

研究论文

丙烯酸胺反相微乳液聚合体系及其微观结构

王风贺, 卢 时, 雷 武, 夏明珠, 魏运洋, 王风云

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 制备稳定的 Span80-Tween80/异辛烷/AM-H₂O 反相微乳液聚合体系; 用电导法考察了不同 HLB (亲水-亲油平衡) 值下电导率的变化规律; 研究了正丁醇、氯化钠和乙酸钠对微乳液体系电导率变化的影响规律. 采用 TEM、AFM、DSC、激光纳米粒度仪等手段测定了聚合前后微乳液的粒子形态、粒度和粒度分布. 结果表明: HLB 为 5.4 时, 体系的电导率变化较小, 正丁醇浓度为 25 g · L⁻¹ 时电导率几乎没有变化, 形成的微乳液较为稳定, 而且增溶的水相也比较多. 当氯化钠浓度为 50 g · L⁻¹ 或醋酸钠浓度为 25 g · L⁻¹ 时会增加体系的稳定性. 对该体系聚合, 可以得到相对分子质量 (M_R) 为 5.64×10^6 、固含量为 32% 的聚合物乳液. 所制备的聚合物为球形、单分散的准纳米材料, 粒径 (D) 在 140 nm 左右. 反相微乳液聚合的聚丙烯酰胺 (PAM) 的比表面积为 $21.684 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 玻璃化转变温度 T_g 为 193 .

关键词: 反相微乳液; 丙烯酸胺; 聚合; 微观结构

中图分类号: O 648

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 6 - 1447 - 06

Preparation, polymerization of reverse microemulsion of acrylamide and its micro-structure

WANG Fenghe, LU Shi, LEI Wu, XIA Mingzhu, WEI Yunyang, WANG Fengyun

(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: The reverse microemulsion of Span80-Tween80/isooctane/AM-H₂O was prepared and polymerized, and the regular changes of electrical conductance at different HLB values were studied with the conductivity method. The effects of adding *n*-butanol, NaCl and NaAc on the changes of conductivity properties were discussed. The micro-structure and the size distribution of PAM particle were investigated with TEM, AFM, DSC, laser nanometer measurement before and after polymerization. The results showed that the change of electrical conductance was lower when HLB value approached 5.4, it almost had no change when the concentration of *n*-butanol was 25 g · L⁻¹, and its stability was enhanced when 50 g · L⁻¹ NaCl or 25 g · L⁻¹ NaAc was added in the system. Polymer microemulsion relative molecule weight (M_R) 5.64×10^6 and solid content of PAM 32% was obtained after polymerization, and the polymer was mono-disperse, globular nanometer material. The diameter of PAM particle (D) was 140 nm, and its size distribution was narrow. The surface area and glass transformation temperature (T_g) of the polymer was $21.684 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 193 , respectively.

Key words: reverse microemulsion; acrylamide; polymerization; micro-structure

2005 - 04 - 30 收到初稿, 2005 - 07 - 12 收到修改稿.

联系人: 王风云. 第一作者: 王风贺 (1976 —), 男, 博士研究生.

基金项目: 马鞍山市科技基金 (2003 - 53).

Received date: 2005 - 04 - 30.

Corresponding author: Prof. WANG Fengyun. E-mail: wangfywater@yahoo.com.cn

Foundation item: supported by the Science Foundation of Ma Anshan City (2003 - 53).

引 言

反相微乳液法是近年来发展的一种制备纳米材料的新方法, 由于有热力学稳定性高, 粒径细小、均匀等特点, 被广泛用作催化剂、半导体、超导体、磁性材料等的制备, 特别是近年来兴起的药物微胶囊化、无机纳米材料、水溶性高分子的制备和提高石油采收率等方面的应用^[1-3]。

稳定性是衡量和评价微乳液性能的一个重要指标, 也是微乳液工业化应用和推广的前提条件。对应用反相微乳液法所得到的纳米材料(粒子)进行微观分析, 可以从另一方面考察微乳液体系的稳定性。因此对反相微乳液稳定性和微观结构的研究既有较高的理论意义, 也具有较强的实用价值, 它可以为反相微乳液法进行化学反应和新型材料的制备提供理论基础。这方面的研究报道还不多见^[4-8], 特别是对丙烯酰胺反相微乳液聚合体系的研究尚显不足。因此, 开展这方面的理论研究和探索是一项有意义的工作。

