

原位凝聚法制备聚电解质微胶囊 ——模板中掺杂聚电解质质量对微胶囊结构与性能的影响*

全维 王 丰 朱 李 峻 高长有**

教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 通过在 CaCO_3 制备过程中加入不同浓度聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 的方法来控制掺杂进 CaCO_3 粒子中的 PSS 含量,得到了 PSS 掺杂量为 4% ~ 11%,尺寸均匀的 CaCO_3 球形微粒.在微粒表面仅吸附一层聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH)后,用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)使碳酸钙溶解,释放出的 PSS 与 PAH 原位凝聚制备得到了分散良好且完整的聚电解质复合物微胶囊.在所研究的范围内,模板微粒中 PSS 的含量对微胶囊的形态结构和性能没有明显影响.与传统的层层组装微胶囊相比,聚电解质复合物微胶囊有较好的热稳定性,但在高盐浓度下尺寸收缩程度较大.由于和层层组装微胶囊相比缺乏结合紧密的有序结构,原位凝聚法制备的微胶囊囊壁的截留分子量较大.

关键词 聚电解质, 原位凝聚, 微胶囊, 性能

尺寸为数百纳米至微米级的中空微胶囊作为一种新型的胶体系统,在医药、食品、化妆品以及催化等领域有着潜在的应用前景,引起了越来越多的关注^[1,2].传统的微囊制备方法主要有聚合反应法、相分离法及物理及机械法等^[1].此外,自组装形成的胶束也被人们广泛用来制备尺寸均一的胶囊.但这样形成的胶束缺乏稳定性,所以通常在分子中引入双键或其他可交联的基团,引发交联后使微胶囊的形态结构得到稳定^[3,4].随着科技的进步,人们对微胶囊的要求也越来越高,需要对微胶囊的结构和性能进行有效的调控.最近发展的一种技术以可被去除的胶体颗粒作为组装的模板,通过层层 (LbL) 组装技术^[5,6]将聚电解质沉积到胶体颗粒上,然后将作为模板的胶体颗粒溶解或分解,制备出了一类新结构的聚合物中空微胶囊^[7,8].这类新型微胶囊的形状和尺寸可由模板控制,囊壁组分可由组装材料控制,囊壁厚度可由组装层数和组装条件控制并可在纳米尺度范围内调控,并且可通过选用功能性构筑单元或胶囊内外修饰实现功能集成^[9,10].因此该种微胶囊在药物微载体、微反应器以及微储存器等领域有着广泛的应用前景.然而,尽管上述方法在微胶囊制备中获得了成功应用,很多方法包括层层组装法都存

在着制备过程复杂、耗时较长的缺点.因此开发一种既能尽量保留层层组装法的优点,同时过程又简单,易于大量制备微胶囊的方法无论在基础研究还是在实际应用中都很有意义.

在本课题组的前期工作中,我们利用聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 调控碳酸钙微粒的生长,得到内部含有 PSS 的 CaCO_3 胶体微粒 (CaCO_3 (PSS)); 在这种胶体微粒上 LbL 组装 PSS 和聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH),去核后可得到 PSS 填充的微胶囊,并观察到这种微胶囊可以通过电荷作用控制探针分子的渗透行为^[11,12].研究发现在 CaCO_3 (PSS) 模板溶解的过程中大量的 PSS 被释放到微胶囊外,剩下的 PSS 与第一层的 PAH 形成了稳定的络合物层,另有少量的 PSS 被截留在囊内处于自由状态.这种微胶囊的囊壁可以粗略地认为是由内层的 PSS-PAH 复合物层 (约 40 nm) 和外层的 PSS/PAH 层层组装膜构成的^[11].基于此结构模型,我们进一步建立了原位凝聚法制备微胶囊的技术,即在 CaCO_3 (PSS) 胶体微粒表面只吸附了一层 PAH 后去核,去核时释放出来的 PSS 与吸附的 PAH 原位凝聚形成微胶囊的囊壁,模板完全去除后便得到了中空微胶囊^[3].结果证明我们的设想是可行的,而且此方法非常简便快速.本文通过调节 PSS

* 2008-08-12 收稿,2008-09-17 修稿;国家自然科学基金 基金号 20434030、20774084)、国家杰出青年基金 基金号 50425311)和中国博士后科学基金 基金号 20070421171)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: cygao@mail.hz.zj.cn

的初始浓度,得到了含有不同 PSS 掺杂量的 CaCO_3 (PSS) 粒子.以这些微粒为模板,通过原位凝聚法制备了聚电解质复合物微胶囊,并重点研究这种复合物微胶囊的结构与性能.这些研究对于优化原位凝聚微胶囊的制备条件和性能,进而推动其应用十分必要.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 购自中国医药集团上海公司;聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) ($M_w = 70$ kDa)、聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH) ($M_w = 70$ kDa)、异硫氰酸荧光素 (ITC) 标记的葡聚糖 (ITC-dextran) ($M_w = 460$ kDa 和 2000 kDa) 均从 Sigma-Aldrich 购买.本实验所有用水均为三次蒸馏水.

