

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200710038964.5

[51] Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 4/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100556924C

[51] Int. Cl. (续)

C08F 4/04 (2006.01)

A61K 47/32 (2006.01)

[22] 申请日 2007.4.2

[21] 申请号 200710038964.5

[73] 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区新城区人民北路 2999 号

[72] 发明人 张青松 查刘生 马敬红 梁伯润

[56] 参考文献

CN1847273 A 2006.10.18

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 上海明成云知识产权代理有限公司

代理人 方黛眉

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种具有温度和 pH 值双重敏感性纳米级微凝胶的制备方法。本制备方法是在无任何乳化剂的条件下，采用特定滴加技术和无皂乳液聚合方法，将具有温度和 pH 值敏感性的单体、交联剂及水溶剂按比例组成反应物水溶液，将其定时逐滴滴加入引发剂水溶液中，通过无规共聚经纯化制成均匀透明或半透明的高稳定性双重敏感纳米级的微凝胶，其粒径为 40 ~ 300nm，易保存、使用方便。本制备方法采用滴加技术，通过改变单体功能性类别、单体组分比、滴加速率等来调节其粒径范围，可广泛应用于药物载体、涂料等领域。本制备方法其适用范围广、工艺简单、可规模化生产。

1、一种温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法，其特征在于：在无任何乳化剂的条件下，采用特定滴加技术和无皂乳液聚合方法，先将温度敏感性单体 M、pH 值敏感性单体 N、交联剂 O 及水溶剂按比例配成反应物水溶液，再将其定时定量逐滴滴加入已配制的引发剂水溶液中，通过无规共聚后所得的产物经纯化后制得温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶，该制备方法通过改变单体功能性类别、单体组分比或滴加速率来控制所需胶粒粒径的范围，具体包括以下步骤：

1) 采用含有易和水分子形成氢键的酰胺基团的化合物为温度敏感性单体 M；含有在 pH 溶液中易解离或质子化的羧基基团的化合物为 pH 敏感性单体 N；以及含有丙烯酰基团的化合物为化学交联剂 O，将上述三者用量按摩尔比为 50~90:40~5:10~5，且同时放入到水溶剂中，搅拌后配成均匀透明的反应物水溶液，水溶剂重量为 M、N 和 O 三者总重量的 15~50 倍，其工艺条件：搅拌速度为 100~400 转/分钟，时间为 15~40 分钟；

2) 将引发剂加入上述溶剂中，引发剂用量为三项单体总重量的 3~10%，在室温下配成重量百分比浓度为 0.2~0.5% 的引发剂水溶液，先用弱酸调成 $\text{pH}=3\pm0.5$ ，再通入氮气，搅拌速度为 100~400 转/分钟，逐渐升温至 60~80℃，平衡时间为 15~40 分钟后待用；

3) 在不使用任何乳化剂及通氮气条件下，采用特定滴加技术，即将步骤 1 配制的透明的反应物水溶液定时定量逐滴滴加于步骤 2 配制的引发剂水溶液中，经无皂乳液聚合方法后制得乳白色的温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶分散液，其工艺条件：滴加速度为 10~80 秒/滴，滴加温度为 60~80℃，滴加时间为 1~3 小时；

4) 滴加完毕后，按上述工艺条件继续反应 1~3 小时直至反应结

束，然后在室温下，静止冷却 6~12 小时，所得产物为透明或半透明的微凝胶分散液；

5) 将上述透明或半透明的微凝胶分散液通过纯化工艺去除未反应的单体、交联剂或小分子得到粒径均匀的温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶分散液，其微凝胶分散液在温度为 4℃ 下存放半年无任何沉淀产生，其胶粒粒径范围为 40~300nm。

2、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述温敏性单体 M 为丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺或乙烯基吡咯烷酮中的任意一种。

3、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述 pH 值敏感性单体 N 为丙烯酸、4-戊烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸叔丁酯或乙烯基乙酸中的任意一种。

4、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述交联剂单体 O 为亚甲基双丙烯酰胺或双甲基丙烯酰氧苯基丙烷中任意一种。

5、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述微凝胶采用水为溶剂，具体为超纯水或经 0.22 微米级过滤膜过滤后的去离子水中任意一种，其用量为温敏性单体 M、pH 值敏感性单体 N 和交联剂 O 三项单体总重量的 15~50 倍。

