

双连续相微乳液辐射聚合制备多孔材料的研究*

叶 强 周 炜 刘华蓉 吴大珍 葛学武 张志成

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 利用⁶⁰Co- γ 射线在室温下辐照双连续相微乳液体系以制备多孔聚合物材料,试图在控制多孔材料的微孔结构形态和减少微乳液聚合过程中的相分离方面做一些探索.通过电导率的测量分析微乳液的结构类型,并确定微乳液的双连续相区域范围.微乳液聚合后所得的样品的孔结构和聚合前的微乳液结构类型有关,扫描电镜和热重分析的结果表明双连续相微乳液在聚合时容易发生相分离,未必能够得到开孔结构的聚合物.但适当控制聚合前微乳液的组成,如选择合适的水油比例、交联剂的用量和加入一些功能性单体(如甲基丙烯酸或丙烯酸钠),可以有效地抑制相分离,调节所得聚合物的结构形态.

关键词 微乳液聚合, 多孔材料, 辐射引发, 双连续相

微乳液体系按结构可分成正相(O/W)微乳液、反相(W/O)微乳液和中间态的双连续相(Bicontinuous)微乳液,其分散相的尺寸为几十纳米左右.1980年 Stoffer 和 Bone^[1]首先以微乳液为介质进行了微乳液聚合的研究,开辟了一个崭新的研究领域.以微乳液聚合合成的产物,以其渗透性、润湿性好,成膜性好,比表面大、表面活性高和粒径小而得到广泛的应用.近来,利用反相微乳液或者双连续相微乳液的聚合制备多孔材料及功能性材料是引起了广泛的注意^[2-5].

精确地控制多孔材料的孔径是多孔材料制备技术的一大难题,虽然理论上可以通过调节微乳液体系的配方来精确调控聚合材料孔的尺寸和形态,获得形态和孔结构相当规整的聚合物,因为微乳液聚合得到的聚合材料的结构主要取决于聚合前配制的微乳液体系的组成.但是,通常双连续相微乳液和 W/O 微乳液在聚合过程中因聚合反应放出的热量及体系组分的变化,很容易发生相分离,这就给控制多孔材料的微结构带来了很大的困难^[6,7],因此必须采取某些有效措施来加以克服.在这方面,美国的 Cheung 等和新加坡的 Gan 研究小组取得了一些成果. Cheung 等^[8]将单体微乳液注入到精确调整好空隙的两块玻璃板之间,用 UV 引发聚合制成多孔膜; Gan 等^[9]则让单体微乳液在中空纤维的内壁形成一薄膜,以 γ 射线引发聚合,他们制备的这两种膜用作分离膜时,都表现出非常优异的性能.然而,对于体形多孔材料的

制备过程,由于聚合热不能顺利地排除等多种因素,难以避免微乳液聚合尤其是双连续相微乳液聚合中可能存在的相分离.

一般而言,克服相分离的方法有 3 种,一是最大限度地提高反应速率,使得在微乳液体系内的组分尚未重新分配之前聚合就已经基本结束;二是在体系内引入交联剂,目的是使聚合开始后体系粘度迅速增大,形成网状结构,从而阻止其它组分的扩散;三是尽可能降低聚合温度,这样不仅有利于聚合热的排出,也有利于微乳液体系的稳定.通常以上 3 种方法同时使用,这样可以基本保持聚合前微乳液的微结构,从而达到精确控制多孔材料微结构的目的.

我们课题组^[10]曾采用辐射引发、加入交联剂等手段,在低温下引发微乳液聚合来制备多孔聚合物.由于 γ 射线在引发过程中不引入杂质,又具有很强的穿透力,可均匀引发整个体系的反应;而且它可以在低温下引发聚合,聚合热较易排出,聚合比较平稳,有利于制备性能更好的多孔聚合物材料.本工作在此基础上,通过在油、水两相中加入一些功能单体,以拓展微乳液体系的双连续相区间,并有效地抑制相分离,从而精确地调控聚合材料孔的尺寸和形态.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器设备

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯

* 2003-11-10 收稿, 2004-01-01 修稿; 安徽省自然科学基金资助项目(基金号 03044803)和中国科技大学青年基金资助项目(基金号 KB3015); ** 通讯联系人

酸(AA)及季戊醇四甲基丙烯酸酯(TMPTA)为化学纯,经减压蒸馏后低温保存;12-丙烯酰氧基-9-油酸钠(SAO)、辛基酚聚氧乙烯醚(OP-4, OP-10)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及氢氧化钠(NaOH)为分析纯,直接使用,均为上海化学试剂公司.反应中用去离子水.

