

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 磁场对苯胺微乳液聚合体系相行为的影响

马 利\* 黎小锋 甘孟瑜 刘兴敏 罗来正 苏文义 刘 艳

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 通过十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/正丁醇(*n*-butanol)/苯胺/水微乳液体系的拟三元相图, 考察了恒定磁场(0.4 T)和助表面活性剂与表面活性剂的质量比( $K_m=m_{n\text{-butanol}}/m_{\text{SDBS}}$ )对苯胺微乳液聚合体系的相行为、电导行为以及微乳化的影响。结果表明: 随着体系醇含量的增加, 微乳区面积先增大后减小, 当  $K_m$  值为 1.0 时, 形成的微乳区最大; 外加磁场可以增大微乳区面积。通过对外加磁场条件下溶液电导率随水含量变化规律的分析, 印证了拟三元相图的表征结果。透射电镜分析结果表明, 磁场条件下合成的聚苯胺颗粒比无磁场条件下合成的聚苯胺颗粒小。

**关键词:** 微乳液; 苯胺; 磁场; 相行为; 拟三元相图

**中图分类号:** O642

## Magnetic Field Effects on the Phase Behavior of a Microemulsion System during Aniline Polymerization

MA Li\* LI Xiao-Feng GAN Meng-Yu LIU Xing-Min LUO Lai-Zheng  
SU Wen-Yi LIU Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** Magnetic field (MF) and the mass ratio of a co-surfactant and a surfactant ( $K_m=m_{n\text{-butanol}}/m_{\text{SDBS}}$ ) on effects the phase behavior, conductivity, and micro-emulsification of the microemulsion system during aniline polymerization were investigated by a pseudo-ternary phase diagram of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)/*n*-butanol/aniline/ $H_2O$ . Our results show that with an increase in alcohol content, the area of the microemulsion region increased initially and then decreased. This area reached a maximum at a  $K_m$  of 1.0 and increased under the influence of a MF. Characterization of the pseudo-ternary phase diagram was undertaken by an analysis of the solution conductivity as the water content varied in the presence of a MF. Transmission electron microscopy (TEM) indicated the particle-size of the polyaniline (PAn), which polymerized in the presence of the MF, was much smaller than that of the PAn polymerized in the absence of the MF.

**Key Words:** Microemulsion; Aniline; Magnetic field; Phase behavior; Pseudo-ternary phase diagram

微乳液(microemulsion)是由两种或多种互不溶的液体在表面活性剂和助表面活性剂作用下自发形成的外观澄清透明或半透明的、热力学稳定的、各向同性的、粒径在 5–100 nm 的均匀分散体系<sup>[1–2]</sup>。由于微乳液法的反应条件易控制, 且微乳液滴直径为纳

米尺度, 聚合物单体在每个微乳相液滴中含量有限, 所以最终得到的聚合物粒子粒径小且分布均匀<sup>[3]</sup>。因此它也被作为制备药物传输<sup>[4]</sup>、纳米粒子<sup>[5]</sup>、聚合制备多孔材料<sup>[6]</sup>及功能性材料<sup>[7]</sup>的理想微反应器。

磁场作为一种特殊的能量场, 已经在聚苯胺的

Received: November 5, 2009; Revised: December 18, 2009; Published on Web: January 7, 2010.

\*Corresponding author. Email: mlsys607@126.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20176066).

国家自然科学基金(20176066)资助项目

合成及性能改进方面得到了重要应用. 例如, 通过磁场对苯胺聚合反应自由基的影响, 能改善其分子的取向、聚合速率、产品性能<sup>[8-10]</sup>, 提高其产物的粒径、分子量<sup>[11-13]</sup>; 另外, 磁场还会对体系的表面张力、粘度、电导率、扩散系数等物理性质造成影响<sup>[14]</sup>.

本文在前期研究工作的基础上<sup>[15]</sup>, 通过十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/正丁醇(*n*-butanol)/苯胺/水微乳液体系的拟三元相图, 考察恒定磁场(0.4 T)和助表面活性剂与表面活性剂的质量比( $K_m=m_{n\text{-butanol}}/m_{\text{SDBS}}$ )对苯胺微乳液聚合体系的相行为、电导行为以及微乳化作用的影响, 并通过有、无外加磁场条件下, 溶液电导率随水含量变化规律的分析, 对拟三元相图的表征结果进行印证.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 助表面活性剂正丁醇(*n*-butanol, 重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂, 分析纯); 苯胺(An, 重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂, 分析纯); 过硫酸铵(APS, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 二次蒸馏水.

