

反相微乳液聚合法制备聚(丙烯酸胺-co-丙烯酸) pH 敏感微凝胶及其性能*

申迎华^{1**} 张向英¹ 李晓琴¹ 武六旺² 赵彦生¹ 郭 健²

(¹ 太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

(² 太原市塑料研究所 太原 030024)

摘 要 以丙烯酸胺(AM)和丙烯酸(AA)单体的水溶液为分散相,失水山梨醇单油酸脂(Span80)/聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸脂(Tween80)/异辛烷为分散介质,分别以 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸铵/亚硫酸氢钠($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$)为交联剂和氧化还原引发剂,在 30℃ 进行反相微乳液聚合制备了一系列不同单体摩尔百分数的 P(AM-co-AA)微凝胶.通过傅立叶红外光谱、浊度法、透射电镜(TEM)和动态光散射(DLS)等测试手段分别对微凝胶特征官能团的存在、pH 敏感性、微观形态、粒径大小及粒径分布等进行表征分析.结果表明,共聚物中存在 AM 和 AA 结构单元.样品的 TEM 照片显示在原料中 AA 的摩尔百分数为 60% 时, P(AM-co-AA)微凝胶粒子的数均粒径为 90 nm 左右,呈现非规则球形. DLS 结果表明, P(AM-co-AA)微凝胶与 PAM 微凝胶相比具有较宽的粒径分布,且随原料中 AA 摩尔百分数增加,粒径分布逐渐变宽. P(AM-co-AA)微凝胶具有良好的 pH 敏感性,敏感 pH 值与 AA 的解离常数有关,通过调节 pH 值可以迅速控制自身体积的溶胀与收缩.

关键词 反相微乳液聚合法, 聚(丙烯酸胺-co-丙烯酸), 微凝胶, 表征, pH 敏感性

微凝胶是一种分子内高度交联且具有胶体尺寸(1 ~ 1000 nm)的聚合物粒子^[1],通常以胶态形式溶胀于一定溶剂.环境敏感性微凝胶是指因温度、pH 值、离子强度、光、化学物质等外部因素发生变化,自身内部发生溶剂的挤出或溶胀,从而导致体积发生膨胀或收缩,并引起如孔隙度、流变性等性能变化的一类微凝胶^[2].随着纳米科技在各研究领域中的发展,近几年来在推动相关基础研究和一些特殊的应用研究方面,将大分子水凝胶控制在纳米尺寸范围内并制备均一的微凝胶(纳米凝胶)材料显得极为重要^[3].与传统的环境敏感性水凝胶相比,环境敏感性微凝胶具有更快的响应速率,在药物释放、酶的固定和废水处理等方面具有广泛的应用前景^[4~6].

目前,通常采用反相悬浮、反相乳液或分散聚合法制备环境敏感性微凝胶^[7~9],同时也有文献报道采用反相微乳液聚合法制备磺酸基类共聚微凝胶^[10],关于反相微乳液聚合法制备丙烯酸胺(AM)/羧基类单体共聚的微凝胶研究报道却比较少,同时研究单体含量对 pH 敏感性、形态、粒径及粒径分布的影响则鲜有报道.

本文采用反相微乳液聚合法制备了一系列不同单体摩尔百分数的聚(丙烯酸胺-co-丙烯酸)(P(AM-co-AA))微凝胶;通过傅立叶红外光谱(FTIR)、浊度法、透射电镜(TEM)和动态光散射(DLS)等测试手段分别对微凝胶特征官能团的存在、pH 敏感性、微观形态、粒径及粒径分布进行了表征,并研究了原料中 AA 摩尔含量对 pH 敏感性、形态、粒径大小及分布等的影响,以拓展该类微凝胶的应用范围,为其潜在的应用提供可靠的理论依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

AM,天津市科密欧化学试剂开发中心,直接使用;AA,天津市光复精细化工研究所,使用前经减压蒸馏除去阻聚剂; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA),NaCl,天津市大茂化学试剂厂,直接使用;过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$),天津化学试剂三厂,重结晶;亚硫酸氢钠(NaHSO_3),上海化学试剂,重结晶;异辛烷,无水乙醇,天津市申泰化学试剂有限公司;盐酸,太原市河西化学试剂厂;NaOH,北京

