

制备条件对 P(NIPAM-co-St) 微球粒径的影响

郭晓芸¹, 冯晓健², 罗 鸣¹, 于文肖¹

(1. 河北师范大学 汇华学院, 河北 石家庄 050091;
2. 河北联合大学 学科建设处, 河北 唐山 063009)

摘要:以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、苯乙烯(St)为单体采用无皂乳液聚合法制备 P(NIPAM-co-St)微球。在制备过程中,综合考察了反应时间、引发剂用量、相比、搅拌速度4个因素对 P(NIPAM-co-St)微球的粒径的影响。实验结果表明,增加引发剂量、延长反应时间对减小微球粒径的影响最大,而增加相比则起着相反的作用;当搅拌速度在 600 r/min,引发剂量为 4%,相比为 2.5%,反应时间为 12 h 的单分散性都比较好。

关键词:N-异丙基丙烯酰胺;苯乙烯;共聚微球;粒径分布

中图分类号:0631.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2014)01-0070-04

近年来,环境响应性微凝胶由于其所具有的独特性能,以及在许多领域的潜在应用价值而受到了人们的广泛关注^[1],许多以应用为目的的研究已多见报道^[2,3]。而这其中研究较多的则是温敏性微凝胶,特别是对聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)聚合物微球的研究更为集中^[4]。目前,制备粒径大小均一、单分散性好、具有不同相对分子质量及不同颗粒形态和表面特征的聚合物微球已成为人们研究的重点。本文以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、苯乙烯(St)为单体采用无皂乳液聚合法制备了 P(NIPAM-co-St)微球。考察了反应时间、引发剂用量、相比、搅拌速度因素对 P(NIPAM-co-St)微球的粒径的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NIPAM,日本和光公司生产,正己烷重结晶提纯后使用;St,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产,减压蒸馏后使用;过硫酸钾(KPS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产,重结晶提纯后使用;无水乙醇,分析纯,上海振兴化工一厂生产,使用前蒸馏纯化。

透射电镜,日本日立公司 H-7000A 型,直接铜网干燥制样测定。

扫描电镜,日本电子公司 JSM-5610LV-VANTAGE 型,样品镀金后测定。

1.2 共聚微球的合成方法

P(NIPAM-co-St)共聚微球合成步骤如下:将 8 g NIPAM、2 g St 和双重去离子水混合,通氮气并机械搅拌,升温到 70 ℃后稳定 30 min,加入一定量的 KPS 水溶液,磁力搅拌下反应 6~12 h,得到 P(NIPAM-co-St)共聚微球悬浊液。然后离心沉淀,反复水洗,50~60 ℃的真空干燥 3~4 d,得到 P(NIPAM-co-St)共聚微球粉末^[5-8]。

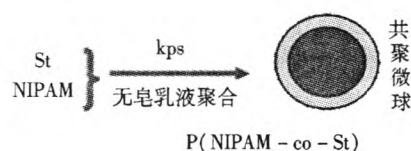


图1 P(NIPAM-co-St)共聚微球制备流程示意图

Fig.1 Schematic representation of the P(NIPAM-co-St) microspheres

2 结果与讨论

2.1 反应时间对微球粒径的影响

图2为不同反应时间合成的 P(NIPAM-co-St)微球的 TEM 照片。图

收稿日期:2013-10-16

作者简介:郭晓芸(1981-),女,河北石家庄人,讲师,硕士,主要研究方向为高分子纳米微球。

3 为反应时间与 P(NIPAM-co-St) 共聚微球平均粒径关系曲线。由图可见,在 10 h 内,微球的平均粒径随反应时间的增加而线性增加,因为在反应初期,形成的微球较小且稳定性较差,这些微球很容易团聚在一起而形成较大的颗粒。但当反

应时间大于 10 h 后,微球的平均粒径随反应时间的增加反而减小。这可能是微球长大到一定程度后,St 进入微球内部进行聚合时,微球表面层会脱落,因而使微球粒径稍有减小。

