

doi: 10.3969/j.issn.1002-154X.2010.08.002

# 聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)/ 二氧化钛复合微球的制备及表征

汪苏卿 朱爱梅 刘庆林

(厦门大学醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361006)

**摘要** 用溶胶凝胶法制备了二氧化钛( $TiO_2$ )纳米粒子,并用硅烷偶联剂 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷( $\gamma$ -MPS)对其表面进行改性,继而采用光引发自由基聚合制备了聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)/ $TiO_2$ 复合微球。考察了共聚单体丙烯酸(AA)、表面活性剂司盘80(Span80)在反应体系中的加入量对制备微球的影响,并比较了不同干燥方法对微球形态的影响。结果表明:合适的单体加入量、表面活性剂用量以及干燥方法可制备出分散性和球形度较好的复合微球。

**关键词**  $TiO_2$  N-异丙基丙烯酰胺 复合微球

## Preparation and Characterization of p(NIPAM-co-AA)/ $TiO_2$ Composite Microspheres

Wang Suqing Zhu Aimei Liu Qinglin

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols Ethers and Esters  
College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

**Abstract**  $TiO_2$  nanoparticles were prepared by sol-gel method and modified with  $\gamma$ -MPS. Poly(NIPAM-co-AA)/ $TiO_2$  was prepared via UV-initiated radical polymerization. The effects of AA and Span80 contents and different drying methods were investigated. The results demonstrated that the content of the co-monomer, the concentration of the surfactant and the drying method played significant roles in the preparation of the microspheres.

**Keywords**  $TiO_2$  N-isopropylacrylamide composite microspheres

聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)<sup>[1]</sup>分子内有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基,能表现出快速的温度响应性。与其他材料共聚<sup>[2]</sup>、接枝<sup>[3]</sup>或者复合<sup>[4]</sup>,有效地拓宽了PNIPAM应用领域,可用于药物释控<sup>[5]</sup>、酶固定<sup>[6]</sup>、蛋白质分离纯化<sup>[7]</sup>、电子信息<sup>[8]</sup>等方面。无机材料 $TiO_2$ 作为一种优良的光催化剂,广泛应用于有机无机复合微球的制备。

本文用UV光引发自由基聚合制备了p(NIPAM-co-AA)/ $TiO_2$ 复合微球。光引发自由基生成速率快,反应在较短时间内完成,反应条件温和可控。通

过调节制备条件得到了分散性、球形度较好的复合微球。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和实验仪器

$TiO_2$ (实验室自制,粒径约50 nm); DB570( $\gamma$ -MPS)(化学纯); N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)(98%,用环己烷/丙酮(50v/50v)重结晶后使用); 丙烯酸(AA)(化学纯,减压蒸馏后使用); N,N-亚甲

收稿日期: 2010-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20976145)

作者简介: 汪苏卿(1984~),女,硕士生,研究方向:功能材料;通讯联系人:刘庆林(1965~),男,教授,博导, E-mail: qlliu@xmu.edu.cn

基双丙烯酸酰胺 (MBA) (分析纯); 过硫酸铵 (APS) (分析纯); 司盘 80 (Span80) (化学纯); 其他的试剂均为分析纯。

UV 点光源发射器 (ZUV - C20H, 365 nm, 6 000 mW /cm<sup>2</sup>日本 OMRON); 傅立叶红外光谱仪 (FT - R740SX 美国 Nicolet 公司); 环境扫描电镜 (XL30 荷兰 FEI 公司); X 射线光电子能谱仪 (Quantum 200Q 美国 Physical Electronics 公司) 等。

### 1.2 TD<sub>2</sub> 纳米粒子的制备及表面改性

TD<sub>2</sub> 采用溶胶凝胶法制备, 具体步骤如下: 取 10 mL 钛酸四正丁酯缓慢加入 35 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 10 min, 形成黄色澄清液 A。另取 4 mL 冰醋酸和 10 mL 蒸馏水加入到 35 mL 无水乙醇中, 搅拌形成溶液 B。滴加 1~2 滴盐酸, 调节 pH ≤ 3。将 A 装入恒压漏斗, 以 3 mL/min 的速度滴加到溶液 B, 室温下搅拌 30 min 后, 再 40 °C 水浴加热 2 h 形成胶体溶液。将胶体 80 °C 干燥 20 h, 400 °C 焙烧 2 h 研磨得产物。

