

聚甲基丙烯酸单层保护金纳米粒子的制备 及 pH 响应性聚集^{*}

李军波^{**} 李桂珍 韩 晨 杜德光 肖理慧 张军凯 周惠云

(河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471003)

摘 要 通过可逆断裂链转移加成聚合,制备了单分散的聚甲基丙烯酸叔丁酯,并一步水解获得了具有硫醇端基的聚甲基丙烯酸(PMAA).在还原氯金酸为金纳米粒子的同时,利用硫醇端基与金纳米粒子(GNPs)的耦合作用,一步获得了聚甲基丙烯酸单层保护的金纳米粒子.通过紫外光谱和透射电镜表征证实,金纳米粒子为单分散的球型颗粒,在水溶液中具有长期稳定性.聚甲基丙烯酸单层保护的金纳米粒子的光学性质和聚集状态,具有明显的 pH 响应性.在酸性条件下,由于 PMAA 被质子化发生疏水性转变,聚合物链收缩聚集,促使金纳米粒子之间互相靠近并聚集,其表面等离子共振吸收峰发生红移.从酸性调节为碱性后,(PMAA-@-GNPs)能重新分散,吸收峰发生蓝移.在多次循环后,溶液的光学信号能可逆互变且变化不大.

关键词 聚甲基丙烯酸,金纳米粒子,聚集,pH 响应性

金属纳米粒子-高分子修饰的杂化材料^[1~4],结合了纳米粒子特殊的光学、催化和生物相容和聚合物可加工及溶解-收缩的性质,其分子构筑和潜在的应用已经成为纳米技术领域研究热点.近来,人们通过原位合成(“graft-to”)和表面接枝(“graft-from”)的方法^[5,6]获得了以金纳米粒子(GNPs)为核接枝聚合物的分散体系,不仅提高了其在水溶液中的长期稳定性,且通过有效的分子设计,获得功能性聚合物保护的 GNPs.特别是具有智能响应型均聚物单层和嵌段共聚物双层保护的 GNPs,在外界环境(如温度、pH 值、离子强度和光学性质等)的刺激下,通过聚合物的收缩-溶解转变,其表面共振等离子吸收峰(SPR)和溶液的颜色有明显的变化,对环境的改变具有较好的应答^[7~10],引起了人们的广泛关注.如 Li 等^[11]在 GNPs 上接枝聚 4-乙烯基吡啶聚合物刷,并研究了其在 pH 诱导下 GNPs 的聚集.Tenhu 研究组^[12,13]广泛研究了聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)单层和双层保护的 GNPs 的温度响应性体系;Kataoka 等^[14]获得了 PEG 修饰的 GNPs 和 Zhao^[15]等获得了光响应的聚合物修饰 GNPs.对比有机小分子单层稳定的 GNPs,研究聚合物单层保护的 GNPs 体系,不仅能有效提高 GNPs 在水中的稳定性,且通过改

变聚合物的链长,组成及接枝密度,能有效改变溶液的光学信号和聚集状态的变化,且具有多次循环的可逆互变^[16~19],在药物控制释放、智能催化、纳米光电器件、生物传感和分离等领域具有重要的应用价值^[20~22].

通过可逆断裂链转移加成聚合获得端基具有双硫酯键的聚合物,其在金化合物还原制备 GNPs 的同时,其端基被还原为硫醇,可一步得到聚合物单层保护的 GNPs,具有较好的适用性^[23].本文通过“graft-to”的方法,制备了聚甲基丙烯酸单层保护金纳米粒子(PMAA-@-GNPs)稳定体系,研究了其 pH 诱导下的可控聚集及其分散过程,其光学信号的变化具有可逆循环的性质.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)(99%,美国 Acros Organics 试剂公司,用前减压蒸馏),HAuCl₄·3H₂O,硼氢化钠,分析纯,天津化学试剂二厂.AINB,2-氯代丙酸甲酯,99%,国药试剂公司,溴苯,二硫化碳,四氢呋喃,盐酸,氢氧化钠均为分析纯,天津化学试剂二厂.

