

# 无皂种子分散聚合法制备单分散 双重响应性微凝胶

李鑫<sup>1</sup>, 左架<sup>2</sup>, 刘茹<sup>1</sup>, 李勇<sup>1</sup>

(1. 嘉应学院化学系, 梅州 514015; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

**摘要** 以 *N*-异丙基丙烯酰胺及 2-乙烯基吡啶为主要单体, 采用无皂种子分散聚合法制备了单分散的、具有温度及 pH 双重响应性能的核-壳结构微凝胶, 并以扫描电镜及动态激光光散射等手段对微凝胶粒子的结构和性能进行了研究. 溶胀行为研究表明, 微凝胶粒子具有独立的互不干扰的温度及 pH 敏感性能, 其体积相变温度与纯聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 凝胶基本一致, 说明局部分布的弱电离单体不会对 PNIPAM 凝胶的体积相变温度造成影响.

**关键词** 无皂种子分散聚合; 单分散; 响应性; 微凝胶

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)07-1434-05

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 类水凝胶在 32 °C 左右时会发生显著的可逆体积相变<sup>[1,2]</sup>, 由于其在药物缓释<sup>[3]</sup>、化学分离<sup>[4]</sup>、能量转换装置<sup>[5,6]</sup>、微型反应器<sup>[7,8]</sup>、酶与细胞的固定化<sup>[9,10]</sup> 等方面的潜在应用前景而引起了广泛关注.

为了制备具有温度及 pH 双重敏感性的 PNIPAM 凝胶, 通常将一些弱电离单体以无规共聚的方式引入 PNIPAM 凝胶网络; 这些弱电离组分虽然赋予了凝胶网络 pH 敏感性能, 但弱电离单体的强亲水性会导致 PNIPAM 的体积相变温度显著升高, 甚至使温敏性丧失<sup>[11,12]</sup>, 普遍认为这种温敏性丧失是由于共聚的亲水性单体破坏了 PNIPAM 链上异丙基的疏水水合作用所致<sup>[13,14]</sup>. 如果亲水单体不是在 PNIPAM 网络内无规分布, 而是局部分布 (如互穿网络结构或核壳结构), 将有可能消除其对 PNIPAM 温敏性的影响. Peppas 等<sup>[15]</sup> 和 Kokufuta 等<sup>[16]</sup> 证明, 当聚甲基丙烯酸或聚丙烯酸与 PNIPAM 的聚合物形成互穿网络凝胶时, 凝胶网络表现出了独立的温度及 pH 敏感性能, PNIPAM 的温敏性能不受聚甲基丙烯酸或聚丙烯酸的干扰.

我们曾在分散剂十二烷基三甲基氯化铵的存在下, 采用种子分散聚合法制备了核组分为 PNIPAM, 壳组分为聚-4-乙烯基吡啶的核-壳结构微凝胶粒子, 并初步证明了微凝胶粒子具有互不干扰的温度及 pH 敏感性能<sup>[17]</sup>. 本文在此基础上对种子分散聚合法进行改进, 不使用任何分散剂, 得到了表面洁净且粒径分布较窄的核-壳结构微凝胶粒子. 所得微凝胶粒子同样具有互不干扰的温度与 pH 敏感性能, 微凝胶粒子的体积相变温度仍维持在 32 °C 左右.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

2-乙烯基吡啶 (2VP), 分析纯, Aldrich 公司; NIPAM, 分析纯, Aldrich 公司, 使用前经苯/正己烷混合溶剂重结晶 3 次; 非极性交联剂二乙烯苯 (DVB-80), 工业级, 异构体含量 80%, 山东胜利化工厂, 分别用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液和水清洗以去除阻聚剂, 再经无水硫酸镁干燥; 极性交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 分析纯, Aldrich 公司, 使用前用甲醇重结晶 3 次; 阳离子型引发剂 2, 2-偶氮双(2-脒基丙烷) 盐酸盐 (AAPH), 分析纯, Aldrich 公司, 使用前经二次蒸馏水重结晶 3 次.

收稿日期: 2008-12-23.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20174019) 资助.

