

金纳米棒基智能复合纳米水凝胶的研究进展

周 健,董 旭,查刘生*

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要:金纳米棒(AuNRs)基智能复合纳米水凝胶是一类结合了 AuNRs 和智能纳米水凝胶两者独特性能的智能纳米材料,其最大特点是可通过外界刺激来调节 AuNRs 的多种性能,或通过测定其性能变化来感知外界刺激。本文首先介绍了目前文献报道的核壳结构型、无规充填型、草莓型三种形态结构的 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的特点及其合成方法。然后,总结了金纳米棒基智能复合纳米水凝胶的性能与应用研究进展。最后,对其未来的研究方向和发展前景作出了展望。

关键词:金纳米棒;智能复合纳米水凝胶;制备;性能;应用

引言

与球形金纳米粒子(AuNPs)不同,非球形的 AuNRs 具有各向异性的光电性能^[1]。例如,AuNRs 的吸收光谱曲线上有两个完全分开的局域表面等离子体共振(LSPR)吸收峰,其中由表面电子横向共振引起的 LSPR 吸收峰位于 510nm~530nm 处,受 AuNRs 的尺寸以及周围环境等因素的影响较小。而由表面电子纵向共振造成的纵向 LSPR 吸收峰通常位于 700nm~1100nm 范围内,与 AuNRs 的长径比有很大的关系(长径比越大,纵向 LSPR 波长越长)^[2,3]。另外,该吸收峰易受环境介电常数和邻近 AuNRs 的影响,因此可用来感受周围环境的变化^[4]。由于该吸收峰位于对生物组织损伤小、穿透力较强的近红外光谱区,AuNRs 在生物医学领域具有诱人的应用前景^[5]。AuNRs 的另一个特性就是具有突出的光热效应,它可吸收近红外光产生热量,导致周围环境温度升高,这使得它具有“纳米加热器”之称^[6]。此外,AuNRs 还具有合成简易、化学性质稳定、生物相容性好和表面易功能化等优点^[7,8]。然而,单纯的 AuNRs 表面能很高,极易发生团聚而丧失它的独特性能。解决这一问题的有效办法是对其表面进行改性^[9]或将它负载在合适的载体中^[10]。

智能纳米水凝胶是直径在 10nm~1000nm 范围内,可对外界刺激产生响应的水凝胶纳米粒子,外界刺激包括微小的环境温度、pH 值或离子强度变化,光,磁场,特定的化学物质或生物物质等。有的智能纳米水凝胶还可对其中两个或两个以上的外界刺激产生响应,这类智能纳米水凝胶又叫作多重刺激响应性纳米水凝胶。智能纳米水凝胶受到外界刺激产生响应的形式通常表现为体积、含水量、折光指数、胶体稳定性、软硬度、内部凝胶网络的通透性和亲-疏水性等物理化学性能的变化^[11]。智能纳米水凝胶除具有以上的刺激响应性外,还具有粒径小、比表面积大、表面功能基团可偶联其它具备特殊功能的组分、生物相容性好等特点,因此在药物输送与可控释放、医学诊断、生物传感器、微反应器、催化剂载体等许多领域表现出良好的应用前景^[12,13]。

如果将 AuNRs 负载在智能纳米水凝胶中,不仅可以防止 AuNRs 发生团聚,而且形成的智能复合纳

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.001

收稿:2014-09-22;修回:2015-03-23;

基金项目:国家自然科学基金(51373030)资助;

作者简介:周健(1990—),男,河南信阳人,硕士,研究方向为金纳米棒基智能杂化纳米水凝胶的组装;

* 通讯联系人,E-mail:lszha@dhu.edu.cn.

米水凝胶结合了两者的特性,有的甚至可能衍生出新的性能^[14]。本文主要对金纳米棒基智能复合纳米水凝胶的合成方法、性能以及应用的研究进展进行述评。

1 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的合成方法

1.1 核壳结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶

核壳结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶是以单个 AuNR 为核,智能水凝胶为壳层。其合成方法一般是先合成 AuNRs,然后对 AuNRs 的表面进行改性,最后将具有交联结构的智能水凝胶聚合物包覆到 AuNRs 表面^[10]。此类智能复合纳米水凝胶的形态结构很规整,每个复合纳米水凝胶内部仅有一个 AuNR 且位于中心部位,其组成均匀性好且 AuNR 对复合纳米水凝胶的刺激响应性影响小。因此,这类智能复合纳米水凝胶的结构和性能具有很好的可控性,受到了国内外的广泛关注^[15~17]。

