

粘土对 *N*-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸叔丁酯共聚 形成微凝胶的影响*

张青松^{1,2} 查刘生^{1,2**} 马敬红¹ 梁伯润^{1**}

(¹ 东华大学纤维材料改性国家重点实验室 ² 东华大学分析测试中心 上海 200051)

摘 要 以无机粘土(锂蒙脱石)作为物理交联剂,在不加任何乳化剂的条件下,通过无皂乳液聚合制备了一系列粒径在 250 nm 左右且具有温敏性的 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酸叔丁酯(*t*BA)共聚微凝胶,并通过傅立叶变换红外光谱、扫描电镜、准静态光散射、X 射线衍射仪和差示扫描量热法对所合成微凝胶的化学结构、表面形态和温度敏感性进行了表征.研究表明,粘土起到交联剂的作用;*t*BA 的引入可以调节微凝胶的体积相转变温度.所制得的粘土交联微凝胶具有较好的粒径分布且粒径在 140 nm 至 350 nm 之间.

关键词 粘土, *N*-异丙基丙烯酰胺,丙烯酸叔丁酯,微凝胶,温敏性

微凝胶是一种分子内交联、具有胶体尺寸($< 1 \mu\text{m}$)的大分子颗粒,小尺寸和表面效应使它具有优异的加工、涂膜等性能^[1].温敏性微凝胶是粒径在 10~1000 nm 范围内,能响应环境温度变化而发生相转变的聚合物胶体粒子.1986 年 Pelton 等^[2]首次报道了温敏性聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)微凝胶的制备和表征.温敏性微凝胶在水介质中发生相转变的同时,往往伴随着体积、亲/疏水性、折光指数和表面电荷密度等许多物理性质的变化^[3],因而在药物控制释放^[4],分离提纯^[5],催化剂载体^[6],光子晶体^[7]等领域都有广泛的应用.常用的聚合方法有乳液(包括常规乳液、无皂乳液和微乳液)^[8]、溶液^[9]、分散^[10]和悬浮聚合^[11]等,乳液聚合制备的胶粒粒径小,但由于表面活性剂很难去除,使其应用受到限制,而无皂乳液聚合(SFEP)可以得到表面洁净单一分散的胶粒,并消除了乳化剂对环境的污染,因此得到广泛关注^[12~14],但制备的胶粒粒径大.因此,找到一种方式可以结合两者的优点成为研究者关心的课题之一.

近年来,Haragachi 等^[15,16]使用粘土代替化学交联剂原位聚合制备了 PNIPAM/Clay 纳米复合宏观水凝胶,在这种凝胶中,剥离粘土片层以氢键、离子键或配位键与高分子链作用起着交联剂的作用.利用粘土片层的束缚能否用于制备微凝胶,以及加入疏水性单体对粘土片层和微凝胶大小的影

响都有待研究.基于此,本文采用无机粘土(锂蒙脱石,MMT)替代传统的化学交联剂,通过无皂乳液聚合制备了异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酸叔丁酯(*t*BA)共聚微凝胶(以下简称 MP 微凝胶),并对微凝胶的温敏特性和表面形态进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),东京化成,纯度 95%,用甲苯/环己烷(体积比 60/40)混合溶剂重结晶提纯,在室温下真空干燥后备用.丙烯酸叔丁酯(*t*BA),东京化成,经减压蒸馏去除阻聚剂后冰箱存放备用.无机粘土(锂蒙脱石), $[\text{Mg}_{0.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ (片层直径约 30 nm 厚度约 1 nm,阳离子可交换容量 104 meq/100g clay)英国 Rockwood 公司,用乙醇/水(体积比 90/10)洗涤后冷冻干燥备用.过硫酸铵(APS):上海化学试剂有限公司,分析纯,乙醇重结晶.去离子水.

1.2 微凝胶的制备

将 NIPAM、MMT 和 *t*BA 的 150 mL 水溶液加入装有冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和通氮气口的 250 mL 的四口烧瓶中,搅拌情况下通氮气除氧 30 min.加热至 70℃ 恒温 30 min 后,滴加 10 mL APS 水溶液,低速搅拌反应 6 h,整个反应过程中持续通氮气.产物用三次蒸馏水充分透析(透析

* 2006-08-09 收稿,2006-11-08 修稿;教育部科学技术研究重点项目(基金号 10557)和东华大学博士学位论文创新基金(基金号 10606001900611)资助;** 通讯联系人,E-mail: bliang@dhu.edu.cn; lszha@dhu.edu.cn

袋,截留分子量为 1.4×10^4),供进一步分析用.透析后的样品高速离心,冷冻干燥 24 h 备用.反应物投料比见表 1,透析后的乳液参见图 1.

