

N,N 2亚甲基双丙烯酰胺与 42乙烯基吡啶共聚微凝胶的 2射线辐照合成³

陈庆德 沈兴海³ 高宏成

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

摘要 通过 2射线辐照技术,在稀水溶液中实现了 N,N 2亚甲基双丙烯酰胺(Bis)与 42乙烯基吡啶(42VP)的无皂乳液共聚,得到平均流体力学半径(R_h)为 56~152 nm 的一系列微凝胶,并通过红外光谱、热分析、透射电镜进行了表征。通过测定 R_h 、吸光度、凝胶比,研究了与 Bis 共聚的单体及比例、剂量和剂量率对微凝胶合成的影响。结果表明,微凝胶的大小可以通过吸收剂量、单体相对含量的改变来进行控制。最后,对微凝胶的形成机理进行了初步探讨。

关键词 微凝胶, 42乙烯基吡啶, N,N 2亚甲基双丙烯酰胺, 2射线辐照, 无皂乳液共聚

聚合物微凝胶(简称为微凝胶)为直径在 1 nm ~ 1 μm 范围内、具有分子内交联结构的聚合物颗粒^[1,2]。若在聚合物微凝胶颗粒的表面或内部带有可以进一步反应的基团,即为反应性聚合物微凝胶(简称为反应性微凝胶)^[2]。Funke 等人在此领域进行了系统的、开创性的研究^[1~3]。由于它具有特殊的流变学性质和在生物医学、涂料与染(颜)料

品,分析纯,使用前分别用丙酮2苯、氯仿重结晶,常温减压干燥;甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA),分析纯,购自北京化学试剂公司,使用前减压蒸馏提纯。实验用水为3次水。

112 聚合反应及凝胶含量的测定

将定量的 Bis、42VP(或 MAA、AA、AM)与三次水充分混合后,移入辐照管(直径为 15 mm)中,控制管中液面高度约为 5 cm。通高纯 N₂ 20 min 以排除体系中的 O₂ 后封管,于钴源(剂量率通过硫酸亚铁剂量计测定)中的特定位置照射一定时间。随后,将微凝胶倒入培养皿中,40℃下真空干燥 24 h 后迅速称重(W_b);然后用乙醇、水分别于索氏提取器中抽提 24 h,40℃下真空干燥 24 h 后迅速称重(W_a)。按下式计算凝胶比和溶胶比:

$$\text{凝胶比 } g = \frac{W_a}{W_b}; \text{ 溶胶比 } s = 1 - g$$

113 透射电子显微镜(TEM)观测

将样品原液滴到涂有方华膜的铜网上,自然干燥后用 JEOL JEM200CX 型透射电镜观察微凝胶颗粒的形貌。

114 动态光散射(DLS)

将微乳胶稀释至适当浓度并经过高速离心(12000 r/min、30 min)后,使用 ALV/DLS/LS2502F 动态激光光散射仪测量微凝胶的流体力学半径 R_h ,激光器的波长为 63218 nm,测量角度为 90°,测量温度为 25℃。测量过程中,在保证散射信号可测量的前提下,入射光强应尽可能弱。允许的最大误差为 ±5%。

Table 1 Effect of different monomers copolymerized with Bis on the characteristics of polymers (Dose rate: 2511 Gy/min, Dose: 1 kGy)

No.	Monomer	Concentration (mol/L)		Characters after irradiation	Transmissivity (800 nm, %) ^[3]		\overline{R}_h (nm)
		Monomer	Bis		a	b	
1	42VP	0.104	0.12	Translucent emulsion	8617	9714	5612
2	MAA	0.104	0.12	White emulsion	<0.101	6218	
3	AA	0.104	0.12	White emulsion	<0.101	4918	
4	AM	0.104	0.12	White bulk gel			
5			0.12	White bulk gel			

