

二茂铁疏水改性支化聚乙烯亚胺水溶液的 聚集结构与流变行为*

罗淑婧 金 磊 孙一新 上官勇刚** 计 剑 郑 强**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 通过将二茂铁接枝在大分子链上制备了疏水改性支化聚乙烯亚胺 (Fc-BPEI), 用动态光散射、透射电镜及旋转流变仪研究了其水溶液中大分子的聚集态结构与流变行为. 考察了剪切作用、浓度、温度对溶液中大分子结构和形态及流变行为的影响. 研究表明, 二茂铁改性的聚乙烯亚胺分子尺寸明显增大, 且随浓度增大体系中大分子逐渐从分子内疏水缔合为主向分子间疏水缔合为主转变, 形成分子间缔合体. 上述原因使得 Fc-BPEI 溶液黏度显著增大, 但是该体系却呈现典型的牛顿流体特征. 对样品进行连续升-降温循环热处理, 发现经过升降温处理后的 Fc-BPEI 体系黏度明显增大, 且增幅随热循环次数增加而逐渐减小. 动态流变测试结果表明, 这种现象缘于热处理使得大分子链缔合方式和形态发生变化, 体系中出现穿插于多个分子间缔合体的 PEI 大分子, 产生了类似网络结构的大分子聚集结构. 经热处理的 Fc-BPEI 溶液呈现显著的剪切变稀现象, 高浓度溶液的抗剪切能力显著提高.

关键词 支化聚乙烯亚胺, 疏水改性, 流变行为, 缔合作用

疏水改性聚电解质是指通过在大分子的主链或侧链引入含疏水基团单体进行改性的聚电解质, 不仅具有高分子长链和小分子电解质电离的双重结构特征^[1], 其水溶液会因疏水作用发生大分子簇集, 形成分子内和/或分子间缔合, 影响体系的聚集结构与流变行为^[2-4]. 此前的研究表明, 进行疏水改性的聚电解质主链应具备良好的链段柔顺性、较高功能密度与反应活性, 以利于获得更强的链间相互作用^[5-8].

聚乙烯亚胺 (polyethylene imine, PEI) 是一种水溶性功能大分子, 分子链中带有大量的伯胺和仲胺基团 (如图 1 所示), 易与环氧、醛、异氰酸酯等发生反应^[9]. 无论是支化度较高的支化聚乙烯亚胺 (BPEI) 或支化度较低的线性聚乙烯亚胺 (LPEI), 其玻璃化转变温度均在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下 ($T_{g, \text{LPEI}} = -35\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{g, \text{BPEI}} = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下)^[9], 表明 PEI 在常温下具有较高的链段活动能力. 聚乙烯亚胺的这些特性已受到广泛关注, 其改性及衍生物可应用于自组装膜^[10]、金属离子的吸附分离^[11]、生物大分子的分离纯化与固定化^[12]、生物

传感器^[13]、药物释放等领域^[14], 如 Kim^[15] 等用胆固醇和十四烷基对 PEI 进行疏水改性, 研究了产物的转染活性及生物相容性; Lee^[16] 等制备了 β 环糊精接枝聚乙烯亚胺 ($\beta\text{CD-PEI}$) 与萘乙酸 (NAA) 的微凝胶, 并研究了 pH 值对微凝胶形态与分子间静电作用力的影响; Nomura^[17] 等研究了甲苯酰疏水改性聚乙烯亚胺 (T-PEI) 对悬浮液中碳化硅纳米颗粒的分散行为的影响; Merchant^[9] 等研究了 pH、小分子电解质和交联对二茂铁疏水改性聚乙烯亚胺 (Fc-BPEI) 薄膜电子传递与薄膜溶胀的影响.

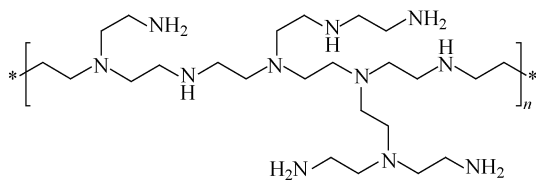


Fig. 1 Structure of PEI

已有的研究表明, 由于二茂铁 (Fc) 具有芳香性、亲油性、氧化还原特性及稳定、低毒等特

* 2013-04-07 收稿, 2013-05-16 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51173157) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (项目号 2013QNA4048) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: shangguan@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13124

征^[18],通过将二茂铁引入高分子链、控制二茂铁中铁离子的氧化还原状态,可实现该基团的亲水-疏水转变^[19]. Tsuchiya^[20]等用极低直流电压控制二茂铁基团的疏水亲水转换,研究了含二茂铁基表面活性剂的水溶液黏度. 近来,计剑等^[21]通过二茂铁改性聚乙烯亚胺并与 β 环糊精复合,发现通过改变二茂铁氧化还原状态可以控制二茂铁与 β 环糊精的复合,并进而影响该体系的流变特性,这种特性在生物传感器、药物释放及电流变材料的设计制备方面具有良好潜在价值.