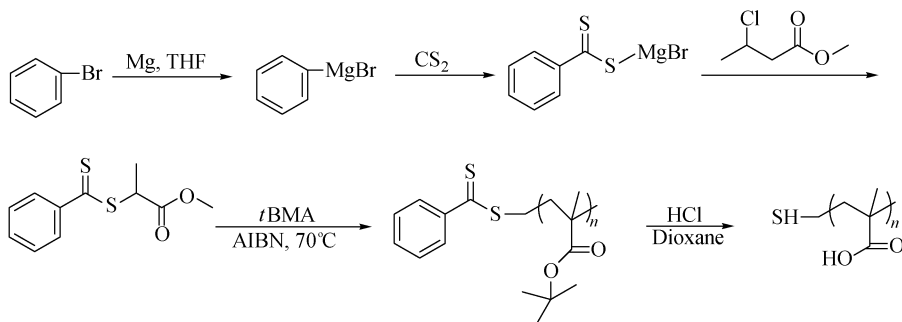
^{*} 2012-02-09 收稿,2012-05-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103035)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:Li.junbo@yahoo.com.cn

1.2 PMAA 的 RAFT 合成

小分子链转移剂 2-(甲氧基碳酰基)-乙基双硫苯酯 (MCEDB) 的合成参照文献[24,25]. 把准确称量的 AIBN 和链转移剂 MCEDB 按照摩尔比为 1:4 的加入到反应器中, 然后加入单体 *t*BMA. 3 次冷冻充氮循环后在 70℃ 反应 24 h. 将封管冷

冻到 0℃ 终止反应, 三氯甲烷溶解后, 用冷乙醚沉淀抽滤. 最后在 50℃ 真空干燥 24 h 得到粉红色聚甲基丙烯酸叔丁酯 (PtBMA). 将 1 g PtBMA 溶解在 50 mL 的 1,4 二氧六环中, 加入 3 mL 盐酸, 在 90℃ 回流 36 h, 旋蒸除去溶剂, 在乙醚中沉淀, 真空干燥得到 PMAA. 合成步骤如示意图 1 所示.



Scheme 1 Schematic representation for the synthesis of PMAA

1.3 PMAA-@-GNPs 的制备

将 0.15 g PMAA 溶于 50 mL 去离子水中, 加入 0.004 g/mL $\text{HAuCl}_{4.3}\text{H}_2\text{O}$ 溶液 2 mL, 聚甲基丙烯酸与 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 2:1, 混合溶液搅拌 6 h 后, 加入 NaBH_4 , 溶液由黄色变成酒红色, 表明有金纳米粒子的形成, 过量的 NaBH_4 通过去离子水透析除去. 溶液的 pH 值用 HCl 和 NaOH 来调节.

1.4 仪器表征

制备的聚合物通过核磁共振波谱仪 (Varian UNITY plus-400, 美国)、凝胶渗透色谱仪 (Waters 600E 高效液相色谱仪, 检测器为 410 示差折光检测器) 和傅立叶红外光谱仪 (FTS-135 型, 美国 BIO-RAD 公司, 样品采用 KBr 压片); 胶束用透射电镜 (T20ST, 加速电压 200 kV, 荷兰 Philips 公司) 和扫描电镜 (S-4300, 日本日立公司). 金纳米溶液用紫外-可见分光光度计 (UV2550, 日本岛津公司) 在 25℃ 测定.

2.1 PMAA 的表征

2.1.1 GPC 表征

图 1 所示为 PTBMA 的 GPC 测定了分子量以及分子量分布曲线, 结果表明 GPC 测得分子量分布为单峰, 数均分子量为 5240, 分子量分布为 1.32. 由此可计算 PMAA 的分子量为 3120, 重复单元数为 43.