用硅烷偶联剂对制得的 TD<sub>2</sub> 进行表面改性<sup>[9]</sup>。具体步骤: 称取一定量的 TD<sub>2</sub> 粉末, 加入无水乙醇中, 超声分散 10 min, 然后加入 5% (质量分数) 硅烷偶联剂 γ - MPS 混和物在 70 °C 下磁力搅拌 (转速 300 r/min) 6 h 后, 用大量无水乙醇洗涤离心, 除去物理吸附在表面的偶联剂。最后, 产品 80 °C 干燥, 放入干燥器中备用。

### 1.3 p(NIPAM - co- AA) /TD<sub>2</sub> 复合微球的制备

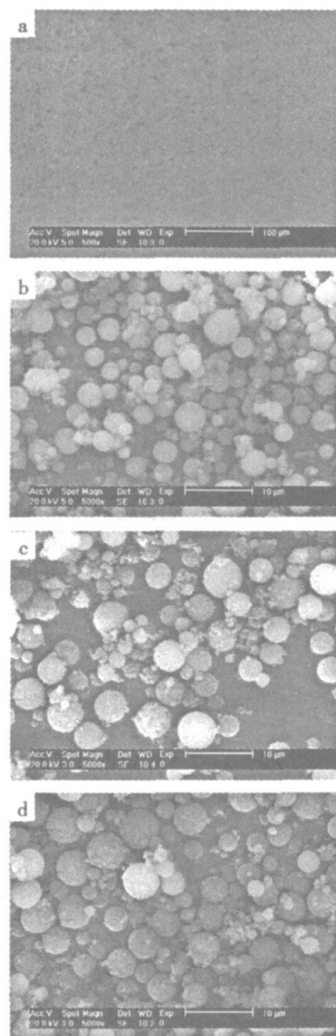
0.65 g NIPAM 和 AA (摩尔分数分别为 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20) 加入 5 mL 去离子水中溶解, 然后加入 0.05 g 交联剂 MBA 和 0.03 g 光引发剂 APS 溶解, 用碳酸氢钠调节溶液 pH = 8~9 将改性后的 TD<sub>2</sub> 粉末超声分散于溶液中作为分散相; 溶有表面活性剂 Span80 的液体石蜡 (质量比分别为 0.03, 0.05, 0.08 和 0.10) 作为连续相。

3.25 mL 的两相混和物 (体积比 12:1) 加入石英管, 通入 N<sub>2</sub> 除去反应体系中的 O<sub>2</sub>。磁力搅拌 5 min 得到 W/O 微乳液, 室温条件下, 紫外照射 40 min, 关闭光照, 反应在慢速搅拌下继续进行 2 h, 用乙酸乙酯、去离子水、丙酮依次洗涤数次除去低聚物和未反应的单体<sup>[10]</sup>, 4 000 r/min 离心分离, 干燥后获得产品。

## 2 结果和讨论

### 2.1 复合微球制备的影响因素

#### 2.1.1 共聚单体丙烯酸 (AA) 用量的影响



(a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20%

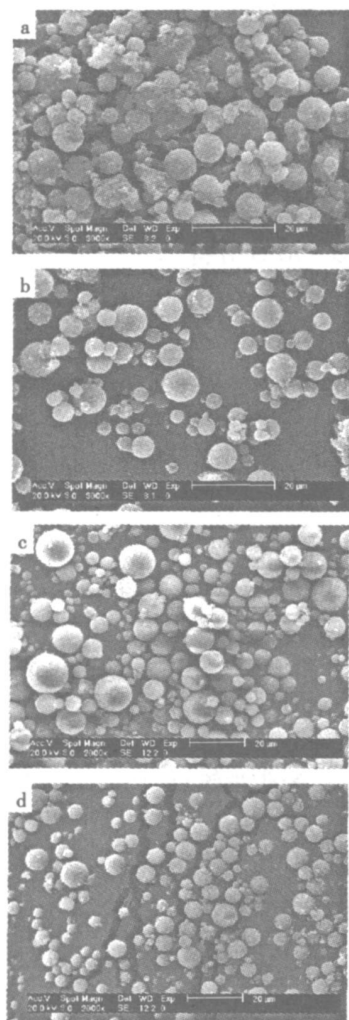
图 1 不同 AA 加入量所得微球的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of composites with different AA contents