1.2 CaCO_3 (PSS) 球形粒子的制备

将 Na_2CO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 配成 0.05 mol/L 的溶液.取一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,加入一定量的 PSS,溶解后稳定 20 min.超声条件下迅速加入等体积的 Na_2CO_3 溶液,并继续超声 10 s.然后在室温下静置 30 min,将所得粒子用离心法快速收集,并用水洗涤 3 次.

1.3 PAH 在模板上的组装和中空微胶囊的制备

将 PAH 溶于 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中,配成 2 mg/mL.取一定量 CaCO_3 (PSS) 球形粒子悬浮液中粒子浓度约 0.5 wt%,加入 PAH 溶液保持 30 min,其间轻微振荡.离心去上部清液,离心洗涤 3 次.在吸附了一层 PAH 的 CaCO_3 (PSS) 粒子中加入 0.02 mol/L EDTA 去核,轻微振荡下反应 30 min.然后离心去上部清液,再用新鲜 EDTA 溶液反复洗涤直至加入 EDTA 后无气泡产生.最后用水洗涤 3 次,微胶囊悬浮液呈半透明状,贮存备用.作为对照的 PAH/PSS LbL 微胶囊采用未添加 PSS 的碳酸钙为模板,参照文献 [4] 制备.

1.4 微胶囊的稳定性

为了测量盐稳定性,将微胶囊分散在 3 mol/L 或 5 mol/L 的 NaCl 溶液中一定的时间后用激光共聚焦显微镜 (CLSM) 观察,测定微胶囊盐处理前后的尺寸变化率 $(D - D_0)/D_0 \times 100\%$,其中 D_0 和 D 分别为微胶囊处理前和后的直径.为了测量碱稳定性,将微胶囊分散在不同 pH 的 NaOH 溶液中一定时间后用 CLSM 观察,测定微胶囊碱处理前

后的尺寸变化率.为了测量微胶囊的热稳定性,将一定量的微胶囊的悬浮溶液装入试管,然后放置在 70℃ 的水浴中处理 2 h.在室温下自然冷却后用 CLSM 观察,测定微胶囊热处理前后的尺寸变化率.以上平均直径的测定每个样品至少统计 100 个微胶囊.

1.5 测试与表征

1.5.1 扫描电子显微镜 (SEM) 将 CaCO_3 粒子或微胶囊稀释至约 3×10^7 个/mL,滴在清洗干净的玻璃片上,室温下过夜自然干燥.喷金后采用 FEI SIRION-100 型 SEM 对样品进行测试,并用附带的 EDX 对样品进行元素分析.

1.5.2 透射电子显微镜 (TEM) 将 10 μL 微胶囊悬浮液滴加到 200 目镀碳膜的铜网上,在空气中自然干燥过夜.在 JEOL JEM 200CX 型 TEM 下观察.加速电压 100 kV).

1.5.3 扫描力显微镜 (SFM) 将 10 μL 微胶囊悬浮液滴加到新剥开的云母片上,在空气中自然干燥过夜.然后在室温下用 Seiko SPI3800N 型 SFM 进行测试.采用动态力模式进行测试.

1.5.4 激光共聚焦显微镜 (CLSM) 对于一般性的观察,分别取一定体积的微胶囊,在 CLSM 下 (Radiance 2100, Bio-Rad) 用 100 倍油镜观察.研究微胶囊的渗透性时,取一定体积的微胶囊悬浮液,与等体积的荧光染料溶液混合均匀,10 min 后在 CLSM 下观察取图.

1.5.5 ζ -电位 CaCO_3 (PSS) 粒子和微胶囊的 ζ -电位在纯水中用 Zetasizer Nanoinstrument Nano Z 测定,通过 3 次平行实验取平均值.

1.5.6 UV-Vis 光谱 将 CaCO_3 (PSS) 粒子在 90℃ 下干燥过夜至恒重,然后溶于 0.1 mol/L HCl 溶液.用 Shimadzu UV-Vis 2550 spectrophotometer 测得紫外-可见光吸收光谱.在 225 nm 处的吸收对应的是 PSS 中苯环的吸收峰.根据 PSS 在同样溶剂环境中的标准曲线来计算 CaCO_3 (PSS) 粒子中的 PSS 的含量.

