

微乳液聚合制备聚 *N*-异丙基丙烯酰胺温敏超细微粒*

郭振良

王锦堂 朱红军

(烟台师范学院化学系 烟台 264025) (南京化工大学应化系 南京 210009)

摘 要 通过微乳液聚合制备了未交联及交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(L-PNIPAM及CL-PNIPAM)超细微粒。CL-PNIPAM的聚合动力学方程为: $R_p = k[M]^{1.16}[E]^{-1.20}[I]^{0.33}$ 。测得其平均微粒粒径约100 nm。用SEM,迎头色谱法测得交联的CL-PNIPAM超细微粒的内比表面积为49.048 m²/g,孔径大小为1~10 nm。气体吸附量为1784.8 cm³/g。用浊度法及目视法研究了其在水介质中的温敏特性,测得其相变温度为31.5℃。

关键词 微乳液聚合,超细微粒,聚 *N*-异丙基丙烯酰胺,温度敏感性,相变温度

自1987年Tanaka^[1]首先发现聚丙烯酰胺水凝胶具有温度敏感性及溶剂浓度敏感性后,人们对聚 *N*-烷基丙烯酰胺及其衍生物类水凝胶的温度及pH敏感性进行了一系列研究。凝胶在低于相变温度时溶胀度高,在高于相变温度时溶胀度低。它可望在酶反应控制、酶的固定与回收、酶的包埋、药物控制释放及传感器材料等领域得以广泛应用。Hirokawa等通过溶液聚合制备了聚 *N*-烷基丙烯酰胺块状水凝胶并研究了它们的温敏特性^[2-7]。高均等以乳液聚合制备了粒径约150 nm的CL-PNIPAM水凝胶微粒^[8]。本文首先制备了以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)做表面活性剂的微乳液,并采用微乳液聚合方法制备了BIS交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺温敏超细微粒,对交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的微乳液聚合机理进行了初步探讨,并测定了超细微粒的孔径大小及温敏性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

琥珀酸二(2-乙基己酯)磺酸钠(AOT),以无水甲醇重结晶, P₂O₅干燥; *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)自制,用正己烷-苯混合溶剂重结晶3次以上,熔点测试达到文献值(62~63℃);交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),用无水甲醇重结晶;引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)用无水乙醇结晶;乙酰胺(EM)、丙烯酰胺(AM),用氯仿重结晶;甲苯(T),AR;实验中的用水为去离子水。

1.2 微乳液拟三元相图的绘制

参照Raymand等^[9]的滴定法及Bansal^[10]的电导法并结合目视法。在25℃,101.3 kPa下,保持EM/H₂O = 0.2063(质量分数,下同),AM/H₂O = 0.6000,AM/BIS = 100:1, NIPAM/H₂O = 0.2999, NIPAM/BIS = 100:1,将水溶液向不同的AOT/T的油相中滴加,待溶液呈均一状态后,测其电导率,确定微乳液相区临界点,按文献[11]依次绘出AOT-T-H₂O, AOT-T-EM/H₂O, AOT-T-AM/H₂O, AOT-T-AM/BIS-H₂O, AOT-T-NIPAM/H₂O, AOT-T-NIPAM/BIS-H₂O组成的微乳液拟三元相图。

1.3 聚合方法

1.3.1 L-PNIPAM的聚合方法 将NIPAM的水溶液加入到含AOT及AIBN的甲苯溶液中,搅拌成透明微乳液。在氮气保护下,恒温水浴中恒温(50±0.1)℃,反应1 h。反应结束后,用丙酮沉淀,高速离心分离,丙酮洗涤两次,真空干燥得样品。

1.3.2 CL-PNIPAM的聚合方法 将体积为20 mL的安瓿瓶,装有长30 cm,直径为1 mm的毛细管的膨胀计,置于(50±0.1)℃的超级恒温水浴中,预热30 min备用。

将NIPAM及BIS的水溶液加入到含AOT的甲苯溶液中,搅拌成透明的溶液后,通N₂ 5 min,再用水泵脱气。在N₂保护下加入AIBN的甲苯溶液,摇匀成均一透明液。重复通N₂ 5 min,水泵脱气后,迅速注入膨胀计中。当毛细管的液面稳定后,测定毛细管中液面高度下降随时间的变化。用校正后液面高度降Δ*h*随时间的变化进行微分计

算,即得共聚合速率.聚合物溶液以丙酮沉淀后,高速离心分离,经丙酮洗涤两次,真空烘干得样品.

