

## 两亲性高度枝化聚酯纳米微粒的合成与表征\*

马荣久 周 勃 沈家聪

吴 奇 吴加辉 陈锦晃

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

(香港中文大学化学系, 香港)

**摘要** 用最简单的缩聚反应制备了一系列新的两亲性高度枝化聚酯纳米微粒(HBPN), 用激光光散射技术对其在二甲基甲酰胺(DMF)和缓冲溶液(pH=12)中的溶液性质进行了研究. 结果表明, HBPN 粒径大小原则上可以由聚合时间来控制, 在 DMF 中呈单分子分散, 不溶于水, 溶于碱性溶液, 表面带负电荷; 在 pH=12 的缓冲液中稳定, 但会有极少量的缔合.

**关键词** 纳米微粒, 表征, 激光光散射

由于高分子和表面活性剂相互作用表现出复杂的流变性质, 使得这种体系有许多重要应用<sup>[1]</sup>. 聚电解质和带有相反电荷的表面活性剂特别重要. 聚电解质多为线性高分子和轻度交联的高分子. 对这些体系中相互作用的机制虽已提出一些模型<sup>[1]</sup>, 但图象仍不十分清晰. 为此我们合成一种纳米级两亲性高度枝化的在碱性溶液中表面带有负电荷的聚酯微粒, 测定了其溶液性质, 为建立一种新的相互作用模型和寻找一类具有特殊功能的高分子材料提供依据.

### 1 实验部分

#### 1.1 高度枝化聚酯纳米微粒的合成

将盛有邻苯二甲酸酐(分析纯, 哈尔滨化工厂)的锥形瓶浸在甘油浴中, 加热到 142 °C 后, 分批加入季戊四醇(分析纯, 上海试剂一厂), 季戊四醇/邻苯二甲酸酐=1:2.5(摩尔比). 在熔融状态和真空条件下搅拌, 当产生气泡并缓慢上升时, 体系已接近凝胶点, 将其浸入冰水中使反应立刻停止, 取出产物烘干. 这样得到的 HBPN(类似树枝状的球)不溶于水, 但溶于有机溶剂和碱性溶剂. 由于反应物中酸酐过量, HBPN 分子表面上的端基全部是羧酸. 在 pH $\geq$ 12 的碱性溶液中, 羧基上的质子脱掉, HBPN 成为表面带有负电荷的阴离子.

#### 1.2 溶液样品的制备

在室温将 HBPN(反应~2.5 h 的样品)用经蒸馏和分子筛脱水的分析纯 DMF(德国 Riedel deHaen)溶解, 至少经 24 h, HBPN 完全溶解后, 用平均孔径为 0.1  $\mu$ m 的 Whatman 过滤器(Anotop 25)过滤除尘, 产品用于光散射和比折光指数增量( $dn/dc$ )的测定.

把适量的 HBPN(同上)溶解在用 FIXAMAL Riedel-deHaen 标准方法配制的缓冲液(pH=12)中, 溶解后(~15 min)用经甲醇水化的 Millipore 0.2  $\mu$ m PTFE 过滤器过滤至干燥无尘的散射池中. 从溶解 HBPN 到第一次光散射测量的时间为 0.5 h.

#### 1.3 激光光散射测量

用 ADLS DPY 425 I 型固体激光器作为光源, 输出功率 400 mW, 波长  $\lambda=532$  nm, 入射光束相对散射平面是垂直偏振的. 入射光强度由补偿光束衰减器(Newport M-925B)控制,

收稿日期: 1995-07-11. 联系人及第一作者: 马荣久, 男, 57 岁, 副教授.

\* 国家自然科学基金资助课题.

以避免光散射池中可能的局部过热. 散射光的强度-强度时间相关函数由具有多  $\tau$  数字相关器(ALV-5000)的改进的商品激光光散射光谱仪(ALV/SP-150, 德国)处理. 在静态光散射(SLS)中, 25 °C 和  $\lambda=532$  nm 时的精确  $dn/dc$  值(见表 1)用高精度示差折光仪测量<sup>[2]</sup>. 在动态光散射(DLS)中, 测量散射光强度-强度时间相关函数, 每个通道基线累加超过  $10^6$ , 基线测量和计算之差小于 0.1%. 全部激光光散射实验均在 25 °C 完成. 实验仪器见文献<sup>[1]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态光散射测量