此前的研究更多关注的是二茂铁氧化还原状态的影响,对于 Fc-BPEI 本身化学物理性质及流变行为还缺乏系统的了解. 因此,本文制备了 Fc-BPEI,通过动态光散射与流变测试,从聚电解质在溶液中的分子结构与形态入手,探讨浓度、温度、剪切作用对二茂铁改性聚乙烯亚胺溶液分子聚集结构与流变特性的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

支化聚乙烯亚胺(BPEI, M_n ca. 10000, M_w ca. 25000, 伯胺、仲胺、叔胺比为 1 : 1.2 : 0.76, Aldrich, 99%), 二茂铁甲醛(Fc-CHO, Aldrich, 98%), 硼氢化钠(NaBH_4 , 国药集团, 96%), 无水甲醇(CH_3OH , 国药集团, 99.5%), 氘代氯仿(CDCl_3 , Aldrich, 99.99%).

1.2 聚乙烯亚胺改性与结构表征

在圆底烧瓶中将 0.8638 g BPEI 溶于 30 mL 甲醇溶剂,搅拌并逐滴加入 3 mL 含有 0.3742 g (1.75 mmol) Fc-CHO 的甲醇溶液. 均匀搅拌 2 h 后,将圆底烧瓶进行冰浴至原本棕红色的溶液颜色显著变浅,然后加入 0.0663 g (1.75 mmol) 硼氢化钠搅拌 1 h,反应结束后用旋蒸法除去体系中大部分甲醇,用乙醚萃取未反应物. 将残留物真空干燥后溶于去离子水中,在避光环境下进行 2 周的透析,最后经冷冻干燥得到 Fc-BPEI 产物^[9].

以 CDCl_3 为溶剂,采用 Brock Advance DMX 500 测试¹H-NMR 谱(图 2(b)). 聚电解质的主要化学位移为 $\delta = 3.9 \sim 4.3$ (a), $\delta = 3.3 \sim 3.7$ (b, c), $\delta = 2.5 \sim 2.9$ (d). 根据核磁谱图中二茂铁积分面积与聚乙烯亚胺积分面积的比值,可以计算得到改性后产物的疏水基团的密度约为 12% (铁与氮的摩尔比),与元素分析仪结果一致.

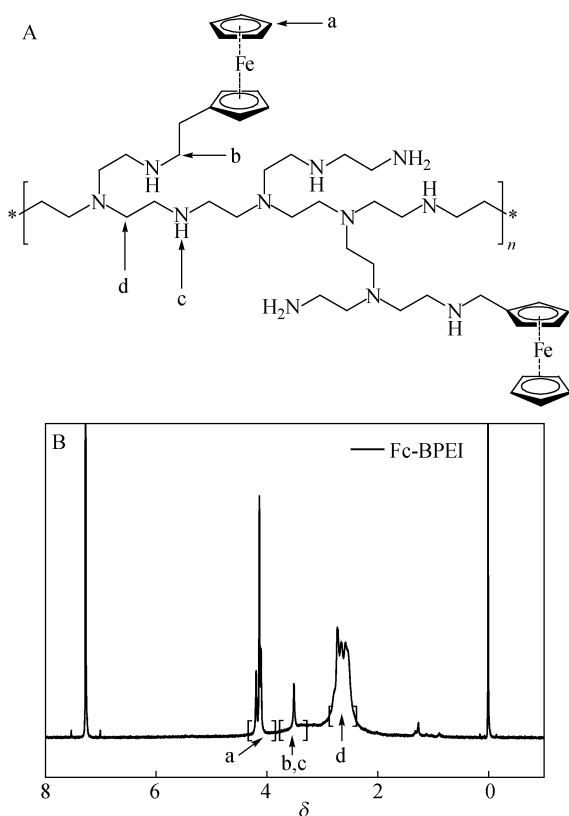


Fig. 2 Structure of BPEI modified with ferrocene (ferrocene carboxaldehyde) (A) and its ¹H-NMR (CDCl_3) spectrum (B)