1.4 结构及性能测试

比表面积、孔径大小分布、气体吸附量在 CD-861 色谱处理系统改装成的 102G 型气相层析仪

上测定;相转变温度用 GDS-3 型浊度仪及目视法测定.

2 结果与讨论

2.1 微乳液拟三元相图

图 1 是 6 种微乳液体系的拟三元相图.

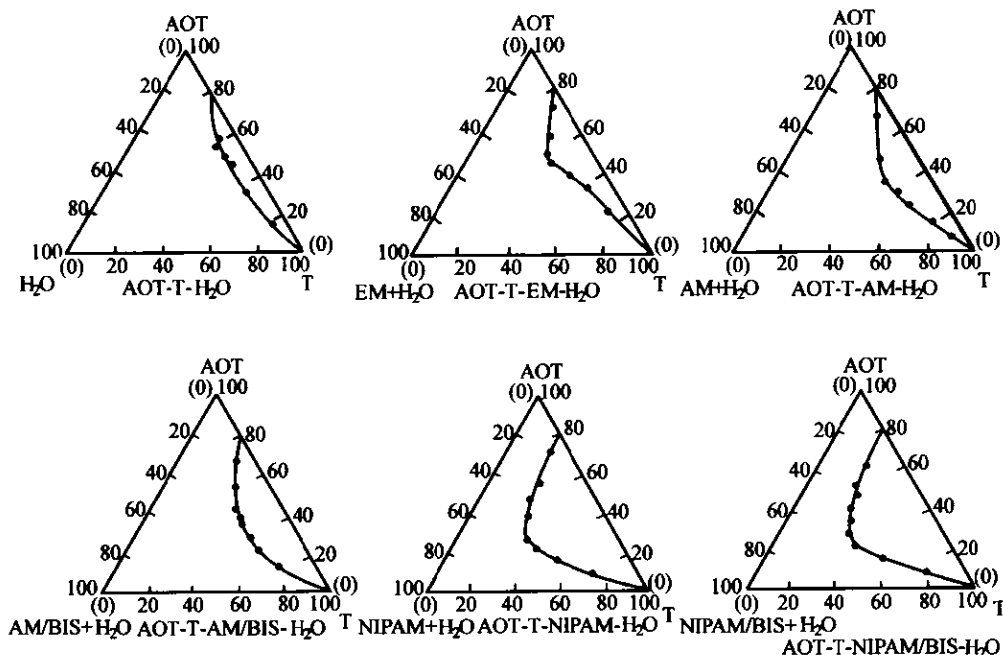


Fig. 1 Pseudoternary phase diagrams of six microemulsion systems

由图 1 可见,酰胺类物质可作为助表面活性剂,用于制备微乳液,并且随酰胺类物质疏水碳链的增长形成的微乳液区域也增大.当酰胺做助表面活性剂进入界面膜后,酰胺基团易与水间形成氢键,而结合更加牢固,既起到了增溶作用,又使结合的水分子不易逃逸.另一方面,一定长度的疏水碳链伸向油相,使其结合更加紧密,增加了微乳液的稳定性.因此,具有一定碳链长度的酰胺类物质能够起到很好的辅助作用及增溶作用,扩大微乳液区域,从而可在较大微乳液区域内进行聚合.

2.2 微乳液聚合反应

2.2.1 NIPAM 与 BIS 微乳液共聚合特征 由图 2 可见,微乳液共聚合大体分为两个阶段:增速期、降速期.当微乳液聚合开始时,由于一部分位于界面膜上的 NIPAM 和 BIS 的疏水链伸向油相,首先在引发剂(AIBN)的引发下发生快速共聚合反应.随反应的进行,界面膜上的单体 NIPAM 和 BIS 量逐渐减少,而亚微液滴内的单体难以通过油相向聚合核扩散,只能在微液滴内俘获自由基自成核,

也可通过聚合核的碰撞而聚合.因此,亚微液滴内的单体被全部引发聚合的时间较短,基本不存在恒速期.当聚合速率达到最大时,亚微液滴内的单体所剩无几,共聚合速率下降较快,在较短时间内即可完成聚合反应.

