

壳寡糖和聚丙烯酸的自组装行为

曾尔曼, 杨雪慧, 陈丹梅, 申丙星, 李燕杰, 董炎明

(厦门大学 化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:研究了壳寡糖和聚丙烯酸在共同溶剂水中的自组装行为. 两种聚电解质之间不仅存在库仑力, 而且存在相当强的氢键相互作用. 在超声波作用下, 能形成亚微米尺寸的球形自组装聚集体, 并利用动态光散射的方法和透射电镜研究了这种自组装微球的尺寸和形态.

关键词:壳寡糖; 聚丙烯酸; 氢键; 自组装

中图分类号: O636

文献标识码: A

文章编号: 1672 - 3600(2008)09 - 0001 - 04

The self-assembly conduct of chitooligosaccharide and polyacrylic acid

ZENG Erman, YANG Xue-hui, CHEN Dan-mei, SHEN Bing-xing, LI Yan-jie, DONG Yan-ming

(Dept of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Two kinds of polydielectric, i.e. chitooligosaccharide and polyacrylic acid, can self-assemble in a common solvent water to form surfactant-free submicron spheres under ultrasonic treatment. The self-assembly behavior is induced by both Coulomb force and hydrogen bonding. The morphology and size of the microspheres were characterized by dynamic light scattering and scanning electron microscope.

Key words: chitooligosaccharide; polyacrylic acid; self-assembly

0 引言

自组装, 就是指构成体系的基本单元通过分子间的非共价相互作用自发组织成一定的图形或者结构的过程. 非共价相互作用包括氢键、静电力、金属配位、 π - π 堆积效应以及疏水效应等. 其中基于氢键和静电力自组装是最受关注的两种.

近年来, 人们对具有纳米或亚微米尺寸的高分子自组装结构的研究日益增多. 通过自组装原理获得的小尺寸材料, 在一些高技术领域的应用已经显现出很好的应用前景.^[1-3] 自组装粒子可以应用于药物输送^[4]、靶向载体, 用作“纳米反应器”可得到单分散的金属粒子和半导体纳米粒子或纳米晶, 在水相中可以稳定存在的胶束因其对有机小分子有较强的吸附能力, 也可用于污水处理, 环境净化及微量成分的富集等^[5,6].

在自组装领域中, 国内外科学家们主要研究嵌段和接枝共聚物的胶束化行为. Webber等^[7]用光散射、透射电镜等方法证实了接枝共聚物在选择性溶剂水中也形成球形胶束. Eisenberg等^[8-9]则通过改变嵌段研究了一类不溶性嵌段较长, 可溶性嵌段很短的“平头形”胶束, 观察到了诸如球形、柱状、层状、泡囊状以及二维胶束和蠕虫状胶束等等. 江明等^[10-13]主要致力于通过增加氢键相互作用实现不相容-相容-络合转变研究.

也有一些作者研究天然高分子的自组装行为, 例如美国麻省理工学院的张曙光博士^[14]主要研究离子短

收稿日期: 2007 - 12 - 29

基金项目: 国家自然科学基金(20774077); 福建省自然科学基金(E0510003)和厦门市科技计划资助项目(3502Z20055013)

作者简介: 董炎明(1947-), 男, 福建厦门人, 厦门大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子液晶, 天然高分子方面的研究.

肽(含16个氨基酸残基)分子自组装技术,并在近10年来,研究设计一系列可自组装的离子短肽.中国科学技术大学的闫立峰等^[15]研究纤维素及其衍生物离子化化合物的自组装成膜.浙江大学梁文权等^[16]研究改性壳聚糖和壳聚糖共聚物的自组装复合物.天津大学的原续波等^[17]将改性的壳聚糖自组装后应用于生物医药领域.但目前尚未有关于壳寡糖应用于自组装的报道.

本文所涉及的壳寡糖是以壳聚糖为主要原料,经酶法降解得到的寡聚氨基多糖,可溶于水,具有多种活性官能团,已被广泛用于医药工业、食品工业、化妆品工业和农业等多个领域中.本文研究的是壳寡糖和聚丙烯酸在共同溶剂水中自组装形成微球的行为.