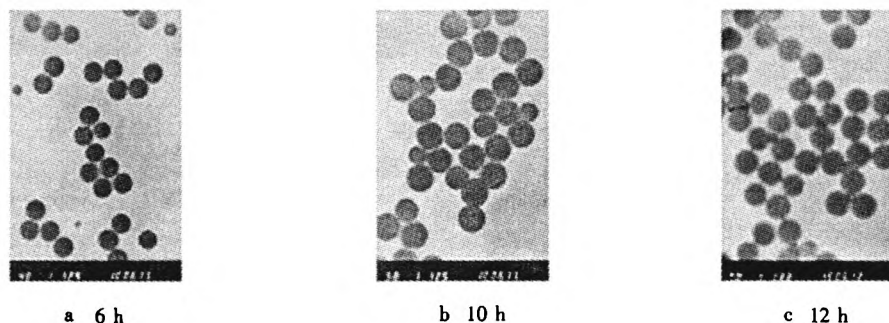


图2 不同反应时间合成的 P(NIPAM-co-St) 微球的 TEM 照片

Fig.2 TEM of microspheres with different polymerization times

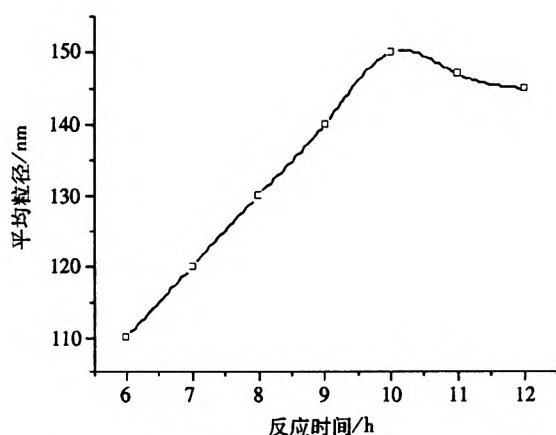


图3 反应时间与 P(NIPAM-co-St) 共聚微球平均粒径关系曲线

Fig.3 Effect of polymerization times on the mean diameter of microspheres

2.2 引发剂用量对微球粒径的影响

图4 为引发剂量与 P(NIPAM-co-St) 共聚微球平均粒径关系曲线。图5 为不同引发剂用量合成的 P(NIPAM-co-St) 微球的 SEM 照片。由图可见,不管引发剂用量如何变化,微球粒径均在 100~250 nm 范围内。当引发剂量从 2% (引发剂占单体总量百分数) 上升到 4% 时,微球平均粒径略有上升。这是因为引发剂量的增加,会导致引发剂产生的自由基数目增加,因此引发形成的活性链也增加,有利于相互缠结形成较大的生长核,从而生成较大的微球^[9]。但当引发剂量从 4% 上升到 6% 时,颗粒粒径随引发剂量增加而迅

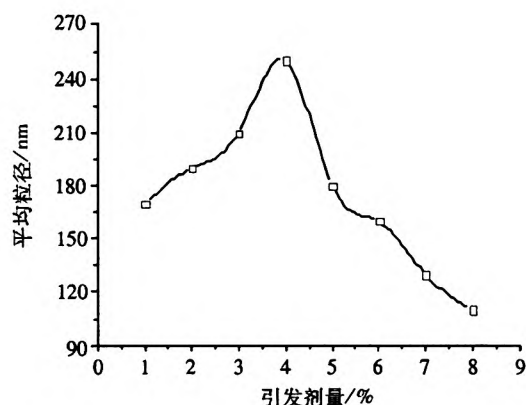


图4 引发剂量与 P(NIPAM-co-St) 共聚微球平均粒径关系曲线

Fig.4 Effect of different initiator dosages on the mean diameter of microspheres

速减小。这是由于当引发剂用量大时,产生的自由基增加,但自由基浓度太大时,它们之间碰撞的机会大大增加,使自由基真实浓度减小,因此引发的活性链也减少,使微球不能正常长大,造成微粒粒径普遍减小。

2.3 相比对微球粒径的影响

相比定义为初始加入的单体与溶剂的质量比。图6 为保持加入的 NIPAM 和 St 的质量比为 2:8 时,相比与 P(NIPAM-co-St) 共聚微球平均粒径关系曲线。由图可见,随着相比的增加,凝胶微球的平均粒径呈单调增大的趋势。因为在保持加入的 NIPAM 和 St 的质量比一定的条件下,单体

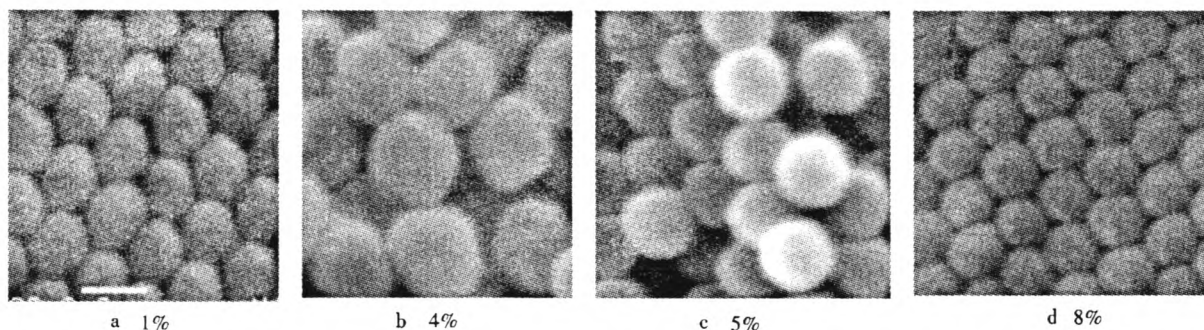


图 5 不同引发剂用量合成的 P(NIPAM - co - St) 微球的 SEM 照片
Fig. 5 SEM of microspheres with different initiator dosages

