

功能材料

种子微悬浮聚合法制备微胶囊相变材料

郭军红, 张鹏中, 李淑慧, 慕波, 包雪梅, 杨保平, 崔锦峰*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要:以苯乙烯(St)和二乙烯基苯(DVB)为壁材聚合单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,羟丙基纤维素(HPC)和碳酸钙(CaCO_3)为复合分散剂,用种子微悬浮聚合法制备交联聚苯乙烯(PS)包覆硬脂酸丁酯微胶囊。用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描热量仪(DSC)、粒度分析仪和热重分析仪(TG)表征了微胶囊的形貌和性能,考察了聚合方法、交联剂和分散剂对微胶囊形貌结构和性能的影响。结果表明,种子微悬浮聚合法制备的微胶囊呈粒径分布均匀、规整的球形结构,与常规悬浮聚合法制备的微胶囊相比,相变潜热提高了41.6%,包覆率提高15.1%;随着DVB用量的增加,壁材的交联度增大,微胶囊密封性和热稳定性提高;采用复合分散剂且 m (HPC): m (CaCO_3)=2.2:1时,微胶囊相变潜热提高了26.8%。

关键词:种子微悬浮聚合;微胶囊;包覆;相变材料;功能材料

中图分类号:TQ322.4 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2016)09-0971-07

Preparation of Microcapsule Phase Change Materials by Seeded Micro-suspension Polymerization

GUO Jun-hong ZHANG Peng-zhong LI Shu-hui MU Bo BAO Xue-mei YANG Bao-ping CUI Jin-feng*

(School of Petrochemical Engineering Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: The core material of butyl stearate was encapsulated by crosslinked polystyrene (PS) as shell material obtained *via* the seeded micro-suspension polymerization of styrene (St) and divinylbenzene (DVB) to prepare microcapsule phase change materials using azodiisobutyronitrile (AIBN), hydroxy propyl cellulose (HPC) and CaCO_3 as an initiator and compound dispersant, respectively. Morphology and thermal properties of the microcapsules were characterized by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), particle size analyzer and thermogravimetric analyzer (TG). The influence of polymerization method, crosslinking agent and dispersing agent on the morphology and properties of the microcapsules were investigated. The results indicate that the microcapsules prepared by the seeded micro-suspension polymerization have uniform distribution and are regularly spherical. And their latent heat of phase change and encapsulation ratio increase by 41.6% and 15.1%, respectively. The crosslinking density of wall material, the sealing property and thermal stability of the microcapsule enhance with the increase of DVB content. When mass ratio of HPC and CaCO_3 is 2.2:1, the latent heat of phase change of the microcapsule increases by 26.8%.

Key words: seeded micro-suspension polymerization; microcapsule; encapsulation; phase change material; functional materials

Foundation items: Natural Science Foundation of China(51465036); Research Project of Colleges and Universities in Gansu Province (2015A-035)

微胶囊(Microcapsules)是指在材料表面包覆一层性能稳定的高分子膜,而构成的具有核-壳结构的

收稿日期:2016-04-05;定用日期:2016-06-02;DOI:10.13550/j.jxhg.2016.09.003

基金项目:国家自然科学基金(51465036);甘肃省高等学校科研项目(2015A-035)

作者简介:郭军红(1974-),男,硕士,高级工程师。联系人:崔锦峰,教授,电话:0931-7823128, E-mail: cuijf@lut.cn。

新型复合材料^[1-6]。在相变材料表面包覆一层聚合物膜可以改善其稳定性和加工性能^[7-10]。悬浮聚合 (Suspension polymerization) 是高分子合成工业中应用极为广泛的一种聚合方法,也是制备微胶囊的重要方法^[11-13]。但微胶囊制备过程中,由于壁材单体与相变材料具有一定的相容性,常规悬浮聚合难以保证单体只在芯材液滴表面引发聚合,在引发单体聚合过程中可能在芯材液滴内部穿插聚合,无法确保形成完整包覆的球形微胶囊,从而导致微胶囊形貌结构不规整,粒径分布不均匀,包覆率较低、相变潜热较小^[14-16]。因此,借鉴种子乳液聚合^[17-19]和微悬浮聚合^[20-21]的方法,在传统悬浮聚合法基础上进行改进,创建了种子微悬浮聚合法 (Seeded micro-suspension polymerization, 简称 SMSP)。

种子微悬浮聚合法是先将熔融的相变芯材分散于悬浮剂水溶液中形成均匀的液-液微悬浮体系,然后降温至芯材凝固点以下,形成均匀的固-液微悬浮体系,以固相芯材作为微悬浮种子;之后,向微悬浮种子体系中滴加溶有引发剂的单体,单体穿过分散剂保护层分布于种子表面;分散均匀后升温,单体在种子表面引发聚合,最终形成具有核-壳结构的微胶囊。

本文对常规悬浮聚合法进行了改进,采用种子乳液聚合和微悬浮聚合法建立种子微悬浮聚合法,以 St 和 DVB 为壁材聚合单体, AIBN 为引发剂,羟丙基纤维素 (HPC) / 碳酸钙 (CaCO₃) 为复合分散剂,制备 PS 包覆硬脂酸丁酯的微胶囊 (图 1)。同时,考察了交联剂、分散剂、引发剂和搅拌速率等因素对微胶囊形貌结构和性能的影响。

