

超浓反相聚合物乳液的粒径双峰分布特征及其与稳定性的关系*

张慧婷 刘艳萍 李晓娟 喻发全**

(武汉工程大学 化工与制药学院 绿色化工过程教育部重点实验室 武汉 430073)

摘 要 以丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸作为混合单体, Span-80 和 Tween-60 作为复合乳化剂、采用氧化还原引发体系在常温下引发聚合, 制备了稳定的超浓反相聚合物乳液, 同时制备了低分散相体积分数的普通乳液及由普通乳液离心得到的超浓反相聚合物乳液作为对比研究. 用显微镜观察了乳胶粒的形态, 统计计算了乳胶粒粒径分布, 用动态流变学方法、超声稳定性以及热稳定性等手段研究了这些乳液的稳定性. 对比研究发现直接合成的超浓乳液胶粒粒径具有普通乳液没有的特征双峰分布的结构, 进而提出了小尺寸胶粒的“楔子”效应模型, 用该模型解释了超浓乳液稳定性, 用动态流变学、超声稳定性和热稳定性等研究并证实了该小尺寸胶粒的“楔子”效应.

关键词 超浓反相乳液, 超浓乳液稳定性, 超浓乳液结构模型, 流变性

超浓乳液通常为分散相体积分数大于 74.6%, 有的达到 99% 的乳液^[1,2], 其中连续相为油相、分散相为水相的为反相乳液. 通过超浓反相聚合得到的乳液, 由于其特殊结构具有广泛的用途, 可用作亲水-疏水材料、固体微胶囊、泡孔材料、降滤失水剂等^[3,4].

对超浓乳液的研究始于 20 世纪 60 年代, Lissant 最开始对其形成机理、热力学进行了研究^[1], 之后, 研究人员从不同角度对超浓乳液的结构进行研究, Ravey 和 Foundazi 分别研究了乳液胶粒结构^[5,6], Ravey 发现在连续相中还游离着粒径更小的分散相液滴 (10 ~ 20 nm), 这些游离的分散相同样被乳化剂与连续相隔开^[5], Krotov 等则对超浓乳液的热导率、电导率、渗透率等进行了研究^[7], 国内对超浓乳液聚合研究起步较晚, 张洪涛等研究了相关因素对其稳定性的影响以及聚合反应单体转化率等问题^[8]. 这些研究丰富了超浓乳液的结构模型, 奠定了超浓乳液的理论基础.

超浓反相乳液的报道最初始于 1986 年^[9], 虽然对其流变学^[10,11]、影响粒径大小的因素进行了深入研究^[12], 但对稳定性的研究报道很少. 稳定性是对乳液的最基本要求之一, 超浓反相聚合物乳液要具有实际应用价值, 必须具有高的稳定性. 如何控制结构得到高的稳定性是超浓乳液研究的

重要课题. 由于超浓反相乳液分散相体积分数很高, 甚至高于球形粒子紧密堆砌时的体积占有率, 乳胶粒子受挤压而发生了非球形形变, 通常认为超浓乳液不稳定. 兰斌研究了分散相的体积分数对稳定性的影响, 得到分散相体积分数越高稳定性越差的结论^[13], Kovalchuk 发现随着电解质的浓度增加, 超浓反相乳液的储存模量以及屈服应力增大, 从而降低了液面张力, 增加了乳液的稳定性^[14], 我们前期也就乳化剂、盐离子强度等对超浓反相聚合物乳液的稳定性做了一些研究^[4]. 在进一步的研究中, 我们发现在一定条件下超浓反相乳液表现出比普通乳液更高的抵抗外力作用的能力. 针对这些问题, 本文从超浓乳液的结构研究入手, 研究超浓乳液的特殊结构与稳定性的关系.

前期研究发现超浓反相乳液可直接用于油田钻井降滤失剂^[4], 而采用丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸作为混合单体得到了较理想的降滤失性能. 因此, 本研究仍然采用该三元混合单体为研究对象, 采用氧化还原引发体系, 制备一系列超浓反相聚合物乳液; 用显微镜研究了乳胶粒的形态, 统计计算该聚合物乳液的粒径分布; 分别用流变、超声、加热等方式表征了超浓反相聚合物乳液的稳定性; 探讨了影响乳液稳定性的结构因素.

