

共轴微反应器制备单分散聚 *N*-异丙基 丙烯酸酰胺/蒙脱石纳米复合微凝胶

纪磊鹏, 张青红, 李耀刚, 王宏志

(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:以蒙脱石 (Clay) 为交联剂, 采用含有 *N,N,N'*-四甲基乙二胺 (TEMED) 的豆油溶液为连续相, 含有单体 *N*-异丙基丙烯酸酰胺 (NIPAm)、引发剂过硫酸钾 (KPS) 和分散有蒙脱石的水溶液为分散相, 在共轴毛细管微反应器中制备了单分散聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺/蒙脱石 (PNIPAm/Clay) 复合微凝胶。红外光谱分析表明: 单体的 C=C 双键的红外特征峰 $917, 965 \text{ cm}^{-1}$ 和 992 cm^{-1} 在聚合后的微凝胶红外谱图中消失, 而 Clay 的 Si—O 键特征峰 $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 则出现在微凝胶的红外谱图中。研究了不同内径的管头、分散相的流速和表面活性剂的浓度对微凝胶大小的影响。结果表明通过更换微反应器内管管头可以将微凝胶的直径从 $300 \mu\text{m}$ 变为 $450 \mu\text{m}$ 左右; 通过调节连续相的流速可以制备粒径分散系数 $< 5\%$ 、粒径在 $315 \sim 435 \mu\text{m}$ 的微凝胶; 连续相中加入表面活性剂聚甘油聚蓖麻醇酯 (PGPR) 也可以有效降低微凝胶粒径。

关键词: 微反应器; *N*-异丙基丙烯酸酰胺; 蒙脱石; 微凝胶

中图分类号: O648.17; TB332

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0040-03

Preparation of monodisperse poly(*N*-isopropylacrylamide)/clay nanocomposite hydrogel microspheres using coaxial microfluidic device

Ji Lei-peng, ZHANG Qing-hong, Li Yao-gang, WANG Hong-zhi

(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A monodisperse nanocomposite poly (*N*-isopropylacrylamide)/clay (PNIPAm/Clay) microspheres is synthesized with coaxial microfluidic device using clay as cross-linker. The disperse phase contains the monomer (*N*-isopropylacrylamide) (NIPAm), the initiator (potassium peroxydisulfate) (KPS), the cross-linker (clay) and deionized water. The immiscible continuous phase is composed of soya-bean oil and the catalyst (tetramethyl ethylene diamine) (TEMED). The monomer, NIPAm, has three distinctive absorbance peaks at $917, 965, 992 \text{ cm}^{-1}$, indicating the vibration of the monomer's C=C double bond. However, these characteristic peaks disappear in the FT-IR spectra of PNIPAm/Clay and the Si—O characteristic peaks of clay, $1\,000 \text{ cm}^{-1}$, appears in the FT-IR spectra of PNIPAm/Clay. The effects of changing tips, the flow rate of continuous phase and the content of the surfactant on the size of the microgels are studied. The results show that the microgels from $300 \mu\text{m}$ to $450 \mu\text{m}$ can be synthesized by changing the tips of the dispersed phase injection tube; The size of the microgels between 315 and $435 \mu\text{m}$ with dispersion coefficient below 5% can be adjusted by changing the flow rate of continuous phase; The diameter of the microgels decreases when the content of the surfactant (polyglycerol polyricinoleate) (PGPR) in the continuous phase increases.

Key words: microfluidic device; *N*-isopropylacrylamide; clay; microgels

响应性微凝胶是一种内部高度交联的高分子聚合物粒子, 通常以胶态形式溶胀于一定的溶剂中。当温度、pH、离子强度等外界环境发生改变时, 响应性凝胶会自动释放或者吸收溶剂, 从而导致其微凝胶体积发生膨胀或者收缩^[1]。由于微凝胶的特殊响应性能, 其在药物释放^[2]、催化剂^[3]、传感器^[4]、光电^[5]等方面显示出了良好的应用前景。

微反应技术也称为微化工技术, 其流体尺寸非常小 (通常为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$), 比表面积非常大 ($1\,000 \sim 5\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$), 可实现反应物料的瞬间混合和对反应温度的精确控制, 在热交换、气相/液相反应和不

