

交联聚磷腈中空微球的可控制备

付建伟, 王明环, 王旭哲, 袁金苹, 张超, 许群*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:以分散聚合法制备的聚苯乙烯微球为模板, 以六氯环三磷腈、4,4'-二羟基二苯砒为共聚单体, 三乙胺为缚酸剂, 室温条件下制备出了聚苯乙烯/聚磷腈(核/壳)复合微球, 然后用四氢呋喃处理该复合微球, 得到聚磷腈中空微球。利用红外光谱、元素分析、扫描电镜及投射电镜对所制备中空微球的结构及形貌进行了表征。结果表明, 所制备聚磷腈中空微球具有高度交联的化学结构, 其中空核直径依赖于所使用模板的粒径, 中空微球的壁厚可通过调节模板与共聚单体的质量配比进行控制。另外, 还提出了该中空微球的形成机理。

关键词:聚磷腈; 中空微球; 自组装; 模板

中空聚合物微球是中空结构材料中的一个重要分支, 相对其它类型中空结构材料(如金属、金属氧化物、陶瓷等)而言, 中空聚合物微球材料有自身的优势, 如质量较轻(密度低)、价格较低、物理性能随直径的变化而变化、容易修饰或不需修饰就能通过表面的活性基团与功能性纳米粒子相结合等, 因而在众多研究领域受到关注。中空聚合物微球可用于微反应器、微容器、药物控释胶囊、吸附材料、催化载体、酶包覆、填充材料等方面^[1~4], 在医学、化学、材料学等领域有着诱人的应用前景和巨大的潜在应用价值。目前, 经过科学工作者的不懈努力, 已经开发出多种中空聚合物微球的制备方法, 如模板法、自组装法、SPG乳液反应技术、溶剂溶胀法、合并发泡剂法、种子乳液聚合法、多重乳液法、界面聚合法等^[5~13]。其中模板法是一种能可控制备中空聚合物微球的行之有效的方法。该方法是先合成具有核/壳结构的复合粒子, 然后借助物理或化学方法除去核层模板而得到中空材料, 只要制得合理的模板就能控制空腔的大小和形状, 通过控制包覆过程就能控制壳层的厚度。但该方法也有诸多限制, 如核、壳层材料的不相容性往往要求核层材料先进行表面修饰, 然后才能完成壳层的包覆, 再者, 移除核层模板过程中, 往往会造成对稳定性不好的壳层聚合物材料的破坏。因此, 寻找易于包覆且稳定性高的聚合物作为壳层材料是模板法制备中空聚合物微纳材料需要面临的一个重要挑战。

聚磷腈(polyphosphazenes)是一类主链上以磷、氮原子交替排列, 侧链为不同有机取代基的有机/无机杂化聚合物, 这类聚合物将有机、无机分子紧密地结合起来, 从而表现出传统聚合物无法比拟的优越性能。自1965年Allcock合成出聚二氯磷腈以来^[14], 聚磷腈一直是无机聚合物领域的研究热点, 已成为继有机硅之外的另一个无机高分子研究的重要方向。大量文献报道表明, 聚磷腈材料具有优异的稳定性、生物相容性等特点, 在阻燃材料^[15,16]、生物医用材料^[17,18]、分离膜^[19]等领域有着广泛的应用。近年来, 基于聚磷腈的微纳米纤维、微胶囊及实心微球被相继报道^[20~25], 然而对中空聚磷腈微球的报道还较少。最近, 我们以六氯环三磷腈、4,4'-二羟基二苯砒为共缩聚单体, 银纳米线及碳纳米管为模板, 成功制备了银/聚磷腈同轴纳米电缆及碳纳米管/聚磷腈纳米复合材料^[26,27], 同时我们将银/聚磷腈同轴纳米电缆溶解于硫酸中去除模板, 得到了结构可控的聚磷腈纳米管^[28], 这些研究表明聚磷腈具有良好的包覆性能和优异的稳定性。本研究中, 我们以自制的聚苯乙烯微球为模板, 以六氯环三磷腈、4,4'-二羟基二苯砒为共缩聚单体, 三乙胺为缚酸剂, 先制备出了粒径较为均一的聚苯乙烯/聚磷腈复合微球, 然后去除模板得到了结构可控的交联型聚磷腈中空微球。本研究不使用任何表面活性剂, 产率高、后处理简单, 为大量制

收稿: 2010-11-02; 修回: 2011-01-05;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51003098, 20974102)、国家博士后科学基金(20100480055);

作者简介: 许群(1971—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境友好技术与新材料制备;

* 通讯联系人: E-mail: qunxu@zzu.edu.cn.