* 庆祝卓仁禧院士 80 华诞专稿; 2011-04-07 收稿, 2011-04-25 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21071114), 湖北省自然科学基金重点项目 (基金号 2010CDA027) 以及武汉市学科带头人计划项目 (武科计 [2010] 149 号) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: fyu@mail.wit.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11096

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸(AA), 丙烯酰胺(AM), Tween-60, 均为化学纯, 氢氧化钾(KOH), 过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, 均为分析纯, 国药集团上海化学试剂公司; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), 辉县市振兴化工厂; 液体石蜡, 无水乙醇, 均为化学纯, 天津博迪化工有限公司; Span-80, 化学纯, 天津科密欧化学有限公司; 亚硫酸氢钠 (NaHSO_3) , 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司。所有这些试剂均未纯化处理而直接使用。

1.2 超浓反相乳液的聚合过程

按设定的分散相体积分数称取液体石蜡和乳化剂加入三口烧瓶中, 搅拌并同时通入氮气, 得到油相。按摩尔比为 1:3:1 称量 AA、AM、AMPS, 配制成一定浓度的水溶液, 用氢氧化钾调 pH 至 8~9 之间, 得到水相。将水相用注射泵以一定的速度滴加入油相, 同时搅拌乳化(1200 r/min), 再将引发剂过硫酸铵和亚硫酸氢钠配置成的水溶液加入上述乳液中, 30℃ 恒温水浴锅中反应 4 h 即得乳液产品。

1.3 表征

1.3.1 聚合物的结构表征及转化率

将得到的聚合物乳液用无水乙醇破乳, 洗涤 3 次后, 于 60℃ 下真空干燥至恒重称得聚合物重量, 与加入的单体相比, 计算转化率。将得到的干燥后的聚合物直接压片制样, 红外光谱用美国 Nicolet 的 FTIR-670 型号傅里叶变换红外光谱仪测试。

1.3.2 乳胶粒形态、尺寸的测定

胶粒形态及尺寸使用德国 Leica 的 DMIRB 荧光倒置显微镜观察并且拍摄。由于得到的乳液过于浓稠, 观察前采用液体石蜡将乳液稀释后再涂布在载玻片上, 根据文献方法计算平均粒径^[15]。

1.3.3 流变性测量

采用美国 TA Instruments 的 ARES-RFS III 流变仪测量储能模量(G')和损耗模量(G''), 并计算出复变模量(G^*), 频率 1 rad/s, 25℃。

1.3.4 稳定性的表征

(1) 热稳定性。将制备好的乳液聚合物装入 10 mL 离心管放置在 40℃ 的烘箱中, 定时测定析出油相体积 V_1 , 以 V_1 比总体积 V_0 表征其热稳定

性(Φ_T)。

$$\Phi_T = V_1/V_0 \times 100\%$$

(2) 超声稳定性。将 1 mL 乳液装入 1.5 mL 离心管, 置于超声仪中超声, 超声仪频率为 40 kHz, 每隔一段时间测定分离出的水相体积 V_2 , 而原来乳液中总水相体积为 V_0 , 以 V_2 比上 V_0 表征其超声稳定性(Φ_s)。

$$\Phi_s = V_2/V_0 \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 乳胶粒形态及粒径分布

通过考察不同的聚合反应时间, 发现该聚合体系在设定的聚合反应时间内, 单体的转化率达到 90% 以上, 得到的聚合物的 FTIR 与前期报道结果相同^[16]。

图 1(a) 为水相体积分数为 84% 的超浓反相聚合物乳液用液体石蜡稀释 2 倍后光学照片, (d) 为对应的粒径分布图。由于原聚合物乳液黏度过大较难均匀涂布在载玻片上, 不便观察, 故将其稀释。理论计算表明: 当球形的胶粒发生紧密堆砌时, 其体积堆砌密度为 74.6%, 这个值就成为界定超浓乳液的标准, 或者说当分散相体积分数(Φ)达到或超过这一临界值时, 乳液就转变为超浓乳液。通常假设胶粒发生挤压变形实现乳液高的 Φ , 这一结论已被实验证实。图 1(a) 也发现了非球形形变的乳胶粒子。