6、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述引发剂是选自氧化还原引发体系或热引发体系两类引发体系中的任意一种，其中，氧化还原体系的引发剂具体为过硫酸钾、过硫酸胺、过氧化氢、焦硫酸钠、亚铁盐或四甲基乙二胺中任意一种；热引发体系的引发剂具体为偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰中任意一种。

7、根据权利要求 1 所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述纯化工艺是将微凝胶分散液通过重复 3~6 次的高速离心、超声分散的工艺，或通过透析袋透析 1~3 周的工艺中的任意一种。

8、根据权利要求1所述的微凝胶的制备方法，其特征在于所述特定滴加技术是一种由反应物水溶液 定时定量逐滴滴加于引发剂水溶液，即一种利用引发剂处于饥饿态的滴加方法。

温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料领域内一种微凝胶的制备方法，特别是指一种具有温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法。所得的微凝胶主要应用于药物载体、化学分离和生物传感器等领域。

背景技术

凝胶是由液体和高分子网络所组成的能够自我维持稳定的、以范德华力、氢键作用力和化学键力连接而成、具有三维网络结构的类固、类液的物质。根据高分子网络里所含液体可分为水凝胶和有机凝胶。水凝胶是一种介于液体和固体之间的能显著地溶胀于水并保持大量水分但不溶解于水的亲水聚合物，可看作一种水溶或亲水高分子的亲水网络，可容纳高分子本身重量的数倍乃至数百倍的水。随着信息、生命、环境等领域科学技术的飞速发展，一批性能优异的智能水凝胶相继问世。这些智能型水凝胶包括温敏性水凝胶、pH 敏感性水凝胶和光敏感性水凝胶等，而以温度和 pH 敏感性水凝胶的研究最为广泛。

其中，温敏性水凝胶是由交联网络的亲水-疏水性平衡受温度变化而变化引起的。具体而言，水凝胶的溶胀过程是水分子向凝胶内部扩散与凝胶侧链上亲水基团形成氢键的过程，温度升高，氢键被破坏，大量的结合水从高分子骨架上脱离出来，水凝胶体积下降。反之，温度降低，氢键作用力增强，水和高分子结合紧密，水凝胶体积增加；pH 敏感性水凝胶是由水凝胶大分子网络中具有基团（如羧基）受 pH 值变化发生质子化或解离成离子而引起的，大分子

网络的基团可由环境 pH 值变化夺取或释放质子,使其网络结构和电荷密度随介质的 pH 值变化而导致凝胶网络的渗透压发生变化,最终引起水凝胶体积的变化。

但在某些领域内如水凝胶药物控制释放方面,人们发现这些智能性水凝胶由于体积较大导致药物释放效果不佳。1978 年 Tanaka 等人发现水凝胶溶胀或收缩达到平衡所需的时间与水凝胶的线性尺寸成正比,即水凝胶尺寸越小,达到平衡所需要的时间就越短。因而若将水凝胶的尺寸缩小至纳米级,则就会大大提高其敏感性能,因此人们又将微凝胶作为研究的热点之一。

微凝胶是一种 5nm-5 μ m 的聚合物微粒或微球的凝胶,其性质和凝胶类似,可在水或有机溶剂中充分溶胀而不溶解,并呈现宏观上的可溶性。与大块水凝胶相比,微凝胶具有尺寸小、比表面积大、响应速度快、包封率高、稳定性好、可注射等特性,因而在医药、生物物质、化学分离、涂料与染料、石油开采等方面具有良好的应用前景。

自从 1986 年加拿大的 Pelton 等人首次报道智能微凝胶以来,智能微凝胶的敏感性研究从未停止过,并形成了不少专利和文献报导,现归纳如下:

(1)非智能型微凝胶:以中国专利 No.1125086C 和 No.1132849C 为代表,两项专利均采用改进的正相微乳液聚合方法,加入离子型乳化剂和助乳化剂(如十二烷基苯磺酸钠和戊醇等),经过离心分离、干燥、有机溶剂中再分散制备得到甲基丙烯酸类微凝胶,虽所制备的粒子小于 100nm,但由于采用的乳化剂和油性溶剂为有毒物质,不能直接应用于药物缓释。另外,本工艺复杂,其产品不具有温度或 pH 值等智能特性。