1.3 结构表征和性能测试

1.3.1 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 取少量冷冻样品与 KBr 混合后压成薄片,用美国的傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet, NEXUS-670) 测定其红外光谱,以表征微凝胶的化学结构.

1.3.2 扫描电子显微镜 (SEM) 将透析后的样品滴在盖玻片上并用水稀释,干燥后对样品表面进行喷金处理,用日本电子株式会社生产的 JSM-5600LV 型数字化低真空扫描电子显微镜在

10 kV 加速电压下观察微凝胶在真空干燥状态下的形貌和粒径的分布情况.

Table 1 Feed composition of the MP microgels^a

No.	Feed compositions			
	<i>n</i> _{NIPAM} (g)	<i>n</i> _{tBA} (g)	<i>n</i> _{MMT} (g)	<i>n</i> _{APS} (g)
L-MPO	1.40	0.0	0.0	0.10
MP0	1.40	0.0	0.2	0.10
MP16	1.40	0.20	0.2	0.10
MP24	1.40	0.31	0.2	0.10
MP32	1.40	0.41	0.2	0.10
MP48	1.40	0.61	0.2	0.10

^aMP means microgels using inorganic clay as physical cross-linker

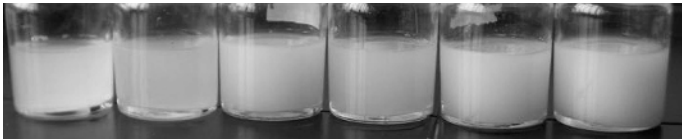


Fig. 1 State of latexes after dialysis
L-MPO ; MP0 ; MP16 ; MP24 ; MP32 ; MP48 (from left to right)

1.3.3 准弹性光散射 (QELS) 取少量透析后的微凝胶乳液,用超纯水稀释一定倍数后,由准弹性光散射仪 (Malvern, Mastersizer2000) 测定微凝胶在 5 ~ 50℃ 的 *Z* 均粒径 (*D_H*),研究其粒径大小随温度变化情况.样品在每一温度下至少平衡 15 min,以保证微凝胶在水介质中达到溶胀/消溶胀平衡.取 3 次测量结果的平均值作为微凝胶的 *D_H*.

1.3.4 广角 X 射线衍射 (WXR) 将冷冻粉末样品在日本理学的 D/max-2550PC 型广角 X 射线衍射仪上进行连续记谱扫描. CuKα 射线 (40 kV, 100 mA) 辐射,扫描范围 $2\theta > 1.5^\circ$,步长 0.02° ,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$.

1.3.5 差示扫描量热分析 (DSC) 采用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 DSC822e 型差示扫描量热仪对纯化后的乳液在氮气保护下测定加热过程中微凝胶的热效应,升温速率 2 K/min ,扫描温度范围 $15 \sim 50^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 粘土交联 NIPAM 和 *t*BA 共聚微凝胶的聚合过程及其结构

粘土的主要成分为含蒙脱土的层状或片状硅酸盐结构.实验所用粘土为锂蒙脱石,将少量锂蒙脱石粉末溶于水中适当搅拌后发现粘土完全水

化,溶液清澈透明,即片状晶体结构由于水的溶胀作用而分裂成不连续的圆盘状粒子,由激光光散射粒度仪测试该粘土的粒径为 27 nm.

Haragachi 等^[17]认为,在用粘土代替交联剂原位聚合形成纳米复合水凝胶中,剥离粘土片层以氢键、离子键或配位键与高分子链作用起着交联剂的作用,交联分子量等于粘土片层之间的距离,交联密度由粘土的含量来控制.在自由基聚合过程中,随着引发剂的加入,自由高分子链被固定在粘土片层上,形成由剥离片层和一定量接枝链组成的‘粘土刷’粒子.微凝胶和水凝胶的聚合过程有所不同,但是基于前者和无皂乳液聚合机理,以及实验中观测到的现象,我们认为聚合前粘土片层大部分剥离,单体和粘土首先形成大量的分子聚集数目不多的微胶束,当滴加引发剂水溶液后,它首先通过离子交换附着在粘土表面,随后引发溶解在水中活性较大的单体 NIPAM,形成的低聚物自由基链被固定在粘土片层上.由于反应温度 (70℃) 在 PNIPAM 的最低临界溶解温度 ($\text{LCST} \approx 32^\circ\text{C}$) 之上,形成的低聚物自由基链增长到一定长度后,将发生线团-小球转变,形成内部具有明显的疏水性初级粒子,使得反应体系中被 NIPAM 增溶的 *t*BA 逐渐转移到初级粒子内部,和其中吸收的 NIPAM 一起进行链增长反应,使初级粒子逐渐长大并最终形成微凝胶胶体粒子.