本文应用电导曲线, 通过连续测定体系电导率的变化, 制备 Span80-Tween80/异辛烷/AM-H₂O 体系的反相微乳液, 运用电化学理论, 以电导法探讨 Span80-Tween80/异辛烷/AM-H₂O 体系在不同 HLB (亲水-亲油平衡) 值下电导率的变化规律, 并且研究正丁醇、氯化钠和醋酸钠的加入对微乳液体系电导性质变化的影响规律。通过体系电导率的测定, 连续检测体系微乳液状态的变化, 以获得微乳液动态过程的信息, 直观地反映反相微乳液体系的稳定性。对所得到的反相微乳液聚合体系重点考察其聚合前后微观结构的变化, 采用透射电镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM)、差热分析仪 (DSC)、激光纳米粒度仪、比表面仪等测试手段, 研究所得到的聚丙烯酰胺 (PAM) 的粒子形态、粒度和粒度分布等微观结构及其性能。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

药品: 异辛烷, 失水山梨醇单油酸酯 (Span80), 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯 (Tween80), 氯化钠, 醋酸钠, 丙烯酰胺 (acrylamide, 简称 AM), 亚硫酸氢钠, 过硫酸铵, 正丁醇, 甲醇, 丙酮, 均为分析纯。

仪器: 透射电镜 (JSM-100CX), 原子力显微

镜 (CSPM-3000), 激光纳米粒度测试仪 (Malvern seizer 3000HSA), 差热分析仪 (Shimadzu DSC-50), 比表面仪 (Coulter SA3100 型), 磁力搅拌器 (78-1), 数字电导仪 (DDS-307), 微量进样器 (100 μ l), 精密天平, 超级恒温装置。

1.2 反相微乳液的制备与聚合

将一定 HLB 值的 Span80 和 Tween80 溶解在异辛烷中, 配成浓度为 200 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的油相 (O); 将 AM 溶解在蒸馏水中, 形成浓度为 500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水相 (W)。

取 50 mL 上述 200 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Span80-Tween80 的油相溶液置于 100 mL 的烧杯中, 恒温。每次用微量进样器量取 100 μ L 的 500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AM 水溶液加入烧杯中, 磁力搅拌, 恒温。稳定后用电导率仪测量该反相微乳液体系的电导率 (K)^[7-9]。

取 50 mL 上述微乳液置于四口烧瓶中, 通氮气 15 min, 加入引发剂, 置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中聚合反应 3 h, 得到聚合乳液^[10]。

1.3 聚合物固含量及相对分子质量 M_R 的测定

取适量微胶乳 (质量为 W_1) 用甲醇破乳、沉淀、离心分离、倾去上层溶液。所得沉淀物用丙酮洗涤两次, 离心, 于 70 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h 后称量 (质量为 W_2)。微胶乳固含量 S 为: $W_2/W_1 \times 100\%$ 。按照 GB/T 12005.10-92, 测定聚丙烯酰胺的 M_R 。

1.4 反相微乳液聚合体系微观结构分析

取适量 1.2 节中所得到的反相微乳液及其聚合体系, 分别滴在铜网上和新剥离的云母片上, 自然干燥后分别置于 TEM 和 AFM 下观察聚合前后粒子的微观结构与形貌。

2 结果与讨论

2.1 反相微乳液的制备及其聚合

本文根据不同 Span80 和 Tween80 的质量比配制具有不同 HLB 值的乳化体系, 研究了不同 HLB 值对微乳液电导率的影响, 如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着 HLB 值的增大, 体系增溶同样的水相时, 电导率相应增大。同一 HLB 值时, 随着溶水量的增加, 电导率基本上呈“先增大, 当越过某一极值点而减小, 到一个新的极值点后再逐步增大”的马鞍状变化。电导率越过极小值后, 微乳液的电导率迅速增大, 体系极不稳定。当 HLB 值为 5.4 时, 体系出现极小值时的增溶量较

