

聚丙烯酸纳米微凝胶的表征

章志兴 刘莲英 孙玉凤 何辰凤 杨万泰*

(北京化工大学教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 利用原子力显微镜 (AFM) 对聚丙烯酸纳米微凝胶的形态、结构进行了表征, 单体浓度、交联剂与单体摩尔比对聚丙烯酸微凝胶的粒径都有一定影响, 在实验条件下均可得到粒径为 20 ~ 60 nm 的微凝胶。加入夺氢型光引发剂 BP-4 进行二次聚合, 可以得到大分子纳米凝胶引发剂, 其粒径比一次聚合所得微凝胶增大 10 ~ 20 nm; 二次聚合时加入 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 可得到 50 ~ 90 nm、表面包覆 PNIPAM 的纳米凝胶。

关键词: 聚丙烯酸; 纳米凝胶; 原子力显微镜

中图分类号: TQ 316.312; TQ 325

高分子微凝胶是分子内交联、结构介于支链聚合物和宏观网状交联聚合物之间的大分子^[1-3], 表面或内部含有可进一步反应基团的高分子微凝胶为反应性微凝胶。微凝胶因其具有独特结构和流变学特点而广泛用于生物医药、涂料与染料、污水净化、石油开采等方面。

微凝胶最常用的制备方法是乳液聚合 (常规乳液聚合) 和溶液聚合, 其次还有无皂乳液聚合、微乳液聚合、分散聚合和沉淀聚合等^[2-3], 引发的方式可以是热引发^[4], 也可以是 γ -射线辐射引发^[5] 或光引发^[6]。可以从小分子单体开始聚合制备微凝胶^[7-8], 也可以从大分子单体^[9] 或高分子聚合物^[10] 开始通过分子内交联制备微凝胶。目前, 对微凝胶的合成已有较多研究, 而对微凝胶的微结构表征研究则较少。F. G. Chen^[11] 等利用原子力显微镜 (AFM) 对聚丙烯酰胺微凝胶在成胶 (gelation) 和去胶 (degelation) 过程中的形态进行了表征, Y. L. Chen^[12] 等研究了聚丙烯酰胺微凝胶的微结构, 发现微凝胶最终形成了自组装的树枝状分形结构。

丙烯酸是一种反应活性很高的单体, 其聚合物在常用极性溶剂中有良好的溶解性, 易形成氢键产生分子聚集而形成宏观交联产物。因此, 一般聚丙

烯酸微凝胶的制备较为困难, 对其微结构进行表征研究的较少。

本文利用原子力显微镜 (AFM) 对光引发聚合得到的纳米级聚丙烯酸微凝胶进行表征, 探讨单体含量、交联剂含量以及二次聚合对凝胶粒子形态、微结构以及粒径大小的影响。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸 (AA), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 用前减压蒸馏纯化; N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 化学纯, 军事医学科学院药材供应站; 1-[4-(2-羟乙氧基)-亚苯基]-2-羟基-2, 2-二甲基乙酮 (Irgacure 2959), 分析纯, 汽巴精化, 直接使用; 2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸二苯甲酮 (BP-4), 纯度 99%, 湖北南漳襄九精细化工有限责任公司; N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), 纯度 99%, Acros Organics 公司产品; 盐酸, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 三蒸级水, 自制。

1.2 聚合方法

将单体 AA 同引发剂、交联剂一起配成一定浓度水溶液 (单体浓度为单体在溶液中的物质的量浓度, 光引发剂、交联剂含量为相对单体的摩尔分数), 滴加少量盐酸使溶液 pH 值为 1.3; 将配好的反应液装入自制石英反应瓶^[13] 中, 液面高度为 2.8 cm, 通氮驱氧 15 min 后置于 250 W 高压汞灯 (波长 250 ~ 450 nm, 主波长 365 nm) 下照射 (光强为 4600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 365 nm) 30 min, 反应过程中持续通氮。

收稿日期: 2005-04-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (20374004); 北京市教委共建项目高分子化学与物理学科建设重点项目 (XK100100433) 资助