备稳定性好的聚合物中空微球提供了一条路径。

1 实验部分

1.1 试剂

六氯环三磷腈(HCCP):分析纯, Aldrich 公司; 4, 4'-二羟基二苯砜(BPS):化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三乙胺(TEA):分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司; 乙腈:分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。苯乙烯:分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和四氢呋喃(THF):分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN):购于上海化学试剂有限公司; 乙醇:分析纯, 烟台市双双化工有限公司。

1.2 制备

1.2.1 聚苯乙烯(PS)微球的制备 我们通过分散聚合的方法来制备 PS 微球。取 10mL 苯乙烯, 3.0g 聚乙烯吡咯烷酮, 0.2g 偶氮二异丁腈, 75mL 乙醇和 25mL 去离子水于带冷凝管的 250mL 三口烧瓶中。磁力搅拌(200rpm)条件下, 先通氮气 1h, 除去反应体系中的氧气, 然后水浴加热至 70℃, 继续反应 24h。反应结束后, 将反应液离心, 然后分别用水和乙醇洗涤离心沉淀物三次, 再在 50℃ 条件下真空干燥过夜, 得白色粉末状 PS 微球。

1.2.2 交联聚磷腈(PZS)中空微球的制备 在 50mL 烧瓶中, 将 0.02g PS 微球(上述方法制备)分散到 30mL 乙醇溶剂中, 然后加入 0.03g 六氯环三磷腈、0.066g 4, 4'-二羟基二苯砜和 2mL 缚酸剂三乙胺; 于室温条件下超声反应 6h, 其中超声功率为 100W, 超声频率为 40kHz; 反应结束后通过离心分离得沉淀物, 用乙醇、去离子水各洗涤三次该沉淀物并真空干燥 24h, 即可得 PS/PZS 复合微球。图 1 显示了形成交联聚磷腈的反应方程式。将制备的 PS/PZS 复合微球置于干燥的烧瓶中, 加入适量四氢呋喃, 磁力搅拌 3h 后进行离心, 将离心沉淀重新用适量四氢呋喃溶解, 磁力搅拌 3h 后再离心、干燥即可得中空交联型聚磷腈微球。

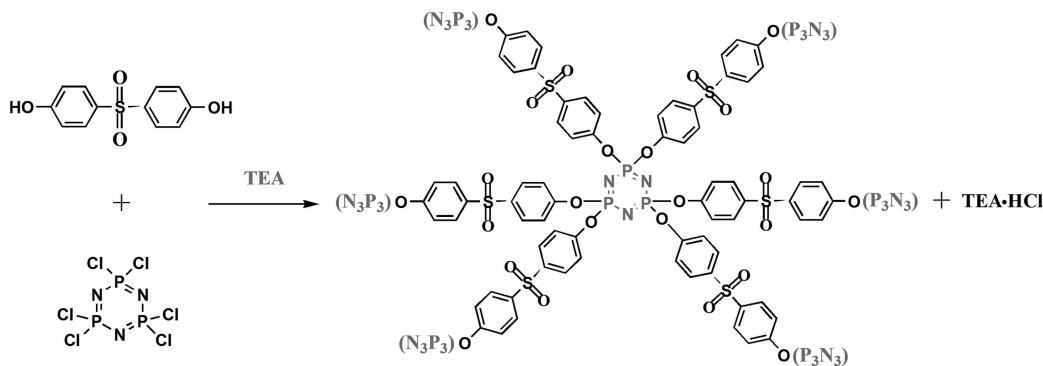


图 1 共聚单体 HCCP 与 BPS 的聚合反应方程式; P_3N_3 代表交联聚磷腈结构中其它环三磷腈核
Figure 1 Polymerization of comonomers HCCP and BPS. P_3N_3 means other cyclotriphosphazene cores in the cross-linked network