图 2 中的 3 条曲线分别是线型聚异丙基丙烯

酰胺、异丙基丙烯酰胺和粘土共聚微凝胶、无机粘土(clay)的红外光谱图. 其中,共聚微凝胶(曲线b)既有无机粘土的特征峰 1007 cm^{-1} (Si—O 伸缩振动峰),又有异丙基丙烯酰胺的特征峰 1650 cm^{-1} (酰胺 I 带)和 1550 cm^{-1} (酰胺 II 带),且没有任何带移发生.

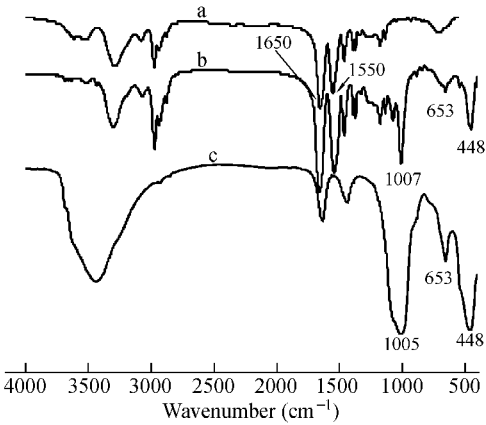


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) L-MPO, (b) MPO and (c) clay

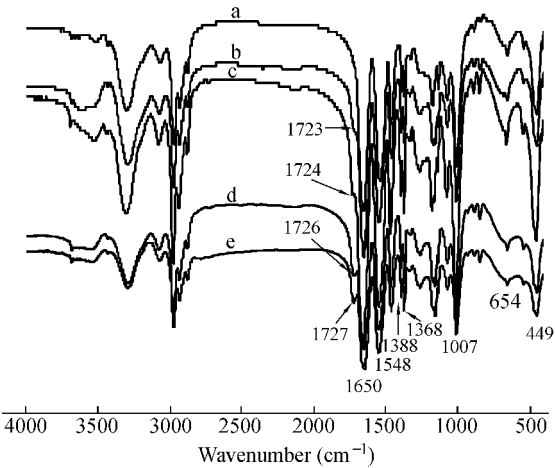


Fig. 3 FT-IR spectra of the MP microgels
a) MPO ; b) MP16 ; c) MP24 ; d) MP32 ; e) MP48

图 3 是 NIPAM 和 *t*BA 共聚微凝胶的红外光谱图. 由图可知,所有谱线均在 1650 、 1547 cm^{-1} 和 1273 cm^{-1} 处存在酰胺 I 带、II 带、III 带的特征峰,它们分别是 C=O 伸缩振动峰, N—H 面内弯曲振动频率与部分 C—N 键的伸缩振动频率偶合产生的吸收峰和 C—N 伸缩振动峰. 在 1388 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} 处均存在异丙基上双甲基的对称弯曲振动耦合分裂而形成的强度几乎相等的双峰,而随着叔丁基的增多,其强度比变为 1:2. 比较图 3 的 5 条谱线可以发现,使用单体 *t*BA 与 NIPAM 共聚成的微凝胶在 1726 cm^{-1} 处存在酯羰基 (C=O)

伸缩振动吸收峰,而且峰的强度随 *t*BA 用量的增加而增加. 另外,在 1007 cm^{-1} 处所有谱线都出现了粘土的特征峰. 以上分析表明,单体 *t*BA 与 NIPAM 发生了共聚,而我们也有理由推测粘土在分子链聚合过程中起到了交联作用.