根据光散射理论<sup>[4]</sup>, 浓度为  $c$  (g/mL) 的高分子或胶体悬浮稀溶液, 在散射角为  $\theta$  时, 绝对平均散射强度(Rayleigh ratio)  $[R_w(\theta)]$  可以近似地表示成:

$$Kc/[R_w(\theta)] \cong (1/M_w)[1 + (1/3)\langle R_g^2 \rangle q^2] + 2A_2c \quad (1)$$

式中,  $K=4\pi^2 n^2 (\partial n/\partial c)^2 / (N_A \lambda_0)$ ,  $q=(4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ . 由静态光散射实验通过已知的一组浓度  $c$  和一组散射角  $\theta$  测得的 Zimm 曲线外推, 可以得到  $M_w$ , Z-均回转半径  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  或  $R_g$ , 第二维利系数 ( $A_2$ ). 表 1 给出在 DMF 中和 25 °C 时 HBPN 的 SLS 测定结果.  $A_2 > 0$ , 说明在室温下 DMF 是 HBPN 的良好溶剂, 所获得的全部结果都是单个 HBPN 分子的属性. 由于 HBPN 粒径太小, 散射强度无角度依赖关系. 在静态 SLS 中很难准确地测定  $R_g$ .

Table 1 SLS and DLS results of the HBPN in DMF at 25 °C

$M_w/g \cdot mol^{-1}$	$\mu_2/\langle D \rangle^2$	$(\partial n/\partial c)/g^{-1} \cdot L$	$A_2/mol \cdot mL \cdot g^{-2}$	$D/cm^2 \cdot s^{-1}$	$K_D/mL \cdot g^{-1}$	$R_h/nm$
$1.2 \times 10^4$	0.36	1.27	$4.46 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-7}$	2.05	4.3

### 2.2 动态光散射测量

在自差法(HOMODYNE)中, 强度-强度时间相关函数  $G^{(2)}(t, \theta)$  有如下形式:

$$G^{(2)}(q, t) = A[1 + \beta |g^{(1)}(q, t)|^2] \quad (2)$$

式中  $A$  是测量基线;  $\beta$  是反映实验信噪比只和检测光学系统有关的空间相干常数, 其值为  $0 \leq \beta \leq 1$ ;  $g^{(1)}(q, t)$  是归一化电场 ( $\vec{E}$ ) 的时间相关函数, 和线宽分布  $G(\Gamma)$  有关<sup>[6]</sup>.

$$g^{(1)}(q, t) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (3)$$

由方程(3)的 Laplace 逆变换可以得到  $G(\Gamma)$ . 在本研究中, 这种逆变换是由 CONTIN 程序完成的<sup>[6]</sup>.  $\Gamma$  通常是浓度  $c$  和角度  $\theta$  的函数, 称为 Rayleigh 半高半宽, 可以表示成<sup>[7]</sup>:

$$(\Gamma/q^2) = D(1 + K_d c)(1 + f \langle R_g^2 \rangle q^2) \quad (4)$$

式中  $K_d$  是扩散第二维利系数,  $f$  是无量纲数. 当  $c \rightarrow 0$  和  $\theta \rightarrow 0$  时,  $\Gamma/q^2 \rightarrow D$ . 所以用一对已知的  $K_d$  和  $f$ , 可以将有限浓度  $c$  和某一散射角  $\theta$  所得到的  $G(\Gamma)$  转换成平动扩散系数分布  $G(D)$ . 再用 Stokes-Einstein 方程(5)可以进一步得到流体力学半径分布  $f_s(R_h)$ :

$$R_h = [K_B T / (6\pi\eta)] D^{-1} \quad (5)$$

式中  $K_B$ ,  $T$  和  $\eta$  分别是 Boltzmann 常数、绝对温度和溶剂粘度.

图 1 结果表明, 从不同散射角度 ( $10^\circ \sim 150^\circ$ ) 测得 HBPN 的  $G(D)$  实际上没有差别. 这说明 HBPN 的平均流体力学半径较小. 对于平均流体力学尺寸小于 10 nm 的高分子链或粒子的扩散系数分布通常是和散射角无关的. 由动态光散射测得的平均平动扩散系数 ( $D$ )、平均流体力学半径 ( $R_h$ ) 和分布宽度  $\mu_2/\langle D \rangle^2$  也列在表 1 中, 其中  $\mu_2 = \int_0^\infty G(D) (D - \langle D \rangle)^2 dD$ . 多分散指数  $M_w/M_n$  由  $(1 + 4\mu_2/\langle D \rangle^2)$  估算, 大约是 2.4, 说明 HBPN 分子量呈中等分布. 单个的分布峰和小的流体力学尺寸再一次证明在室温 DMF 中 HBPN 没有缔合或聚集.

