

PS 纳米球在羧甲基化壳聚糖自组装膜表面静电吸附行为研究^{*}

孟晓辉 刘文涛^{**} 何素芹 毛陆原 朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

摘 要 用 AFM 研究了 PS 纳米球在自组装有羧甲基化壳聚糖 (CM-CHI) 单层膜的云母基底上的吸附行为及 CM-CHI 自组装膜形貌对 PS 纳米球吸附行为的影响. 重点考察了盐浓度、吸附时间和温度对 PS 自组装动力学的影响. 在 CM-CHI 自组装膜制备条件一定的情况下, 20℃ 时 PS 最大覆盖率对应的盐浓度为 0.5 mol/L, 平衡吸附时间为 20 min, 对应的覆盖率约为 48.0%. CM-CHI 自组装膜形貌对覆盖率的影响主要表现为 PS 纳米球在由不同方法制备的 CM-CHI 自组装膜上的覆盖率在最宜吸附盐浓度, 平衡吸附时间内随吸附温度的升高而显著增大, 当 PS 吸附温度为 60℃ 时甚至有部分覆盖率达 65.0%. 此外, 还讨论了有关 CM-CHI 自组装膜是否干燥及 PS 自组装循环中冲洗用水盐浓度对 PS 纳米球覆盖率的影响.

关键词 自组装, 羧甲基化壳聚糖, PS, AFM

羧甲基化壳聚糖 (CM-CHI) 是壳聚糖的一种重要衍生物, 它在保留 C₂ 上—NH₂ 的同时又在 C₆ 上引入了一COOX 基团^[1], 这使其在不同的 pH 条件下可以呈现出不同的电性. 借助于 CM-CHI 的这一特性, 在不经历相分离^[2~4] 的情况下, 便可通过控制自组装过程中 CM-CHI 溶液的 pH 值来实现单分子膜的层内交联. 若在自组装过程中引入表面带电荷的纳米球^[5~7], 则借助 LBL 技术可成功地制备一层间封闭、层内畅通且层间有“立柱”共价连接的多层“类洋葱”状^[8] 多层膜结构, 相比传统应用于心血管支架上的药物载体涂层结构^[9], 该结构不仅能够大幅提高载药量, 还能在较长的时间内实现药物的稳定释放. 此外, 药物的释放速率还可通过控制单层膜的厚度及交联程度方便的加以调节, 而层间的“立柱”则又能保证心血管支架植入时表面涂层的完整性.

为了顺利地构筑 CM-CHI/纳米颗粒自组装三维体系, 首先需要对 CM-CHI 自组装膜的制备及纳米颗粒在 CM-CHI 自组装膜表面的吸附行为有一个比较深入的了解. 本工作利用 AFM 研究了不同条件下制得的 CM-CHI 自组装膜对表面呈负电性 PS 纳米球吸附行为的影响, 并考察了不同盐浓度、吸附时间、温度等因素对 PS 纳米球吸附行为的影响.

1 PS 纳米球的制备

于加有 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶中加入 1 wt% 的丙烯酸和 0.01 wt% 的十二烷基硫酸钠, 在适当的转速下搅拌均匀. 然后加入 10 wt% 的苯乙烯单体, 苯乙烯单体使用前已经 2% 的 NaOH 水溶液洗涤以除去阻聚剂. 通入氮气约 10 min 以排清空气, 待温度升至 70℃ 后加入 0.1 wt% 的过硫酸钾水溶液引发聚合. 10 h 后聚合反应停止, 将 PS 乳液经 2 wt% NaCl 破乳、离心并多次洗涤后配成不同盐浓度的 PS 乳液 (0.3 g/L) 待用.

2 CM-CHI/PS 纳米球自组装膜的制备

25℃ 下将新剥离的云母浸于 pH 约为 1.8 的 CM-CHI 水溶液中 10 min, 之后将基底分别置于 3 个盛有 pH 约为 1.8 的去离子水的烧杯中 20, 20, 10 s 并缓慢搅动, 然后将基底转移至真空烘箱中于 30℃ 加热 20 min. 待 CM-CHI 自组装膜充分干燥后将其移至不同盐浓度、pH 约为 6.0 的 PS 乳液中, 设定不同的吸附时间和温度, 然后将基底按之前所述用 pH 约为 6.0 的去离子水冲洗并干燥.