2 结果与讨论

2.1 不同 PSS 掺杂量 CaCO_3 微粒的制备与表征

带有磺酸基的 PSS 分子与 Ca^{2+} 以及 CaCO_3 粒子之间存在较强的相互作用,进而能够在溶液中显著影响 CaCO_3 晶体的形成过程^[5,16]. PSS 能与 Ca^{2+} 形成复合物,降低了溶液中自由 Ca^{2+} 离子

的浓度,从而降低了离子相互作用生成沉淀的速率.另外,PSS对先形成的 CaCO_3 微晶也具有保护作用^[5,16].当PSS在硝酸钙和碳酸钠混合液中的最终浓度为0.5 mg/mL时所得到的 CaCO_3 (PSS)微粒如图1 (a)所示.良好的球形形貌表明这种 CaCO_3 可以作为理想的微胶囊的模板.通过统计微粒的CLSM图,得出微粒粒径为 $(1.0 \pm 0.6) \mu\text{m}$.粒子的表面非常粗糙,有许多尺寸在50~100 nm的小微粒.此前的研究发现, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 溶液混合后会立即成核,生成 CaCO_3 的纳米微粒.由于PSS的存在,这些微粒可以被稳定下来并进一步自发聚集形成微米尺寸 CaCO_3 微粒^[1].在这个过程中PSS可被掺杂到碳酸钙粒子的内部或吸附于表面,可作为原位凝聚时PSS的来源.此外粗糙的表面也有利于PAH的大量吸附,从而有利于原位凝聚的发生.

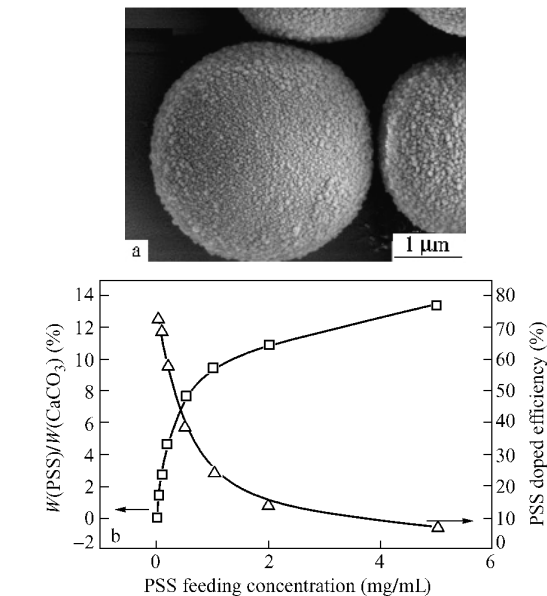


图 1 (a) SEM image of the PSS-doped CaCO_3 particles ;
(b) The influence of PSS feeding concentration on the PSS content of the PSS-doped CaCO_3 particles

通过调节PSS的浓度可以控制掺杂进 CaCO_3 粒子中的PSS含量.首先用EDX和UV-Vis测定了PSS最终浓度为0.5 mg/mL时制得的碳酸钙微粒中PSS的含量,分别为8.7%和9.0%.为了讨论的一致性,在下文中所有PSS的含量都是由EDX测定的.分析得到的 CaCO_3 微粒中实际PSS掺杂量、掺杂效率和PSS加入量的关系见图1 (b).当PSS在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 混合液中的最终浓度小于1 mg/mL时, CaCO_3 微粒中PSS掺杂量几乎随

着PSS加入量线性增大.而当PSS加入量大于1 mg/mL时,其趋势变缓.表明后期 CaCO_3 微粒中PSS掺杂量达到了饱和,相应的掺杂效率也随之降低.当PSS加入量大于5 mg/mL时,可以认为PSS绝大部分没有被掺杂.

2.2 原位凝聚法制备复合物微胶囊的条件优化
首先用 ζ -电位跟踪了不同PSS掺杂量的 CaCO_3 为模板微胶囊的组装过程.PSS的最终浓度分别为0.2、0.4、1、2和3 mg/mL时,掺杂进 CaCO_3 微粒中的PSS含量分别是4.6 wt%、7.7 wt%、9.6 wt%、10.9 wt%和11.7 wt%.掺杂PSS的 CaCO_3 微粒在中性条件下的表面电位均为-45 mV左右(图2),这与文献报道的不同模板进行组装时PSS为最外层的微胶囊电位值相一致^[7].由于合成 CaCO_3 微粒时PSS均为大过量,所得 CaCO_3 (PSS)微粒的外表面都吸附了一层PSS,所以 ζ -电位随着PSS掺杂量的增加变化不大.

