

胶束增强型聚电解质胶囊的结构研究*

李晓东^{1,2**} 胡巧玲² 赵士芳¹ 沈家骢²

(¹ 浙江大学医学院附属口腔医院 杭州 310006)

(² 浙江大学高分子复合材料研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了胶束增强型聚电解质(PAH/PSS和PADA/PSS)胶囊在不同溶液环境中的形貌变化,发现这种新型的胶囊具有迥异于传统聚电解质胶囊的囊壁结构,研究了二维聚电解质复合膜与模板溶液液中嵌段共聚物PS-*b*-PAA胶束之间的相互作用,发现胶束层可以通过静电力与聚电解质胶囊囊壁相互作用.同时,模拟模板溶出后聚电解质胶囊内部的环境条件,研究了嵌段共聚物胶束在胶囊内部的存在状态及其在透析过程中的变化规律,认为共聚物可以通过疏水作用沉积于聚电解质复合膜的内壁,并通过Ca²⁺离子的桥联作用稳定,也就是在聚电解质复合膜层基础上又形成了一层胶束层.即这种胶束增强型聚电解质微胶囊的囊壁是由聚电解质层和胶束层所形成的双层结构.用这种双层结构模型,我们合理解释了胶囊在高盐离子浓度下的形貌变化.

关键词 LbL技术,聚电解质微胶囊,嵌段共聚物,胶束,双层结构

LbL技术是一种简单易行的微胶囊制备技术.不同的聚电解质^[1~5]、纳米尺度的固体微粒^[6~8]都可以用LbL技术被引入到聚电解质胶囊的囊壁中,结合使用模板的性质^[9~11],可以得到多种结构的聚电解质胶囊结构.在以前研究中,模板对最终胶囊性能影响的作用没有引起人们足够的重视,我们提出功能化模板的概念^[12]——这种模板不仅能够作为聚电解质多层膜沉积的物理支持,而且在模板除去后可以预留一些物质,这些物质不仅能够修饰囊壁,而且可以赋予胶囊一些特殊的包埋性质.以前的研究中,我们采用功能型模板——杂化碳酸钙微球,利用LbL技术,选择了3种聚电解质——聚苯乙烯磺酸钠(PSS),聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)和聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PADA),分别组装了PAH/PSS(弱/强)聚电解质胶囊,PADA/PSS(强/强)聚电解质微胶囊,结果显示,由于组装所用的聚电解质种类不同,囊壁的微观形貌有较大差异,预留于胶囊内部的胶束能同聚电解质胶囊的囊壁相互作用,得到一种胶束增强型聚电解质胶囊^[12~13].同时,我们发现这种胶囊能够高效包埋水溶性物质^[14].本研究在以上研究基础上,发现这种聚电解质胶囊在较大的pH环境中都可以稳定存在,然而在高盐离子浓度下,共聚焦显微镜发现这种胶囊发生塌陷形变,而不是

曾经报道的解体或者变小.模拟模板溶出时胶囊内部的溶液组成,在二维平面上研究了溶液中胶束与两种聚电解质多层膜之间的相互作用.并以透析袋(截留分子量为4000)模拟聚电解质胶囊囊壁,详细研究了大分子胶束长时间透析后的状态,在此基础上,合理地阐述了聚电解质种类组装得到的聚电解质胶囊的囊壁结构.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚烯丙基胺盐酸盐(PAH, poly(allylamine hydrochloride)), $M_w = 70000$, Aldrich; 聚苯乙烯磺酸钠(PSS, poly(styrene sulfonate sodium)), $M_w = 7 \times 10^4$, Aldrich; 聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐(PADA, poly(diallyldimethylammonium chloride)), $M_w = 3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$, Aldrich; 聚苯乙烯聚丙烯酸的嵌段共聚物, (PS-*b*-PAA, polystyrene-*b*-poly(acrylic acid)), $M_w = 1.25 \times 10^4$, 其中共聚物中苯乙烯与丙烯酸的摩尔比率约为2, Rohm and Hass; Na₂CO₃, 分析纯, 上海康达试剂公司; 乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐, 分析纯, 杭州化学试剂有限公司; NaOH, 分析纯, 杭州化学试剂有限公司. 等摩尔的EDTA二钠盐和NaOH共同溶解于去离子水中, 配制0.1 mol/L的EDTA三钠盐溶液.