DDS-11A 型电导率仪(上海大中分析仪器厂); 79-2 型双向磁力加热搅拌器(江苏省金坛市仪器制造有限公司); 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); JJ-1 型定时电动搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司); 永磁铁(上海磁性材料有限公司); Tecnai20 型透射电镜(美国 FEI 公司).

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 相图的绘制

将具有确定质量比  $K_m=m_{n\text{-butanol}}/m_{\text{SDBS}}$  的正丁醇与 SDBS 组成的体系作为第 1 组分, 称为复合乳化剂, 用 E 表示, 油(An)为第 2 组分, 水( $\text{H}_2\text{O}$ )为第 3 组分. 固定 E 和油的总量, 分别以  $m_{\text{E}}/m_{\text{An}}=9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9$  的质量比加入到三颈瓶中, 在自制的玻璃搅拌棒搅拌下滴加蒸馏水, 当原来不透明的乳状液变为透明液时停止搅拌, 记录体系由于水量的增加而出现的相变点. 将该透明体系静置 2 h 以上, 未发现相的分离, 这说明体系由多相区转变为单相区且达到相平衡. 根据上述变化, 初步确定相图的边界. 通过计算相界限的乳化剂、苯胺和水的质量百分比, 绘制拟三元相图, 确定形成微乳液的单区域. 将上述过程置于恒定磁场中, 根据数据绘制恒定

磁场条件下的相图. 实验温度为  $(15.0\pm 0.5)^\circ\text{C}$ .

#### 1.2.2 电导率的测定

在 SDBS/正丁醇/苯胺/水的拟三元相图上选取一条研究路线, 采用滴加蒸馏水稀释单相微乳液的方法由电导率仪测定稀释过程中有、无磁场条件下的电导率值, 绘制电导率-水质量曲线图, 确定单相微乳液的微观结构.

#### 1.2.3 聚苯胺的制备

在单相微乳区内选取体系, 按照  $K_m=2.0, m_{\text{E}}/m_{\text{An}}=6/5$  的比例分别称取 SDBS、正丁醇、苯胺, 加入一定量的浓 HCl 制备盐酸微乳液. 在室温下滴加氧化剂过硫酸铵溶液搅拌反应 3 h, 待溶液变成墨绿色, 然后抽滤, 滤饼用无水乙醇和稀盐酸( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )洗涤数次直至滤液呈无色, 烘干, 研磨, 得到(无磁场条件下制备的)纳米聚苯胺. 磁场条件下纳米聚苯胺的制备, 是将上述聚合反应置于 0.4 T 的恒定磁场中, 其他操作同上.

#### 1.2.4 粒径分析

分别将一定量有、无磁场条件下制备的聚苯胺粉末借助于超声波分散于无水乙醇中, 采用透射电镜(Tecnai20 型)分析.

## 2 结果与分析

### 2.1 微乳液体系的相行为

醇类助表面活性剂在离子型表面活性剂制备微乳液体系中有两个作用<sup>[16-20]</sup>: 其一, 能使油水混合吸附膜产生超低界面张力; 其二, 使油水混合吸附膜具有一定柔韧性, 界面易于弯曲.

本文研究了在  $(15.0\pm 0.5)^\circ\text{C}$  条件下, 不同  $K_m$  值对 E(SDBS/正丁醇)/苯胺/水体系中单相微乳区的影响. 图 1 是无外加磁场条件下, 不同  $K_m$  值时的拟三元相图. 曲线左边为单相微乳区, 曲线右边为多相微乳区. 由图可知, 在  $K_m$  值为 0.5-2.0 的范围内, 均能够生成从水角至乳化剂角连续存在的单相微乳区. 但  $K_m$  值不同, 所形成的单相微乳区面积大小不同, 且随  $K_m$  值的增大, 单相微乳区面积呈现出先增大再减小的趋势. 当  $K_m=1.0$  时, 所形成的单相微乳区面积最大. 因此本实验选择  $K_m=1.0$  的条件进行进一步实验.