1.3 溶液样品制备

将冷冻干燥的 Fc-BPEI 样品立即溶于去离子水,配成浓度为 20 wt% 的储存溶液. 其他浓度的水溶液由该母液经稀释得到. 所有溶液均采用超声振荡除气处理,同时起到促进分散的目的. 静置 48 h 再进行测试. 光散射测试样品由上述 20 wt% 的储存溶液经稀释制得. 所有样品均在测试前以 0.45 μm 微孔滤膜进行 3 次过滤处理,过滤后的溶液置于光散射样品池中. 样品池均经丙酮回流冲洗装置清洗并风干,所有样品制备均在无尘环境下进行.

1.4 光散射表征

采用 BI200SM 光散射仪(美国 Brookhaven 公司)测定了不同聚合物浓度水溶液的流体学半径,激光波长为 636 nm He-Ne 激光,散射角度为 90°,测试温度 20 °C. 动态光散射数据采用仪器自带的 Biew32 软件包中的 9kdlsw 处理.

1.5 流变测试

采用应力控制型旋转流变仪 (AR-G2, 美国 TA 公司)考察 Fc-BPEI 溶液的流变特性. 选用锥

板夹具(锥角 2° , 直径 40 mm), 在 20°C 下进行稳态扫描测试.

2 结果与讨论

2.1 大分子缔合行为

图 3 给出了浓度为 0.005 wt% 的 BPEI 与 Fc-BPEI 水溶液中的大分子流体学直径 ($2R_h$). 由于是极稀溶液, 体系的流体学直径均呈单峰分布, 其数值对应单分子的流体学直径. 由图可知, BPEI 的流体学直径约为 6 nm, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 测得的接枝率可计算出 Fc-BPEI 大分子的数均相对分子质量约为 15000, 其分子流体学直径约为 30 nm.

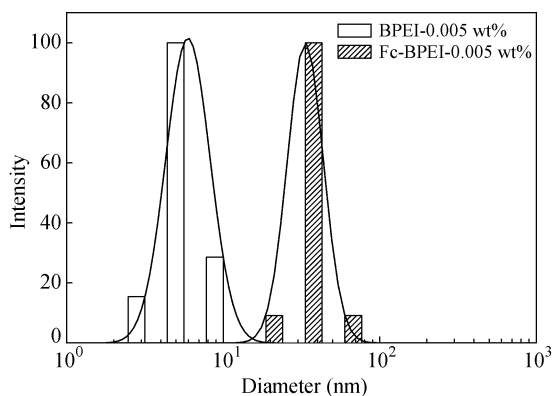


Fig. 3 Distribution of diameter (histogram) and fitting curve (solid line) for BPEI and Fc-BPEI in solutions at 0.005 wt%

图 4 给出了浓度为 5 wt% 的 BPEI 和 Fc-BPEI 水溶液中大分子的流体学直径分布. 浓度为 5 wt% 的 BPEI 溶液中平均粒径约为 10 nm, 呈单峰分布. 由于 BPEI 溶液浓度已达到接触浓度区域 (即体系黏度为纯溶剂黏度两倍处, 约为 4% ~ 5% 之间), 大分子逐渐从孤立的单链向多链过渡, BPEI 分子间产生动态接触, 故 DLS 测试结果中存在部分大于单分子尺寸的分佈^[22]. 对于 Fc-BPEI 溶液, 其粒径呈明显的双峰分布, 在 353 nm

处出现峰值, 这表明 5 wt% 的 Fc-BPEI 水溶液中由于二茂铁基团的疏水作用产生了显著的分子间缔合, 出现了较大的缔合单元, 导致 DLS 粒径不但显著增大, 且分布变宽.