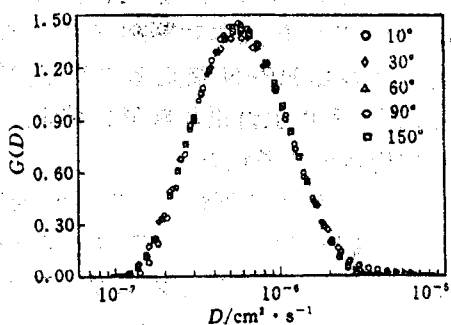


Fig. 1 Translational diffusion coefficient distribution  $G(D)$  of HBPN in DMF with different scattering angles ( $c_{HBPN} = 2 \text{ mg/mL}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

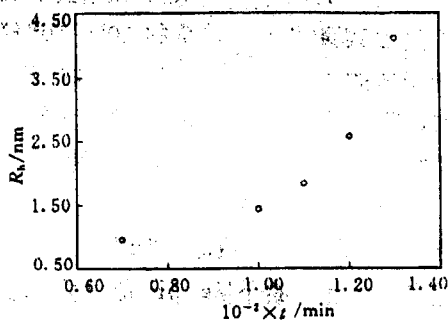


Fig. 2 The relationship between the hydrodynamic radius  $\langle R_h \rangle$  of HBPN in DMF and reaction time at  $25^\circ\text{C}$  ( $c_{HBPN} = 2 \text{ mg/mL}$ )

由图 2 可以看到，在反应前期粒径增长的很慢，这是因为反应中生成的水尚未除尽，离凝胶点甚远。1 h 后粒径增长的非常迅速，说明体系中的水大部分已经排除。2 h 后粒径急剧增加，反应已经接近凝胶点。所以粒径的大小原则上可以通过反应时间来控制。

在缓冲溶液 ( $\text{pH}=12$ ) 中两种不同浓度的 HBPN 的  $G(D)$  (图 3) 与在 DMF 中的一样，单个 HBPN 的峰位 (具有较高的  $\langle D \rangle$ ) 几乎没有差别，但比在 DMF 中多了一个小峰。小峰的  $G(D)$  比大峰的约低 20 倍，而且和浓度有关，它相应于大的流体力学尺寸，表明在缓冲溶液中有某些较大的 HBPN 聚集体。当  $c_{HBPN}$  增加时，不仅峰面积增加，而且峰位也向较低的  $D$  的方向移动。在缓冲液中，HBPN 表面羧基的亲水性使得它能溶于水。然而 HBPN 的其余部分是疏水的，导致它聚集。HBPN 在缓冲液中，有一种微妙的亲水与疏水的平衡。当浓度  $c_{HBPN}$  增加时，峰位和峰面积的改变可以归结于两方面原因：首先，HBPN 的表面上的羧酸将使缓冲液的 pH 值下降，缓冲液中的 HBPN 越多，pH 值下降越大，HBPN 的亲水性也将减小；其次，在更浓的溶液中，由于 HBPN 的疏水部分的作用，HBPN 更容易形成聚集体。

图 4 是峰面积比 ( $A_L/A_S$ ) 对时间的曲线。虽然 3 天内  $A_L/A_S$  从 0.2 增加到 0.6，但是峰面积正比于相应粒子散射的光强，而散射光强度正比于粒子数目 ( $n$ ) 和粒子质量 ( $m$ ) 的平方，即  $I \propto M_w \propto nm^2$ 。所以  $A_L/A_S$  不仅与 HBPN 单个粒子及聚集体的数目有关，更和它们的质量有

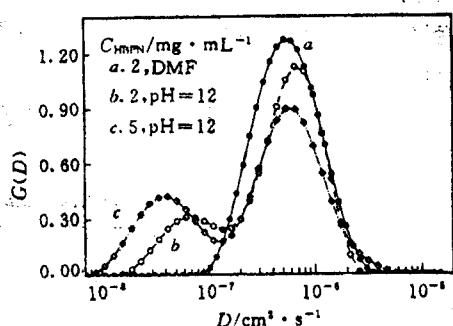


Fig. 3 The comparison of the translational diffusion coefficient distribution  $G(D)$  of HBPN in DMF and in buffer solution at  $25^\circ\text{C}$ ,  $\theta=30^\circ$