3 原子力显微镜表征

主要利用原子力显微镜 (AFM, Shimadzu SPM-9500 J3) 表征 PS 纳米球的粒径、CM-CHI 自组装膜的形貌以及 PS 纳米球的自组装行为.

AFM 表征条件是采用恒力模式下的 phase

^{*} 2009-11-23 收稿, 2010-03-17 修稿; 河南省自然科学基金 (基金号 200510459101, 2007430017) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

wtliu@zzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09419

imaging 模式,扫描速率为 0.5 Hz,图片分辨率均为 512 line/frame. 实验用探针的共振频率,弹性系数及曲率半径分别为 165 kHz, 5.8 N/m 和 10 nm. 文中所列图片均为 phase imaging 模式下的高度图.

PS 纳米球自组装行为表征统一采用覆盖率来衡量

$$R_c = \frac{a}{A} \times 100\%$$

其中 A 为扫描面积,即图幅(为了便于比较,本文所选用图幅均为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$), a 为纳米球的覆盖面积. R_c 的测量均由 AFM 附带分析软件“particle analysis”完成,为了保证实验数据的可靠性, R_c 数值的确定采用统计的方法对随机选取的 3 个扫描点($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)的 R_c 值做加权平均处理.

4 PS 纳米球自组装动力学

在 CM-CHI/PS 三维有序自组装结构的构筑过程中,适当高的 PS 覆盖率是必要的. 虽然相关研究^[7]表明交替自组装过程中,未吸附区域在下一个或多个循环过程中终将被覆盖,但过低的 PS 覆盖率必定会对三维有序自组装结构的构筑增添许多不确定因素. 本部分主要致力于研究不同外界条件(盐浓度,时间,自组装温度)对 PS 自组装行为的影响,其结果均用 R_c 表征.

相关研究^[10]表明,聚电解质自组装过程中,分子间的相互作用力(主要是斥力)对自组装膜的形貌特别是厚度有较大的影响. 在聚电解质自组装过程中引入适当浓度的无机盐不仅能够有效屏蔽分子间斥力使聚电解质分子排列更加紧密从而会影响自组装膜的密度,而且还能显著地降低分子内不同链段或结构单元之间的斥力,进而影响自组装膜的厚度. 但需要强调的是,过高的盐浓度在屏蔽聚电解质分子间及分子内静电斥力的同时,还可以有效地屏蔽聚电解质与基底之间的静电引力,甚至造成聚电解质的解吸附^[11].

图 1(a), 1(b) 中所涉及的样品均事先在基底上自组装上了一层 CM-CHI 单层膜,其自组装条件为, 25°C 下于 pH 为 1.8 的 CM-CHI 水溶液中自组装 10 min, pH 为 1.8 的去离子水冲洗, 30°C 下于真空烘箱中干燥 20 min. 如图 1(a), 20°C 下在同一吸附时间(30 min)内,随着盐浓度的增加, PS 纳米球之间静电力被有效屏蔽, R_c 随其增大,但当盐浓度增大至一定程度时(本文中不小于

0.5 mol/L),抗衡离子在屏蔽掉 PS 纳米球之间静电斥力的同时还屏蔽掉了 PS 纳米球与 CM-CHI 单层膜之间的静电引力,甚至可能造成了 CM-CHI 分子的解吸附,故而 R_c 明显减小. 本阶段工作得到的最大覆盖率 48.0% 对应的盐浓度为 0.5 mol/L. 图 1(b) 为 20°C , 0.5 mol/L NaCl 条件下, PS 纳米球吸附时间与其吸附量的关系图. 随着吸附时间的延长, PS 的覆盖率显著增加, 20 min 后即达吸附平衡,吸附平衡时的覆盖率最大可达 47.7%.