* 2007-11-05 收稿, 2008-02-29 修稿. 浙江省自然科学基金(基金号 Y205183)、国家自然科学基金重点基金(基金号 50333020)和国家重点基础研究发展项目(973计划, 项目号 2005CB623902)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cisarli@zju.edu.cn

1.2 实验过程

参照参考文献[12]制备杂化碳酸钙微球.依次配制 2 mg/mL 的 PAH、PSS 和 PADA 水溶液,其中氯化钠含量为 0.5 mol/L,以杂化微球为模板分别制备 (PAH/PSS)型和 (PADA/PSS)型聚电解质微胶囊.

以 PAH/PSS 型胶束增强型聚电解质胶囊为模型,利用激光共聚焦显微镜 (CLSM) 观察在不同的条件下这种胶囊的形貌变化.分别将胶囊悬浮于 pH 为 1, 7, 14 的 3 种溶液中 24 h,然后直接 CLSM 观察胶囊形貌;分别将溶液悬浮于浓度为 0.5 mol/L 和 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中 24 h,然后直接 CLSM 观察胶囊形貌,并用计数法估算变形率,即每 200 个胶囊里面塌陷的胶囊数占 200 个胶囊的百分比,3 次计数,3 次百分比的平均值,即可认为是胶囊的变形率.

将 1 g 的杂化微球溶解在 100 mL 的 EDTA 的三钠盐溶液中,用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤.取出 10 mL 微球溶解液,利用截留分子量为 4000 的透析膜,在去离子水中透析 24 h,透析液供 TEM 观察胶束形貌和激光光散射测试胶束粒径分布.

将石英片在双氧水和浓硫酸的混和溶液中,60℃下加热 1 h,去离子水充分水洗,然后分别在石英片上组装 (PAH/PSS) 和 (PADA/PSS) 型聚电解质多层膜.分别将组装了 2 层、4 层、6 层、8 层、10 层聚电解质多层膜的石英片做 UV-Vis 分析测试 228 nm 苯环吸收区的吸收值,并将组装了 11 个聚电解质层 (PAH/PSS)₅PAH 和 (PADA/PSS)₅PADA 的石英片,放到杂化模板的溶解液中,0.5 h 后取出,去离子水充分水洗,氮气吹干,UV-Vis 测试 228 nm 苯环吸收区的吸收值.

1.3 测试与表征

首先利用溅射仪对得到的碳酸钙样品进行喷金,然后利用扫描电子显微镜 (Stereoscan 260, Cambridge, England) 对碳酸钙的形貌进行观测.加速电压为 15 kV,电流为 10 mA.取 5 μL 胶囊悬浮液滴于云母片上,空气中挥发水份.用紫外-可见光分析仪 (UV-Vis Instrument 2550, 岛津, 日本) 测试石英片上的组装过程.采用透射电镜 (TEM, JEM 1230) 观察,加速电压 80 kV.样品滴于预先镀有有机 Formvar 膜的铜网膜上,室温下、空气中挥发掉水分.

2 结果与讨论

参考文献[12]制备了球形良好杂化微球,粒

径分布均匀(如图 1).如以前报道,杂化粒子中嵌段共聚物 PS-b-PAA 的含量约为 10%^[12].以这种杂化粒子为模板,我们制备了 PAH/PSS 型和 PADA/PSS 型聚电解质微胶囊,研究显示胶囊的囊壁厚而致密,两种胶囊的囊壁厚度都可以达到 110 nm 左右,远高于同样层数的传统聚电解质胶囊^[12, 13].深入研究发现,这种聚电解质胶囊的形貌在不同的外在条件下具有一些特殊的响应性,因此,本研究模拟胶囊内部的环境,研究胶束与不同种类聚电解质多层膜的作用及其胶束在透析过程的中形态变化,并研究这种变化对胶束囊壁结构的影响,深入解析其囊壁结构.