当组装一层PAH后,粒子表面电位均反转为正值(图2),说明PAH在不同PSS掺杂量的 CaCO_3 微粒表面均可组装.组装一层PAH后各粒子 ζ -电位均在+20 mV以下,并随粒子中PSS含量的增加而略有增大,但整体上低于1bL微胶囊PAH为最外层时的 ζ -电位(+30~40 mV)^[7].这可能是由于 CaCO_3 粒子粗糙表面含有较多的PSS以及PAH和碳酸根之间较强的相互作用造成的^[8].吸附了PAH的不同PSS掺杂量的 CaCO_3 微粒用EDTA溶液去核时均可得到完整的中空微胶囊.所得的微胶囊在中性环境中 ζ -电位均为负值(图2).除了模板中PSS含量为最高时的11.7%微胶囊以外,其他胶囊的 ζ -电位受模板中PSS含量的影响不大.这表明形成初级囊壁后模板中的PSS向囊外释放,这些微胶囊的囊壁外表面所吸

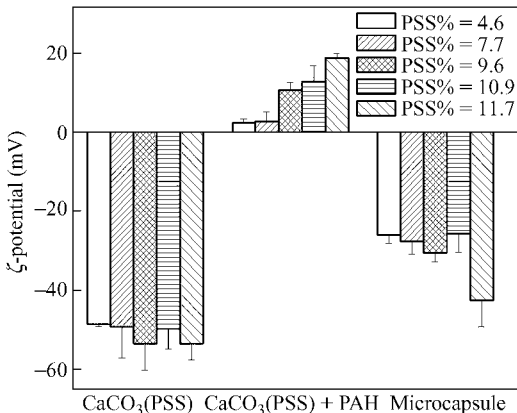


Fig. 2 ζ -potentials of the microparticles and the microcapsules

附的 PSS 含量基本相同.

以不同 PSS 掺杂量的 CaCO_3 微粒为模板制备得到的中空微胶囊的形貌没有明显区别. 图 3 (a) 是以 PSS 掺杂量为 9.6 wt% 的 CaCO_3 为模板去核后得到的中空微胶囊在水溶液中的光学显微镜照片. 从照片中同样可以看出微胶囊形状完整并可很好地分散在水中, 而且尺寸均匀, 为 $(1.5 \pm 0.4) \mu\text{m}$. 干燥后的 TEM 图片 (图 3b) 也呈现超薄中空微胶囊塌陷后典型的褶皱结构.

用 SFM 研究了所得微胶囊的表面形貌及囊壁厚度 (图 3c, 3d). 以 PSS 掺杂量为 10.9% 的

CaCO_3 (PSS) 为模板制得尺寸为 $(1.3 \pm 0.6) \mu\text{m}$ 的微胶囊为例, 测得双层的囊壁厚度约为 $(7.5 \pm 3.5) \text{nm}$, 干燥后表面平滑无褶皱处的均方根粗糙度为 8.0 nm (图 3d). 用 PSS 不同掺杂量的 CaCO_3 (PSS) 模板得到的微胶囊囊壁厚度均在 $16 \sim 20 \text{ nm}$ 之间. 在聚电解质凝聚制备微胶囊的过程中, CaCO_3 (PSS) 微粒起到了牺牲模板和 PSS 储存库的作用. 当模板被 EDTA 去除时, 储存的 PSS 立即释放. 除一部分参与成壁外, 其它均释放出微囊, 因此 PSS 掺杂量的变化对微胶囊的囊壁厚度影响并不大.

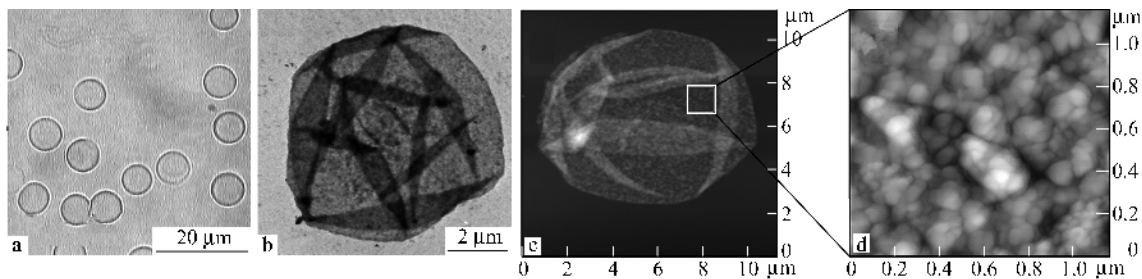


图 3 (a) Optical microscopy, (b) TEM, (c) SFM and its magnified (d) images of the coacervation microcapsules, (d) magnified image of the area shown in (c)

a) and b) PSS content in the CaCO_3 particles is 9.6 wt% ; c) PSS content in the CaCO_3 particles is 10.9 wt% .

以不含 PSS 的 CaCO_3 为模板制备了 $(\text{PSS}/\text{PAH})_3\text{PSS}$ 微胶囊, 元素分析测得其 PSS 的含量约为 60%, 与文献中报道的结果一致^[9,20]. 我们同样用元素分析研究了用不同 PSS 掺杂量的 CaCO_3 -(PSS) 模板制备的复合物微胶囊中的 PSS 含量, 结果表明各微胶囊中 PSS 的含量均在 70% ~ 75% 之间, 相应的 PAH 含量为 25% ~ 30%, 与文献报道在 pH 中性条件下 PAH/PSS 复合物中 PAH 的含量为 27 wt% 结果一致^[11], 说明其结构均为原位凝聚而成的无规的复合物而非层层组装结构. 上述结果说明, 在所研究的范围内, 所掺杂的 PSS 的量都足够与 PAH 形成复合物, 并且所得微胶囊受碳酸钙微粒中 PSS 的含量影响很小, 因此其制备过程更易控制.

