

文章编号: 1002-1124(2009)01-0061-04

# 沉淀聚合法制备 VCL/NVP 温敏型微凝胶及其性能研究

李国英,姚洪伟\*,吴士萍,刘玉珍

(青岛大学 化学化工与环境学院,山东 青岛 266071)

**摘要:**用沉淀聚合法,以 N-乙基己内酰胺 (VCL)和 N-乙基吡咯烷酮 (NVP)为共聚单体、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)为交联剂,通过改变交联剂的量制备了一系列不同粒径的温敏型微凝胶。用纳米颗粒力度分析仪 (DLS)和原子力显微镜 (AFM)对凝胶进行了表征。结果表明:粒子为球型单分散;在 15~55 范围内凝胶粒径随温度升高而减小,具有温度敏感性,最低临界转变温度 (LCST)为 35;交联剂的量不改变最低临界转变温度,只改变粒子大小。

**关键词:**沉淀聚合法;温度敏感性;微凝胶;交联剂

**中图分类号:** TQ316.3; TQ427.6

**文献标识码:** A

Preparation and characterization of the thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam-co-N-vinylpyrrolidone) microgels through precipitation polymerization

LI Guo-ying, YAO Hong-wei\*, WU Tu-ping, LIU Yu-zhen

(College of Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** New thermosensitive microgel particles produced by using N-vinylcaprolactam (VCL), N-vinylpyrrolidone (NVP) and N,N-methylenebis(acrylamide) (MBA) through precipitation polymerization methods. VCL and NVP are comonomers, and MBA is cross-linker. A series of thermosensitive microgels was prepared through change the dose of cross-linker. The surface of the microgel particles were studied by atomic force microscope (AFM), and the temperature responsive behaviors were characterized by measuring the diameter of the microgels by dynamic light scattering (DLS) at different temperature. The results microgel particles are spheres and related to the size decreased with temperature increase in the range 15~55, the lower critical solution temperature (LCST) around 35, so it's a temperature sensitive microgel. The dose of cross-linker cannot change LCST only change the size of microgel particles.

**Key words:** precipitation polymerization; temperature sensitive; microgel; cross-linker

响应环境因素变化发生溶胀收缩的微凝胶,因在药物传递、化学分离、生物传感器、催化剂等领域存在潜在应用,一直倍受关注,其中能响应温度变化发生溶胀收缩的温敏型微凝胶是人们研究的热点<sup>[1]</sup>。以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm)为主要单体制备微凝胶的研究<sup>[2-4]</sup>最多,该微凝胶具有以下特性:在 32 左右有一低临界溶液温度 (LCST),溶液温度达到或高于这个温度时,微凝胶在一相当宽的浓度范围内可发生相分离,而当温度降低到 LCST 以下时,沉淀的凝胶粒子又能再迅速溶解<sup>[5]</sup>。即微凝胶温度高于 LCST 时体积收缩,低于

LCST 时则再度溶胀。最近人们发现 N-乙基己内酰胺 (VCL) 也有与此类似的性质,但其研究还较少,主要是通过乳液聚合、沉淀聚合、自组装等方法<sup>[6,7]</sup>。由于 LCST 的 32 左右接近人体温度,所以微凝胶应用于生物医学领域的研究备受关注。本论文用沉淀聚合法通过改变交联剂的投入量来调节凝胶粒子的大小和形貌,结果证明,交联剂可控制温敏型微凝胶粒子的大小和形貌。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

N-乙基己内酰胺 (VCL) (C.R.); N-乙基吡咯烷酮 (NVP); N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA); 偶氮二异 (N-胺己基) 丁脒 (ABA) 均为分析纯;去离子蒸馏水。

收稿日期: 2008-11-10

作者简介: 李国英 (1978-), 女, 山东临沂人, 在读硕士研究生, 从事纳米智能杂化材料的研究。

HPPS2001 马尔文 HPPS 纳米颗粒力度分析仪 (DLS); TG16A - WS 微量高速离心机; CSEM3000 型原子粒显微镜 (AFM)。

## 1.2 原料预处理

VCL 和 NVP 减压蒸馏; MBA 为 50 下甲醇溶解过滤, 重结晶 3 次, 低温干燥; 去离子蒸馏水先用混合型离子交换树脂交换后蒸馏。

## 1.3 微凝胶的制备

室温下将 0.9225g VCL、0.1025g NVP 和 0.0205g MBA 依次加入装有 95.00mL 去离子蒸馏水配有进出  $N_2$  口和搅拌的 250mL 三口烧瓶中, 搅拌溶解透明后, 通  $N_2$  升温至 70 并控温 1h, 使液体中的  $O_2$  充分除掉后, 加入刚刚溶解好的 0.025g 引发剂和 5mL 去离子蒸馏水溶液, 继续通  $N_2$  1h 后, 密封控温搅拌 7h, 停止反应<sup>[8]</sup>, 制得样品 MVN - 1。同样方法只改变交联剂的量分别为 0.0410、0.0660、0.0820、0.1025g 制备样品 MVN - 2、MVN - 3、MVN - 4、MVN - 5。

