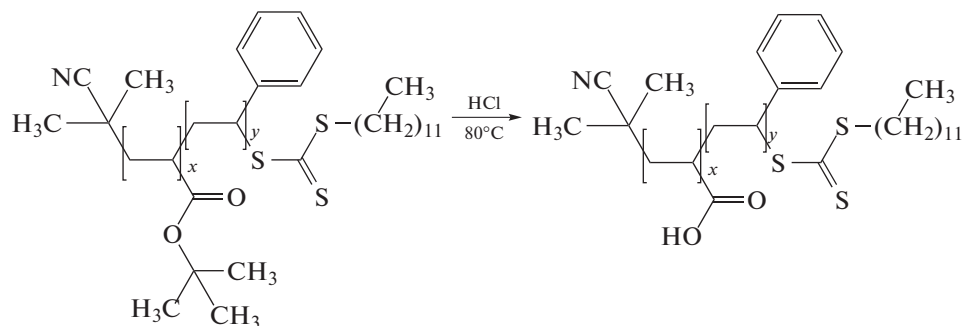
Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (а) и кривые ГПХ (б) блок-сополимеров ПТБА–ПС-41 (1), ПАК–ПС-41 (1), ПТБА–ПС-67 (2) и ПТБА–ПС-116 (3).

став сополимеров ПТБА–ПС определяли по спектрам ЯМР ^1H (рис. 3а). Химические сдвиги при 7.06 и 6.59 м.д. соответствуют протонам бензольного кольца стирола; при 1.85–1.45 м.д. – протонам метильной группы *трет*-бутилакрилата и протонам основной цепи обоих блоков. Соотношения блоков, приведенные в табл. 1, считали по отношению площадей сдвигов при 7.06–6.59 и 1.85–1.45 м.д. Расчет на примере ПТБА–ПС-41 был выполнен следующим образом. Суммарный интеграл сигналов при 7.06 и 6.59 м.д., принадлежащих пяти ароматическим протонам стирола, после вычета сигнала CDCl_3 при 7.26, приняли равным пяти. Суммарный интеграл группы сигналов при 1.84–1.45 м.д., принадлежащих двенадцати протонам *трет*-бутилакрилата и трем алифатическим протонам стирола, после вычета сигнала воды при 1.54 м.д. составил 3.54. Решив систему из двух уравнений $5y = 5$; $12x + 3y = 3.54$, получили соотношение $y : x$, т.е. молярное отношение стирола к *трет*-бутилакрилату, равное 95.7 : 4.3. Зная массу блок-сополимеров, измеренную методом ГПХ, по полученным соотношениям блоков была определена масса исходного

полимерного ОПЦ-агента как среднее арифметическое из трех значений, рассчитанных для ПТБА–ПС-41, ПТБА–ПС-67 и ПТБА–ПС-116 (табл. 1).

Синтезированные блок-сополимеры имели достаточно узкое молекулярно-массовое распределение в диапазоне 1.19–1.28 для ПВП–ПС и 1.09–1.15 для ПТБА–ПС. Более узкое ММР сополимера ПТБА–ПС объясняется более эффективным контролем молекулярно-массовых характеристик при протекании полимеризации в массе в отличие от полимеризации в смеси растворителей для ПВП–ПС. Кривые удержания ГПХ сополимеров приведены на рис. 2б (ПВП–ПС) и 3б (ПТБА–ПС). О протекании реакции по механизму ОПЦ можно судить по успешному доращиванию блоков ПС на полимерных ОПЦ-агентах, подтвержденному спектрами ЯМР ^1H , и унимодальной форме кривых ГПХ блок-сополимеров.