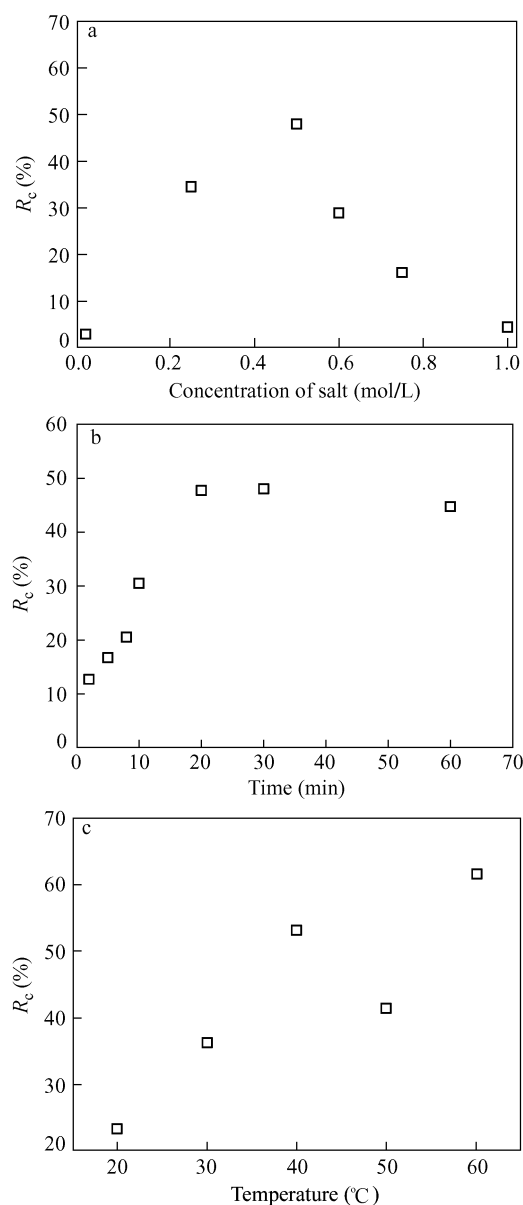


Fig. 1 The adsorption kinetics of PS nanosphere under different factors

a) The concentration of salt; b, c) The adsorption time and temperature

图 1(c)中涉及的基底与(a),(b)的差异在于 CM-CHI 自组装完成后冲洗用水的 pH 由 1.8 升至 2.8 左右. PS 纳米球的自组装条件为 0.5 mol/L NaCl, pH 约为 6.0, 时间均为 20 min. 很明显, 随着自组装温度的升高, PS 的覆盖率由 20℃ 时的 23.5% 剧增至 60℃ 的 61.7% (如图 2c). 此外, 同样是 20℃, 0.5 mol/L NaCl 条件下吸附 20 min 的图 1(c)系列样品的 PS 覆盖率仅有 23.5% (如图 2b), 而图 1(b)系列样品的则高达 47.7% (如图 2a). 结合前面关于 PS 自组装动力学研究的结论, 在最宜吸附盐浓度(0.5 mol/L), 平衡吸附时间内 PS 的覆盖率随自组装温度升高而增大仅用升温有利于 PS 纳米球热扩散从而加速其吸附是解释不通的. 在相同的操作人员, 同样的制样设备的情况下, 此现象基本上可以排除是人为操作因素对实验造成的误差. 结合样品制备条件, 唯

一可能的因素便是 1(c) 系列样品 CM-CHI 单层膜制备过程中冲洗用去离子水溶液 pH 值的改变.

CM-CHI 单层膜制备过程中, 冲洗用水 pH 对自组装膜形貌有显著的影响^[12]. 冲洗用水 pH 与 CM-CHI 自组装环境 pH 的些许差别都会引起自组装膜密度的显著变化和大量分子团聚体的形成. 由此便不难理解图 2(a), 2(b) 所示 R_c 的显著差异. 经 pH 为 2.8 的去离子水冲洗的 CM-CHI 自组装膜表面质子化程度降低的同时, 未完全吸附的 CM-CHI 分子链段以团聚体的形式存在 (如图 3a), 使得可与表面带负电荷的 PS 纳米球静电吸附的位点相对减少, 相同的冲洗强度下, 仅有部分牢固吸附的 PS 纳米球得以保留. 那么在相关工作已经验证淬火处理可以使自组装膜更加致密^[13]的情况下, 图 1(c) 中 PS 的覆盖率随自组装温度升高而增大的现象便可以作如下解释.