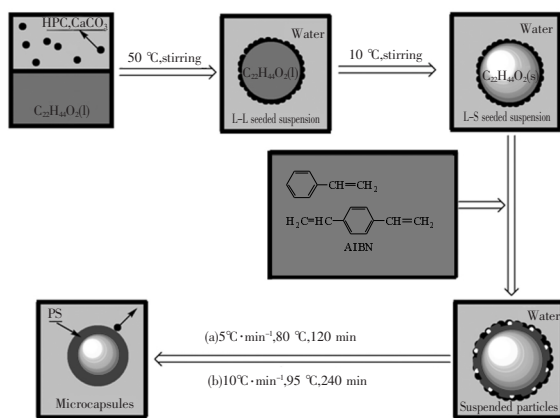


图 1 种子微悬浮聚合法制备微胶囊形成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the formation of microcapsules prepared by seeded micro-suspension polymerization

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯 (St), AR, 天津市凯信化学工业有限公司; 二乙烯基苯 (DVB), AR, 美国 Aldrich 公司提供; 偶氮二异丁腈 (AIBN), AR, 上海晶纯试剂有限公司, 经重结晶处理; 羟丙基纤维素 (HPC), CP, 武汉葛化集团提供; 硬脂酸丁酯 ($w(\text{硬脂酸丁酯}) = 98\%$ 的乙醇溶液), CP, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 蒸馏水, 自制。

1.2 方法

在装有搅拌器、冷凝管、导气管的四口烧瓶中, 加入 180 mL 蒸馏水、1.8 g 羟丙基纤维素和 0.8 g 碳酸钙、25.0 g 硬脂酸丁酯, 搅拌升温至 $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$, 保温 10 min, 硬脂酸丁酯熔融形成分散均匀的液-液微悬浮体系, 通 N₂ 排出空气; 降温至 $10 ^\circ\text{C}$ 以下, 保温 10 min, 硬脂酸丁酯凝固形成固-液种子微悬浮体系, 滴加 18.0 g St、1.8 g DVB 和 0.3 g AIBN 溶液, 保温 30 min; 然后, 以 $5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升温至 $(80 \pm 1) ^\circ\text{C}$, 反应 120 min; 继续以 $5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升温至 $(95 \pm 1) ^\circ\text{C}$, 反应 240 min, 得到白色的微胶囊球形颗粒。降温至 $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$, 停止搅拌, 过滤出料。蒸馏水洗涤 3 次, 除去其中的悬浮分散剂, 自然风干得到最终产品。

1.3 表征与测试

采用德国 Netzsch 公司的 DSC204F 型差示扫描量热仪对微胶囊的形变潜热进行测量分析, 得到相变潜热和相变温度; 采用英国 Malvern 公司的 Master Sizer 2000 粒度分析仪对微胶囊的粒径进行分析测量; 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TG/DTA-6300 测试仪测定微胶囊的热稳定性。

微胶囊封装率的计算^[22]:

$$Y = \frac{|\Delta H_m|}{|\Delta H'_m|} \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为微胶囊的相变焓, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; $\Delta H'_m$ 为硬脂酸丁酯的相变焓, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 种子微悬浮聚合法

2.1.1 微胶囊的微观形貌

以传统悬浮聚合和种子微悬浮聚合方法制备得到微胶囊相变材料的 SEM 形貌图如图 2 所示。图 2a 是以传统悬浮聚合法制备的微胶囊, 由图可知, 微胶囊的形貌不规则, 出现较为严重的团聚现象; 图 2b 是以种子微悬浮聚合工艺制备的微胶囊, 由图可知, 微胶囊呈现较为规整的球形结构, 表面光滑, 且分散较好, 团聚较少。

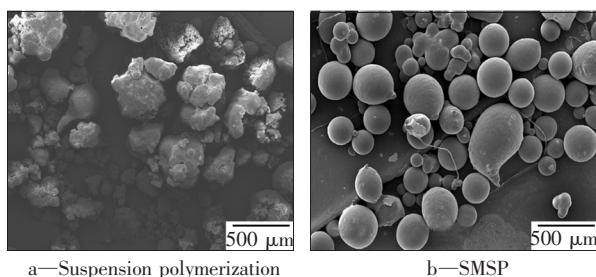
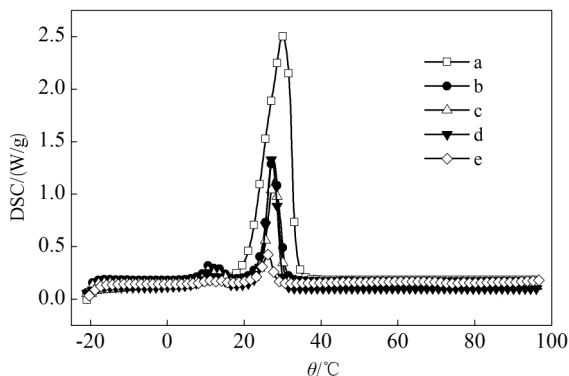


