

溶液聚合制备微凝胶

刘莲英, 孙玉凤, 何辰凤, 杨万泰*

(教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 材料科学与工程学院北京化工大学, 北京 100029)

摘要:溶液聚合制备微凝胶一般是在极稀溶液中进行, 为突破这一限制, 研究者们进行了多方面的尝试。本文主要从小分子单体溶液聚合、大分子单体溶液聚合及聚合物溶液交联三方面概括介绍了近年来溶液聚合制备微凝胶的研究状况, 展望了溶液聚合制备微凝胶的研究发展前景。

关键词:溶液聚合; 微凝胶; 制备

微凝胶是一种分子内交联的大分子, 其结构介于支链聚合物和宏观网状交联聚合物之间(见图 1), 大小可与高分子量线型聚合物相当^[1~5]。

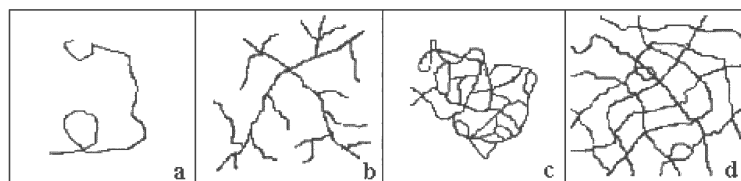


图 1 聚合物分子结构示意图^[3]

Figure 1 Sketch showing polymer systems with different topologies

a· linear macromolecules, b· branched macromolecules, c· microgel, d· macroscopic network

在适当溶剂中, 微凝胶能象线型或支化聚合物一样“溶解”, 这种“溶解”实质上只是溶胀, 溶胀的微凝胶可稳定分散于溶剂中, 形成胶体分散体系^[5]。与线型聚合物相比, 即使在高固含量下(40%~60%), 微凝胶溶液和熔体的粘度都很低, 粘度随分子量的变化较小, Mark-Houwink 等式中的分子质量指数非常低(如可低至 0.26)^[6,7]。微凝胶分散液呈现很大的假塑性, 即在静置或低剪切速率下粘度较高, 而随剪切速率的增大, 粘度大幅度下降^[2,3]。微凝胶的独特结构和性能使其可广泛应用于涂料、油墨、染料、采油、生物化工、医药等领域^[3~5, 8,9]。

微凝胶最常用的制备方法是乳液聚合和溶液聚合, 其次还有沉淀聚合、分散聚合以及无皂乳液聚合等方法^[1~5]。溶液聚合制备微凝胶不需要加入表面活性剂, 这在某些应用领域避免了繁琐的后处理程序, 而其它方法都或多或少的需要使用表面活性剂, 对表面活性剂的选择要求也比较严格, 且得到的微凝胶粒径通常较大^[10,11]。

溶液聚合制备微凝胶一般仅在极稀溶液中(单体浓度<5%)进行, 且单体转化率较低。与乳液聚合将反应局限于小的胶乳粒子中以从空间上分割、避免形成宏观交联产物类似, 极稀溶液中聚合, 同样是从空间上限制分子间的交联而主要发生分子内交联。稀溶液聚合不利于得到高固含量的微凝胶, 限制了微凝胶溶液聚合方法的运用, 也使这方面的研究趋缓。为突破这一限制, 研究者们进行了多方面的尝试, 采用不同方法在溶液中制备了微凝胶, 本文将对这方面的研究进行概括介绍。

1 溶液聚合制备微凝胶的研究

从形成微凝胶的起始组成体系看, 溶液聚合制备微凝胶的基本路线主要有小分子单体溶液聚合、大分子单体溶液聚合和聚合物溶液交联等。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50433040)、北京化工大学青年教师科研基金(QN0404)资助;

作者简介:刘莲英(1969-), 女, 湖北省麻城市人, 博士, 主要从事高分子化学合成研究;