分析认为, 微乳区面积随  $K_m$  值的变化, 可能是微乳液液滴的界面层中醇的吸附总量影响体系对水的增容量所致. 随着正丁醇的加入, 微乳液滴的界面张力减少, 增加了表面活性剂膜的流动性, 有利于单

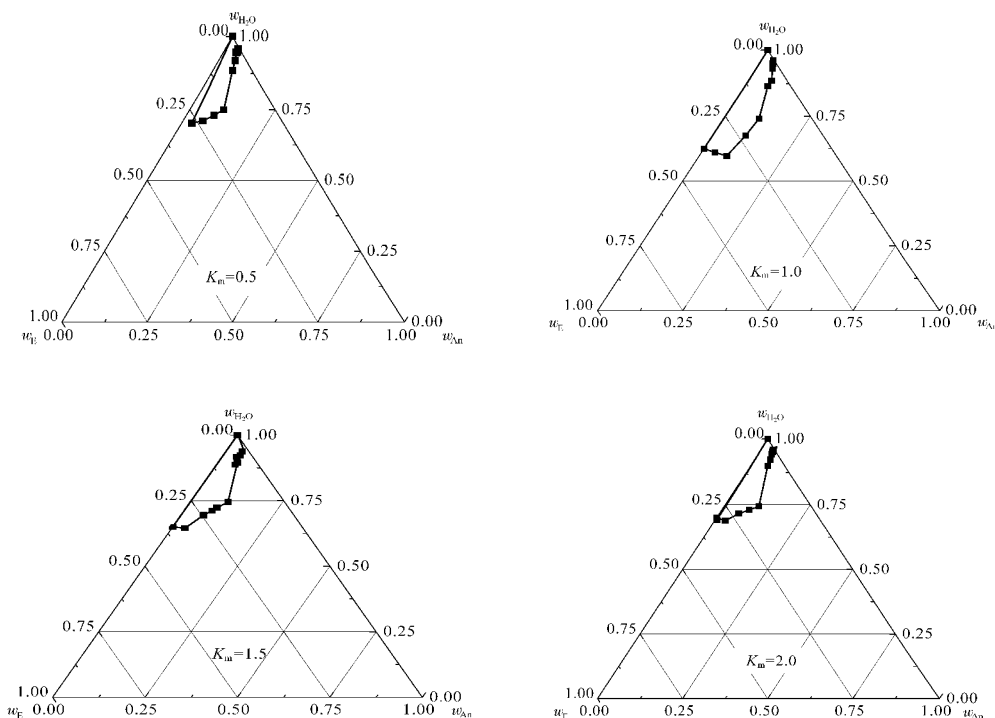


图 1 不同  $K_m$  值时 E/An/H<sub>2</sub>O 体系的拟三元相图

Fig.1 Pseudo-ternary phase diagrams of E/An/H<sub>2</sub>O system with different  $K_m$  values

E: *n*-butanol and sodium dodecyl benzene sulfonate with certain mass ratio, An: aniline

相微乳区的形成; 当正丁醇在界面膜的数目增加到一定程度时, 微乳液液滴间的吸引力占主导地位, 导致微乳稳定性降低, 易形成多相体系, 难以形成单相微乳区, 从而使单相微乳区的面积减少. 因此, 醇过量或不足均不利于微乳区的形成. 只有当  $K_m$  值适宜时, 醇分子刚好完全嵌入到表面活性剂中, 此时所形成的微乳结构增溶空间最大, 载油量最大, 且具有最佳微乳化效果.

### 2.2 磁场对微乳液体系相行为的影响

图2是  $K_m=1.0$  时, 在有、无磁场作用下微乳液体

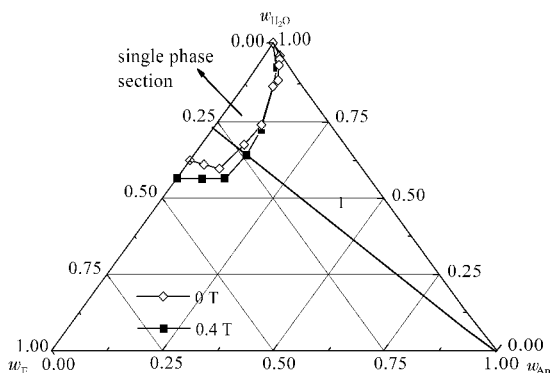


图 2 有、无磁场条件下 E/An/H<sub>2</sub>O 体系的拟三元相图

Fig.2 Pseudo-ternary phase diagrams of E/An/H<sub>2</sub>O system in the presence and absence of a MF

