

双重 Pickering 乳液模板法制备 无机-有机复合空心微球

佟永纯, 王清云, 白庆玲, 李 振, 贾传明

(河西学院化学化工学院, 甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室, 张掖 734000)

摘要 以疏水性 ZnO 粒子和亲水性 Fe₃O₄ 粒子稳定的 W/O/W 型双重 Pickering 乳液为模板, 制备了具有空心结构的无机-有机复合微球. 采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪及光学显微镜等对制备的无机粒子、乳液和复合材料进行了表征. 结果表明, 制备了 ZnO 和 Fe₃O₄ 2 种无机粒子, 油酸能够对 ZnO 进行有效的疏水改性, 改性后的接触角为 84.3°. 制备的双重 Pickering 乳液稳定性好、粒径分布较宽 (50~200 μm), 以该双重乳液为模板制备的无机-有机复合材料为空心球形结构, 粒径范围为 100~200 μm.

关键词 Pickering 乳液; 空心微球; 改性

中图分类号 O647; O631 **文献标志码** A

空心聚合物微球因其比表面积大、密度小及吸附能力强等特点而成为材料领域的研究热点之一, 其可广泛用于重金属离子吸附、催化反应支架、载药与释放等领域^[1-4]. 但其力学性能不强, 若将无机粒子添加到聚合物基质中, 不仅可以提高聚合物的物理化学性能, 还可以使其具有抗菌、抗紫外线、抗静电和导电性等性能. 如何在保证空心结构的情况下, 将无机-有机材料进行复合对制备方法提出了较高要求. 通常, W/O/W 型双重乳液因其高级的油水结构而常被用作模板制备空心聚合物微球^[5-7], 该方法通过几种表面活性剂吸附在内外油水界面构成相对稳定体系, 然后聚合中间油相得到空心结构微球, 操作简单易行, 相关研究报道^[8-10]较多. 最近, 双重 Pickering 乳液由于其特殊的“两相三室”结构引起了研究者的注意^[11,12], Pickering 乳液以固体粒子作为乳化剂, 固体粒子能够牢固地吸附在油水界面上, 若以双重 Pickering 乳液为模板, 即可制备同时复合 2 种无机粒子的空心微球, 产品不需要后处理 (粒子保留在材料中构成复合材料), 且对环境友好. 基于此, 本文以 W/O/W 型双重 Pickering 乳液为模板, 在通过中间油相单体聚合制备空心结构的同时复合 2 种无机粒子的聚合物微球, 期望通过无机粒子的复合赋予微球更多的性能. 这为空心微球的应用提供了性能保障, 也为无机-有机复合空心结构材料的制备提供了一种简易方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Zn(NO₃)₂·6H₂O (国药集团化学试剂有限公司); 无水 Na₂CO₃ (上海精细化工科技有限公司); 无水乙醇 (上海试剂一厂); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 上海缘聚生物科技有限公司); 油酸 (苏州市吴中化工厂); FeCl₃·6H₂O (天津耀华化学试剂公司); FeCl₂·4H₂O, 浓 NH₃·H₂O 和苯乙烯 (广东化学试剂有限公司); AIBN (天津市瑞金特化学品有限公司).

乳液的显微形貌通过 Axiophotpol 型光学显微镜 (德国 Carl Zeiss 公司) 观察, 并通过附件 (COOL-PIX4500, Nikon 公司) 采集得到显微照片; Fe₃O₄ 纳米粒子的 X 射线衍射分析采用 XPert Powder 型粉

收稿日期: 2018-03-19. 网络出版日期: 2018-06-09.

基金项目: 甘肃省科技计划项目 (批准号: 1606RJYG220) 资助.