Блок-сополимеры ПАК–ПС-41, ПАК–ПС-67 и ПАК–ПС-116 были получены кислотным гидролизом из соответствующих сополимеров ПТБА–ПС:



О завершении реакции судили по изменению растворимости сополимеров и появлению взаимодействия с квантовыми точками CdSe/ZnS. Изначально растворимые в хлороформе сополимеры ПТБА–ПС после гидролиза теряли растворимость в чистом CHCl_3 , но хорошо растворялись в смесях хлороформ–этанол в объемных соотношениях, равных мольным соотношениям блоков ПАК и ПС. Степень завершения гидролиза рассчитывали по спектрам ЯМР ^1H . В качестве примера на рис. 3 (кривая 1) приведен спектр для ПАК–ПС-41. От спектра ПТБА–ПС-41 он отличается появлением полосы метанола при 3.36 м.д. (добавка CD_3OD необходима, поскольку в чистом CDCl_3 сополимер ПАК–ПС не растворяется) и снижением интенсивности полосы при 1.38 м.д., значительный вклад в которую делают метильные протоны *трет*-бутила, удаляемого при гидролизе. Конверсию ПТБА в ПАК считали, сравнивая сигналы 1.84–1.45 м.д. для ПТБА–ПС-41 и идентичные им сигналы 1.79–1.38 м.д. для АК–ПС-41. Для ПТБА–ПС-41 суммарный интеграл $I_{\text{ПТБА}}$ группы сигналов при 1.84–1.45 м.д., принадлежащих двенадцати протонам *трет*-бутилакрилата и трем протонам стирола, равен 3.54 ($I_{\text{ПТБА}} = 12x + 3y = 3.54$). Для ПАК–ПС-41 суммарный интеграл $I_{\text{ПАК}}$ группы сигналов при 1.79–1.38 м.д., относящихся к трем протонам акриловой кислоты и трем протонам стирола, равен 3.18 ($I_{\text{ПАК}} = 3x + 3y = 3.18$). Мольное соотношение блоков при гидролизе не должно изменяться, поэтому значения $y = 95.7$ и $x = 4.3$, полученные при расчете состава ПТБА–ПС-41 и соответствующие мольным долям стирола и *трет*-бутилакрилата соответственно, были приравнены мольным долям стирола и акриловой кислоты в ПАК–ПС-41. Подставив значения y и x , рассчитаем интеграл $I_{\text{ПАК}100\%}$, соответствующий конверсии 100% через отношение

$$I_{\text{ПТБА}}/I_{\text{ПАК}100\%} = (12x + 3y)/(3x + 3y)$$

$$I_{\text{ПАК}100\%} = I_{\text{ПТБА}} X(3x + 3y)/(12x + 3y) = 3.54X(3X4.3 + 3X95.7)/(12X4.3 + 3X95.7) = 3.14$$

Полученное значение $I_{\text{ПАК}100\%}$ – наименьшее для интеграла $I_{\text{ПАК}}$, так как при конверсиях менее 100% в сигнале при 1.79–1.38 м.д. будут присутствовать протоны *трет*-бутилакрилата, увеличивая его значение.

Отнеся расчетный интеграл $I_{\text{ПАК}100\%}$ к фактическому $I_{\text{ПАК}}$, получим значение конверсии блока ПТБА в ПАК: $I_{\text{ПАК}100\%}/I_{\text{ПАК}} = 3.14/3.18 = 0.99$. Таким образом, конверсия блока ПТБА в ПАК составила 99%.

Проверку связывания блок-сополимеров ПВП–ПС, ПТБА–ПС и ПАК–ПС с квантовыми точками CdSe/ZnS осуществляли посредством реакции обмена исходного низкомолекулярного стабилизатора (олеиновая кислота) на полимер-

ный в растворе. Последующая очистка наноконпозитов путем многократного переосаждения зарекомендовала себя как эффективный способ выявления доли связанных с полимером квантовых точек. При загрузке до 10 мас. % квантовых точек, различий в эффективности их связывания с сополимерами ПВП–ПС и ПАК–ПС установлено не было. В обоих случаях она была высокой и концентрация квантовых точек в композитах составляла 9.6–10 мас.%. В случае немодифицированного ПТБА–ПС связывание обнаружено не было, и квантовые точки в композите после очистки отсутствовали. Описанным способом были получены композиты на основе всех шести блок-сополимеров ПАК–ПС и ПВП–ПС, содержащие 9.8 (+/–0.2) мас. % квантовых точек.