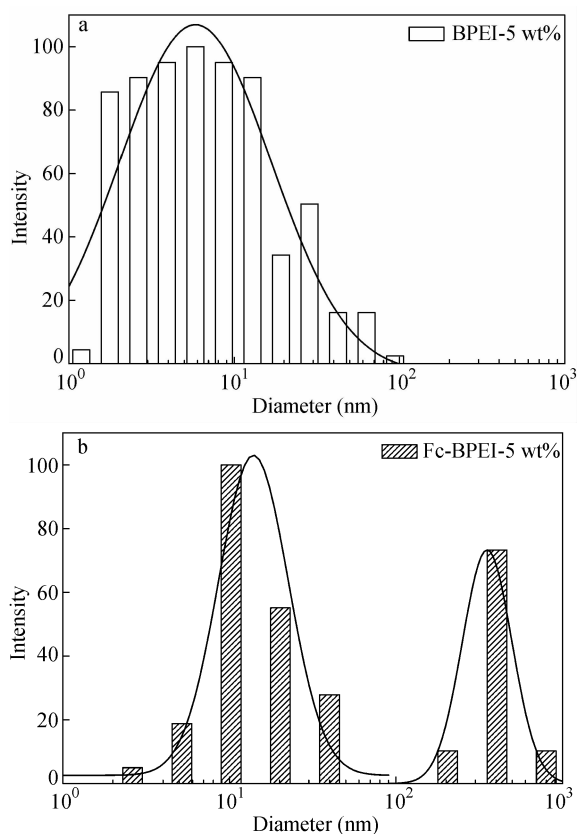


Fig. 4 Distribution of diameter (histogram) and fitting curve (solid line) for BPEI (a) and Fc-BPEI in solution at 5 wt% (b)

图 5 给出了不同浓度的 Fc-BPEI 溶液的 TEM 图像. 由于未改性 BPEI 水溶液中未观察到深色粒子, 因此可知 TEM 图像中的深色粒子为二茂铁基团. 和图 5(a) 相比, 图 5(b) 中的深色粒子尺寸显著增大 (约 50 nm), 表明二茂铁基团聚集明显, 尺寸显著增大的深色粒子为分子间缔合体的“核”, 而包裹在“核”周围的 BPEI 主链由于对电

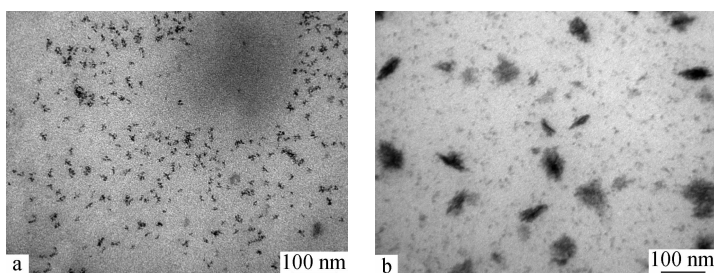


Fig. 5 TEM observations of 1 wt% (a) and 5 wt% (b) Fc-BPEI in aqueous solution

子的散射能力很弱,衬度太小,未能在 TEM 图中观察到^[23-24]. 这进一步证实了水溶液中 Fc-BPEI 的二茂铁基团随浓度增大发生了明显聚集. 基于此前的相关研究^[2, 25, 26],这表明在 Fc-BPEI 水溶

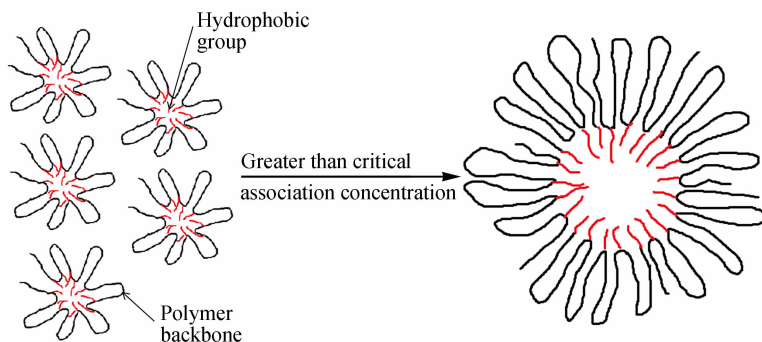


Fig. 6 Sketch of hydrophobic association of Fc-BPEI in aqueous solution

2.2 溶液流变行为

由于二茂铁基团的疏水作用使得 Fc-BPEI 溶液中出现了显著的分子缔合,这无疑会影响到体系的流变行为. 图 7(a)给出了 BPEI 和 Fc-BPEI 水溶液的稳态流变曲线. 与未改性的 BPEI 相比, Fc-BPEI 溶液黏度明显增大,但仍表现出牛顿流体特征,这与此前的报道结果吻合^[21]. 从图 4 可知, Fc-BPEI 水溶液中同时存在大分子的分子内和分子间疏水缔合. 当浓度高于 5 wt% 时,分子间缔合占主导作用,体系黏度因分子间缔合体的形成显著增加^[5].