1 实验部分

1.1 原料

壳寡糖由济南海得贝海洋生物工程有限公司提供,质谱法测得分子量峰值为2570.聚丙烯酸由丙烯酸单体聚合制备:20g丙烯酸溶于180ml水中,搅拌下,加入0.2g过硫酸铵,升温至60℃,回流3h,至体系出现轻微的粘性为止.用粘度法测定聚丙烯酸的粘均分子量为 3.4×10^4 .

1.2 共混物自组装粒子的制备方法

超声波所产生的超声空化气泡爆炸时释放出巨大的能量,产生局部的高温高压环境和具有强烈冲击力的微射流,能够驱动许多化学反应,故选择超声波提供自组装所需的能量.

在室温和超声波的振荡下,将1ml的壳寡糖水溶液(1mg/ml)逐滴加入到5ml浓度1mg/ml的聚丙烯酸水溶液中,可以得到稳定的胶束状微粒.随着壳寡糖水溶液的加入,无色透明的溶液逐渐变为淡蓝色直至乳白色,且能长时间保持稳定的状态.

1.3 透射电镜观察

将一滴稀释后的淡蓝色乳光溶液滴加到载有碳支持膜的铜网上,冷冻干燥后,在F30-HTEM透射电镜上观察,加速电压为80kV.

1.4 动态光散射测试

动态光散射仪是由Brookhaven BI-9000AT相关器,BI-200SM光度计组成,激光波长为520nm,散射角为90°,测试温度是(25±1)℃.样品采用1μm Millipore膜除尘,散射池用冷凝丙酮蒸汽冲洗除尘.

2 结果与讨论

2.1 动态激光散射测试粒径

壳寡糖水溶液滴加入聚丙烯酸的水溶液之后,溶液体系由无色透明逐渐呈现出淡蓝色的乳光,乳光的形成可以从宏观上判断有微球的形成.动态激光散射测试结果如图1所示.

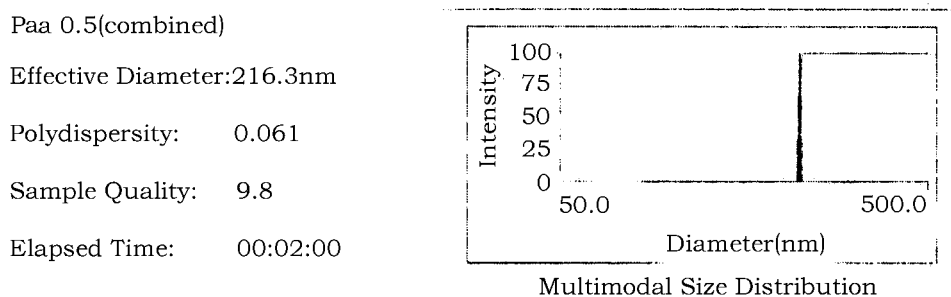


图1 动态激光散射测试结果

动态粒径分布图呈现单峰分布,粒径平均值为216nm,离散度很小,表明溶液中确实形成了大小比较均一的微球.

2.2 扫描电镜的测试

为了研究溶液中微球的形态,进一步用透射电镜对微球进行了观察,电镜照片如图2可见自组装成的

微球形状比较规则,平均尺寸为 200 nm 左右,与动态光散射仪测定的结果一致。

从图 2 还可以看出,微球在基底上分布均匀,不仅没有团聚,而且互相间也很少相连,这与该类微球的形成机理有关。壳寡糖加入聚丙烯酸的水溶液之后,壳寡糖的氨基被酸性溶液质子化,形成 $-NH_3^+$,从而形成聚阳离子。另一方面,聚丙烯酸电离出质子,自身分子链成为聚阴离子。两种聚电解质间强大的库仑力是形成微球的主要驱动力。其实两种物质之间还存在相当大的氢键相互作用,因为壳寡糖的氨基、羟基、氧原子以及聚丙烯酸的羰基都易形成氢键,氢键力应当是形成微球的第 2 个驱动力。形成的微球的外表面统一带负电荷。由于同电相斥(如图 3),所以微球不会团聚,而且互相间也很少相连。这也就是为什么这类微球非常稳定的原因。

