

研究论文

反相微乳液聚合荧光高分子 F-PAM

雷 武¹, 王风贺², 夏明珠¹, 陆路德¹, 王风云¹

(¹南京理工大学工业化学研究所, 江苏 南京 210094; ²南京师范大学动力工程学院, 江苏 南京 210046)

摘要: 通过 Span80-Tween80/异辛烷/EM (4-甲氧基-N-(2-N,N-二甲基氨基乙基)萘二甲酰亚胺烯丙基氯化铵)-AM (丙烯酰胺)-H₂O反相微乳液聚合, 制备了 AM 和 EM 的荧光高分子聚合物 (F-PAM)。采用透射电镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM)、激光纳米粒度仪、荧光分光光度计等测试手段, 测定了荧光高分子聚合物 (F-PAM) 的粒子形态、粒径和粒径分布等微观结构及其荧光性能。试验结果表明: 所制备的 F-PAM 为单分散、球形的纳米材料, 平均粒径 (D) 在 60~145 nm 之间; F-PAM 的激发波长和发射波长分别为 381 nm 和 462 nm。F-PAM 激发光谱与发射光谱呈较好的镜像对称关系; F-PAM 的相对荧光强度随着其质量浓度的增加而增加, 且 F-PAM 的浓度与其荧光强度呈很好的线性关系, 其线性相关系数 (R) 为 0.9953, F-PAM 的检测下限为 1.83 mg · L⁻¹。

关键词: 荧光; 反相微乳液; 丙烯酰胺; 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) 10-2464-05

Properties of fluorescent polymer F-PAM prepared by
reverse microemulsion polymerization

LEI Wu¹, WANG Fenghe², XIA Mingzhu¹, LU Lude¹, WANG Fengyun¹

(¹Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science and
Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China; ²School of Power Engineering,
Nanjing Normal University, Nanjing 210046, Jiangsu, China)

Abstract: A fluorescent polymer F-PAM was prepared by the reverse microemulsion polymerization of Span80-Tween80/isooctane/EM [4-methoxy-N-(2-N,N-dimethylaminoethyl) naphthalimide allyl chloride quaternary ammonium salt]-AM (acrylamide)-H₂O. The micro-structure, fluorescence property and size distribution of F-PAM particle were studied by using TEM, AFM, laser nanometer measurement and fluorescence spectrophotometer. The results showed that the polymer F-PAM was a mono-disperse, globular nanometer material, and the average diameter of PAM particles (D) was 60~145 nm. The wavelength of the excited and the emitted spectrum of F-PAM were 381 nm and 462 nm, respectively, and the shapes were symmetric as mirror images. Fluorescence intensity increased with the concentration of F-PAM, and the relationship of fluorescence intensity and concentration of F-PAM was linear. The correlation coefficient (R) was 0.9953. The lower limit of detection was 1.83 mg · L⁻¹.

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

2005-07-26收到初稿, 2005-11-16收到修改稿。

联系人: 王风云。第一作者: 雷武 (1971—), 男, 副教授。

基金项目: 马鞍山市科技基金 (2003-53)。

Received date: 2005-07-26

Corresponding author: Prof. WANG Fengyun. E-mail: leiwuhao@yaho.com.cn

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

引 言

随着水处理技术的不断发展和各类新型水处理药剂的研究和开发,迫切需要实现水处理剂的在线检测和自动补充药剂.控制水中杂质对药剂分析的干扰,简化分析测试的方法,精确测定由于水量变化和药剂的降解或分解造成的药剂浓度变化,一直是国内外水处理工作者追求的目标之一.

具有灵敏度高、检测下限低、光谱参数多等优点的荧光示踪技术与水处理药剂的交叉诞生的示踪型水处理剂,集中了示踪技术和自动化技术的优点,可以实现水处理药剂的在线分析检测和自控加药,避免了传统加药方法因加药不足造成的腐蚀、结垢等问题,防止了加药过多而造成的资源浪费,还可以追踪或示踪一些与聚合物相关的物理化学性质,从而最大限度地发挥药剂的处理效果,因此成为当前研究开发的热点^[1-3].