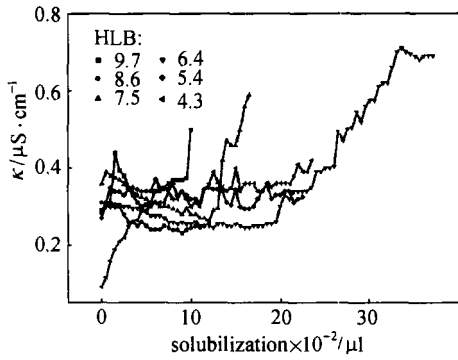


Fig. 1 Influence of HLB value on reverse microemulsion system

(The relatively dense dots stand for overlapped data since many data were taken. A similar phenomenon was shown also in Fig. 2, 3 and 4)

大，且电导率的增速较小，表明此时体系稳定性较好，有利于后续反相微乳液聚合稳定的进行。因此，以 HLB 值为 5.4 的微乳液体系作为下一步研究的对象。

图 2 为不同浓度的正丁醇对微乳液体系电导性质的影响。因为中、长链的醇（如丁醇）也可视为助乳化剂。在两种乳化剂分子交替吸附于微乳液滴的表面上，加入适量的丁醇相当于在乳化剂分子之间又楔入了另一种乳化剂分子，乳化能力明显提高，因此可以增强微乳液体系的稳定性^[9]。但是过量的丁醇会降低表面活性剂分子所形成的膜的强度，从而降低了体系的稳定性。由图 2 可以看出，随着正丁醇浓度的增大，体系的电导率的变化逐渐变大。正丁醇浓度为 25 g · L⁻¹ 时电导率变化较小，表明此时所形成的微乳液体系非常稳定，而且所增溶的水相也比较高，对后续的微乳液聚合而言，可以提高聚合物的固含量。

反相微乳液的稳定性主要依赖于吸附在油相表

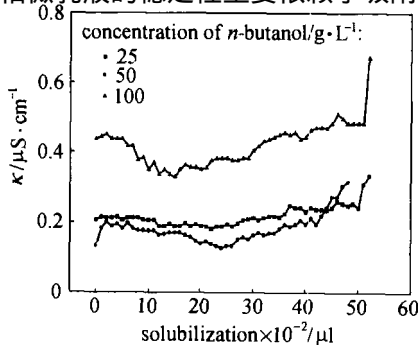


Fig. 2 Influence of n-butanol on reverse microemulsion system

面上的非离子乳化剂分子的空间位阻效应。在相同的连续相中，电导率的变化则取决于电解质及其浓度^[9]。Holtzschere^[11]的研究表明，具有盐析效应的电解质可以影响微乳液体系的稳定性。因此本文对氯化钠、乙酸钠在微乳液形成过程中的作用进行了初步的探讨，详见图 3、图 4。

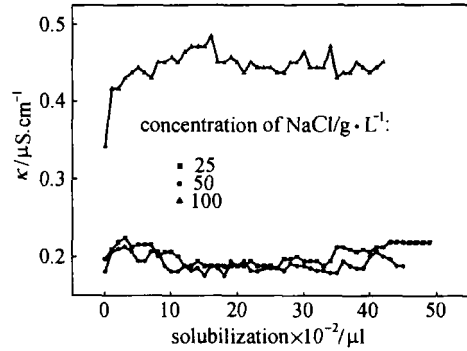


Fig. 3 Influence of NaCl on reverse microemulsion system

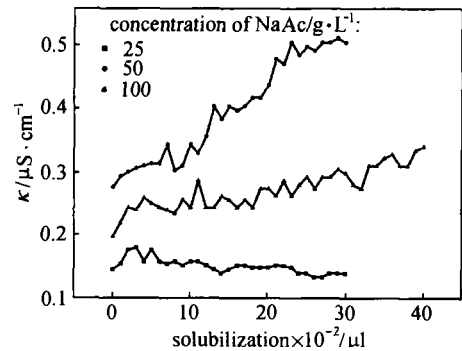
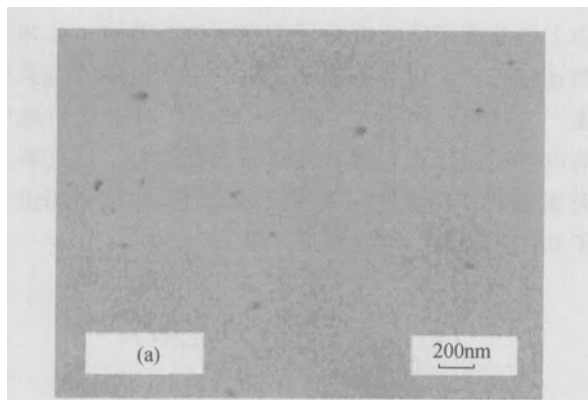