2.3 原位凝聚微胶囊的性能

2.3.1 盐稳定性

以 CaCO_3 (PSS) 为模板制得的复合物微胶囊分别在 3 mol/L 和 5 mol/L 的 NaCl 溶液中处理 10 min 后, 发现在 3 mol/L 的盐溶液中微胶囊尺寸基本不变, 但浓度增高到 5 mol/L 时微胶囊尺寸会明显缩小. Vinogradova 等^[12]认为 LbL 组装的 PSS/PAH 微胶囊在 NaCl 浓度小于 3 mol/L 时囊壁处于互相搭接 (ethered) 状态, 盐的加入对

胶囊尺寸影响不大. 但 NaCl 浓度继续升高时, 囊壁处于熔融 (melted) 状态, 大量的离子交联点被破坏. Fery 等^[13]也发现盐的加入使微胶囊的尺寸变小, NaCl 浓度大于 3 mol/L 时囊壁明显变软. 产生这一现象的原因是强电解质 NaCl 的加入增加了反离子的浓度, 其中的一部分渗透到囊壁中部分屏蔽了静电作用力. 盐的加入起到了“增塑剂”^[14]或“掺杂剂”^[15]的作用, 使分子链的活动能力增加, 自发形成更加无规和紧缩的构象, 使胶囊尺寸缩小. 不同 PSS 掺杂量的 CaCO_3 (PSS) 为模板制得的微胶囊经 5 mol/L NaCl 处理 10 min 后, 直径收缩了 23% ~ 28%, 而用未掺杂的 CaCO_3 为模板制得的 $(\text{PSS}/\text{PAH})_3\text{PSS}$ 微胶囊经 5 mol/L NaCl 处理 10 min 后直径收缩仅为 15%, 收缩程度明显小于复合物微胶囊. 复合物微胶囊中 PSS 含量为 70% ~ 75%. 通过计算可知 PSS 与 PAH 的单体单元摩尔比约为 1.3:1, 加上 PSS 为强聚电解质, 复合物微胶囊囊壁完全是呈电负性的. 而用不含 PSS 的 CaCO_3 为模板制备的 $(\text{PSS}/\text{PAH})_3\text{PSS}$ 微胶囊的 PSS 含量为 60%, PSS 与 PAH 的单体单元摩尔比为 0.7:1. 但 PAH 是弱聚电解质, 其电离程度受环境影响很大, 文献报道近中性条件下组装的 PSS/

PAH 多层膜中 PAH 是部分而非完全电离的,因此可以粗略地认为多层膜中的电荷是相互中和的^[6].这种近似电中性的结构受外界盐浓度的影响较小,因此在高盐浓度下尺寸收缩较小,而复合微胶囊由于带有较多的负电荷,在高盐浓度下其相互排斥作用受到的屏蔽更大,因此尺寸收缩程度更大.

2.3.2 碱稳定性 随着 pH 值的升高,PAH 会逐渐失去电荷,从而破坏囊壁中的离子相互作用.选择 pH = 9 ~ 12 这个范围研究复合物微胶囊的碱稳定性.光镜下观察到复合物微胶囊在碱性条件下直径迅速发生变化,而且这种变化过程较快,10 min 后即可认为尺寸不再发生变化.以 PSS 掺杂量为 7.7% 的 CaCO₃ (PSS) 为模板制得尺寸为 (1.0 ± 0.5) μm 的复合物微胶囊为例, pH 值大于 9 时,其直径增大(图 4).这是因为 PAH 的等电点约为 8.4^[7],在 pH > 9 的条件下,PAH 部分去质子化而进一步失去正电荷,导致囊壁净负电荷量进一步增加,PSS 由于相互排斥作用而使微胶囊尺寸增大,并随 pH 的增加而进一步增大.当达到临界 pH 值 (pH 12) 时,微胶囊却显著收缩,尺寸明显变小.这是因为在 pH = 12 时,囊壁中的 PAH 进一步去质子化,离子交联点明显减少,微囊的力学强度降低,PAH/PSS 复合物开始逐渐解离,一部分 PSS 获得足够的自由度而从囊壁中释放出去,剩余的分子链得以形成更为无规和紧缩的构象,因而微胶囊尺寸发生收缩.这种随 pH 值升高尺寸先膨胀、后收缩的现象在 LbL 组装的 PAH/PSS 微胶囊中也曾观察到^[7].将微胶囊用 pH > 12 的 NaOH 溶液处理后,由于 PAH/PSS 复合物的加速解离,微胶囊很快溶解,10 min 后已观察不到完整的微胶囊.