同类型气相反应方面有广泛的应用, 因此受到世界各大公司的关注^[6-7]。按照其微结构的不同主要分为以下几类: 微通道反应器、毛细管微反应器、降膜式微反应器、多股并流式微反应器、微孔阵列和膜分散式微反应器以及外场强化式微反应器等^[8], 其中毛细管微反应器由于成本低廉、装置简单而受到广泛的关注^[9]。这种技术也是制备粒径在 $10 \sim 1\,000 \mu\text{m}$ 微凝胶的一种有效方法, 已经成功用于制备具有良好单分散和可控形貌的响应性微凝胶^[10]。以 *N*-异丙基丙烯酸酰胺为单体制备的热敏性微凝胶由于具有接近人体体温的相转变温度 (32°C 左右) 而

收稿日期: 2010-11-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50772022); 教育部科技创新工程重大项目培养基金项目 (708039); 上海市重点学科建设项目 (B603); 高等学校学科创新引智计划项目资助 (111-2-04); 中央高校基本科研业务费专项基金资助

作者简介: 纪磊鹏 (1984-), 男, 硕士生, jileipeng@126.com; 王宏志 (1970-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能纳米材料, 通讯联系人, 021-67792881, wanghz@dhu.edu.cn。

受到广泛的关注^[11],通常以单体(N-异丙基丙烯酰胺)与化学交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)在微反应器中发生自由基聚合,制备的微凝胶强度比较弱,使用光学显微镜测试其形貌时甚至需要将其放在溶剂中来观察,否则微凝胶本身不能保持其原有形貌^[12]。近来,以蒙脱石为交联剂制备的凝胶因具有良好的强度和溶胀性能而受到广泛的关注^[13]。目前,通过微反应器制备以蒙脱石为交联剂的具有良好强度的微凝胶的研究尚未见报道。笔者利用该实验室自制的共轴毛细管微反应器^[9,14]成功制备了以锂蒙脱石为交联剂的单分散、力学性能良好的尺寸可调的PNIPAm/Clay微凝胶。

1 实验部分

1.1 主要原料

N-异丙基丙烯酰胺(纯度为98%),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;锂蒙脱石,英国Rockwood公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、过硫酸钾和四甲基乙二胺,均购自国药集团化学试剂有限公司;聚甘油聚蓖麻醇酯(PGPR),河南正通化工有限公司;豆油,上海良友海狮油脂实业有限公司;实验中所用水均为蒸馏水。

1.2 溶液的配制

分散相配制:将0.24 g 锂蒙脱石分散在14 mL 蒸馏水中,称取1.5 g NIPAm 单体溶解到上述水溶液中,连续向该溶液通入氮气30 min 以除氧。同时配置0.015 g/mL 过硫酸钾的水溶液,同样进行除氧处理。取1 mL 上述过硫酸钾溶液与14 mL 单体溶液混合后注入注射器。

连续相配制:将5 mL 催化剂(四甲基乙二胺)加入50 mL 豆油中作为连续相。然后将不同含量的表面活性剂加入到上述溶液中。

1.3 微凝胶的制备

将连续相和分散相溶液分别装入注射器中,置于2台推进泵上,连接共轴微反应器,生成尺寸均一的液滴;经过60℃水浴聚合后,由无色变为乳白色。最后收集,洗涤微凝胶,干燥后测试。

1.4 样品表征

利用美国Nicolet公司生产的Nexus傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对微凝胶进行光谱分析,KBr压片。

利用配有摄像头(型号Moticam 2006 Plxel)的国产Motic BA300 偏振数码显微镜观察微凝胶的形貌,并利用其分析软件测试每个微凝胶大小。使用

粒径分散系数(CV)来表征PNIPAm/Clay的单分散性,它是相对于粒子直径的标准偏差,见式(1)、式(2)。

$$D = \sum D_i/n \quad (1)$$

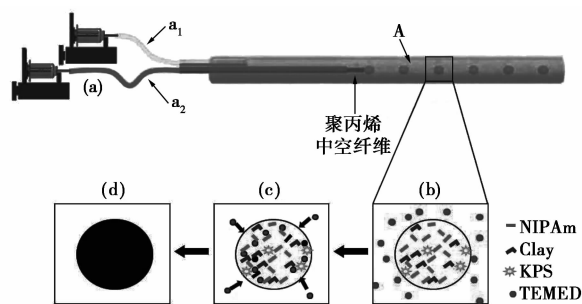
$$CV = [\sum (D_i - D)^2/n]^{1/2}/D \quad (2)$$