对核壳结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的制备而言,对 AuNRs 的表面改性是关键步骤。常见的表面改性方法主要有以下几种:(1)在 AuNRs 表面引入可引发聚合反应的活性基团。如 Wei 等^[18]首先利用种子生长法合成 AuNRs,然后将可引发表面原子转移自由基聚合(SI-ATRP)的引发剂通过 Au-S 键接枝到 AuNR 表面,再以溴化亚铜/*N,N,N',N',N''*-五甲基二亚乙基三胺(CuBr/PMDETA)为催化体系,*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体通过 SI-ATRP 法合成了以 AuNR 为核,PNIPAM 为壳层的核壳结构型复合纳米水凝胶,如图 1(a)所示;(2) AuNRs 表面用二氧化硅(SiO₂)改性。如 Kawano 等^[19]首先利用端基为巯基的聚乙二醇(PEG-SH)对 AuNR 表面进行改性,然后通过溶胶-凝胶法在 AuNR 表面包覆一层 SiO₂,再用甲基丙烯酸-3-(三甲氧基硅基)丙酯(MPS)对 SiO₂ 表面层进行改性引入双键,接着以 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,用过硫酸钾(KPS)为引发剂,利用沉淀聚合法合成了核壳结构的 AuNR@SiO₂@PNIPAM 复合纳米水凝胶,最后用氢氟酸(HF)刻蚀掉中间 SiO₂ 层后得到了核壳结构型 AuNR@PNIPAM 复合纳米水凝胶,如图 1(b)所示,其中 PNIPAM 壳层厚度可以通过改变 NIPAM 单体的量和 SiO₂ 包覆的 AuNRs 浓度量进行调节;(3)用疏水性很强的交联聚苯乙烯(PS)对 AuNRs 表面进行改性。如 Fernandez 等^[20]首先合成 AuNR,然后在 AuNR 表面合成一层很薄的聚苯乙烯层,然后再包覆一层 PNIPAM 层,就合成了 AuNR@PS@PNIPAM 核壳结构型复合纳米水凝胶,其透射电镜(TEM)照片如图 1(c)所示。由于复合纳米水凝胶存在 PS 夹层,其对所得复合纳米水凝胶的性能有一定的影响;(4)用带碳碳双键的小分子化合物对 AuNRs 表面进行改性。如 Contreras-Caceres 等^[21]首先使用种子生长法合成 CTAB 稳定的 AuNR,然后使用丁烯酸对 AuNR 表面进行改性引入双键,接着使用 MBA 为交联剂,2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐(AAPH)作为阳离子引发剂,通过沉淀聚合法在 AuNR 表面包裹上 PNIPAM 层,合成了 AuNR@PNIPAM 核壳结构型 AuNRs 基复合纳米水凝胶,其 TEM 照片如图 1(d)所示。

1.2 无规充填型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶

无规充填型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶是多个 AuNRs 无规地分布在纳米水凝胶中。因此此类智能复合纳米水凝胶中 AuNRs 的负载量很大,但每个复合纳米水凝胶中 AuNRs 的负载量很难保持一致,对其应用会产生一定影响^[10]。目前,无规充填型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的合成方法主要有 2 种:(1)原位还原法:这种方法是智能纳米水凝胶作为微反应器,通过原位还原反应,还原络合在智能纳米水凝胶聚合物网络中 Au 的前驱体,产生大量的 AuNPs,然后逐渐异向生长成 AuNRs,无规充填在智能纳米水凝胶中。如 Lu 等^[22]首先合成以 PS 为核,交联 PNIPAM 为壳层的温度刺激响应性核壳结构型纳米水凝胶作为微反应器,然后通过硼氢化钠(NaBH₄)还原络合在 PNIPAM 壳层中的 AuCl₄⁻ 为 Au 种子,再加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等,Au 种子会异向生长为 AuNRs,这样 AuNRs 就无规充填在纳米水凝胶中。若不加表面活性剂,如 CTAB 等,Au 种子会进一步长大为球形 AuNPs。他们还通过还原 PtCl₄⁻ 在 AuNRs 两端包覆贵金属 Pt,形成了充填 Au-Pt NRs 的智能复合纳米水凝胶,

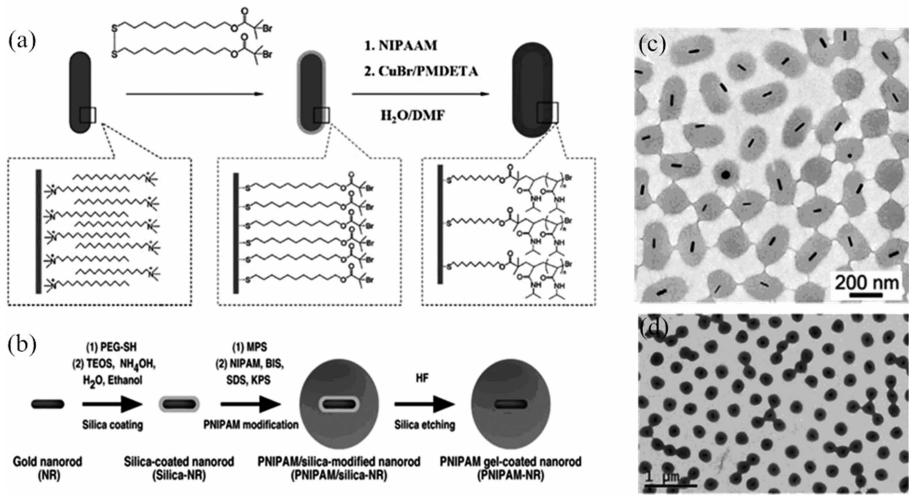


图 1 核壳结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的合成方法和 TEM 照片

Figure 1 synthesis methods of core-shell structure type AuNRs based intelligent composite nanogels and TEM images