图 7(b)给出了浓度 30 wt% Fc-BPEI 水溶液的动态频率扫描曲线. 在测试频率(ω)范围内,储能模量(G')、损耗模量(G'')与 ω 的对数曲线分别呈现 2 和 1 的线性关系. 从图可知, G' 和 G'' 2 条曲线外推可得一交点,计算得到的 30 wt% 的 Fc-BPEI 水溶液中分子结构的松弛时间大约为 $2.5E-4$ s,这表明该体系的聚集态结构破坏和重建(分子链疏水基团的缔合破坏与形成^[27])均在非常短的时间内完成. 因此,在所考察的剪切速率范围(<1000 s^{-1})内,体系均表现为牛顿流体.

图 8 给出了不同浓度下的 Fc-BPEI 水溶液零切黏度. 可见,零切黏度曲线在 5 wt% 附近出现转折点,当浓度高于 5 wt% 后,零切黏度迅速升高. 前面的结果已经证实溶液浓度对于溶液中大分子构象,疏水缔合作用及流变行为存在显著的影响. 以上结果均表明,随着溶液浓度的增加,溶液中大分子缔合作用由分子内为主转变为分子间为主,大量的分子间缔合体形成,导致溶液黏度迅速增加. 需要指出的是,由于 Fc-BPEI 分子量很

液中,其缔合方式随浓度增大从分子内为主转变为分子间为主,溶液中的 Fc-BPEI 形成了内部为聚集的疏水基团、外部为大分子主链包裹的分子间缔合体,图 6 给出了这种缔合转变的示意图.

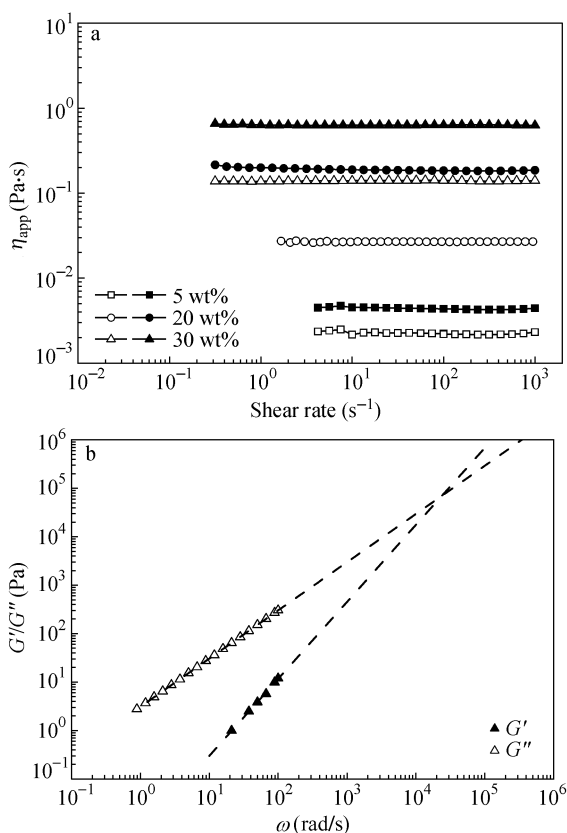


Fig. 7 Dependences of apparent viscosity on shear rate for BPEI (hollow) and Fc-BPEI (solid) aqueous solutions (a); Frequency dependence of moduli of 30 wt% Fc-BPEI aqueous solution with dashed lines representing the limiting behavior for liquids: $G' \propto \omega^2$ and $G'' \propto \omega$ (b)

低,且短链支化度高,故在整个浓度范围内,分子间不存在缠结.

2.3 温度的影响

已有研究表明^[3, 4, 28],大分子在溶液中的缔

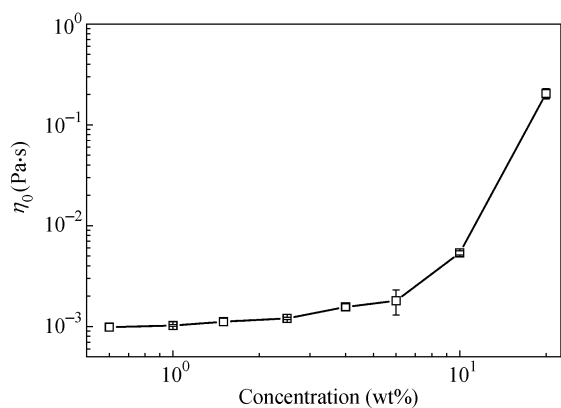


Fig. 8 Dependence of zero-shear-rate viscosity on concentration of Fc-BPEI in aqueous solution