^{60}Co - γ 辐射源为加拿大进口,放射性活度为 2.22×10^{15} Bq,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定.所用扫描电镜是日本尼高力公司的 X-650 型扫描电子显微镜(SEM),电导率仪是上海精密科学仪器厂的 DDS-11D 型.热重分析仪(TGA),为 Shimadzu 的 DT-50 型,温度测量范围为室温 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$,称重准确度 + 1.5%,温度准确度 + 3.0 $^{\circ}\text{C}$.

1.2 样品的制备与表征

本实验将两种表面活性剂复配来制备微乳液体系,以期取得良好的乳化效果.将单体、混合乳化剂(如 SAO 和 OP-10)和水按不同比例制成混合液,此时为乳白色浊液;然后在搅拌作用下用 NaOH 溶液调节 pH 值在 7 ~ 9 之间,体系渐渐变稠发黄,突然变为均一透明状,此时微乳液形成.微乳液的典型配方为 BA:SAO:OP-10:H₂O 为 10:3:2:5,某些体系中加入 2 wt% 交联剂(TMPTA).

将配制好的微乳液倒入辐照瓶中密闭,然后放进 ^{60}Co - γ 射线辐照场中进行辐照,吸收剂量为 6.0 kGy.辐照后得到淡黄色半透明均匀固体或透明微乳液.所得聚合物固体切成小片,洗去残余的单体、乳化剂,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥.

将部分干燥好的固体样品用液氮冻脆掰断,新鲜断面上镀金后置于扫描电子显微镜下进行观察.另将部分固体样品置于乙醇中浸泡 1 天,烘干后再放入蒸馏水中浸泡两天使之吸水至饱和,然后进行热重分析(TGA).为了观察样品的溶胀性能,另将一些固体样品置于蒸馏水中观察其吸水率变化.这里吸水率被定义为,每 1 g 聚合物吸水后的重量与其原重之比.

2 结果与讨论

2.1 双连续相区间的确定

自从 Scriven^[11] 在 1974 年提出的双连续相的概念以来,已经有许多证据表明它的存在.一个直接的证据是 Jahn 等^[12] 在研究非离子型微乳液时得到的,电镜照片清楚地显示了富水区和富油区的双连续性.另外也可以从粘度、NMR 和扩散系数实验也可以获得间接的证据^[13].

微乳液的电导率能在某种程度上反映着微乳液的结构和相行为的变化^[14,15].实际上,这种方法已被许多学者用来研究微乳液在油包水型、双连续型和水包油型间的相转变^[16,17].众所周知,W/O 型和 W/O 型乳液具有明显的电导特性差异,O/W 型乳液因水为连续相,决定了它具有水的高电导特性;而 W/O 乳液则具有类似油的低电导性;当相转变发生时,电导率有明显的突变,因此常被用来指示乳液的转相,不存在中间状态.但微乳液则不同,它具有中间态的双连续相结构,因此当微乳液发生相结构的转变时,电导表现为渐渐的变化,而不是突变^[18].

如果自油连续区向水连续区扫描微乳液,电导率自某一个组成开始迅速增加.这种现象被解释为渗透边界现象,即有理由想象自这一组成开始,形成了连续伸展的水道.Lague 等^[19] 把这一点看作是转相的开始.我们采用不同的复配乳化剂体系制备丙烯酸丁酯的微乳液,分别是 OP-4/OP-10、OP-4/CTAB、SAO/OP-10 体系(其中 OP-4 和 OP-10 属于非离子型乳化剂,CTAB 是一种阳离子型乳化剂,而 SAO 可看作是阴离子乳化剂).从图 1 中可以看出,水油比逐渐增加时,体系的电导率确实发生了连续变化.水油比很小时,微乳液体系的电导率基本一致(一般小于 0.5).当水油比逐渐增加到 0.3 ~ 0.5 时,微乳液的电导率出现增长趋势,然后随着水油比的增加而增大,达到一定值之后,微乳液的电导率出现下降.