把具有荧光的物质与水处理剂按照一定比例物理共混,利用荧光性能可以间接测定体系中的聚合物浓度^[4-5].如果荧光分子与其他组分通过缔合而结合在一起,则导致荧光分子与水处理剂分离,从而失去示踪作用.通过荧光单体与其他单体共聚,将荧光基团链接到高分子链上的化学方法得到的示踪型水处理药剂在一定程度上克服了物理共混的缺点,但是因为荧光单体中的荧光基团大多是含有苯环或杂环,并带有共轭双键的刚性、平面结构,水溶液共聚时不可避免的存在着荧光单体共聚不均,甚至发生荧光单体自聚的现象,从而降低了检测精度和准确度.

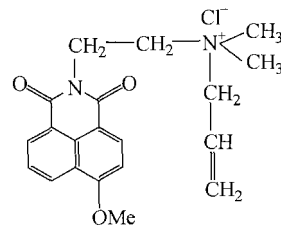
由于反相微乳液聚合时,共聚单体均匀地分散在每一个微乳液滴中,在适当的聚合条件下,一个微乳液滴中可以形成几条、甚至一条高分子链,可以较好的解决荧光单体共聚不均的问题^[6].因此,开展这方面的理论研究和探索很有意义.

本文通过 Span80-Tween80/异辛烷/FM-AM-H₂O反相微乳液聚合,制备了荧光高分子聚合物(F-PAM).采用透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、激光纳米粒度仪、荧光分光光度计等测试手段,研究所得到的荧光高分子聚合物(F-PAM)的粒子形态、粒径和粒径分布等微观结构及其荧光性能.

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),丙烯酰胺(AM),2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸(AMPS),过硫酸铵,甲醇,丙酮,均为分析纯;4-甲氧基-N-(2-N',N'-二甲基氨基乙基)萘二甲酰亚胺烯丙基氯化铵(荧光单体,简称为FM),自制^[7],分子式为



仪器:透射电镜(JSM-100CX),原子力显微镜(CSEM-3000),激光纳米粒度测试仪(Malvern seizer 3000HSA),荧光分光光度计(RF5301PC),磁力搅拌器(78-1),数字电导仪(DDS-307),微量进样器(100 μL),精密天平,超级恒温装置.

1.2 F-PAM反相乳液的制备与聚合

将一定HLB(亲水亲油平衡)值的Span80和Tween80溶解在异辛烷中,配成浓度为200 g·L⁻¹的油相(O);将一定质量配比的FM、AM和AMPS溶解在蒸馏水中,形成水相(W).

取50 ml 200 g·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 μl的FM-AM-AMPS水溶液加入烧杯中,磁力搅拌,恒温.稳定后用电导率仪测量反相微乳液体系的电导率()^[8-9],在此基础上得到稳定的反相微乳液体系.

取50 ml微乳液置于四口烧瓶中,通氮气30 min,加入引发剂,置于50℃水浴中聚合反应3 h,得到聚合乳液^[10].

取适量微胶乳(质量为w₁)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℃下真空干燥12 h^[10].

1.3 荧光高分子聚合物F-PAM的微观结构

取适量1.2节中所得到的F-PAM反相微乳液及分散在无水乙醇中的F-PAM粒子,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.

1.4 荧光高分子聚合物 F-PAM 的荧光性能

将荧光单体 FM 和荧光高分子聚合物 F-PAM 溶解于蒸馏水中, 配成不同浓度的 FM、F-PAM 溶液. 测定其激发波长与发射波长以及不同 F-PAM 浓度的荧光强度^[7]. 测定参数如下: 激发狭缝宽度 5 nm; 发射狭缝宽度 5 nm; 扫描速度为快速.

2 结果与讨论

2.1 F-PAM 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, 通常微粒越小, 荧光单体分布越均匀, 乳液越稳定. 图 1、图 2 分别为聚合物粒子的 TEM 微观形貌和粒径分布, 图 3 为 AFM 下观测到的 F-PAM 微乳液和 F-PAM 粒子的微观结构.