## 1.4 微凝胶的形貌及性质研究

将该微凝胶放入微量高速离心机中, 逐渐提高转速至  $10000 r \cdot \min^{-1}$ , 离心分离 30min 后将上层液体倒出, 下层固体超声分散离心洗涤 3 次, 配成浓度为 1.5% 左右的微凝胶。

**1.4.1 形貌分析** 将载波片先用质量比 3:1 的浓  $H_2SO_4 - H_2O_2$  混合液在 80 下煮 30min, 再用饱和  $NaOH$  水溶液浸泡 10min 后, 最后用蒸馏水冲洗烘干。将离心洗涤过的微凝胶采用浸拉法涂膜, 自然干燥 10h, 用原子粒显微镜对该膜进行分析表征。

**1.4.2 温度敏感性** 取 3mL 已离心洗涤过的微凝胶, 倒入 DLS 仪的样品池中, 将温度从 15 逐渐升至 55, 测量不同温度下凝胶的粒径分布, 每次测量时恒温保持 10min 以使粒子达到溶胀平衡, 测量 3 次取平均值, 以提高结果的准确性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶形成过程分析

单体及交联剂的结构如图 1 所示。

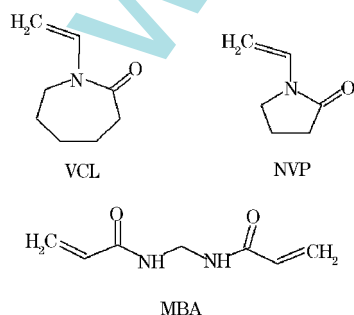


图 1 微凝胶所用单体和交联剂

Fig 1 Substances used for microgel synthesis

由图 1 可见, VCL 和 NVP 均为含双键单体, 在引发剂的作用下发生无规共聚, 交联剂 MBA 两端的单键与 VCL 和 NVP 的无规预聚物发生聚合反应, 从而使它们交联在一起形成无规的网状结构。在水中, 各双键的聚合几率相同, 所以形成一种球型粒子。又由于各个链段的亲水性不同, 亲水性弱的 VCL 链段在内, 亲水性强的 NVP 链段在外, 外面的 NVP 链段在水分子的作用下达到溶胀平衡, 从而形成一种稳定的微凝胶。

### 2.2 凝胶的形貌分析

为了观察粒子的形貌, 将离心洗涤超声分散后的液体涂膜, 用 AFM 对膜进行了观察, 如图 2、3 所示, 发现粒子呈球型, 粒径为单分散分布。

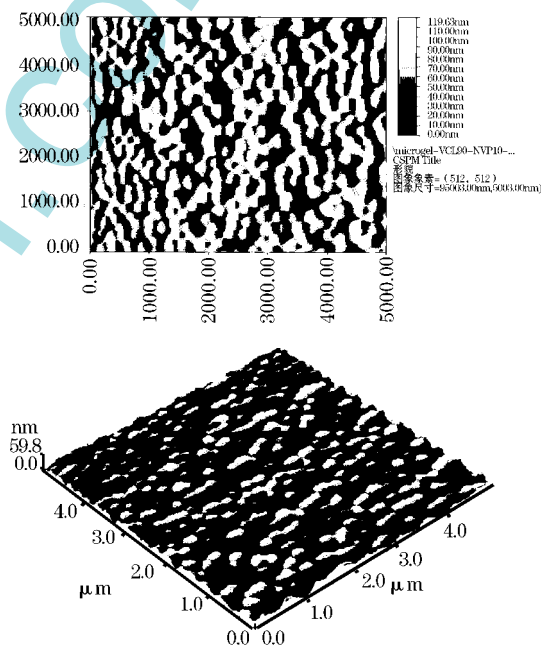
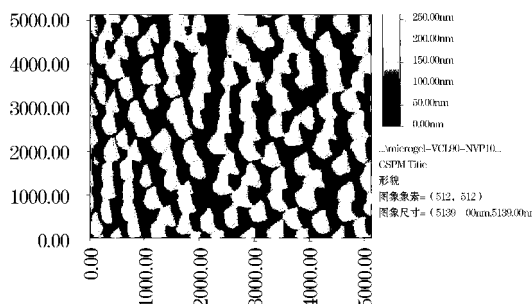