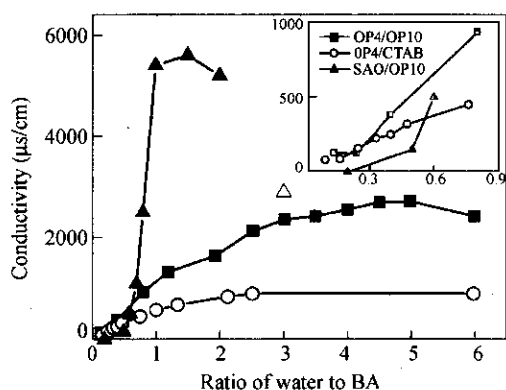


Fig. 1 The conductivity curve plotted as a function of the ratio of water to BA in different monomer microemulsions stabilized by an OP-4/OP-10 mixture, an OP-4/CTAB mixture, and a SAO/OP-10 mixture emulsifiers, respectively

我们认为水相含量少时,导电的乳化剂水溶液以珠滴形式分散在连续的油相中,没有连通的导电渠道,体系电导率很低,微乳液处于 W/O 状

态;随水相含量的增多,分散的水滴逐渐形成通渠并进入双连续区,导电通道增加,电导率迅速变大;继续增加水相含量,导电介质变为连续的水相,体系处于 O/W 状态,电导率则会在达到最大值后缓慢下降。

事实上,影响微乳液结构的因素很多.除了与水油比有关外,还随表面活性剂的种类、温度、电解质的浓度、油相的化学特性等不同而变化.从本实验的电导率测量结果,结合 Cheung 等^[8,17]的研究来看,不同复配乳化剂体系稳定的单体微乳液,其双连续相区域并不相同,均为非离子型乳化剂 OP-4/OP-10 复配时,其双连续相区域较宽(水油比为 0.5 ~ 5.0 区间可以认为是此体系的双连续相区间);而有离子型乳化剂存在时,其双连续相区域均较窄,对于 OP-4/CTAB 体系,水油比区域为 (0.5 ~ 2.5);而 SAO/OP-10 体系,其区域更窄(水油比为 0.5 ~ 1.5).这可能是与 SAO 这种 Y 型特殊结构的可离子化乳化剂有关造成的。

另外,从图 1 中可以看出,3 种复配乳化剂体系的双连续相区的电导率数值差别较大,如 SAO/OP-10 体系可达 $5000 \mu\text{s}/\text{cm}$,而 OP-4/CTAB 体系却不足 $1000 \mu\text{s}/\text{cm}$,我们认为是由于不同体系水相离子强度不同所致.在 OP-4/OP-10 体系和 OP-4/

CTAB 体系的水相中分别加入的是 $0.05 \text{ mol}/\text{L}$ KCl 和 $0.005 \text{ mol}/\text{L}$ KCl;而 SAO/OP-10 体系配制微乳液时需用碱中和,水相离子强度较大.特别要说明的是此体系水油比为 3.0 时,未调 pH 微乳液即可形成,发现其电导率值发生骤降.这也佐证了上述有关离子强度的解释.尽管三种复配乳化剂稳定的单体微乳液双连续相区域不同,但是水油比在 0.5 时均进入双连续相区域,而水油体积比接近于 1 的微乳液区域,通常被用作双连续相结构研究的区间^[17].可以说水油比在 0.5 ~ 1.0 范围内这 3 种体系均可判断为双连续相结构。

2.2 不同水油比对聚合物多孔性的影响

在我们先前的工作中,曾对 SAO/OP-10 体系进行了研究^[10],发现较低水油比的样品(W/O 为 0.2)聚合后获得闭孔结构,较高含水量的样品(W/O 为 0.9)聚合后具有开孔结构.但是,并未研究在双连续相区域内水油比对最终聚合物结构的影响.本次工作中,我们选取该微乳液体系中双连续相区域 3 种水油比(分别为 0.5, 0.7, 1.0)与 O/W 相中水油比为 3.0 的样品进行比较.聚合后得到不同含水量的半透明均匀固体(除后者外,它仍保持微乳液状态),产物经处理后用扫描电镜观察见图 2。

