

实验 12 纳米球形聚电解质刷的制备

思考题

- (1) 为什么要严格控制缓慢滴加光引发剂 HMEM 的速度?
- (2) 为什么要对体系抽真空充氮气?
- (3) 所制备的 PAA 聚电解质刷在 pH 3.0 和 9.0 下的粒径有何不同, 为什么?

一、实验目的

- (1) 掌握利用光乳液聚合法制备纳米球形聚电解质刷的方法;
- (2) 了解光乳液聚合的基本原理。

二、实验原理

纳米球形聚电解质刷是指聚电解质分子链的一端以极高的接枝密度通过化学键接枝于球形表面或界面而形成的一种具有明显核-壳结构的高分子组装纳米胶体。纳米球形聚电解质刷的结构如下图1所示:

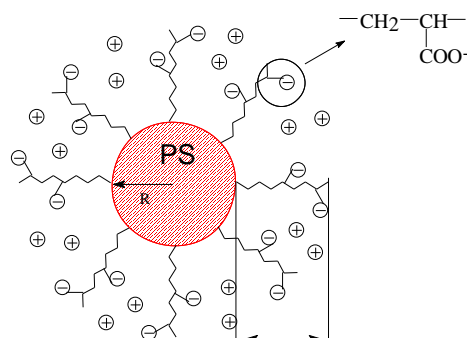


图 1. 纳米球型聚电解质刷示意图

在聚电解质的静电作用和Donnan效应影响下, 纳米球形聚电解质刷的内部微环境(如反离子浓度, pH值等)明显不同于外部环境, 而且聚合物链的伸展程度能由外部条件(如温度, pH值, 离子浓度等)控制。这就为制备可控的纳米器件, 纳米金属复合粒子, 纳米尺寸的酶(蛋白质)载体开辟了一条新途径。若聚电解质刷上引入适当的功能团, 这种纳米球形聚电解质刷将具有选择性吸附金属离子, 蛋白质(酶), 药物和诊断基团等特性, 可以作为一种新型纳米材料广泛用于水中有害金属离子的去除, 重金属离子的回收, 纳米金属复合催化剂, 生物酶反应器的制备以及医疗诊断等领域。

郭旭虹教授于1999年在德国Ballauff教授实验室首次采用光乳液聚合的方法成功合成了具有较窄粒径分布的纳米球形聚电解质刷(*Macromolecules* 1999, 32, 6043)。制备的主要步骤分为三步(如图2所示)。

- (1) 用传统乳液聚合方法制备聚苯乙烯(PS)核乳液;

(2) 在苯乙烯聚合反应终止前，滴加光引发剂 HMEM，即 2-[对-(2-羟基-2-甲基丙烯酸苯氧基)]-乙基-乙二醇异丁酸酯使其覆盖在 PS 核表面上，形成一接枝有光引发剂的薄壳层；

(3) 通过紫外光照射乳液，引发覆盖在PS核表面上的HMEM光分解产生自由基，进而引发溶于水中的单体聚合形成聚电解质刷，如下图2和图3所示。

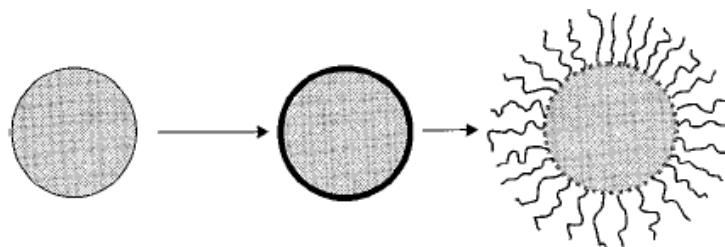


图2. 纳米球形聚电解质刷合成过程

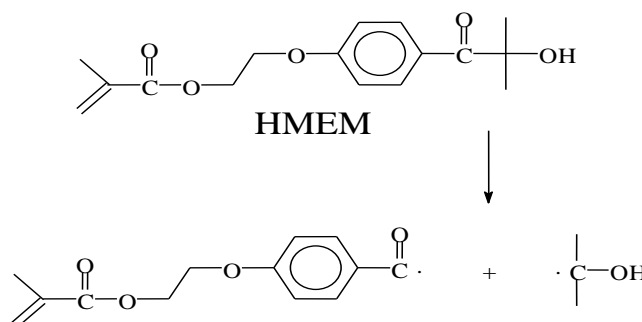


图3. 光引发剂HMEM及其在引发过程中的分解

第三步乳液聚合是在有如丙烯酸（AA）之类的水溶性单体存在的情况下完成的。在核表面上的HMEM基团通过光引发形成自由基（1个HMEM可以产生2个自由基，如图3所示），该自由基将引发水溶性单体的自由基聚合，聚丙烯酸（PAA）链是通过化学键的方式接枝到聚苯乙烯球的表面上的，最终形成接枝有PAA链的阴离子型纳米球形聚电解质刷。