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: Yangwt@mail.buct.edu.cn

1.3 微凝胶形态观察

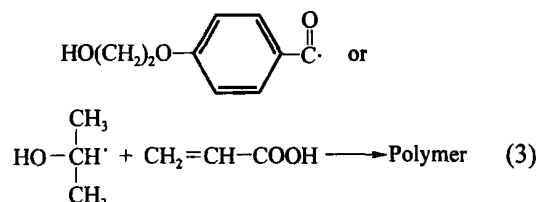
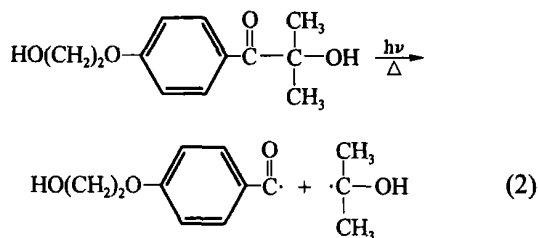
将定量反应结束时的样品经超声处理 15 min 后滴在载玻片上自然晾干,使用美国 veeco 公司 DI Nanoscope a 型原子力显微镜(AFM)观测凝胶形态,图像采用轻敲(tapping)模式成像,探针为商用 Si_3N_4 探针,凝胶粒径(D)通过 AFM 的高度图按标尺估测、统计并由式(1)计算获得。

$$\overline{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \quad (1)$$

其中, \overline{D} 为数均粒径, D_i 为第 i 个粒子的粒径; n 为统计粒子数,一般为 30 ~ 50。

2 结果与讨论

2.1 PAA 纳米凝胶

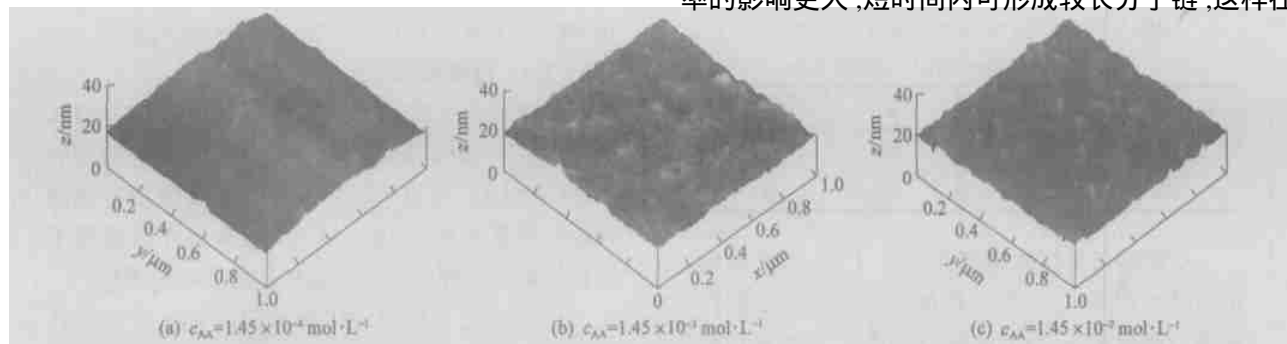


Irgacure 2959 是一种水溶性光引发剂,光照下通过 α -断裂产生两种不同的自由基(式 2),这两种自由基均可引发 AA 和/或 MBA 聚合(式 3)。AA 的反应活性很高,其链增长速率常数和链终止速率常数分别为^[5]: $k_p = 2.93 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_t =$

$1.8 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_p/k_t^{1/2} = 2.18 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$, k_p 和 $k_p/k_t^{1/2}$ 值都较高,一旦引发,AA 的聚合反应可迅速进行。而交联剂 MBA 的第一双键参与聚合后,其第二双键的反应活性下降^[14]。AA 和 MBA 的反应活性差异使聚合初期得到的是支化度较低的较长链聚丙烯酸,在较强酸性条件下($\text{pH} = 1.3$),聚丙烯酸分子链呈蜷曲团状^[10]。随着聚合的进行,单体逐渐消耗,聚合物链增长速率降低,分子链发生支化的程度加强,并通过聚合物链中 MBA 的第二双键发生交联,而高分子链的蜷曲构象有利于交联的发生。具有一定交联度的聚合物分子在水中的溶解度下降而从水相析出,形成基本初级粒子。基本初级粒子一旦形成,便会捕捉水相中的自由基活性链而继续增长成核,最终通过交联剂与剩余双键的不断反应、交联而形成具有紧密结构的微凝胶。

通过 AFM 图像(见图 1 ~ 2, x, y, z 为三维坐标的三个方向。)可以看到在考察的单体浓度范围内都能得到纳米级微凝胶,其颗粒形状较为清晰、完整,且分布较窄。单体浓度 c_{AA} 很稀时(见图 1a),在 AFM 观察的视野范围内,微凝胶颗粒较少,存在完全铺展的区域,说明此时体系仍然存在线型或支化度较低的聚合物分子链^[10]。