(2)温度敏感性微凝胶:

A) 以中国专利 No.1212342C、No.1275999C、美国专利 No.2004156906 为代表。三项专利均采用多元醇为主体,以过硫酸

胺和四甲基乙二胺为引发剂，以 Span（司盘）和 Tween（吐温）为乳化剂，通过悬浮或反相悬浮聚合技术，在甲苯等有机溶剂的存在下得到温敏性或具有可降解性的微凝胶，所得产物经过滤、丙酮沉淀、水洗反相后得到 5nm~5mm 的胶体粒子。所制备的粒子虽具有温敏性，但胶粒尺寸较大。另外该三项专利均采用了具有毒性的乳化剂和有机溶剂，使所得微凝胶仍需经过水洗反相后才能应用在药物释放中。

B) 唐小真等人在文献 *Polymer International*,2005,54:83 与 *Materials Letters*,2004,58,3400 上公开报导，采用无皂乳液聚合方法(不加任何乳化剂)，在水相中分别制得温敏性的聚(异丙基甲基丙烯酸酯-co-异丙基丙烯酸酯)和聚(乙基甲基丙烯酸酯-co-异丙基丙烯酸酯)微凝胶，但由于没有足够高的电荷来稳定高浓度的小粒子，使得所得胶粒直径即使在疏水性单体高含量及高温($T>30^{\circ}\text{C}$)下仍在 200nm 以上，由于该粒子仍大于 100nm，其应用效果不佳。

(3) pH 敏感性微凝胶：

陈明清等人在江南大学学报(自然科学版),2004,3,83 上公开报导，在乙醇中加入交联剂亚甲基双丙烯酰胺和丙烯酸， 60°C 下反应 24 小时，通过分散共聚方法制备了具有 pH 敏感性能的甲基丙烯酸单封端聚乙二醇接枝聚丙烯酸微凝胶，不同 pH 下测得聚合后的胶粒粒径为 300~1200nm，且分布不均一，不具有应用价值。

以上专利或文献均涉及单一敏感性能的微凝胶及其制备方法，所得产物或具有温敏性，或具有 pH 敏感性，但在人体体液这种复杂的环境中，微凝胶会同时受到温度和 pH 等多重刺激作用，如当人体发烧体温超过 37°C 时，药物的缓释除了受胃($\text{pH}=2.4$)肠($\text{pH}=7.4$)的 pH 刺激外，还受到温度变化的刺激。因此，制备具有温度和 pH 值双重敏感性的微凝胶已成为目前研究的热点之一。

(4) 温度与 pH 值双重敏感性智能微凝胶：

以国际专利 WO03063909 为代表；以加拿大 Pelton 等人在文献

Macromolecules,2004,37,2544 , 美国的 Lyon 等人在文献 Macromolecules,2000,33,8301, 英国的 Vincent 等人在文献 Colloid and Polymer Science,2000,278:74 上公开报导为代表。上述专利和文献所报导的微凝胶虽具有温度和 pH 双重敏感性, 但所制备的胶粒直径在相变温度下远大于 200nm, 并且在结构单体中多采用对 pH 敏感的亲水性的酸(如丙烯酸、乙烯基醋酸等), 由于这些酸的存在, 使该微凝胶和水分子氢键作用的增强, 其粒径随酸含量的增加而增加, 甚至使胶粒增大至微米级。若使粒径达到纳米级, 则需使用乳化剂, 在后处理上又必须去除乳化剂, 最终增加了总成本和时间; 若不加乳化剂, 则胶粒粒径大, 在药物缓释和化学分离等领域内应用受限。

发明内容

本发明的目的是在无任何乳化剂情况下提供一种温度和 pH 值双重敏感性纳米级的微凝胶的制备方法, 以解决现有技术存在的上述问题。用本发明的制备方法所制得的微凝胶, 除具有普通微凝胶的应有特性外, 它还同时具有温度和 pH 值双重敏感性能, 其微凝胶透明度高、胶粒小、比表面积大、稳定性高、吸附性强, 可广泛应用在药物载体、化学分离、光电开关、橡胶、涂料、人造肌肉和生物传感器等领域的温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是: 一种温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶的制备方法, 在无任何乳化剂的条件下, 采用特定滴加技术和无皂乳液聚合方法, 先将温度敏感性单体 M、pH 值敏感性单体 N、交联剂 O 及水溶剂按比例配成反应物水溶液, 再将其定时定量逐滴滴加入已配制的引发剂水溶液中, 通过无规共聚后所得的产物经纯化后制得温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶;