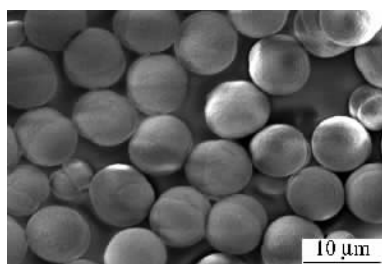


Fig. 1 The SEM images of hybrid CaCO_3 particles

2.1 胶束增强型聚电解质胶囊的囊壁性质

采用激光共聚焦观察了胶束增强型聚电解质微胶囊 (PAH/PSS)₆.在不同的 pH 条件下的形貌,发现这种聚电解质胶囊在 pH 为 1 ~ 14 的范围内都很稳定,且在不同的 pH 条件下,胶囊的直径没有变化,同时,胶囊的球形保持完好,分散良好(如图 2).显然,胶囊在较广泛的 pH 条件下都能够稳定存在,这对拓展胶囊在更广大范围内的应用具有较大的意义.同样,以 CLSM 观察了聚电解质胶囊在不同盐离子浓度中的形貌(如图 3),结果显示在 0.5 mol/L、1 mol/L 的溶液中,许多聚电解质胶囊的胶囊形貌发生了变形,变形率在 80% 以上,两种浓度下胶囊的变形率差别不大,粒径尺寸没有发生什么变化(图 3a ~ b).将浸泡于不同氯化钠浓度中的聚电解质胶囊离心,充分水洗,除去氯化钠的影响,激光共聚焦观察,发现变形的胶囊大部分都恢复了原来的球形,还有很小部分的胶囊保持原来的塌陷形貌(图 3c ~ d).也就是这种胶束增强型聚电解质胶囊在高盐离子浓度/去盐离子浓度变化中,显示了一定的可压缩性.显然,造成这种结果的因素必将是将这种胶囊具有不同的囊壁结构.

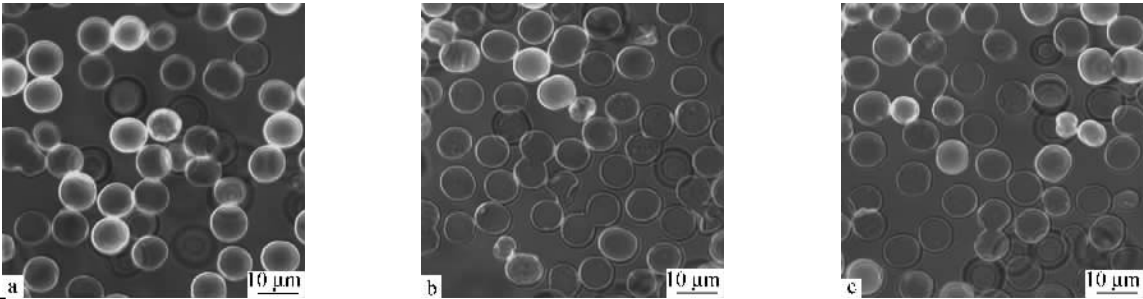


Fig. 2 The CLSM images of“micelles enhanced”(PAH/PSS)₆ capsules in different pH solution
The corresponding pH values of (a), (b), (c) are 1, 7, 14

