

·研究简报·

纳米金掺杂中空微胶囊的制备与表征^{*}

封志强 高长有^{**} 沈家骢

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 将表面含有双键的二氧化硅微粒分散在纳米金和聚乙烯吡咯烷酮溶液中. 在此溶液中以聚乙烯吡咯烷酮为模板聚合物进行丙烯酸的模板聚合, 得到二氧化硅为核、聚丙烯酸/聚乙烯吡咯烷酮/纳米金为壳层的核壳结构微粒. 用氢氟酸将二氧化硅微粒去除后, 得到了纳米金粒子掺杂的微胶囊. 分别用扫描电子显微镜和激光共聚焦显微镜表征了微胶囊在干态和湿态下的形貌. 通过电子衍射和透射电子显微镜确证了纳米金粒子在微囊壁上的存在和分布.

关键词 微胶囊, 模板聚合, 纳米粒子

结构、性能可调控的微胶囊在药物缓释、人工细胞、微反应器等领域有潜在的应用前景, 近年来备受关注. 另一方面, 纳米微粒具有独特的量子效应和巨大的表面效应, 并在多个领域显示出了重要的应用价值, 如催化、抗菌等. 在某些特定的应用场合, 常常要求微胶囊具有光、热、pH 等智能响应性能^[1]. 将纳米微粒复合到微胶囊中, 是获得功能化微胶囊的一个值得探索的研究. 例如, 磁性纳米粒子复合的微囊, 在交变电磁场的作用下, 微囊的渗透性会急剧增加^[2]; 改变磁性纳米粒子的种类还可以使微囊在磁场作用下定位^[3]. 纳米金^[4]或纳米银^[5]粒子掺杂的微胶囊, 在低功率的激光脉冲辐照下, 微囊能够发生破裂但微囊内包埋的活性物质却不会被破坏^[6], 这使释放行为具有了光响应. 另外, 重金属纳米粒子, 如金、钨、银、铂等复合在微囊之中, 还可以使微囊具有很好的催化功能^[7]. 在此研究中, 一个必须关注的问题是如何将两者有效而可控地复合.

目前常用的复合方法主要有 3 种. (1) 把纳米微粒作为一个组装基元, 通过层层组装的方法将已经制备好的纳米微粒直接组装到囊壁中去^[3, 8]. (2) 在微胶囊的内部原位合成纳米粒子^[9, 10]. 这种方法是通过正离子聚合物如聚烯丙基胺盐酸盐与某些负离子如 F^- 或 PO_4^{3-} 的相互作用将这些阴离子固定在微胶囊内部, 然后再将微胶囊浸泡在含金属离子的溶液中生成纳米微粒. (3) 在聚电解质或氢键微胶囊囊壁中, 原位生成纳

米微粒^[11~13]. 这种方法是先采用层层组装的方法将微胶囊制备好, 然后通过离子交换, 将金属离子引入囊壁中, 再引入负离子在囊壁中合成纳米微粒.

本文介绍了一种新的制备纳米金掺杂微胶囊的方法, 即通过模板聚合将已制备好的纳米金粒子直接引入到微胶囊囊壁中. 本课题组曾发展了以聚乙烯吡咯烷酮为模板的聚合方法, 在表面含有双键的二氧化硅粒子存在下, 得到了聚丙烯酸/聚乙烯吡咯烷酮 (PAA/PVP) 微胶囊^[14]. 本文在 PVP 保护的胶体金溶液中进行丙烯酸的聚合, 在二氧化硅表面形成一层含有纳米金粒子的聚合物膜. 把二氧化硅用氢氟酸去除后, 得到了含纳米金的中空微胶囊.

1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 常熟市中杰化工有限公司, 减压蒸馏后使用. 过硫酸钾, 宜兴市卫星化工有限公司, 在水中重结晶后备用. 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570), 分析纯, 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司, 直接使用. 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 型号 K30 (重均分子量 44 kDa ~ 54 kDa) 上海德祥医药技术有限公司. 丙烯酸, 无锡润利化工有限公司, 减压蒸馏后使用. 聚乙二醇双丙烯酸酯 (分子量 256), 购买自 Aldrich. 硼氢化钠 (98%), 上海宏瑞化工有限公司. 氯金酸, 上海久岳化工有限公司.