* 通讯联系人

1.1 小分子单体溶液聚合制备微凝胶

Graham 等^[12]认为影响微凝胶形成的主要因素为:(1)聚合物链和溶剂之间的相互作用强度;(2)微凝胶粒子表面是否具有空间自稳定作用(auto-steric stabilization);(3)微凝胶粒子在溶剂中是否处于临界聚集状态之上;(4)微凝胶粒子的膨胀度;(5)形成聚合物的反应基团相遇并发生反应的能力。

单体浓度和溶剂的溶度参数是影响微凝胶或宏观凝胶形成的最主要因素,微凝胶粒子表面的空间自稳定作用对避免形成宏观凝胶可起到重要作用。

微凝胶是宏观凝胶的前驱体,初级微凝胶粒子是卷曲并内部交联的线型聚合物单链,聚合过程中微凝胶共价相连凝聚而形成宏观凝胶。因此,宏观交联反应一般要经历一大分子微粒子形成的过渡阶段,这一阶段很短暂,易被快速形成的宏观凝胶所模糊,故一般实验观察不到。如果能将形成大分子粒子的过渡阶段有效延长,即使单体完全反应也可避免宏观凝胶的生成。Graham 等^[13,14]采用官能度大于2的单体进行溶液聚合,研究表明,反应的微粒子阶段可以延长,产物的分子量提高且单体转化率接近100%时仍然保持小粒子尺寸。

溶液聚合中,溶剂的溶解能力强烈影响宏观凝胶的开始形成阶段。选择适当的单体-溶剂体系(主要是溶剂和聚合物的溶度参数及极性匹配),则在较好溶剂中,可以有效延迟宏观交联网络凝胶的开始形成,从而在较高单体浓度和单体转化率下得到微凝胶。Graham 等^[15]通过仔细选择溶剂使溶剂的溶度参数 δ_1 与所需聚合物的溶度参数 δ_2 之差满足: $2 < \delta_1 - \delta_2 < 5$ ($J^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$),同时使溶剂和聚合物具有相同或相似的成氢键能力^[13],这样,微粒子表面吸附或键连的低分子量聚合物(初始反应形成)或大分子单体就可起到空间稳定剂的作用(如图2所示),提供溶液中微粒子之间的排斥力,避免进一步的分子间反应,形成可溶性微凝胶,即小的网络交联粒子。基于这种概念,他们在不同溶剂中加入聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)制备了可溶性聚氨酯微凝胶^[15],聚合过程中PEG锚定在微粒子表面起到稳定剂的作用,单体浓度达到30%(w/v)时仍可避免微粒子之间的交联。

根据 Carothers 和 Flory 提出的凝胶点反应理论^[6],即存在临界单体浓度,也称临界凝胶浓度(Critical Gel Concentration, CGC),选择具有适当溶度参数的溶剂并使起始单体浓度低于临界凝胶浓度(CGC),此时所形成的微凝胶粒子在溶剂中低于临界聚集状态,就可避免进一步交联反应形成宏观凝胶^[7]。对于自由基聚合,这种临界凝胶浓度的概念被 Groot 等^[6]用于制备水溶性微凝胶,即在不同溶剂体系中,起始单体浓度低于临界凝胶浓度时,*N*-乙烯基吡咯烷酮(*N*-vinylpyrrolidone, NVP)和醋酸乙烯酯(vinylacetate, VAC)在交联剂二乙二醇二甲基丙烯酸酯(diethylene glycol dimethacrylate, DEGDMA)或二乙二醇二乙烯基醚(diethylene glycol divinyl ether, DEGDVE)的存在下共聚可制备水溶性微凝胶。使用 DEGDMA 为交联剂时,起始单体浓度可接近50%(wt),使用 DEGDVE 为交联剂时,起始单体浓度可大于80%(wt)。

如果形成聚合物的反应基团相遇并发生反应,会使初始得到的凝胶粒子聚并,最终形成宏观凝胶。如果将这种反应的发生仅仅局限于分子内则主要形成微凝胶。Graham 等^[12,15]利用单体的逐步聚合限制分子间反应,当单体浓度低于临界凝胶浓度时,直至单体完全转化仍形成可溶性微凝胶。