联系人简介: 王清云, 女, 博士, 副教授, 主要从事功能材料制备与量子化学计算方面的研究. E-mail: w_qingyun@163.com

末 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕约科公司); 聚合物微球的内部结构和形貌通过 Quanta 450FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 捷克 FEI 公司)观察, 对微球内部形貌的观察需对干燥好的微球进行切割, 然后将切好的粉末洒在样品台上, 用导电胶固定后, 喷金 1 或 2 次使样品获得一定导电性后进行观察; 样品的 FTIR 光谱通过 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪[FTIR, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]测定; ZnO 改性前后的接触角通过 SL200KS 型接触角测量仪(CA, 美国科诺工业有限公司)测定。

1.2 实验过程

1.2.1 ZnO 粒子的制备及表面疏水改性 配制一定浓度的 $Zn(NO_3)_2$ 和 Na_2CO_3 溶液, 在 Na_2CO_3 溶液中加入少量 CTAB, 超声分散使其浓度为 0.2 g/L. 按 Na_2CO_3 与 $Zn(NO_3)_2$ 摩尔比 1:1 将 $Zn(NO_3)_2$ 溶液滴加到含 CTAB 的 Na_2CO_3 溶液中, 得到前驱物沉淀, 继续超声 10 min, 抽滤, 沉淀分别用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 滤饼在 80 °C 下烘干得到前驱体. 将前驱体在 300 °C 下煅烧 2 h 即得 ZnO 粒子。

取一定量的油酸用 100 mL 无水乙醇完全溶解, 加入少量的 CTAB, 加入与油酸等摩尔的 ZnO 粒子, 超声 10 min, 然后在 60 °C 下反应一段时间, 再超声 10 min, 离心分离, 洗涤, 真空烘干后得疏水改性的 ZnO 粒子。

1.2.2 Fe_3O_4 磁性粒子的制备 将 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 按质量比 2:1 称取后加入 10 mL 超纯水中, 剧烈搅拌, 待 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 完全溶解后, 将该混合溶液迅速转移到 50 mL 三口瓶中, 在快速搅拌下逐滴加入浓氨水, 于 50 °C 恒温反应 2 h, 产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次, 得到 Fe_3O_4 磁性粒子。

1.2.3 双重 Pickering 乳液模板法制备中空微球 称取一定量经过改性的 ZnO 粒子加入到溶解了引发剂 AIBN 的苯乙烯中, 在冰水浴条件下超声分散均匀, 然后向该油相中加入一定体积的蒸馏水, 冰水浴下中超声乳化 5 min, 得到 W/O 型乳液; 再将其加入到 Fe_3O_4 的水相分散液中, 经振荡得到 W/O/W 型双重 Pickering 乳液; 最后, 将其在 70 °C 下反应 15 h, 用蒸馏水和乙醇各洗涤 3 次, 经离心和冷冻干燥得无机-有机复合聚合物空心微球。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 谱线 a 为 ZnO 粒子的 XRD 谱图, 其特征峰可分别归属为 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 和 (201) 晶面, 与 ZnO 的 X 射线衍射标准卡片(JCPDS No.36-1451)一致, 为六方晶系纤锌矿结构, 且未见其它杂质衍射峰的出现, 可知, 所得产物为纯净的 ZnO, 且衍射峰尖锐, 说明样品结晶性较好. 图 1 谱线 b 为 Fe_3O_4 粒子的 XRD 谱图, 2θ 为 30.12°, 35.44°, 43.12°, 57° 和 62.56° 处的衍射峰可分别归属于 Fe_3O_4 的 (220), (311), (400), (511) 和 (440) 晶面^[13], 与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准卡片(JCPDS No.19-0629)一致, 说明所合成产物为 Fe_3O_4 . Fe_3O_4 为磁性粒子, 用其作为复乳油水界面的稳定粒子, 聚合后可使制得的材料具有磁性, 满足磁分离等一些功能性应用要求。