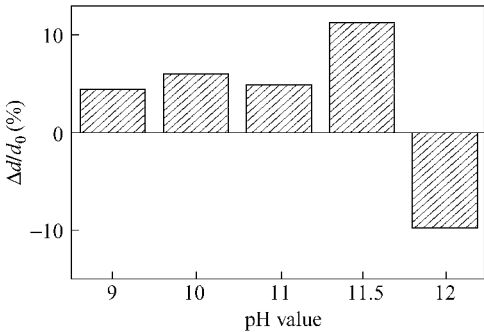


Fig. 4 Size variation of the coacervation microcapsules under alkaline treatment with different pH
PSS content in the template used here is 7.7 wt %.

2.3.3 热稳定性 作为反应或包埋/释放的载

体,微胶囊在许多场合下都要经受较高温度的处理,因此其结构对温度的响应性能也非常重要.微胶囊的热稳定性体现在其宏观形状的保持能力,尺寸及壁厚的变化等.微胶囊对热的响应与其囊壁材料与制备方式密切相关.我们研究了用不同 PSS 掺杂量的 CaCO₃ (PSS) 微粒为模板制得的微胶囊经 70℃ 热处理 2 h 后的尺寸变化(图 5a).结果表明,所有微胶囊热处理后均发生收缩,但收缩程度较小,在 6% 以下,说明该方法制得的微胶囊具有较好的热尺寸稳定性.与此相比用不掺杂的 CaCO₃ 为模板制得的 (PSS/PAH)₃ PSS 微胶囊相同热处理条件下直径收缩程度超过 25%. Köhler 等^[8,29]的研究结果表明,在分子链获得足够自由度的前提下,聚电解质微胶囊总是倾向于缩小与水的接触面积以降低总的表面能,而且聚电解质的链段也倾向于采取更加无规和折叠收缩的构象,这些驱动力将使微胶囊收缩;而囊壁内过量的同种电荷之间的排斥作用倾向于增加彼此之间的距离,使微胶囊出现膨胀.微胶囊发生收缩还是膨胀将由这两种不同方向的驱动力的综合作用所决定.温度升高可以增加链段的活动能力,有利于囊壁结构重排.微胶囊壁内正负电荷基本平衡时,微胶囊倾向于收缩而减小表面能;而当囊壁内有大量过剩的电荷时,电荷之间的排斥起主导作用,微胶囊倾向于膨胀.前面的研究已经表明 PSS/PAH 层层组装微胶囊中的正负电荷基本平衡^[6],温度的升高使胶囊收缩;而复合物微胶囊中有较多过剩负电荷,电荷排斥力对微胶囊的收缩有一定抵御作用,因此综合作用表现为微胶囊尺寸的略微减小.

尽管复合物微胶囊经热处理后尺寸变化不大,但 SFM 表征结果表明微胶囊的表面粗糙度在热处理后明显增大.以 PSS 掺杂量为 10.9% 的 CaCO₃ 为模板制得尺寸为 (1.3 ± 0.6) μm 的微胶囊为例,干燥后表面平滑无褶皱处的均方根粗糙度为 8.0 nm(图 3c,3d) 经 70℃ 热处理 2 h 后则增大到 12.9 nm,而且表面形态由原来的粒状转变为长条状(图 5b,5c),证明热处理后囊壁分子链确实发生了结构的重组.

2.3.4 选择渗透性 囊壁的通透性能对于微胶囊的物质包埋与释放至关重要.用不同 PSS 掺杂量的 CaCO₃ (PSS) 微粒为模板制得的微胶囊对大分子的渗透行为没有太大区别.以 PSS 掺杂量为 11.7% 的 CaCO₃ 为模板制得尺寸为 (1.3 ± 0.6)

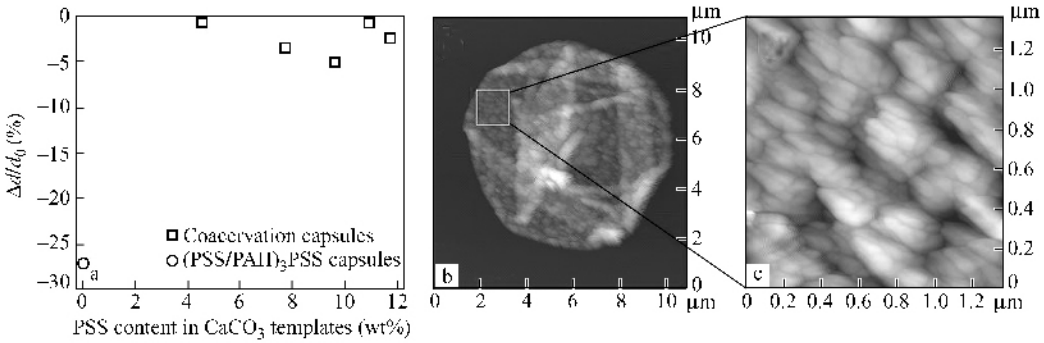


Fig. 5 (a) Size variations of different microcapsules after annealing at 70℃ for 2 h; (b) SFM images of the coacervation microcapsules after annealing at 70℃ for 2 h; (c) magnified image of (b) at the pointed area
PSS content in the CaCO_3 particles used here is 10.9 wt% .