Для оценки влияния полимерного стабилизатора на фотолуминесценцию квантовых точек разбавленные золи композитов и исходных квантовых точек подвергались длительному облучению ультрафиолетовым лазером с длиной волны 405 нм. На рис. 4 приведены спектры ФЛ зольей исходных квантовых точек CdSe/ZnS и композитных квантовых точек, покрытых наиболее высокомолекулярными ПАК–ПС-116 и ПВП–ПС-80. Сплошными кривыми изображены спектры ФЛ, снятые сразу после начала облучения, пунктирными – увеличенные для наглядности по оси ординат в 10 раз спектры ФЛ тех же зольей через 1 сутки облучения.

Облучение зольей квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой (исходные) и ПАК–ПС-116 в течение 1 суток приводит к полному исчезновению пика ФЛ при 560 нм. В случае квантовых точек, стабилизированных ПВП–ПС-80, интенсивность пика ФЛ за то же время облучения снижается на порядок, но отчетливый пик по-прежнему наблюдается, причем его максимум смещается на 20 нм в коротковолновую область (рис. 4). Такое поведение свидетельствует о критическом влиянии типа взаимодействия между стабилизатором и квантовой точкой на фотостабильность последней. При связывании по карбоксильным группам образуется ионная связь между металлом на поверхности квантовой точки и карбоксилат-анионами лиганда [17, 18]. Взаимодействие между ионами Zn^{2+} и пиридиновым кольцом идет с образованием координационной связи [14, 19].

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности ФЛ от времени облучения зольей квантовых точек, покрытых разными стабилизаторами. Интенсивность ФЛ на кривых определена как максимум ординаты пика ФЛ, отнесенный к наибольшему значению этого максимума, наблюдаемого в золях квантовых точек CdSe/ZnS и принятого за 100%.

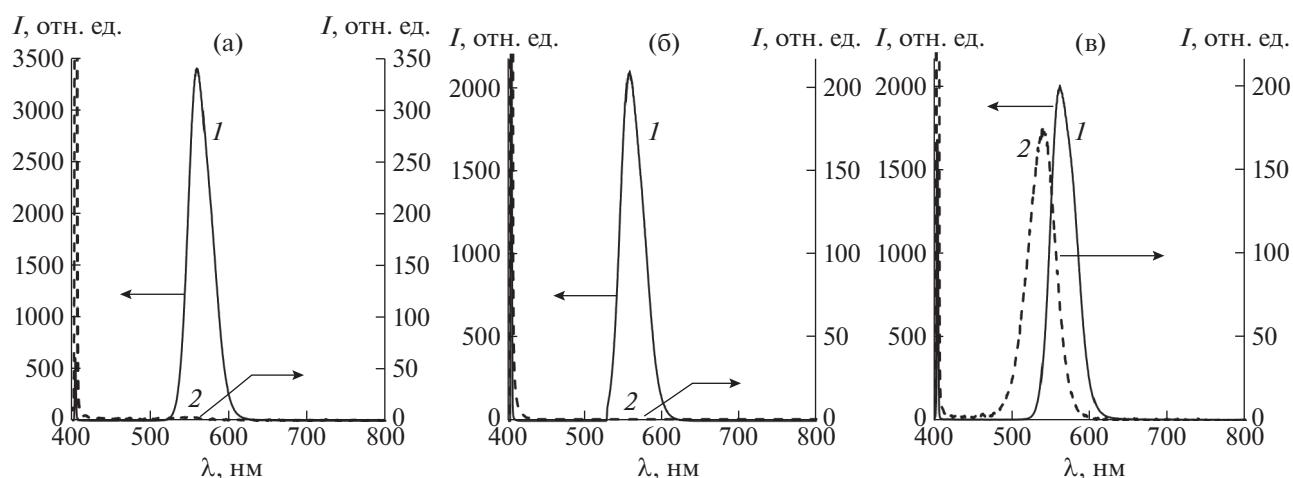


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции исходных (а) и композитных квантовых точек, стабилизированных ПАК–ПС-116 (б) и ПВП–ПС-80 (в). Сплошные кривые 1 получены сразу после начала облучения, пунктирные кривые 2 – через 1 сутки облучения.