联系人简介: 李鑫, 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子合成与性能研究. E-mail: mzxlin@jyu.edu.cn

## 1.2 微凝胶粒子的制备

将 0.8 g 2VP, 0.06 g DVB-80(即纯 DVB 摩尔分数约为 0.5% 的 2-VP)以及 50 mL 二次蒸馏水加入装有电动搅拌器、温度计、氮气进出口和冷凝管的四口烧瓶中,通  $N_2$  气 1 h 后将反应液加热并控制反应温度在  $(60 \pm 2) ^\circ C$ , 搅拌速度约 300 r/min, 然后将溶有 0.015 g 引发剂 AAPH 的水溶液 5 mL 加入反应体系中, 2 h 后结束反应, 取部分样品用于表征. P2VP 粒子制备反应完成后保持反应条件不变, 将 15 mL 溶有 0.30 g NIPAM、摩尔分数为 5% 的 BIS(相对于 NIPAM)和 0.012 g AAPH 的水溶液滴加到种子乳液中, 严格控制滴加速度以保证滴加时间在 1 h 以上, 滴加完毕继续反应 4 h, 得到 P2VP-NIPAM 粒子. 在进行各项表征工作前, 两种微凝胶粒子均用二次蒸馏水透析 7 d, 透析期间每天换水 2 次, 以除去未反应的小分子物质.

## 1.3 微凝胶粒子的表征

微凝胶粒子的形态用 Hitachi S3500N 型扫描电子显微镜(SEM)表征. 将透析后的样品稀释, 涂于干净玻片上, 在室温下冷干后喷涂一层约 3 nm 厚的金涂层, 然后置于电镜上观察, 加速电压为 20 kV. 粒径大小及分布由 BrookhavenBI-9000AT 相关器及 BI-200SM 光度计组成的光子相关光谱仪上测试, 激光波长 514.5 nm, 散射角  $90^\circ$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 微凝胶粒子的形态、粒径及分布

P2VP 粒子的 SEM 照片见图 1(A). 由图 1(A) 可以看到, 微凝胶粒子为球形, 并且具有非常窄的粒径分布, 其平均粒径为 160 nm 左右. 从图 1(A) 还可观察到少量的粒子黏连, 这可能是因为: (1) 微凝胶粒子的交联度较低, 聚合物链段具有较大的活动性, 表面容易发软而缠结黏连在一起; (2) 在中性的二次蒸馏水中, 2VP 的吡啶环基本不能与  $H^+$  结合生成盐(2VP 在  $25 ^\circ C$  时  $pK_a$  为 4.92<sup>[18]</sup>), 因而疏水性较强, 导致微球有聚集的倾向.

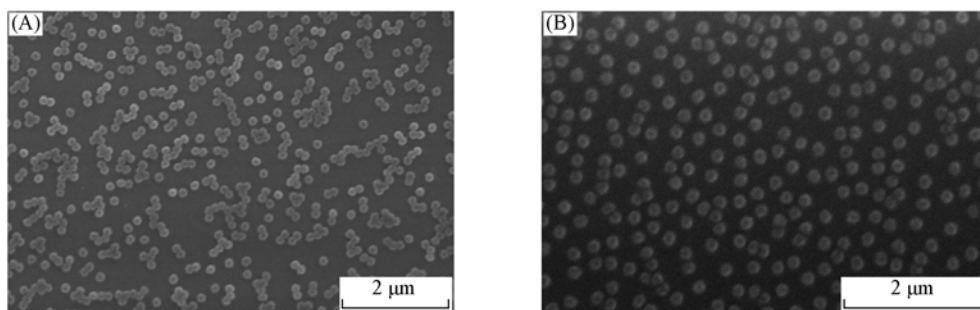


Fig. 1 SEM images of poly(2-vinylpyridine) particles(A) and P2VP-NIPAM particles(B)