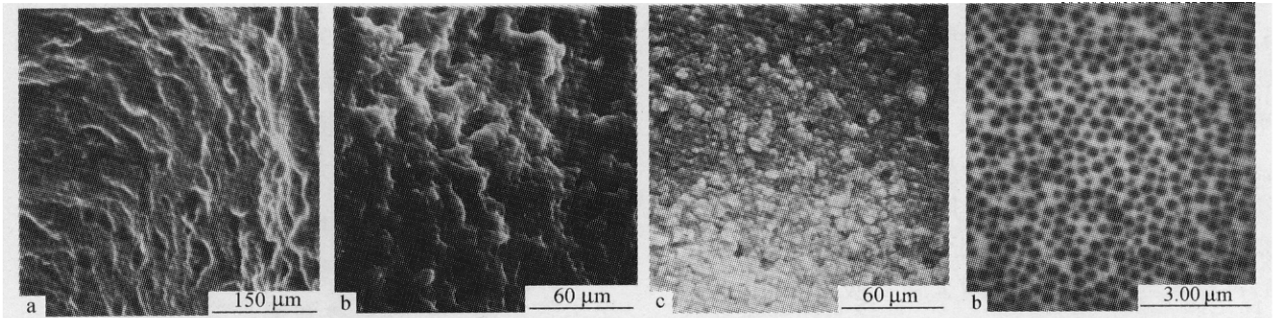


Fig. 2 The SEM micrographs of the polymer samples obtained by polymerizing microemulsions containing various ratios of Water/BA
a) 0.5; b) 0.7; c) 1.0; d) 3.0

BA:SAO:OP-10 = 10:3:2 (a, b, c) or 10:3:9 (d); The crosslinker TMPTA contents were 2.0 wt% based on the weight of BA

当水油比为 0.5 时,电镜照片显示的是含孔聚合物,其孔径较大(约在 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间),且呈闭孔结构(见图 2a).当水油比增加到 0.7 时,得到的是开孔型聚合物,其孔径分布较为均匀,孔尺寸约为 $1 \sim 6 \mu\text{m}$.当水油比达到 1.0 时,得到的聚合物在 SEM 图上难以发现有成孔现象,基本呈现不规整粒状物.而当水油比为 3.0 时,得到的是较为规整、粒径分布均匀的球形小颗粒。

前 3 个样品,其单体微乳液均为双连续相特

征,但是仅水油比为 0.7 的聚合物样品呈现为开孔结构,这说明双连续相微乳液在聚合时发生了相分离,并未维持其原本的微相结构,这种相分离在微乳液聚合中是普遍存在的.很明显,相分离的发生影响了聚合物的相结构,原来为双连续相结构可能会转变为油包水型,亦可能转变为水包油型,这依赖于具体的实验条件和体系组成.聚合时微乳液如果仍维持为双连续相结构时,就可以得到开孔型的聚合物材料。

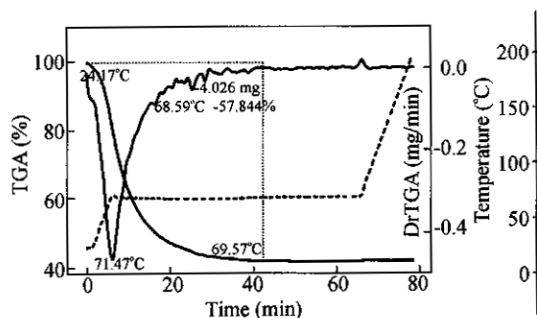


Fig. 3 TGA measurement of sample b in Fig. 2

聚合物中孔的连续性还可根据样品的热重分析得到的等温干燥速率曲线的形状来进行判断^[17].如果多孔固体的孔结构是开放型(Open celled,即互相连通)的,而且孔中含有水分,那么它的速率曲线在干燥的初期先有一个线性的速率区间,然后才是指数下降区间;相反,如果固体材料的孔结构是封闭型的(Close Celled),它的干燥速率曲线呈指数下降的.我们分析了图2中聚合物样品b(见图3).发现在初期加热时失水很快,呈线性特征,70°C恒温到30 min后基本不再失水,再恒温35 min又升温到200°C,也不失水.这说明

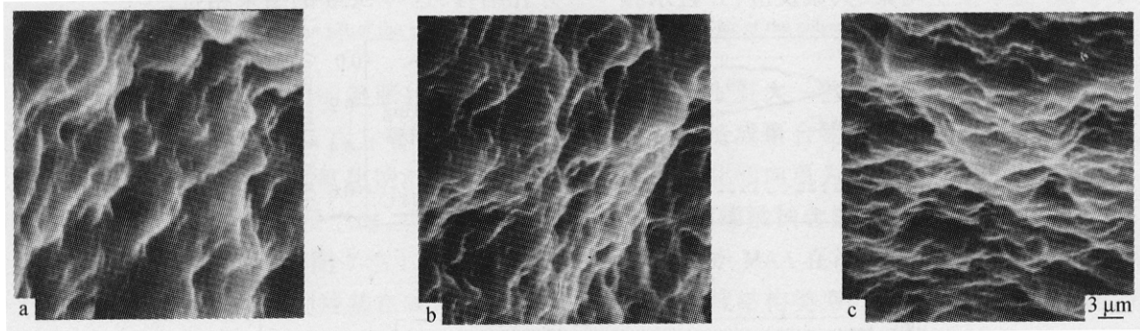


Fig. 4 The SEM micrographs of the polymer samples obtained by polymerizing microemulsions containing crosslinker TMPTA contents (wt%) of (a) 1.9%, (b) 2.2% and (c) 4.0% based on the weight of BA

The ratio of water to BA was fixed at 0.7.