2.2 微凝胶的形态

图 4 是 PNIPAM 均聚物微凝胶和由粘土交联的 NIPAM 与 *t*BA 共聚物微凝胶 MP16 和 MP32 的扫描电镜照片. 由图可知,聚合产物呈球形形状,但胶粒之间有一定粘结. 样品 MP16 粒子粘结比较明显,一方面可能是样品制备时稀释倍数过低导致,另一方面,粘土片层的亲水性和酰胺基团与水之间的氢键作用远远超过了异丙基和叔丁基基团的疏水作用,且没有足够的电荷稳定胶粒,从而使得聚合的胶粒之间有相互粘结的趋势. 此外,比较 MP16 和 MP32,可以看到随着共聚单体 *t*BA 用量的增加,微凝胶胶粒形状趋于规整. 这是由于叔丁基和异丙基的疏水性超过了粘土片层的亲水性以及胶粒(酰胺基团)和水之间的氢键作用,使得胶粒收缩,保持良好的球形. 从图 4 也可看到, L-MPO 的胶粒大小远远大于 MP16 和 MP32,这从另一侧面证实了粘土的交联作用.

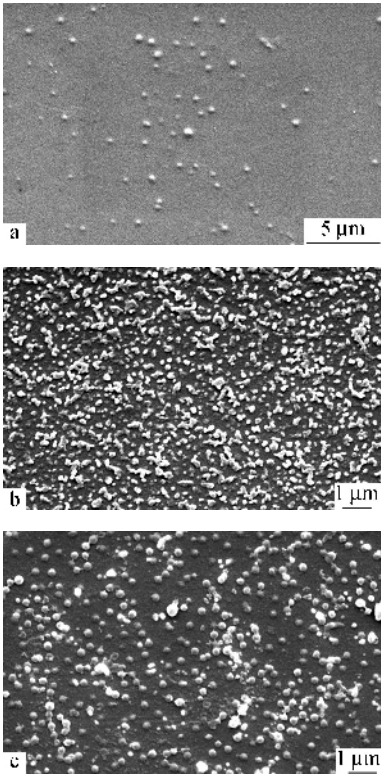


Fig. 4 SEM images of the MP microgels
a) L-MPO ; b) MP16 ; c) MP32

2.3 QELS 分析

粒径测试是微凝胶性能研究的一项重要表征手段.我们用激光光散射粒度仪研究了所得微凝胶的粒径(D_H)随温度变化情况及其粒径分布(以多分散指数 PDI 表征).图 5 是合成的 MP 微凝胶的 D_H 随温度变化的曲线.从图中可以看出,和 PNIPAM 微凝胶一样,MP 微凝胶的 D_H 在一定温度范围内随着温度增加而急剧下降,即发生了体积相转变,表明 MP 微凝胶具有温敏性.由图可知,MP0 和 L-MP0 在 10℃ 时两者粒径相差 18.67 倍,而在 50℃ 时两者粒径也相差 5.42 倍,说明剥离后的粘土片层通过与高分子链的氢键、离子键或配位键作用的确起到交联剂的作用,使线型分子链被束缚在粘土的片层之间,因而粒径大大降低.

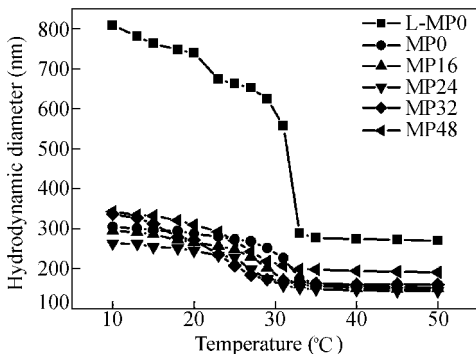


Fig. 5 Hydrodynamic diameter of the MP microgels with various *t*BA contents as a function of temperature

由图 5 可知,随着共聚单体 *t*BA 用量的增加,MP 微凝胶的粒径大小和体积相转变温度(VPTT)先降低后增加.一方面这是由于分子链中引入的 *t*BA 单元具有较强的疏水性,它破坏了 PNIPAM 分子链原有的亲水和疏水平衡,致使 MP 微凝胶与水之间的氢键作用减弱,因此导致破坏该氢键作用所需要的能量降低,从而可以在较低的温度下发生相转变.另一方面,过多疏水性单体 *t*BA 的加入增强了分子链的强疏水作用,促使剥离的粘土片层趋于聚集,从而造成 MP32 和 MP48 粒径不降反升.从图 5 还可发现,加入非温敏性单元 *t*BA 后,MP 微凝胶的相转变温度范围由窄变宽,这也表明微凝胶温敏性的减弱.