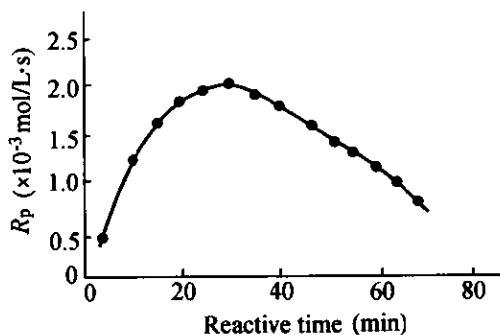


Fig. 2 The change of co-polymeric velocity to time

2.2.2 *N*-异丙基丙烯酰胺浓度的影响 聚合速率随水相中 *N*-异丙基丙烯酰胺浓度的变化如图 3 所示. $R_p \propto [M]^{1.16}$. *N*-异丙基丙烯酰胺对微乳液

聚合类似于溶液聚合.说明微乳液聚合是发生在独立的单体亚微液滴内.

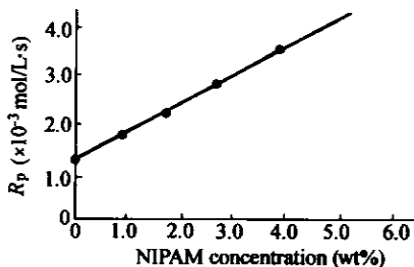


Fig. 3 The effect of NIPAM concentration on the copolymerization rate

$W(AOT) = 25.53\%$; $W(T) = 43.81\%$; $W(NIPAM/BIS) = 100:1$; $W(AIBN/NIPAM) = 0.14\%$; $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$

2.2.3 引发剂浓度的影响 如图 4 所示,按上述方法,当体系引发剂 AIBN 的浓度增大,聚合速率也增大, $R_p \propto [I]^{0.53}$. 由于单体一部分在亚微液滴的界面膜上,一部分存在于亚微液滴内,而每个亚微液滴又是一个独立体系,随着引发剂浓度的增大共聚合速率也逐渐增加.在每个亚微液滴内的反应类似于溶液聚合.

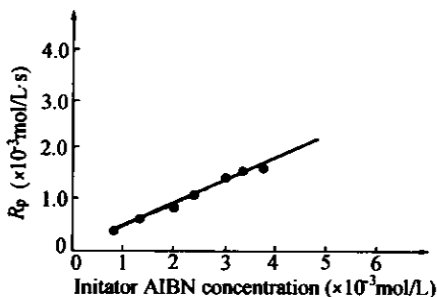


Fig. 4 The effect of initiator AIBN concentration on copolymerization rate

$W(AOT) = 25.53\%$; $W(T) = 43.81\%$; $W(NIPAM) = 4.98\%$; $W(H_2O) = 24.93\%$; $W(NIPAM/BIS) = 100:1$; $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$

2.2.4 乳化剂浓度的影响 乳化剂的浓度对共聚合速率的影响,见图 5. $R_p \propto [E]^{-1.20}$. 在 NIPAM 及 BIS 的共聚反应中,当乳化剂浓度为 5% 时共聚合速率很大.由于乳化剂浓度较小得到的不是微乳液,而是一种乳液体系,此时的共聚合反应为反相乳液聚合.因微液滴粒径较大,单体俘获自由基后即可在单体浓度较高的微滴液内进行共聚合反应.虽

然共聚合速率较大,但所得超细微粒粒径较大(图 6).随乳化剂浓度增大,粒径较大的微液滴逐渐被分散成一些粒径较小的亚微液滴,此时的共聚反应为微乳液聚合.在 NIPAM 及 BIS 的微乳液共聚合反应中,增加体系中乳化剂的浓度,使得单体亚微液滴周围的乳化层变厚,乳化层中单体量增加,而单体亚微液滴内的单体量减少,因而共聚合速率降低;另一方面,乳化剂浓度增加,也使得体系粘度增大,单体亚微液滴从邻近未引发的单体亚微液滴中获得单体的难度增加,导致单体亚微液滴只有在重新俘获自由基后才能引发聚合成核,聚合速率也降低.