Fig. 4 Influence of NaAc on reverse microemulsion system

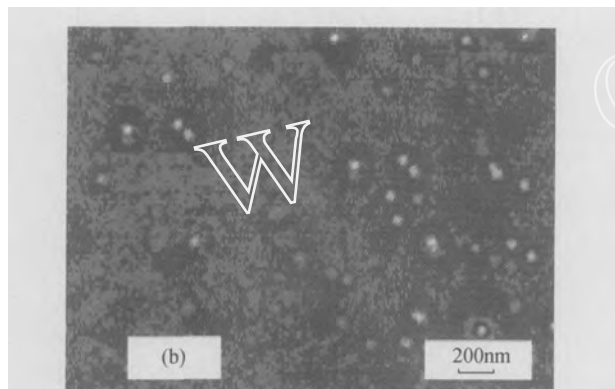
由图 3、图 4 可知，对 Span80-Tween80/ 异辛烷/AM-H₂O 反相微乳液体系而言，当氯化钠浓度为 50 g · L⁻¹ 或乙酸钠浓度为 25 g · L⁻¹ 时，体系电导率的变化较小，可以较好的增强体系的稳定性，说明氯化钠或乙酸钠的存在可以使微乳液滴进一步细化，增强了乳化能力，有助于微乳液体系的形成和稳定。这一结论与文献 [11] 的研究结果相一致。上述稳定的丙烯酸胺反相微乳液体系引发聚合后，可以得到固含量为 32%，相对分子质量 M_R 为 5.64 × 10⁶ 的 PAM。

2.2 反相微乳液聚合体系的微观结构分析

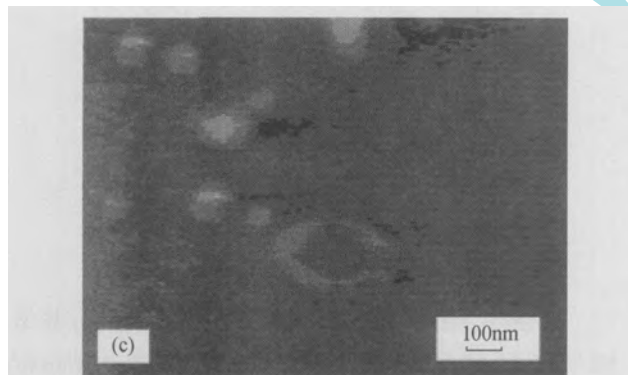
乳液中微粒尺寸对乳液稳定性有一定影响，通常乳液微粒越小越稳定。图 5 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为 TEM 和 AFM 观测到的微乳液聚合前后的微观结构。



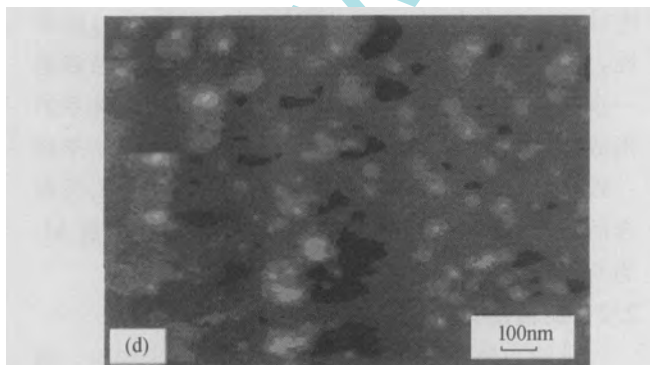
(a) TEM before polymerization



(b) TEM after polymerization



(c) AFM before polymerization



(d) AFM after polymerization

Fig 5 Microphotographs of reverse microemulsion

比较图 5 (a)、(b) 可知, 聚合后乳液中粒子的粒径显著增大, 符合反相微乳液聚合的特性^[10-12]. 而图 5 (c)、(d) 所观测的结果则相反. 作者认为图 5 (c) 中所观测到的是被表面活性剂所包覆的单体团聚体的微观结构, 由于表面活性剂的包覆和团聚体的存在, 明显增大了原子力显微镜中扫描探针与样品之间的作用力; 而聚合后, 包覆在粒子外的表面活性剂被破乳剂洗涤去, 在无水乙醇中经超声分散后, 所观测到的粒径较表面活性剂去除前的要小, 从而表现为聚合前的粒径较聚合后的大.