图2 不同聚合工艺下微胶囊的SEM照片

Fig. 2 SEM images of microcapsules prepared by different polymerization process

2.1.2 微胶囊的性能

图3为硬脂酸丁酯、微胶囊的升温吸热曲线。



a—硬脂酸丁酯; b—SMSP制备的微胶囊; c—常规悬浮聚合法制备的微胶囊; d、e—SMSP和常规悬浮聚合所得微胶囊分别升温至70℃,然后降温到0℃循环300次所得吸热曲线

图3 聚合方法对微胶囊相变潜热的影响

Fig. 3 Effect of polymerization methods on the latent heat of phase change of microcapsules

由图3可得到纯硬脂酸丁酯相变潜热为 $120.80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;常规悬浮聚合法所得微胶囊的相变潜热为 $43.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,由式(1)计算得到包封率为36.4%;种子微悬浮聚合法所得微胶囊的相变潜热为 $62.19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,由式(1)计算得到包封率为51.5%,表明SMSP法较常规法制备的微胶囊的相变潜热增大了41.6%,包封率提高15.1%。可能是因为,常规悬浮聚合法制备相变微胶囊时,相变芯材在分散剂溶液中形成“液-液”悬浮体,单体与液相芯材相互溶解、渗透,穿插在芯材悬浮体内,发生聚合反应;同时,液相芯材在搅拌剪切作用下易于变形,从而导致相变微胶囊形貌结构不规整,包覆率较低,相变潜热较小。SMSP在制备相变微胶囊时,形成了以固相芯材为微悬浮种子,使得单体难以穿插在种子内部,从而分布在种子表面,同时,固相悬浮种子在机械搅拌作用下不易变形,所以,SMSP制备的微胶囊的形貌呈规整球形,包覆率大,相变潜热高。图3中曲线d、e分别为SMSP和常规悬浮聚合所得微胶囊分别升温至70℃然后降温到

0℃循环300次所得吸热曲线,SMSP制备的微胶囊相变潜热为 $52.13 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,常规悬浮聚合所得微胶囊相变潜热为 $11.91 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,可知,SMSP制备相变微胶囊较常规悬浮聚合制备微胶囊热稳定性好。

2.2 水油比对微胶囊粒径和热稳定性的影响

图4分别为水油比对微胶囊粒径和热稳定性的影响。由图4a可知,随着水油比的增大,微胶囊的平均粒径逐渐减小。由图4b可知,在200℃前,样品均有少量失重,约1%,这是由于微胶囊中的水和气体小分子挥发所致,样品均在200℃后出现了明显的失重,分解速率加快。当水油比从8:1增加到10:1时,微胶囊的高温残炭率由32%增至40%。表明随着水油比增大,微胶囊的低温热稳定性影响不大,高温热稳定性增强。可能的原因是随水油比的降低,分散油相的粘连几率减小,壁材交联密度降低和囊壁厚度变薄,从而导致热稳定性降低,故选择水油比为10:1。

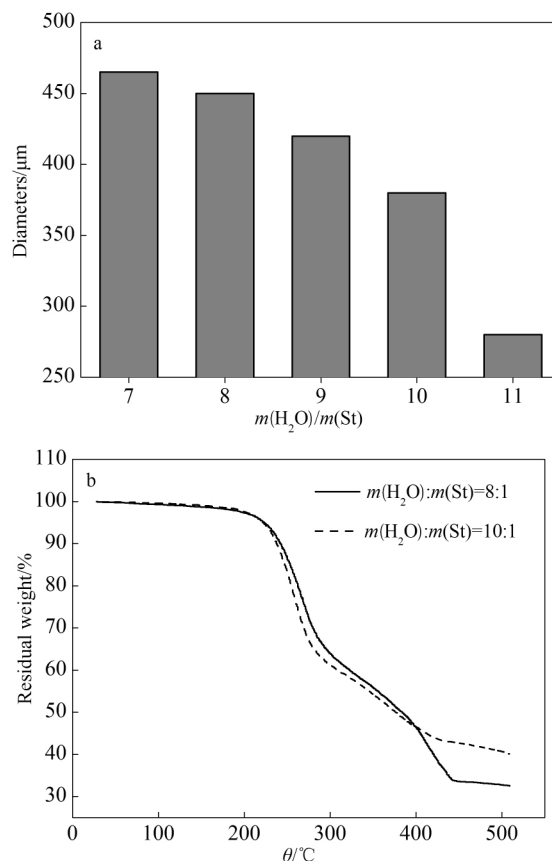


图4 水油比对微胶囊粒径(a)和热稳定性(b)的影响

Fig. 4 Effect of water oil ratio on the particle size distribution (a) and thermal stability (b) of microcapsules

2.3 芯壁比对微胶囊相变潜热的影响

芯壁比(相变芯材与聚合单体质量之比)对微胶囊相变潜热的影响如图5所示。

由图5可得到,当微胶囊的芯壁质量比为1.1:1、1.4:1和1.8:1时,微胶囊的相变潜热分别为

56.10、66.92 和 63.10 J · g⁻¹，由式(1) 计算得到微胶囊包覆率分别为 46.4%、55.4% 和 52.2%。表明，当芯壁比为 1.4:1 时，微胶囊的相变潜热相对较高。这是因为芯壁比过大时，由于壁材不能完全包覆芯材，囊芯真实包覆率降低，导致相变潜热的下降。