* 2008-10-17 收稿,2008-12-17 修稿.山西省青年基金(基金号 20031018)和山西省科技攻关项目(项目号 2006031139)资助;** 通讯联系人,E-mail: shenyinhua@tyut.edu.cn

化工厂;以上均为分析纯.失水山梨醇单油酸脂(Span80),化学纯,天津市天大化工实验厂;聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸脂(Tween80),化学纯,天津市泰兴试剂厂;高纯氮(99.999%),太原钢铁集团;实验用水均为去离子水.

CS501 型超级恒温器,重庆试验设备厂;AUY120 电子天平,日本岛津公司;TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;Q100 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;50Probe 紫外-可见分光光度计,美国 Varian 公司;JEM-100CX 型透射电镜,日本 JEOL 公司;Zetasizer 3000 型激光粒度分析仪,英国 Malvern 公司.

1.2 反相微乳液聚合制备微凝胶

将不同摩尔比的 AM 和 AA、0.012 g MBA(基于单体总量的 1.0 wt%)分别溶解于 4.8 g 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 水溶液中,配制成单体质量分数为 20.0% 的分散相;将乳化剂 Span80/Tween80 按质量比 1.3:1 加入到 15.0 g 异辛烷中形成分散介质,把分散相和分散介质混合均匀,即得稳定透明的反相微乳液体系.体系温度保持在 30°C 左右,通氮排氧 30 min,然后加入基于单体总质量 0.1 wt% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 ,体系发出蓝光,反应持续 4 h 结束,体系仍然稳定透明.待体系冷却到室温后,用减压蒸馏除去体系中的异辛烷,将产物用无水乙醇沉淀、反复洗涤以除去微凝胶表面的乳化剂、未反应的单体和引发剂,在 50°C 条件下真空干燥 8 h,即得一系列不同单体摩尔含量的白色微凝胶颗粒.

P(AM-co-AA)微凝胶的编号为 AA_x ,其中 x 代表原料中 AA 的摩尔百分数,则一系列微凝胶分别可记为 AA_0 、 AA_{50} 、 AA_{60} 和 AA_{70} .

1.3 微凝胶的表征与分析

1.3.1 FTIR 对原料中 AA 单体不同摩尔百分数时制得微凝胶的分子结构进行表征.采用溴化钾压片法制样,扫描波长范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 16.

1.3.2 微凝胶 pH 敏感性的测定 采用浊度法测定在不同 pH 值环境下、分散液质量分数为 2.0% 的微凝胶试样在 500 nm 处的浊度(吸光度),测定温度为室温.

1.3.3 TEM 将微凝胶干样分散到无水乙醇中(浓度为 0.2 wt%),超声分散 30 min 后用滴管吸取上清液滴到铜网上,自然晾干后用 2.0 wt% 的磷钨酸染色 15 min,干燥后观察粒子的微观形

态.从 TEM 照片上随机选取 N (约为 50) 个球,量其直径,直径除以放大倍数得到每个粒子的直径 d_i ,再根据公式(1)计算^[11],得到数均粒径(D_n).

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (1)$$

1.3.4 DLS 用 4.5 g 异辛烷对 1.5 g 微凝胶乳液进行稀释,测定原料中不同 AA 摩尔百分数微凝胶的流体力学直径(D_h)(强度平均),测量温度为 25°C ,测量角度为 90° ,测量波长为 632.8 nm.微凝胶的粒径分布情况用 Cumulants 分析得到.

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

图 1 中(a)、(b)、(c)、(d)为不同单体摩尔百分数微凝胶的红外光谱图.在 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谱带是由 N—H 的伸缩振动引起, 2937 cm^{-1} 处为主链亚甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收,在 $1664 \sim 1666 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收带为酰胺基中 C=O 的伸缩振动峰(酰胺 I 带), 1614 cm^{-1} 处为侧链氨基上 N—H 的弯曲振动峰(酰胺 II 带),由此可确定聚合物中 AM 结构单元的存在.(b)、(c)、(d)的谱图中, 1721 cm^{-1} 处为羧基上 C=O 的伸缩振动峰,表明共聚物中存在 AA 结构单元.在共聚物的分子链中,由于相邻不同结构单元之间的相互影响,各特征吸收都有所位移,因此可说明该聚合物为 AM 和 AA 两种结构单元组成的共聚物.