系的拟三元相图. 由图 2 可以明显地看到磁场作用下的单相微乳区面积比无磁场作用时的单相微乳区面积大. 分析认为, 这可能是微乳液体系从磁场中获得了能量, 使体系内部结构发生了改变, 从而影响到微乳区的面积变化. 磁场对分子受力的影响主要有色散力、氢键、洛仑兹力、分子的磁矩. 其中氢键是一种重要的力, 虽然氢键的键能远远低于多数共价键键能, 但它对增加某些有机分子间的吸引力具有明显的作用<sup>[14]</sup>, 且此时微乳液体系中起主导作用的是水与正丁醇的羟基的氢键. 当体系处于磁场中时, 磁场改变微乳液体系中分子作用力使体系内部氢键的键长、键角发生改变, 同时也为氢键的断裂创造条件. 由于微乳液体系中水、正丁醇、SDBS 均是抗磁性物质, 当抗磁性分子处于磁场中时, 分子产生与外磁场方向相反的附加磁矩, 分子因此获得附加能量从而诱发氢键产生附加振动, 发生氢键磁化共振<sup>[21]</sup>. 当诱发振动与自振动的频率一致或翻倍时, 氢键的振幅加大, 造成氢键伸长削弱, 甚至断裂, 致使体系内部结构的变化, 分子间的束缚力变小, 从而使微乳液体系增溶能力增加, 导致有磁条件下的单相微乳区面积明显大于无磁条件下的单相微乳区面积.

### 2.3 磁场对微乳液体系电导行为的影响

微乳液的电导行为在某种程度上能够反映微乳相的结构性能、类型及相行为的变化<sup>[7,22]</sup>. 因此测定电导率随含水量的变化曲线, 可以印证拟三元相图的分析结果, 并确定单相微乳液的微观结构及变化趋势. Fang 等<sup>[23]</sup>认为, 在初始阶段水的含量很少, 体系处于 W/O 型区内, 导电的乳化剂水溶液以液滴形式分散在连续的油相中靠分散水滴运动碰撞而导电, 使电导率上升缓慢; 随着含水量增加, 体系电导率呈直线上升, 这是因为导电乳化剂水溶液中微粒数增多, 微粒间距缩小且开始彼此相连, 碰撞频率加快, 形成导电链的结果. Zana 等<sup>[24]</sup>认为, 初期 W/O 型微乳液滴黏性碰撞而使不分散的水滴逐渐形成相互交错的油水管状网络, 此时 W/O 和 O/W 型微乳液共存, 不呈球形, 且逐步由 W/O 型转变为 O/W 型, 电导率达到最大值; 体系在 O/W 区域内, 含水量的增加使 O/W 型微乳液滴的浓度降低, 相当于稀释作用, 导致电导率下降.

选取图 2 中  $m_E/m_{An}=6/4$  时(直线“1”)测定电导率, 绘制微乳液体系电导率随水含量变化的电导率曲线, 如图 3 所示, 在无磁条件下, 当  $m_{H_2O}<8.5$  g, 电导率( $\kappa$ )缓慢上升, 形成 W/O 型微乳液<sup>[23]</sup>; 当  $8.5$  g  $<$   $m_{H_2O}<24$  g,  $\kappa$  偏离原直线迅速增加, 在  $\kappa$  达到最大值前,  $\kappa$  上升趋势减缓, 此时形成双连续型微乳液<sup>[24]</sup>;  $m_{H_2O}>24$  g,  $\kappa$  缓慢下降, 形成 O/W 型微乳液<sup>[24]</sup>. 而在外加磁场条件下,  $\kappa$  的变化情况与无磁条件下有所区别, 当  $18$  g  $<$   $m_{H_2O}<32$  g 时,  $\kappa$  达到最大值, 即体系提前进入单相微乳区后保持一水平定值, 呈梯形状变化. 分析认为, 可能是当体系处于相变边缘时, 一方面水的滴加使表面活性剂分子间、表面活性剂与醇分子间依靠范德华力和氢键形成的类似于线性大分

子骨架将大量水分子包含其中, 质点的移动受到限制<sup>[25]</sup>; 另一方面微乳液滴及表面活性剂分子与外加磁场相互作用, 使得微乳液滴沿磁场方向拉长变形导致微乳液滴相互作用而排链、聚集, 导致带电电荷减少, 从而使电导率保持水平定值. 这也是在磁场的作用下, 随着含水量的增加, 体系提前进入单相微乳区, 导致微乳区面积增大的原因, 此结果与 2.2 节的结论相吻合.