a) Original emulsion; b) Emulsion diluted by 100 times

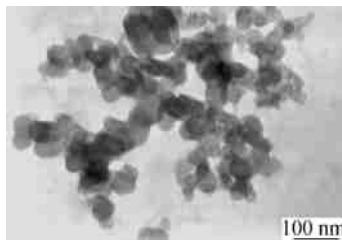


Fig. 1 TEM photograph of poly(Bis2co42VP) microgel

115 热分析

将未经抽提处理的微凝胶充分干燥后,于 Setaram DSC131 差示扫描量热仪测其 DSC 图谱。测量过程中通高纯 N₂ 吹扫。

116 红外光谱

除 42VP 采用液膜法外,其余样品均采用 KBr 压片法,用 Thermo Nicolet Nexus FT2IR 红外光谱仪测定样品的红外光谱。检测器选用 DTGS, 样品分析分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次。

117 吸光度

采用 Shimadzu UV22401 PC 对原液或稀释后的微凝胶在 700 nm 或 800 nm 波长处测定。比色皿采用光程为 1 cm 的玻璃比色皿。

2 结果与讨论

211 不同单体对聚合物形态的影响

从表 1 中可以看出,不同的单体与 Bis 共聚得到聚合物的性状不同,尤其以 42VP 与 Bis 共聚所得结果最佳,其固含量达到约 314% 时仍然能够得到半透明的乳液,而其它单体与 Bis 共聚得到的是白色块状凝胶或白色乳液。图 1 为 42VP 与 Bis 共聚得到的微凝胶的 TEM 图像,从图中可以看到球形微凝胶颗粒相互重叠,其直径(d)从 30 到 80 nm,具有较窄的分布;与 DLS 的结果(\overline{R}_h)相比,TEM 测得的粒径略小,这可能是微凝胶颗粒在干燥过程中失水收缩的结果。

212 剂量对微凝胶合成的影响

由于辐照前溶液中 Bis 的相对含量很大,故只需要约 1 kGy 就可以达到最高凝胶含量(图 2a)。在凝胶含量较低的区域, s 与 $1PD$ (D 为吸收剂量)具有很好的线性关系(图 2a),故可求得 $s = 1$ 时的剂量(即凝胶剂量 D_g)为 22818 Gy。

在凝胶点后,微凝胶的 \overline{R}_h 随剂量的增加而减

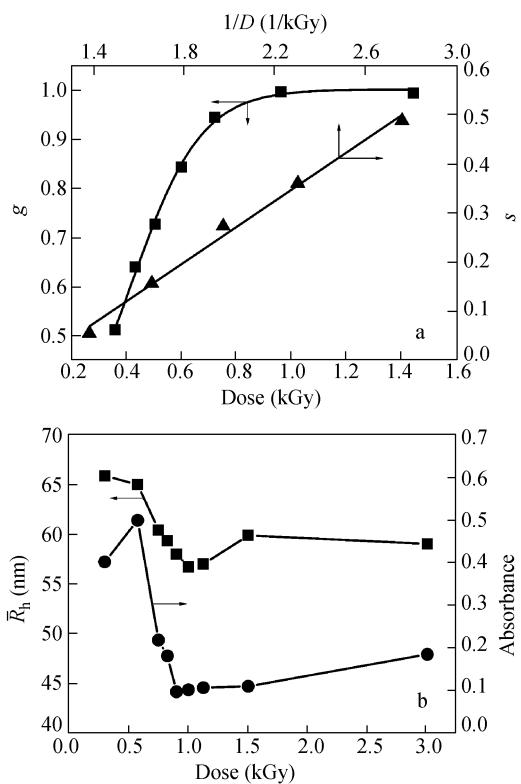


Fig. 2 Effect of dose on the copolymerization of 42VP and Bis
([42VP] = 0104 molL⁻¹, [Bis] = 012 molL⁻¹)

a) The gel ratio curve of copolymerization of Bis and 42VP and the linear relation between sol ratio s and $1/D$ (Dose rate : 2415 Gy/min); b) Average hydrodynamic radius and absorbance of microgels (wavelength:700 nm) affected by the given dose (Dose rate : 2511 Gy/min)