1.3 表征

FT-IR 分析在 Perkin-Elmer 1000 型 FT-IR 仪上进行, 样品与 KBr 粉末研细压制成片后进行测试。产物形貌的分析采用 JEOL JSM-7401F 型场发射扫描电镜(FE-SEM), 加速电压 20kV 及 JOEL JEM-100CX 透射电镜(TEM), 加速电压 100kV, 该仪器兼具有 EDX 功能。元素分析(EA)采用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪。

2 结果与讨论

2.1 PS 微球的形貌表征

图 2 显示了所制备 PS 微球的扫描电镜和透射电镜照片, 从图 2a、2b 可见, 采用分散聚合的方法可以

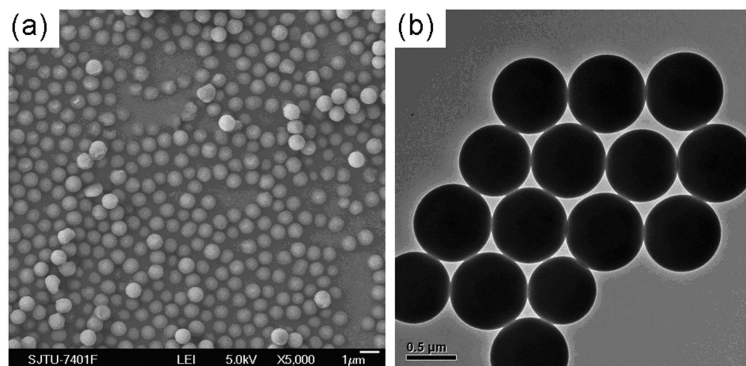


图2 制备的PS微球的扫描电镜图片(a)和透射电镜图片(b)

Figure 2 (a)SEM image of PS microspheres; (b)TEM image of PS microspheres

制备出分散性较好的PS微球,这些微球的粒径大小比较均一,微球表面非常光滑,而且具有实心的结构,粒径分析表明该微球的平均直径在780nm左右,为后期聚脲中空微球的制备提供了良好的模板。

2.2 聚脲中空微球的形貌表征

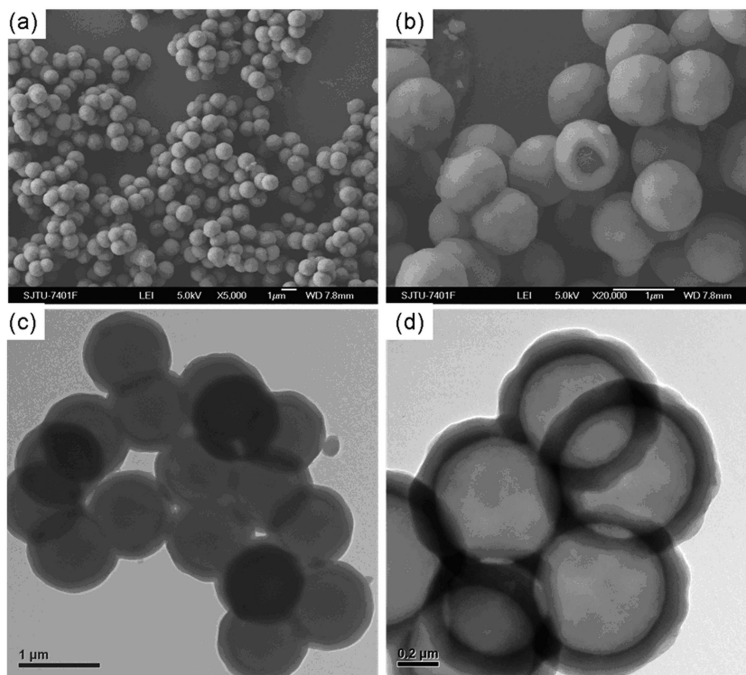


图3 (a,b)制备的PS/PZS复合微球的扫描电镜图片;(c)制备的PS/PZS复合微球的透射电镜图片;(d)制备的聚脲中空微球的透射电镜图片

Figure 3 (a)and(b)SEM images of as-synthesized PS/PZS composite microspheres; (c)TEM image of as-synthesized PS/PZS composite microspheres; (d)TEM image of as-synthesized hollow PZS microspheres