μm 的微胶囊为例, 分子量为 460 kDa 的 FITC-dextran 可以透过微胶囊, 表现为微胶囊内外的荧光强度基本一致 (图 6a). 值得注意的是, 微胶囊囊壁的荧光强度明显低于胶囊内外的荧光强度, 这是由于标记了 FITC 的 dextran 带有少量的负电荷^[6], 因此和带负电的胶囊壁有排斥作用. 而 2000 kDa 的 FITC-dextran 则不能透过微胶囊囊壁, 表现为胶囊内部观察不到荧光 (图 6b). 而用

不掺杂的 CaCO_3 为模板制得的 $(\text{PSS}/\text{PAH})_3\text{PSS}$ 微胶囊 460 kDa 的 FITC-Dextran 无法透过囊壁, 说明复合物微胶囊的截留分子量较层层组装微胶囊大. 除了壁厚的差异外, LbL 组装微胶囊在组装过程中, PAH 和 PSS 分子链上的电荷匹配较好, 结构相对有序, 囊壁结构较为紧密, 因此其截留分子量小于原位凝聚法制备得到的微胶囊.

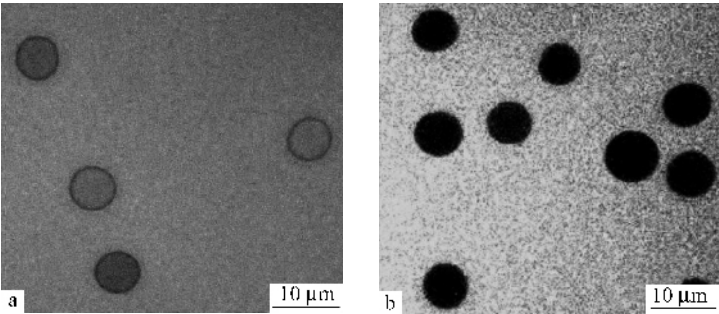


Fig. 6 CLSM images of the microcapsules after incubated in FITC-dextran solutions
a) $M_w \sim 460$ kDa; b) $M_w \sim 2000$ kDa; PSS content in the template used here is 11.7 wt% .

3 结论

采用加入不同浓度的 PSS, 得到了 PSS 掺杂量为 4% ~ 11%、尺寸均匀的 CaCO_3 球形微粒. 在 CaCO_3 (PSS) 微粒表面仅组装一层 PAH 后, 用 EDTA 溶解碳酸钙并释放出 PSS; 释放的 PSS 与 PAH 原位凝聚即可直接得到分散良好且完整的聚电解质复合物微胶囊. 在所研究的范围内, PSS 掺杂量对微胶囊的形态结构和性能没有明显影响, 表明所掺杂的 PSS 的量都足够与 PAH 形成复

合物. 并且所得微胶囊受碳酸钙微粒中 PSS 的含量影响很小, 因此其制备过程更易控制. 与 LbL 微胶囊相比, 得到的聚电解质复合物微胶囊有较好的热稳定性, 但在高盐浓度下尺寸收缩程度较大; 由于缺乏相对有序的结构, 其囊壁的截留分子量较大. 原位凝聚法简便快捷, 易于大量制备微胶囊, 所得微胶囊的结构和性能基本不受掺杂的 PSS 含量影响. 此外, 该方法也可推广到其他聚电解质体系, 因此有较大的应用推广价值.

REFERENCES

1 Liang Zhiqi (梁治齐). Microcapsule Technique and Their Applications (微胶囊技术及其应用). Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1999. 1 ~ 3

2 Caruso F. Chem-Eur J, 2000, 6: 413 ~ 419

3 Wolfgang M. Chem Soc Rev, 2000, 29: 295 ~ 303

4 Chen D, Jiang M. Acc Chem Res, 2005, 38: 494 ~ 502

5 Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237

6 Decher G, Hong J D. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 321 ~ 327

7 Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, Davis S A, Möhwald H. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 2201 ~ 2205

8 Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. Science, 1998, 282: 1111 ~ 1114

9 Peyratout C S, Dähne L. Angew Chem Int Edit, 2004, 43: 3762 ~ 3783

10 Feng Zhiqiang (封志强), Gao Changyou (高长有), Shen Jiacong (沈家骢). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (6): 823 ~ 827