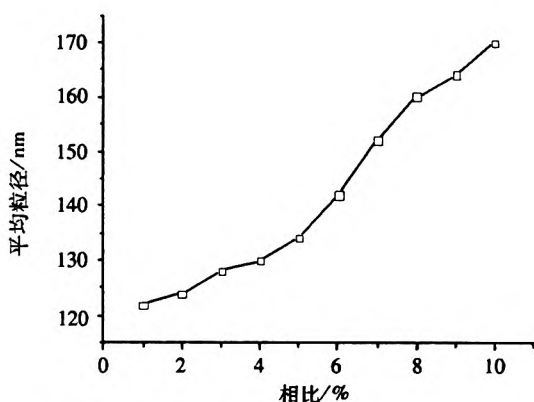


图 6 NIPAM 和 St 的质量比为 2:8 时,相比与 P(NIPAM - co - St) 共聚微球平均粒径关系曲线
Fig. 6 Effect of phase ratio dosages on the mean diameter of microspheres

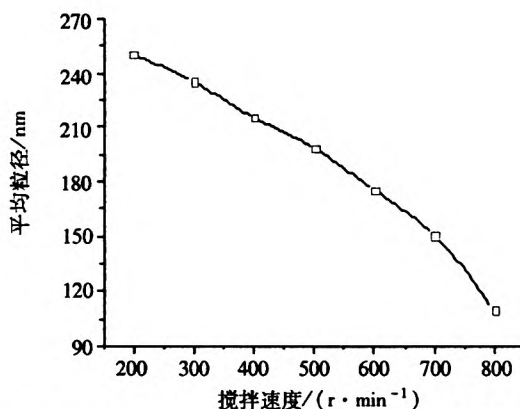


图 7 搅拌速度与 P(NIPAM - co - St) 微球平均粒径的关系曲线
Fig. 7 Effect of stirring rate on the mean diameter of microspheres

浓度的增加,必然会加快反应速度而使微球的粒径增大。

2.4 搅拌速度的影响

图 7 为搅拌速度与 P(NIPAM - co - St) 微球平均粒径的关系曲线。由图 7 可知,随着搅拌速度的上升,P(NIPAM - co - St) 微球的平均粒径单调下降。这是由于搅拌速度高时,自由基之间碰撞和反应形成的先驱粒子之间碰撞机会加大,反应速度加快,形成晶粒速度加快,使微球粒子变小。而搅拌速度低时,反应速度减慢,使微球有增大的时间,因此,微球的粒径较大。

3 小结

综上所述,用无皂乳液聚合法制备 P(NIPAM - co - St) 共聚微球的制备条件对制得的 P(NIPAM - co - St) 共聚微球平均粒径的影响,得到了如下结果:

- (1) 反应时间在 10 h 内,微球的平均粒径随反应时间的增家而增加,但当反应时间大于 10 h 时,平均粒径随反应时间的增加而稍有减小。
- (2) 当引发剂量增加时,微球平均粒径先略有上升,而后迅速减小。
- (3) 当相比增加时,微球的粒径单调增加。
- (4) 随着搅拌速度增大,粒径逐渐变小。

参考文献:

- [1] Hoffmann S. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and Diagnostics[J]. Control Release, 1987, 69(1):297 - 305.
- [2] Yoshio ka H, Mikami M, Nakai T, et al. Preparation of poly (N - isopropylacr ylamide) grafted silica gel and its temperatur

- edependent interaction with proteins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 1994, 6(6): 418-420.
- [3] Kondo A, Kaneko T, Higashitani K. Development and application of thermo-sensitive immunospheres for antibody purification[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 44(1): 1-6.
- [4] Shibayama M, Tanaka T. Volume phase-transition and related phenomena of polymer gels[J]. Advances in Polymer Science, 1993, 109: 1-62.
- [5] 张凯, 雷毅, 贾利军, 等. 核壳高分子微球的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29: 27-41.
- [6] 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, 2000.
- [7] Taylor M D, Carter C P. Preparation of anhydrous lanthanide halides, especially iodides[J]. J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 387-391.
- [8] Xiao X C, Chu L Y, Chen W M, et al. Preparation of submicron-sized monodispersed thermoresponsive core-shell hydrogel microspheres[J]. Langmuir, 2004, 20: 5247-5253.
- [9] 耿耀宗, 曹同玉. 合成聚合物乳液制造与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

Preparation of the Different-sized P(NIPAM-co-St) Copolymer Microspheres with an Emulsifier-free Emulsion Polymerization Method

GUO Xiaoyun¹, FENG Xiaojian², LUO Ming¹, YU Wenxiao¹

(1. Huihua College of Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050091, China;
2. Department of Discipline Construction, Hebei United University, Tangshan Hebei 063009, China)

Abstract: Based on N-isopropylacrylamide (NIPAM) and styrene (st), the synthesis of copolymer P(NIPAM-co-St) was made with an emulsifier-free emulsion of polymerization method. The effects of reaction time, initiator dosage, phase ratio and stirring rate on the average particle size of the different-sized P(NIPAM-co-St) copolymer microspheres were investigated. The results also show that an extended reaction time and increased reaction time can reduce heavily the size of copolymer microspheres. The effect of an increased phase ratio was reversed.

Keywords: N-isopropylacrylamide; Styrene; Copolymer microspheres; Size distribution

(责任编辑: 李华云)