2.4 甲基丙烯酸含量的影响

虽然用加入交联剂的办法在某种程度上可以抑制相分离,但是发现并不能明显地拓展微乳液聚合体系双连续相区域.尤其对SAO/OP-10复配乳化剂体系,微乳液的双连续相区域较窄,聚合时又容易发生相分离,若想得到开孔结构的聚合物材料较为困难.为此,我们以此体系为优化目标,在微乳液体系中加入一些功能性单体,尝试通过改变聚合前微乳液的组成来调节所得聚合物的结构形态,并拓展微乳液体系的双连续相区间.

首先选择了甲基丙烯酸(MAA),它在两相中

在70°C恒温期间水份已经基本失去,这说明此微孔聚合物为开孔结构,水份在体系内可自由进出.另外71.5°C时出现失重峰,水失重率达57.8%,此数值超过原始微乳液配方中的含水量,这说明微孔聚合物吸水发生了溶胀.

2.3 交联剂含量的影响

我们还研究了交联剂用量对聚合物孔结构的影响.从图4中可以看出,随交联剂含量的增加,聚合物的多孔性增加比较明显,孔尺寸的分布也显得更窄了,孔的数目也明显增多.这说明加入少量交联剂后,减小了相分离的发生.另外,交联剂的加入使得聚合物产品的机械强度得到了提高,电镜制样时聚合物不易变形,并方便观测.从图4中可看出3个样品均呈现较为明显的开孔结构,这说明双连续微相结构在聚合中得到较好的维持.不过所得聚合物的孔径均大于相应的微乳液体系中的微结构尺寸,这说明聚合过程中的微相分离仍旧存在.这些孔径在0.2~10 μm范围的开孔型聚合物微孔材料,可应用于色谱分离和细胞分离等.

均能溶解,有助于微乳液体系增溶能力的提高,并且MAA可作为助乳化剂调节了复配乳化剂体系的亲水亲油性,它的少量加入可能有助于双连续相的形成.图5是加入不同含量甲基丙烯酸对最终聚合物形貌的影响,其中MAA占单体质量百分比分别为0 wt%、2 wt%、5 wt%、20 wt%,保持BA:SAO:OP-10:H₂O=10:3:2:5的配方制成微乳液.发现加入2%MAA的样品的孔径比未加MAA的样品要小,并有少许开孔结构存在;加入5%MAA的样品孔径则更小,孔数目明显增多,但未观察到开孔结构;而当MAA量达20%时,聚合物形貌中

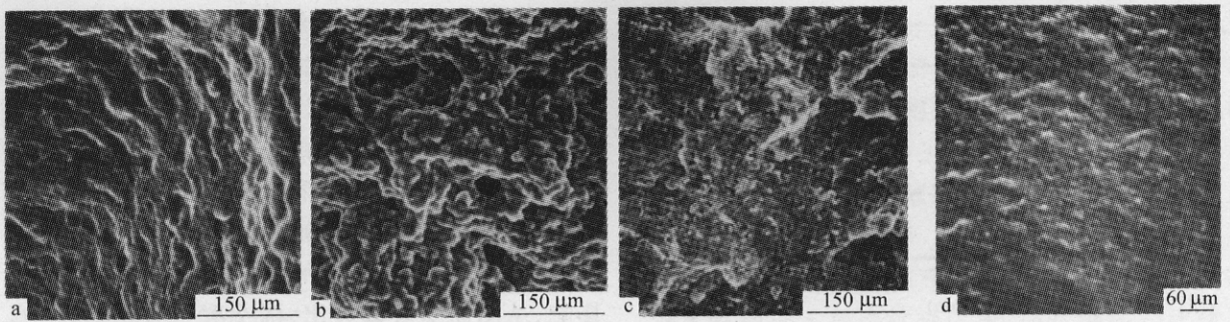


Fig. 5 The SEM micrographs of the polymer samples obtained by polymerizing microemulsions containing various MAA contents (wt%) of (a) 0%, (b) 2.0%, (c) 5.0% and (d) 20% based on the weight of BA

The ratio of water to BA was fixed at 0.5.

