

两亲性聚合物修饰的大粒径金纳米粒子的相转移

唐 强^{1*}, 徐保明¹, 胡传群¹, 陈 宇²

(1. 湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉 430068; 2. 天津大学理学院化学系, 天津 300071)

摘要:通过对线性聚乙烯亚胺(linear polyethylenimine LPEI)的棕榈酸改性和季铵化制备了具有两亲性结构的线性聚合物。两亲性线性聚合物在没有诸如硫醇、四正辛基溴化铵(TOAB)等其它化学物质的协助下, 通过氨基和柠檬酸钠负离子之间的离子键或氢键相互作用, 成功将粒径为 18nm 柠檬酸钠保护的 AuNP 从水相转移至氯仿相。金纳米粒子氯仿溶液的紫外-可见光光度法和动态光散射检测结果发现, 金纳米粒子的尺寸大小和形状在相转移过程中得到了很好的保持, 透射电镜检测结果显示两亲性线性聚合物在金纳米粒子的表面能够形成相对均匀、密集的壳层。更为突出的是, 两亲性线性聚合物稳定的金纳米粒子能够以固体形态在室温条件下保存至少 35 天。

关键词:线性聚乙烯亚胺; 金纳米粒子; 两亲性; 相转移

AuNP 由于其独特的微电子效应、光电传感性能、金属催化活性以及尺寸量子效应, 一直以来是研究的热门课题^[1]。AuNP 的特性与其粒径大小以及粒子形状有关, 从而使其在生物传感器、光化学与电化学催化、光电子器件等领域有着极其广阔的应用前景^[1,2]。裸露的 AuNP 不稳定, 趋向聚集变成块状固体金, 分散在有机相中的 AuNP, 借助有机相比较低的界面能, 在制备纳米器件以及规整二维空间排列等方面具有更好的可控性^[3,4]。目前常见的方法是使用相转移促进剂或者利用硫醇、表面活性剂作预先保护, 使它们在有机相中能更好地溶解和分散, 从而稳定存在。经过硫醇修饰的大粒径($>10\text{nm}$) AuNP 在有机相中由于粒子之间更强的范德华引力而发生不可逆转的聚集^[5]。最具代表性的是以单齿链状硫醇为稳定剂通过两相还原法来制备, Wei 等在 THF : 氯仿(1 : 1)混合溶剂中以多齿状间苯二酚-4-硫醇为配体从水相中提出柠檬酸钠稳定的 AuNP, 但在没有 TOAB 和 THF 的协助下, 相转移效率很低^[6]。此方法目前只能在有机相中稳定小粒径($<10\text{nm}$) AuNP。本文制备了经过棕榈酸改性的线性聚乙烯亚胺及其季铵化产物, 借助其在有机相中特有的两亲性核壳结构, 在不以 TOAB、THF 和硫醇等化合物为辅助的条件下, 成功将柠檬酸钠保护的大粒径(18nm) AuNP 从水相转移至有机相。在有机相中, 稳定的 AuNP 能够以固体粉末形态在室温下至少稳定保存 35 天。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚(2-乙基 2-咪唑啉)、N,N-二羰基咪唑(CDI), 分析纯, 美国 Acros Organic 公司; 棕榈酸, 分析纯, 天津博迪化工有限公司; $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津化学试剂二厂。

1.2 LPEI 的制备

25g 聚(2-乙基 2-咪唑啉)用 65mL 去离子水溶解, 引入 250mL 三口烧瓶中, 磁力搅拌下冷凝回流, 然后加入 40mL(37wt%)盐酸, 回流反应 96h。减压旋蒸除去所有挥发物质, 将产物再次溶解到去离子水中, 用氢氧化钠水溶液洗涤至中性, 最后脱水干燥。浑浊残余物溶在异丙醇中, 将副产物氯化钠过滤掉, 如此重复两次直至氯化钠完全除去, 经氯仿透析进一步纯化得到 LPEI15k ($M_n = 1.5 \times 10^4 \text{g/mol}$, PDI=1.44)。

收稿: 2011-04-18; 修回: 2011-05-25;

作者简介: 唐强(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为功能性超支化聚合物;