## 2.4 磁场中乳化剂对微乳液体系电导行为的影响

图 4 是  $K_m=1.0$  时, 复合乳化剂与苯胺不同质量比( $m_E/m_{An}$ )时电导率-含水量曲线. 从图 4 中可看出, 无论是在外加磁场还是在无外加磁场条件下, 总体上呈现两个方面的变化趋势: 一方面, 复合乳化剂与苯胺不同质量比时的电导率随乳化剂用量的增大呈递增趋势; 另一方面, 复合乳化剂与苯胺不同质量比时的电导率随含水量的增加均先增长, 当达到一定峰值后开始下降, 并接近水的电导率.

由电导率-含水量曲线可以明显看出, 磁场条件下, 电导率随含水量的增加先增加; 之后出现一个恒定值区域, 且随着复合乳化剂与苯胺质量比从 4/6 增加至 8/2, 此恒定值区域逐渐减小; 最后电导率下降. 当复合乳化剂与苯胺的质量比达到 9/1 时, 有磁与无磁条件下的电导率-含水量曲线都呈现先增大后减小的趋势. 由磁与无磁条件下的电导率呈现出这种明显的差别, 可能是由于水、正丁醇、SDBS 均是抗磁性物质, 当体系分子被诱导而具有磁性后, 磁性微液滴在外加磁场的诱导作用下使微液滴间作用力减小, 氢键这种分子间力自振动的频率与磁场诱发振动一致产生共振使带电微乳液滴速率受到束缚, 导致磁场中电导率呈梯形状变化. 当复合乳化剂

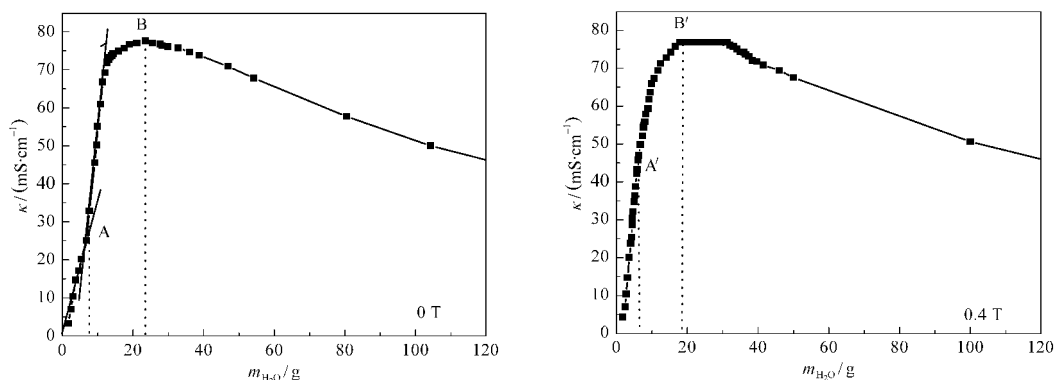


图 3 有、无磁场条件下乳化剂与苯胺的质量比为 6:4 时不同含水量的微乳液体系电导率( $\kappa$ )图  
Fig.3 Variation of conductivity ( $\kappa$ ) in microemulsion system as a function of water content when mass ratio of emulsifier and aniline equal to 6:4 in the presence and absence of a MF