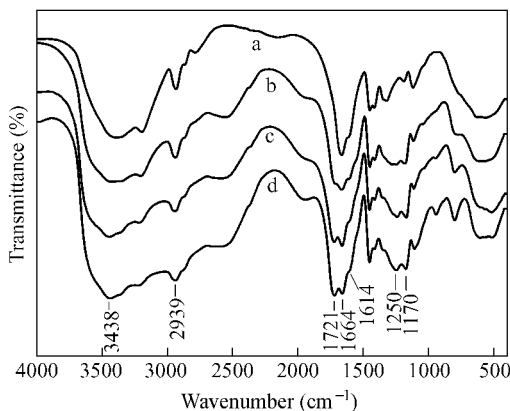


图 1 FTIR spectra of microgels with different mole percentages of AA

The mole percentages of AA in the feed of (a), (b), (c) and (d) are 0, 50%, 60% and 70%, respectively.

2.2 微凝胶 pH 敏感性

图 2 为浊度法测得分散液质量分数为 2.0 % 的微凝胶在不同 pH 环境下的浊度曲线.微凝胶的浊度揭示了微凝胶-水复合体系与体相水之间折射指数的差值.当微凝胶处于溶胀状态,两者之间的折射指数相差较小,导致微凝胶的浊度较小 ;当微凝胶收缩时,微凝胶由伸展的网络变为蜷曲的硬球,水被排出网络,两者之间的折射指数差值增加,微凝胶的浊度亦随之增加^[12].

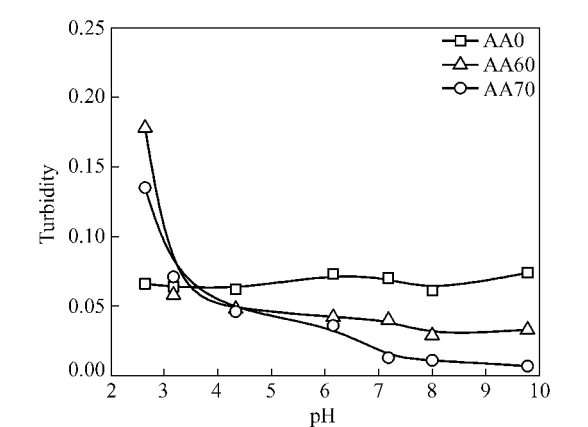


图 2 Turbidity of microgels with different mole percentages of AA Under vrious pH values
Mass fraction of the dispersion was 2.0% .

由图 2 可以看出,PAM 微凝胶对 pH 不敏感,而 AA 参与共聚以后得到的 P(AM-co-AA)微凝胶具有 pH 敏感性.其 pH 敏感性主要归因于高分子链上亲水基团(羧基)的作用^[13],而且敏感 pH 值与 AA 单体的解离常数(≈ 4.3)有关^[14].在环境 pH 值较低(< 4.3)时,由于羧基的去离子化作用,微凝胶体系所带电荷减少,并且这种作用大于氢键能力增强的影响,使微凝胶表现为收缩,此时微凝胶-水复合体系与体相水之间的折射指数差值增加,导致微凝胶的浊度增加 ;当环境 pH 值大于 4.3 时,羧基逐渐离子化,体系的静电排斥作用增强,微凝胶溶胀率逐渐增大,微凝胶-水复合体系与体相水之间的折射指数差值减小,浊度亦随之减小.另外,随着原料中 AA 摩尔百分数的增加,微凝胶的 pH 敏感性逐渐增强,这是由微凝胶体系所带电荷增多,静电斥力增强,溶胀率增大所致.