合形态及其体系的流变行为会受到温度、剪切等条件的影响,因此有必要考察 Fc-BPEI 水溶液在不同温度和剪切条件下的流变行为. 图 9 给出了连续五次升-降温循环过程中浓度为 30 wt% 的水溶液的表观黏度变化曲线. 从图可知, Fc-BPEI 水溶液黏度随温度升高而下降, 温度高于 60 °C 时, 黏度下降趋势逐渐平缓, 且这种趋势随热循环次数增加愈加明显.

虽然疏水作用随温度升高相对增强, 但离子基团的热运动也逐渐增强, 大分子内正负离子间的相互作用减弱, 引起大分子链伸展^[29], 且后者随温度升高居于主要地位, 使得分子间疏水缔合

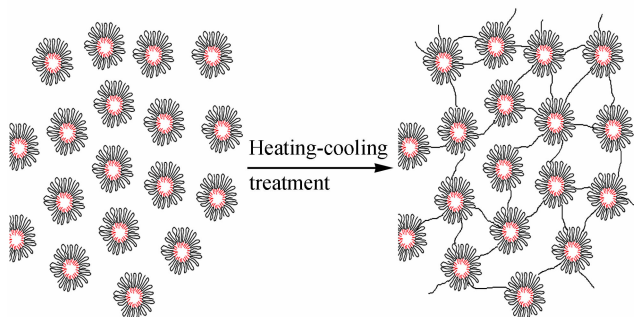


Fig. 10 Sketch of hydrophobic association of Fc-BPEI in aqueous solution before and after heat treatment

图 11(b) 给出了热处理前后不同浓度 Fc-BPEI 溶液的表观黏度. 这进一步证实了热处理对于溶液中的分子构象、缔合作用有显著的影响, 从而改变了溶液的流变行为. 在稳态剪切下, 热处理后的不同浓度溶液中网络结构随剪切速率增大逐渐被破坏, 出现明显的剪切变稀现象. 剪切速率进一步增大, 网络结构彻底破坏, 1000 s⁻¹ 下体系黏度已与未经热处理的样品黏度相等^[2], 与此前有关缔合高分子溶液体系的剪切流变结果

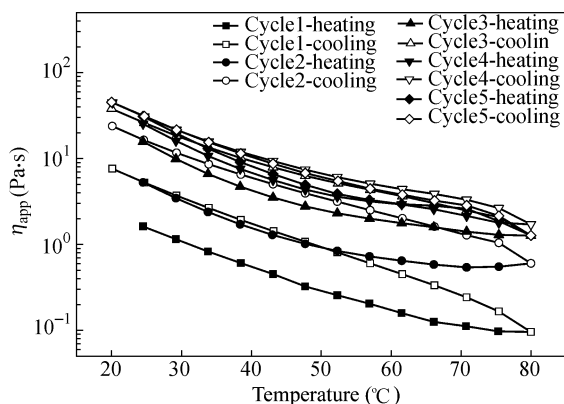


Fig. 9 Dependence of viscosity on temperature for FC-BPEI (30.0 wt%) through the 1st to 5th heating-cooling cycles

结构逐渐破坏, 溶液黏度显著降低. 相反, 随温度降低, 体系重新发生因疏水缔合导致的分子链结构重排, 出现了更多可以参与多个分子间缔合体的 PEI (如图 10 示意), 形成类似网络结构的大分子聚集结构. 可见热处理对溶液中大分子的构象与缔合作用都有显著的影响. 图 11(a) 中的动态流变结果可在一定程度上证实这种网络结构的存在; Fc-BPEI 水溶液在热处理后 G' 增加且偏离线性区^[30-32]. 基于以上原因, Fc-BPEI 溶液降温过程的黏度高于升温过程, 分子间缔合体的数量与结构在 4 次升温-降温过程后趋于稳定.

相吻合^[32]. 需要指出的是, 浓度为 30 wt% 的 Fc-BPEI 溶液在热处理后网络结构更为完善, 抗剪切能力明显增强, 低速剪切下黏度下降较平缓, 但随剪切速率进一步提高、达到彻底破坏网络结构的临界剪切速率时, 黏度迅速下降.