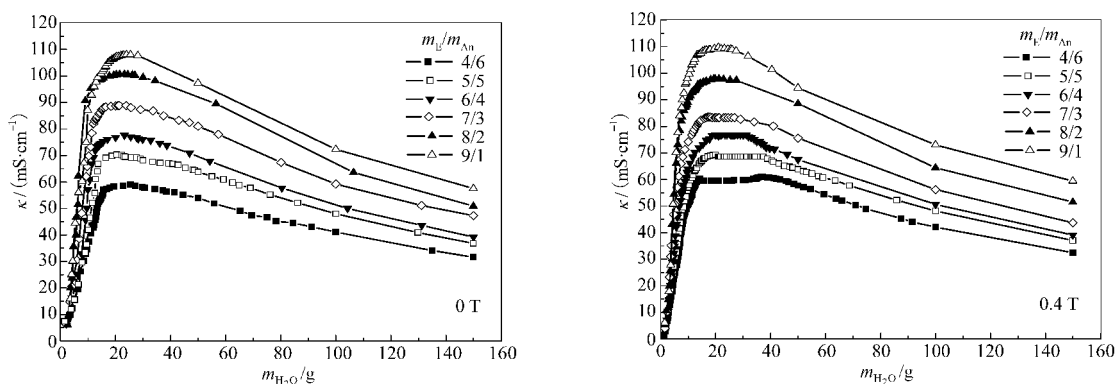
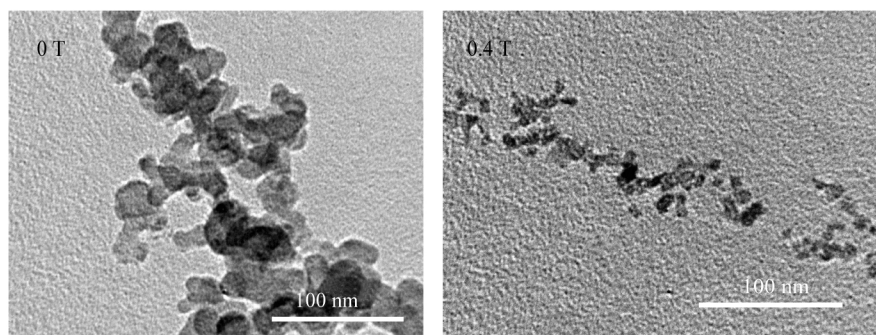
图4 有、无磁场条件下不同含水量的微乳体系电导率( $\kappa$ )变化图Fig.4 Variation of conductivity ( $\kappa$ ) in microemulsion system as a function of water content in the presence and absence of a MF

图5 有、无磁场条件下纳米聚苯胺的透射电镜图

Fig.5 TEM images of polyaniline nanoparticles in the presence and absence of a MF

用量增加,此时磁场的影响力低于体系中分子氢键的键能,致使磁场中溶液电导率的变化与无外加磁场的电导率变化趋势基本一致.

### 2.5 磁场对聚苯胺粒径的影响

图5分别是有、无磁场条件下使用微乳液法合成的聚苯胺粒子分散在铜网上的透射电镜图.可以发现,在无磁场条件下,聚苯胺微粒形貌呈球状堆砌在一起,平均粒径大约为30 nm.在磁场条件下,则是由一些直径大约为15 nm左右的聚苯胺微粒组成,且彼此之间有序排列成具有较长的条状聚集体.这可能是由于苯胺在聚合过程中受磁场拉伸、取向效应的影响,导致聚苯胺分子链在某一方向择优排列、生长从而使其结构有明显的取向作用<sup>[10]</sup>.这也印证了在单相微乳区选取的配比能制备出纳米聚苯胺且在外加磁场中制备的聚苯胺颗粒更小.

## 3 结论

借助拟三元相图,探讨了反应条件及磁场对SDBS/正丁醇/苯胺/水微乳液体系相行为的影响,并通过溶液电导率及产物透射电镜分析印证了拟三元

相图的表征结果.结果表明,单相微乳区面积随 $K_m = m_{n\text{-butanol}}/m_{\text{SDBS}}$ 的增大呈先增大后减小趋势,当 $K_m=1.0$ 时,所得到的单相微乳区的面积最大;磁场对微乳液体系单相微乳区的影响呈正相关性,能使该微乳液体系提前进入单相微乳区,从而增大单相微乳区的面积.另外,由于磁场的拉伸取向力与搅拌剪切力的协同作用,可使聚苯胺的粒径减小.