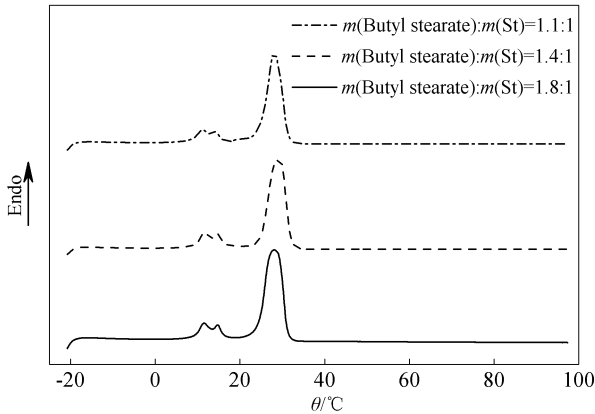


图 5 芯壁比对微胶囊相变潜热的影响

Fig. 5 Effect of core wall ratio on the latent heat of phase change of microencapsulates

2.4 交联剂对微胶囊性能的影响

DVB 用量(以壁材聚合单体的质量计,下同)对微胶囊粒径和密封性的影响如图 6 所示。

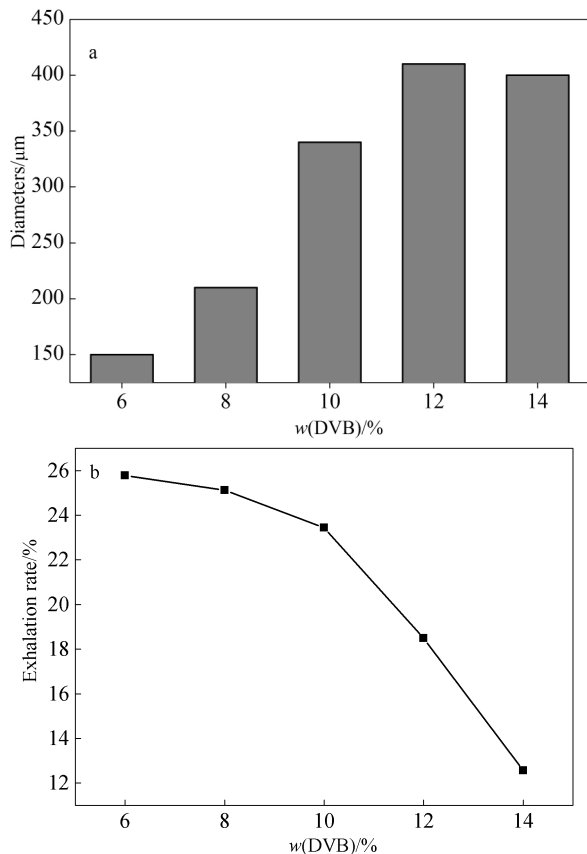


图 6 交联剂 DVB 用量对微胶囊粒径 (a) 和密封性 (b) 的影响
Fig. 6 Effect of DVB content on the particle size distribution (a) and seal property (b) of microcapsules

由图 6a 可知，当 DVB 占壁材聚合单体质量的 8%、10%、12%、14% 时，微胶囊的平均粒径分别为 210、340、410、400 μm。随着交联剂用量的增加，微胶囊平均粒径逐渐增大，且粒径分布变宽；当 DVB 用量增到 12% 后，微胶囊平均粒径开始变小。可能的原因是随着 DVB 用量增大，体系中微胶囊之间的交联几率增大，致使粒径增大，当 DVB 用量超过 12% 后，微胶囊壁材聚合速度大于微胶囊之间的交联速度，致使微胶囊粒径变小。

采用乙醇萃取法对微胶囊的芯材进行渗透提取，由图 6b 可知，当 DVB 占壁材聚合单体质量的 8%、10%、12%、14% 时，硬脂酸丁酯渗透提取率分别为 25%、23%、18%、12%。由于聚合物囊壁存在很多微孔，DVB 在苯乙烯分子链之间通过化学键作用形成网状结构，减少了囊壁微孔的数量，从而减缓了硬脂酸丁酯的渗透速率，微胶囊密封性提高。

DVB 用量对微胶囊热稳定性的影响如图 7 所示。由图 7 可知，在 200 °C 前，样品均有少量的失重，约 1%，这是由于微胶囊中的水和气体小分子挥发所致。在 200 °C 以后出现了明显的失重，当 DVB 用量占壁材聚合单体质量的 8%、10%、12% 时，微胶囊的起始分解温度 ($T_{d5\%}$) 分别为 200、220、240 °C，高温残炭率分别为 8%、30%、45%。随 DVB 用量的增加，囊壁交联密度增大，微胶囊的热稳定性增大，高温分解残炭率增大。