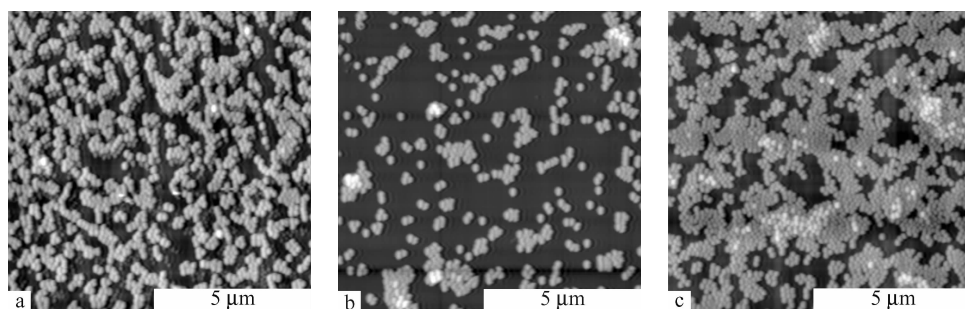


Fig. 2 The effect of the morphology of CM-CHI self assembled monolayer to the adsorption of PS nanosphere
a) 20℃, Rinsed with pH = 1.8 water; b) 20℃, Rinsed with pH = 2.8 water; c) 60℃, Rinsed with pH = 2.8 water

在热力学允许的条件下, 已吸附的且平铺的 CM-CHI 分子排列的更加紧密, 而那些团聚体则解聚, 其中一部分通过静电力吸附与基底表面, 从而显著增大 CM-CHI 自组装膜表面电荷密度以致引起 R_c 的显著增加; 另一方面, 部分解团聚的分子或链段在基底已吸附平衡的情况下更倾向于伸向溶液或发生解吸附, 伸向溶液的分子或链段若长度足够的话很容易引发次级吸附, 而部分解吸附的分子则可能缠附于 PS 纳米球表面, 并通过静

电力再整体发生次级吸附. 很明显, 这两种次级吸附都可以造成多层吸附现象 (如图 2c).

图 3 所示为 25℃ 下, 于 pH 为 1.8 的 CM-CHI 水溶液中自组装 10 min 并经 pH 为 2.8 的去离子水冲洗, 真空烘箱中干燥后的自组装膜表面形貌图. 其中样品 3(a) 未作进一步处理, 样品 3(b) 则又在 40℃ 于 pH 约为 6.0 的去离子水中经历了 20 min 的浸泡. 很明显, 样品 3(b) 表面的“亮点”个数明显大幅减少, 且 AFM 剖面分析表明样品 3

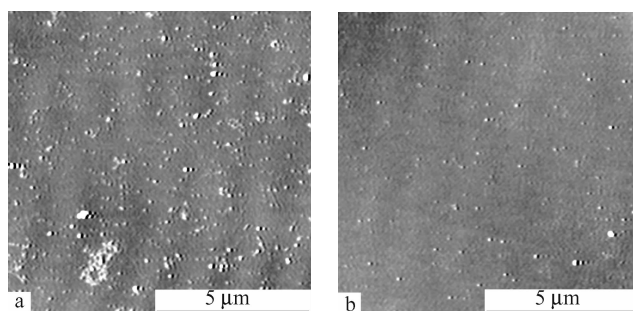


Fig. 3 The morphology changes of CM-CHI monolayer before (a) and after (b) a 20 min immersion in 40℃ aqueous solution

(b) 表面更加平整,其粗糙度不大于 1 nm. 这一实验现象很好地验证了以上关于造成图 1(c) 中 PS 的覆盖率随自组装温度升高而增大及图 2(c) 中多层吸附现象的推论.

5 制膜方法对 PS 自组装行为的影响

通常认为聚电解质在带相反电荷基底上的吸附经历了两个过程^[14]. 首先,聚电解质分子通过链段上的少数位点将自己固定于带相反电荷的基底上;接着链段通过其本身的构象调整实现整个链段与基底的紧密接触. 因而自组装完成后适当时间的干燥处理是获得高质量超薄膜所必需的.