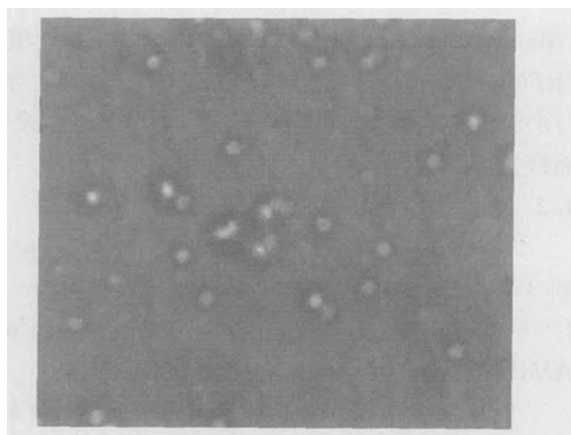


Fig. 1 Microphotographs of F-PAM by SEM ($d = 75 \text{ nm}$)

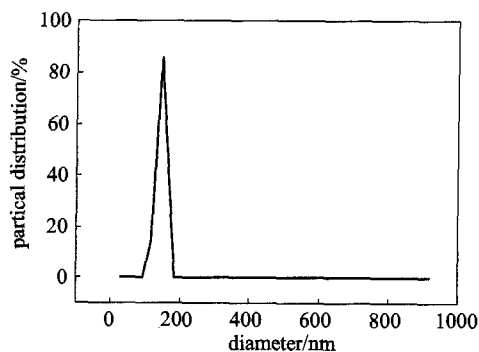


Fig. 2 Size distribution of F-PAM

由图 1 可知, 分散在无水乙醇中所得到的聚合物为球状粒子, 而且有部分粒子团聚在一起; 由图 2 聚合物粒子的粒径分布可知, 聚合物粒子的平均

粒径为 145 nm 左右, 且分布较窄, 可以视为单分散分布.

图 3 (a) 中所观测到的是被表面活性剂所包覆的 F-PAM 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; 而图 3 (b) 中包覆在 F-PAM 粒子外的表面活性剂被甲醇、丙酮洗涤去, 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^[10].