^{*} 2008-01-17 收稿, 2008-04-03 修稿. 国家自然科学基金重点基金 (基金号 20434030)、国家重点基础研究发展规划项目 (973 计划, 项目号 2005CB623902) 和国家自然科学基金杰出青年基金 (基金号 50425311) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: cygao@mail.hz.zj.cn

2 实验方法

通过改进的 Stöber 方法^[15, 16]制备了约 1 μm 的二氧化硅粒子. 二氧化硅粒子通过 KH-570 修饰, 使表面带有双键^[17]. 将 1 g 干燥的二氧化硅粒子分散在 40 mL 甲苯中, 加入 1 mL KH-570, 搅拌过夜. 将 KH-570 修饰的二氧化硅先用甲苯离心洗涤 3 次, 然后再用乙醇离心洗涤 3 次, 真空抽干, 备用.

将 0.6 mL 的 1% 的氯金酸溶液与 0.2 mL 0.2 mol/L 的碳酸钾溶液加入到 40 mL 4℃ 的水中, 用磁搅拌器剧烈搅拌. 然后将 2 mL 0.5 mg/mL 的硼氢化钠溶液以每次 0.4 mL 的量快速加入. 5 min 后, 该溶液与含 12 mg PVP 的 40 mL 水快速混和, 装入透析袋, 在三蒸水中透析 2 个星期, 取出备用.

取 40 mL (下同) 上述制备的胶体金溶液, 再加入 10 mL 水作为溶剂, 加入 1 g 二氧化硅粒子和 2.7 g PVP, 待 PVP 溶解后加入 0.03 g 过硫酸钾, 0.3 mL 丙烯酸单体和 0.2 mL 的聚乙二醇双丙烯酸酯 (交联剂). 混合物用电动搅拌机在 400 r/min 下搅拌. 在通氮气保护下, 于 60℃ 反应 2 h. 将得到的粒子离心, 洗涤 3 次. 向粒子的悬浮液中加入 0.1 mol/L 的 HF 溶液, 振荡, 再离心洗涤 3 次, 得到掺杂有纳米金粒子的聚丙烯酸 (PAA)/聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 微胶囊. 保持其他条件不变, 将溶剂换成 10 mL 胶体金溶液加 40 mL 水, 和 2 mL 胶体金溶液 48 mL 水制得了不同纳米金含量的微胶囊.

3 表征方法

制得的纳米金溶液通过动态光散射 (BI-90 Plus Brookhaven Instruments Co.) 和紫外光谱 (UV-2550, Shimadzu, Japan) 进行了表征. 微囊在去核后的形貌以及纳米金在微囊中的分布分别用扫描电镜 (SIRION-100 RAITH) 与透射电镜 (TECNAL-10, Philips and JEOL JEM-200CX, Japan) 进行了表征. 对微囊中的纳米金的电子衍射是在透射电镜上完成的. 用罗丹明 6G 将微囊染色, 通过激光共聚焦显微镜 (Bio-Rad Radiance 2100) 观察了微囊在溶液中的形貌.

4 对纳米金粒子的表征

图 1(a) 是采用动态光散射得到的纳米金的尺寸分布. 通过水相法得到的纳米金其尺寸分布在 5 nm 到 7.5 nm 之间. 由于不同尺寸的纳米金粒子在紫外光谱中有不同的吸收峰位置, 纳米金

的尺寸增大时其紫外吸收会发生明显的红移, 故可以通过紫外光谱来确定纳米金的尺寸. 图 1(b) 显示出纳米金粒子在 516 nm 处有强烈吸收, 这正好与 7 nm 左右的纳米金粒子的吸收相符^[18]. 纳米金粒子可以通过 PVP 上的氮与纳米金表面的金属原子之间的配位作用将 PVP 聚合物固定在其表面^[19]. 固定在纳米金表面的 PVP 可以提供很好的分散作用. 例如, 体系中不加 PVP, 水相合成的纳米金溶液在透析半个小时后便由原来的亮红色变为深的紫红色, 同时发生沉淀. 这是由于原来附着在纳米金粒子表面的起稳定作用的离子被透析掉, 而使纳米金失去了保护从而聚集沉淀.