此外,还可利用与分子间交联反应相抗衡的竞争反应来控制交联过程,即抑制分子间反应而主要发生分子内反应以制备微凝胶。乳液聚合得到微凝胶是由于乳化剂的空间分割作用避免了微凝胶粒子间的交联,而稀溶液聚合得到微凝胶则是通过微凝胶粒子之间的空间距离避免了宏观交联,这两种方法实质上并没有控制交联过程。交联过程难于控制的主要原因是聚合体系内没有与交联过程相抗衡的反应,使交联过程可以无限发展。如果将两种相互反应的官能团同时分布在一根卷曲的高分子链上,可使反应倾向于发生在分子内。随着聚合的进行,活性端基被包裹在卷曲分子链内部(见图3),分子内反应更易

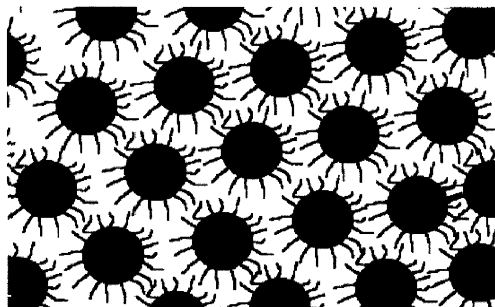


图2 微凝胶粒子表面的空间自稳定作用^[15]

Figure 2 The auto-steric stabilization on the surface of microgels

发生。当大量官能团被分子内反应消耗后,分子间反应就很难进行,结果使分子间反应大大受到抑制。

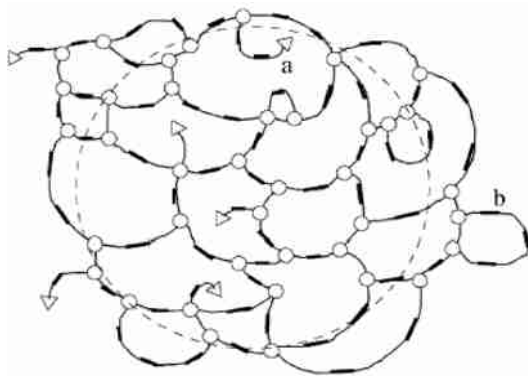
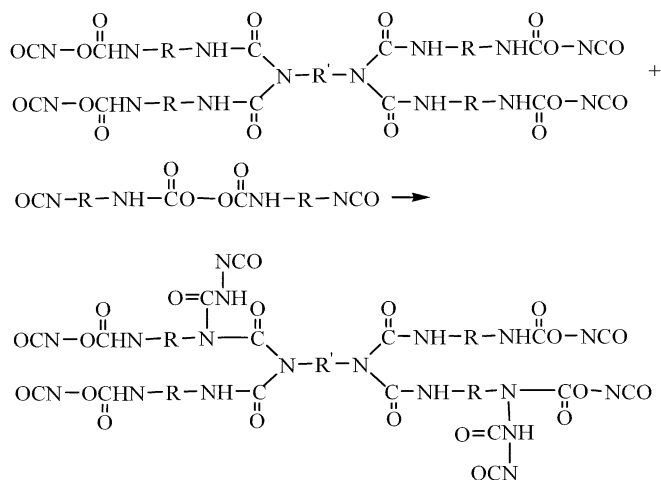


图 3 微凝胶的结构示意图^[16]

Figure 3 Sketch showing the structure of microgel, the dashed circle represents the macromolecular coil, the outside of the circle is the surface of the coil, a) pendent free cyclic structure on the framework, b) the free cyclic side chain on the surface of coil,

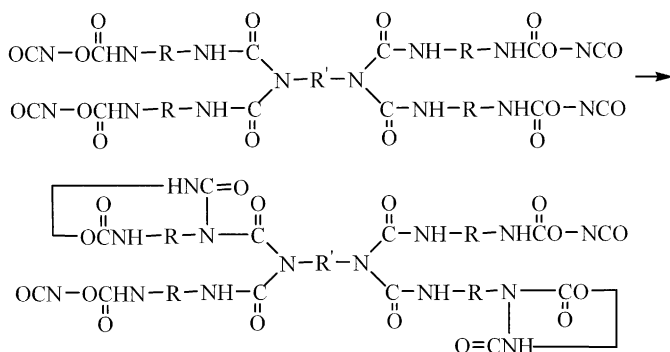
△ the active end groups, ○ the cross-linking point, — reactive groups distributed on the macromolecular chain