图 1(d) 显示得到的胶粒粒径不均匀, 从 4 μm 到 42 μm 不等, 同时可以看出粒径呈双峰分布。根据文献方法, 测量 100 个乳胶粒子粒径, 计算得到平均粒径为 $d_0 = 17.9 \mu\text{m}$ ^[15]。图 1(a) 中可以看见小尺寸粒子镶嵌在大尺寸胶粒的间隙中, 这一结论没有见到文献报道。为了证明这一双峰结构是超浓乳液的特征结构, 我们合成了 $\Phi = 50\%$ 的普通乳液, 并将部分该普通乳液经过离心, 除去部分连续相(油相)得到 $\Phi = 84\%$ 的超浓乳液(“拟超浓乳液”)进行对比研究, 其胶粒形态及结构见图 1(b)、(c)。普通乳液的粒径呈单峰分布(图 1(e)), $d_0 = 12.0 \mu\text{m}$, 经离心得到的“拟超浓乳液”粒径还是呈现单峰分布(图 1(f)), $d_0 = 12.3 \mu\text{m}$, 离心前后粒径变化很小。需要强调的是, (a) 与 (c) 均为超浓乳液, 但 (a) 是通过直接乳化过程得到的超浓乳液, 而 (c) 是通过普通乳液离心后得到的。这组实验证明了通过直接乳化过程得到的超浓乳液粒径分布呈现特异性的双峰分布。