## References

- Xiao, J. X.; Zhao, Z. G. Application of theory of surfactants. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 187-213 [肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理. 北京: 化学工业出版社, 2003: 187-213]
- Li, Q.; Li, W. H.; Weng, S. F.; Wu, J. G.; Xu, G. X. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **1997**, **13**: 438 [李泉, 李维红, 翁诗甫, 吴瑾光, 徐光宪. 物理化学学报, **1997**, **13**: 438]
- Zhou, Z.; He, D. L.; Li, X. L.; Li, X. T.; Zhang, L. M.; Li, G. X. *Acta Polymerica Sinica*, **2007**: 757 [周舟, 何德良, 李雪玲, 李心涛, 张丽梅, 李国希. 高分子学报, **2007**: 757]
- Chan, J.; Maghraby, G. M. M. E.; Craig, J. P.; Alany, R. G. *Int. J. Pharm.*, **2007**, **328**: 65
- Dong, L. H.; Chu, Y.; Zhang, Y. P. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**: 4651

- 6 Chin, A. B.; Yaacob, I. I. *J. Mater. Process. Technol.*, **2007**, **191**: 235
- 7 Ye, Q.; Zhou, W.; Liu, H. R.; Wu, D. Z.; Ge, X. W.; Zhang, Z. C. *Acta Polymerica Sinica*, **2005**: 40 [叶强, 周炜, 刘华蓉, 吴大珍, 葛学武, 张志成. 高分子学报, **2005**: 40]
- 8 Ma, L.; Yan, J.; Gan, M. Y.; Qiu, W.; Luo, L. Z.; Li, J. F. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 1898 [马利, 严峻, 甘孟瑜, 仇伟, 罗来正, 李建凤. 化学学报, **2008**, **66**: 1898]
- 9 Ma, L.; Yan, J.; Gan, M. Y.; Qiu, W.; Luo, L. Z. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2008**, **29**: 1461 [马利, 严峻, 甘孟瑜, 仇伟, 罗来正. 高等学校化学学报, **2008**, **29**: 1461]
- 10 Ma, L.; Lu, W.; Gan, M. Y.; Chen, C.; Yan, J.; Chen, F. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 1259 [马利, 芦苇, 甘孟瑜, 陈超, 严峻, 陈奉强. 化学学报, **2008**, **66**: 1259]
- 11 Kan, J. Q.; Zhou, S.; Zhang, Y.; Patel, M. *Eur. Polym. J.*, **2006**, **42**: 2004
- 12 Kan, J. Q.; Jiang, Y.; Zhang, Y. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **102**: 260
- 13 Duan, Y. P.; Liu, S. H.; Guan, H. T.; Wen, B. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**: 1595 [段玉平, 刘顺华, 管洪涛, 温斌. 化学学报, **2005**, **63**: 1595]
- 14 Palyska, W.; Chmielewski, A. G. *Sep. Sci. Technol.*, **1993**, **28**: 127
- 15 Ma, L.; Gan, M. Y.; Du, X. S.; Feng, L. J. *Journal of Wuhan University of Technology: Mater. Sci. Ed.*, **2008**, **23**: 316
- 16 Zhang, Q.; Wang, X. D.; Jin, R. G. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, **2001**, **28**: 37 [张强, 汪晓东, 金日光. 北京化工大学学报, **2001**, **28**: 37]
- 17 Danino, D.; Talmon, Y.; Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, **186**: 170
- 18 Honore, S. H. *Electrophoresis*, **2003**, **24**: 3900
- 19 Zhang, L.; Zhang, D. B.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Qi, L. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 120 [张丽, 张冬柏, 马季铭, 程虎民, 齐利民. 物理化学学报, **2003**, **19**: 120]
- 20 Cheng, F.; Wang, J.; Zhu, S. *Fine Chemicals*, **2005**, **22**: 261 [程发, 王军, 朱森. 精细化工, **2005**, **22**: 261]
- 21 Li, Z. Influence of magnetization treatment on liquid-liquid equilibrium [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005 [李真. 磁化处理对液-液相平衡的影响[D]. 天津: 天津大学, 2005]
- 22 Jadhav, K. R.; Shaikh, I. M.; Ambade, K. W.; Kadam, V. J. *Current Drug Delivery*, **2006**, **3**: 267
- 23 Fang, J.; Raymond, L. V. *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, **116**: 269
- 24 Jada, A.; Lang, L.; Zana, R. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 10
- 25 Luo, J. F.; Wu, S. H.; Sun, Y. L. *Journal of Tianjin University*, **2008**, **41**: 1357 [罗进飞, 吴松海, 孙永利. 天津大学学报, **2008**, **41**: 1357]