2.3 微凝胶的形貌

图 3 中(a)和(b)分别为样品 AA0 和 AA60 的 TEM 照片.通过计算可知,AA0 和 AA60 的 D_n 分别为 50 nm 和 90 nm 左右.与 AA0 相比,AA60 颗

粒的球形规则程度欠佳,一些颗粒之间也发生了一定程度的团聚.由于原料中加入了摩尔百分数为 60 % 的 AA,在油包水(W/O)型反应器中因少量水分的存在使微凝胶呈溶胀状态,在干燥过程中表面相应会有不同程度的收缩,最终导致共聚微凝胶发生一定程度的变形,同时普通的干燥方式也可能导致粒子之间发生聚并,若采用冷冻干燥或观察微凝胶乳液中乳胶粒子的形态,则变形与聚并现象都会有所改善.

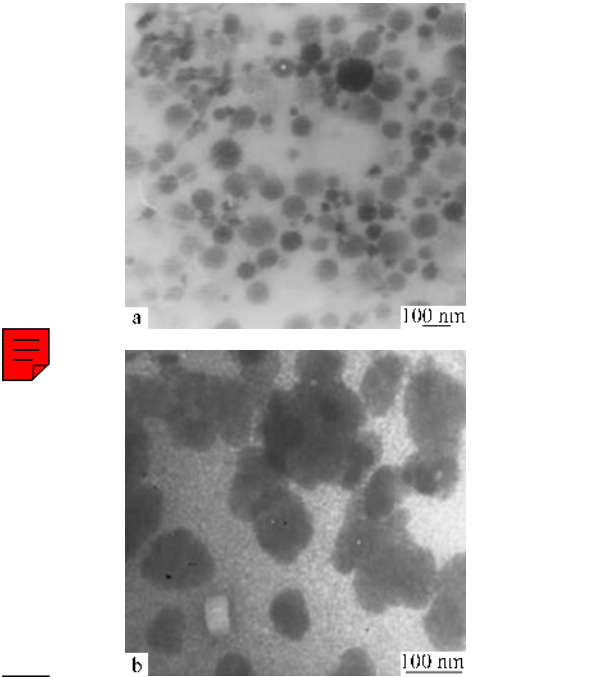


图 3 TEM photographs of microgels with different mole percentages of AA
The mole percentages of AA in the feed of (a) and (b) are 0, and 60 %, respectively .

Samples	TEM	DLS	
	D_n (nm)	D_h of microgels in microemulsions (nm)	PDI
AA0 *	50	81.8	0.307
AA50 *	—	185.8	0.315
AA60 *	90	240.6	0.318
AA70 *	—	312.8	0.352

* The mole percentages of AA in the feed of (a),(b),(c) and (d) are 0,50 %,60 % and 70 %, respectively .

2.4 微凝胶的粒径大小及分布

图 4 为原料中不同 AA 摩尔百分数微凝胶的粒径强度分布图,从图可以看出,P(AM-co-AA)微凝胶与 PAM 微凝胶相比具有较宽的粒径分布,且随着原料中 AA 摩尔百分数的增加,微凝胶的

粒径分布也有所变宽,但变宽幅度较小,由此可知反相微乳液法制得微凝胶的粒径较为均一。

不同测定方法测得微凝胶的粒径有所区别,而且原料中 AA 的含量不同对微凝胶的粒径大小也有很大影响.表 1 列出了两种方法测得微凝胶的 D_n 、 D_h 及多分散系数(PDI).表 1 结果显示,DLS 法测得 AAO 微凝胶的 D_h 与 TEM 测得 D_n 相比有所增大,当原料中 AA 的摩尔百分数增加到

60% 时, D_h 与 D_n 相比进一步增大,这是由于微凝胶粒子在微乳液液滴中发生溶胀,且由于 AA 具有很强的亲水性,随着原料中这一单体含量的增加,分子间氢键作用增强,微凝胶的溶胀率增大,导致 D_h 明显增加,这与浊度法的研究结果是一致的.另外,微凝胶的 PDI 随 AA 摩尔百分数增加逐渐增大,粒径分布亦随之变宽,具体原因有待进一步研究。