2.1.2 核磁表征

PtBMA 和 PMAA 的核磁如下图 2 所示, 其中 PTBMA 以 DCl_3 为溶剂, PMAA 以 D_2O 为溶剂. 从

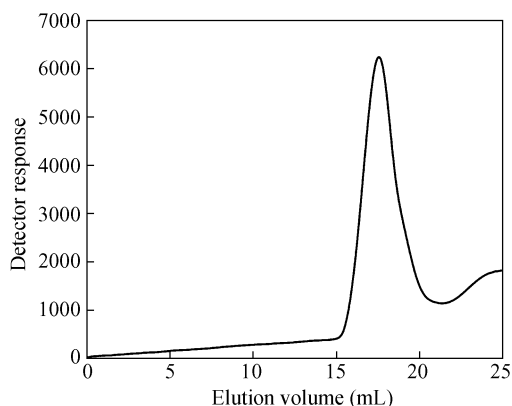


Fig. 1 GPC traces for PTBMA in THF at room temperature

图 2(b) 看出, 水解后 1.7 处的叔丁基吸收峰消失, 在 12.2 出现一个是羧基吸收峰, 表明 PtBMA 水解为 PMAA.

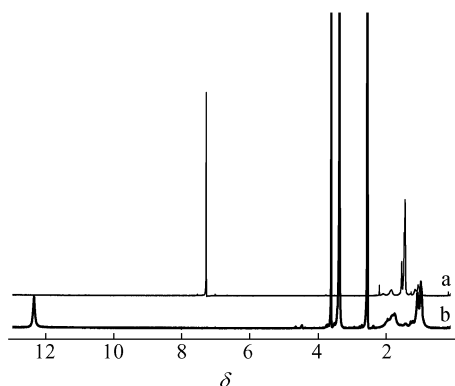


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PTBMA (a) and PMAA (b)

2.2 PMAA-@-GNP 的表征

水解后 PMAA 的端基为硫醇基团,在还原制备金纳米粒子后,通过硫醇键与金的强耦合作用, PMAA 接枝在 GNPs 的表面. 透析后,溶液的 pH 值为 6.0,高于 PMAA 的 pK_a ,在羧基静电排斥下, GNPs 能稳定分散在水溶液中. 通过紫外表征(图 3(a)), GNPs 的 SPR 峰在 523 nm,具有小尺寸金的特征吸收,并且 50 天后测试,并未发生 SPR 峰的位移,具有长期稳定性. 图 3(b)所示为 PMAA-@-GNPs 的透射电镜照片. 从图中看出 GNPs 为球形,尺寸为 8~12 nm,且分布均匀.

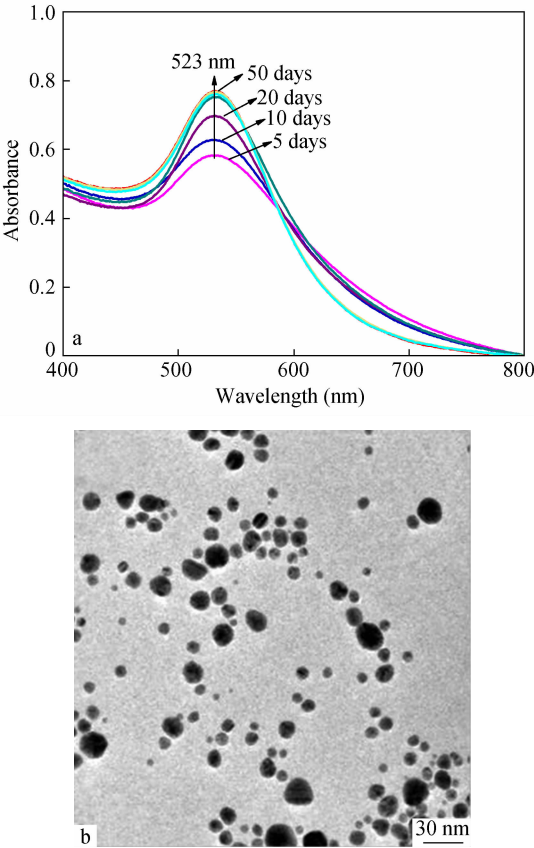


Fig. 3 UV-Vis absorbance spectra (a) and TEM image of origin PMAA-@-GNPs (b)