如图 2 所示;(2) 孵化法:这种方法首先是合成能稳定分散在水介质中的 AuNRs,然后将它们的水分散液和智能纳米水凝胶分散液直接进行混合,利用静电相互作用或通过外界刺激将它们吸入或扩散进入智能纳米水凝胶聚合物网络内,从而制备出 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。如 Gorelikov 等^[23]首先采用 CTAB 为表面活性剂制备 AuNRs 和由 NIPAM 与丙烯酸(AA)共聚形成的 poly(NIPAM-co-AA)纳米水凝胶,然后在 pH=6 时将两者以一定比例进行混合,制得具有温度刺激响应性和光刺激响应性的无规充填型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。他们开始认为是带正电荷的 AuNRs 和带负电荷的 poly(NIPAM-co-AA)分子链之间发生的静电相互作用驱动 AuNRs 充填到纳米水凝胶中,后来的进一步研究使他们对这样的推断产生了疑问,因为实验结果发现带正电荷的 AuNRs 也能充填到同样带正电荷的纳米水凝胶中^[24]。

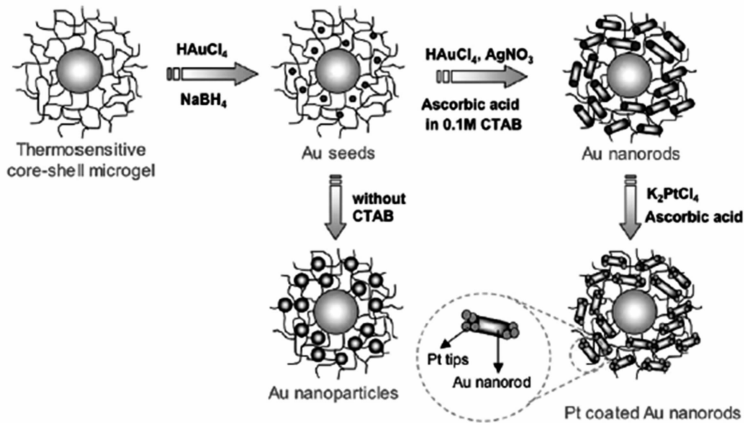


图 2 原位还原法合成的 AuNRs、AuNPs 和 Au-Pt NRs 基智能复合纳米水凝胶示意图

Figure 2 Schematic of synthesizing AuNRs, AuNPs and Au-Pt NRs based intelligent composite nanogels by in situ reduction method

1.3 草莓结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶

草莓结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶是多个 AuNRs 覆盖在智能纳米水凝胶的表面,形态结构示意图如图 3(a)所示。其合成方法一般是将经过改性的 AuNRs 通过静电相互作用或化学键等作用力覆盖到纳米水凝胶的表面,且 AuNRs 对纳米水凝胶本身的特性如刺激响应性等影响很小。而通过外

界刺激可显著改变 AuNRs 之间的相互作用,从而调节它们的光学性能。Karg 等^[25]以 MBA 为交联剂, KPS 为引发剂,利用沉淀聚合法制备出表面带负电荷的 PNIPAM 纳米水凝胶,然后再利用 Layer-by-Layer 方法在 AuNRs 表面覆盖聚磺化苯乙烯(PSS)和聚烯丙胺盐酸盐(PAH)两种聚电解质对 AuNRs 表面进行改性,使其表面带正电荷和提高胶体稳定性。最后将改性后的纳米水凝胶和 AuNRs 混合, AuNRs 通过静电力作用覆盖在 PNIPAM 纳米水凝胶表面。实验结果发现这一覆盖过程迅速且稳定,而且在溶液中几乎无游离的 AuNRs 存在,由此可以说明这一制备方法的效率很高。制备的复合纳米水凝胶的 TEM 照片如图 3(b)所示。随后, Karg 等^[14]又在由 NIPAM 和 4-戊烯酸(AAA)共聚形成的 poly(NIPAM-co-AAA)纳米水凝胶上包覆 AuNRs,制得了既有温度刺激响应性又有 pH 刺激响应性的草莓结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。Khan 等^[26]通过孵化法将 AuNRs 覆盖在由 NIPAM 和丙烯酸(AAc)共聚形成的 poly(NIPAM-co-AAc)纳米水凝胶上,形成的草莓结构型复合纳米水凝胶同样具有 pH 和温度双重刺激响应性。他们还发现该复合纳米水凝胶对近红外光具有刺激响应性,这是由于纳米水凝胶表面覆盖的 AuNRs 能吸收近红外光而产生热量,导致纳米水凝胶温度升高超过体积相转变温度(VPTT)而发生收缩。Zhang 等^[27]也通过将经胺改性的表面带正电荷的 AuNRs 包覆在表面带负电荷的由 NIPAM 和 3-丙烯酰胺基苯硼酸(AAPBA)共聚形成的纳米水凝胶上,制得了具有温度刺激响应性和葡萄糖分子识别响应性的草莓结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。