图 1 是交联剂和引发剂一定时, 光照射 40 min, 反应 2 h 改变单体 AA 的加入量得到的产物的环境扫描电镜图片。从图可以看出, AA 加入量为 5% (图 1 (a)) 时, 制备产物为膜状, 没有生成微球。这是因为 NIPAM 是软单体, 在单体浓度不足以形成较致密的交联网络时, 容易坍塌, 而在后续离心分离过程中, 变成无定形的凝胶态, 干燥后就成为膜状聚合物。当

加入量为 10% (图 1 (b))时,成球性好,且粒子的分散性很好;当再增加 AA 的加入量 (图 1 (c), 图 1 (d)),成球性有所下降。

### 2.1.2 表面活性剂 (Span80) 用量的影响



(a) 3% (b) 5% (c) 8% (d) 10%

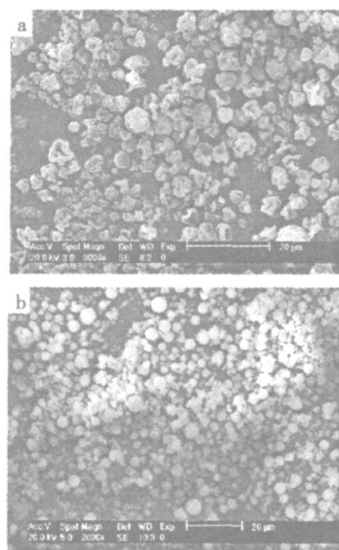
图 2 不同表面活性剂 Span80 加入量所得的  
微球的 SEM 图

Fig 2 SEM images of composites with  
different Span80 contents

进一步考察了表面活性剂 Span80 加入量 (基于油相的质量分数) 对微球制备的影响, 如图 2 所示。当加入量为 3% 时, 有很多不成球的胶体粘附在微球表面, 有团聚现象; 加入量增加到 5% 后, 成球性变好; 当加入量为 8% 和 10% 时, 球形度和分散性都很

好。这是因为表面活性剂在浓度很低的时候, 每个分子的活动范围比较大, 不能很好的在胶束中发生反应, 加入 Span80 阻止了粒子由于热运动产生的团聚现象, 增加了微粒表面的空间位阻, 从而在相界面上增加了体系的分散性<sup>[11]</sup>。

### 2.1.3 干燥方法对成球性的影响



(a) thermal drying in vacuum (b) freeze drying

图 3 不同干燥方法下所得微球的 SEM 图

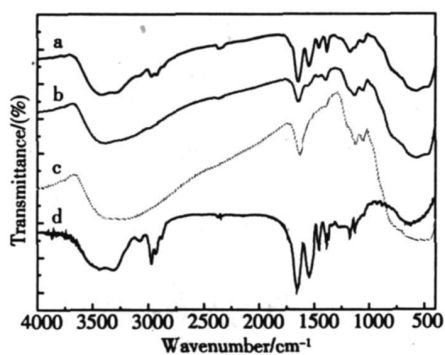
Fig 3 SEM images of composites under  
different dry methods

采用不同的干燥方法得到了微球产物, 图 3 是微球的扫描电镜照片, 对微球进行真空热干燥处理后, 可以看出微球出现严重的塌陷 (图 3 (a)), 这是由于热干燥条件下, 微球中的溶剂挥发, 形成孔道, 表面陷入孔道中。而微球进行冷冻干燥时, 整个过程在微球形状冻结情况下, 溶剂挥发, 这样可保持较好球形 (图 3 (b))。