已很难观察到孔结构。

这与我们的设想相一致,少量 MAA 的加入确实有助于双连续相的形成.所以 Fig.5(b)中发现了少许开孔结构的存在.而当 MAA 用量进一步增加时(达 5%),溶于水相与油相的 MAA 量均相应增加,聚合得到的 PMAA 在水相与油相中起到连接的作用,减小了相分离的趋势,因此得到的聚合物孔径较小,但该样品并无开孔结构,可能是由于 MAA 加入量较大对于单体微乳液的结构类型发生了影响.当 MAA 量过大时(达 20%),油相中 MAA 可与 BA 竞争发生均聚、共聚反应,并且水相

中 MAA 的含量亦占了相当比重,影响较为复杂.

为进一步解释加入 MAA 对聚合物多孔性的影响,对图 5 中样品 b, c, d 进行了热重分析(见图 6).从 TGA 图中可以看出,水分在 200℃以下就已全部失去,而聚合物要在 500℃左右明显失重.对比这 3 个样品的 TGA 图,样品 b 在初期加热时失水很快,呈线性特征.但是在 70℃恒温 1 h 和继续升温时仍缓慢失重,可以认为此样品既具有开孔结构,又具有闭孔结构.而样品 c 和 d 在升温过程中一直在失重,且在初期加热时失水很慢,说明无开孔结构.这与 SEM 的结果相符.

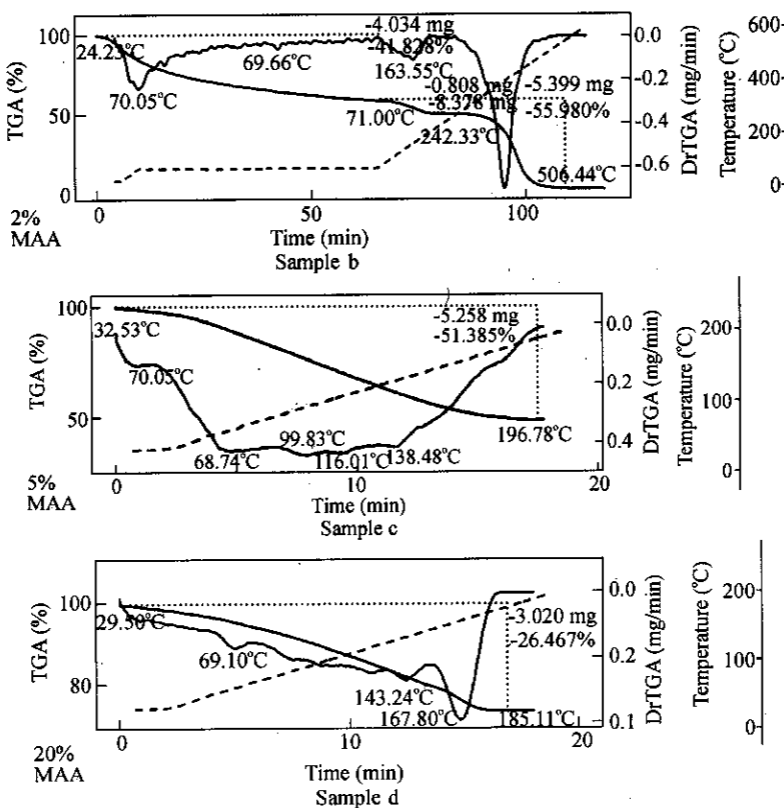


Fig. 6 TGA measurement of polymer samples from precursor microemulsions having the same BA:SAO:OP:10:H₂O weight ratio of 10:3:2:5 and various MAA contents

另外,3个样品的水分失重率也不同,样品 b 为 41.8%,样品 c 为 51.4%,样品 d 只有 26.5%,这也与其聚合物形貌特征相符.样品 d 因无孔结构的存在,故其失水量相对小得多.样品 c 失水量较大,这可能与其孔密度较大有关;此外,MAA 的加入影响了聚合物的溶胀性能(见下节),这对失水量也造成影响.接下来,我们对聚合物材料的溶胀性能进行了测试.