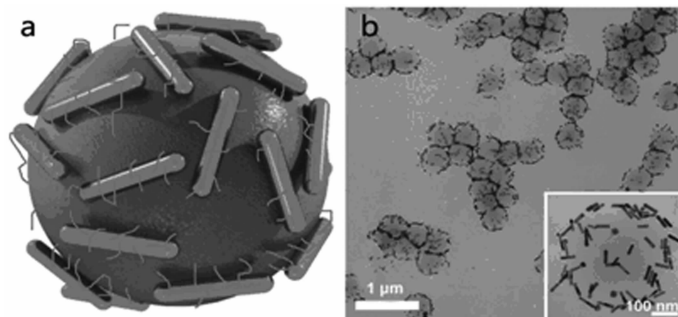


图 3 草莓结构型 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的形态结构示意图(a)及其 TEM 照片(b)

Figure 3 Schematic diagram of morphological structure of strawberry structure type AuNRs based intelligent composite nanogels (a) and TEM image (b)

2 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的性能

2.1 刺激响应性

智能纳米水凝胶可对外界刺激如微小的环境温度、pH 值或离子强度变化,光,磁场以及特定的化学物质或生物物质等产生响应,有的智能纳米水凝胶甚至可以对其中两个或两个以上的刺激产生响应。而 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶同样具有刺激响应性,可以依此来调节 AuNRs 的性能,同时也可通过 AuNRs 的性能变化来感知外界刺激。Karg 等^[25]将 AuNR@PSS@PAH 覆盖在合成的 PNIPAM 纳米水凝胶表面上,形成的复合纳米水凝胶具有温度刺激响应性。后来他们^[14]又将 AuNRs@PSS@PAH 覆盖在 poly(NIPAM-co-AAA)纳米水凝胶表面上,形成的复合纳米水凝胶既具有温度刺激响应性,又具有 pH 刺激响应性。Gorelikov 等^[23]将合成的 pH=6 的 AuNRs 水分散液与 poly(NIPAM-co-AA)纳米水凝胶水分散液进行混合,形成的复合纳米水凝胶既具有温度刺激响应性,又具有光刺激响应性。Zhang 等^[27]将经胺修饰的 AuNRs 组装在 poly(NIPAM-co-AAPBA)纳米水凝胶表面上,形成的复合纳米水凝胶既具有温度刺激响应性,又具有葡萄糖分子识别响应性。

2.2 光热效应

将 AuNRs 负载在智能纳米水凝胶中,形成的智能复合纳米水凝胶也具有光热效应。特别是,如果

将 AuNRs 负载在温度刺激响应性纳米水凝胶中,形成的复合纳米水凝胶还具有光刺激响应性。当用特定波长的光照射此类复合纳米水凝胶时,其中的 AuNRs 会吸收光能并把它转换成热量,导致温度刺激响应性纳米水凝胶的温度超过它的 VPTT,结果复合纳米水凝胶在特定波长光的辐照下可发生体积相转变^[28]。Gorelikov 等^[23]将表面带正电荷的 AuNRs 通过静电相互作用填充到带负电荷的 poly(NIPAM-co-AA)纳米水凝胶中,形成的复合纳米水凝胶可对近红外光产生刺激响应性。当用特定波长的近红外光交替照射时,复合纳米水凝胶会来回产生溶胀和收缩,表明该复合纳米水凝胶的光刺激响应性具有良好的可逆性。后来他们课题组^[29]又将 AuNRs 负载在由 NIPAM 和顺丁烯二酸(MA)共聚形成的纳米水凝胶中,发现形成的复合纳米水凝胶在模拟的生理条件(pH=7.4 的 0.01mol/L 磷酸盐缓冲溶液)下可吸收近红外光发生更明显的体积相转变。