式中,D为粒子的平均直径, D_i 为每个粒子的直径,n为粒子的总数,每一批样品的粒子测量3次来确定CV值。每次样品的粒子数是100个。CV越小表明粒子的单分散性越好。

2 结果与讨论

2.1 微凝胶形成过程分析

图1为通过微反应器制备微凝胶的示意图。整个微反应器系统的运行是依靠不相混溶的两相溶液:连续相和分散相。其中分散相是亲水性溶液而连续相是亲油性溶液。在2台注射泵的推动下,含有N-异丙基丙烯酰胺(单体)、过硫酸钾(引发剂)、蒙脱石(交联剂)的分散相液滴在连续相的剪切力作用下于 a_2 末端不断产生。当液滴进入A管时,液滴内部以及周围的各种反应物分布如(b)所示。含有TEMED的连续相分散在液滴的周围,液滴内部含有NIPAm、Clay、KPS。由于TEMED既溶于豆油也溶于水,所以连续相中的催化剂在渗透压的作用下扩散到分散相的液滴中如(c)所示。最终,在催化剂和温度的作用下,液滴内部发生聚合反应(d)。加入亚甲基蓝是为了很好地显示液滴的产生过程。



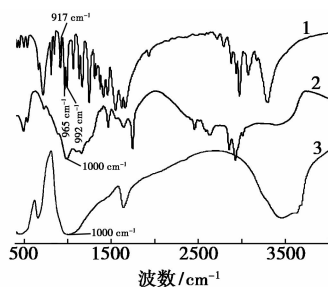
(a)液滴在剪切力的作用下不断产生;(b)在连续相溶液(含有TEMED)包裹下的液滴(含有NIPAm、Clay、KPS);(c)催化剂从分散相扩散进入连续相液滴;(d)液滴最终完全聚合

图1 共轴毛细管微反应器中制备单分散性微凝胶的示意图

2.2 微凝胶的红外谱图分析

图2中谱图1、图2、图3分别是单体NIPAm、PNIPAm/Clay、Clay的红外光谱图。谱图1出现在917、965 cm^{-1} 和992 cm^{-1} 的峰分别是单体中C=C

双键的特征吸收峰。聚合后微凝胶的谱图 2 中可以看出这 3 个特征吸收峰已经消失;谱图 2、图 3 中在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处有 1 个 Si—O 特征吸收峰。红外分析可以确定通过共轴毛细管微反应器成功制备出了 PNIPAm/Clay 纳米复合微凝胶。

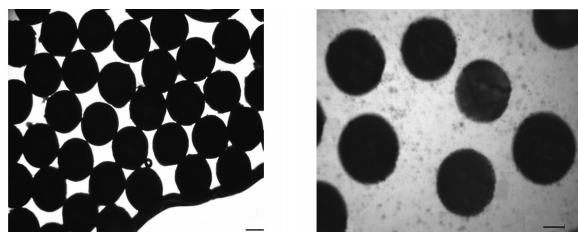


1—NIPAm;2—PNIPAm/Clay;3—Clay

图 2 NIPAm、PNIPAm/Clay、Clay 的红外谱图

2.3 微凝胶的形貌和大小分布

图 3(a) 为 PNIPAm/Clay 微凝胶的光学显微照片,其大小为 $398\ \mu\text{m}$,其 CV 值为 3.5%。这说明制备的微凝胶具有良好的单分散性。图 3(b) 是以 BIS 为化学交联剂制备的微凝胶。由于机械强度很弱,制备的微凝胶要放在盛有水的表面皿中,然后在显微镜下测试。由于表面皿的透光性差导致图 3(b) 的背景不如图 3(a) 鲜明。而以 Clay 为交联剂制备的微凝胶可以将溶剂去掉后直接放在载玻片上,盖上盖玻片测量。这一方面从侧面证明了在液滴内部已经成功进行了聚合反应,另一方面也说明使用微反应器制备 PNIPAm/Clay 微凝胶和块体微凝胶一样具有一定的力学性能。由于显微镜的光源是从载物台的下方照入样品,而微凝胶不透光导致其光学显微照片为黑色。由于实验条件所限,无法给出微凝胶力学性能的定量数据,以后需要进一步的研究。