2.5 聚合物的溶胀性能

我们同样对图 5 中的聚合物样品 b, c 和 d 进行了溶胀性能的测试,如图 7 左所示.发现随甲基丙烯酸含量的增大,聚合物样品的溶胀率逐渐增

大.这可能归因于聚合物的聚电解质效应,这在我们先前的工作中也曾提到过^[10],由于可聚合乳化剂 SAO 中含有羧基,生成的聚合物就存在着离子化效应,这种离子化作用会引起离子化基团之间的互相排斥,促使聚合物网络在水中的溶胀.对于本微乳液体系,如果加入 MAA 的量越多,生成的聚合物主链上羧基含量越大,聚合物就越容易溶胀.而当 MAA 含量太大时(达 20%),溶胀率突降,这说明聚合物的溶胀率不仅与聚电解质效应有关,而且与其微结构(即孔的存在与否)有很大的关系.因样品 d 无孔存在,故其溶胀率较小,这与上述的热重分析结果一致.

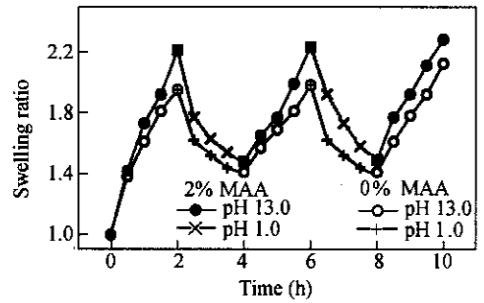
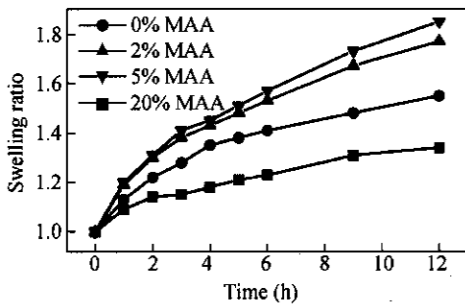


Fig. 7 Left: The result of swelling measurements for the polymer samples a, b, c, d in Fig. 5

Right: The effect of the pH of the swelling medium on the swelling behavior of the polymer sample a and b in Fig. 5

另外,我们发现聚合物的溶胀行为对 pH 值较为敏感.当把图 5 中样品 a 和 b 每隔 2 h 交替地在 pH=13 的 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液和 pH=1 的 0.1 mol/L 的盐酸溶液中浸泡时,我们发现样品交替地发生溶胀和收缩(见图 7 右).样品的碱胀行为应该归因于未离子化的羧基在碱性环境中的离子化作用所导致的离子化基团间的互相排斥.相反,样品的酸缩行为则是由于离子化的羧基在酸性环境中被中和成中性,使得原来促使聚合物溶胀的离子化基团间的排斥作用消失或减弱,结果发生聚合物网络排水收缩.此外,样品 b 溶胀率

比样品 a 更大一些,这也从另一个方面说明 MAA 的加入造成聚合物链节中羧基含量的增大,使得其离子化倾向更为明显.

2.6 丙烯酸钠含量的影响

由于 MAA 在油、水两相均能溶解,它的存在对微乳液结构类型的影响较为复杂.因此,为进一步优化双连续相微乳液聚合体系,我们又研究了仅在水相中溶解的功能性单体-丙烯酸钠(NaAA)的加入对微乳液相结构的影响.图 8 即为不同 NaAA 含量对最终得到的聚合物形貌的影响,其中初始微乳液的组成均保持为水油比为 1.0.

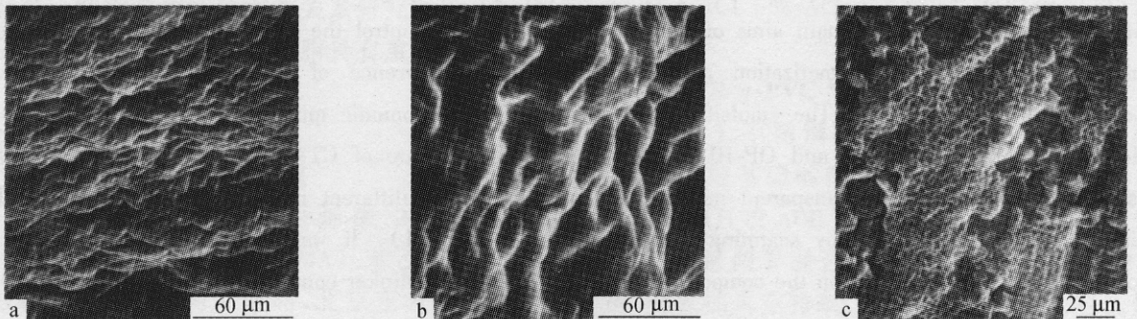


Fig. 8 The SEM micrographs of the polymer samples obtained by polymerizing microemulsions containing various NaAA contents (wt%) of (a) 5.0%, (b) 8.0% and (c) 12.5% based on the weight of BA

The ratio of water to BA was fixed at 1.0.