三、实验原料及装置

1、实验原料：

纯化后的丙烯酸（AA）和苯乙烯、过硫酸钾（KPS）、十二烷基苯磺酸钠（SDS）、光引发剂（HMEM）、去离子水。

2、实验仪器：

光反应器 1 套，磁力搅拌器 1 个，磁力搅拌子 1 个，紫外灯 1 套，烧杯若干。

四、实验步骤

- 1、称取聚苯乙烯核乳液加入光反应器中，加水至所需的 150 mL 总反应液量，加入相对于 PS-HMEM 量 150 wt% 的丙烯酸；
- 2、对光反应器 3 次抽真空充氮气，保证反应在氮气保护下进行；并用铝箔全面避光处理，打开冷凝水和磁力搅拌器；
- 3、接通光反应器的电源，反应 1 小时后关闭电源，反应结束；
- 4、采用动态光散射（DLS）测试所合成的纳米球形聚电解质刷在 pH 3.0 和 pH 9.0 时的粒径和分散性。

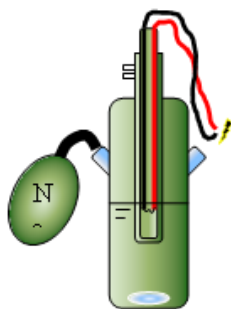


图 4. 纳米球形聚电解质刷合成装置示意图

五、实验注意事项

使用药品时要避免接触皮肤和眼睛，若不慎接触，请立即用大量水冲洗并报告老师。

如发生化学品洒落，请用湿毛巾将化学品收集起来，并放置废液缸中待进一步处理。

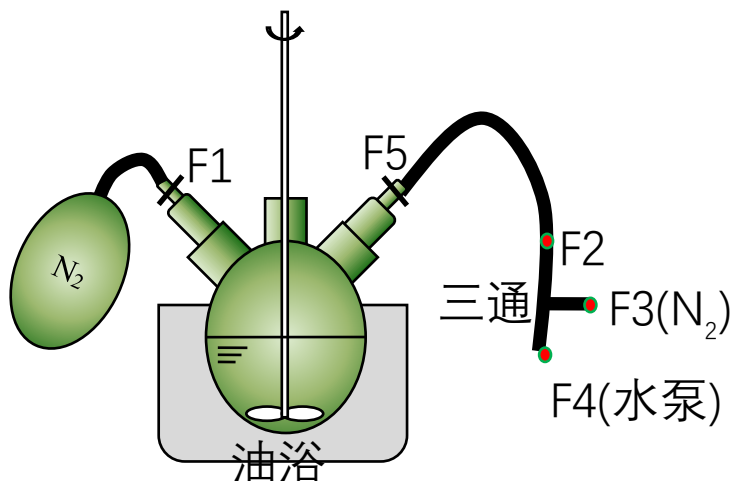
附录：聚苯乙烯核乳液合成

1. 聚苯乙烯核乳液合成实验步骤

- (1) 将 0.08g 十二烷基硫酸钠（SDS）和 0.24g 过硫酸钾（KPS）溶解在 20g 去离子水中，并将所得溶液加入 250 mL 三口烧瓶中；
- (2) 加入 4g 苯乙烯和 56g 去离子水，并以恒定的搅拌速率（300r/min）搅拌；
- (3) 聚合反应在氮气气氛中于 80 °C 持续 2 h；
- (4) 将反应体系冷却至 70 °C，然后以每 6-7 s 1 滴的速率将溶解于 3.2 g 丙酮中的 0.8 g 光引发剂 HMEM 加入反应体系中，维持“饥饿”状态；
- (5) 在黑暗条件下继续反应 1 小时，以在聚苯乙烯（PS）核表面上形成光

引发剂的薄壳；

- (6) 过滤和透析以除去少量聚苯乙烯沉淀物和过量的表面活性剂，纯化获得 PS 核乳液，采用动态光散射测试 PS 核的粒径大小；
- (7) 称取约 2g 左右聚苯乙烯核溶液，并在烘箱中快速干燥除去水分，称量剩余固体的重量，计算乳液的固含量。



聚苯乙烯核乳液合成装置示意图

六、参考文献

- [1] Guo X, Weiss A and Ballauff M. *Macromolecules* 1999, 32, 6043
- [2] Wang Y, Li L, Wang Y., et al. *Langmuir* 2021, 37, 6388.
- [3] Ye Z, Li L, Dai L, et al. *Journal of Polymer Science* 2020, 58, 3018.
- [4] 刘小驰, 秦丽, 田雨川, 余玄机, 李莉, 郭旭虹. *功能高分子学报* 2013, 26(03): 294-316.
- [5] 周倩, 李莉, 张涛, 付智楠, 郭旭虹. *华东理工大学学报(自然科学版)* 2019, 45(04): 541-547.
- [6] 王伟华, 韩浩亚, 田雨川, 李莉, 郭旭虹. *华东理工大学学报(自然科学版)* 2015, 41(03): 277-280.