

研究简报 ·

吴氏作图法的实验证明^{*}

宋其亮¹ 张广照^{1**} 吴 奇^{1,2}

(¹中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026) (²香港中文大学化学系 新界沙田 香港)

摘 要 “吴氏作图法”为高分子微球的大小和单体与稳定剂之比之间的关系提供了有效的定量数据分析方法。其基本点是,对于表面活性剂、离子基团或聚合物链所稳定的高分子微球,每个稳定剂所占有的高分子微球表面积(S)为一常数。过去的大量实验已证明,“吴氏作图法”适合应用于高分子纳米粒子。本文根据最近的实验结果,发现“吴氏作图法”同样适用于微米级高分子微球。这为分散聚合中设计和控制高分子微球的尺寸提供了理论依据。

关键词 高分子微球, 分散聚合, 稳定剂

窄分散高分子微球在理论研究和实际生产中都具有广泛的应用^[1,2]。制备窄分散高分子微球的方法通常有传统乳液聚合、微乳液聚合、分散聚合,以及微相反转等等^[3~6]。依照不同方法和制备条件,高分子微球的尺寸可从纳米到微米。例如,由分散乳液聚合制备的高分子微球粒径一般在微米级,而由微乳液聚合所制得的高分子微球的粒径可小至 20~50 nm。

了解高分子微球的形成与稳定机理对于控制其尺寸和分散度十分重要。利用经典的平均场理论和热力学方法,一些学者曾研究了嵌段共聚物所形成的胶束中的一些标度关系^[7~12]。这些关系的理论推导十分复杂,目前在实验上的支持也不多,因而实际意义并不大。对于由微乳液聚合制备的高分子微球,很多实验都表明其最终尺寸由初始的投料比,即单体与表面活性剂重量之比(W_m/W_s)所决定^[13~20]。对于由微乳液聚合制得的纳米微球, Antonietti 等^[15]提出了一个理论模型。该模型将高分子微球的尺寸和单体与表面活性剂的重量比关联起来,其适用条件是假设所有的单体油滴大小接近,表面活性剂分子全部分布在高分子微球-水的界面上并形成单分子膜。后来,吴奇^[16]提出了一个更为简单的模型。根据该模型,高分子微球的半径(R)与单体/表面活性剂的重量比(W_m/W_s)具有线性关系,即:

$$\frac{W_m}{W_s} = \frac{N_A}{3M_s} SR + \left[\frac{N_A}{3M_s} S R - 1 \right] \quad (1)$$

式中 R 为表面稳定剂的厚度; S 是每个表面活性剂(稳定剂)分子所稳定的平均表面积; N_A 和 M_s 分别是稳定剂在表面的重量分数、高分子微球的平均密度和表面活性剂的分子量。对于给定体系, N_A 和 M_s 为一常数。根据方程(1),作 $W_m/W_s \sim R$ 图,由直线斜率可求得 S 。该方法又称“吴氏作图法”。显然,对于一个稳定的高分子微球,每个稳定剂分子所占有的球的表面积是一个常数^[6]。经过大量的实验证明,由表面活性剂^[17]、离子基团^[21]或聚合物链^[16]所稳定的高分子纳米微球均符合这一关系。但对于粒径更大的高分子微球(微米级)，“吴氏作图法”是否适合,在实验上还没有得到证实。最近,侯信等^[22]在不同单体和稳定剂浓度下,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,在乙醇/水混合溶剂中通过分散聚合制得了微米级的聚丙烯酰胺(PAM)微球。透射电子显微镜(TEM)证明这些粒子是微米级且分散很窄的球形粒子。通过对超声重新分散前后的傅立叶红外光谱(FTIR)数据的分析,他们证实 PVP 基本上全部位于 PAM 微球的表面,即 PVP 不是物理吸附在 PAM 微球表面,就是接枝共聚在 PAM 微球表面。换言之,PVP 全部用于稳定 PAM 微球,满足“吴氏作图法”的条件。我们对这些微球的尺寸和稳定剂用量进行了分析。

*2007-07-09 收稿,2007-07-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 20574065)资助项目; **通讯联系人, E-mail: gzhang@ustc.edu.cn

1 不同单体浓度下合成的 PAM 微球

图 1 是单体浓度不同而稳定剂(PVP)浓度和其它条件相同情况下, W_m/W_s 与 PAM 微球半径(R)之间的关系图. 很明显, W_m/W_s 与 R 呈线性关系, 即可以用方程(1)拟合. 可见, 与过去我们所研究的高分子纳米微球相同, 对于微米级的高分子微球, 单体与稳定剂的质量比与其尺寸间也存在一个定量的关系. 因不同大小 PAM 微球的密度可近似看作一个常数, 根据方程(1), 则 S 为一常数.

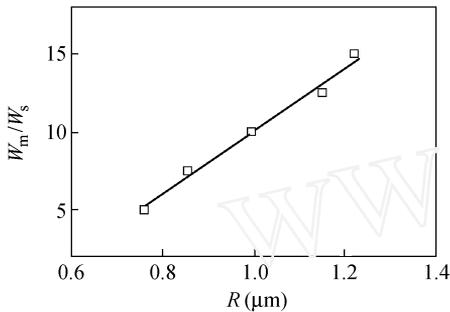


Fig. 1 Plot of the macroscopic weight ratio of monomer to stabilizer (W_m/W_s) versus the radius (R) of a PAM microsphere

The weight percentages of PVP and AIBN are 2 wt % and 0.025 wt %, respectively; the volume ratio of ethanol/water is 6/4.