从图中可以看出,随着 NaAA 量的不断增加,聚合物孔结构渐渐明显,当 NaAA 量达 12.5% 时,孔径很小(约 2 ~ 3 μm),并且排列较为规整.但是进一步增加 NaAA 量达 25% 时,单体微乳液很难配制.我们认为加入一定量的 NaAA 到水相中,NaAA 作为电解质会使得 CMC 和界面张力降低,有利于增溶能力的提高和微乳区域范围的增大;

另外 NaAA 在水相中聚合后易于被水溶胀,可能也会减少相分离的趋势.但是,NaAA 量过多时,由于会产生盐析作用,体系中阴离子乳化剂含量将会大幅度减少,使得增溶能力下降和微乳区域范围减少.甚至消失,所以 NaAA 达 25% 时就很难配制成微乳液了.

REFERENCES

- 1 Stoff J O, Bone T J. *J Disp Sci Technol*, 1980, 1: 37 ~ 41
- 2 Raj P W R, Sasthav M, Cheung H M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47: 499 ~ 511
- 3 Raj P W R, Sasthav M, Cheung H M. *Polymer*, 1993, 35: 3305 ~ 3312
- 4 Gan L M, Liu J, Poon L P, Chew C H, Gan L H. *Polymer*, 1997, 38(21): 5339 ~ 5345
- 5 Gan L M, Li T D, Chew C H, Teo W K, Gan L H. *Langmuir*, 1995, 11(9): 3316 ~ 3320
- 6 Davis E W, Mukkamala R, Cheung H M. *Langmuir*, 1998, 14(4): 762 ~ 767
- 7 Sundell M J. *Polymer Preprints*, 1996, 37(1): 533 ~ 534
- 8 Cheung T H, Gan L M, Chew C H, Ng S C, Pey K L. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 1561 ~ 1568
- 9 Li T D, Gan L M, Chew C H, Teo W K, Gan L H. *J Membrane Sci*, 1997, 133: 177 ~ 187
- 10 Zhang G X, Xu X L, Tang J G, Liu H R, Ge X W, Zhang Z C. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 1989 ~ 1993
- 11 Scriven L E. *Nature*, 1974, 263: 123 ~ 125
- 12 Jahn W, Stery R. *J Phys Chem*, 1988, 92: 2294 ~ 2299
- 13 Lindma B, Stilbs P, Moseley M E. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 83: 569 ~ 577
- 14 Shah D O, Hamlin R M. *Science*, 1971, 171: 483 ~ 484
- 15 Clause M, Heil J, Peyrelasse J, Boned C. *J Colloid Interface Sci*, 1982, 87: 584 ~ 589
- 16 Chen S J, Evans D F, Ninham B W. *J Phys Chem*, 1986, 264: 896 ~ 901
- 17 Cheung T H, Gan L M, Chew C H. *Polymer*, 1996, 37(13): 2801 ~ 2809
- 18 Healy R N, Reed R L, Stenmark D G. *Soc Pet Eng J*, 1976, 16: 147 ~ 160
- 19 Lagues M, Ober M, Toupin C. *J Phys Lett*, 1978, 39: 487 ~ 491

RADIATION PREPARATION OF MICROPOROUS MATERIALS USING BICONTINUOUS MICROEMULSION POLYMERIZATION

YE Qiang, ZHOU Wei, LIU Huarong, WU Dazhen, GE Xuewu, ZHANG Zhicheng

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Porous polymeric materials could be successfully prepared by gamma radiation polymerization of BA-containing microemulsions. The main aims of this paper are trying to control the pore structures of the polymer obtained by microemulsion polymerization and to alleviate the occurrence of phase separation during the polymerization of microemulsions. The emulsifier systems, including a nonionic mixture of OP-4 and OP-10, an anionic-nonionic mixture of SAO and OP-10, a cationic-nonionic mixture of CTAB and OP-4, could be used successfully to prepare stable, transparent microemulsions, which have different bicontinuous phase range. The resulting polymers were studied by scanning electron microscopy (SEM). It was found that their morphology characteristics strongly depended on the composition (water content, crosslinker content, functional comonomer) of the precursor microemulsions.

Key words Microporous polymer, Radiation-induced polymerization, Bicontinuous microemulsion, Optimization