在制备的 PMAA-@-GNPs 的溶液里,调节溶液的 pH 值,用 UV-Vis 光谱监测 SPR 吸收峰位置变化. 如图 4 所示,当 pH 在 6.0 时,溶液的最大吸收峰的为 523 nm,当调整到 9.2,溶液最大吸收峰波长在 520 nm,蓝移了 3 nm. 当调节溶液的 pH 在 1.5,最大吸收峰在 536 nm,红移 13 nm,溶液的颜色变成紫色. 在碱性条件下,由于 PMAA 上羧基的去质子化作用增加,负离子之间的静电排斥加剧,聚合物亲水性增加,使得部分靠近的 PMAA@ GNPs 分散更好,造成 SPR 峰蓝移 3 nm. 当 pH 为 1.5,溶液的酸性较强,PMAA 被完全质子化,从亲水性转变为疏水性,PMAA 的聚集引起 GNPs 之间的距离靠近,引起 SPR 峰发生红移.

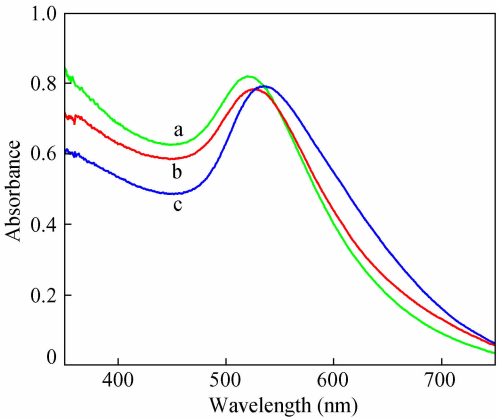


Fig. 4 UV-Vis absorbance spectra of PMAA-@-GNPs at pH of 9.2 (a) , 6 (b) and 1.5 (c)

图 5 为在不同 pH 值下,PMAA-@-GNPs 溶液透射电镜图,从图 5 中看出在 pH 为 9.2 时,GNPs 分散性好,在 pH 在强酸性 1.5 时,GNPs 发生聚集,距离靠近,但是大部分粒子尺寸未增加,说明在聚集过程中,聚合物塌缩在 GNPs 的表面上,由于其包覆作用,拉近了 GNPs 之间距离,但能阻止了 GNPs 向大尺寸的聚集. 透射电镜的结果较好的印证了 UV-Vis 吸收光谱的结论.

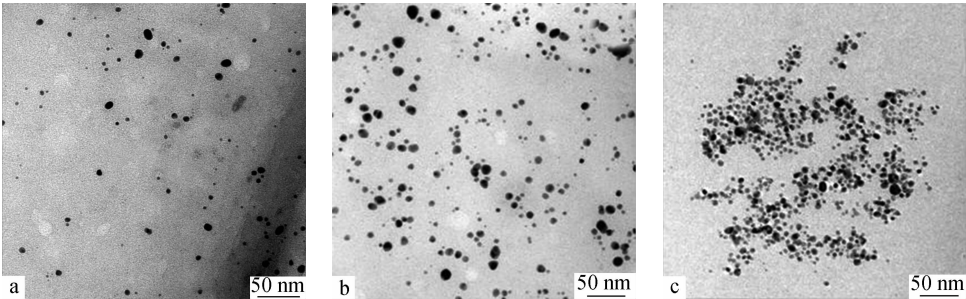


Fig. 5 TEM images of PMAA-@-GNPs at pH of 9.2 (a) , 6.0 (b) and 1.5 (c)