图 6 是 MP24 微凝胶的粒径分布图.由图可知,在每一温度下 3 次测试曲线重合度好,其分布比较窄,且随着温度的升高,PDI 有下降趋势,在 5℃、25℃ 和 50℃ 时的 PDI 分别为 0.13、0.12 和

0.05.这是由于温度升高,微凝胶和水之间的氢键作用降低,各种尺寸的微凝胶粒子发生收缩,水从微凝胶的空隙中排出,微凝胶形成硬球结构,尺寸均一性提高,单分散性增加.

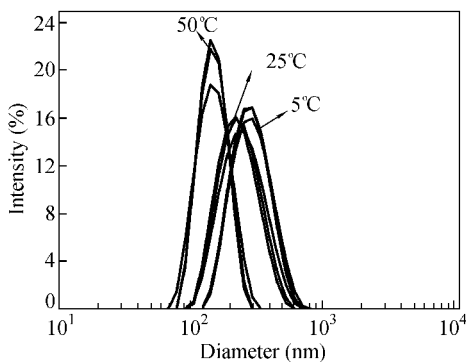


Fig. 6 Size distribution of the MP24 microgels at various temperatures

2.4 XRD 分析

图 7 是 MP 微凝胶的 X 射线衍射图谱.由图可知,洗涤冷冻干燥后的粘土特征衍射峰在 5.943° 左右,由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ ($\lambda = 0.154$ nm),计算得到粘土的片层间距为 1.486 nm.而聚合后的 MP0、MP16 和 MP24 几乎看不到粘土晶层 d_{001} 特征衍射峰的存在,其谱线比较平滑,虽然测试后的 3 个样品分别在 $2\theta = 7.743^\circ$ 、 7.769° 和 8.096° 处有一个略微突起且宽的衍射峰,这表明在少量的 *t*BA 存在下粘土处于完全剥离的状态,而分子链是在剥离的粘土片层间进行聚合的.比较粘土和 MP0,粘土片层距离由 1.486 nm 降低为 1.141 nm,由此我们可以确证粘土片层的交联作用.此外,也可看到,MP32 和 MP48 的衍射峰强远远高于其余样品,其粘土片层间距分别为 1.099 ($2\theta = 8.040^\circ$) 和 1.230 ($2\theta = 7.180^\circ$),这表明随着疏水性的 *t*BA 含量的增加,一方面增加了粘土片层间的间距,另一方面也使得亲水的粘土片层更易聚集.

2.5 DSC 分析

对于温度敏感性水凝胶,当温度达到相转变温度(VPTT)时,聚合物与水发生相分离而使其体积产生突变,此过程伴随着相应的热效应.因此,可以用 DSC 表征温敏性水凝胶的体积相转变过程,并可确定对应的 VPTT.图 8 所示为透析后微凝胶乳液的 DSC 扫描曲线.比较 L-MP 和 MP0 可以发现,以粘土交联后的微凝胶的相转变温度与线型异丙基丙烯酰胺相差不大,都在 31°C 附近.

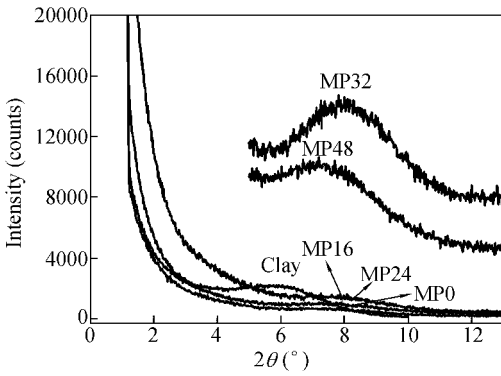


Fig. 7 XRD patterns of the MP microgels

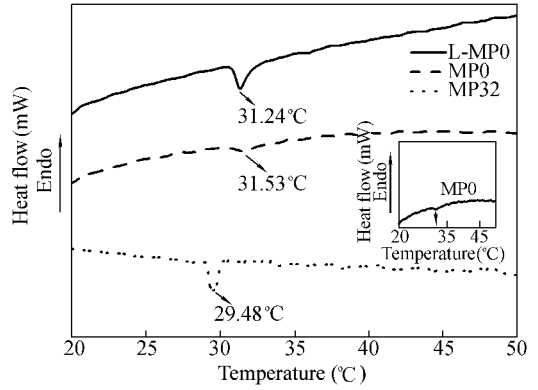


Fig. 8 DSC curves of the microgel dispersions

其温度升高而出现吸热峰的原因在于,当温度高于 VPTT 时,酰胺基团与水分子之间的氢键减弱,高分子链之间疏水作用加强,导致高分子链剧烈收缩并相互缠结,宏观上表现为微球体积收缩,同时伴有吸热现象.此外,比较 MP0 和 MP32 的相转变温度可以明显看出,疏水性单体 *t*BA 的引入降低了 PNIPAM 微凝胶的相转变温度,从 31.53℃降低到 29.48℃,这种相转变温度的变化趋势和

粒径测试结果是一致的.