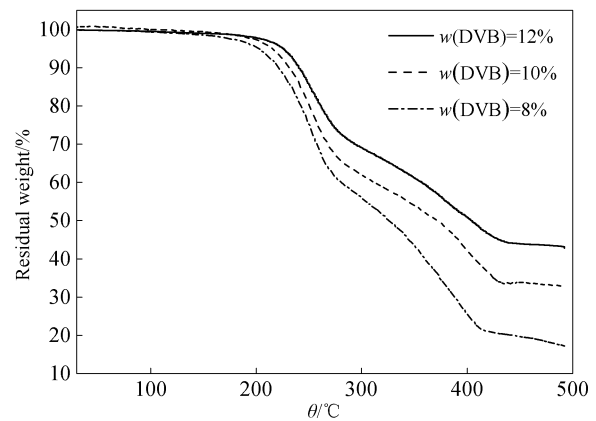


图 7 交联剂 DVB 用量对微胶囊热稳定性的影响

Fig. 7 Effect of DVB content on the thermal stability of microcapsules

2.5 分散剂对微胶囊形貌和性能的影响

图 8(a) 为 HPC 制备微胶囊的 SEM 照片，可见微胶囊有明显的团聚现象，粒径分布不均匀；图 8(b) 为 HPC/CaCO₃ 复合分散剂制备微胶囊的 SEM 照片，当 $m(\text{HPC}) : m(\text{CaCO}_3) = 2.2:1$ 时，微胶囊没有团聚现象，粒径分布均匀。可能是无机 CaCO₃ 纳米粉末吸附在悬浮液滴表面有效地阻止了彼此粘

连,使微胶囊的粒径变小并且分布均匀。

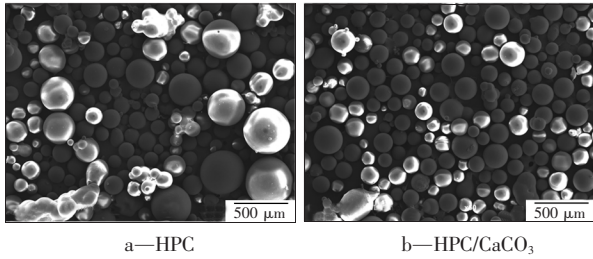
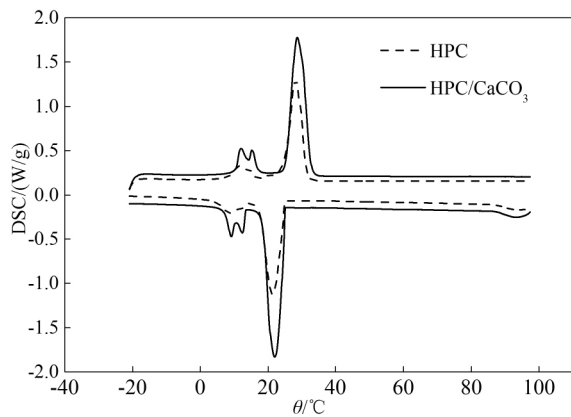


图 8 不同分散剂对微胶囊形貌的影响

Fig. 8 Effect of different dispersing agents on the morphology of microcapsules

不同分散剂对微胶囊相变潜热的影响如图 9 所示。由图 9 可知,以 HPC 作为分散剂时,微胶囊的相变潜热为 $66.92 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;以 HPC/CaCO₃ 作为复合分散剂,微胶囊的相变潜热为 $84.83 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,提高了 26.8%。这可能是因为有机分散剂具有较强的乳化分散作用,但在聚合温度下对融化相变芯材的封堵性能较差,造成芯材流失使相变物质的包覆量下降;采用有机和无机纳米粉末作为复合分散剂时,有机分散剂有利于降低单体等油溶性组分的表面张力,无机分散剂易于吸附在种子微悬浮颗粒表面有效封堵融化的相变芯材,提高微胶囊的包覆率,因而微胶囊的相变潜热随之增大。



反应条件:微胶囊的芯壁比为 1.4:1,水油比为 10:1,交联剂占单体质量的 10%

图 9 不同分散剂对微胶囊相变潜热的影响

Fig. 9 Effect of different dispersing agents on the latent heat of phase change of microcapsules

HPC/CaCO₃ 复合分散剂用量(以硬脂酸丁酯与苯乙烯总质量计,下同)对微胶囊粒径的影响如图 10 所示。由图 10 可知,当 HPC/CaCO₃ 用量占有有机相质量的 4%、6%、8%、10% 时,微胶囊平均粒径分别为 450、430、330、180 μm。随分散剂用量的增大,无机 CaCO₃ 纳米粉末在悬浮液滴表面阻隔作用更显著,微胶囊平均粒径减小。因此,选用 HPC/

CaCO₃ 复合分散剂用量占有有机相质量的 6%。

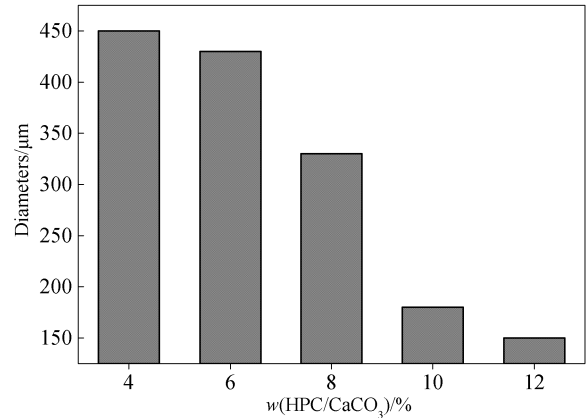


图 10 复合分散剂 HPC/CaCO₃ 用量对微胶囊粒径的影响

Fig. 10 Effect of compound dispersant HPC/CaCO₃ content on the particle size distribution of microcapsules