PMAA 为常见的 pH 值响应型聚合物,在外界 pH 变化下,PMAA 能发生塌缩和溶解的互变,此性质在药物控制释放和响应型催化领域有较好的应用.因此,有必要检验 GNP 在此过程中的稳定性及光学性质的改变.图 6 为溶液的 pH 值与 SPR 之间的多次循环的变化,从图中可以看出,调节溶液的 pH 值 9.2 ~ 1.5 的最初 2 次循环中,溶

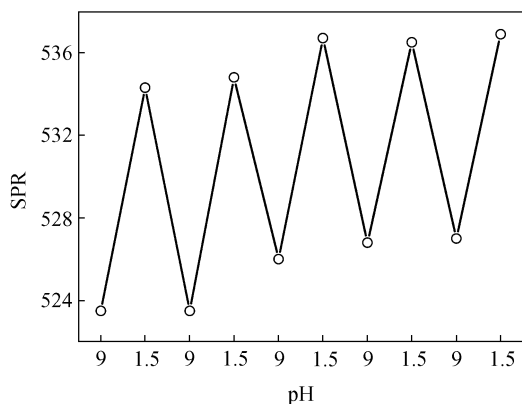


Fig. 6 The cycle of optical response of PMAA-@-GNPs induced by solution pH

液的 SRP 吸收峰能完全恢复,说明在此过程中,GNPs 的性质未发生变化.当循环 2 次以后,在 9.2 的吸收峰提高到 526 nm,1.5 的吸收峰为 536 nm,说明有少量的 GNP 发生了尺寸的增加,循环 5 次后,溶液的 GNP 依然能保持红移 10 nm 的变化,在此过程中,溶液的颜色能从酒红色与紫色之间循环,说明此体系可认为具有 pH 值可控制的聚集与分散性.

3 结论

通过 RAFT 聚合获得端基为硫醇基团的 PMAA 与 GNP 的耦合作用,制备了单层聚合物保护的 GNP 体系.此体系具有长期稳定性,在 pH 的诱导下,GNP 能发生聚集和分散.在聚集过程中,由于高分子链的包覆在 GNP 的表面,并未造成 GNP 发生较大的聚集.并且此溶液的光学性质,在 pH 的调节下,具有可逆的循环性质.这些性质使此体系在可控开关催化,以及药物的控制释放上具有较好的应用前景.