综上所述,剥离的粘土片层在微凝胶的合成过程中起到类似于化学交联剂的作用,在无任何乳化剂的存在下,降低了胶粒大小.疏水性单体 *t*BA 的引入可适度降低 PNIPAM 微凝胶的 VPTT,并在一定范围内降低胶粒尺寸,但过多 *t*BA 的引入则使胶粒尺寸增加,但胶粒尺寸均匀性提高.

REFERENCES

1 Murray M J, Snowden M J. *Adv Colloid Interf Sci*, 1995, 54 : 73 ~ 91
2 Pelton R H, Chibante P. *Colloids and Surfaces*, 1986, 20 : 247 ~ 256
3 Jones C D, Lyon L A. *Macromolecules*, 2003, 36 : 1988 ~ 1993
4 Hoffman A S. *Adv Deliv Rev*, 2002, 54 : 3 ~ 12
5 Morris G E, Vincent B, Snowden M J. *J Colloid Inter Sci*, 1997, 190 (1) : 198 ~ 205
6 Berghreiter D E, Case B L, Liiu Y S, Caraway J W. *Macromolecules*, 1998, 31 : 6053 ~ 6062
7 Debord J D, Lyon L A. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (27) : 6327 ~ 6331
8 Hoare T, Pelton R. *Macromolecules*, 2004, 37 (7) : 2544 ~ 2550
9 Liu S X, Liu M Z. *J Applied Polym Sci*, 2003, 90 (13) : 3563 ~ 3568
10 Li X, Zuo J, Guo Y L, Yuan X H. *Macromolecules*, 2004, 37 (26) : 10042 ~ 10046
11 Dowding D J, Vincent B, Williams E. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 221 : 268 ~ 272
12 Ma X M, Xi J Y, Huang X B, Zhao M, Tang X Z. *Materials Letters*, 2004, 58 : 3400 ~ 3404
13 Han Chaoyang (韩朝阳), Gong Xingyu (龚兴宇), Fan Xiaodong (范晓东), Qin Huayu (秦华宇). *Paint and Coatings Industry (涂料工业)*, 2002, (9) : 28 ~ 30
14 Zhu Shixiong (朱世雄), Du Jinhuan (杜金环), Jin Xigao (金熹高), Chen Liusheng (陈柳生). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (1) : 118 ~ 203
15 Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 16 : 1120 ~ 1124
16 Haraguchi K, Li H J. *Macromolecules*, 2006, 39 : 1898 ~ 1905
17 Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Okabe S, Takehisa T, Elliot E. *Macromolecules*, 2005, 38 : 3482 ~ 3490

EFFECTS OF CLAY ON THE PREPARATION OF MICROGELS FROM COPOLYMERIZATION OF *N*-ISOPROPYL ACRYLAMIDE AND *t*-BUTYL ACRYLATE

ZHANG Qingsong^{1,2}, ZHA Liusheng^{1,2}, MA Jinghong¹, LIANG Borun¹

(¹ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

² Research Center for Analysis and Measurement, Dong Hua University, Shanghai 200051)

Abstract Adopting inorganic clay (hectorite) as physical cross-linking agent, a series of temperature-sensitive microgels were synthesized *via* the surfactant-free emulsion polymerization method. The chemical structure and global shape of the microgels were confirmed by FTIR, XRD and SEM, respectively. The temperature-sensitive behavior of the microgels was investigated by QELS and DSC. It was concluded that the clay used could act as an effective multifunctional cross-linking agent. In addition, the incorporation of *t*BA comonomer could tune the volume phase transition temperature of the PNIPAM-based microgels and could increase the uniformity of microgel particles. The particle size of the microgels thus prepared ranged from 140 nm to 350 nm.

Key words Clay, *N*-Isopropylacrylamide, *t*-Butyl acrylate, Microgel, Temperature-sensitivity