J.V.,

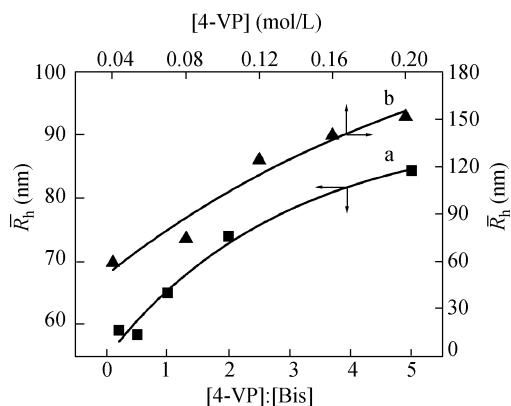


Fig. 4 Effect of the 42VP content on the average hydrodynamic radius of microgels

Dose: 3 kGy; a) $[42\text{VP}] + [\text{Bis}] = 0.124 \text{ mol/L}$; b) $[\text{Bis}] = 0.12 \text{ mol/L}$

粒的相对大小。

215 聚合物的IR分析

从IR图谱(图5,详细的峰的指认见表2)可以看出,原料的IR图谱明显不同于产物的IR图谱,证实聚合、交联反应确实发生。特别是42VP在 1596 cm^{-1} (吡啶环的C=N伸缩振动)处的吸收峰在交联聚合后,由于共轭体系变小,而位移至 1603 cm^{-1} 处。Bis在 993 cm^{-1} (=C-H面外摇摆振动)处的吸收峰在交联聚合后变弱,说明聚合后有双键剩余。这是由于空间因素制约,并非所有的双键都参与形成网状结构的缘故,故所得微凝胶为反应性微凝胶。

216 聚合物的DSC分析

通过对42VP与Bis(两者浓度均为0.112

Table 2 The characteristic peak ascription and change of peak position before and after polymerization

	Before polymerization		After polymerization	
	a 42VP	b Bis	c	d
N—H		3307 cm^{-1}	Broaden	Broaden
=C—H	3026 cm^{-1}	3068 cm^{-1}	Concealed by N—H peak	
C=O		1658 cm^{-1}	Broaden	Broaden
C=C	1633 cm^{-1}	1627 cm^{-1}	Concealed by C=O peak	
C≡N (Pyridine ring)	1596 cm^{-1}		1603 cm^{-1} (shoulder)	1603 cm^{-1}
=C—H	989 cm^{-1}	993 cm^{-1}	989 cm^{-1} (weak)	
pyridine ring	992 cm^{-1}		1002 cm^{-1}	1002 cm^{-1}

In the IR spectrum of 42VP, =C—H and pyridine ring combine into a split peak.

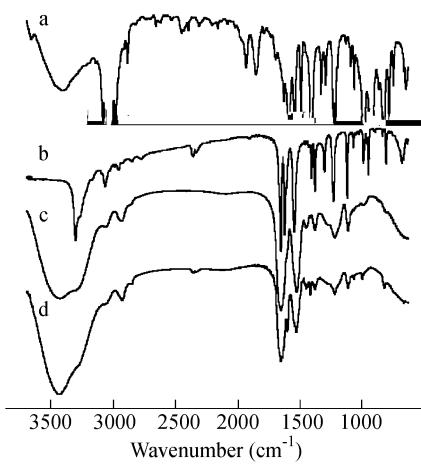


Fig. 5 IR spectra of the microgels and monomers

a) 42VP, b) Bis; c) Poly(Bis₂co42VP) ($[42\text{VP}]:[\text{Bis}] = 1.5$, $[\text{Bis}] = 0.12 \text{ mol/L}$), d) Poly(Bis₂co42VP) ($[42\text{VP}] = [\text{Bis}] = 0.112 \text{ mol/L}$)