* 通讯联系人: E-mail: oscar1191982@yahoo.com.cn

1.3 LPEI15k 的棕榈酸改性

2.18g 棕榈酸溶于 30mL 氯仿中,加入 1.38g CDI 使之全部溶解,室温下搅拌 1h。然后加入 5mL 溶有 0.5g LPEI15k 的氯仿溶液,搅拌使之溶解,70℃ 下回流过夜。反应结束后氯仿相用氯化钠水洗三遍,使未反应的 CDI 水解。氯仿相用无水硫酸钠干燥,过滤后蒸出溶剂氯仿,所得产物真空干燥过夜。得到氨基酰化比例为 73% 的线性超支化聚乙烯亚胺(LPEI15k-C16_{0.73})。

1.4 LPEI15k-C16_{0.73} 的季铵化

0.2g LPEI15k-C16_{0.73} 溶于 15mL 氯仿中,用 10wt% 稀盐酸洗至水相呈酸性,加入饱和氯化钠溶液防止乳化,然后水洗至中性。氯仿相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤后蒸出溶剂氯仿,室温真空干燥 6h,得到季铵化产物 LPEI15k-C16_{0.73}N⁺。

1.5 AuNP 水溶胶的制备

将预先配置的 100mL (0.01wt%) 的 HAuCl₄ 水溶液加热至沸腾,在剧烈机械搅拌和溶液沸腾的状态下快速一次性加入 3mL (1wt%) 柠檬酸三钠水溶液。HAuCl₄ 溶液从无色迅速变成黑色,然后浅蓝、蓝紫,最后变成酒红色,整个过程大约 5min。继续煮沸 10min 后,自然冷却至室温,反应完成后调节金纳米水溶胶浓度至 2.5×10^{-4} M (0.049mg/mL, Abs. = 0.83)。

1.6 AuNP 的相转移

取 4mL 浓度为 2.5×10^{-4} M AuNP 水溶液与一定浓度的 0.5mL 聚合物氯仿溶液混合,振荡数分钟后静置 1h 待两相分层,继续补加氯仿至总体积为 4mL 轻微振荡后静置,取下层氯仿相进行测定。

1.7 测试仪器及条件

分子量和分子量分布采用 Brook Haven 公司的 1100series 凝胶渗透色谱(GPC)进行测试,THF 为流动相,流速为 1mL/min,单分散 PS 为标样;¹H-NMR 采用 INOVA 500MHZ 在 25℃,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标进行测定;动态光散射(DLS)采用 Brook Haven 公司的 BI-200SM 在 25℃光源功率 25mW,激光波长 632.8nm,90°角进行测定;TEM 采用 Philips 公司 TECNAI G2 F20 在 200kV 加速电压下测定;紫外(UV)采用北京普析通用 T6 新世纪紫外-可见分光光度计进行测定。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构表征

LPEI15k-C16_{0.73} 及其反应物的¹H-NMR 如图 1 所示,归属如下:(A)中(a)δ: 3.40ppm (-CH₂CH₂NCO-), (b)δ: 2.0~2.5ppm (-NCOCH₂CH₃), (c)δ: 1.0ppm (-NCOCH₂CH₃), (B)中(d)δ: 2.67ppm (-CH₂NH-), (e)δ: 1.7ppm (-CH₂NH-) (C)中(d, f, g)δ: 2.06~2.49ppm (-CH₂CH₂NH-, -NCOCH₂-); (e)δ: 1.56ppm (br, -NCOCH₂CH₂-); 1.22ppm [br, -NCOCH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₃]; 0.85ppm [t, -NCOCH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₃]。由谱图可计算出氨基酰化的比例约为 73%。