(a) Clay 为交联剂

(b) BIS 为交联剂

分散相的流速为 $1.8\ \text{mL/h}$,连续相的流速为 $24\ \text{mL/h}$,
标尺为 $200\ \mu\text{m}$

图 3 以 Clay 和 BIS 为交联剂制备的微凝胶的光学显微照片

2.4 微凝胶尺寸的影响因素

研究表明,微通道尺寸、连续相流速和表面活性

剂用量是影响微凝胶尺寸的重要因素。将内管的管头从 $60\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯中空纤维更换为 $120\ \mu\text{m}$ 的中空纤维,所制备的微凝胶的直径从 $300\ \mu\text{m}$ 左右增大到 $450\ \mu\text{m}$ 左右。固定分散相的流速为 $1.8\ \text{mL/h}$,将连续相的流速从 $18\ \text{mL/h}$ 增加到 $36\ \text{mL/h}$ 时,制备的微凝胶的平均尺寸从 $435\ \mu\text{m}$ 减少到 $315\ \mu\text{m}$ 。固定分散相的流速为 $1.8\ \text{mL/h}$,以 PGPR 为表面活性剂,随着连续相表面活性剂体积分数从 0% 增加到 5%,微凝胶的尺寸不断减小。连续相加入表面活性剂可以降低溶液的表面张力,而溶液的表面张力越小,则越容易生成液滴,生成液滴的尺寸也越小。

3 结语

利用共轴毛细管微反应器成功制备了以 Clay 为交联剂的具有良好力学性能的单分散 PNIPAm/Clay 微凝胶。通过调节共轴毛细管微反应器的管头、连续相和分散相的流速和连续相中表面活性剂的浓度来可控制备微凝胶。该方法可以简单方便地制备单分散、粒径可控的微凝胶,在光子晶体、大分子可控释放和微反应器开关的制备等方面具有潜在的应用。

参考文献

- [1] 吴璧耀. 聚合物微凝胶的合成及其应用[J]. 现代化工, 1995 (4): 12-15.
- [2] 何江川, 徐建. P(NIPAm-co-NVP) 温敏凝胶微粒的相变性能与药物释放[J]. 现代化工, 2009, 29(S2): 98-101.
- [3] Lu Y, Mei Y, Ballauff M, et al. Thermosensitive core-shell particles as carrier systems for metallic nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(9): 3930-3937.
- [4] Zenkl G, Mayr T, Khmant I. Sugar-responsive fluorescent nanospheres[J]. Macromol Biosci, 2008, 8(2): 146-152.
- [5] Suzuki D, McGrath J G, Kawaguchi H, et al. Colloidal crystals of thermosensitive, core/shell hybrid microgels[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(15): 5667-5672.
- [6] 黑瑟尔·沃尔克, 勒韦·霍尔格. 微反应器研究与应用新进展[J]. 现代化工, 2004, 24(7): 9-16.
- [7] 刘涛. 欧洲微反应器技术的发展与应用现状[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 66-68.
- [8] 骆广生, 王凯, 吕阳成, 等. 微反应器研究最新进展[J]. 现代化工, 2009, 29(5): 27-31.
- [9] 朱丽萍, 李耀刚, 张青红, 等. 一种共轴微通道反应器设计及单分散生物聚合物微珠的可控制备[J]. 高分子学报, 2009 (11): 1132-1137.
- [10] Tumarkin E, Kumacheva E. Microfluidic generation of microgels from synthetic and natural polymers[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38 (8): 2161-2168.