图3a、3b显示了所制备PS/PZS复合微球的扫描电镜照片,可以看出所制备的复合微球粒径较为均一,但微球表面明显较为粗糙。图3b中的开口微球清晰地显示出了所制备复合微球的核/壳结构。图3c显示了所制备PS/PZS复合微球的透射电镜照片,更进一步地证实了所制备PS/PZS复合微球具有良好的核/壳结构,而且复合微球壳层厚度较为均匀,统计表明该复合微球的核层直径仍在780nm左右,与PS微球直径是一致的,壳层厚度约150nm。图3d显示了所制备交联型聚脲中空微球的透射电镜照片,从该照片的衬度对比可以看出,PS/PZS复合微球经四氢呋喃处理后,复合微球核层(PS)已经被较为完全地除去,统计表明中空微球的壳层厚度约130nm,核层直径约660nm,与PS/PZS复合微球相比,中空微球的核层直径与壳层厚度都有一定程度的减少,这也许是PS核层被移除后壳层聚合物(PZS)的体

积收缩所致。值得说明的是,PS 核层被移除后 PZS 的中空结构并未出现塌陷,这与所制备中空聚磷腈所拥有的高度交联化学结构是有紧密关系的(见结构表征部分)。另外,从图 3b 与 3c 可以看出,PS/PZS 复合微球间还存在部分的粘联,这与复合微球的形成过程是有关系的,见机理讨论部分。

2.3 聚磷腈中空微球的化学结构表征

图 4 给出了 PS 微球,纯 PZS 和 PS/PZS 复合微球的红外谱图。由图可见,属于 PZS 的红外特征信号皆可在 PS/PZS 复合微球谱图中找到,如: 1591cm^{-1} 、 1487cm^{-1} 为 BPS 单元中亚苯基的特征吸收; 1293cm^{-1} 、 1152cm^{-1} 为 BPS 单元中砷基($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)的特征吸收; 1187cm^{-1} 、 880cm^{-1} 为环三磷腈中 $\text{P}=\text{N}$ 和 $\text{P}-\text{N}$ 的特征吸收; 941cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{O}-\text{P}$ 的特征吸收,此强烈信号峰的存在也侧面证明了 HCCP 与 BPS 共聚合反应的发生。另外,PS 的特征红外吸收峰 (3060 、 3026 、 2923 、 2849 、 1601 、 1492 、 1451 、 756 、 698cm^{-1}) 也可在 PS/PZS 复合微球谱图中看到。这些结果证明 HCCP 和 BPS 在 PS 微球表面进行了缩合聚合反应并形成了聚磷腈层,这与 SEM 和 TEM(见图 3)的表征结果是一致的。

表 1 结果显示了所制备聚磷腈中空微球的元素分析结果,该结果与理论计算结果相近,这也与我们先前的报道一致^[14~16],证明聚磷腈中空微球具有高度交联的化学结构。

表 1 聚磷腈中空微球的元素分析结果%(wt)

Table 1 Elemental analyses results of hollow PZS microspheres%(wt)

	C	H	Cl	N	P	S
Calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_{10}\text{P}_3\text{S}_{2.5}$	45.4	2.8	4.5	5.3	11.7	10.1
Found	45.2	2.7	4.0	5.3	11.8	10.0