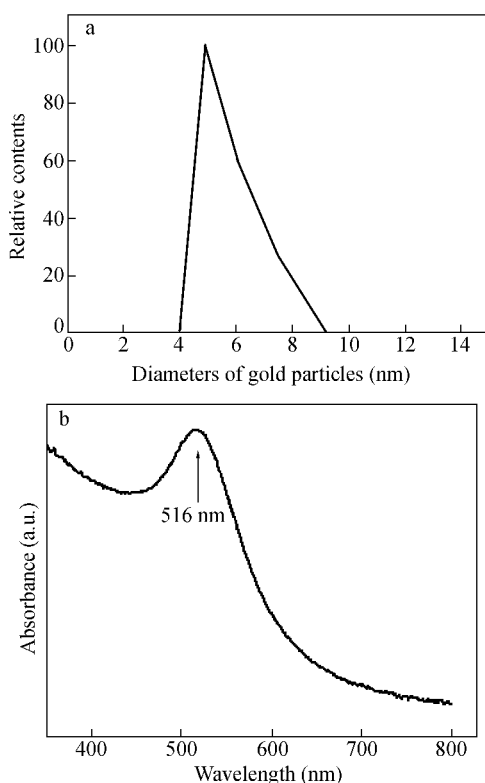


Fig. 1 (a) The size distribution of gold nanoparticles obtained through particle size analyzer; (b) UV-Vis spectrum of colloidal gold nanoparticles

5 纳米金掺杂微胶囊的形貌表征

将聚合以后形成的纳米金掺杂微胶囊去核并干燥后, 用扫描电镜观察 (图 2). 结果显示, 微囊已经通过聚合被制备出来. 所有的微囊都处于塌陷状态, 有的微囊上面还显示出了一些褶皱. 用激光共聚焦显微镜观察 (图 3), 发现所有的微囊都呈圆形, 说明微囊在去核后都保持了完整, 同时微囊在水中保持了很好的分散性, 并没有看到由于聚合引起的粒子的团聚状况.

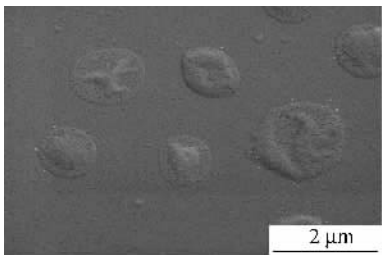


图 2 SEM image of PAA/PVP microcapsules doped with gold nanoparticles

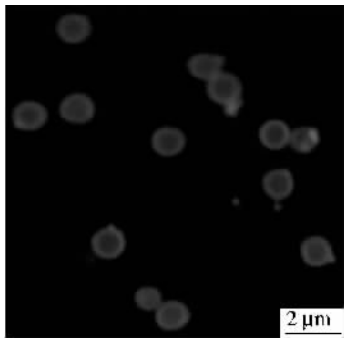


图 3 CLSM image of PAA/PVP microcapsules doped with gold nanoparticles
The microcapsules were stained with rhodamine 6G