2.2 AuNP 相转移

图 2 是 AuNP 水溶胶透射电镜和 AuNP 相转移过程。由图可知,金纳米水溶胶呈酒红色, AuNP 颗粒呈球状,大小均一,分布均匀,其粒径大小为 18±1nm。图中(A)瓶下层是未添加两亲性聚合物的纯氯仿溶液, AuNP 无法自主的从水相转移至氯仿相,(B)瓶是向氯仿溶液中添加少量两亲性超支化聚合物,轻微震荡后的现象,原先无色的氯仿相逐渐变成了酒红色,同时水相颜色慢慢变浅,说明 AuNP 在有聚合物的存在下逐渐转移至氯仿相。(C)和(D)瓶是分别在氯仿相中添加过量的 LPEI15k-C16_{0.73} 和 LPEI15k-C16_{0.73}N⁺, 可以看到上层水相完全变成无色,氯仿相呈现与原先水相相同的酒红色,这表明 AuNP 已经完全从水相转移至氯仿相。

LPEI 经过脂肪链的酰化,变成主链上大量的亲水性氨基基团,支链为 16 长度的疏水脂肪链,从而极性的氨基能够与 AuNP 表面的柠檬酸钠负离子通过离子键或氢键相互作用,稳定的吸附于金纳米的表面,疏水脂肪链的亲油性将 AuNP 由水相转移至氯仿相。由图 3 可知,在氯仿相中既有单颗分散的

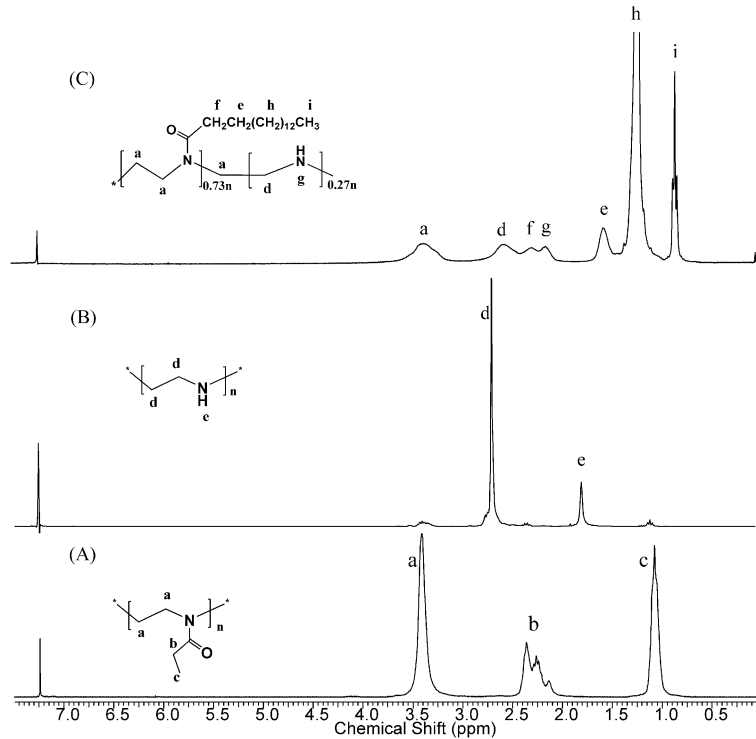
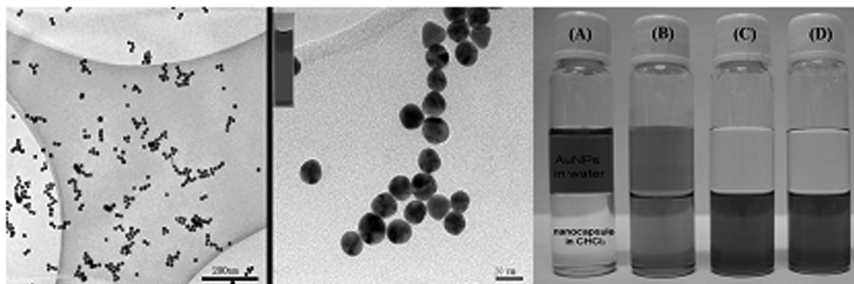
图 1 LPEI15k 和 LPEI15k-C16_{0.73} 的 ¹H-NMRFigure 1 ¹H-NMR spectrum of LPEI15k and LPEI15k-C16_{0.73}

图 2 金纳米粒子水溶胶透射电镜和相转移过程

Figure 2 TEM images of citrate-stabilized AuNPs and Transfer processes of AuNPs in two phases