2.6 引发剂和搅拌速度对微胶囊粒径的影响

在悬浮聚合过程中,引发剂用量对聚合速率控制起重要的作用,而聚合速率直接影响着聚苯乙烯的合成及粒径分布。在 80 °C 下,作者对悬浮聚合体系中 AIBN 用量及搅拌速度对粒径分布的影响进行了考察,结果如图 11 所示。

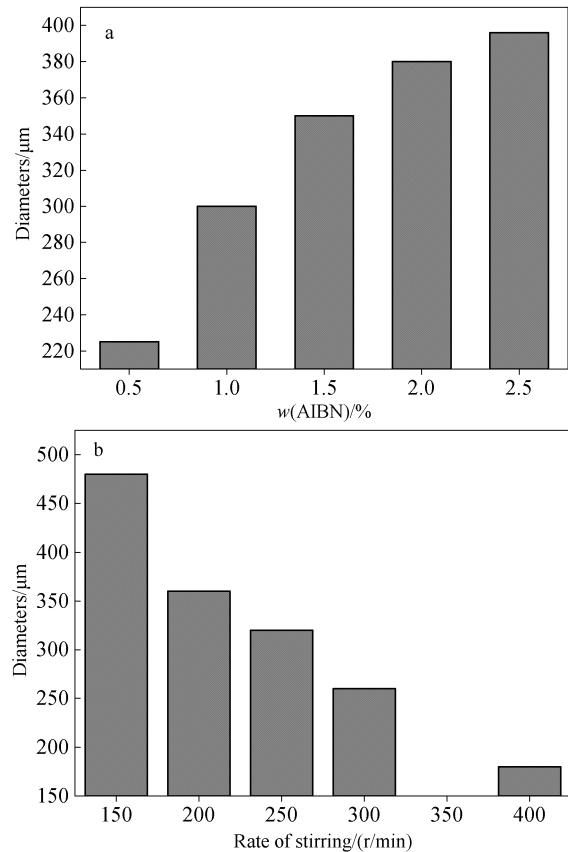


图 11 引发剂 AIBN 用量和搅拌速度(b)对微胶囊粒径的影响

Fig. 11 Effect of amount of AIBN (a) and stirring speed (b) on the particles size distribution of microcapsules

由图 11a 可知,随着引发剂用量的增大,微胶囊的

粒径变大,同时分布变宽。微胶囊粒径增大的原因是:随着 AIBN 用量增大,可参与反应的自由基浓度也增大,反应速率加快,使得单体的聚合中心增长很快,从而有利于颗粒直径的增加。因此,在聚合过程中,引发剂用量应适当增大,在聚合悬浮体系中用量为 2% ~ 2.5% 为宜。

由图 11b 可知,随着搅拌速率的增大,微胶囊的粒径逐渐减小。可能的原因是:当硬脂酸丁酯加入分散剂水溶液中,在外界机械搅拌下硬脂酸丁酯分散成独立的液滴,随着搅拌速度增大,剪切力增大,体系的能量增大,根据能量守恒原理,大液滴倾向分裂成比表面积大的小液滴,随后降温形成种子微悬浮颗粒。所以,搅拌速度越大,种子微悬浮颗粒越小,即得到微胶囊的粒径就越小。

通过对聚合方法、水油比、芯壁比、交联剂、分散剂、引发剂和搅拌速度等对相变微胶囊性能的影响进行考察,确定当微胶囊的芯壁比为 1.4:1,采用 $m(\text{HPC}):m(\text{CaCO}_3) = 2.2:1$ 复合分散剂,分散剂的用量为 6% (以硬脂酸丁酯与苯乙烯总质量计),水油比为 10:1,交联剂占壁材聚合单体质量的 10% 时,制备得到相变微胶囊分散性能好,表面光滑,粒径分布较为均匀,相变潜热为 84.83 J/g。

3 结论

(1) 采用 St 和 DVB 为壁材聚合单体, AIBN 为引发剂, HPC/CaCO₃ 为复合分散剂,利用种子微悬浮聚合成功制备了 PS 包覆硬脂酸丁酯的微胶囊。

(2) 种子微悬浮聚合法比常规悬浮聚合法制备的微胶囊形貌规整,表面光滑,相变潜热增大了 41.6%, 包覆率提高 15.1%。

(3) 随交联剂 DVB 用量的增加,壁材的交联度增大,微胶囊密封性增强,热稳定性提高;当使用 HPC/CaCO₃ 复合分散剂时,微胶囊的粒径分布均匀,相变潜热较使用 HPC 为分散剂提高了 26.8%;随着水油比的增加,微胶囊的平均粒径减小,低温热稳定性影响不大,高温稳定性增强;随着引发剂用量的增大,微胶囊的粒径增大,分布变宽;随着搅拌速率的增大,微胶囊的粒径逐渐减小。

(4) 种子微悬浮聚合法制备的微胶囊粒径分布均匀,具有良好的热稳定性、较高的相变潜热,有望用于建筑节能保温材料,有利于达到保持舒适的室内温度、节能降耗的目的。

参考文献:

[1] Zhang Y, Wang X, Wu D. Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2015 133(133): 56-68.