本发明的制备方法是通过改变单体组分比或滴加速率来控制所需胶粒粒径的范围；本发明的制备方法是通过改变单体的功能性类别及其组分，制备出无智能、单一性或多重敏感性的可满足不同应用领域需要的微凝胶；制备本发明微凝胶的方法具体包括以下步骤：

1) 采用含有易和水分子形成氢键的酰胺基团的化合物为温度敏感性单体 M；含有在 pH 溶液中易解离或质子化的羧基基团的化合物为 pH 敏感性单体 N；以及含有丙烯酰基团的化合物为化学交联剂 O，将上述三者用量按摩尔比为 50~90:40~5:10~5，且同时放入到水溶剂中，搅拌后配成均匀透明的反应物水溶液，水溶剂重量为 M、N 和 O 三者总重量的 15~50 倍，其工艺条件：搅拌速度为 100~400 转/分钟，时间为 15~40 分钟；

2) 将引发剂加入上述溶剂中，引发剂用量为三项单体总重量的 3~10%，在室温下配成重量百分比浓度为 0.2~0.5% 的引发剂水溶液，先用弱酸调成 $\text{pH}=3\pm0.5$ ，再通入氮气，搅拌速度为 100~400 转/分钟，逐渐升温至 60~80℃，平衡时间为 15~40 分钟后待用；

3) 在不使用任何乳化剂及通氮气条件下，采用特定滴加技术，即将步骤 1 配制的透明的反应物水溶液定时定量逐滴滴加于步骤 2 配制的引发剂水溶液中，经无皂乳液聚合方法后制得乳白色的温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶分散液，其工艺条件：滴加速度为 10~80 秒/滴，滴加温度为 60~80℃，滴加时间为 1~3 小时；

4) 滴加完毕后，按上述工艺条件继续反应 1~3 小时直至反应结束，然后在室温下，静止冷却 6~12 小时，所得产物为透明或半透明的微凝胶分散液；由于温度的下降，低于聚合物的相变温度，所得微凝胶分散液颜色由乳白色转变为透明或半透明。

5) 将上述透明或半透明的微凝胶分散液通过纯化工艺去除未反应的单体、交联剂或小分子得到粒径均匀的温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶分散液，所得微凝胶分散液在温度为 4℃ 下存放半年无任何沉淀产生，其胶粒粒径范围为 40~300nm。

所述纯化工艺，具体为将微凝胶分散液通过重复 3~6 次的高速离心、超声分散的工艺，或通过透析袋透析 1~3 周的工艺中任意一种：

将所得微凝胶分散液经高速离心后可得到固态微凝胶胶粒，再经冷冻干燥后可得到固体粉末，低温下可长期保存，将该固体粉末用去离子水溶解超声分散后可重新得到微凝胶分散液。

所得微凝胶分散液在温度为 25℃~50℃ 和 pH 值为 3.0~11.0 的条件下通过动态光散射测试其粒径在 40~300nm。

所述的微凝胶的制备方法的温敏性单体 M 为丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、乙烯基丙烯酰胺或乙烯基吡咯烷酮中的任意一种。

由于其单体结构中含有酰胺基团，当低于微凝胶的相转变温度时，高分子骨架上的酰胺基团和结合水分子易形成氢键，微凝胶分子链完全伸展，水动力学直径随温度降低而增加；当高于微凝胶的相转变温度时，该温度高于氢键的键能，氢键被破坏，大量的结合水从高分子骨架上脱离出来，分子链收缩，水动力学直径随温度升高而下降；但当温度远高于微凝胶的相转变温度时，由于发生卷曲的分子链已经收缩到极限，此时粒径随温度增加几乎保持不变($\pm 3\text{nm}$)。

所述的微凝胶的制备方法的 pH 值敏感性单体 N 为丙烯酸、4-戊烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸叔丁酯或乙烯基乙酸中的任意一种。