2.4 交联聚磷腈中空微球壁厚的可控调节

作为一种潜在的药物缓释载体或微纳米反应器,聚合物中空微球具有可控的壁厚是很有必要的。图 5 显示了一组不同投料比条件下制备的一系列聚磷腈中空微球的透射电镜照片。结果表明,在给定 PS 用量的条件下,随着共聚单体用量的增加,中空微球的壁厚也在逐渐增加。这说明,交联型聚磷腈中空微球的壁厚可方便的通过调整 PS 与共聚单体的配比来实现。

3 中空聚磷腈微球的形成机理

结合我们以前的研究结果,我们提出了交联聚磷腈中空微球的形成机理,如图 6 所示。由于通过分散聚合法制备的 PS 微球在乙醇溶剂中有很好的分散性,而且共聚单体 HCCP 与 BPS 也能够很好地在乙醇中溶解,因此在合成 PS/PZS 复合微球的过程中我们选择乙醇作为反应溶剂。在室温超声条件下,BPS 与 HCCP(2-6 官能度体系)在缚酸剂 TEA 作用下发生逐步缩合反应,随着缩合聚合反应的进行,初期产生的活性聚磷腈纳米微粒会不断的在 PS 微球表面组装,同时由于这些初期微粒的高度活性,使得它们在 PS 微球表面组装的同时,彼此接触的活性微粒会进一步发出化学反应,形成具有高度交联化学结构的壳层,最终导致产生以 PS 微球为核、以聚磷腈为壳的 PS/PZS 复合微球。值得说明的是,活性聚磷腈

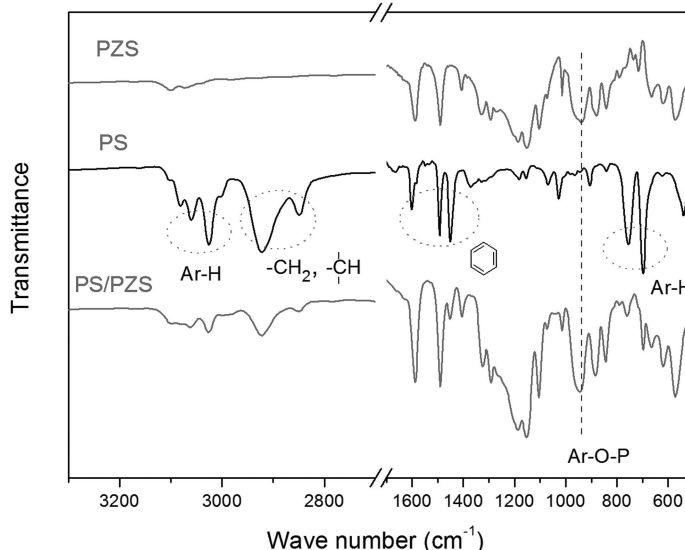


图 4 制备的 PS 微球,PS/PZS 复合微球和纯 PZS 的红外光谱图

Figure 4 Typical FTIR spectra of the pure PS microspheres, pure PZS and PS/PZS composite microspheres

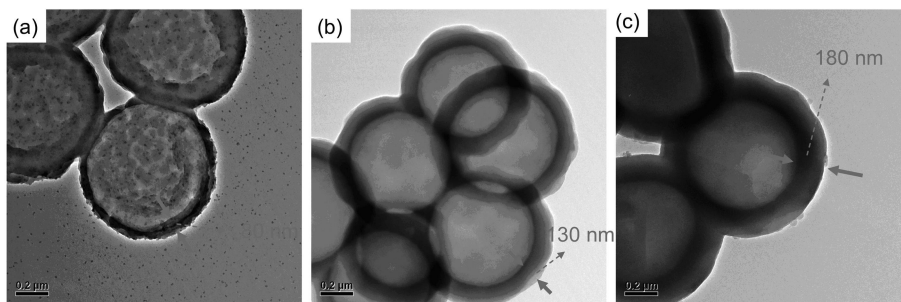


图 5 (a), (b), (c) 分别为壁厚约 80 nm、130 nm 和 180 nm 的聚磷腈中空微球的透射电镜图片, 反应条件是 PS:HCCP:BPS 质量比分别为 1:0.5:1.1、1:1.5:3.3 和 1:2.5:5.5