图 1(B) 为 P2VP-NIPAM 粒子的 SEM 照片, 可以看到, 粒子同样为球形, 且黏连现象比 P2VP 粒子大为改善, 可能原因如下: (1) 两步聚合时 PNIPAM 组分主要分布在 P2VP 种子粒子表面, 而 PNIPAM 组分在室温下有较强亲水性, 微凝胶粒子的胶态稳定性较好, 粒子凝聚的倾向大大降低; (2) 第二步聚合中阳离子型引发剂 AAPH(强亲水性)与单体的比例较第一步聚合时大, 所加交联剂 BIS 也具有强亲水性, 引发剂分解后的残基及交联剂所具有的强亲水性将赋予微凝胶粒子更好的胶态稳定性, 因而粒子黏连现象大为改善. 从图 1(B) 还可以看到, P2VP-NIPAM 粒子平均粒径约为 200 nm, 粒径比纯 P2VP 粒子明显增大, 且 P2VP-NIPAM 粒子同样具有非常窄的粒径分布, 说明 NIPAM 单体聚合过程中, 二次成核现象基本可以忽略, 绝大多数 NIPAM 单体均是在 P2VP 粒子表面增长, 形成了核-壳结构的凝胶粒子.

图 2 为  $25 ^\circ C$  时用动态光散射测得的 P2VP 粒子的粒径分布图, 可见, 无论在  $pH = 3.14$  还是  $pH = 6.82$  时, 粒子的粒径分布均非常窄,  $pH = 3.14$  时呈溶胀状态, 流体力学直径  $D_h$  为  $(978 \pm 12)$  nm,  $pH = 6.82$  时呈收缩状态,  $D_h$  为  $(166 \pm 5)$  nm, 收缩状态下的粒径大小与 SEM 结果非常接近. 从图 2 还可以看到, 粒子在溶胀态时粒径比收缩态时增大约 6 倍, 可见 P2VP 粒子具有非常明显的 pH 敏感性,

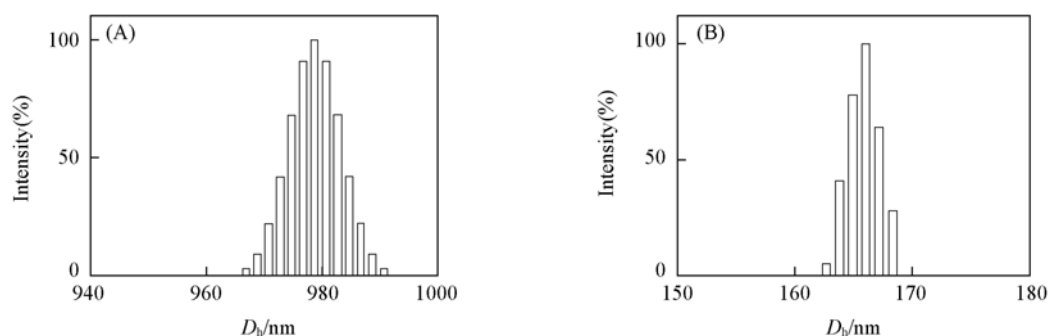


Fig. 2 Hydrodynamic diameter distributions of poly(2-vinylpyridine) particles at 25 °C and different pH values

(A) pH = 3.14; (B) pH = 6.82.

考虑到微凝胶粒子的流体动力学体积  $V_h = (4\pi/3)(D_h/2)^3$ , 直径增大 6 倍则相当于在体积上增大了 216 倍.

图 3 为 P2VP-NIPAM 粒子在 25 °C 下测得的流体动力学直径分布, 可以看到, 该粒子同样具有非常窄的粒径分布. 在 pH = 3.14 时,  $D_h$  为  $(1052 \pm 20)$  nm, 而在 pH = 6.82 时  $D_h$  约为  $(307 \pm 35)$  nm, 可见 P2VP-NIPAM 粒子同样具有明显的 pH 敏感性能. 在 pH = 6.82 的条件下, 粒子的流体动力学直径比电镜显示的粒径大, 这是由于 NIPAM 组分在 25 °C 时的强亲水性使得聚合物链伸展所致. 另外, P2VP-NIPAM 粒子的粒径在两种 pH 值下均比纯 P2VP 粒子在同等条件下的大, 从另外一个方面证明 NIPAM 组分确实在 P2VP 粒子上进行了增长, 形成了核-壳结构的粒子.