11 Tong W J, Dong W F, Gao C Y, Möhwald H. J Phys Chem B, 2005, 109: 13159 ~ 13165

12 Tong W J, Song H Q, Gao C Y, Möhwald H. J Phys Chem B, 2006, 110: 12905 ~ 12909

13 Wang F, Feng J, Tong W, Gao C. J Mater Chem, 2007, 17: 670 ~ 676

14 Tong W J, Gao C Y, Möhwald H. Chem Mater, 2005, 17: 4610 ~ 4616

15 Jada A, Verraes A. Colloids Surf A, 2003, 219: 7 ~ 15

16 Wang T, Cölfen H, Antonietti M. J Am Chem Soc, 2005, 127: 3246 ~ 3247

17 Sukhorukov G B, Donath E, Davis S A, Lichtenfeld H, Caruso F, Popov V I, Möhwald H. Polym Adv Technol, 1998, 9: 759 ~ 767

18 Georgieva R, Dimova R, Sukhorukov G, Ibarz G, Möhwald H. J Mater Chem, 2005, 15: 4301 ~ 4310

19 Ruths J, Essler F, Decher G, Riegler H. Langmuir, 2000, 16: 8871 ~ 8878

20 Caruso F, Niiura K, Furlong D N, Okahata Y. Langmuir, 1997, 13: 3422 ~ 3426

21 Moya S, Dähne L, Voigt A, Leporatti S, Donath E, Möhwald H. Colloids Surf A, Physicochem Eng Aspects, 2001, 183: 27 ~ 40

22 Lebedeva O V, Kim B S, Vasilev K, Vinogradova O I. J Colloid Interf Sci, 2005, 284: 455 ~ 462

23 Heuvingh J, Zappa M, Fery A. Langmuir, 2005, 21: 3165 ~ 3171

24 Jomaa H W, Schlenoff J B. Macromolecules, 2005, 38: 8473 ~ 8480

25 Kato N, Schuetz P, Fery A, Caruso F. Macromolecules, 2002, 35: 9780 ~ 9787

26 Choi J, Rubner M F. Macromolecules, 2005, 38: 116 ~ 124

27 Déjugnat C, Sukhorukov G B. Langmuir, 2004, 20: 7265 ~ 7269

28 Köhler K, Shchukin DG, Möhwald H, Sukhorukov G B. J Phys Chem B, 2005, 109: 18250 ~ 18259

29 Köhler K, Möhwald H, Sukhorukov G B. J Phys Chem B, 2006, 110: 24002 ~ 24010

30 Gao C Y, Donath E, Möhwald H, Shen J C. Angew Chem Int Edit, 2002, 41: 3789 ~ 3793

POLYELECTROLYTE MICROCAPSULES FABRICATED *VIA in situ* COACERVATION
—— THE INFLUENCE OF DOPED POLYELECTROLYTE
AMOUNT IN THE TEMPLATES ON THEIR STRUCTURES AND PROPERTIES

TONG Weijun, WANG Feng, ZHU Yang, LI Jun, GAO Changyou
*Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)*

Abstract The fabricating conditions for the *in situ* coacervated polyelectrolyte microcapsules were optimized, and their influences on the capsule structures and properties were elucidated. Poly (styrene sulfonate) (PSS) doped CaCO₃ was first used as an additive to modify the growth of CaCO₃ microparticles. During this process, the PSS molecules were integrated into the CaCO₃ particles or adsorbed on their surfaces. By changing the feeding concentration of the PSS during the fabrication, the PSS doped CaCO₃ particles with a PSS content of 4% ~ 11% were obtained. After only one layer of poly (allylamine hydrochloride) (PAH) was adsorbed onto the PSS-doped CaCO₃ particles, the templates were dissolved by disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate (EDTA) to

liberate the PSS molecules, which in situ coacervated with the coated PAH to form the capsule walls. After complete removal of the templates, intact complex microcapsules were successfully obtained. Results showed that all the CaCO_3 particles with different PSS amount could be used as the templates to fabricate the coacervated microcapsules. The structures of the as-prepared microcapsules were characterized by confocal laser scanning microscopy (CLSM), transmission electron microscopy (TEM) and scanning force microscopy (SFM), finding no significant influence of the PSS doped amount in the CaCO_3 particles. Compared with layer-by-layer (LbL) assembled polyelectrolyte microcapsules, the complex microcapsules shrank more seriously in 5 mol/L NaCl solution because their walls have net negative charge which is more sensitively screened by the salt. Due to the repulsion of the negative charge in the capsule walls, the complex microcapsules showed better ability against the thermal induced shrinkage. Because of the less ordered structures compared with the LbL microcapsules, the coacervated walls of the complex microcapsules possessed higher cut-off molecular weight. Therefore, one can conclude that the amount of the doped PSS in the CaCO_3 particles has no significant influence on the structures and properties of the coacervated microcapsules, and thus the method is more attractive in terms of quality control. Moreover, the method can be extended to other polyelectrolyte systems as well, for example, natural biomacromolecules.

Keywords Polyelectrolytes, *in situ* Coacervation, Microcapsules, Properties