AuNP, 也存在多颗按一定类似聚集形态排列在一起的 AuNP。

由图 4 的动态光散射可知, 两亲性聚合物稳定的 AuNP 对比柠檬酸钠稳定的 AuNP 粒径有所增大, 这是 AuNP 的聚合物膜层的贡献作用, 两亲性聚合物稳定包裹 AuNP 的分子构成模型将按照图 5 所示来进行。

将聚合物稳定的 AuNP 氯仿溶液在室温条件下蒸发除去氯仿溶剂, 得到的固体粉末在室温条件下存放数天, 然后重新加入等体积的氯仿溶解聚合物吸附稳定的 AuNP 固体粉末, 随后对氯仿相进行紫外-可见光吸收测定, 结果如图 6 所示。研究发现 AuNP 的最大吸收波长和吸光度大小随着时间的延长均未发生变化, 可见 LPEI15k-C16_{0.73} 和 LPEI15k-C16_{0.73} N⁺ 聚合物稳定的 AuNP 能以固体形式在室温条件下长时间稳定保存。

2.3 AuNP 相转移效率

配置一系列不同浓度的聚合物氯仿溶液, 对同浓度的金纳米水溶胶进行相转移, 随后对其氯仿相在 528nm 处进行紫外吸收测定。LPEI15k-C16_{0.73} 和 LPEI15k-C16_{0.73} N⁺ 相转移效率对比实验结果如图 7 所示。研究发现, 在 LPEI15k-C16_{0.73} N⁺ 完全转移吸光度为 0.78 的 AuNP 溶液所需物质质量浓度为

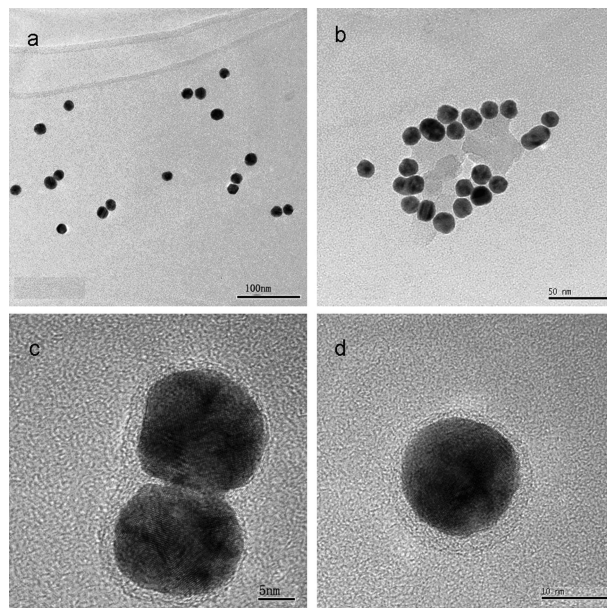


图 3 LPEI15k-C16_{0.73} 稳定的 AuNPs 的透射电镜
Figure 3 TEM images of LPEI15k-C16_{0.73}-stabilized AuNPs

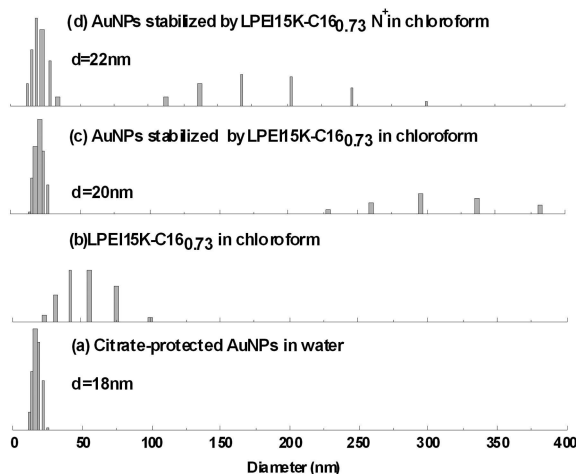


图 4 (a) 柠檬酸钠;(c) LPEI15K-C16_{0.73} (d)LPEI15K-C16_{0.73} N⁺ 稳定的 AuNPs 和
(b)LPEI15K-C16_{0.73} 氯仿溶液的动态光散射