2.3 可调的 LSPR 光学性能

与其它贵金属纳米粒子一样^[30,31],负载在智能纳米水凝胶中的 AuNRs 的 LSPR 光学性能可通过外界刺激进行调节,即其 LSPR 波长可响应外界刺激发生变化,外观上表现为其水分散液的颜色发生改变。本课题组通过两步原位还原法将 AuNRs 负载在 PNIPAM 纳米水凝胶中,形成无规充填型智能复合纳米水凝胶^[32]。结果发现 AuNRs 的横向 LSPR 波长随温度升高发生变化的幅度很小,而纵向 LSPR 波长随温度升高发生明显红移,红移的幅度随着 PNIPAM 纳米水凝胶中 AuNRs 的长径比增大而增大。Karg 等^[14]用紫外-可见光谱表征草莓结构型 AuNRs 基 poly(NIPAM-co-AA)复合纳米水凝胶在 15℃、42℃、60℃温度时的 LSPR 光学性能,结果发现它的纵向 LSPR 波长随温度升高也发生红移。Zhang 等^[27]将胺修饰的 AuNRs 组装在 poly(NIPAM-co-AAPBA)纳米水凝胶表面,制得的草莓结构型复合纳米水凝胶具有温度和葡萄糖双重刺激响应性。当环境温度从 10℃升高到 40℃时,该复合微凝胶表面 AuNRs 的纵向 LSPR 波长红移的幅度超过了 100nm,其水分散液的颜色从蓝色变为灰色。如果在温度为 30℃、pH 值为 9.0 的复合纳米水凝胶水分散液中加入 30mM 的葡萄糖,AuNRs 的纵向 LSPR 波长发生蓝移,蓝移的幅度达到 51nm,水分散液的外观颜色相应地从紫色变为蓝色,表明该草莓结构型复合纳米水凝胶可用于比色法检测葡萄糖。无论是无规充填型还是草莓结构型,应该有两种因素导致纳米水凝胶中 AuNRs 的 LSPR 波长随温度升高而发生红移。一种因素是温度升高导致复合纳米水凝胶发生体积收缩,其中大量的水排出,AuNRs 周围的折光指数增加;另一种因素是复合纳米水凝胶体积发生收缩后,其中 AuNRs 之间由于距离减小而发生耦合作用。而对核壳结构型 AuNRs 基复合纳米水凝胶,AuNRs 之间处于完全分离的状态,应该只有第一种因素在发挥作用。本课题组^[33]最近采用变温紫外-可见光谱研究了 AuNR@PNIPAM 核壳结构型复合纳米水凝胶中 AuNR 的 LSPR 波长与环境温度之间的关系,结果发现当温度从 16℃升高到 48℃后,其横向 LSPR 波长随温度变化不大,而纵向 LSPR 波长从 744nm 红移到 804nm。纵向 LSPR 波长的红移幅度达到 60nm,是 PNIPAM 纳米水凝胶中球形金纳米粒子 LSPR 波长红移幅度的约 10 倍^[34]。从外观上能明显观察到 AuNR@PNIPAM 复合纳米水凝胶水分散液的颜色发生了变化,因此该复合纳米水凝胶有望用于探测温度变化的比色传感器。Tagliazucchi 等^[35]采用数学模拟的方法计算了以球形 Au 纳米粒子为核,刺激响应性聚合物为壳层的核壳结构型复合纳米水凝胶的 LSPR 光学性能。他们首先采用平均场分子理论计算了 Au 纳米粒子表面聚合物的密度及其周围具有距离依赖性的介电常数,然后通过求解 Maxwell 方程来计算复合纳米水凝胶的 LSPR 光学性能。不过目前从理论上推测核壳结构型 AuNRs 基复合纳米水凝胶的光学性能与外界刺激的关系的研究还未见报道。

2.4 可调的表面电场增强效应及耦合作用

分散在水介质中或固定在基质中的 AuNRs 的表面电场增强效应通常是固定不变的,即使通过组装使它们之间产生表面等离子体耦合作用,也只是静态的耦合作用,表面电场不会发生变化^[36]。而将 AuNRs 充填在智能复合纳米水凝胶中或覆盖在其表面,它们之间的距离可响应外界刺激而发生变化,相应的它们之间的表面等离子体耦合作用也会发生改变,因此 AuNRs 的表面电场增强效应及耦合作用可利用外界刺激来进行调节。Karg 等^[25]通过紫外-可见光谱法表征合成的草莓结构型 AuNRs 基

PNIPAM 复合纳米水凝胶,观察其在 15~50℃ 温度范围内的 LSPR 波长变化。结果发现当纳米水凝胶表面 AuNRs 包覆率较低时,随着温度升高,纵向 LSPR 波长从 865nm 增加到 874nm,只发生了 9nm 的红移,这主要可能是因为覆盖在纳米水凝胶表面上的 AuNRs 之间距离较远,它们之间的耦合作用可以忽略不计。而当纳米水凝胶表面 AuNRs 覆盖率高时,随着温度升高,复合纳米水凝胶发生体积收缩,相应地其表面积减小,结果导致 AuNRs 之间距离变小,相互之间发生等离子体耦合作用,从而使 AuNRs 的纵向 LSPR 波长在 15℃~50℃ 温度范围内发生明显红移,可高达 28nm。