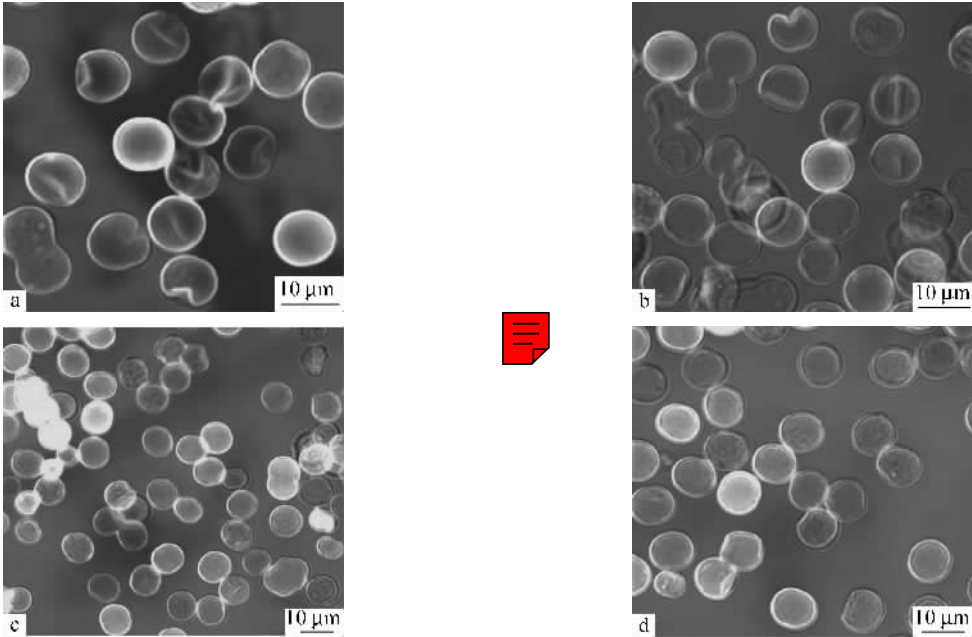


Fig. 3 The CLSM images of“micelles enhanced”(PAH/PSS)₆ capsules in different ionic strength solution
The corresponding NaCl concentrations of (a), (b) are 0.5 mol/L and 1.0 mol/L;The image of (c) and (d) are the corresponding anneal images of (a) and (b) in NaCl thoroughly-removal solution.

2.2 模板溶出后胶囊内部嵌段共聚物状态研究

杂化碳酸钙粒子沉积一定数量的聚电解质多层膜后,模板的溶出是在聚电解质多层膜的三维封闭环境中进行的,过量的 EDTA 的三钠盐溶解了杂化微球中的碳酸钙晶体,由于电荷性质和大分子胶束的尺寸等因素,嵌段共聚物被预留于聚电解质胶囊内部.因此,模拟胶囊内部的环境,将杂化模板溶解于 EDTA 的三钠盐溶液,置于截留分子量为 4000 的透析袋中透析一定的时间,然后透射电镜观察大分子胶束的形貌.试验发现,网络状的物质中间,有大量几十个纳米大小的颗粒存在(图 4a),和文献[12]中报道的嵌段共聚物在碱性溶液中的透射电镜结果相似,可以推测透析液中嵌段共聚物是以聚合物聚集体的形式存在.激光光散射的结果显示,在透析了 24 h 后,杂化模

板溶解液中的存在着几十个纳米的胶束粒子(图 4b).然而,在透析袋中将杂化模板溶解液透析超过 72 h,有白色不溶物质将沉积于袋壁上.由于试验中的我们使用的嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 不能溶解于中性或者酸性水介质中,而大分子胶束在去离子水中的长时间透析使得 PAA 链段的解离度下降,导致了嵌段共聚物的析出.