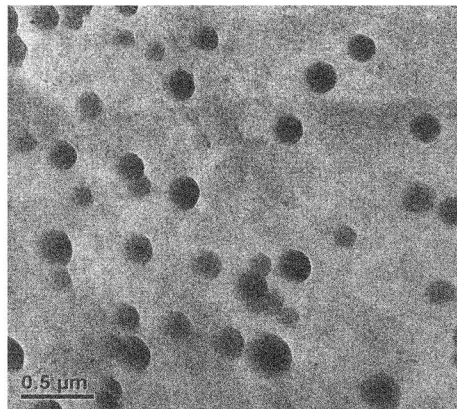


图 2 微球的 TEM 照片

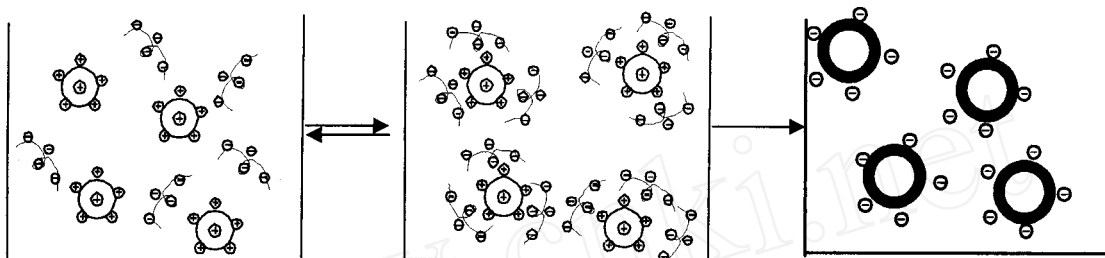


图 3 壳寡糖-聚丙烯酸微球的自组装过程示意图

2.3 壳寡糖和聚丙烯酸相对浓度对粒径和结构的影响

改变不同壳寡糖/聚丙烯酸的相对比例制备微球,分别测定粒径,结果如表 1 所示。

由于聚丙烯酸先加,壳寡糖是逐滴后加,壳寡糖溶液被超声波分散成微滴,微滴处于聚丙烯酸溶液的包围中,所以结果是微球以壳寡糖为核心,聚丙烯酸为外壳。

但从表 1 看到,从 M1 到 M5 时,壳寡糖的比例依次增加,由于壳寡糖微滴的数量也是依次增加,导致微球直径依次减少。但到 M6 时,微球直径突然增加。这是由于壳寡糖与聚丙烯酸接近等质量比(40/50)时,考虑到溶液中的聚丙烯酸不可能完全自组装进微球,实际上微球中壳寡糖与聚丙烯酸的质量比此时可能发生反转,即壳寡糖的浓度变得高于聚丙烯酸的浓度。这种情况下结构也可能发生反转,即壳寡糖反过来成为外壳,而聚丙烯酸成为核心(如图 4 所示)。如果只有一部分反转,另一部分未反转,于是一部分微球带正电荷,另一部分带负电荷,必然的结果是微球会合并变大。于是导致微球直径从 M5 的 222 nm 突然增加到 M6 的 793 nm。

表 1 壳寡糖和聚丙烯酸的相对比例对粒径的影响

样品	壳寡糖 /w	聚丙烯酸 /w	平均粒径 /nm
M1	1	50	800
M2	2	50	481
M3	4	50	321
M4	10	50	299
M5	20	50	222
M6	40	50	793

质量比此时可能发生反转,即壳寡糖的浓度变得高于聚丙烯酸的浓度。这种情况下结构也可能发生反转,即壳寡糖反过来成为外壳,而聚丙烯酸成为核心(如图 4 所示)。如果只有一部分反转,另一部分未反转,于是一部分微球带正电荷,另一部分带负电荷,必然的结果是微球会合并变大。于是导致微球直径从 M5 的 222 nm 突然增加到 M6 的 793 nm。