3 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的应用

3.1 药物可控释放与光热治疗

智能复合纳米水凝胶作为药物输送载体除具有生物相容性好、载药量高、保护药物不被破坏和表面易偶联具有靶向作用的组分等特点外,还有许多自身独特的优势。例如,纳米水凝胶内部亲水网络非常适于装载亲水的小分子药物和具有生物活性的大分子药物;纳米水凝胶的化学交联结构和表面的亲水链有利于提高它在人体血液中循环的稳定性;可利用病灶部位的环境条件变化或通过外部刺激来可控释放药物,这样能大大提高药物的生物利用度,减少副作用;也可利用人体病症部位和正常部位在某些环境条件上的差异(如温度、pH 值的不同)而将药物被动靶向到病灶部位,或通过外部刺激如磁场或光等将药物主动靶向到病灶部位^[13,37]。而金纳米棒能吸收 700nm~1100nm 范围内的近红外光,近红外光对人体器官和组织的损伤很小,却对人体组织有很强的穿透力。因此对具有光刺激响应性的 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶施以光刺激作用,可同时达到药物输送与光热治疗的作用,大大提高病症的治疗效果。Kawano 等^[19]制备了核壳结构型 AuNR@PNIPAM 复合纳米水凝胶,该复合纳米水凝胶对近红外光具有刺激响应性。实验中,他们将该复合纳米水凝胶的水分散液通过静脉注射进入小鼠体内,再利用近红外激光照在小鼠的右肾上,结果发现纳米水凝胶富集在小鼠的右肾内,而在左肾内没有发现纳米水凝胶。没有光辐照的对照小鼠体内,纳米水凝胶主要被肺所捕获。光辐照条件下小鼠血液中 AuNRs 的含量比未辐照的情况下低。该智能复合纳米水凝胶不仅可以作为药物输送和可控释放载体,还可以利用其中的 AuNRs 达到光热治疗的目的,尤其是对癌症的光热治疗具有良好的发展前景。Tang 等^[38]以表面包覆有介孔 SiO₂ 的 AuNR 为核,由 NIPAM 和 *N*-羟甲基丙烯酰胺(NHMA)共聚形成的 poly(NIPAM-co-NHMA)纳米水凝胶为壳层,制备了具有温度刺激响应性和近红外光刺激响应性的核壳结构型 AuNR@mSiO₂@poly(NIPAM-co-NHMA)复合纳米水凝胶。该类型复合纳米水凝胶可以大大提高抗癌药物阿霉素(DOX)的负载量,他们发现在 37℃ 时该复合纳米水凝胶释放 DOX 的速率很低,而当用近红外光照时,复合纳米水凝胶的温度升高,DOX 的释放速率明显加快,因此可同时获得对癌细胞的光热治疗和化学治疗作用。Shang 等^[39]通过两步法制备了对温度和近红外光具有刺激响应性的核壳结构型 AuNR@poly(NIPAAm-co-PEGMA)复合纳米水凝胶,如图 4 所示,研究发现该复合纳米水凝胶存在的一个较低临界溶解温度(LCST)可通过改变 NIPAM 和聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)的单体比例进行调节,通过增加近红外光辐照时间和辐照功率,复合纳米水凝胶所负载的酞菁锌(ZnPc₄)的释放速率增加,这对药物的可控释放和癌症的光热治疗都具有良好的应用前景。

3.2 SERS 检测基底

在纵向 LSPR 波长光的辐照下,AuNRs 产生纵向等离子体共振,其两端电场得到大大增强,因此比球形 AuNPs 更适合用作表面增强拉曼光谱(SERS)的基底。如果 AuNRs 之间发生表面等离子体共振耦合作用,其两端表面电场还会进一步增强,可使 SERS 分析的灵敏度提高到单分子检测水平。如果将 AuNRs 负载在智能纳米水凝胶中,形成的复合纳米水凝胶作为 SERS 基底,可利用复合纳米水凝胶响应外界刺激发生的体积相转变,捕捉水溶液中微量的疏水性有机化合物,使 SERS 能分析一些单独金属纳米粒子作基底而难以分析的有机化合物,扩大了 SERS 分析方法的应用范围^[40]。本课题组^[33,41]首先合

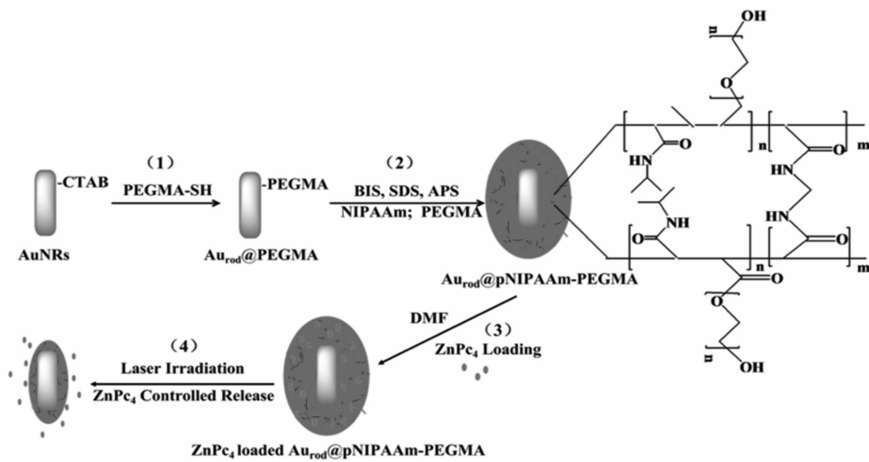


图 4 核壳结构型 AuNR@poly(NIPAAm-co-PEGMA)复合纳米水凝胶的制备 (1,2) 核壳结构型 AuNR@poly(NIPAAm-co-PEGMA)复合纳米水凝胶合成步骤示意图;(3)负载 ZnPc₄ 过程;(4) 近红外介导的 ZnPc₄ 释放

Figure 4 Preparation of the core-shell structure type AuNR@poly (NIPAAm-co-PEGMA) composite nanogel (1,2) Schematic of the sequence of steps in the synthesis of the core-shell structure type AuNR@poly (NIPAAm-co-PEGMA) composite nanogel; (3) ZnPc₄ loading process; (4) NIR-mediated ZnPc₄ release