2.3 模拟胶囊内部大分子胶束同聚电解质多层膜间相互作用的研究

通过模拟聚电解质胶囊内部的环境,研究胶囊内部大分子胶束同胶囊内壁的相互作用.聚电解质胶囊内部的嵌段共聚物胶束外层由于 PAA 段的解离带负电荷,我们制备的两种聚电解质胶囊的囊壁分别是 PAH/PSS 和 PADA/PSS 两种类型的聚电解质复合膜,其最内层分别是正离子聚电

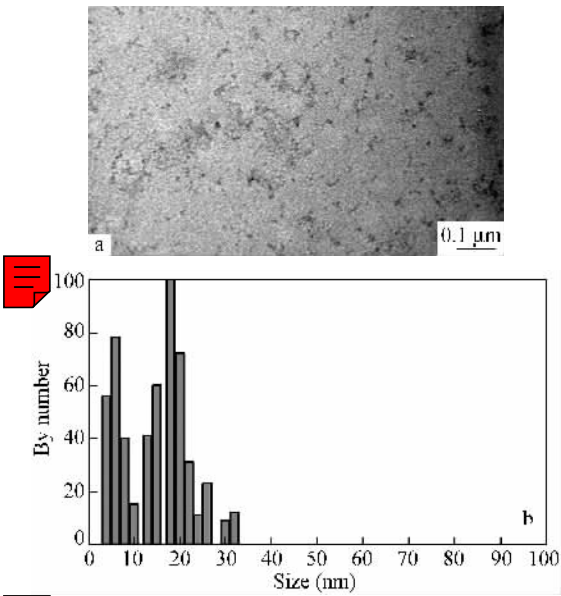


Fig. 4 The TEM image of PS-*b*-PAA micelles (a) and the size distribution of PS-*b*-PAA micelles in dialysis solution (b) in which hybrid templates was dissolved in trisodium EDTA

解质层 PAH 和 PADA,因此聚合物胶束有可能通过静电作用与聚电解质复合膜相互作用.我们在石英片上分别组装了 PAH/PSS 和 PADA/PSS 两种类型的聚电解质复合膜,并分别对组装了 2、4、6、8、10 个聚电解质复合膜的石英片进行 UV-Vis 测试,由于 PSS 的存在,这两种膜都在 228 nm 紫外吸收区有较强的吸收,而聚合物 PS-PAA 分子在 228 nm 处也同时有较强的吸收,因此,可以用在 228 nm 处吸收值的变化来表征聚电解质复合膜同聚合物胶束之间的相互作用.将组装了和胶囊相同层数的 (PAH/PSS)₅ PAH 和 (PADA/PSS)₅ PADA 聚电解质复合膜的石英片浸泡于杂化模板的溶解液中,保持 20 min,充分水洗,然后利用 UV-Vis 系统,测试其吸收度的改变.试验发现,杂化模板溶剂液中大量的两嵌段共聚物形成的胶束由于表面的负电荷可以同石英片最外层的 PAH 层和 PADA 层相互作用,造成吸收度的增加(图 5).

2.4 聚电解质胶囊的囊壁结构的理论模型及其对囊壁性质的解释

从以上试验结果可知,预留于胶囊内部的大分子胶束同胶囊相互作用从而修饰囊壁,也就是胶囊囊壁在模板除去的过程中被二次加工,得到一种“胶束增强型”的聚电解质微胶囊.具体过程示意如下(如图 6),在模板的溶出过程中,由于大分子胶束可以同聚电解质多层膜的最内层 PAH 和 PADA 层相作用,造成大分子胶束在胶囊内壁