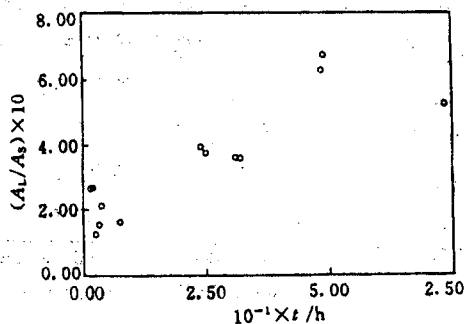


Fig. 4 Plot of the peak area ratio ( $A_L/A_S$ ) versus time, where the subscripts L and S are denoted to the peaks in Fig. 3 with larger and small average sizes, respectively

关, 由于 HBPN 的聚集体尺寸至少比单个 HBPN 大 10 倍, 如果假定它们密度相同, 那么在质量上其聚集体是单个的  $10^2 \sim 10^3$  倍. 这意味着 1 个 HBPN 聚集体对散射光强的贡献是 1 个 HBPN 的  $10^4 \sim 10^6$  倍. 所以, 在  $\text{pH}=12$  的缓冲液中, 虽然 HBPN 聚集体数目随时间有所增加, 但实际上远小于单个 HBPN 的. 因此, 由图 1、图 3 和以上讨论能够得出结论: 当 HBPN 溶解在  $\text{pH}=12$  的缓冲液中, 除有少量聚集体外, 主要是单分子状态.

HBPN 溶解在 NaOH 水溶液中, 开始极不稳定, 粒径增加特别快. 这是因为当 HBPN 溶解到 NaOH 水溶液时, HBPN 表面上的羧酸基团的氢脱掉使溶液 pH 值下降, 空气中的  $\text{CO}_2$  也使 pH 值不断下降, pH 值下降又使 HBPN 的疏水性增强, 使其形成聚集体. 所以, 开始粒径增长的特别快, 后来增长速度有所减小, 直到第 2 天粒径不再增长. 这是因为密封在散射池中的空气中的  $\text{CO}_2$  已被耗尽, 溶液也达到动态平衡, pH 值保持不变(图 5).

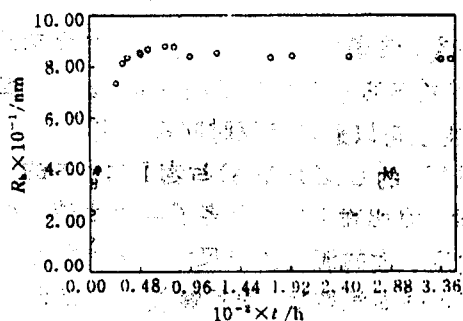


Fig. 5 The dependence of  $\langle R_h \rangle$  of HBPN in  $\text{pH}=14.33$  NaOH solution with time

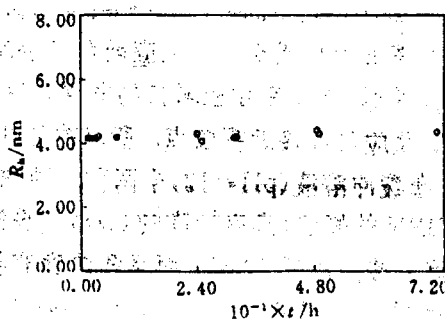


Fig. 6 The stability of HBPN size in  $\text{pH}=12$  buffer solution

从图 6 给出的平均流体力学半径  $\langle R_h \rangle$  的时间依赖关系可见, HBPN 溶解在缓冲液中是稳定的, 且  $\langle R_h \rangle \cong 4.3$  nm, 和在 DMF 中的一样. 所以在  $\text{pH}=12$  的缓冲液中, HBPN 也是单分子分散的.

### 2.3 羟基和羧基数目的测定

2.3.1 用高氯酸催化乙酰酐化法测定产物中的羟基的百分含量 用有机酸酯化是测定羟基值的好办法, 但直接用有机酸酯化, 释出的水会使反应达到平衡, 不能进行定量测定. 本实验采用过量乙酰、高氯酸为催化剂, 酐化反应可在室温下很快完成. 过量乙酰水解. 由空白滴定值和样品滴定值的差额计算样品中的羟基的百分含量, 结果列于表 2. 对于一定量的季戊四醇, 随着邻苯二甲酸酐比例的不断减少, 样品中  $-\text{OH}$  的百分含量不断增加, 说明反应进行得越不完全, 反应程度越低. 季戊四醇与邻苯二甲酸酐聚合较完全又能产生凝胶的最佳比例为 1:2.5. 故本研究中除特别指出外, 所使用的皆为 1:2.5 摩尔比的样品.