3 结论

随聚合物浓度的增加, 二茂铁改性的支化聚乙烯亚胺水溶液中的大分子逐渐由单链的分子内

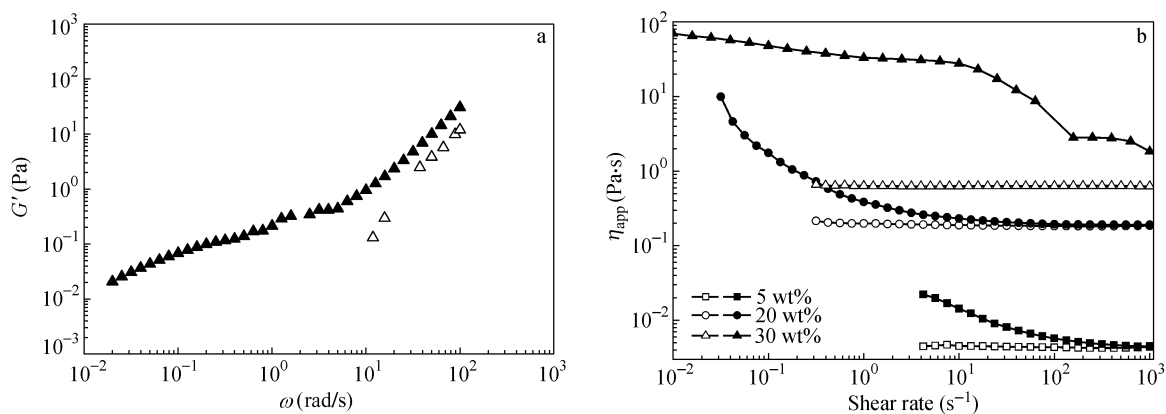


Fig. 11 Storage modulus for 30 wt% Fc-BPEI aqueous solutions before (hollow) and after (solid) thermal treatment (a); Dependence of viscosity on shear rate for Fc-BPEI solutions before (hollow) and after (solid) thermal treatment (b)

缔合为主向多链的分子间缔合为主转变,形成分子间缔合体,体系黏度显著增大,但均呈现牛顿流体特征. 温度对 Fc-BPEI 溶液黏度存在显著影响,升温过程中,分子运动加剧导致原缔合作用破坏,在降温过程中迅速重排,因出现了贯穿于多个分子间缔合体的大分子链,从而导致体系呈现类

似网络结构的特征. 经过多次热处理可使溶液的网络结构达到平衡状态. 热处理后的 Fc-BPEI 溶液表观黏度显著增大,呈现明显的剪切变稀现象,且高浓度溶液经过热处理后抗剪切能力显著提高.

REFERENCES

- Dobrynin A V, Rubinstein M. *Prog Polym Sci*, 2005, 30:1049 ~ 1118
- Nystrom B, Kjoniksen A L, Beheshti N, Zhu K Z, Knudsen K D. *Soft Matter*, 2009, (5):1328 ~ 1339
- Zhou J P, Shangguan Y G, Wu Q, Zheng Q. *Polym Int*, 2011, 60:353 ~ 361
- Zhou J P, Shangguan Y G, Wu Q, Zheng Q. *Polym Int*, 2009, 58:1275 ~ 1282
- Cao Baoge (曹宝格), Luo Pingya (罗平亚), Li Huabin (李华斌), Zhang Yong (张勇). *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2006, 27:85 ~ 88
- Zhou Hong (周洪), Wang Hang (王航), Mei Yongjun (梅拥军), Wei Yongqiang (韦勇强). *Chem Res & Appl (化学研究与应用)*, 2009, 21:189 ~ 192
- Mao F, Mano N, Heller A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125:4951 ~ 4957
- Rajagopalan R, Aoki A, Heller A. *J Phys Chem*, 1996, 100:3719 ~ 3727
- Merchant S A, Daniel T, Glatzhofer D T, Schmidtke D W. *Langmuir*, 2007, 23:11295 ~ 11302
- Gao Shuiying (高水英), Yu Laigui (余来贵). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (1):18 ~ 22
- Bisset W, Jacobs H, Koshti N. *React Funct Polym*, 2003, 55:109 ~ 119
- Andersson M M, Hatti-Kaul R. *J Biotech*, 1999, 72:21 ~ 31
- Reyber K, Zairi S, Jaffrezic-Renault N. *Talanta*, 2002, 56:1015 ~ 1020
- Zhang Xuan (张璇), Pan Shirong (潘仕荣), Lv Shu (吕澍). *J Sun Yat-sen Uni (中山大学学报)*, 2006, (6):53 ~ 56
- Kim S, Choi J S, Jang H S, Suh H, Park J. *Bull Korean Chem Soc*, 2001, 22:1069 ~ 1075
- Lee M S, Kin J C. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289:1177 ~ 1183
- Nomura Y, Iijima M, Kamiya H. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95:3448 ~ 3454
- Li Guihui (黎桂辉), Liu Xuejun (刘学军), Cheng Hongbin (程红彬). *Chem Res (化学研究)*, 2010, 21:108 ~ 112
- Hai W, Wanjuan L, Karolina P F, Gregory D S, Mitchell A W, Ian M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129:12924 ~ 12925
- Tsuchiya K, Orihara Y, Kondo Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:12282 ~ 12283
- Zhu L Z, Shangguan Y G, Sun YX, Ji J, Zheng Q. *Soft Matter*, 2010, (6):5541 ~ 5546
- Cai Jiali (蔡佳利), Bo Shuqin (薄淑琴), Cheng Rongshi (程镨时). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (5):625 ~ 627
- Sun X P, Dong S J, Wang E K. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288:301 ~ 303
- Zhang Wei (张伟), Shen Hui (沈辉), Xia Jianhan (夏建汉), Zhang Xiuping (张秀萍), He Xisheng (何喜生). *Nanotechnology and Precision Engineering (纳米技术与精密工程)*, 2007, 5(2):125 ~ 128