### 2.2 复合微球的表征分析

#### 2.2.1 红外分析

图 4 是几种物质的红外光谱图, 对比 a b 两条曲线, 可以看出, 物理混和物的红外吸收接近于  $\text{T D}_2$  本身, 聚合物的特征峰非常微弱, 而化学键合的复合物兼有  $\text{T D}_2$  和聚合物的特征峰, 说明  $\text{T D}_2$  成功地键合在聚合物上。



a p(NIPAM-co-AA)/TiO<sub>2</sub> composites  
 b mixture of p(NIPAM-co-AA) copolymer and TiO<sub>2</sub>  
 c TiO<sub>2</sub> d p(NIPAM-co-AA) copolymer

图 4 红外谱图

Fig 4 FTIR spectra

2.2.2 X 射线光电子能谱分析

对 p(NIPAM-co-AA)/TiO<sub>2</sub> 复合微球的表面进行 XPS 分析(图 5)。结合能为 284.8 和 285.6 和 531.1 eV 处的峰对应着 C 1s, N 1s 和 O 1s 原子含量分别是 72.78%, 9.18% 和 18.04%。在粒子的表面没有探测到有 Ti 元素, 可以推断出 TiO<sub>2</sub> 完全包埋于聚合物网络中。

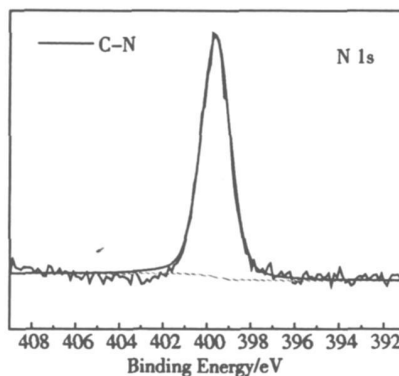
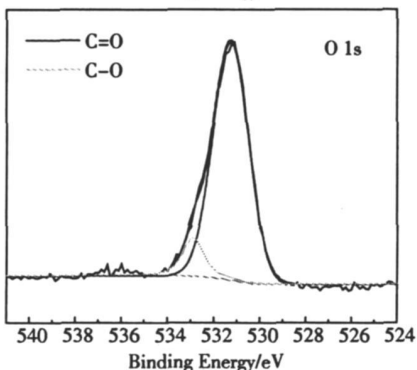
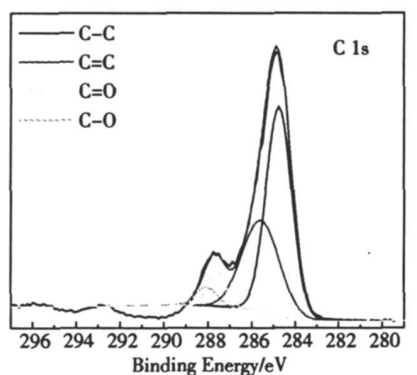


图 5 XPS 分析: C 1s, O 1s, N 1s

Fig 5 XPS analysis of C 1s, O 1s, N 1s

3 结论

结合  $\gamma$ -MPS 改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子, N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸为共聚单体, 通过光引发自由基聚合制备了聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)/TiO<sub>2</sub> 复合微球, 调节丙烯酸单体的加入量、表面活性剂 Span80 的用量以及适当的干燥方法, 得到了球形度和分散性都较好的复合微球。合适的实验条件为: 丙烯酸加入量占 NIPAM 的摩尔分数为 10%, Span80 用量占液体石蜡质量分数为 8%, 冷冻干燥能较好的保持微球的球形度。FTIR 和 XPS 分析分别说明了 TiO<sub>2</sub> 与聚合物的化学键合, 而且无机粒子被很好的包埋在聚合物网络中。这些结果为进一步进行复合微球的表征分析、敏感分析以及对污染物的光降解分析做好了铺垫。

参考文献

[1] Tanaka T, Sun ST, Hirokawa Y., et al Mechanical instability of gels at the phase transition[J]. Nature 1987, 325(26): 796~799  
 [2] Naha PC, Casey A, Tenuta T., et al Preparation, characterization of NIPAM and NIPAM/BAM copolymer nanoparticles and their acute toxicity testing using an aquatic test battery[J]. Aquatic Toxicology 2009, 92(3): 146~154  
 [3] Park JH, Lee YH, Oh SG. Preparation of thermosensitive pNIPAm-grafted mesoporous silica particles[J]. Macromolecular Chemistry and Physics 2007, 208(22): 2419~2427