6 纳米金粒子在微囊中的分布及其电子衍射分析

为了分析纳米金在微囊中的分布情况,通过透射电镜对纳米金掺杂的微胶囊进行了观察.透射电镜显示加入胶体金溶液后聚合得到的微囊内部分散有许多黑点.进一步对这些物质做了电子衍射.在图 4(a)的嵌入图中,测得各个同心圆环的半径由里向外依次是 $R_1 = 9.5 \text{ nm}$, $R_2 = 11.0 \text{ nm}$, $R_3 = 15.5 \text{ nm}$, $R_4 = 18.5 \text{ nm}$.由公式 $Rd = C$,其中 R 为衍射环半径, d 为晶面间距, C 为相机常数(22.9)可得, $d_1 = 2.41$, $d_2 = 2.08$, $d_3 = 1.48$, $d_4 = 1.24$.再结合公式 $R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : R_4^2 = N_1 : N_2 : N_3 : N_4$,其中 N 是衍射面干涉指数平方和,可以得到 $N_1 : N_2 : N_3 : N_4 = 3 : 4 : 8 : 11$,据此可以标出各个衍射环对应的干涉指数(图 4a 嵌入图).再根据公式 $a = d \times N^{1/2}$ 可以得出晶格常数 a 为 0.4174 nm ,这正与金的 $\{111\}$ 面的晶格常数即 0.4078 nm 相符合.经过以上分析可以得出结论,微囊中的黑点确实为纳米金颗粒.当把聚合体系中的纳米金溶液用量降低到 10 mL 时,发现微囊中分布的纳米金的数量也会急剧下降(图 4b).当纳米金溶液的用量从 10 mL 降低到 2 mL 时,则在微囊中无法

找到纳米金粒子(图片未给出).

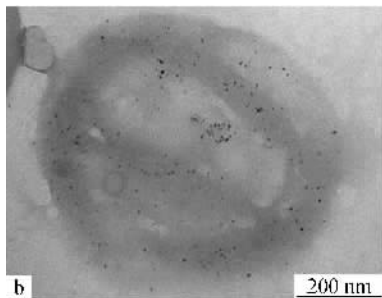
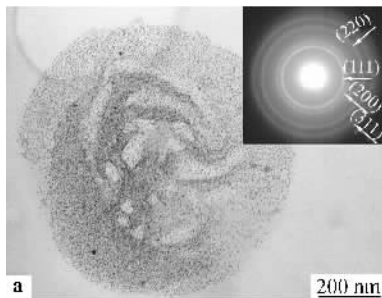


图 4 TEM images of gold nanoparticles-loaded microcapsules which were prepared through (a) the polymerization in a mixture of 40 mL colloidal gold and 10 mL water and (b) 10 mL colloidal gold and 40 mL water
Inset in (a) is the electron diffraction pattern showing the gold polycrystalline diffraction rings.

7 纳米金粒子掺杂微胶囊的形成机理

整个微囊的制备是基于丙烯酸单体在 PVP 存在下的模板聚合.在这个聚合过程中,生成的聚丙烯酸低聚物自由基可以和 PVP 的主链发生复合,从而使聚丙烯酸的链增长过程沿着 PVP 主链进行.由于纳米金粒子表面吸附有 PVP,丙烯酸分子同样会由于丙烯酸与 PVP 的氢键作用结合在纳米金粒子表面,使纳米金粒子具有了可聚合的性质.在溶液中的丙烯酸进行聚合时,聚丙烯酸活性链会与纳米金粒子发生‘共聚’而使纳米金粒子也被束缚在粒子表面.这样就将纳米金粒子复合在了二氧化硅表面的聚合物层中.

8 结论

我们通过在胶体金存在下的丙烯酸的模板聚合,以二氧化硅粒子为模板制备了纳米金掺杂的微胶囊.微胶囊的干态下的表面形貌,及在水中的形貌分别通过扫描电镜和激光共聚焦显微镜进行了表征.通过透射电镜以及电子衍射,证明了纳米金在微囊中的均匀分布.通过聚合将已制备好的纳米金粒子直接掺杂入微囊中,为功能化微胶囊的制备提供了新的思路.