2.3 PAM 粒径分布

取适量 1.2 节中所得到的反相微乳液聚合产物, 加入到一定体积的无水乙醇中, 超声分散后置于激光纳米粒度仪样品池中, 测定聚合物粒子的粒径及其分布. 测试结果见图 6. 表 1 为粒度分布数据.

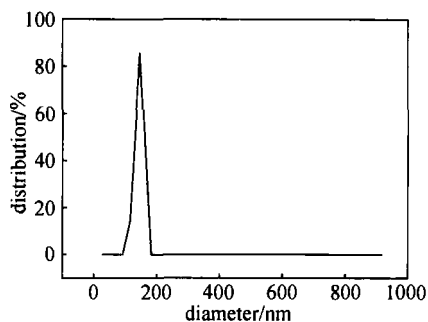


Fig 6 Size distribution of PAM

Table 1 Data of size distribution of PAM

| Item | Peak | Area / % | Mean diameter / nm | Width / nm |
|----------------------------|------|----------|--------------------|------------|
| peak analysis by intensity | 1 | 100.0 | 141.1 | 36.8 |
| peak analysis by volume | 1 | 100.0 | 140.5 | 71.3 |
| peak analysis by number | 1 | 100.0 | 136.2 | 73.7 |

测试结果显示, 所制备的胶乳粒子为单分散的准纳米材料. 本文所得到的体系在没有大幅度增加粒子粒径的前提下, 得到了固含量为 32%、相对分子质量 M_R 为 5.64×10^6 的高分子材料 PAM, 比现有文献报道的数据有较大的提高.

2.4 反相微乳液聚合高分子的 DSC 分析

图 7 为反相微乳液法得到的聚丙烯酰胺 (PAM) 在升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、氮气氛围、扫描范围 25 ~ 300 时的 DSC 曲线. 由图 7 可知, 反相微乳液法得到的 PAM 的玻璃化转变温度 (T_g)

为 193 , 而水相聚合的 PAM 的 T_g 为 173^[13], 二者相差 20 .

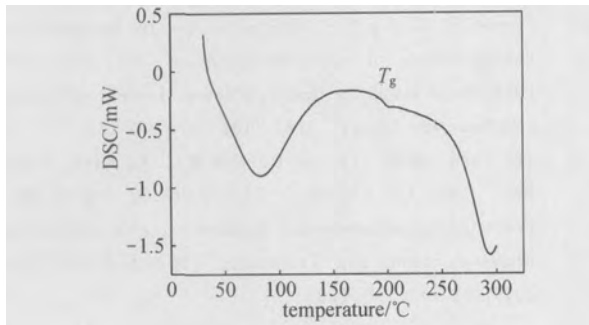


Fig 7 DSC chart of PAM

2.5 反相乳液聚合高分子的比表面与等温吸附曲线

图 8 为反相乳液法得到的聚丙烯酰胺 (PAM) 在液氮温度下, 以 N_2 为分析气体, 脱气 60 min 时测定的等温吸附曲线图 8 (a) 与比表面曲线图 8 (b) .

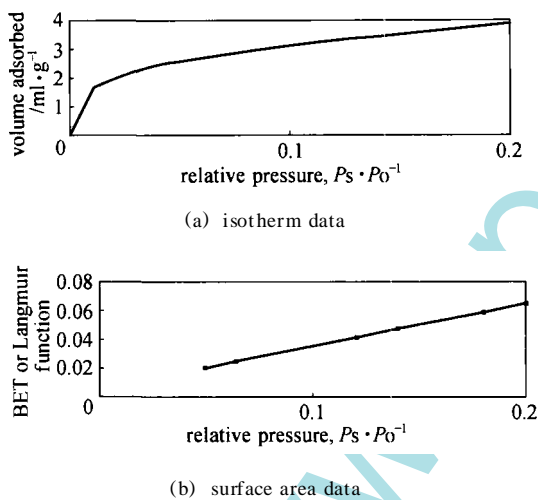


Fig 8 Adsorption isotherm and surface area curves for PAM nanoparticles

根据图 8 可求得 PAM 的比表面积为 $21.684 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而同条件下测得水相聚合的 PAM 的比表面积为 $14.543 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 明显小于反相聚乳液聚合的 PAM 的比表面积.