[2] Wang Lixin(王立新), Su Junfeng(苏峻峰), Ren Li(任丽). Study of

compactibility of thermal energy storage microcapsule with melamine formaldehyde resin as shell [J]. *Fine Chemicals(精细化工)* 2003 20(12): 705-708.

- [3] Al-Shannaq R, Farid M, Al-Muhtaseb S *et al.* Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2015 132: 311-318.
- [4] Li Qingdan(李庆丹), Zhu Dongmei(朱冬梅), Li Jiaojiao(李娇娇) *et al.* Preparation and phase change properties of paraffin microcapsules [J]. *Fine Chemicals(精细化工)* 2011 28(1): 10-13 28.
- [5] Bao Yanhua(包艳华), Wang Tingwei(王庭慰), Pan Wei(潘炜). Microencapsulation of fatty acid as phase change material for latent heat storage [J]. *Fine Chemicals(精细化工)* 2011 28(4): 324-327.
- [6] Li Jianli(李建立), Xue Ping(薛平), Han Jinmin(韩晋民) *et al.* Preparation and evaluation methods of microencapsulated phase change materials [J]. *Fine Chemicals(精细化工)* 2007 24(9): 843-847.
- [7] Liang C, Lingling X, Hongbo S. Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system [J]. *Energy Conversion and Management* 2009 50(3): 723-729.
- [8] Ma Y, Chu X, Li W. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate-co-divinylbenzene) microcapsules containing phase change temperature adjustable binary core materials [J]. *Solar Energy* 2012 86(7): 2056-2066.
- [9] Liu Xing(刘星), Wang Shujun(汪树军), Liu Hongyan(刘红研). Preparation and characteristics of paraffin microencapsulated in melamine-urea-formaldehyde by in-situ polymerization [J]. *CIESC Journal(化工学报)* 2006 57(12): 2991-2996.
- [10] Huang Jinxia(黄锦霞), Xu Junhong(许俊鸿), Sun Rong(孙蓉) *et al.* Dispersion copolymerization of styrene/divinylbenzene in the mixture of ethanol and ethylene glycol monomethyl ether [J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2003 4(4): 535-539.
- [11] Sánchez L, Sánchez P, Carmona M. Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization [J]. *Colloid and Polymer Science* 2008 286(8/9): 1019-1027.
- [12] Qi Dongming(戚栋明), Chen Zhijie(陈智杰), Zhao Xiaoli(赵晓丽) *et al.* Particle size control of organic pigment microcapsules prepared via micro-suspension polymerization [J]. *CIESC Journal(化工学报)* 2013 64(3): 1118-1123.
- [13] Zhang Jianli(张建丽), Chi Changlong(迟长龙). The control of particle size of styrene suspension polymerization [J]. *Journal of Henan Institute of Engineering(Natural Science Edition) (河南工程学院学报:自然科学版)* 2008 20(1): 57-58.
- [14] Jin Yanqiao(靳艳巧), Li Xi(李曦), Zhang Chaocan(张超灿). Preparation and characterization of polystyrene magnetic microspheres via micro-suspension polymerization technique [J]. *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)* 2006 22(6): 87-89.
- [15] Wang Zhiying(王志英). Study on particle size and distribution of suspension copolymerization [J]. *Tianjin Chemical(天津化工)* 2002 4(2): 12-13.
- [16] Pan Zuren(潘祖仁), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明). *Suspension polymerization [M]*. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 124-128, 169-178.

(下转第 983 页)

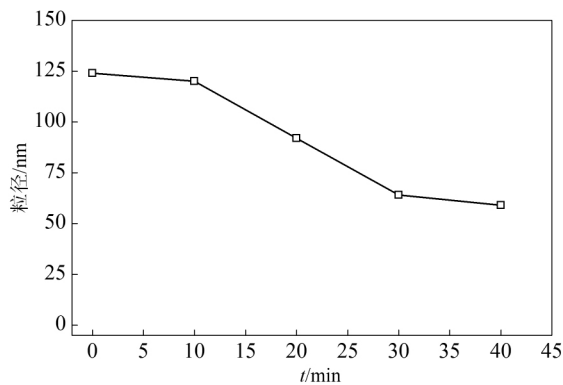


图 5 在 10 mmol/L DTT 条件下交联 PMAA 纳米水凝胶粒径随时间的变化曲线

Fig. 5 Particle size of PMAA nanohydrogels with time under 10 mmol/L DTT condition

3 结论

(1) 采用蒸馏沉淀聚合法, 使用 *N,N'*-双(甲基丙烯酰)胱氨酸二甲酯作为交联剂, 甲基丙烯酸为聚合单体, 偶氮二异丁腈为引发剂在乙腈中制备出了一系列的 PMAA 纳米水凝胶, 发现通过增减引发剂、交联剂、单体、反应时间可以调节微球的粒径及产率。采用正交实验考察了 PMAA 纳米水凝胶的制备工艺条件, 发现反应时间和交联剂用量对纳米水凝胶粒径的影响较为显著, 并以粒径为指标优化出最佳工艺条件, 即 $n(\text{引发剂}) : n(\text{单体}) : n(\text{交联剂}) = 1.1 : 96 : 2.9$, 反应时间为 15 min。