照共聚得到反应性微凝胶。

217 微凝胶形成机理的初探讨

由于42VP分子中的乙烯基与吡啶环形成共轭体系,聚合时单体自由基或链段自由基上的电子可通过共轭结构转移到吡啶环上,使所得自由基较稳定,使42VP的聚合反应具有较小的 k_p 和 $k_p P k_t^{1/2}$ 值(见表3, k_p 、 k_t 分别为链增长速率常数和链终止速率常数,聚合速率与 $k_p P k_t^{1/2}$ 成正比),即不易链增长,易导致链终止。另外,Bis的第一双键参与聚合后,它的第二双键的反应活性下降^[26]。这样,在聚合初期得到支化度较低的短链聚合物。随着42VP和Bis浓度的降低,短链聚合物开始发生变化,并通过聚合物链中Bis单元的第二双键发生分子内交联反应,在水中的溶解度下降而从水相析出,形成基本初始粒子。基本初始粒子一旦形成,便会捕捉水相中的自由基活性链和富集Bis而继续增长成核,微凝胶的浓度逐步增大。随着吸收剂量的增加,富集于微凝胶中未反应的交联剂与剩余双键继续聚合、交联形成一个

更加紧密的结构。由于空间因素的制约,在微凝胶颗粒表面有相当数量的双键剩余,在辐照过程中微凝胶颗粒能够通过表面双键聚合而聚并。但是由于微凝胶的浓度较小,聚并的几率较小。

Table 3 k_p , k_t and $k_p k_t^{1/2}$ of different monomers(25 °C)

	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_p k_t^{1/2}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) ^{1/2}
42VP ^a	12	3×10^6	01007
MAA ^b	4164×10^3	1113×10^7	1138
AA ^b	2193×10^4	118×10^8	2118
AM ^b	7131×10^4	6111×10^8	2196

^a Value taken from Ref[25]; ^b Value calculated from Ref[27]

表3中,比较本文中与Bis共聚的几个单体的 k_p 和 $k_p k_t^{1/2}$ 值,可以看出AM>AA>MAA>>42VP。根据上述分析,与Bis共聚初期得到的聚合物链长度顺序为AM>AA>MAA>>42VP。AM与Bis共聚初期形成的高分子由于轻微水解生成带少量正电荷,聚合物链中正电荷较集中部分能够较好地伸展;而AA、MAA与Bis共聚初期形成的聚合物链由于羧基部分电离生成的 $-COO^-$ 与 $-CONH_3^+$ 发生电荷中和而呈蜷曲线团状^[28]。这样在Bis与AM共聚体系中,随着

链增长反应的进行,Bis和AM的浓度逐渐降低,长链聚合物的支化成为可能。在水中,由于聚合物链较长,在发生分子内交联的同时,还能发生分子间交联,使其在水中的溶解性变差,最终发生相分离而从水相析出。最初生成的凝胶继续与水相中的单体、交联剂进行聚合、交联,反应混合物最终形成宏观凝胶。由于在合成过程中出现相分离,并且凝胶的折光指数与水的折光指数差别较大,使所得凝胶不透明。而在AA、MAA与Bis共聚体系,由于高分子链的蜷曲构象不利于分子间交联,而有利于分子内交联形成微凝胶。

综上所述,在剂量率为2511 Gy/min、剂量约为1 kGy条件下,42VP(0104 mol/L)与Bis(012 mol/L)的稀水溶液经2射线辐照无皂乳液聚合得到固含量约为314%、平均流体力学半径为5612 nm的反应性微凝胶。在所选取的与Bis共聚的单体中,以42VP的效果最佳,并且所得微凝胶的大小可以通过吸收剂量、单体相对含量的改变来进行调控,剂量率对其影响不大。42VP具有较小的 k_p 和 $k_p k_t^{1/2}$ 值,有利于得到微凝胶。这对提高水溶液中合成其它微凝胶的固含量具有借鉴意义。