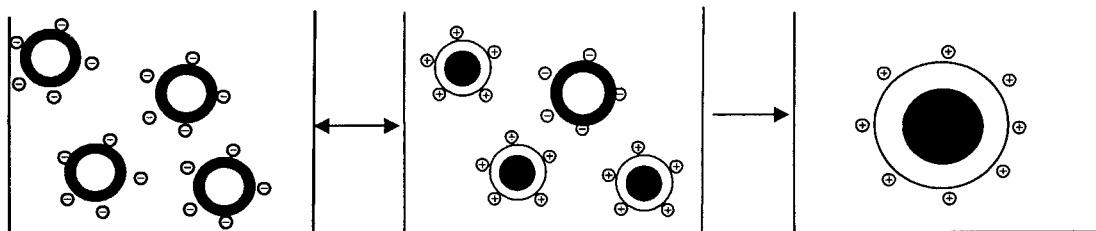


图 4 壳寡糖-聚丙烯酸质量比改变而可能导致结构反转的示意图

3 结 语

本文研究生物分子壳寡糖和聚丙烯酸在共溶剂水中自发产生的自组装行为,并且通过动态光散射和透射电镜证实了这种自组装行为.与其他自组装体系形成的微球不同的是,微球形成的动力既有库仑力又有氢键力.由于壳寡糖的生物特性,这种以合成高分子聚丙烯酸为基体负载壳寡糖的微球将富有潜在应用价值.

参考文献:

- [1] Philp D, Stoddart J F. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 1154 - 1196
- [2] Fendler J H. Self-Assembled Nanostructured Materials[J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 1616 - 1624
- [3] Booth C, Atwood D. Effects of block architecture and composition on the association properties of poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 501 - 527.
- [4] Harada A, Kataoka K. Formation of Polyion Complex Micelles in an Aqueous Milieu from a Pair of Oppositely - Charged Block Copolymers with Poly(ethylene glycol) Segments[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 5294 - 5299.
- [5] Teng Y, Morrisson M E, Mukk P, Webber S E. Release Kinetics Studies of Aromatic Molecules into Water from Block Polymer Micelles[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3578 - 3587.
- [6] Bromberg L, Magner E. Release of Hydrophobic Compounds from Micellar Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes [J]. *Langmuir* 1999, 15: 6792 - 6798
- [7] Eckert A R, Webber S E. Naphthalene - Tagged Copolymer Micelles Based on Polystyrene - alt - maleic anhydride - graft - poly(ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 560 - 567.
- [8] Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. Morphogenic Effect of Solvent on Crew - Cut Aggregates of Amphiphilic Diblock Copolymers[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144 - 1154.
- [9] Zhang L, Eisenberg A. Multiple Morphologies and Characteristics of "Crew-Cut" Micelle-like Aggregates of Polystyrene-b-poly(acrylic acid) Diblock Copolymers in Aqueous Solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3168 - 3181.
- [10] Minfang Mu, Fanglin Ning, Ming Jiang. Giant Vesicles Based on Self - Assembly of a Polymeric Complex Containing a Rodlike Oligomer[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 9994 - 9996
- [11] Liyan Wang, Shuxun Cui, Zhiqiang Wang, et al. Multilayer Assemblies of Copolymer PSOH and PVP on the Basis of Hydrogen Bonding[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 10490 - 10494.
- [12] Ming Jiang, Hongwei Duan, Daoyong Chen. Macromolecular Assembly: From Irregular Aggregates to Regular Nanostructures [J]. *Macromol Symp*, 2003, 195: 165 - 170.
- [13] Daoyong Chen, Huisheng Peng, Ming Jiang. A Novel One - step Approach to Core - Stabilized Nanoparticles at High Solid Contents[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2576 - 2578
- [14] Zhang S, Holmes T, Lockshin C, Reich A. Spontaneous assembly of a self-complementary oligopeptide to form a stable macroscopic membrane[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1993, 90: 3334 - 3338.
- [15] 李婉, 闫立峰, 林炜. 纤维素硫酸盐与壳聚糖自组装有序超薄膜的制备和 AFM 研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23: 1450 - 1452
- [16] 魏晓红, 梁文权, 潘远江. PEG化壳聚糖 /DNA 自组装复合物的制备 /表征和体外 HeLa 细胞转染研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1993 - 1996
- [17] 原续波, 顾鸣岐, 李弘. 胆固醇疏水改性壳聚糖自聚集纳米微粒的制备及其动物体内分布研究 [J]. *高分子通报*, 2005, 10: 122 - 127.

【责任编辑:徐明忠】