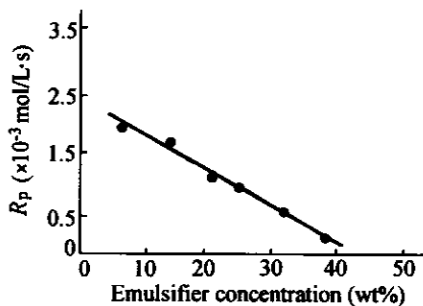


Fig. 5 The effect of emulsifier concentration on copolymerization rate

$W(NIPAM) = 4.98\%$; $W(NIPAM/BIS) = 100:1$; $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$

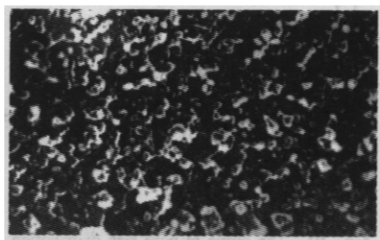


Fig. 6 SEM microphotograph of CL-PNIPAM($\times 10000$)

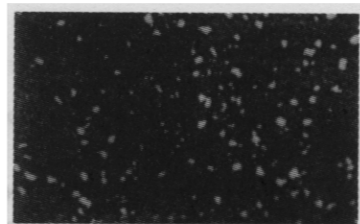


Fig. 7 SEM microphotograph of L-PNIPAM($\times 10000$)
 $W(AOT) = 26.28\%$; $W(T) = 43.81\%$; $W(NIPAM) = 4.98\%$; $W(H_2O) = 24.93\%$; $W(AIBN/NIPAM) = 0.14\%$

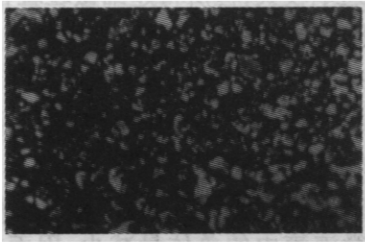


Fig. 8 SEM microphotograph of CL-PNIPAM($\times 10000$)
 $W(AOT) = 25.53\%$; $W(T) = 42.55\%$; $W(H_2O) = 26.60\%$; $W(NIPAM) = 5.32\%$; $W(AIBN/NIPAM) = 0.14\%$; $W(NIPAM/BIS) = 100:1$

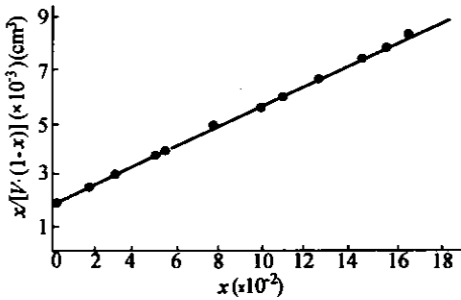


Fig. 9 The curve of $x/[V \cdot (1-x)]$ versus x

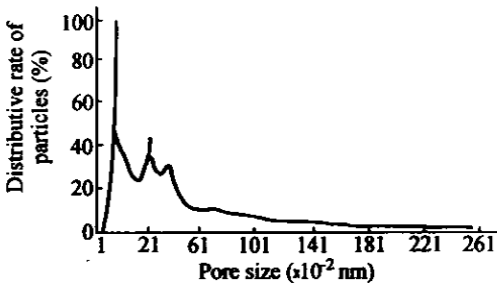


Fig. 10 The curve of pore size distribution

2.3 粒子大小表征

图 7、8 是 L-PNIPAM 及 CL-PNIPAM 的 SEM 照片. 以统计方法求得粒子的平均粒径约 100 nm, 由图 8 可见近似球形, 具有明显的孔隙性及交联性. 图中出现的较大且不规则的粒子及粒子间的粘连, 可能是由于其具有较大的内比表面积易吸潮所导致.