- 25 Tam K C, Jenkins R D, Winnik M A, Bassett D R. *Macromolecules*, 1998, 31: 4149 ~ 4159
- 26 Anthony O, Zana R. *Langmuir*, 1996, 15: 3590 ~ 3597
- 27 Kadam V, Nicolai T, Nicol E, Benyahia L. *Macromolecules*, 2011, 44: 8225 ~ 8232
- 28 Jin L, Shanguan Y G, Ye T, Yang H, An Q F, Zheng Q. *Soft Matter*, 2013, (6): 1835 ~ 1843
- 29 Zhang Jian (张健), Zhang Liming (张黎明), Li Zhuomei (李卓美). *J Funct Polym (功能高分子学报)*, 1999, 12(1): 88 ~ 96
- 30 Tho I, Kjoniksen A L, Nystrom B, Roots J. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 1623 ~ 1629
- 31 Kjoniksen A L, Hiorth M, Roots J, Nystrom B. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6324 ~ 6328
- 32 Shanguan Y G, Zhang C H, Xie Y L, Zheng Q. *Polymer*, 2010, 51(2): 500 ~ 506

MICROSTRUCTURE AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF FERROCENE-MODIFIED BRANCHED POLY(ETHYLENE IMINE) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Shu-jing Luo, Lei Jin, Yi-xin Sun, Yong-gang Shanguan, Jian Ji, Qiang Zheng

(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Microstructure and rheological properties of ferrocene modified branched poly(ethylene imine) (Fc-BPEI) in aqueous solutions were investigated through dynamic light scattering, transmission electron microscopy (TEM) and rheometry. The influences of shear, concentration and temperature on microstructure and rheological behavior of Fc-BPEI aqueous solutions were also explored. Compared with pure BPEI, the molecule size of Fc-BPEI obviously increases. It is found that the dominate association in aqueous solutions transfers from intramolecular to intermolecular association with the increase of concentration and intermolecular associations are formed, inducing a considerable increase in viscosity of Fc-BPEI aqueous solutions. However, these Fc-BPEI aqueous solutions represent a typical rheological behavior of Newtonian fluid. After undergoing continuous heating-cooling treatments, the viscosities of Fc-BPEI aqueous solutions increase significantly. Furthermore, the increment of viscosity gradually decreases as the heating-cooling treatment repeats. The dynamic rheological results indicate that heating-cooling treatment could lead to the changes in macromolecular association and resulting microstructure of polymers. Some Fc-BPEI macromolecules could simultaneously participate in multiple intermolecular association structures and consequently a large structure of macroscopic network-like forms. Fc-BPEI aqueous solutions present obvious shear-thinning due to the occurrence of associative network after thermal treatments and anti-shear ability of high concentration solutions of Fc-BPEI remarkably improves.

Keywords Branched poly(ethylene imine), Hydrophobic modification, Rheological behavior, Association