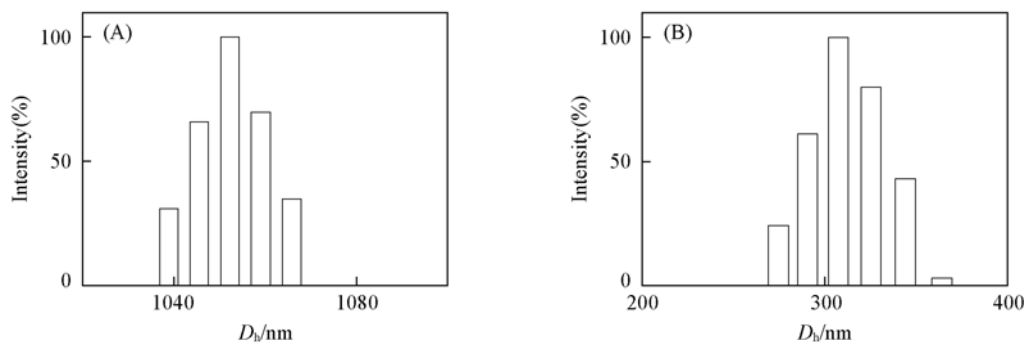


Fig. 3 Hydrodynamic diameter distributions of P2VP-NIPAM particles at 25 °C and different pH values

(A) pH = 3.14; (B) pH = 6.82.

## 2.2 微凝胶粒子的形成机理

微凝胶粒子的合成主要分两步进行. 首先是 P2VP 粒子的合成, 然后以制得的 P2VP 粒子作为种子, 进行 NIPAM 组分的聚合.

在 P2VP 粒子合成过程中, 由于未加任何分散剂, 因此不可能存在通常的胶束成核与均相成核方式<sup>[19]</sup>, 我们认为 2VP 的聚合过程应该是一种自乳化模式: 所用的水溶性引发剂分解生成的残基留在链自由基末端作为亲水基团, 2VP 部分作为疏水基团, 使链自由基的结构类似于表面活性剂, 聚集时形成类似胶束的聚集体, 单体可进入其中进行增长反应, 形成初级粒子. 虽然部分链自由基聚集时也可能发生双基终止, 成为非活性自由基, 但水相中尚未分解的引发剂可以继续引发, 新自由基的疏水端又会进入到疏水的初级粒子内部继续增长反应, 直至单体消耗完毕形成 P2VP 粒子. 其中引发剂分解后生成的亲水性残基起到了稳定胶体粒子的作用.

2VP 聚合反应完成后, 滴加含有 0.30 g NIPAM, 5% BIS(相对于 NIPAM)和 0.012 g AAPH 的水溶液制备 P2VP-NIPAM 粒子. 需要严格控制滴加速度, 以防止 NIPAM 单体聚合太快而产生二次成核现象. 当滴加速度较慢时, 生成的 PNIPAM 齐聚体自由基的浓度相对较低, 达不到其临界胶束浓度, 不可能聚集成核. 而一定链长的 PNIPAM 齐聚体自由基在反应温度下会因疏水而不稳定, 研究表明, 反应条件下 PNIPAM 齐聚体自由基在达到 3 个重复单元以上时就不溶于水而发生相分离<sup>[20]</sup>, 由于疏水相互作用, PNIPAM 齐聚体自由基将吸附到疏水的 P2VP 粒子上继续增长, 形成核-壳粒子. 从热力学角

度来看, 在不加乳化剂的情况下, PNIPAM 齐聚体自由基不聚集形成新核, 而是吸附到已有的 P2VP 粒子上进行增长是有利的, 因为形成新粒子会使粒子的比表面积增大, 而形成核-壳粒子则可以大大降低比表面积, 从而降低界面自由能. 此外, 由于 NIPAM 单体是水溶性的, 而 P2VP 粒子则具有强疏水性, 因而 NIPAM 单体很难溶胀在种子粒子内进行聚合反应形成其它形态的复合粒子.