基于上述认识,陈胜男等^[16]在聚氨酯脲体系中利用—NCO 基团与—NHCOO 和(—NHCO)₂—中的氢原子可反应的特点,通过分子间交联反应(见式 1)和分子内交联反应(式 2)的竞争,控制合成了可溶性聚氨酯脲微凝胶。



式 1 分子间交联反应

Scheme 1 Intermolecular reaction



式 2 分子内交联反应

Scheme 2 Intermolecular reaction

此时进行交联即可得到微凝胶粒子。如果控制反应条件使交联反应仅发生在单根分子链内,则可制得单链微凝胶^[30,31]。单链微凝胶与原线型高分子前驱体无论在分子量还是在化学组成上都完全相同,两者之间能够建立对等和直接的关系,因而可直接进行性能比较,为进一步研究高分子网络的性质提供了一种新模型。

3 结语

相对其它制备微凝胶的聚合方法,溶液聚合的组成比较简单,可适用于所有单体。因此,考虑微凝胶的特点和应用,进行溶液聚合制备微凝胶的研究具有重要意义。但是,无论是从小分子单体出发,还是从大分子单体或聚合物出发,在溶液中通过聚合或交联制备微凝胶都需要突破溶液浓度的限制。在这方面,虽然已有一些进展,但要真正做到体系单纯、反应速度快,同时可得到高固含量微凝胶或纳米凝胶,并满足高层次如生物、医药方面的应用要求还需深入研究,尤其是在水性微凝胶的制备方面。此外,由于单链微凝胶与线型高分子的同一性可为高分子网络性质的研究提供直接对比的方法,单链微凝胶的合成与性能研究已成为当今研究的热点。

参考文献:

- [1] Autoniotti M. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27 (12); 1743~1747.
- [2] Murray M J, Snowden M 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. 北京:化学工业出版社,1997,452~467.
- [4] 袁才登,王艳君,张彤,等. 高分子通报,1999, (1); 66~71.
- [5] 陈其道,游凤祥,洪啸吟. 涂料工业,1996, (5); 29~32.
- [6] Groot J H, Zurutuza A, Moran C R, et al. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279; 1219~1224.
- [7] Graham N B, Cameron A. *Pure Appl Chem*, 1998, 70 (6); 1271~1275.
- [8] 陈云传,刘晓亚,胡红梅,等. 涂料工业,2004, 34 (5); 8~10.
- [9] 王克亮,高振环,孙立滨,等. 油气采收率技术,1999, 6 (1); 17~20.
- [10] Ruan G., Feng S S, Li Q T. *J Control Release*, 2002, 84 (3); 151~160.
- [11] Prochazka O, Stejskal J. *Polymer*, 1992, 33 (17); 3658~3663.
- [12] Graham N B, Mao J W, Urquhart A. *Die Angew Makromol Chem*, 1996, 240; 113~121.
- [13] Graham N B. UKP, 290264B, 1984.
- [14] Graham N B, Mao J W. UKP, 9506946-4A, 1995.
- [15] Graham N B, Mao J W. *Colloid Surface A; Phys Eng Aspect*, 1996, 118; 211~220.
- [16] 陈胜男,芮嘉明,杨晓英,等. 高分子学报, 2003, (5); 673~678.
- [17] Zhou N, Ni J, Yan X H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89; 2179~2183.
- [18] Wang B, Mukataka S, Kodama M, et al. *Langmuir*, 1997, 13; 6108~6114.
- [19] Wang B, Mukataka S, Kokufuta E, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, 38; 214~221.
- [20] Brasch U, Burchard W. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197; 223~235.
- [21] Frank M, Burchard W. *Macromol Chem, Rapid Commun*, 1991, 12; 645~652.
- [22] Chen F G, Wang H J, Zhu C F, et al. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94; 1375~1380.
- [23] Ulanski P, Kadlubowski S, Rosiak J M. *Radiat Phys Chem*, 1998, 52; 289~294.
- [24] Ulanski P, Rosiak J M. *Nucl Instrum Meth Phys Res B*, 1999, 151; 356~360.
- [25] Sabharwal S, Mohan H, Bhardwaj Y K, et al. *Radiat Phys Chem*, 1999, 54; 643~653.
- [26] Arndt K F, Schmidt T, Reichelt R. *Polymer*, 2001, 42; 6785~6791.
- [27] Kadlubowski S, Grobelny J, Olejniczak W, et al. *Macromolecules*, 2003, 36; 2484~2492.
- [28] Takashi F, Yoshihisa I, Reiko S, et al. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44; 737~741.
- [29] 李威,王文峰,钱素萍,等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20 (2); 118~122.
- [30] 周楠,周儒领,严晓虎,等. 河南大学学报, 2001, 31 (4); 47~50.
- [31] 周楠,周儒领,严晓虎,等. 高等学校化学学报, 2001, 22 (11); 1936~1937.