Figure 5 Typical TEM images of three types of the hollow PZS microspheres with shell thickness of about 80 nm, 130 nm and 180 nm, respectively. Reaction conditions: the mass ratio of PS:HCCP:BPS of (a), (b) and (c) was 1:0.5:1.1, 1:1.5:3.3 and 1:2.5:5.5, respectively

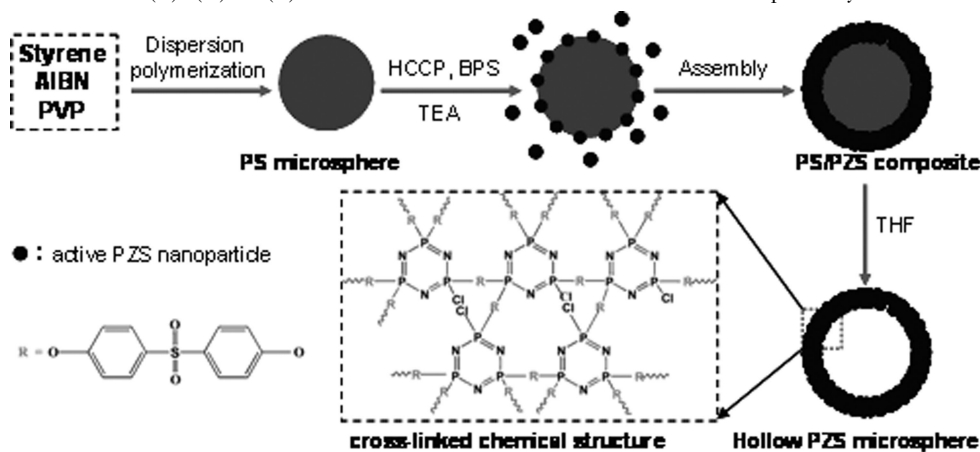


图 6 交联聚磷腈中空微球的形成机理

Figure 6 Schematic formation mechanism of hollow cross-linked polyphosphazene microspheres

纳米微粒在 PS 微球表面组装期间, 不同 PS 微球表面的活性聚磷腈纳米微粒也会存在着彼此接触, 进而完成交联反应, 这样就造成了复合微球间的彼此粘联, 这可以解释图 3b 及 3c 所显示的复合微球间的粘联现象。由于聚合物 PS 可以很快地溶解于四氢呋喃溶剂中, 因此所制备的 PS/PZS 复合微球经四氢呋喃处理后, 可得到具有中空结构的交联聚磷腈微球。图 3 中开口微球的出现及复合微球表面较大的粗糙度也印证了我们所提出的中空微球形成机理。

4 结论

在室温条件下, 借助超声反应器, 以分散聚合法制备的 PS 微球为模板, HCCP 与 BPS 为共聚单体, TEA 为缚酸剂, 实现了 PS/PZS 复合微球及交联型聚磷腈中空微球的制备, 中空微球的内径有所用模板的粒径决定, 复合微球的壁厚可方便的通过调节模板与共聚单体的质量配比来调控。所制备交联聚磷腈中空微球有望在药物缓释载体及微纳米反应器等领域得到应用。

参考文献:

- [1] 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料, 化学工业出版社, 2005, 231~352.
- [2] Brand T, Ratinae K, Castro J V, Gilbert R G. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42(22): 5706~5713.
- [3] Cheng D M, Zhou X D, Xia H B, Chan H S O. Chem Mater, 2005, 17(14): 3578~3581.
- [4] Xu X L, Asher S A. J Am Chem Soc, 2004, 126(25): 7940~7945.
- [5] Dou H J, Jiang M, Peng H S, Chen D Y, Hong Y. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(13): 1516~1518.