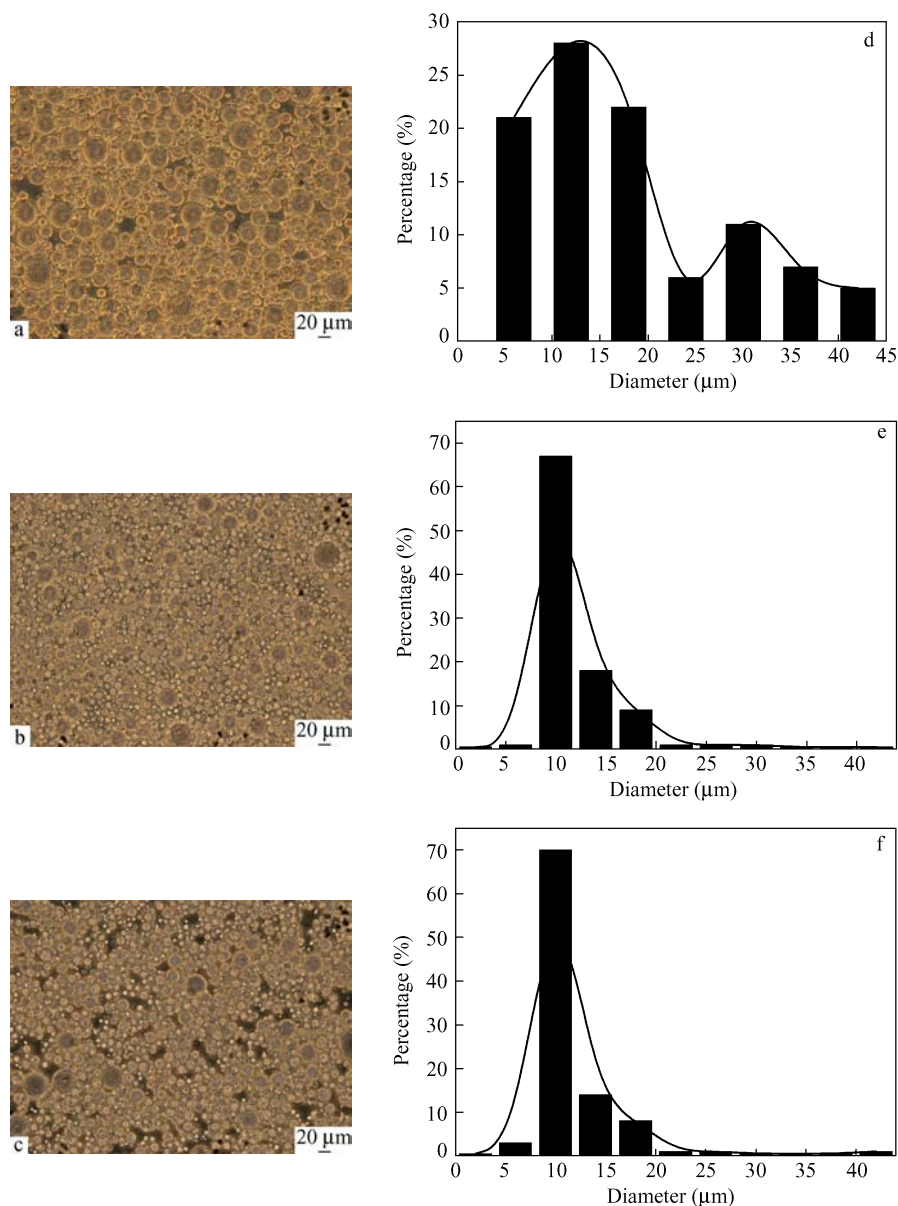


Fig. 1 Optic microscopy photos (a, b, c) and size distribution digrams (d, e, f) of samples
a), d) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion (double-diluted); b), e) $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion; f) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion from the centrifuge of $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion

如果超浓乳液只由一种粒径的胶粒构成,胶粒间的空隙则为连续相的油相;当有尺寸更小的胶粒镶嵌于这些胶粒间时,由于小粒径胶粒承担了部分分散相体积,故由大胶粒承担的分散相体积降低了,从而非球形形变程度得到降低,释放胶粒上的部分张力,使得胶粒的稳定性提高,可见,小尺寸粒子的存在在热力学上是有利的,是热力学的必然结果.反过来,正因为小尺寸粒子承担了部分分散相体积,释放了胶粒上的部分张力,使得乳液的分散相体积分数能够进一步提高.这种大小粒径互相镶嵌的双峰模型在图 1(a)中得到证

实.

我们推测这种镶嵌结构的存在将会提高超浓乳液的稳定性.一方面小尺寸胶粒的存在降低了大粒子的形变程度,释放了部分张力,稳定性增加;另一方面,当有小粒子存在时,小粒子犹如一个“楔子”镶在大胶粒间,大粒子受到的外力能部分分散到小粒子上,起到类似“楔子”分散和传递应力的作用,使得大粒子能够承载更高的外力作用,最终提高了超浓乳液抵抗外力破坏的稳定性.反之,大粒子只能将受到的外力部分传递到与之接触的大粒子上,稳定性变差.

为了证明这种特有的双峰结构形成的小尺寸胶粒的“楔子”效应对超浓乳液稳定性的影响,我们分别进行了流变性、超声稳定性和耐热稳定性的研究.

2.2 流变性研究

流变性是研究乳液力学性质的重要手段之一.采用动态流变仪测定超浓反相聚合物乳液的切变模量,包括储能模量(G')和损耗模量(G'')^[17].

在 1 rad/s, 25℃ 下,动态流变性结果见图 2. 图 2 分别是 $\Phi = 84\%$ 的超浓乳液、 $\Phi = 50\%$ 的普通乳液以及由普通乳液离心得到的 $\Phi = 84\%$ 的“拟超浓乳液”的复变模量 G^* . 当样品受到交替应力作用时,如果结构不发生改变, G^* 保持恒定,当应力克服了胶粒间作用力时,乳液结构遭到破坏, G^* 下降.超浓乳液(a)与“拟超浓乳液”(b)相比,前者 G^* 没有明显的拐点,且比“拟超浓乳液”高约 3 倍,表现出很高的抵抗外力破坏的能力.这两者具有相同的分散相体积分数,唯一的区别在于超浓乳液(a)存在小尺寸的“楔子”效应,这一观察直接证明了小尺寸的“楔子”效应提高了粒子胶粒的稳定性, G^* 显著提高.而普通乳液(c)的线性黏弹区短得多, G^* 低且很快下降.