样品 4(a), 4(b) 的差别在于 4(a) 在 PS 自组装之前,基底于 30℃ 经历了 20 min 的真空干燥处理,以使 CM-CHI 分子充分完成吸附构象的转变. CM-CHI/PS 双层膜制备过程中的处理如下: pH 为 1.8 的 CM-CHI 水溶液中 25℃ 自组装 10 min → pH 为 1.8 的去离子水冲洗 → 干燥或不干燥 → 0.5 mol/L NaCl, 20℃ 下自组装 30 min → pH 为 6.0 的去离子水冲洗 → 干燥待测; 样品 4(c), 4(d) 的区

别同上,但它们的制备过程稍有差异: pH 为 1.8 的 CM-CHI 水溶液中 25℃ 自组装 10 min → pH 为 1.8 的去离子水冲洗 → 干燥或不干燥 → 无 NaCl, 20℃ 下自组装 10 min → pH 为 6.0 的去离子水冲洗 → 干燥待测. 如前所述,未经构象调整的聚电解质分子仅有部分位点与基底相互作用. 在盐浓度不至于造成 CM-CHI 分子与 PS 纳米球过屏蔽的条件下(此处为 0.5 mol/L), PS 覆盖率的大幅减小(如图 4(b) 中 R_c 仅为 13.9%, 而 4(a) 则为 48.0%) 很可能是由无机盐造成的仅部分吸附的聚电解质的解吸附造成的. 基底表面 CM-CHI 的减少显著地降低了基底表面可以与 PS 纳米球作用的位点密度,进而影响到了 PS 纳米球的覆盖度. 而图 4(b) 中显著的双层吸附显现也为这一推论提供了有力的证据. 此外,相对于 0.5 mol/L NaCl 条件下的 PS 自组装,无盐条件下 CM-CHI 自组装膜是否干燥对 PS 覆盖率的影响不是很明显(如图 4(c), 4(d), 它们的 R_c 分别为 2.6% 和 3.6%), 这也进一步验证了以上推论.

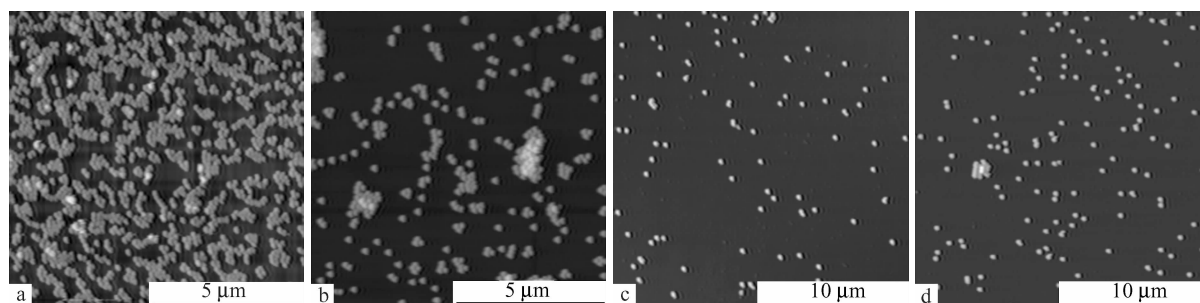


Fig. 4 The coverage rate changes caused by the drying process of CM-CHI self assembled monolayer

a) 30℃ Vacuum drying 20 min, 0.5 mol/L NaCl; b) Did not-dried, 0.5 mol/L NaCl; c) 30℃ Vacuum drying 20 min, no NaCl; d) Did not-dried, no NaCl

6 PS 自组装过程中冲洗用水盐浓度对 R_c 的影响

前面章节提到盐浓度可以显著影响 PS 纳米球的自组装行为,在其他条件不变的情况下,当盐浓度为 0.5 mol/L 时,平衡吸附时间内 R_c 可达极大值. 为了追求更高的 R_c 值,有必要确定 PS 纳米球自组装完成后冲洗用水盐浓度对 R_c 的影响. 即在保证 PS 吸附及冲洗全程在最宜吸附盐浓度条件下, R_c 是否有进一步提高的可能,毕竟单纯的去离子水在冲洗过程中会显著改变 PS 纳米球之间及其与基底之间的相互作用环境. 实验结果如图 5 所示,选用含 0.5 mol/L NaCl 的去离子水冲洗吸附平衡的 CM-CHI/PS 双层膜,在没有盐晶体覆盖的区域并没有实现 PS 纳米球的 100% 覆盖,甚至其覆盖率有些许降低.