Figure 4 DLS profiles of (a) citrate-protected AuNPs;
(b)LPEI15K-C16_{0.73}; (c) LPEI15K-C16_{0.73}-protected AuNPs (d)LPEI15K-C16_{0.73} N⁺-protected AuNPs

1.42mm, LPEI15k-C16_{0.73} 为 2.21mm。可见季铵化后进一步增强了氨基基团与金纳米粒子的表面负离子的相互作用,从而提高了聚合物相转移金纳米粒子的能力。而 Wei 等通过多齿状间苯二酚-4-硫醇为配体在 THF:氯仿混合溶剂中,并且 TOAB 作为辅助剂,配体物质浓度为 1.25mm, AuNP 在有机相中最大吸光度只能达到 0.2。

3 结论

聚(2-乙基 2-咪唑)酸性水解制得的 LPEI15k, 经过棕榈酸改性和季铵化制备了两亲性线性聚合物。酰化的 LPEI 结构发生了本质的改变,在有机相中形态结构会发生变化,变成类似于球状的核壳型结构,亲水性 AuNP 容易与内部酰化的 PEI 核结合,而外部的疏水脂肪链使得聚合物稳定溶解分散在有机相

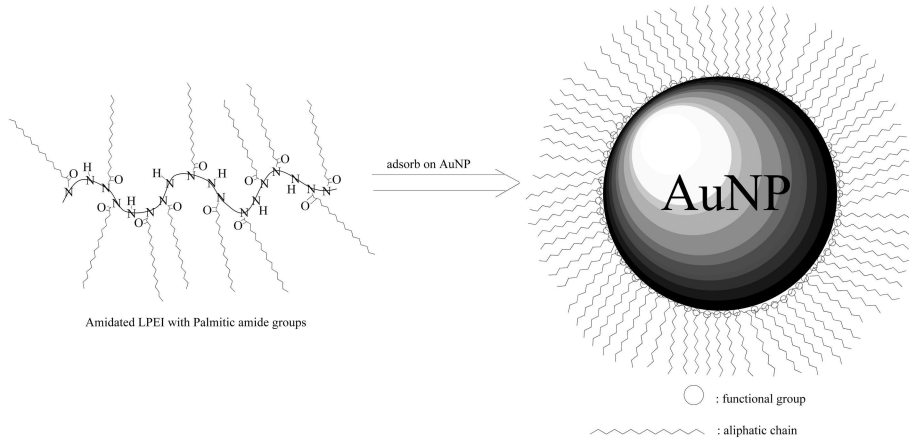


图 5 LPEI15k-C16_{0.73} 稳定的 AuNPs 的形成

Figure 5 Formation of AuNPs stabilized by LPEI15k-C16_{0.73}

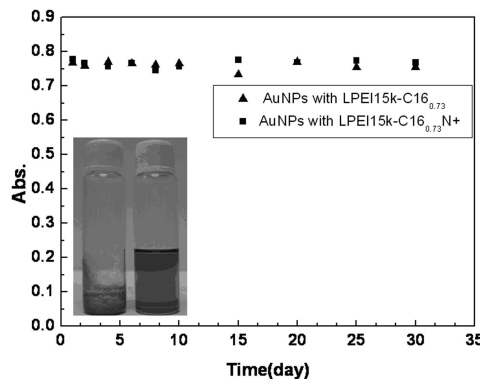


图 6 室温下以粉末形式保存的 AuNPs 的紫外吸收随时间的变化

Figure 6 The typical UV-vis spectra of solid powder of LPEI15k-C16_{0.73} and LPEI15k-C16_{0.73}N⁺ stabilized AuNPs conserve at room temperature over time