的沉积(如图 6b).不仅如此,透析的结果显示,大

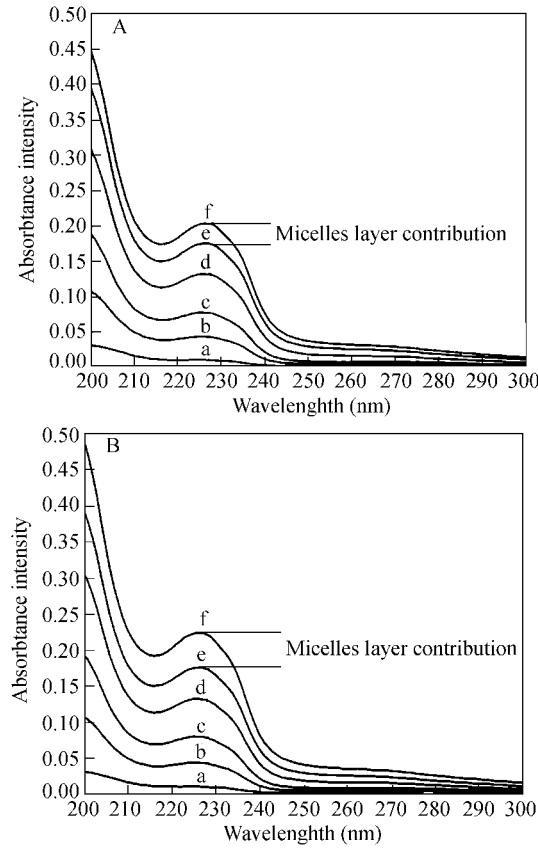


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of (PAH/PSS)₁₋₅ multilayers and ((PAH/PSS)₅/PAH)/micelles formed by block copolymer on silica slides (A) and (PADA/PSS)₁₋₅ multilayers and ((PADA/PSS)₅/PADA)/micelles formed by block copolymer on silica slides (B)
a) One bilayer; b) Two bilayers; c) Three bilayers; d) Four bilayers; e) Five bilayers; f) In A ((PAH/PSS)₅/PAH)/PS-*b*-PAA; f) In B ((PADA/PSS)₅/PADA)/PS-*b*-PAA

分子胶束可以通过长时间的透析从水相中析出沉积于透析袋壁上.将聚电解质胶囊作为一个开放体系,聚电解质膜层将胶囊内部和外部环境的水分成两部分,两部分之间通过渗透压进行物质的交换.在胶囊制备完成后,在经过多次去离子水清洗并长期保留在去离子水的环境中,预留于胶囊内部没有同胶囊囊壁相互作用的大分子胶束由于 PAA 段离解度的下降而水溶性下降,导致大分子胶束从水相中逐渐析出,通过疏水作用沉积于胶囊内壁.同时,EDTA 的三钠盐在溶解碳酸钙模板时,能够产生微量自由钙离子,微量钙离子对胶束间的 PAA 具有“桥联”作用^[15,16],使得沉积的胶束之间通过离子键而稳定,这样在胶囊内壁就可以形成一层有大分子胶束组成的胶束层(如图

6c). 实际上,我们可以认为这种胶束增强型聚电解质微胶囊的囊壁是由聚电解质层和胶束层所形成的双层结构,其外层是通过阴阳聚电解质之间的静电力相互作用形成的聚电解质多层膜,其内

层是通过疏水作用和微量钙离子桥联起来的胶束层,内外层之间通过聚电解质多层膜层和胶束之间的静电力而‘粘结’起来.

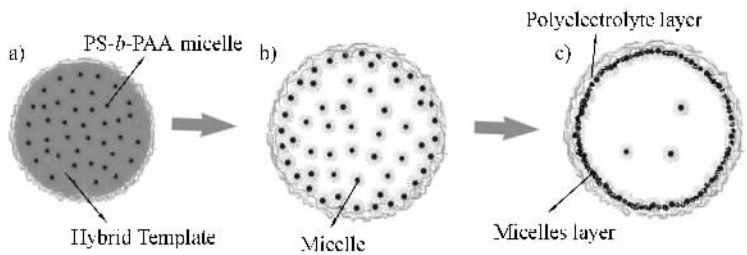


图 6 胶束增强型聚电解质微胶囊的示意图

a) Hybrid template deposited with polyelectrolyte multilayer; b) Hybrid template removal; c) The formation of micelles enhanced polyelectrolyte capsule by pure water dialysis