保持交联剂与单体的摩尔比(n)不变、增大单体浓度时,PAA 微凝胶粒子的数量明显增加,粒径稍有增大但总体变化不大(见图 1,表 1)。单体浓度增大使聚合反应速率加快,形成初级粒子和成核的速率都加快,数量也增加。交联剂含量不变使反应形成的交联点数或交联度大致相同,因此微凝胶的粒径变化不大。可能是由于 AA 和 MBA 的反应活性存在差异,提高单体浓度对增大 AA 聚合反应速率的影响更大,短时间内可形成较长分子链,这样在



Irgacure 2959 摩尔分数 = 1%, $n = 10\%$, $\text{pH} = 1.3$

图 1 不同单体浓度下形成的 PAA 微凝胶

Fig. 1 AFM images of microgels obtained under different monomer concentrations

交联点数相同的情况下,交联点之间的分子链较长些,形成的微凝胶结构较为疏松,粒径稍有增大。

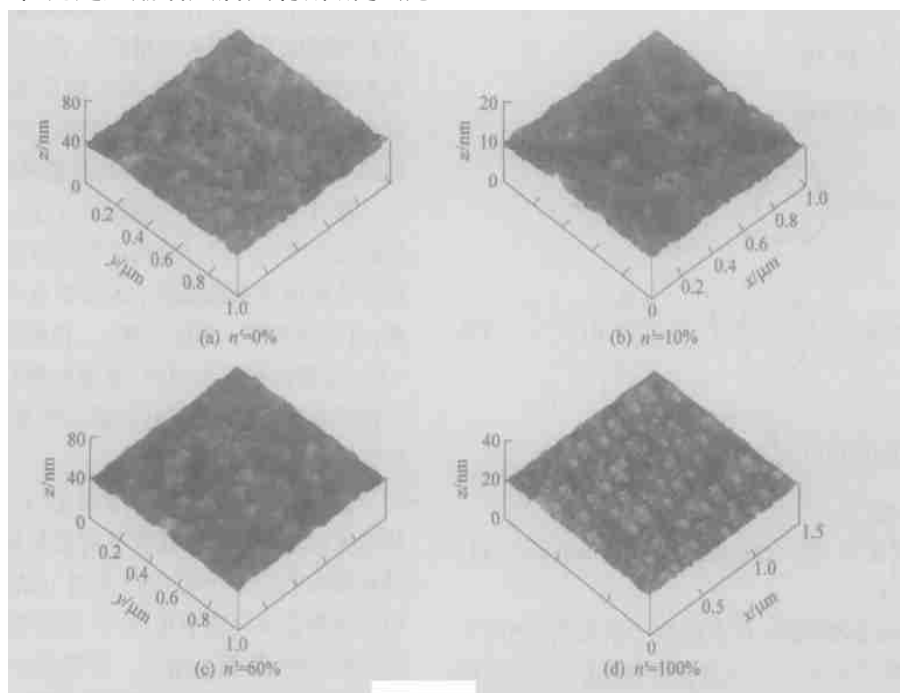
表 1 单体浓度对微凝胶粒径的影响

Table 1 Particle sizes of microgels obtained under different monomer concentrations

$c_{AA}/(\text{mol L}^{-1})$	\bar{D}/nm
1.45×10^{-4}	22 ~ 29
1.45×10^{-3}	27 ~ 38
1.45×10^{-2}	19 ~ 30

保持单体浓度不变、交联剂含量增大时,所得 PAA 微凝胶的粒径先是逐渐增大后又有所减小(见

图 2,表 2)。陈明清^[4]等在制备聚丙烯酰胺接枝聚甲基丙烯酸(PAm-g-PMAA)亲水性聚合物微球以及 Yang^[15]等在制备交联聚苯乙烯微球时都观察到了聚合物颗粒粒径随交联剂浓度增加而增大的现象,分析其主要原因是:增加交联剂含量可能会增加成核初期核间交联的几率,导致核与核的聚并;另一方面,较高交联剂含量可使核的紧密程度增加,不利于反应介质中活性自由基链扩散进入核内,使部分活性自由基滞留在核表面,进一步增加了核间聚并的可能性,结果使形成的微凝胶粒径增大。



$c_{AA} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, Irgacure 2959 摩尔分数 = 1%, pH = 1.3

图 2 不同交联剂含量下形成的 PAA 微凝胶

Fig. 2 AFM images of microgels obtained under different cross-linker concentrations

表 2 交联剂含量对微凝胶粒径的影响

Table 2 Particle sizes of microgels obtained under different cross-linker concentration

n	\bar{D}/nm	n	\bar{D}/nm
0	25 ~ 31	60	36 ~ 54
10	27 ~ 38	100	27 ~ 43

交联剂与单体的摩尔比为 1:1 时,形成微凝胶的粒径有所减小,可能交联剂含量较高时微凝胶整体的交联度提高,内部结构变得紧密,凝胶颗粒的界面变得非常清晰(见图 2d)。