REFERENCES

- 1 Sukhishvili S A. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2005, 10 37 ~ 44
- 2 Fang M, Grant P S, McShane M J, Sukhorukov G B, Golub V O, Lvov Y M. *Langmuir*, 2005, 21 2042 ~ 2050
- 3 Caruso F, Spasova M, Susha A, Giersig M, Caruso R A. *Chem Mater*, 2001, 13 109 ~ 116
- 4 Angelatos A S, Radt B, Caruso F. *J Phys, Chem B*, 2005, 109 3071 ~ 3076
- 5 Skirtach A G, Antipov A A, Schukin D G, Sukhorukov G B. *Langmuir*, 2004, 20 6988 ~ 6992
- 6 Radt B, Smith T A, Caruso F. *Adv Mater*, 2004, 16 2184 ~ 2189
- 7 Gao Y, Ding X, Zheng Z, Cheng X, Peng Y. *Chem Commun*, 2007, 3720 ~ 3722
- 8 Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Chem Mater*, 1999, 11 3309 ~ 3314
- 9 Shchukin D G, Sukhorukov G B, Möhwald H. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42 4472 ~ 4475
- 10 Shchukin D G, Sukhorukov G B. *Adv Mater*, 2004, 16 671 ~ 682
- 11 Joly S, Kane R, Radzilowski L, Wang T, Wu A, Cohen R E, Thomas E L, Rubner M F. *Langmuir*, 2000, 16 1354 ~ 1359
- 12 Wang T C, Rubner M F, Cohen R E. *Langmuir*, 2002, 18 3370 ~ 3375
- 13 Lee D, Rubner M F, Cohen R E. *Chem Mater*, 2005, 17 1099 ~ 1105
- 14 Feng Z Q, Wang Z P, Gao C Y, Shen J C. *Chem Mater*, 2007, 19 4648 ~ 4657
- 15 Stöber W, Fink A J. *Colloid Interface Sci*, 1968, 26 62 ~ 69
- 16 Bogush G H, Tracy M A, Zukoski C F. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 104 95 ~ 106
- 17 Zhou Hongjun(周红军), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋), Ruan Wendong(阮文红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2) 158 ~ 164
- 18 Kreibitz U, Fauth K, Quinten M, Schöner D Z. *Phys D*, 1989, 12 505 ~ 512
- 19 Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M. *Langmuir*, 2002, 18 2888 ~ 2894

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF GOLD NANOPARTICLES LOADED MICROCAPSULES

FENG Zhiqiang, GAO Changyou, SHEN Jiacong

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract A convenient method was developed to fabricate gold nanoparticles loaded microcapsules in one step and with high efficiency. First of all, the gold colloidal solution was prepared through reduction of AuCl_4^- ions with NaBH_4 under stirring, and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) was added quickly under severe agitation to prevent the aggregation of the gold nanoparticles during the dialyses. The gold nanoparticles in the colloidal solution had a diameter of about 7 nm and had a maximum absorption at 516 nm. Next, template polymerization of acrylic acid (AA) in the presence of PVP and 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) modified silica particles was carried out in the gold colloidal solution. The polymerization was initiated by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and maintained for about 2 h under nitrogen atmosphere. After polymerization, the resulting composite particles were separated from the dispersion through centrifugation and were washed with triply-distilled water for several times. Finally, the gold nanoparticle-loaded microcapsules were obtained after core-removal with HF. In this process, the pre-adsorption of the complex of PVP/AA onto the gold nanoparticles made the nanoparticles polymerizable with free AA monomers during the template polymerization, and the gold nanoparticles doped PAA/PVP complex films were formed on the surfaces of the silica particles. After the core-removal process, the hollow nature and the integrity of the obtained microcapsules in both dry and wet states were demonstrated by scanning electron microscopy and confocal laser scanning microscopy, respectively. The entrapment of the gold nanoparticles in the capsules was confirmed by transmission

electron microscopy. Electron diffraction pattern of the nanoparticles-loaded microcapsules showed the gold polycrystalline diffraction rings, from which the lattice constant of crystal plane $\{1\ 1\ 1\}$ was calculated as 0.4174 nm, further confirming the existence of the gold nanoparticles. The gold nanoparticles were distributed uniformly in the microcapsule shells with no sign of aggregations. The amount of nanoparticles loaded in the microcapsule shells could be tuned by the concentration of the gold colloidal solution, *i.e.* higher concentration resulted in microcapsules with larger amount of gold nanoparticles in the shells. This process can be extended to other types of nanoparticles and polymers, thus can be widely applied to obtain composite microcapsules with desired functions.

Keywords Microcapsules, Template polymerization, Nanoparticles