2.4 粒子的内比表面积及气体吸附量

CL-PNIPAM 以迎头色谱法测定的模拟可靠方程曲线如图 9, 孔径大小分布如图 10 所示. 根据 BET 吸附等温式, 其模拟可靠方程检验 (以苯为吸附质), 线性很好, 符合测定要求. 测得气体吸附量 $V = 1784.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 吸附质分子横截面积为 $4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$. 实验中所用样品重 0.1009 g, 故可求得 CL-PNIPAM 的比表面积为 $50.762 \text{ m}^2/\text{g}$, 内比表面积 $49.048 \text{ m}^2/\text{g}$. 图 10 显示了超细微粒孔径大小绝大部分在 1 ~ 10 nm 范围内, 以微乳液滴作微反应器可以制备孔径分布较均匀的超细微粒.

2.5 CL-PNIPAM 的相变温度

在水介质中, CL-PNIPAM 超细微粒相变温度以浊度法及目视法相结合测得. 在 31.5℃ 附近有一临界点. 在低温时, 溶液呈现透明状. 随温度升高, 逐渐出现淡淡的荧光. 接近 31.5℃ 时, 荧光加强. 当温度上升到 31.5℃ 以上, 呈现出明显的乳白色浑浊; 当温度逐渐降低, 达到 31.5℃ 时, 体系又变为具有荧光的透明溶液. 说明 CL-PNIPAM 超细微粒在 31.5℃ 有一相变临界温度. 当温度低于 31.5℃ 时, 微粒溶胀度高, 吸水量大, 而呈透明状; 当温度大于等于 31.5℃ 时, 微粒溶胀度低, 释放出所吸收的水份, 而呈乳白色浑浊.

REFERENCES

- 1 Tanaka T. Phys Rev Lett, 1978, 40: 820 ~ 823
- 2 Hirokawa Y. J Chem Phys, 1984, 81: 6379 ~ 6380
- 3 Hoffman A S, Afrassiab A, Dong L C. J Contr Rel, 1986, 4: 213 ~ 215
- 4 Yu Xisheng(余锡胜), Dong Shuixin(佟水心), Sun Yishi(孙以实). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (4): 488 ~ 492
- 5 Jin Manrong(金曼蓉), Wu Changfa(吴长发), Wang Shichang(王世昌). Chemical Engineering(化学工程), 1991, 19(2): 13 ~ 16
- 6 Zhou Xiao(周啸), He Qiwei(何其维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (1): 74 ~ 80
- 7 Zhuo Renxi(卓仁禧), Zhang Xiansheng(张先正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1): 39 ~ 42
- 8 Gao Jun(高均), Wu Qi(吴奇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, 3(3): 324 ~ 330
- 9 Raymand L. J Colloid Interface Sci, 1986, 109(2): 330 ~ 335
- 10 Bansal V K. J Colloid Interface Sci, 1980, 75(2): 462 ~ 475
- 11 Wang Jintang(王锦堂), Zhu Hongjun(朱红军). J Nanjing Institute of Chemical Technology(南京化工学院学报), 1992, 14(4): 7 ~ 11

PREPARATION OF TEMPERATURE SENSITIVE ULTRAFINE PARTICLES OF POLY(*N*-ISOPROPYL ACRYLAMIDE) BY MICROEMULSION POLYMERIZATION

GUO Zhenliang

(*Department of Chemistry, Yantai Teachers University, Yantai 264025*)

WANG Jintang, ZHU Hongjun

(*Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009*)

Abstract The ultrafine particles of linear and cross-linked poly(*N*-isopropyl acrylamide) were prepared by microemulsion polymerization. The polymerization kinetic equation was derived: $R_p = K[M]^{1.16}[E]^{-1.20}[I]^{0.53}$. The average diameter of ultrafine particles was 100 nm. The structures of the ultrafine particle were studied by SEM and front chromatography techniques. The specific surface area, pore size and adsorbent maximum were 49.048 m²/g, 1 ~ 10 nm and 1784.8 cm³/g, respectively. The sensitive temperature in water medium was found to be 31.5°C by turbidimetric method and visual method.

Key words Microemulsion polymerization, Ultrafine particle, Poly(*N*-isopropyl acrylamide), Temperature sensitivity, Phase transition temperature