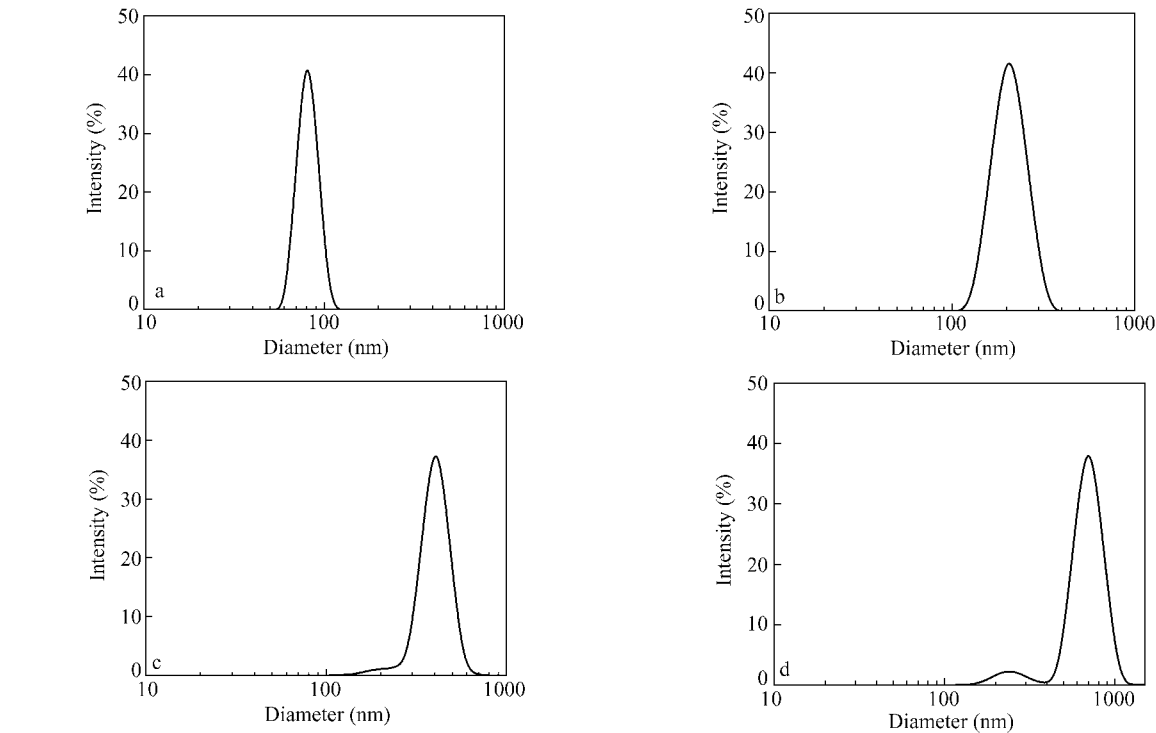


Fig. 4 Size distribution by intensity of microgels with different mole percentages of AA
The mole percentages of AA in the feed of (a), (b), (c) and (d) are 0, 50%, 60% and 70%, respectively.

3 结论

在反相微乳液纳米反应器中制备功能性 P(AM-co-AA)微凝胶(纳米凝胶)是非常有效的,微凝胶的 D_n 小于 100 nm,基本呈球形;FTIR 分析结果表明共聚物中同时存在 AM 和 AA 结构单元;随着原料中 AA 摩尔百分数的增加,微凝胶的 D_h 逐渐增大,粒径分布逐渐变宽,但变化幅度较小;

通过微凝胶分散液浊度的测定,P(AM-co-AA)微凝胶具有良好的 pH 敏感性,且敏感 pH 值与 AA 的解离常数有关,通过调节 pH 值可以迅速控制自身体积的溶胀与收缩,且随着原料中 AA 摩尔百分数的增加,微凝胶的敏感性增强.鉴于以上优异的性能,该微凝胶材料在废水处理中吸附及回收重金属离子和药物释放等方面具有广泛的应用前景。