双层结构模型可以合理地解释聚电解质胶囊在高盐离子环境下的形貌变化.在高浓度的氯化钠溶液中,由于大量反离子的存在,聚电解质复合膜层中的同种聚电解质分子内部单元之间静电排斥作用减弱,导致聚电解质分子本身的刚性下降,由较伸展的棒状成更加卷曲的线团结构,因此,聚电解质层有强烈的收缩应力作用于胶束层,而胶束层是有胶束粒子堆积而成的内层,它对盐离子的浓度不敏感,显示了一定的刚性.这样在聚电解质层的收缩应力作用下,胶束层发生了一定程度上的塌陷变形,但是总体上胶囊尺寸不会变小.这与传统的聚电解质胶囊在盐离子存在下的变化情况显著不同^[17,18].通过除去盐离子,外层的聚电解质层中的聚电解质分子链重新恢复较强的刚性,并在内部胶束层的作用下将会一定程度上恢复原来的伸展状态,而导致胶囊的形貌很大程度上恢复.这种特殊的双层结构使得这种胶束增强型聚电解质胶囊在广泛的 pH 条件下非常稳定,而且在高盐离子浓度/去盐离子浓度的变化中具有一定的可压缩性.同样,我们同样认为这种双

层结构也是这种胶囊一切性能的结构基础.

3 结论

本研究在模拟胶囊内部环境的条件下,发现聚电解质胶囊内部嵌段共聚物是以几十个纳米形式存在的胶束.同时,二维聚电解质多层膜同胶束的相互作用证实,这些胶束可以通过静电力同聚电解质层胶囊囊壁相互作用.不仅如此,在去离子水洗过程中,预留于胶囊内部没有同囊壁相互作用的胶束由于 PAA 段离解度的下降导致水溶性的下降,由于疏水作用而沉积胶囊囊壁上,并通过 Ca^{2+} 离子的桥联作用稳定,在胶囊内部形成了一个胶束层.结合实验模型解释了这种胶束增强型聚电解质胶囊的双层结构.这种具有性质不同的双层结构的新型胶囊,与传统的聚电解质胶囊相比较,胶束增强型聚电解质胶囊的双层结构,将不可避免地对其自身的包埋、释放性能产生影响^[14,19].关于不同分子量的水溶性物质在不同的 pH 情况和盐离子浓度下的包埋和释放情况有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, Davis S A, Mohwald H. *Angew Chem-Int Edit*, 1998, 37: 2202 ~ 2205
- 2 Cho J H, Quinn J F, Caruso F. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2270 ~ 2271
- 3 Tedeschi C, Mohwald H, Kirstein S. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 954 ~ 960
- 4 Lee H K, Park K M, Jeon Y J, Kim D, Oh D H, Kim H S, Park C K, Kim K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5006 ~ 5007
- 5 Sukhorukov G B, Donath E, Moya S, Susha A S, Voigt A, Hartmann J, Mohwald H. *J Microencapsul*, 2000, 17: 177 ~ 185
- 6 Voigt A, Buske N, Sukhorukov G B, Antipov A A, Leporatti S, Lichtenfeld H, Baumler H, Donath E, Mohwald H. *J Magn Magn Mater*, 2001, 225: 59 ~ 66
- 7 Caruso F, Susha A S, Giersig M, Mohwald H. *Adv Mater*, 1999, 11: 950 ~ 953