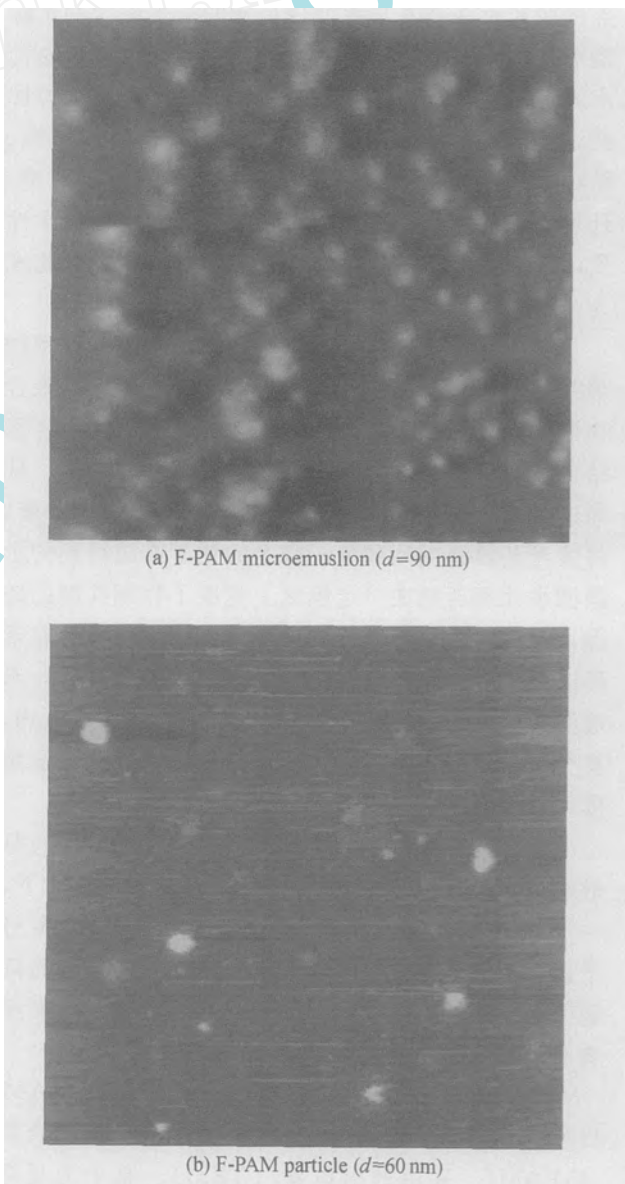


Fig. 3 F-PAM microphotographs of F-PAM microemulsion and F-PAM particle by AFM

2.2 FM 的的荧光性能

用去离子水配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FM 溶液. 固定荧

分光光度计的发射波长为 450 nm, 扫描激发波长获得荧光强度-激发波长的关系曲线, 即激发光谱; 固定荧光分光光度计的激发波长为 381 nm, 扫描发射波长获得荧光强度-发射波长的关系曲线, 即发射光谱. FM 的激发光谱与发射光谱如图 4 所示.

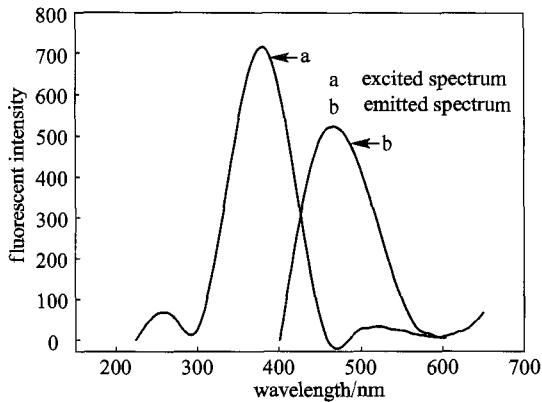


Fig. 4 Excited and emitted spectrum of FM

由图 4 可以看出, FM 的激发波长和发射波长分别为 381 nm 和 462 nm.

2.3 荧光高分子 F-PAM 的荧光性能

对 FM 含量为 0.5% 的聚合物进行激发光谱和发射光谱扫描, 得到的结果见图 5.

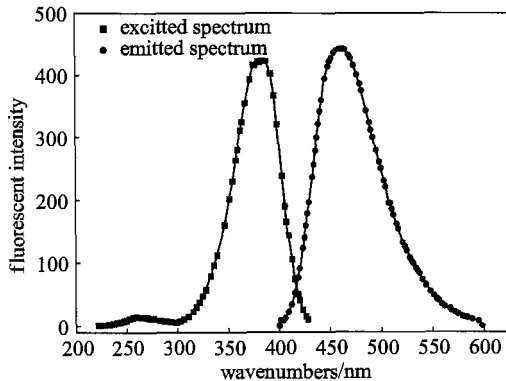


Fig. 5 Excited and emitted spectrum of F-PAM

由图 5 可以看出, F-PAM 的激发波长和发射波长分别为 381 nm 和 462 nm. 且 F-PAM 激发光谱与发射光谱呈较好的镜像对称关系. 这表明分子从基态到激发态, 其构型变化不大, 且振动能级的间隔相同^[7].

2.4 F-PAM 的荧光强度与其浓度的关系

物质的激发光谱和荧光发射光谱, 可以用作该物质的定性分析. 当激发光强度、波长、所用溶剂及温度等条件固定时, 物质在一定浓度范围内, 其发射光强度与溶液中该物质的浓度呈正比关系, 因

此又可以用作定量分析.

在进行常规的荧光定量分析时, 荧光强度必须与测定的成分的浓度呈正比, 并具有良好的重现性. 因此, 作者探讨了 F-PAM 的荧光强度与浓度的关系.

在 F-PAM 的激发波长和发射波长分别为 381 nm 和 462 nm 的条件下, 扫描得到浓度分别为 1、2、4、6、8、10、12、14、16、18 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 F-PAM 发射光谱, 结果如图 6 所示.