### 2.3 微凝胶粒子的温度与 pH 敏感性能

图 4 为 pH = 3.14 和 pH = 6.82 时 P2VP 粒子的流体动力学直径与温度的关系图. 从图 4 可以看到, P2VP 粒子基本不受温度影响, 表明其没有温度响应性能. pH = 3.14 时, 粒子粒径约为 970 nm, 而 pH = 6.82 时, 粒径为 170 nm 左右, 可见 P2VP 粒子无论在任何温度下均具有显著的 pH 响应性能. 这主要是因为 2VP 组分在酸性溶液中将质子化而带正电荷, 聚合物链很容易溶剂化使亲水性增强, 同时由于强静电斥力的作用, P2VP 链将向溶剂(水)相急剧扩张而导致整个粒子溶胀. 而在 pH = 6.82 时, 2VP 组分基本不能质子化, 因而 P2VP 粒子的聚合物链疏水性较强, 在水溶液中聚合物链会强烈收缩以减小和水分子的接触, 降低自由能, 这样, 整个凝胶粒子粒径将大大缩小.

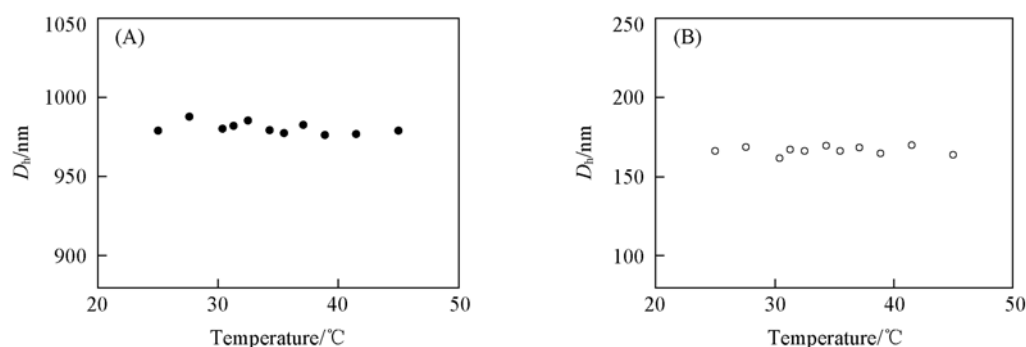


Fig. 4 Deswelling curves for poly(2-vinylpyridine) particles at pH = 3.14 (A) and pH = 6.82 (B)

图 5 示出了 P2VP-NIPAM 粒子在 pH = 3.14 和 pH = 6.82 时流体力学直径与温度的依赖关系. 由图 5 可以看到, 该粒子在两种 pH 值下均具有明显的温度响应性能. 当溶液温度上升到一定值时, 粒子开始发生明显的体积相变. pH = 3.14 时微凝胶粒子的体积相变温度约为 35 ~ 40 °C, 而 pH = 6.82 时其体积相变温度约为 31 ~ 36 °C, 均与纯 PNIPAM 微凝胶粒子的体积相变温度范围 31 ~ 35 °C 相当. 表明 P2VP 组分基本未对 PNIPAM 组分的温度响应性能造成影响, P2VP 组分与 PNIPAM 组分很好地保持了各自的 pH 与温度响应性能. 证明只要引入的弱电离单体不以共聚方式存在于 PNIPAM 凝胶网络中, 所得凝胶就具备独立的 pH 与温度响应性能.

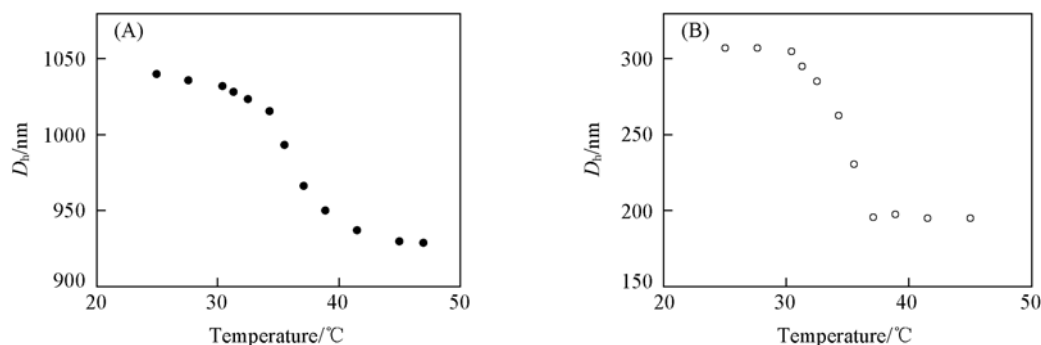


Fig. 5 Deswelling curves for P2VP-NIPAM particles at pH = 3.14 (A) and pH = 6.82 (B)