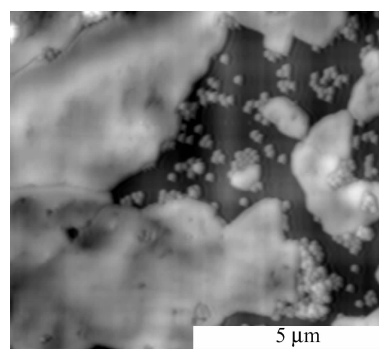


Fig. 5 The coverage rate of PS nanosphere with a rinse of 0.5 mol/L NaCl aqueous solution

7 结论

(1) PS 纳米球自组装动力学研究表明其最宜

吸附盐浓度为 0.5 mol/L, 平衡吸附时间为 20 min, 干燥可显著影响 PS 在基底表面的覆盖率, 无盐条对应的最大覆盖率约为 48.0%; (2) 在最宜吸附盐条件下则不明显; (4) PS 自组装过程中, 0.5 mol/L NaCl 水溶液冲洗处理不能显著提高 PS 纳米球的覆盖率. 65.0%; (3) 无机盐存在下, CM-CHI 自组装膜是否

REFERENCES

- 1 Rinaudo M. Polym Int, 2008, 57: 397 ~ 430
- 2 Harris J J, DeRose P M, Bruening M L. J Am Chem Soc, 1999, 121: 1978 ~ 1979
- 3 Mendelsohn J D, Barrett C J, Chan V V, Pal A J, Mayes A M, Rubner M F. Langmuir, 2000, 16: 5017 ~ 5023
- 4 Ku B C, Froia D, Steeves D, Kim D W, Ahn H, Ratto J A, Blumstein A, Kumar J, Samuelson L A. J Macromol Sci, 2004, 41: 1401 ~ 1410
- 5 Serizawa T, Takeshita H, Akashi M. Langmuir, 1998, 14: 4088 ~ 4094
- 6 Roldughin Vyacheslav I. Russ Chem Rev, 2004, 73: 115 ~ 145
- 7 Hammond P T. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2000, 4: 430 ~ 442
- 8 Dai H. J, Li X F, Long Y H, Wu J J, Liang S M, Zhang X L, Zhao N, Xu J. Soft Matter, 2009, 5: 1987 ~ 1989
- 9 Liu Lanxia (刘兰霞), Leng Xigang (冷希岗), Song Cunxian (宋存先). Foreign Medical Sciences: Biomedical Engineering (国外医学生物医学工程分册), 2005, 28: 168 ~ 170
- 10 Bouwman W G, Kjaer K. Macromolecules, 1998, 31: 8893 ~ 8906
- 11 Rojas J O, Ernstsson M, Neuman R D, Claesson P M. Langmuir, 2000, 18: 1604 ~ 1612
- 12 Shiratori S S, Rubner M F. Macromolecules, 2000, 33: 4213 ~ 4219
- 13 Ye S Q, Wang C Y, Liu X X, Tong X, Ren B Y, Zeng F. J Controlled Release, 2006, 112: 79 ~ 87
- 14 Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legars R. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 319 ~ 348

ELECTROSTATIC ADSORPTION OF SURFACE CHARGED POLYSTYRENE NANOSPHERES ON CARBOXYMETHYLATED CHITOSAN SELF ASSEMBLED MONOLAYER

MENG Xiaohui, LIU Wentao, HE Suqin, MAO Luyuan, ZHU Chengshen

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Atomic force microscopy (AFM) was chosen to investigate the electrostatic adsorption of PS nanospheres on carboxymethylated chitosan (CM-CHI) self assembled monolayer, and the effect of the morphology of CM-CHI self assembled monolayer on the adsorption of PS nanospheres. The concentration of electrolyte, adsorption time and temperature of the process of PS adsorption were especially concerned in the adsorption kinetics study. For the CM-CHI self assembled monolayer prepared under the same condition, the respective electrolyte concentration for maximal coverage rate (R_c), 48.0% at 20°C is 0.5 mol/L, and the time for equilibrium adsorption is 20 min. The effect of the morphology of CM-CHI self assembled monolayers on the R_c was represented by the rapid increase of R_c with the rise of adsorption temperature. The reason of this phenomenon was discussed thoroughly in this paper. The drying process of carboxymethylated chitosan self assembled monolayer and the washing process of PS nanosphere adsorption were also discussed to investigate their contribution to the R_c .

Keywords Self assembly, Carboxymethylated chitosan, PS, AFM