成具有温度刺激响应性的 AuNR@PNIPAM 复合纳米水凝胶,然后以该复合纳米水凝胶及其组装产物作为 SERS 基底,升高温度使复合纳米水凝胶发生体积相转变,能检测到常规纳米金属材料基底难以检测的水溶液中 1-萘酚的 SERS 信号,且组装产物检测的 SERS 信号比以 AuNR@PNIPAM 复合纳米水凝胶为基底的信号强。

3.3 微传感器

如前所述,AuNRs 基智能复合纳米水凝胶能感受外界刺激而发生 LSPR 光学性能变化、表面电场增强效应和荧光性能的变化,通过复合纳米水凝胶的这些性能变化可感知外界刺激,因此该复合纳米水凝胶能用作传感器,尤其适用于生物医学领域^[2]。Zhang 等^[27]将经胺修饰的金纳米棒组装在 poly(NIPAM-co-AAPBA)纳米水凝胶表面上,研究发现,该复合纳米水凝胶具有葡萄糖分子识别响应性。他们分别在 pH 8.5、25℃和 pH 9.0、30℃的缓冲液中研究复合纳米水凝胶对葡萄糖的敏感性。在这两种研究条件下,随着加入葡萄糖浓度的增加,复合纳米水凝胶的体积显著增加。而当葡萄糖浓度超过 10mmol/L 时,复合纳米水凝胶的尺寸增加趋于平缓。通过紫外-可见光谱可以发现,随着葡萄糖浓度的增加,纵向 LSPR 波长发生蓝移。这是因为随着葡萄糖浓度的增加,复合纳米水凝胶的体积逐渐增大,AuNRs 之间的距离增加,降低了等离子体耦合作用。而当葡萄糖浓度增加到一定程度,复合纳米水凝胶的体积不再发生变化,因此 LSPR 波长不再发生改变。由于这种特性,此类复合纳米水凝胶有望用作葡萄糖传感器,用来检测糖尿病患者血液中的葡萄糖浓度。

4 结论与展望

综上所述,AuNRs 基智能复合纳米水凝胶结合了 AuNRs 和智能纳米水凝胶的独特性能,其最大的特点是可以通过外界刺激来调节 AuNRs 的 LSPR 性能、表面电场增强效应与等离子体耦合作用等性能,或通过测定 AuNRs 的性能变化来感知外界刺激。在实际应用中,我们可以根据自己需求设计 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的形态结构和化学组成,再选择合适的化学方法或聚合反应方法来进行可控合成。由于 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的多功能与智能化,它在药物输送载体和可控释放、医学诊断和光热治疗、SERS 基底、微传感器等领域具有良好的发展前景。

展望未来,AuNRs 基智能复合纳米水凝胶可能具有以下研究方向:(1)设计 AuNRs 基智能复合纳米

水凝胶的新型结构。除了现在已有的核壳型结构、无规充填型结构、草莓型结构 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶外,还可以根据实际应用需求设计具有独特形态结构的 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。(2)可以将 AuNRs 与其它贵金属结合,这样含两种或两种以上贵金属成分的多贵金属纳米粒子结合了它们各自的优点,比单一 AuNR 的性能更优良,这样形成的智能复合纳米水凝胶将能更好的解决一些特殊的实际问题。目前已报道的有载 Au-Pt^[22]、Au-Ag^[42]等双金属纳米棒的智能复合纳米水凝胶。(3)关注智能纳米水凝胶的发展状态,将新型智能纳米水凝胶与 AuNRs 结合,开发新型的具有实际应用价值的 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶。(4)进一步开拓 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶的应用领域,尤其是在生物医学和检测传感等领域。(5)对 AuNRs 基智能复合纳米水凝胶进行组装,使其形成具有宏观尺寸和有序结构的智能杂化材料,扩大其应用范围。

参考文献:

- [1] Huang X H, Neretina S, El-Sayed M A. *Adv Mater*, 2009, 21: 4880~4910.
- [2] Perez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzan L M, Mulvaney P. *Coordin Chem Rev*, 2005, 249: 1870~1901.
- [3] Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(7): 2679~2724.
- [4] Sau T K, Rogach A L, Jaeckel F, Klar T A, Feldmann J. *Adv Mater*, 2010, 22(16): 1805~1825.
- [5] 马占芳, 田乐, 邸静, 丁腾. *化学进展*, 2009, 21: 134~142.
- [6] Hormeno S, Gregorio-Godoy P, Perez-Juste J, Liz-Marzan L M, Juarez B H, Arias-Gonzalez J R. *Small*, 2014, 10(2): 376~384.
- [7] Wang X, Shao M, Zhang S, Liu X. *J Nanopart Res*, 2013, 15(9): 1892.
- [8] Daniel M C, Astruc D. *Chem Rev*, 2004, 104(1): 293~346.
- [9] Vigderman L, Khanal B P, Zubarev E R. *Adv Mater*, 2012, 24(36): 4811~4841.
- [10] 董旭, 刘晓云, 查刘生. *化学进展*, 2013, 25(12): 2038~2052.
- [11] 陆晨, 查刘生. *功能高分子学报*, 2012, 25(2): 211~220.
- [12] Thorne J B, Vine G J, Snowden M J. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289: 625~646.
- [13] Zha L S, Banik B, Alexis F. *Soft Matter*, 2011, 7(13): 5908~5916.
- [14] Karg M, Lu Y, Carbo-Argibay E, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Liz-Marzan L M, Hellweg T. *Langmuir*, 2009, 25(5): 3163~3167.
- [15] Karg M. *Colloid Polym Sci*, 2012, 290(8): 673~688.
- [16] Tokarev I, Minko S. *Soft Matter*, 2012, 8(22): 5980~5987.
- [17] Perez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzan L M. *J Mater Chem A*, 2013, 1(1): 20~26.
- [18] Wei Q, Ji J, Shen J. *Macromol Rapid Comm*, 2008, 29(8): 645~650.
- [19] Kawano T, Niidome Y, Mori T, Katayama Y, Niidome T. *Bioconjugate Chem*, 2009, 20(2): 209~212.
- [20] rodriguez-Fernandez J, Fedoruk M, Hrelescu C, Lutich A A, Feldmann J. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 1~8.
- [21] Contreras-Caceres R, Pastoriza-Santos I, Alvarez-Puebla R A, Perez-Juste, Fernandez-Barbero A, Liz-Marzan L M. *Chem-Eur J*, 2010, 16(31): 9462~9467.
- [22] Lu Y, Yuan J, Polzer F, Drechsler M, Preussners J. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7078~7086.
- [23] Gorelikov I, Field L M, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(49): 15938~15939.
- [24] Das M, Mordoukhovskii L, Kumacheva E. *Adv Mater*, 2008, 20(12): 2371~2375.
- [25] Karg M, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Hellweg T, Liz-Marzan L M. *Small*, 2007, 3(7): 1222~1229.
- [26] Khan A, Alhoshan M. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(1): 39~46.
- [27] Zhang Y, Liu K, Guan Y, Zhang Y. *RSC Adv*, 2012, 2(11): 4768~4776.
- [28] Satarkar N S, Biswal D, Hilt J Z. *Soft Matter*, 2010, 6(11): 2364~2371.
- [29] Das M, Sanson N, Fava D, Kumacheva E. *Langmuir*, 2007, 23(1): 196~201.
- [30] Liu Y Y, Liu X Y, Yang J M, Lin D L, Chen X, Zha L S. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2012, 393: 105~110.
- [31] Lu C, Liu X Y, Zha L S. *Adv Mater Res*, 2013, 650: 268~272.
- [32] 陆晨. 载金纳米粒子温敏性复合纳米水凝胶的制备与表征. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2013.
- [33] Dong X, Zou X B, Liu X Y, Lu P, Yang J M, Lin D L, Zhang L, Zha L S. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2014, 452: 46~50.
- [34] Karg M, Jaber S, Hellweg T, Mulvaney P. *Langmuir*, 2010, 27(2): 820~827.

- [35] Tagliazucchi M, Blaber M G, Schatz G C, Weiss E A, Szleifert I. ACS Nano, 2012, 6(9): 8397~8406.
- [36] Guerrero-Martinez A, Grzelczak M, Liz-Marzan L M. ACS Nano, 2012, 6(5): 3655~3662.
- [37] 查刘生, 王秀琴, 邹先波, 陆 晨. 石油化工, 2012, 41(2): 131~142.
- [38] Tang H, Shen S, Guo J, Chang B, Jiang X, Yang W. J Mater Chem, 2012, 22(31): 16095~16103.
- [39] Shang T, Wang C D, Ren L, Tian X H, Li D H, Ke X B, Chen M, Yang A Q. Nanoscale Res Lett, 2013, 8: 4.
- [40] Alvarez-Puebla R A, Contreras-Caceres R, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Liz-Marzan L M. Angew Chem Int Edit, 2009, 48(1): 138~143.
- [41] 刘晓云. 载贵金属纳米粒子智能复合纳米水凝胶用作表面增强拉曼光谱基底的研究. 上海: 东华大学博士学位论文, 2013.
- [42] Dong X, Zha L S. Nanotech, 2014, 1: 180~183.

Research Progress of Gold Nanorods Based Intelligent Composite Nanogels

ZHOU Jian, DONG Xu, ZHA Liu-sheng*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Gold nanorods (AuNRs) based intelligent composite nanogels are the intelligent nanomaterials which combine the unique properties of both AuNRs and intelligent nanogels. Their prominent characteristic is that a variety of properties of the loaded AuNRs within the nanogels can be tuned by external stimulus, or external stimulus can be sensed by determining the change of their properties. The characteristics and synthesis methods of AuNRs based intelligent composite nanogels of three kinds of morphological structure including core-shell structure type, randomly filling type, strawberry structure type are firstly reviewed in this paper. Then, the properties and applications of AuNRs based intelligent composite nanogels are summarized. Finally, their future research direction and development outlook are commented.

Key words: Gold nanorods; Intelligent composite nanogels; Morphological structure; Property; Application