REFERENCES

- Bradley M, Ramos J, Vincent B. Langmuir, 2005, 21: 1209 ~ 1215
- Castro Lopez V, Hadgraft J, Snowden M J. Int J Pharm, 2005, 292: 137 ~ 147
- Xu Dongmei(徐冬梅), Hong Jun(洪军), Sun Hanwen(孙汉文), Gong Peijun(宫培军), Dong Li(董黎), Sheng Kanglong(盛康龙), Yao Side(姚思德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (4): 389 ~ 393
- Castro Lopez V, Raghavan S L, Snowden M J. React Funct Polym, 2004, 58: 175 ~ 185

5 Debord J D,Lyon L A. Langmuir,2003,19(18) 7662 ~ 7664

6 Tan Jeremy P K,Tam K C. J Controlled Release,2007,118(1) 87 ~ 94

7 Simionescu C I,Chelaru C. Polym Bull, 1994,32 611 ~ 616

8 Wu Y M,Wang Y P,Yu Y Q,Xu J,Chen Q F. J Appl Polym Sci, 2006,102 2379 ~ 2385

9 Zhang Ying (张颖),Ding Jiandong (丁建东). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(6) 919 ~ 923

10 Fernandez V V A,Tepale N,Sanchez-Diaz J C,Mendizabal E,Puig J E,Soltero J F A. Colloid Polym Sci,2006,284 387 ~ 395

11 Suparna G,Broja M M. J Colloid Interf Sci,2004,271 55 ~ 59

12 Ma Xiaomei (马晓梅),Tang Xiaozhen (唐小真). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2006,(7) 897 ~ 902

13 Li Shengfang (李胜方),Yang Yajiang (杨亚江),Yang Xiangliang (杨祥良),Xu Huiyi (徐辉碧). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2007,(7) 593 ~ 598

14 Zhao Yanbing (赵彦兵),Chen Wanyu (陈万煜),Yang Yajiang (杨亚江),Yang Xiangliang (杨祥良),Xu Huiyi (徐辉碧). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2006,(7) 917 ~ 921

pH-SENSITIVE POLY(ACRYLAMIDE-*co*-ACRYLIC ACID) MICROGELS
PREPARED BY INVERSE MICROEMULSION POLYMERIZATION

SHEN Yinghua¹, ZHANG Xiangying¹, LI Xiaoqin¹, WU Liuwang², ZHAO Yansheng¹, GUO Jian²
(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)
(² Taiyuan Plastics Research Institute, Taiyuan 030024)

Abstract A series of poly(acrylamide-acrylic acid) microgels with different mole percentages of monomers, based on acrylamide (AM), acrylic acid (AA) have been prepared by inverse microemulsion polymerization. Aqueous solutions of AM and AA were used as the dispersed phase for microemulsion with Span80/Tween80/isooctane solution as the dispersion medium. The polymerization was carried out at 30℃ in the presence of (NH₄)₂S₂O₈/NaHSO₃ and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the oxidation-reduction initiator and crosslinker, respectively. The presence of characteristic functional groups, pH-sensitive behavior, morphology, particle sizes and distribution of microgels have been characterized through Fourier transform infra red spectroscopy (FTIR), turbidimetric method, transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). FTIR studies confirm the occurrence of AM and AA construction units within the macromolecular chains of microgels. TEM photographs of microgels show that particle number-average diameter of P(AM-*co*-AA) microgels with the mole percentage of AA 60% in the feed is about 90 nm, so they have large specific surface area. Comparing with PAM micogels, the spherical morphology of P(AM-*co*-AA) microgels are not very regular due to shrinking during drying operation. Moreover, DLS shows that particle sizes of microgels are increasing and the size distribution of microgels becomes slightly wider with increasing of mole percentage of AA in the feeds. Investigations of turbidimetric method suggest that P(AM-*co*-AA) microgels are provided with pH-sensitive behavior because of the presence of AA in the feed, and the sensitive pH value is related to the dissociation constant of AA. Due to their interesting properties, P(AM-*co*-AA) microgels will have a number of potential applications such as drug delivery, adsorption of heavy metal ions and so on.

Keywords Inverse microemulsion polymerization, Poly(acrylamide-acrylic acid), Microgels, Characterization, pH-sensitive behaviour