

## 一种高度枝化的聚脂纳米微粒的合成与光散射表征

马荣久\*\* 周 博 沈家骥 吴 奇\*\*\* 吴加辉 陈锦颀

(\*\* 吉林大学高分子研究所 长春 130023 \*\*\* 香港中文大学化学系)

### Synthesis and Characterization of A Novel Highly Branched Polyester Nanoparticle (HBPN)\*

Ma Rongjiu\*\* Zhou Bo Shen Jiacong Wu Qi\*\*\* Wu Jiahui and Chen Jinhuang

(\*\* *Polymer Institute, Jilin University Changchun 130023 China*)

(\*\*\* *Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong Shatin, N. T., Hong Kong*)

**Abstract** The novel highly branched polyester nanoparticles (HBPN) made from the polycondensation of phthalic anhydride and pentaerythritol at 142°C under vacuum were successfully characterized by using a combination of static and dynamic laser light scattering (LLS) in both of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and the buffer solution (PH=12). The results show that particle sizes were controlled by the copolymerization time, and independent of the scattering angles. The particle size in infinite dilute concentration was obtained by extrapolating the plot of the diffusion coefficient vs. the concentration to zero concentration, and using the Stokes-Einstein approximation. The weight-average molecular weight of HBPN was determined by means of static laser light scattering (SLS) in DMF. The distributions of the HBPN molecular sizes in DMF and in buffer solution were compared and the stability of the HBPN sizes in buffer solution was monitored.

由于在天然和商品中有大量的水-碱体系含有高分子和表面活性剂。两者的相互作用以及由最终形成的络合物所确定的性质的改变都是非常重要的,如在生物学和胶体科学中,生物分子结构及功能,载体脂类的传输等等,以及各种各样的其他体系如食品、药物、化妆品、洗涤剂和各种化学处理体系。在这些体系中,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的应用,如粘土絮凝(Clay flocculation);选矿(Mineral flotation),包括煤的浮选;聚合物的增溶;生物高分子构象的转化和增强油

类的回收等等。因此,近些年来引起各国科学工作者对聚合物-表面活性剂体系,特别是两者相互作用详细情况的研究的极大兴趣。了解特殊高分子和表面活性剂相互作用的性质特征的知识会大大地帮助和促进这些体系的性质的最佳化。有各种类型的高分子和表面活性剂体系,其中聚电解质和带有相反电荷的表面活性剂特别重要。对于这种体系的水溶液已经做过大量的研究,大多集中于线性高分子和轻度胶联的高分子。对于这些体系中的相互作用机制虽已提出一些模型,但是图象仍不很清晰。为了研究清楚这种体系的相互作用机制,建立一种新的相互作用模型,和寻找一种具有特殊功能的高分子,我们用季戊四醇和邻苯二甲酸酐在甘油浴中 142°C 熔融状态下搅拌〔搅拌速度根据反应混合物的粘度变化适当地调整〕减压脱水合成一系列具有不同摩尔比的不同反应时间的新型的高度枝化的聚脂纳米微粒球。并用静态光散射和动态光散射两种激光散射技术对其在二甲基甲酰胺 (DMF) 和碱性水溶液中 (PH=12) 的分子尺寸,分子量及其分布,分子尺寸稳定性等等进行了表征。

根据光散射理论<sup>[1,2]</sup>瑞利比 (Rayleigh ratio)  $[R_w(\theta)]$  可以表示成

$$\frac{KC}{R_w(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2C \quad (1)$$

此处  $K = 4\pi^2 n^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 / (N_A \lambda_0^4)$ , 其中  $N_A$ ,  $n$  和  $\lambda_0$  分别是 Avogadro 常数、溶剂折光指数、和入射光在真空中的波长,而且  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ 。由一组浓度  $C$  和一组角度  $\theta$  测得的  $R_w(\theta)$  值的 Zimm 曲线外推,我们可以测得重均分子量 ( $M_w$ ), Z-均回转半径 ( $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  或  $R_g$ ) 和第二维理系数 (second virial coefficient  $A_2$ )。在自差法中,强度-强度时间相关函数  $G^{(2)}(t, \theta)$  有如下形式:

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

此处  $A$  是测量基线;  $\beta$  是反应实验讯噪比只和检测光学系统有关的空间相干常数,其值在 ( $0 \leq \beta \leq 1$ ) 中间;  $g^{(1)}(q, t)$  是规一化电场 ( $\bar{E}$ ) 时间相关函数,和线宽分布  $G(\Gamma)$  有关:

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

用 CONTIN 程序在实验中对方程(3)做 Lapace 变换给出  $G(\Gamma)$ 。  $\Gamma$  是 Rayleigh 峰半高半宽,通常与浓度  $C$  和角度  $\theta$  有关:

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D(1 + K_d C)(1 + f \langle R_g^2 \rangle q^2) \quad (4)$$

$K_d$  是扩散第二维理系数;  $f$  是一无量纲数。当  $C \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0$  时,  $\Gamma/q^2 \rightarrow D$ 。因此,我们可以用一套已知的  $K_d$  和  $f$  把在有限的浓度和某一散射角度所得到的  $G(\Gamma)$  转换成平动扩散系数分布  $G(D)$ , 再用 Stokes-Einstein 方程:

$$R_h = \left( \frac{K_B T}{6\pi\eta} \right) D^{-1} \quad (5)$$

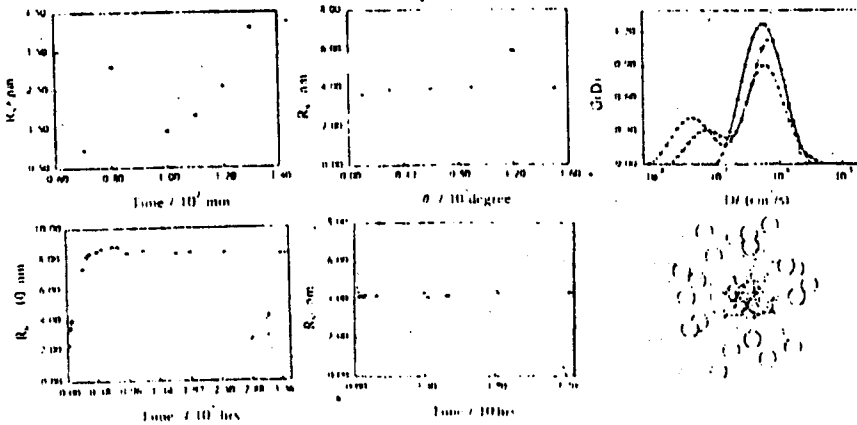
可进一步得到流体力学半径 ( $R_h$ ) 分布。此处  $K_B$ ,  $T$  和  $\eta$  分别是 Boltzmann 常数,绝对温度和粘度。

我们对反应大约二小时和摩尔比为 1:2.5 (季戊四醇:邻苯二甲酸酐) 所得到的产品在 DMF, 碱性水溶液和缓冲液 (PH=12) 中测得的实验结果总结和展示如下:

表: 高度枝化聚酯纳米微粒(HBPN)在 DMF, 碱性溶液和缓冲液(PH=12)中 25℃时静态和动态光散射结果。

$M_w$ (g/mol)	$10^5 A_2$ (mol·mL/g <sup>2</sup> )	$10^7 D$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_d$ (mL/g)	$R_{H,HBPN}$ (nm)	$(1+4u)/(D)^2$
1.1 k/L	4.46	6.4	2.05	4.3 (in DMF)	2.6

图1给出 HBPN 微粒流体力学半径  $R_h$  和反应时间的关系。图2是 HBPN 微粒在 DMF 中流体力学半径  $R_h$  和散射角的关系, 证明该粒子的  $R_h$  没有角度依赖关系。图3示出 HBPN 在缓冲液(PH=12)中两种不同浓度和 DMF 中的典型的平动扩散系数分布  $G(D)$  和比较(六边形表示  $C_{HBPN} = 2\text{mg/mL}$ , 在 DMF 中: 圆圈和金刚石分别表示  $C_{HBPN} = 2\text{mg/mL}$  和  $C_{HBPN} = 3\text{mg/mL}$  在 PH=12 的缓冲液中,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 30^\circ$ )。显然, DMF 是 HBPN 的良溶剂,  $R_h = 4.3\text{nm}$ 。而在缓冲液中除有相同峰外出现另一代表有大颗粒的峰, 说明有一小部分聚集体存在, 而且浓度越大缔合的越多。由图4可见 HBPN 在 PH=12 的碱性溶液缔合的很快一天后趋于稳定, 但在 PH=12 的缓冲液中则比较稳定见图5。图6示出 HBPN 在 PH $\geq 12$  缓冲液中分子表面上的羧酸基团的氢离子解离使得 HBPN 成为表面带负电荷的阴离子, 这种性质使得该离子能吸附阳离子表面活性剂。因此, 这种纳米微粒很有可能在实践中得到应用。



参考文献

[1] Zimm, B. H. J. Chem. Phys. 1948, 16, 1099  
 [2] Beme, B.; Pecora, R. "Dynamic Light Scattering" Press, New York, 1976