The Synthesis of Microgels in Solution

LIU Lian-ying, SUN Yu-feng, HE Chen-feng, YANG Wan-tai^{*}

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

Abstract: Synthesizing microgels in solution is typically characterized with very low initial monomer concentration and quite incomplete conversion, which are disadvantageous to practice. In order to overcome these shortcomings, various attempts have been made in recent years. In this review, the latest investigations on the synthesis of microgels through polymerization of monomer or macromonomer in a concentrated solution, or cross-linking linear macromolecules directly in solution were overviewed and the research work need to be done in future was discussed.

Key words: Solution; Microgel; Synthesis

(上接第 13 页)

- [9] Vinogradov S V, Bronich T K, et al. Adv Drug Delivery Rev, 2002, 54: 135~147.
- [10] Ulański P, Janik I, Rosiak J M. Radiat Phys Chem, 1998, 52(1-6): 289~294.
- [11] Ulański P, Kadlubowski S, Rosiak J M. Radiat Phys Chem, 2002, 63: 533~537.
- [12] Ulański P, Rosiak J M. Nucl Instr Meth in Phys Res B, 1999, 151: 356~360.
- [13] Rosiak J M, Janik I, Kadlubowski S, et al. Nucl Instr Meth in Phys Res B, 2003, 208: 325~330.
- [14] Capek I. Adv Colloid Interface Sci, 2000, 88: 295~357.
- [15] Leobandung W, Ichikawa H, Fukumori Y, et al. J Control Release, 2002, 80: 357~363.
- [16] Gu Z Y, Patterson G, Cao R, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41: 3037~3046.
- [17] Shin Y, Chang J H, Liu J, et al. J Control Release, 2001, 73: 1~6.
- [18] 李威, 王文峰, 李荣群, 等. 核技术, 2002, 25(8): 624~630.
- [19] Nomura Y, Ikeda M, Yamaguchi N, et al. FEBS Lett, 2003, 553: 271~276.
- [20] Lee I, Akiyoshi K. Biomaterials, 2004, 25: 2911~2918.

Biomedical Application and Preparation of Hydrogel Nanoparticles

HE Xiao-hua, DENG Lian-dong, DONG An-jie^{*}

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: As a kind of environmentally sensitive and controlled drug release systems, hydrogel nanoparticles have shown more and more potential application in the field of biomedicine. They were mainly used in the delivery of biomacromolecules such as polypeptide, protein etc., which have the properties as strong toxicity and side effect, short biological half-life time, easily degraded by bioenzyme. This review mainly summarizes the classification, preparation of hydrogel nanoparticles and their application in the field of biomedicine.

Key words: Hydrogel nanoparticles; Biomedicine; Environmentally sensitive; Temperature sensitive; pH sensitive