REFERENCES

- Murray MJ, Snowden MJ. Adv Colloid Interf Sci, 1995, 54: 73~91
- Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Polymer Emulsion: Synthesis Principles, Performances and Applications(聚合物乳液合成原理、性能及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 452~461
- Xu Deheng(徐德恒), Guan Yunlin(管云林). Functional Emulsion & Latex(功能性乳液胶乳). Shanghai(上海): Shanghai Science & Technology Press(上海科技出版社), 1989. 78~86 & 67~68
- Saunders B R, Vincent B. Adv Colloid Interface Sci, 1999, 80: 1~25
- Pelton R. Adv Colloid Interface Sci, 2000, 85: 1~33
- Pichot C, Elaissari A, Duracher D, Meunier F, Sauzedde F. Macromol Symp, 2001, 175: 285~297
- Xu S, Zhang J, Paquet C, Lin Y, Kumacheva E. Adv Funct Mater, 2003, 13: 468~472
- Debord J D, Eustis S, Debord S B, Lofye M T, Lyon L A. Adv Mater, 2002, 14: 658~662
- Kiser P F, Wilson G, Needham D. Nature, 1998, 394: 459~461
- Jeong B, Bae Y H, Lee D S, Kim S W. Nature, 1997, 388: 860~862
- Puig L J, Sanchez Diaz J C, Villacampa M, Mendizabal E, Puig J E, Aguiar A, Katime I. J Colloid Interf Sci, 2001, 235: 278~282
- Antonietti M, Rosenauer C. Macromolecules, 1991, 24: 3434~3442
- Pelton R H, Chibante P. Colloids and Surfaces, 1986, 20: 247~256
- Pitarresi G, Licciardi M, Craparo E F, Calderaro E, Spadaro G, Gammona G. Radiat Phys Chem, 2002, 65: 159~167
- Ulanski P, Rosiak J M. Nucl Instrum Meth B, 1999, 151: 356~360
- Zhai Maolin(翟茂林), Ha Hongfei(哈鸿飞), Fumio Y, Keizo M. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 663~667
- Yoshida M, Asano M, Kaetsu I. Yakuzaigaku, 1982, 42: 137~145
- Wang B, Mukataka S, Kodama M, Kokufuta E. Langmuir, 1997, 13: 6108~6114
- Schmidt T, Querner C, Arndt K. Nucl Instrum Meth B, 2003, 208: 331~335
- Kadlubowski S, Grobelny J, Olejniczak W, Cichomski M, Ulanski P. Macromolecules, 2003, 36: 2484~2492
- Kim W S, Seo K H, Hwang Y Y. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1988, 26: 347~350

- 22 Rivas B L ,Pooley S A ,Acketon E ,Geckeler K E .J Appl Polym Sci ,2002 ,85 :2559 ~ 2563
- 23 Pinkrah V T ,Snowden M J ,Mitchell J C ,Seidel J ,Chowdhry B Z ,Fern G R .Langmuir ,2003 ,19 :585 ~ 590
- 24 Zhou Zukang(周祖康) ,Gu Tiren(顾惕人) ,Ma Jiming(马季铭) . Foundation of Colloid Chemistry(胶体化学基础) . 2nd ed. Beijing(北京) : Peking University Press(北京大学出版社) ,1996. 200 ~ 203
- 25 Brandrup J ,Immergut E H .Polymer Handbook. 3rd ed. New York:John Wiley & Sons Inc ,1989. P27 & P76
- 26 Tobita H ,Hamielec A E .Polymer ,1990 ,31 :1546 ~ 1552
- 27 Gromov V F ,Galperina N I ,Osmanov T O ,Khomikovskii P M ,Abkin A D . Eur Polym J ,1980 ,16 :529 ~ 535
- 28 Lin Shang'an(林尚安) ,un () ,Yang Zha856(北京) :Sc-47(i)-4600出版社