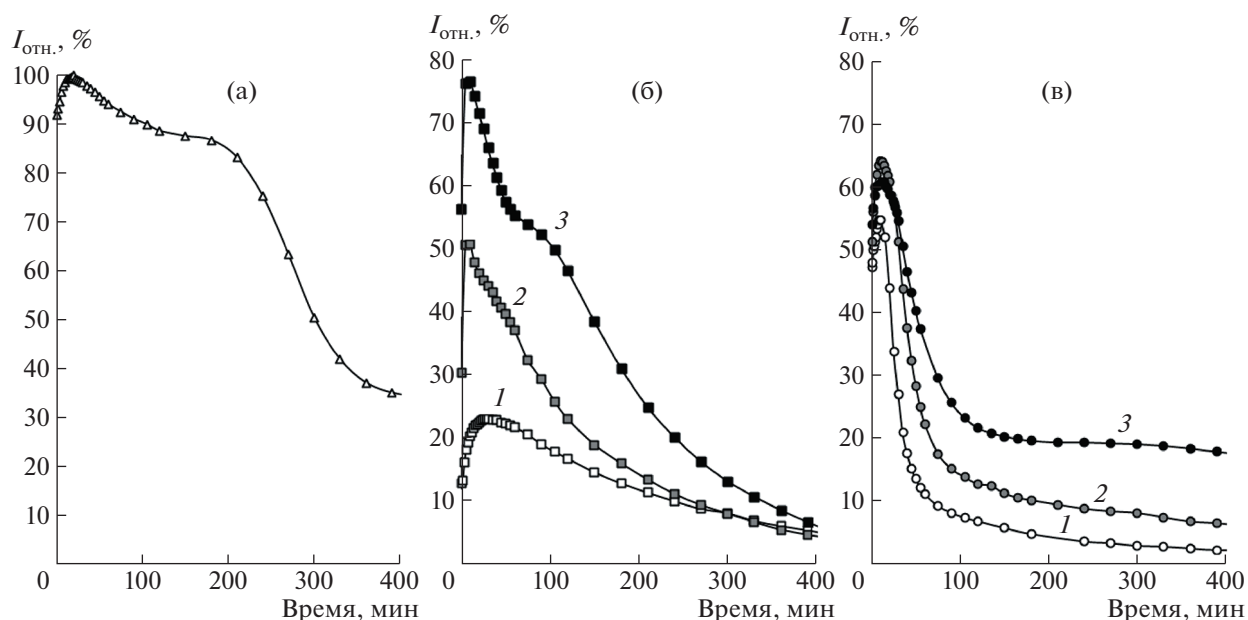


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности фотолюминесценции от времени облучения золь исходных (а) и композитных квантовых точек, стабилизированных ПАК–ПС-41 (1), ПАК–ПС-67 (2) и ПАК–ПС-116 (3) (б), а также ПВП–ПС-22 (1), ПВП–ПС-51 (2), ПВП–ПС-80 (3) (в).