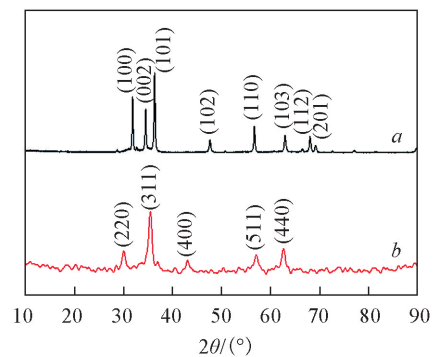


Fig.1 XRD patterns of ZnO(a) and Fe_3O_4 (b)

2.2 无机粒子的 SEM 分析

图 2(A) 为 ZnO 粒子的 SEM 照片. 可见, 所得 ZnO 粒子的粒径分布较宽, 其中粒径较大的为不太规则的六方形, 粒径较小的呈球形, 平均粒径在 500~700 nm 之间. 图 2(B) 为 Fe_3O_4 粒子的扫描电子显微镜照片, 可见, 所得 Fe_3O_4 粒子的粒径不均匀, 平均粒径在 300~500 nm 之间. 稳定粒子粒径不均对于制备稳定的 Pickering 乳液有利^[14], 因为 Pickering 乳液是靠固体粒子在水油界面上的吸附来稳定的, 粒径不均有利于粒子在界面上的紧密排列, 形成的 Pickering 乳液也就更稳定。

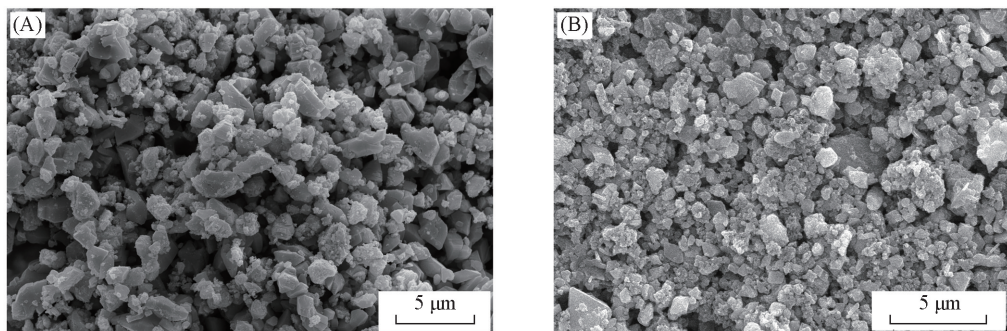


Fig.2 SEM images of ZnO(A) and Fe₃O₄(B)

2.3 红外光谱分析

图3谱线 *a* 为 ZnO 粒子的 FTIR 光谱, 430 cm⁻¹ 处的峰为 ZnO 的 Zn—O 骨架峰^[14]; 3400 cm⁻¹ 处的强吸收宽峰是由 O—H 键的伸缩振动引起的, 说明 ZnO 表面覆盖了大量羟基, 因而具有很强的亲水性. 图3谱线 *b* 为经油酸改性后的 ZnO 的 FTIR 谱线, 与谱线 *a* 对比发现, 3400 cm⁻¹ 处的宽峰消失, 说明改性后 ZnO 中的羟基消失, 在 1768 和 2034 cm⁻¹ 附近出现了较尖的 C=O 双键和—C=O—C 的振动峰, 证明 ZnO 氧空位上的羟基与油酸中的羧基发生了酯化反应; 而在 1250~800 cm⁻¹ 范围内强而宽的吸收峰则为油酸中 C—C 键的伸缩振动吸收峰. 以上结果表明, 油酸对 ZnO 具有很好的改性作用, 且改性是通过共价键结合的, 而不是通过简单的表面吸附作用相结合.