(下转第 44 页)

量热仪 (DSC); 德国耐驰公司 LFA447 型激光导热仪。

1.2 脂肪酸二元混合物的制备

将不同质量比的 CA 和 PA 熔融共混后再自然降至室温即得到一系列不同组分比的脂肪酸二元混合物。利用 DSC 分析其热性能, 找出其低熔混合物配比。DSC 测试在常压、氮气环境中进行, 温度扫描速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度变化范围为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。相变材料的融化温度对应于 DSC 曲线的外推起始温度, 峰的外推起始温度 (T_c) 是通过峰的起始边线性部分所引的切线与前基线延长线相交处的温度; 峰的外推终止温度 (T_e) 是通过峰的下降边线性部分所引的切线与后基线延长线相交处的温度。相变焓 ΔH_{fus} 由 DSC 曲线吸收峰下面的面积通过数值积分法计算而得。

1.3 强化传热

将一定质量的导热填料分别加入熔融态的 PCM 中持续搅拌并自然冷却至室温。以 100 份 PCM 为基准, 填料的添加质量分别为 10、20、30 份和 40 份。分别将纯的和含有填料的 PCM 制备成尺寸为 $\Phi 12.6 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆形块状样品, 热导率通过激光导热仪来测定, 测试原理如图 1 所示。测得样品的热扩散系数 α 和比热 C_p 后, 再由实际测量得到样品的密度 ρ , 根据式 (1) 计算导热率 λ 。

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (1)$$

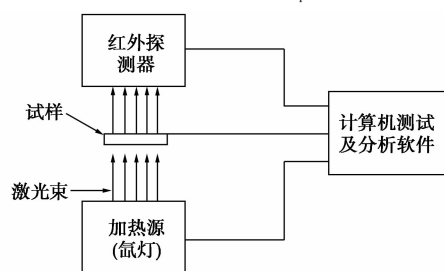


图 1 LFA447 型导热仪测量原理图

2 结果与讨论

2.1 DSC 热性能分析

利用熔融共混法制备的 CA-PA 二元混合物的

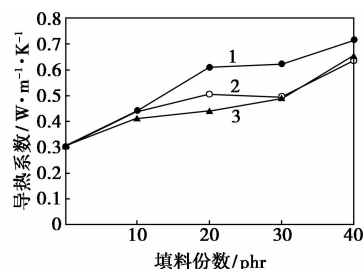
DSC 热性能测试结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, CA-PA 二元混合物的熔点比单个脂肪酸的熔点低且熔程变宽, 越接近低熔混合物配比, 其熔点越低。CA-PA 二元混合物除了熔点可调, 其熔融焓也在合理范围, 可以作为 PCM 应用于 LHTES 体系。本文将 CA-PA 质量比为 0.79:0.21 的低熔混合物作为强化传热用 PCM。

表 1 CA-PA 二元混合物的热性能

$m(\text{CA}):m(\text{PA})$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	熔程/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0.00:1.00	57.37	54.28 ~ 59.22	205.25
0.70:0.30	23.72	19.48 ~ 26.26	195.83
0.78:0.22	19.04	14.35 ~ 21.85	199.85
0.79:0.21	17.76	13.72 ~ 20.18	190.11
0.80:0.20	18.00	14.41 ~ 20.15	196.07
0.90:0.10	23.66	18.97 ~ 26.47	170.45
1.00:0.00	26.69	23.78 ~ 28.44	187.88

2.2 导热率提高效果

含有不同填料的 PCM 的导热率变化趋势如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 导热系数随填料含量的增加总体呈增加趋势。将 20 质量份数的改性 SiC 粉加入 100 份 PCM 中, PCM 导热系数由 $0.3038 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $0.6110 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而添加同量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉和玻璃粉只能使其导热系数分别提高到 $0.5051 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.4403 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由于 SiC 经偶联剂改性, 提高了其与 PCM 的相容性, 在反复熔融-固化过程中无须持续不间断搅拌也不会出现无机粉末填料沉降现象。



1—改性 SiC 粉; 2— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉; 3—玻璃粉

图 2 填料对热导率的影响

(上接第 42 页)

- [11] Shah R K, Shum H C, Rowat A C, et al. Designer emulsions using microfluidics[J]. Mater Today, 2008, 11(4): 18-27.
- [12] Chen G, Niu C H, Zhou M, et al. Phase transition behaviors of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels induced by tannic acid[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 343(1): 168-175.
- [13] Zhang Q S, Zha L S, Ma J H, et al. A novel route to the preparation

of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels by using inorganic clay as a cross-linker[J]. Macromol Rapid Commun, 2007, 28(1): 116-120.

- [14] Zhu L P, Li Y G, Zhang Q H, et al. Fabrication of monodisperse, large-sized, functional biopolymeric microspheres using a low-cost and facile microfluidic device[J]. Biomed Microdevices, 2010, 12(1): 169-177. ■