Максимальное значение интенсивности ФЛ было зафиксировано для золь исходных квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой. При замене олеиновой кислоты на блок-сополимеры максимальное значение ФЛ снижается на 22–78% для композитов ПАК–ПС и на 35–45% для композитов ПВП–ПС. При этом, чем выше масса блок-сополимера, тем менее выражено снижение интенсивности ФЛ, что, по всей видимости, связано с плотностью покрытия квантовой точки стабилизатором. Чем плотнее обо-

лочка, тем лучше поверхность квантовой точки изолирована от воздействия кислорода и воды, в наибольшей степени ответственных за гашение ФЛ. Исходные квантовые точки покрыты монослоем олеиновой кислоты со следовыми количествами триоктилфосфина. При замене стабилизатора, вероятно, имеет место кооперативный эффект, когда молекул олеиновой кислоты из оболочки вытесняется больше, чем присоединяется звеньев блока ПАК или ПВП. Однако с увеличением длины блока ПС “бреши” в защитной

оболочке компенсируются уплотнением внешней короны из полистирола.

Суммируя результаты, стоит отметить, что все синтезированные в работе функциональные блок-сополимеры полистирола с полиакриловой кислотой и поли-4-винилпиридином могут быть использованы в качестве стабилизаторов квантовых точек CdSe/ZnS. Наблюдаемое снижение максимального значения интенсивности ФЛ может быть минимизировано увеличением длины блока полистирола. Обнаруженное улучшение фотостабильности квантовых точек, покрытых блок-сополимерами ПВП–ПС, выражающееся в сохранении пика ФЛ после облучения на протяжении 1 суток, может быть использовано в дальнейших исследованиях, направленных на создание высокоэффективных полимерных стабилизаторов для квантовых точек. Среди рассмотренных в работе полимерных лигандов лучшие свойства с точки зрения фотостабильности квантовых точек CdSe/ZnS имел блок-сополимер ПВП–ПС-80 с длиной блоков поливинилпиридина и полистирола 2×10^3 и 80×10^3 соответственно.

Авторы выражают благодарность А.Н. Антонову за изготовление крепления лазера для держателя кювет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-00326).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park H.C., Isnaeni, Gong S., Cho Y.-H. // *Small*. 2017. P. 1701805.
2. Trotsiuk L., Muravitskaya A., Kulakovich O., Guzatov D., Ramanenka A., Kelestemur Y., Demir H.V., Gaponenko S. // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. P. 105201.
3. Zhang W., Caldarola M., Lu X., Orrit M. // *ACS Photonics*. 2018. V. 5. P. 2960.
4. Cho S.-Y., Jeon H.-J., Yoo H.-W., Cho K.M., Jung W.-B., Kim J.-S., Jung H.-T. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 7273.
5. Kim K.-S., Zakia M., Yoon J., Yoo S.I. // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 224.
6. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 8458.
7. Willcock H., O'Reilly R.K. // *Polym. Chem*. 2010. V. 1. P. 149.
8. Spruell J.M., Levy B.A., Sutherland A., Dichtel W.R., Cheng J.Y., Stoddart J.F., Nelson A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem*. 2009. V. 47. P. 346.
9. Boyer C., Granville A., Davis T.P., Bulmus V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem*. 2009. V. 47. P. 3773.
10. Lowe A.B., Sumerlin B.S., Donovan M.S., McCormick C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 11562.
11. Qiu X.-P., Winnik F.M. // *Macromolecules* 2007. V. 40. P. 872.
12. Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Karpov O.N., Talrose R.V. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 2. P. 144.
13. Palaniappan K., Hundt N., Sista P., Nguyen H., Hao J., Bhatt M.P., Han Y.-Y., Schmiedel E.A., Sheina E.E., Biewer M.C., Stefan M.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem*. 2011. V. 49. P. 1802.
14. Bugakov M., Boiko N., Samokhvalov P., Zhu X., Moller M., Shibaev V. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. P. 4326.
15. Davis K.A., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4039.
16. Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 531.
17. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 2178.
18. Ezhov A.A., Karpov O.N., Merekalov A.S., Abramchuk S.S., Bondarenko G.N., Talroze R.V. // *J. Luminescence*. 2020. V. 220. P. 116992.
19. Zen'kevich E.I., Sagun E.I., Yarovoi A.A., Shul'ga A.M., Knyuksho V.N., Stupak A.P., von Borczyskowski C. // *Optics Spectroscopy*. 2007. V. 103. P. 958.