有意义的是一定条件下,反应体系中不加交联

剂时亦能得到颗粒形状清晰的微球(见图 2a),可能蜷曲的分子链发生了分子内交联或分子间交联。

2.2 PAA 微凝胶二次聚合

在图 1 光照 30 min 后的样品溶液中再加入 1% 的光引发剂 BP-4,继续光照 30 min 后观察微凝胶的形态(见图 3),可以看到不同单体浓度下所得微凝胶的粒径都增加了 10 ~ 20 nm,且较高单体浓度下所得微凝胶的颗粒形态不如较低浓度时的清晰。

BP-4 是二苯甲酮(BP)的一种衍生物,为水溶性光引发剂,其引发机理与二苯甲酮类似。在紫外光照射下,BP-4 可夺取微凝胶表面聚合物链上的叔氢,产生聚合物链自由基(式 4)。

大,且微凝胶出现两层结构,显然是 BP-4 在一次聚合微凝胶表面夺氢后引发了 NIPAM 的接枝聚合,在原有微凝胶表面包裹上了一层 PNIPAM。

参 考 文 献

- [1] Autonietti M. Microgels-polymers with a special molecular architecture[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27 (12): 1743 - 1747
- [2] Murray M J, Snowden M J. The preparation, characterisation and applications of colloidal microgels[J]. *Adv Colloid Interfac Sci*, 1995, 54: 73 - 91
- [3] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997, 452 - 467
- [4] 陈明清,张明,张坤,等. PAM-g-PMAA 亲水性聚合物微球的合成[J]. *高分子学报*, 2004(5): 673 - 678
- [5] 陈庆德,沈兴海,高宏成. N, N-亚甲基双丙烯酰胺与 4-乙烯基吡啶共聚微凝胶的 γ -射线辐照聚合[J]. *高分子学报*, 2005(1): 60 - 65
- [6] 李威,王文峰,钱素萍,等. 纳米聚 N-异丙基丙烯酰胺微凝胶的光引发聚合[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2002, 20 (2): 118 - 122
- [7] Graham N B, Mao J W. Microgels Part 2. Solution polymerization using a urethane stepgrowth mechanism[J]. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspect*, 1996, 118: 211 - 220
- [8] Groot J H, Zurutuza A, Moran C R, *et al.* Water-soluble microgels made by radical polymerization in solution[J]. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 1219 - 1224
- [9] Zhou N, Ni J, Yan X H, *et al.* Synthesis and solution properties of single-chain microgels from poly (N-isopropylacrylamide) copolymer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2179 - 2183
- [10] Kadlubowski S, Grobelny J, Olejniczak W, *et al.* Pulses of fast electrons as a tool to synthesize poly (acrylic acid) nanogels. Intramolecular crosslinking of linear polymer chains in additive-free aqueous solution[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2484 - 2492
- [11] Chen F G, Wang H J, Zhu C F, *et al.* Characterization of the formation and degradation of a polyacrylamide microgel[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94: 1375 - 1380
- [12] Chen Y L, Yuan J H, Yang W H, *et al.* Self-assembly fractal microstructures of HPAM/chromium acetate and HPAM/phenolic aldehyde colloidal dispersion gel[J]. *J Disper Sci Technol*, 2003, 24: 113 - 121
- [13] 刘莲英,杨万泰. UV 光引发的丙烯酰胺反相乳液聚合[J]. *高分子学报*, 2004, 22 (4): 545 - 550
- [14] Tobita H, Hamielec A E. Crosslinking kinetics in polyacrylamide networks [J]. *Polymer*, 1990, 31 (8): 1546 - 1552
- [15] Yang W, Ming W, Hu J. Morphological investigations of crosslinked polystyrene microspheres by seeded polymerization [J]. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276 (8): 655 - 661

Characterization of polyacrylic acid nanogels by atomic force microscopy

ZHANG Zhi-xing LIU Lian-ying SUN Yu-feng HE Chen-feng YANG Wan-tai

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The morphology of polyacrylic acid nanogels was characterized by atomic force microscopy and nanogels with particle size of 20 ~ 60 nm were observed under conditions studied. The monomer concentration and the cross-linker concentration had influences on the microstructure and particle size of polyacrylic acid nanogels. The nanogels with a reinitiating ability and its particle size bigger than before were obtained through further polymerization initiated by benzophenone derivant BP-4. Also, the PAA-g-PNIPAM nanogels with particle size of 50 ~ 90 nm were prepared by further graft polymerization.

Key words: polyacrylic acid; nanogels; atomic force microscope

(责任编辑 朱晓群)