图 2 样品 MVN - 2 的 AFM 照片

Fig 2 AFM pethograph of sample MVN - 2

在图 2 中, 当交联剂占单体 4% 时, 我们可以看到粒子较小, 只有 300nm 左右, 且大小分布较为均匀, 接近于球型。



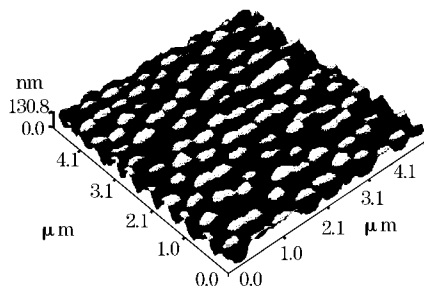


图3 样品 MVN - 4 的 AFM 照片

Fig 3 AFM photograph of sample MVN - 4

在图3中,当交联剂占单体8%时,粒子较大为530nm左右,分布较图2均匀,但表面有些变形。这是因为交联剂增多时交联密度增大,链节变多链段变长,聚合物表面变柔软。

### 2.3 温度敏感性

用纳米颗粒粒度分析仪(DLS)对凝胶粒径进行分析,发现在15~55范围内,该凝胶粒径随着温度的升高有规律的下降,且无论从升温方向测量,还是从降温方向测量其粒径的变化规律基本不变,见图4中的a、b、c。

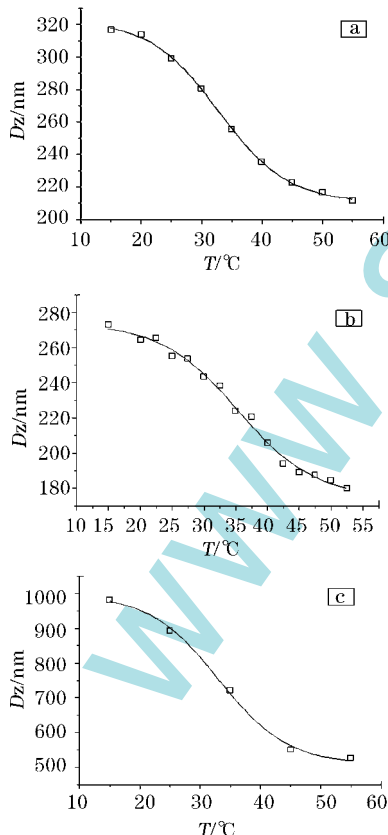


图4 温度对微凝胶粒径的影响

(a: MVN - 1; b: MVN - 3; c: MVN - 5)

Fig 4 Effect of temperature on diameter of microgels

从图4中可以看出,不同的交联剂投入量下的微凝胶z均粒径大小随温度的变化规律基本相同,

都是随温度升高有规律的减小,每条曲线的拐点均在35附近,说明该系列微凝胶的最低临界转变温度(LCST)为35,所以该凝胶具有温度敏感性,是一种温敏型微凝胶。

这是因为VCL的酰胺基团和水分子之间形成一种氢键缔合,使得粒子内包含大量的水分子,当温度升高时这种缔合减弱,粒子内包含的水分子被释放出来体积减小,所以其粒径随着温度的升高而减小具有温度敏感性。

### 2.4 交联剂对凝胶的影响

控制单体质量比为90:10不变,只改变交联剂的投入量,做了一系列的对比实验,发现交联剂的投入量低于单体质量2%和高于10%时,不能形成稳定单分散的微凝胶,表1列出了改变交联剂的投入量,做出的一系列微凝胶。

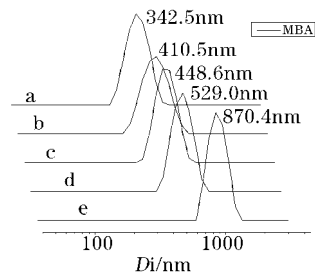
表1 交联剂MBA对凝胶的影响

Table 1 Effect of MBA on microgels

样品	VCL /g	NVP /g	MBA /g	MBA占单体质量 /%	凝胶外观
MVN - 1	0.9225	0.1025	0.0205	2	淡蓝色透明
MVN - 2	0.9225	0.1025	0.0410	4	偏蓝色透明
MVN - 3	0.9225	0.1025	0.0660	6.5	蓝白色半透明
MVN - 4	0.9225	0.1025	0.0820	8	乳白色半透明
MVN - 5	0.9225	0.1025	0.1025	10	白色不透明