(2) 通过蒸馏沉淀聚合法在最佳工艺条件下制备出分散度 0.13, 平均粒径 131.5 nm 的 PMAA 纳米水凝胶。

(3) 使用 *N,N'*-双(甲基丙烯酰)胱氨酸二甲酯作为交联剂制备的 PMAA 纳米水凝胶在 10 mmol/L DTT 条件下, 能够在 20 min 内快速响应降解, 展示出良好的还原敏感性能。因此, 该交联剂有望广泛应用于还原敏感性药物载体中。

参考文献:

[1] Hoffman A S. Hydrogels for biomedical applications [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2012 (64): 18–23.

[2] Ahmed E M. Hydrogel: preparation characterization and applications: A review [J]. *Journal of Advanced Research* 2015 (2): 105–121.

[3] Jiang Y, Chen J, Deng C *et al.* Click hydrogels, microgels and nanogels: emerging platforms for drug delivery and tissue engineering [J]. *Biomaterials* 2014 (35): 4969–4985.

[4] Lin H, Zou Y, Huang Y *et al.* DNAzyme crosslinked hydrogel: a new platform for visual detection of metal ions [J]. *Chemical Communication* 2011 (33): 9312–9314.

[5] Yuan W W, Yang J Y, Kopeckova P *et al.* Smart hydrogels containing adenylate kinase: translating substrate recognition into macroscopic motion [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2008 (130(47)): 15760–15761.

[6] Vermonden T, Censi R, Hennink W E. Hydrogels for protein delivery [J]. *Chem Rev* 2012 (112(5)): 2853–2888.

[7] Wang Yujie (王于杰), Jiang Guoqiang (蒋国强), Sun Jiali (孙佳丽) *et al.* Research development of in situ implant drug delivery based on thermosensitive hydrogel [J]. *Fine Chemicals (精细化工)* 2013 (30(1)): 1–6.

[8] Li Yali (黎亚丽), Wang Chaoxia (王潮霞). Influence of feed composition of AM and NIPAM on the properties of P(NIPAM-co-AM) thermo-responsive gel [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013 (30(3)): 259–263.

[9] Buwalda S J, Boere K W, Dijkstra P J, *et al.* Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart materials [J]. *Journal of Controlled Release* 2014 (190): 254–273.

[10] Kabanov A V, Vinogradov S V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities [J]. *Angewandte Chemie* 2009 (121(30)): 5418–5429.

[11] Meng F, Hennink W E, Zhong Z. Reduction-sensitive polymers and bioconjugates for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2009 (30(12)): 2180–2198.

[12] Saito G, Swanson J A, Lee K D. Drug delivery strategy utilizing conjugation via reversible disulfide linkages: role and site of cellular reducing activities [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2003 (55(2)): 199–215.

[13] Mura S, Nicolas J, Couvreur P. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery [J]. *Nature Materials* 2013 (12(11)): 991–1003.

[14] Liu D, Mori A, Huang L. Role of liposome size and RES blockade in controlling biodistribution and tumor uptake of GM1-containing liposomes [J]. *Biochimica et Biophysica Acta: Biomembranes*, 1992 (1104(1)): 95–101.

[15] Pan Y J, Chen Y Y, Wang D R *et al.* Redox/pH dual stimuli-responsive biodegradable nanohydrogels with varying responses to dithiothreitol and glutathione for controlled drug release [J]. *Biomaterials* 2012 (33(27)): 6570–6579.

(上接第 976 页)

[17] Cai LiFeng(蔡力锋), Wen YuQian(温裕乾), Lin ZhiYong(林志勇) *et al.* Synthesis of magnetic thermo-sensitive polymeric microspheres for controlled release via magnetic induction [J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2012 (8): 846–851.

[18] Bao Lihong(鲍利红), Lan Yunjun(兰云军), Zhang Shufen(张淑芬). Synthesis of MCPU-PMMA hybrid emulsion through seeded emulsion polymerization [J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2007 (58(3)): 787–793.

[19] Ni Kefan(倪克帆), Shan Guorong(单国荣), Weng Zhixue(翁志学) *et al.* Emulsion copolymerization mechanism of 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate and styrene [J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2006 (7): 912–916.

[20] Zhu Ling(朱玲), Wang Zhenghui(王正辉), Long Xiaoyan(龙小燕). Preparation of poly(methyl methacrylate) nano-particles by minisuspension polymerization [J]. *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)* 2010 (12): 1–3.

[21] Qi Dongming(戚栋明), Zhao Xiaoli(赵晓丽), Chen Zhijie(陈智杰) *et al.* Preparation of submicron polystyrene particles by micro-suspension polymerization with ultrasonic homogenization [J]. *CIESC Journal(化工学报)* 2014 (65(2)): 744–751.

[22] Sari A, Alkan C, Karaipekli A. Preparation characterization and thermal properties of PMMA/*n*-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid micro PCM for thermal energy storage [J]. *Applied Energy* 2010 (87(5)): 1529–1534.