(下转第 11 页)

MIIP对溶菌酶也没有特异吸附。进一步证明了印迹孔穴的存在。

### 3 结论

本文首先在壳聚糖表面合成了胰蛋白酶分子印迹聚合物,又通过静态吸附实验对聚合物的吸附性能以及特异吸附性能进行表征,实验结果表明该聚合物对胰蛋白酶有较好的吸附性能,以及特异识别性能。印迹聚合物的吸附量达到 26.45 mg/mL,实现了对模板蛋白胰蛋白酶的富集,为胰蛋白酶的分离富集提供了新的方法。

#### 参考文献

[1] GuoqiFu, Jing Zhu, Yizhe Jiang. Comment on "preparation of superparamagnetic ribonuclease a surface-imprinted sulmicroneter particles for protein recognition in aqueous media" [J]. Anal Chem, 2008, 80(7), 2634~

2635  
[2] 沈明才,谭竹钧,李宇光. 交联壳聚糖微球偶联胰蛋白酶研究[J]. 药物生物技术, 2008, 15(1): 20  
[3] 张文琦,王凤山. 胰蛋白酶的固定研究进展[J]. 中国生化药物杂志, 2008, 29(2): 140  
[4] Ohad K in hij Habaze et Bianco- Peled. Study of the interactions between protein-imprinted hydrogels and their templates[J]. Langmuir 2007, 23(11): 6329  
[5] 张茂升,黄佳蓉,唐丽萍. 蛋白质分子印迹膜的制备和渗透性研究[J]. 化学学报, 2009, 67(24): 2840  
[6] 冯长根,白林山,仁启生. 壳聚糖衍生物吸附剂在蛋白质分离纯化中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(3): 282  
[7] 张兴松,李明春,辛梅华等. 壳聚糖及其衍生物在水处理中的应用新进展[J]. 化工进展, 2008, 27(12): 1949  
[8] 张广宏. 氢键的形成条件及对物质性质的影响[J]. 宁夏师范学院学报, 2007, 28(3): 84~88

(上接第8页)

[4] Wang GZ, Zhang Y, Fang Y., et al. Flower-like  $SiO_2$ -coated polymer/ $Fe_3O_4$  composite microspheres of superparamagnetic properties: Preparation via a polymeric microgel template method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(7): 2067~2072  
[5] Liu CY, Guo J, Yang WL, et al. Magnetic mesoporous silica microspheres with thermo-sensitive polymer shell for controlled drug release[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19, 4764~4770  
[6] Bayhan M, Tuncel A. Uniform poly(isopropylacrylamide) gel beads for immobilization of  $\alpha$ -chymotrypsin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 1127~1139  
[7] Shan in N, Hong L, H ilajaj K., et al. Thermo sensitive polymer (N-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles: Preparation and characterization[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, 55, 51~58

[8] Tsutsui H, Akashi R. Controlling optical properties of a novel light-modulation device consisting of colored N-isopropylacrylamide gel particles dispersed in a poly(vinyl alcohol) solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102, 362~368  
[9] Chaimberg M, Cohen Y. Note on the silylation of inorganic oxide supports[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 134(2): 576~579  
[10] Jin SP, Liu MZ, Chen SL, et al. Synthesis, characterization and the rapid response property of the temperature responsive PVP-g-PNIPAM hydrogel[J]. European Polymer Journal, 2008, 44, 2162~2170  
[11] Peng JX, Zhang Y, Xia HY., et al. Studies on the template composition dependence of the surface morphologies of the metal sulfides-p(NIPAM-co-MAA) composite microspheres[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(4): 424~429

### 简讯

#### 长春应化所推出多糖润肠米

中科院长春应化所日前成功研制出一种多糖润肠米,用于保持肠道的正常功能。多糖润肠米可提高消化残渣的含水率、提高消化残渣体积、降低消化残渣的硬度。