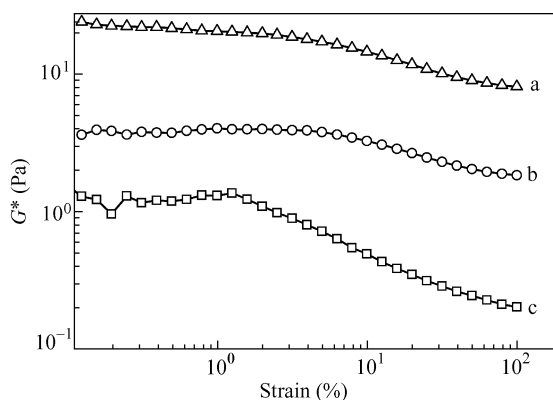


Fig. 2 Complex modulus at different strains

a) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion; b) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion from the centrifuge of $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion; c) $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion

合成一系列不同 Φ 值的超浓反相乳液,动态流变仪测量弹性模量,结果见图 3. 当 $\Phi < 75\%$ 时, G' 都较低,而 $\Phi > 75\%$ 时, G' 急剧上升,表现出完全不同的行为,在 $\Phi = 75\%$ 时观察到了明显的拐点.乳液体系的连续相(油相)是小分子,主要表现为黏性,而弹性主要来源于胶粒.当 $\Phi < 75\%$

时,胶粒间距离较大,被连续相隔开,体系的黏弹性主要决定于连续相油相,故黏性行为表现充分, G' 很低.当 $\Phi > 75\%$ 时,胶粒间彼此接触,甚至挤压变形,且由于小粒径胶粒的“楔子”效应,一个胶粒受到的应力能较好地分散到其它胶粒上,体系表现出较好的弹性, G' 从而急剧上升.改变应变,得到了相同的结果.两类乳液表现出完全不同的流变性行为,因此,流变性的数据还能直观地判断乳液从普通乳液到超浓乳液的转变过程.

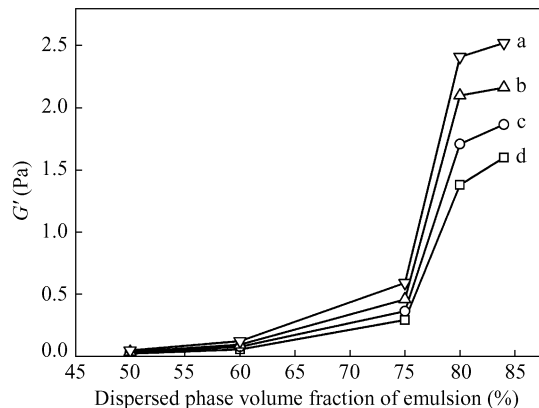


Fig. 3 The effect of dispersed phase volume fraction on storage modulus strain of (a) 100%, (b) 78%, (c) 62% and (d) 47%

2.3 聚合物乳液稳定性的研究

这种小尺寸粒子诱导的“楔子”效应对对乳液稳定性的影响上进一步得到了证实.对上述 3 种乳液分别进行超声处理和热处理,研究乳液在不同外界干扰下的稳定性.