REFERENCES

- Zhang K, Cutler J I, Zhang J, Zheng D, Auyeung E, Mirkin C A. *J Am Chem Soc*, 2010, 131: 15151 ~ 15153
- Oren R, Liang Z, Barnard J, Warren S C, Wiesner U, Huck W. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1670 ~ 1671
- Yavuz M, Jensen G, Penaloza D, Seery T, Pendergraph S, Rusling J, Sotzing G. *Langmuir*, 2009, 25: 13120 ~ 13124
- Grimm A, Nowak C, Hoffmann J, Schärfl W. *Macromolecules*, 2009, 42: 6231 ~ 6238
- Shan J, Tenhu H. *Chem Commun*, 2007, 44: 4580 ~ 4598
- Liang M T, Lin I C, Whittaker M R, Minchin R F, Monteiro M J, Toth I. *ACS Nano*, 2010, 4: 403 ~ 413
- Gehan H, Fillaud L, Chehimi M M, Aubard J, Hohenau A, Felidj N, Mangeney C. *ACS Nano*, 2010, 4: 6491 ~ 6500
- Sardar R, Borge N S, Shumaker-Parry J S. *Macromolecules*, 2008, 41: 4347 ~ 4352
- Chakraborty S, Bishnoi S W, Pérez-Luna V H. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 5947 ~ 5955
- Nergiz S Z, Singamaneni S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 945 ~ 951
- Li D X, He Q, Cui Y, Li J B. *Chem Mater*, 2007, 19: 412 ~ 417
- Shan J, Nuopponen M, Jiang H, Viitala T, Kauppinen E, Kontturi K, Tenhu H. *Macromolecules*, 2005, 38: 2918 ~ 2926
- Shan J, Chen J, Nuopponen M, Viitala T, Jiang H, Peltonen J, Kauppinen E, Tenhu H. *Langmuir*, 2006, 22: 794 ~ 801
- Otsuka H, Akiyama Y, Nagasaki Y, Kataoka K. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 8226 ~ 8230
- Housni A, Zhao Y, Zhao Y. *Langmuir*, 2010, 26: 12366 ~ 12370
- Volden S, Kjøniksen A L, Zhu K Z, Genzer J, Nyström B, Glomm W R. *ACS Nano*, 2010, 4: 1187 ~ 1201
- Gehan H, Mangeney C, Aubard J, Lévi G, Hohenau A, Krenn J R, Lacaze E, Féridj N. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 926 ~ 931
- Nishiyabu R, Hashimoto N, Cho T, Watanabe K, Yasunaga T, Endo A, Kaneko K, Niidome T, Murata M, Adachi C, Katayama Y, Hashizume M, Kimizuka N. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2151 ~ 2158
- Gittins D I, Caruso F. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 6846 ~ 6852
- Shang L, Qin C J, Wang T, Wang M, Wang L X, Dong S J. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13414 ~ 13417
- Yuan Y Y, Liu X Q, Wang Y C, Wang J. *Langmuir*, 2009, 25: 10298 ~ 10304
- Merican Z, Schiller T L, Hawker C J, Fredericks M, Blakey I. *Langmuir*, 2007, 23: 10539 ~ 10545
- Tam J M, Tam J O, Murthy A, Ingram D R, Ma L L, Travis K, Johnston K P, Sokolov K V. *ACS Nano*, 2010, 4: 2178 ~ 2184
- Lowe A B, Sumerlin B S, Donovan M S, McCormick C L. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11562 ~ 11563
- Zhao D Y, Chen X, Liu Y, Wu C L, Ma R J, An Y L, Shi L Q. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 331: 104 ~ 112

FORMATION AND pH-CONTROLLED ASSEMBLY OF POLY(METHYLACRYLIC ACID) MONOLAYER PROTECTED GOLD NANOPARTICLES

Jun-bo Li, Gui-zhen Li, Chen Han, De-guang Du, Li-hui Xiao, Jun-kai Zhang, Hui-yun Zhou

(College of Chemical Engineering & Pharmaceutics Henan University of Science & Technology, Luoyang 410003)

Abstract Produced *via* reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization, the monodispersed and narrow molecular weight distribution polymers, poly(*tert*-butyl methylacrylate) (PtBMA), were prepared by hydrolysis to poly(methacrylic acid) (PMAA) with thiol ending groups. The PMAA monolayer protected gold nanoparticles (PMAA-@-GNPs) were then formed through binding the thiol groups to gold surface while chloroauric acid was reduced to GNPs. Characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and UV-Vis spectroscopy, the PMAA-@-GNPs showed the formation of monodisperse spherical particles with the long-term stability in aqueous solution. The optical properties and the assembly state of the PMMA-@-GNPs are sensitive to pH. Under acidic conditions (pH 1.5), because of the protonated form of PMAA undergoing a hydrophobicity change, the polymer chains shrink and wrap around the GNPs surface, which leads to the GNPs assembly and an absorption red shift of the surface plasmon resonance (SPR). However, after adjusting the pH value of the solution to an alkaline environment (pH 9.2), PMAA-@-GNPs can be redispersed, resulting in an absorption blue shift of the SPR. And the optical signal of PMAA-@-GNPs changes little after more cycles of the reversible assembly/dispersion processes.

Keywords Poly(methacrylic acid), Gold nanoparticles, Assembly, pH-responsive