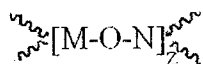
由于单体 N 中含有羧基等基团，在 $\text{pH} > 7$ 时，随 pH 值升高，羧基($-\text{COOH}$)离子化为强亲水性的($-\text{COO}^-$)，电荷密度增加，凝胶网络的渗透压随之增加，聚合物分子链伸展，粒径增大；在 $\text{pH} < 7$ 时，羧基质子化为 $-\text{COOH}$ ，电荷密度下降，凝胶网络的渗透压随之降低，聚合物分子链卷曲，粒径下降。

所述的微凝胶的制备方法的交联剂单体 O 为亚甲基双丙烯酰胺或双甲基丙烯酰氧苯基丙烷中任意一种，其中最优选的是亚甲基双丙烯酰胺。

所述的微凝胶的制备方法的微凝胶采用水为溶剂，具体为超纯水或经 0.22 微米级过滤膜过滤后的去离子水中任意一种，其用量为温敏性单体 M、pH 值敏感性单体 N 和交联剂 O 三项单体总重量的 15~50 倍。

所述的微凝胶的制备方法的引发剂是选自氧化还原引发体系或热引发体系两类引发体系中的任意一种，其中，氧化还原体系的引发剂具体为过硫酸钾、过硫酸胺、过氧化氢、焦硫酸钠、亚铁盐或四甲基乙二胺中任意一种，其中最优选的是过硫酸胺；热引发体系的引发剂具体为偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰中任意一种。

所述的微凝胶的制备方法的共聚后所得的产物经纯化后制得温度和 pH 值敏感性纳米级的微凝胶，该微凝胶的结构式为：



式中 $\sim[\quad]\sim$ 表示任意形式的化学交联，M-O-N 表示聚合物的

的链段，Z 表示聚合度，具体为 10~500。

所述特定滴加技术是一种由反应物水溶液定时定量逐滴滴加于引发剂水溶液，即一种利用引发剂处于饥饿态的滴加方法，该方法不同于传统的间歇方法——将引发剂的水溶液直接加入到反应物水溶液中。

与其它传统微凝胶及其制备方法相比，本发明有如下优点：

1、本发明微凝胶结构单体中包含有对温度和 pH 敏感的两种功能性反应单体，因而本发明所制得的微凝胶同时具有温度和 pH 值双重敏感性能。

2、由于本发明的制备方法中采用一种利用处于饥饿态的滴加方

法和无皂乳液聚合技术，因此，本发明虽不使用任何乳化剂，但仍使所制成的微凝胶胶粒的粒径达至纳米级，则使总工艺中省去除去乳化剂的工序，节省了总成本和时间。

3、本发明微凝胶分散液稳定性高，在 4℃ 下存放半年无任何沉淀产生。

4、本发明的制备方法是通过改变单体组分比或滴加速率来控制所需微凝胶胶粒粒径的大小。所制成的微凝胶可广泛用于药物载体、化学分离、光电开关、橡胶、涂料和生物传感器等领域。

5、本发明的制备方法其适用范围广，采用本方法的特定滴加技术及无皂乳液聚合方法，可根据不同领域对其微凝胶的需求，通过改变其单体的功能性类别及其组分，可用于对无智能、单一性或多重敏感性的不同功能性的微凝胶的制备。

6、本发明的制备方法工艺简单、可规模化生产。

具体实施方式

实施例 1

将 1.5g 异丙基丙烯酰胺、0.05g 丙烯酸、0.1g 亚甲基双丙烯酰胺同时放入溶于 50g 去离子水中，搅拌后配成均匀透明的反应物水溶液，其工艺条件：搅拌速度为 300 转/分钟，时间为 30 分钟。

将 0.1g 的过硫酸胺引发剂加入 50g 去离子水中，在室温下配成重量百分比浓度为 0.2% 的引发剂水溶液，先用醋酸调成 $\text{pH}=3\pm 0.5$ ，再通入氮气，搅拌速度为 200 转/分钟，逐渐升温至 75℃，平衡 30 分钟后待用。

在通氮气条件下，将配制的 51.65g 反应物水溶液滴加于前述引发剂水溶液中，反应开始 10 分钟后体系由透明变成淡蓝色，最后制得乳白色的纳米级微凝胶分散液，其工艺条件：滴加速度为 20 秒/滴，滴加温度为 75℃，滴加时间为 1 小时。