3 结 论

通过连续测定丙烯酸胺三元反相乳液体系电导率的变化, 制备了反相乳液聚合胶乳粒子. 并用 TEM、AFM、激光纳米粒度仪、比表面仪、DSC 等仪器对所得到的高分子材料 PAM 粒子的微观结构和性能进行了研究. 结果表明:

(1) HLB 为 5.4 时, 体系的电导率变化较小, 正丁醇浓度为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时电导率几乎没有变化, 形成的微乳液较为稳定, 而且增溶的水相也比较多. 当氯化钠浓度为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或乙酸钠浓度为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以增加体系的稳定性;

(2) 对该体系进行聚合, 在粒径没有大幅度增加的前提下, 得到固含量为 32%、相对分子质量 (M_R) 为 5.64×10^6 的高分子材料 PAM, 比现有文献报道的数据有较大的提高.

(3) 所制备的 PAM 为单分散、球形的准纳米材料, 粒径 (D) 在 140 nm 左右.

(4) 反相乳液法得到的 PAM 的比表面积为 $21.684 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 193 .

References

- [1] Zhang Hongbin (张洪斌), Yao Risheng (姚日生), He Baofang (何葆芳), You Yahua (尤亚华), Deng Shengsong (邓胜松). Preparation of cross-linked starch nanoparticles in W/O microemulsions. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2004, 21 (4): 1034-1037
- [2] Wang Min (王敏), Wang Yujun (王玉军), Zhu Shenlin (朱慎林). Composition and stability of W/O microemulsion for preparation of BaSO_4 nanoparticles. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, 54 (10): 1450-1454
- [3] Hao J. Effect of the structures of microemulsions on chemical reactions. *Colloid Polymer Science*, 2000, 278: 150-154
- [4] Yurtov E V, Murashova N M. Phase equilibria and nonequilibrium structures in the sodium di-2-ethylhexyl phosphate-decane-water system. *Colloid Journal*, 2004, 66 (5): 629-634
- [5] Batov D V. Formation enthalpies of water-n-octane-1-propanol-sodium dodecyl sulfate microemulsions at 298.15 K. *Colloid Journal*, 2004, 66 (1): 109-111
- [6] Abend S, Bonnke N, Gutscher U. Stability of emulsion by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid Polymer Science*, 1998, 276: 730-737
- [7] Wang Fenghe (王风贺), Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Wei Yunyang (魏运洋), Wang Fengyun (王风云). Inverse microemulsion system of Span80-Tween80/liquid paraffin/AM-H₂O. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, 56 (2): 368-371
- [8] Wang Fenghe (王风贺), Jiang Wei (姜伟), Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Wei Yunyang (魏运洋),

- Wang Fengyun (王风云). Study on the stability of reverse microemulsion polymerization system of acrylamide by electrical conductance. *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 2005, 24 (3): 110-112
- [9] Kahlweit M. How to prepare microemulsions at prescribed temperature, oil, and brine. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99 (4): 1281-1284
- [10] Ha Runhua (哈润华), Hou Sijian (侯斯健), Li Fuping (栗付平), Wang Desong (王德松). Structure of microemulsion and the inverse microemulsion polymerization. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1995, 1: 10-19
- [11] Holtzschcher C, Candau F. Salt effect on solutions of nonionic surfactants and its influence on the stability of polymerized microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 125 (1): 97-110
- [12] Candau F, Leong Y S, Pouyet G. Inverse microemulsion polymerization of characterization of the water-in-oil microemulsion and the final microlatex. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 101 (1): 167-183
- [13] Hu Yuan (胡源), Zhang Rui (张蕊), Xu Jiayan (徐加艳), Song Lei (宋磊), Fan Weicheng (范维澄). Formation of polyacrylamide/graphite oxide nanocomposite. *Materials Science and Technology* (材料科学与工艺), 2003, 11 (4): 337-339

www.cnki.net
www.spm.com.cn