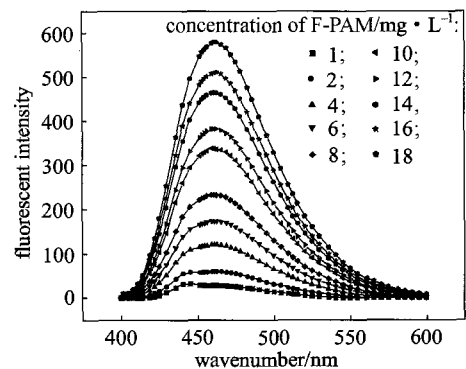


Fig. 6 Emitted spectrum of different concentration of F-PAM

由图 6 可知, F-PAM 的荧光强度随质量浓度的增加而增加.

图 7 为 F-PAM 浓度与荧光强度的关系.

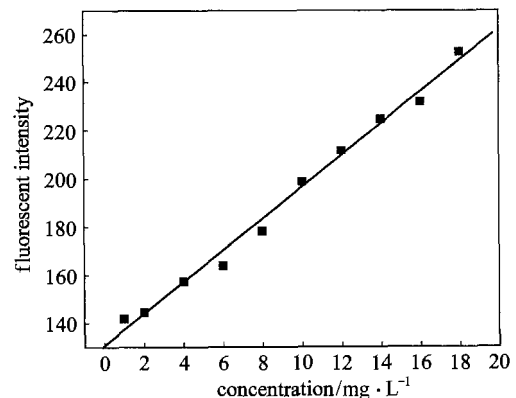


Fig. 7 Relationship of fluorescent intensity and concentration of F-PAM

由图 7 可知, F-PAM 的浓度 (x) 与其荧光强度 (y) 呈较好的线性关系, 其线性为 $y = 130.71 + 6.587x$, 线性相关系数 (R) 可达到 0.9953. 因此, 可以进行常规的荧光定量分析. 根据检测下限公式 (检测下限 = $3 \sqrt{k}$, 为方差, k 为斜率)^[11], 可求得为聚合物 F-PAM 的检测下限为 $1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 结 论

本文通过 Span80-Tween80/异辛烷/EM-AM-H₂O反相微乳液聚合, 制备了荧光高分子聚合物(F-PAM)。采用透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、激光纳米粒度仪、荧光分光光度计等测试手段, 研究所得到的荧光高分子聚合物(F-PAM)的粒子形态、粒径和粒径分布等微观结构及其性能。试验结果表明:

(1) 所制备的 F-PAM 为单分散、球形的纳米材料, 平均粒径 (D) 在 60 ~ 145 nm 之间;

(2) EM 的激发波长和发射波长分别为 381 nm 和 462 nm, F-PAM 激发光谱与发射光谱呈较好的镜像对称关系;

(3) F-PAM 的荧光强度随其质量浓度的增加而增加, 且 F-PAM 的浓度与其荧光强度呈很好的线性关系, 其线性相关系数 (R) 为 0.9953, F-PAM 的检测下限为 $1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

References

- [1] Ping Chunxia (平春霞), Wang Yuanyu (王远育), Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Zhou Zhigao (周志高), Wang Fengyun (王风云). Synthesis of fluorescent water treatment agents. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2004, 24 (10): 48-50
- [2] James C C, Bellevue W. Real-time monitoring of photodynamic therapy over an extended time: US 6238426, 2001
- [3] Hoot J E, Charles S. Monitoring and dosage control of tagged polymers in cooling water systems: US 5171450, 1992
- [4] Hoots J E, Charles S, Godfrey M R. Monitoring water treatment agent in-system concentration and regulating dosage: US 5435969, 1994
- [5] Sivakumar, A, Shah J, Narasimha M R. Fluorescent tracer in a water treatment process: US 5413719, 1995
- [6] 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
- [7] Zhang Yuehua (张跃华). Synthesis of fluorescent polymer EM-MA-AA [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005
- [8] 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
- [9] Wang Fenghe (王风贺), Jiang Wei (姜炜), 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
- [10] Wang Fenghe (王风贺), Lu Shi (卢时), Xia Mingzhu (夏明珠), Lei Wu (雷武), Wei Yunyang (魏运洋), Wang Fengyun (王风云). Preparation, polymerization, and its micro-structure of reverse microemulsion of acrylamide. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2006, 57 (6): 1447-1452
- [11] Ping Chunxia (平春霞). Synthesis of fluorescent polymer P (MA-AA) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004