2.3.1 超声对稳定性的影响

超声波具有很强的穿透力,可以到达其它的作用方式所不能到达的物质内部,具有很强的破坏力,早在 20 世纪 80 年代就有人将这种能量运用在原油破乳方面^[18].图 4 中(a)、(b)、(c)分别与图 2 中相同.从图 4(A)中可见,普通乳液(c)经过 40 min 超声已经全部破乳,而在相同的时间内,超浓乳液(a)的破乳率 Φ_s 为 20.7%,“拟超浓乳液”(b)的破乳率 Φ_s 为 23.8%,延长超声时间没有观察到破乳率有明显变化.超浓乳液(a)比“拟超浓乳液”(b)的破乳率更低,两者具有相同的分散相体积分散,唯一不同的是超浓乳液具有粒径的双峰分布,小尺寸胶粒的大量存在,每个胶粒都有更多的相邻胶粒,胶粒间的接触面增大,这样胶粒能更有效地分散受到的应力,使乳液具有更强抵御外力的能力,表现出更高的稳

定性,这一实验也直接证明了超浓聚合物乳液小尺寸的“楔子”效应;此外,超浓乳液(含“拟超浓乳液”)比普通乳液具有更强的稳定性,更能抗击超声波对其结构的破坏作用.这是由于超浓乳液

乳胶粒子间互相靠近,当一个粒子受到外来作用时,能及时将受到的力传递分散到邻近的胶粒,结构破坏的难度增加.

2.3.2 热处理对稳定性的影响

将上述3种乳液置于40℃烘箱中,观察分离出的油相体积随时间变化,见图4(B).超浓乳液(a)表现出最好的耐热能力,在开始2天内没有观察到油相的析出,在5天时只有1.8%的油析出,“拟超浓乳液”(b)也表现出较好的耐热能力,在5天时也只有4.0%的油相析出,而普通乳液从一开始就能观察到油相的析出,在5天时,观察到了10.7%的油相析出.最终,所有乳液均出现凝胶,出现凝胶的时间分别是10天(超浓乳液(a)),9天(拟超浓乳液(b)),6天(普通乳液(c)).这些实验进一步证明了上面的结论,即超浓乳液表现出更好的耐热能力,而普通乳液由于油相的体积分数本身较大,体系含有更多的油相,在热作用下更容易析出.

3 结论

通过比较研究直接合成的超浓乳液、普通乳液、由普通乳液离心得到的“拟超浓乳液”,发现直接合成的超浓乳液胶粒粒径具有特征双峰结构,提出了小尺寸胶粒的“楔子”效应模型,用该模型解释了超浓乳液胶粒稳定性,分别用动态流变学、超声稳定性和热稳定性等手段研究了不同结构乳液的稳定性,证实了超浓乳液基于双峰结构模型的小尺寸胶粒的“楔子”效应对稳定性的提高.

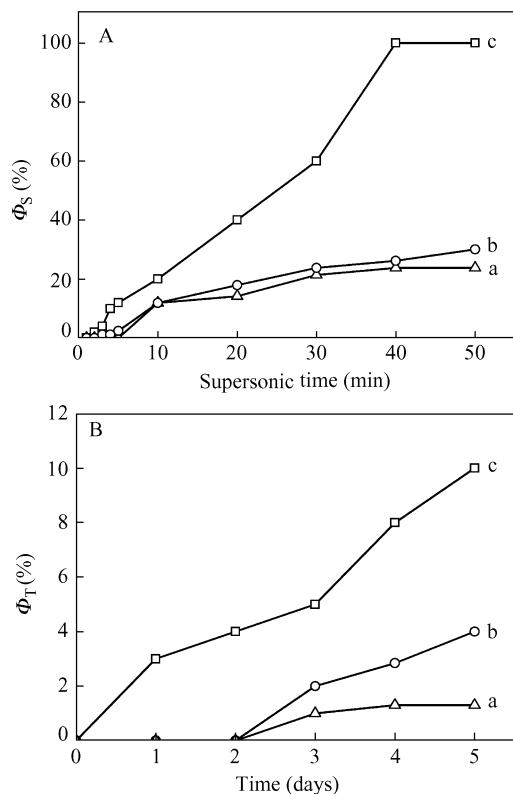


Fig. 4 Stability under supersonic (A) or thermal (B) treatment

a) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion; b) $\Phi = 84\%$ concentrated inverse polymer emulsion from the centrifuge of $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion; c) $\Phi = 50\%$ inverse polymer emulsion