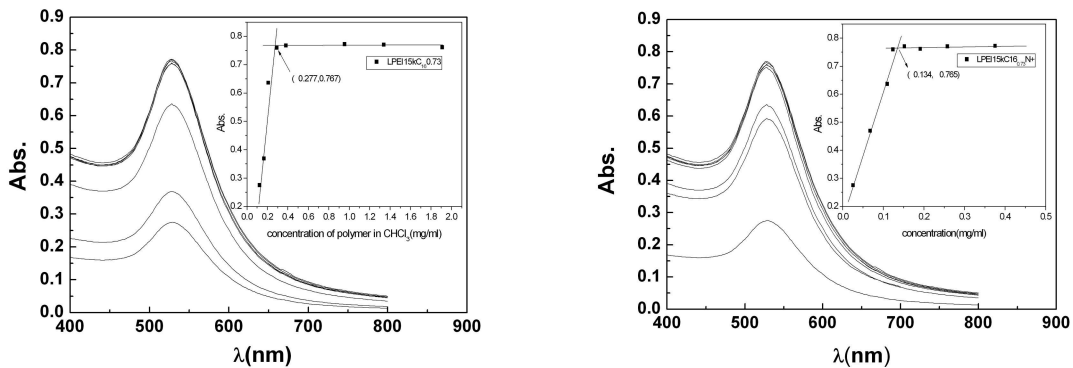


图 7 LPEI15k-C16_{0.73} 和 LPEI15k-C16_{0.73}N⁺ 稳定的金纳米粒子氯仿溶液的紫外吸收光谱和饱和曲线

Figure 7 The typical UV-vis spectra and titration curve (inset) for LPEI15k-C16_{0.73} and LPEI15k-C16_{0.73}N⁺-stabilized AuNPs in chloroform phase

中,成功将亲水性的 18nm AuNP 稳定分散在氯仿相中。并且与 Wei 等的文献方法相比较,不需要多种有机溶剂的混合,聚合物的合成方法更简单,毒性更低。LPEI15k-C16_{0.73}N⁺ 完全转移吸光度为 0.78 的 AuNP 溶液所需浓度为 1.42mm。而 Wei 等制备的配体物质浓度使用量为 1.25mm, AuNP 在有机相中

最大吸光度只能达到 0.2。可见本课题制备的聚合物在金纳米粒子相转移方面具有更高的效率,而其稳定的 AuNP 能够以固体粉末形态在室温条件下至少稳定保存 35 天。

参考文献:

- [1] Daniel M C, Astruc D. *Chem Rev*, 2004, 104(1); 293~346.
- [2] You C C, Verma A, Rotello V M. *Soft Matter*, 2006, 2; 190~204.
- [3] Kiely C J, Fink J, Zheng J G, Brust M, Bethell D, Schiffrin D J. *Adv Mater*, 2000, 12(9); 640~643.
- [4] Mayya K S, Caruso F. *Langmuir*, 2003, 19(17); 6987~6993.
- [5] Weisbecker C S, Merritt M V, Whitesides G M. *Langmuir*, 1996, 12(16); 3763~3772.
- [6] Balasubramanian R, Kim B, Tripp S L, Wang X, Lieberman M, Wei A. *Langmuir*, 2002, 18(9); 3676~3681.

Phase-Transfer of Large Gold Nanoparticles Modified by Amphiphilic Polymers

TANG Qiang^{1*}, XU Bao-ming¹, HU Chuan-qun¹, CHEN Yu²

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068;

(2. Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Amphiphilic linear polymers were prepared by palmitic acid modified and quaternization of linear polyethylenimine (LPEI). Through the ionic bond or hydrogen bond interactions between the amino and citric acid anion, amphiphilic linear polymers has been successfully employed to transfer the 18nm citrate-protected gold nanoparticles (AuNP) from water into chloroform without aid of other compounds such as thiols, TOAB and so on. The chloroform solutions of AuNPs were characterized by UV-vis spectrometry and dynamic light scattering. It was found that the sizes and shapes of the gold nanoparticles were preserved during the phase-transfer process, the product of palmitic acid modified LPEI afterquaternization (LPEI_{15k}-C₁₆^{0.73} N⁺) exhibited higher efficiency in transferring the large AuNPs. furthermore the amphiphilic linear polymers could form relatively homogeneous and densely packed shell around the gold core revealed by transmission electron microscopy. Moreover, the AuNPs capped with the amphiphilic linear polymers could be also stored in dryness for at least 35 days at room temperature.

Key words: Linear polyethyleneimine; Gold nanoparticles; Amphiphilic; Phase transfer