滴加完毕后，按上述工艺条件继续反应 3 小时直至反应结束，然后在室温下，静止冷却 12 小时，所得产物为淡蓝色的微凝胶分散液。

将上述所得微凝胶分散液通过重复 3 次的高速离心、超声再分散的纯化工艺，去除未反应的单体、交联剂或小分子，得到粒径均匀的微凝胶分散液，该微凝胶分散液在 4℃ 的冰箱内存放 180 天无任何变化。

在温度为 25℃~50℃ 和 pH 值为 3.0~11.0 的条件下，采用动态激光光散射测量仪测试其粒径大小，经检测所得微凝胶分散液粒径在 150-250nm 范围内随温度增加而下降，随 pH 值增加而增加。

实施例 2

将 1.4g 异丙基丙烯酰胺、0.4g 丙烯酸、0.1g 亚甲基双丙烯酰胺同时放入溶于 50g 去离子水中，搅拌后配成均匀透明的反应物水溶液，其工艺条件：搅拌速度为 300 转/分钟，时间为 30 分钟。

将 0.1g 的过硫酸钾引发剂加入 50g 去离子水中，在室温下配成重量百分比浓度为 0.2% 的引发剂水溶液，先用醋酸调成 $\text{pH}=3\pm0.5$ ，再通入 N_2 ，搅拌速度为 200 转/分钟，逐渐升温至 70℃，平衡 30 分钟后待用。

在通氮气条件下，将配制的 51.9g 反应物水溶液滴加于前述引发剂水溶液中，反应开始 10 分钟后体系由透明变成淡蓝色，最后制得乳白色的纳米级微凝胶分散液，其工艺条件：滴加速度为 60 秒/滴，滴加温度为 70℃，滴加时间为 3 小时。

滴加完毕后，按上述工艺条件继续反应 1 小时直至反应结束，然后在室温下，静止冷却 10 小时，所得产物为透明状微凝胶分散液。将上述所得微凝胶分散液将聚合后的微凝胶分散液倒入透析袋中（Spectra/Por7 透析膜，MWCO 10 000, VWR），透析袋放入盛有超纯水的烧杯中透析 2 周，去除未反应的单体、交联剂或小分子。

在温度为 25℃~50℃ 和 pH 值为 3.0~11.0 的条件下,采用动态激光光散射测量仪测试其粒径大小,经检测所得微凝胶分散液粒径在 40-100nm 范围内随温度增加而下降,随 pH 值增加而增加。

实施例 3

将 1.4g 乙烯基丙烯酰胺、0.2g 丙烯酸、0.1g 亚甲基双丙烯酰胺同时放入溶于 50g 去离子水中,搅拌后配成均匀透明的反应物水溶液,其工艺条件:搅拌速度为 300 转/分钟,时间为 40 分钟。

将 0.1g 的过硫酸胺引发剂加入 50g 去离子水中,在室温下配成重量百分比浓度为 0.2% 的引发剂水溶液,先用醋酸调成 $\text{pH}=3\pm0.5$,再通入 N_2 ,搅拌速度为 200 转/分钟,逐渐升温至 75℃,平衡 30 分钟后待用。

在通氮气条件下,将配制的 51.7g 反应物水溶液滴加于前述引发剂水溶液中,反应开始 10 分钟后体系由透明变成淡蓝色,最后制得乳白色的纳米级微凝胶分散液,其工艺条件:滴加速度为 40 秒/滴,滴加温度为 75℃,滴加时间为 2 小时。

滴加完毕后,按上述工艺条件继续反应 2 小时直至反应结束,然后在室温下,静止冷却 12 小时,所得产物为透明的微凝胶分散液。

将上述所得微凝胶分散液将聚合后的微凝胶分散液倒入透析袋中,透析袋放入盛有超纯水的烧杯中透析 3 周,得到粒径均匀的微凝胶。

在温度为 25℃~50℃ 和 pH 值为 3.0~11.0 的条件下,采用动态激光光散射测量仪测试其粒径大小,经检测所得微凝胶分散液粒径在 40-110nm 范围内随温度增加而下降,随 pH 值增加而增加。