2 不同稳定剂浓度下合成的 PAM 微球

图 2 是稳定剂浓度不同而单体浓度和其它条件相同情况下, W_m/W_s 与 PAM 微球半径(R)之间的关系图. 显然, W_m/W_s 与 R 也呈现线性关系, 符合方程(1). 即单体与稳定剂重量之比与微球尺寸之间具有定量关系. 即不论微球大小如何, 每个稳定剂分子所占有的表面积为—常数. 值得注意的

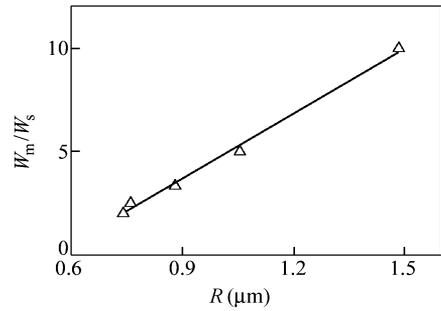


Fig. 2 Plot of the macroscopic weight ratio of monomer to stabilizer (W_m/W_s) versus the radius (R) of a PAM microsphere

The weight percentages of acrylamide and AIBN are 10 wt % and 0.025 wt %, respectively; the volume ratio of ethanol/water ratio is 6/4

是, 图 1 和图 2 中两直线的斜率并不相同. 这是因为根据方程(1), 直线的斜率与 S 和 ρ 均有关系. 两组样品制备条件不同, 其 ρ 不同, 因而其直线斜率不同.

综上所述, 对于分散聚合合成的微米级的窄分散的聚丙烯酰胺高分子微球, “吴氏作图法”同样适用. 对于不同条件下的单体与表面活性剂重量之比(W_m/W_s)与粒径(R)的关系表明, 平均每个稳定剂分子所占有的表面积 S 是控制粒径的一个基本因素. 对于给定的单体和稳定剂体系, 它为一常数, 即它只与高分子和稳定剂本身的性质有关. 因此, 在实际应用中, 例如分散聚合中, 我们可以根据单体与稳定剂的比例预测高分子微球的尺寸, 并通过调整单体与稳定剂的比例实现对高分子微球尺寸的调控.

REFERENCES

- 1 Fan Xinghe(范星河), Xie Xiaofeng(谢晓峰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3):395~398
- 2 Tao Zhenghong(陶征洪), Yang Wuli(杨武利), Wang Changchun(汪长春), Peng Chunjie(彭春杰), Fu Shoukuan(府寿宽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5):584~589
- 3 Guo J S, El-Asser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1989, 27:691~710
- 4 Maxwell I A, Morrison B R, Napper D H, Guilbert R G. Macromolecules, 1991, 24:1629~1640
- 5 Lee K C, Lee S E, Song B K. Polymer Korea, 2003, 27(4):358~363
- 6 Zhang G Z, Niu A Z, Peng S F, Jiang M, Tu Y F, Li M, Wu C. Acc Chem Res, 2001, 34:249~256
- 7 Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1983, 16:1443~1448
- 8 Halperin A. Macromolecules, 1987, 20:2943~2946
- 9 Nagarajan R, Ganesk K. J Chem Phys, 1989, 90:5843~5856
- 10 Nyrkova A, Khokhlov A R, Doi M. Macromolecules, 1993, 26:3601~3610
- 11 Marko F, Rabin Y. Macromolecules, 1992, 25:1503~1509
- 12 Föster S, Zisenis M, Wenz E, Antonietti M. J Chem Phys, 1996, 104:9956~9970
- 13 Ming W H, Zhao J, Lu X L, Wang C C, Fu S K. Macromolecules, 1996, 29:7678~7682

- 14 Dreja M, Tieke B. *Langmuir*, 1998, 14: 800 ~ 807
- 15 Antonietti M, Bremser W, Muschenborn D, Rosenauer C, Schupp B. *Macromolecules*, 1991, 24: 6636 ~ 6643
- 16 Wu C, Akashi M, Chen M Q. *Macromolecules*, 1997, 30: 2187 ~ 2189
- 17 Wu C. *Macromolecules*, 1994, 27: 298 ~ 299; 7099 ~ 7102
- 18 Antonietti M, Basten R, Lohmann S. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 441 ~ 466
- 19 Baumann F, Schmidt M, Deubzer B, Geck M, Dauth J. *Macromolecules*, 1994, 27: 6102 ~ 6105
- 20 Zhang W M, Gao J, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 6388 ~ 6390
- 21 Li M, Jiang M, Zhu L, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 2201 ~ 2203
- 22 Hou X, Gao B, Zhang Z G, Yao K D. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25(3): 277 ~ 283

FURTHER EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE WU PLOT

SONG Qiliang¹, ZHANG Guangzhao¹, WU Chi^{1,2}

(¹ Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² Department of Chemistry, the Chinese University of Hong Kong, Shatin, N. T., Hong Kong)

Abstract Wu-Plot can qualitatively describe relationship between the size of a polymeric microsphere and the weight ratio of the monomer to the stabilizer. In other words, for polymeric particles stabilized by surfactant, ionic groups or polymer chains, the average surface area (S) occupied per stabilizer is a constant. Previous experiments reveal that Wu-Plot can be well applied to the nano-sized polymer particles with different stabilizer. In the present work, using the latest experimental results, we demonstrate that Wu-plot can also be used for micron-sized polymeric microspheres.

Key words Polymeric sphere, Dispersion polymerization, Stabilizer