- 8 Caruso R A, Susha A, Caruso F. *Chem Mater*, 2001, 13 400 ~ 409
- 9 Peyratout C S, Dahne L. *Angew Chem-Int Edit*, 2004, 43 3762 ~ 3783
- 10 Silvano D, Krol S, Diaspro A, Cavalleri O, Gliozzi A. *Microsc Res Tech*, 2002, 59 536 ~ 541
- 11 Moya S, Dahne L, Voigt A, Leporatti S, Donath E, Mohwald H. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2001, 183 27 ~ 40
- 12 Li X D, Hu Q L, Yue L H, Shen J C. *Chem -Eur J*, 2006, 12 5770 ~ 5778
- 13 Yang Xiaofeng(杨晓峰), Li Xiaodong(李晓东), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chinese U(高等学校化学学报)*, 2007, 28(5) 974 ~ 977
- 14 Li X D, Li X H, Zhang J X, Zhao S F, Shen J C. *J Biomed Mater Res Part A*, 2008, 85A 768 ~ 776
- 15 Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268 1728 ~ 1731
- 16 Zhang L F, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118 3168 ~ 3181
- 17 Georgieva R, Dimova R, Sukhorukov G, Ibarz G, Mohwald H. *J Mater Chem*, 2005, 15 4301 ~ 4310
- 18 Gao C Y, Leporatti S, Moya S, Donath E, Mohwald H. *Chem-Eur J*, 2003, 9 915 ~ 920
- 19 Li Xiaodong(李晓东), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chinese U(高等学校化学学报)*, 2007, 28(10) 2006 ~ 2009

STRUCTURE STUDIES OF MICELLE-ENHANCED POLYELECTROLYTE MICROCAPSULES

LI Xiaodong^{1, 2}, HU Qiaoling², ZHAO Shifang¹, SHEN Jiacong²

(¹ Affiliated Stomatology Hospital, Zhejiang University College of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310006)

(² Institute of polymer composite, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Hybrid calcium carbonate particles, synthesized in the presence of block copolymer polystyrene-*b*-poly-(acrylic acid) (PS-*b*-PAA), were used to fabricate polyelectrolyte (PE) such as polyallylamine hydrochloride)/poly(styrene sulfonate sodium) (PAH/PSS) and poly(diallyldimethyl ammonium chloride)/poly(styrene sulfonate sodium) (PADH/PSS) capsules by layer-by-layer (LbL) technique. Novel micelle-enhanced polyelectrolyte (PE) capsules were thus obtained. The structure of the micelle-enhanced PE microcapsules was studied in this article. Due to the presence of a large amount of negatively charged micelles inside PE capsule interior, which were liberated from templates, the capsule wall was tightly re-constructed. Different from the wall properties of the conventional PE capsules, the wall of the micelle-enhanced PE capsules showed stability under an extensive pH range from 1 to 14, but the micelled enhanced capsules showed dented morpholog in solutions with high NaCl concentration such as 0.5 mol/L and 1 mol/L. The state of the block copolymer in the capsules was investigated in dialysis bag by simulating the solution condition of the capsule interior after the template being removed. It was found that the micelle size of the block copolymer in solution of templates dissolution was tens of nanometers after the solution was dialyzed for 24 h. With the dialysis time increasing up to at least 72 h, the block copolymer began to precipitate onto the dialysis bag from the solution. The interaction between the 2-D polyelectrolyte multilayer film and micelles formed by block copolymer in templates solution was studied by UV-Vis measurements as well. It was found that PE multilayer could interact with micelles *via* electrostatic force. At the same time, the block copolymer remained in the capsules interior could be precipitated onto the PE multilayer *via* dialyzing in deionized water for a long time (pH ~ 6). A micelle-related layer was formed which was stabilized by the “bridge effect” of calcium ions. That is, the wall of the micelle-enhanced PE capsules had a bilayer structure and was formed by the polyelectrolyte multilayer and micelle-related layer. It seemed that the two layers with different properties clung to each other *via* electrostatic force. The formation mechanism of the bilayer structure was well illuminated on the aforementioned studies. This is a key property of the micelle-enhanced PE capsules with which all the properties of the capsules were linked. Based on the bilayer structure of the capsules, the morphology changes of the capsules in solutions with different conditions such as high NaCl concentrations could be elucidated well. However, more direct proofs and further studies were needed to completely resolve the fine structure of the micelle-enhanced PE capsules.

Keywords LbL technique, Polyelectrolyte capsule, Block copolymer, Micelles, Bilayer structure