REFERENCES

- 1 Lissant K. J. *Coll Interf Sci*, 1966, 22: 462 ~ 468
- 2 Caldero G, Solans C. *Langmuir*, 2000, 16: 1668 ~ 1674
- 3 Chen Min (陈敏), Zhang Hongtao (张洪涛), Lü Rui (吕睿). *Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体和聚合物)*, 2003, 21(1): 29 ~ 33
- 4 Chen Ronghua (陈荣华), Yu Faquan (喻发全), Zhang Liangjun (张良均). *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2007, 24(4): 19 ~ 20
- 5 Ravey J C, Stebe M J, Sauvage S. *Colloids Surf A*, 1994, 91: 237 ~ 257
- 6 Foundazi R, Masalova I. *J Coll Interf Sci*, 2010, 72(1): 74 ~ 92
- 7 Krotov V V, Nekrasov. *Colloid Journal*, 2004, 66(2): 168 ~ 173
- 8 Zhang Hongtao (张洪涛), Wang Anlin (王岸林). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (1): 146 ~ 150
- 9 Solans C, Azmmar N, Comelles F, Parra J L. *Proc XVII Jorn CED/AID*, 1986, 17: 109 ~ 122
- 10 Babak V G, Langenfeld A, Garcia M. *J Prog Colloid Polym Sci*, 2001, 118: 216 ~ 220
- 11 Malkin A Y, Masalova I. *J Rheol Acta*, 2004, 43: 584 ~ 591
- 12 Lepine O, Birot M. *J Colloid Polym Sci*, 2008, 286: 1273 ~ 1280

- 13 Lan Bin(兰斌), Ren Lijuan(任丽娟). *Chemistry and Adhesion*(化学和粘合), 1998, 4: 195 ~ 198
- 14 Kovalchuk k, Masalova I, Malkin A Y. *Colloid Journal*, 2010, 72(6): 806 ~ 814
- 15 Sun F, Ruckenstein E. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 1279 ~ 1286
- 16 Ma Guiping(马贵平), Chen Ronghua(陈荣华), Chen Yonghiu(陈永惠), Yu Faquan(喻发全). *Advances in Fine Petrochemical*(精细石油化工进展), 2006, 7(9): 1 ~ 3
- 17 Li Zhaomin(李兆敏). *Journal of Xi'an Shi You University*(西安石油大学学报), 2009, 5: 70 ~ 72
- 18 Singh B P. *Acoustics Letters*, 1995, 19(4): 78 ~ 82

DUAL LATEX PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF CONCENTRATED INVERSE POLYMER EMULSION AND ITS CORRELATION WITH STABILITY

ZHANG Huiting, LIU Yanping, LI Xiaojuan, YU Faquan

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, College of Chemical Engineering and Pharmacy,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract A stable concentrated inverse polymer emulsion (CIPE) was prepared using ternary monomers of acrylic acid, acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), with Span-80 and Tween-60 as complex emulsifiers in the presence of a redox initiator system at room temperature. As a control, a common emulsion with a low volume fraction of dispersed phase and a pseudo CIPE obtained from the centrifuge of the common emulsion were also prepared. The morphology of latex particles was observed under an optic microscope and the size and its distribution were statistically figured out. Images show CIPE has smaller particles entrapped among the larger ones, and the characteristic analysis of CIPE exhibits a dual peak distribution of latex sizes, as sharp contrast to the single peak distribution for both the other emulsions. It was proposed that these small particles functioned as a wedge, effectively reducing the stress exerted on the large particles and enhancing the CIPE stability. A series of experiments testified the wedge effect. The apparent complex modulus of CIPE is 3-fold higher than that of the pseudo CIPE in terms of a dynamic rheological technique though both the emulsions have the same volume fractions. Furthermore, CIPE demonstrates high stability under hyperacoustic and thermal treatment compared with both the pseudo CIPE and the common emulsion. These observations provide a proof that CIPE displays a high stability with the characteristic structure of dual peak and the wedge effect thereof.

Keywords Concentrated inverse polymer emulsion, Emulsion stability, Structure model, Dynamic rheology