- [6] McDonald C J, Bouck K J, Chspat A B, Stevens C J. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1593~1605.
- [7] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *Langmuir*, 2001, 17(3): 908~918.
- [8] Huo Q, Feng J, Schuth F, Stucky G D. *Chem Mater*, 1977, 9(1): 14~17.
- [9] 江明, 艾森伯格, 刘国军等. 大分子自组装, 科学出版社, 2006, 1~22.
- [10] Shi Z Q, Zhou Y F, Yan D Y. *Polymer*, 2006, 47(27): 8073~8078.
- [11] Fu G D, Zhao J P, Sun Y M, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2007, 40(6): 2271~2275.
- [12] He X D, Ge X W, Wang M Z, Zhang Z C. *Polymer*, 2005, 46(18): 7598~7604.
- [13] Zhang Y W, Jiang M, Zhao J X, Wang Z X, Dou H J, Chen D Y. *Langmuir*, 2005, 21(4): 1531~1538.
- [14] Allcock H R, Kugel R L. *Inorg Chem*, 1966, 5: 1716~1718.
- [15] Lu S Y, Hamerton I. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1661~1712.
- [16] Fei S T, Allcock H R. *J Power Sources*, 2010, 195: 2082~2088.
- [17] Zhang J X, Li X J, Qiu L Y, Li X H, Yan M Q, Jin Y, Zhu K J. *J Controlled Release*, 2006, 116: 322~328.
- [18] Krogman N R, Weikel A, Kristhart K A, Nukavarapu S P, Deng M, Nair L S, Laurencin C T, Allcock H R. *Biomaterials*, 2009, 30: 3035~3041.
- [19] Nagai K, Freeman B D, Cannon A, Allcock H R. *J Membr Sci*, 2000, 172: 167~176.
- [20] Singh A, Steely L, Allcock H R. *Langmuir*, 2005, 21: 11604~11607.
- [21] Allcock H R, Steely L B, Kim S H, Kim S H, Kang B K. *Langmuir*, 2007, 23: 8103~8107.
- [22] Zheng C, Qiu L, Zhu K J. *Polymer*, 2009, 50: 1173~1177.
- [23] Feng Z Q, Fan G, Wang H X, Gao C Y, Shen J C. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 448~452.
- [24] Jun Y J, Park M K, Jadhav V B, Song J H, Chae S W, Lee H J, Park K S, Jeong B, Choy J H, Sohn Y S. *J Controlled Release* 2010, 142: 132~137.
- [25] Veronese F M, Marsilio F, Caliceti P, Filippis P, Giunchedi P, Lora S. *J Control Release*, 1998, 52: 227~237.
- [26] Fu J W, Huang X B, Huang Y W, Zhang J W, Tang X Z. *Chem Commun*, 2009, 9: 1049~1051.
- [27] Fu J W, Huang X B, Huang Y W, Pan Y, Zhu L, Tang X Z. *J Phys Chem C*, 2008, 112(43): 16840~16844.
- [28] Fu J W, Chen J F, Chen Z M, Xu Qun, Huang X B, Tang X Z. *New J Chem*, 2010, 34(4): 599~602.

Controllable Preparation of Hollow Cross-Linked Polyphosphazene Microspheres

FU Jiang-wei, WANG Ming-huan, WANG Xu-zhe, YUAN Jin-ping, ZHANG Chao, XU Qun*

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) and 4, 4'-sulfonyldiphenol (BPS) as comonomers, triethylamine (TEA) as acid-acceptor, and polystyrene (PS) microspheres prepared through dispersion polymerization as template, PS/polyphosphazene (core/shell) composite microspheres were firstly prepared at room temperature. The as-prepared composite microspheres were then etched with tetrahydrofuran to remove PS core materials, and hollow polyphosphazene microspheres were successfully obtained. The morphology and structure of the hollow microspheres were characterized by FTIR, EA, SEM and TEM. Results showed that the hollow polyphosphazene microspheres possessed highly cross-linked chemical structure. The hollow core size of the hollow microspheres was depended on the diameter of as-used PS template, and the shell thickness could be controlled by adjusting the mass ratio of PS to comonomers. In addition, the formation mechanism of the hollow polyphosphazene microspheres was proposed.

Key words: Polyphosphazene; Hollow microsphere; Self-assembly; Template