Table 2 Amount of hydroxy in HBPN at different molar ratio of pentaerythritol to phthalic anhydride

Molar ratio of pentaerythritol to phthalic anhydride	1:2.5	1:2.3	1:2.1	1:1.9	1:1.7
Consuming amount of alkaline with blank/mL	30	30	30	30	30
Consuming amount of alkaline with sample/mL	29.7	29.4	29.2	29	28.7
Hydroxy(%)	0.95	1.91	2.54	3.18	4.13

2.3.2 用酸碱滴定法测定产物中的羧基含量 用 0.15 mol/L 的 NaOH 滴定消耗氢氧化钠溶液 2.1 mL. 计算得 1 mol 样品分子中约含 38 mol  $-\text{COOH}$ .

### 2.4 结构分析

在季戊四醇和邻苯二甲酸酐的缩聚反应中, 季戊四醇的羟基和邻苯二甲酸酐的酐基团

非常严格地交替反应, 由于季戊四醇有 4 个羟基, 用过量的邻苯二甲酸酐所得产物是一种高度枝化类似树枝状的胶束. 首先, 在 DMF 中, 5 个散射角度上测得的 HBPN 的  $G(D)$  都是单峰, 并且完全重合. 单峰表示 HBPN 没有聚集, 在 DMF 中表现出的一切性质都是 HBPN 单分子的属性. 证明 HBPN 的粒径和测量时的散射角度无关, 说明 HBPN 是球形而且粒径  $< 10$  nm (表 1). 其次, 根据键角和键长进行理论估算, 如果 HBPN 具有 4 层结构 (即季戊四醇为中心, 在一个链段方向上每接上一个邻苯二甲酸酐为一层), 它的半径约为 4.1 nm, 实验测得  $\langle R_n \rangle = 4.3$  nm; 由于空间阻碍效应, 季戊四醇的 4 个羟基都和邻苯二甲酸酐反应是很困难的. 根据两者投料比 (1 : 2.5), 邻苯二甲酸酐的量也不够, 所以也是不可能的. 若季戊四醇的 3 个羟基和邻苯二甲酸酐反应, 那么四层结构的 HBPN 的分子量的理论估算值  $M(3) = 9\ 200$  g/mol 左右, HBPN 的表面上有 24 个羧基, 比实验值  $M_w = 12\ 000$  g/mol 和 38 个羧基少一些. 根据分子量的理论值和实验值计算统计平均地看, 86% 的季戊四醇有 3 个羟基和邻苯二甲酸酐反应, 只有 14% 的季戊四醇的 4 个羟基都和邻苯二甲酸酐反应. 按这种比例, HBPN 的表面上应该大约有 36 个羧基, 和实验值 38 基本符合.

### 参 考 文 献

- 1 Lindman J., Thalberg K.. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, Florida, CRC Press, 1992, 395, 230
- 2 Wu C., Xia K. Q.. Rev. of Sci. Instruments, 1993, 65, 587
- 3 Wu C., Woo K. F., Luo X. L. *et al.*. Macromolecules, 1994, 27, 6 055
- 4 Berne B., Pecora R.. Dynamic Light Scattering, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1976, 60
- 5 Debye P. J.. Phys. & Coll. Chem., 1947, 51, 18
- 6 Provencher S. W.. Biophys. J., 1976, 16, 29
- 7 Stockmayer, W. H., Schmidt M.. Pure Appl. Chem., 1982, 54, 407

## Synthesis and Characterization of an Amphiprotic Highly Branched Polyester Nanoparticle

MA Rong-Jiu\*, ZHOU Bo, SHEN Jia-Cong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

WU Qi, WU Jia-Hui, CHEN Jin-Huang

(Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong)

**Abstract** The novel amphiprotic highly branched polyester nanoparticles (HBPN) were prepared by a copolymerization (condensation) of pentaerythritol and phthalic anhydride and studied by laser light scattering (LLS) in both of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and buffer solution (pH=12). The results show that the size of HBPN can be controlled basically by the copolymerization time; HBPN is monomolecular dispersion in DMF, insoluble in water, but can be dissolved and bears negative charges on surface in alkaline solution; a little amount of HBPN aggregated still in pH=12 buffer solution.

**Keywords** Nanoparticle, Characterization, Laser light scattering

(Ed. : L, A)