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hirokawa Y., Tanaka T. . J. Chem. Phys. [J], 1984, **81**: 6379—6380
- [ 2 ] Wu C., Zhou S. Q. . Macromolecules [J], 1997, **30**: 574—576
- [ 3 ] Hoffman A. S. . Adv. Drug Deliv. Rev. [J], 2002, **54**: 3—12
- [ 4 ] Kawaguchi H., Fujimoto K. . Bioseparation [J], 1998, **7**: 253—258
- [ 5 ] Suzuki A., Tanaka T. . Nature [J], 1990, **346**: 345—347

- [ 6 ] Kwon I. C. , Bae Y. H. , Kim S. W. . *Nature*[J] , 1991 , **354** : 291—293
- [ 7 ] Zhang J. , Xu S. , Kumacheva E. . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 2004 , **126** : 7908—7914
- [ 8 ] Pokhrel M. R. , Janik K. , Bossmann S. H. . *Macromolecules*[J] , 2000 , **33** : 3577—3584
- [ 9 ] Ogawa Y. , Ogawa K. , Kokufuta E. . *Langmuir*[J] , 2001 , **17** : 2670—2674
- [ 10 ] Ogawa K. , Wang B. L. , Kokufuta E. . *Langmuir*[J] , 2001 , **17** : 4704—4707
- [ 11 ] Kawasaki H. , Sasaki S. , Maeda H. . *J. Phys. Chem. B*[J] , 1997 , **101** : 5089—5093
- [ 12 ] Ito S. , Ogawa K. , Suzuki H. , *et al.* . *Langmuir*[J] , 1999 , **15** : 4289—4294
- [ 13 ] Annaka M. , Motokawa K. , Nakahira T. , *et al.* . *J. Chem. Phys.* [J] , 2000 , **113** : 5980—5985
- [ 14 ] Shibayama M. , Mizutani S. , Nomura S. . *Macromolecules*[J] , 1996 , **29** : 2019—2024
- [ 15 ] Zhang J. , Peppas N. A. . *Macromolecules*[J] , 2000 , **33** : 102—107
- [ 16 ] Kokufuta E. , Wang B. , Yoshida R. , *et al.* . *Macromolecules*[J] , 1998 , **31** : 6878—6884
- [ 17 ] Li X. , Zuo J. , Guo Y. , *et al.* . *Macromolecules*[J] , 2004 , **37** : 10042—10046
- [ 18 ] Pietrzyk A. , Wiley R. , McDaniel D. . *J. Org. Chem.* [J] , 1957 , **22** : 83—85
- [ 19 ] Kumar D. , Butler G. B. J. M. S. . *Macromol. Chem. Phys.* [J] , 1997 , **37** : 303—333
- [ 20 ] Snyder W. D. , Klotz I. M. . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 1975 , **97** : 4999—5003

## Soap-free Seeded Dispersion Polymerization Toward Monodisperse pH- and Temperature-Responsive Microgels

LI Xin<sup>1\*</sup> , ZUO Ju<sup>2</sup> , LIU Ru<sup>1</sup> , LI Yong<sup>1</sup>

(1. *Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou 514015, China;*

2. *College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

**Abstract** Monodisperse core-shell microgels with pH- and temperature-sensitivity were prepared by soap-free seeded dispersion polymerization with *N*-isopropylacrylamide and 2-vinylpyridine as main monomers. Scanning electron microscopy and dynamic laser light scattering were employed to investigate the structure and property. Independent and unperturbed pH- and temperature-sensitivity were observed in the swelling investigation, *i. e.* , the volume phase transition temperature (VPTT) of the microgels keeps almost the same as that of pure poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) gels. It is concluded that pH-ionizable monomer with local distribution does not perturb the VPTT of PNIPAM gels.

**Keywords** Soap-free seeded dispersion polymerization; Monodisperse; Sensitivity; Microgels

(Ed. : W, Z)