从表1中可以看出,交联剂增多时凝胶颜色变深、粒子变大。

用纳米颗粒粒度分析仪(DLS)对不同交联剂投入量下的微凝胶进行了分析,结果见图5。



a MVN - 1; b MVN - 2; c MVN - 3; d MVN - 4; e MVN - 5

图5 25时微凝胶粒径分布

Fig 5 Particle size distribution of microgels at 25

从图5中可以看出,凝胶均为单分散,分布系数均低于0.1。交联剂的投入量从2%增大到10.0%时,粒子的强度分布从342.5nm增大到870.4nm,所以交联剂的投入量能有规律的改变粒子的大小,这是因为交联剂增多时,交联密度增大,交联在一起的链段变多,所以粒子变大。

### 3 结论

用沉淀聚合法,以 N - 乙烯基己内酰胺 (VCL) 和 N - 乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为共聚单体、N,N - 亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂可制得球型单分散的微凝胶;粒径在温度为 15 ~ 55 范围内随温度升高而降低,最低临界转变温度 (LCST) 为 35 , 具有温度敏感性,是一种温敏型微凝胶;交联剂占单体质量 2% ~ 10% 时能形成稳定单分散的微凝胶,且随交联剂投入量的增大凝胶粒子有规律的减小。

#### 参 考 文 献

- [1] 刘维俊,黄永民,刘洪来. 温度 - pH 敏感性核壳结构微凝胶的制备及性质 [J]. 化学学报, 2007, 65 (2): 91 - 94.
- [2] 张晓丽,张艳. 具有 pH 及温度敏感性的互穿网络水凝胶的合成及其性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2006, 23 (7): 20 - 22.
- [3] M Karg, I P - Santos, B R Gonzalez, *et al* Temperature, pH,

and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM - Poly (allylacetic acid) Copolymer Microgels [J]. Langmuir, 2008, 24: 6300 - 6306.

- [4] IM. Okhapkin, IR. Nasimova, E E. Makhaeva, *et al* Effect of Complexation of Monomer Units on pH - and Temperature - Sensitive Properties of Poly (N - vinylcaprolactam - co - methacrylic acid) [J]. Macromolecules, 2003, 36: 8130 - 8138.
- [5] A Pich, S Bhattacharya, Yan Lu, *et al* Temperature - Sensitive Hybrid Microgels with Magnetic Properties [J]. Langmuir, 2004, 20: 10706 - 10711.
- [6] V Boyko, S Richter, W Burchard, *et al* Chain Dynamics in Microgels: Poly (N - vinylcaprolactam - co - N - vinylpyrrolidone) Microgels as Examples [J]. Langmuir, 2007, 23: 776 - 784.
- [7] A Inaz, J Forcada N - Vinylcaprolactam - Based Microgels: Effect of the Concentration and Type of Cross - linker [J]. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2008, 2766 - 2775.
- [8] V Boyko, S Richter, I Grillo, *et al*. Structure of Thermosensitive Poly (N - vinylcaprolactam - co - N - vinylpyrrolidone) Microgels [J]. Macromolecules, 2005, 38: 5266 - 5270.

(上接 60 页)

表 7 平行实验结果

Table 7 Parallel test results

得量 /g	30.60	30.60	30.59	30.46	30.59
收率 /%	99.03	99.03	98.99	98.57	98.99

### 3 结论

以 PVC 吸附二乙烯三胺合成氯化胆碱的最佳条件为:催化剂的用量是 0.2g,三甲胺与氯乙醇的摩尔比为 1.0215 : 1,反应时间为 85min,反应温度为 60 。这不仅避免了有毒的三甲胺大量逸出,而且催化剂可自制,易分离,回收和循环使用,使其成本大大降低。该工艺操作简单,产品易分离提纯,易干燥,收率高,纯度高,易推广使用。

#### 参 考 文 献

- [1] 谢温磊,等. 氯化胆碱的合成及应用 [J]. 饲料工业, 1997, (11).
- [2] 尹国强,等. 氯化胆碱合成工艺研究 [J]. 广州化工, 2000, (04).
- [3] 孙德岭. 氯化胆碱载体的研究 [J]. 饲料工业, 1994, 15 (11): 34 - 36.
- [4] 宋成盈,等. 自催化法合成氯化胆碱的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1998, (04).
- [5] 唐桂芬,兰尊海. 50%氯化胆碱粉剂中氯化胆碱含量的快速测定 [J]. 饲料工业, 1999, 20 (10): 41.
- [6] 石荣铭,等. 离子交换树脂催化剂法合成氯化胆碱新工艺的研究 [J]. 西南工学院, 2000, (01): 44 - 45; 48.
- [7] 徐明全. 三相催化法合成氯化胆碱 [J]. 广东化工, 1990, (04): 28 - 29.
- [8] 陈洪龄. 三甲胺氧化制备 N,N - 二甲基甲酰胺的研究 [J]. 化学工程师, 1995, (04) 7 - 8.