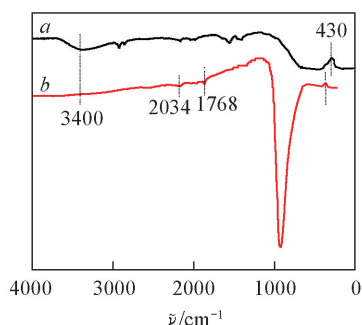


Fig.3 FTIR spectra of ZnO(*a*) and modified ZnO(*b*)

2.4 接触角分析

在制备 W/O/W 型双重 Pickering 乳液前, 需先制备 W/O 型 Pickering 乳液, Pickering 乳液的类型和稳定性主要由固体粒子的润湿性决定^[15,16]. 图4为 ZnO 经油酸改性前后的接触角照片. 由图4(A)可见, 改性前 ZnO 与水的接触角为 13.6°, 几乎呈全铺状态, 说明其具有很强的亲水性, 以其作为稳定粒子制备的 Pickering 乳液非常不稳定, 并且只能制备 O/W 型 Pickering 乳液. 如图4(B)所示, 经油酸改性后的 ZnO 与水的接触角为 84.3°, 接触角增大表明粒子的润湿性下降, 即疏水性增强, 此时的接触角接近于制备 W/O 型 Pickering 乳液的最适接触角(约 90°)^[17,18], 接触角的变化也证明了疏水改性成功, 这与 FTIR 光谱表征结果一致.

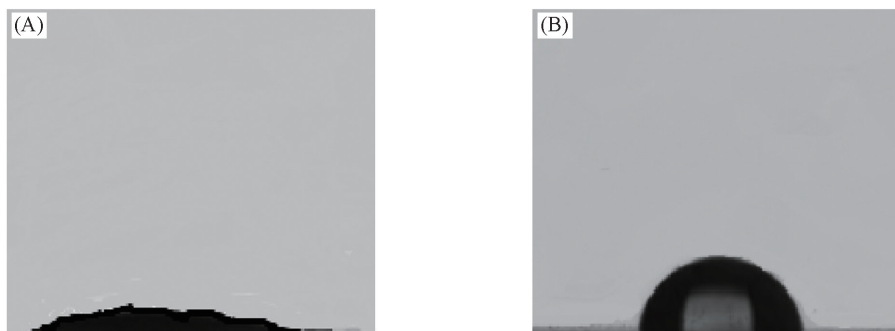


Fig.4 Contact angle of water drop on the ZnO(A) and modified ZnO interfaces(B)

2.5 光学显微照片分析

图5为所制备乳液的光学显微镜照片. 可见, 大乳滴中还存在着许多小乳滴, 对不同水油比的初乳进行再乳化均能获得较好的多重乳液, 从而制得双重 Pickering 乳液. 多重乳液的粒径分布较宽, 在

50~200 μm 之间, 但稳定性非常好, 放置 1 个月未见破乳. 较宽的粒径分布是多重 Pickering 乳液的特点和不足.

2.6 空心微球的 SEM 分析

图 6(A) 示出了制备的空心微球的整体形貌, 可见样品均为球形, 尺寸约为 100~200 μm , 与双重乳液模板中乳滴的尺寸非常接近, 说明在聚合过程中双重乳液模板保持了良好的稳定性. 图 6(B) 是将空心微球样品切割后的照片, 可以看出微球均为空心结构.

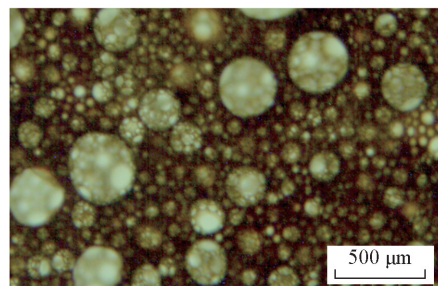
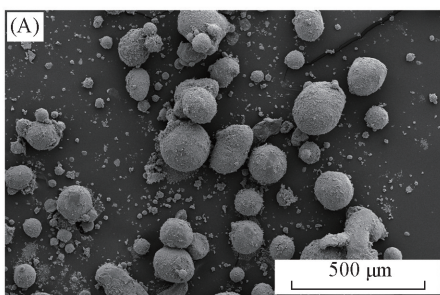


Fig.5 Optical microscope image of W/O/W double emulsion

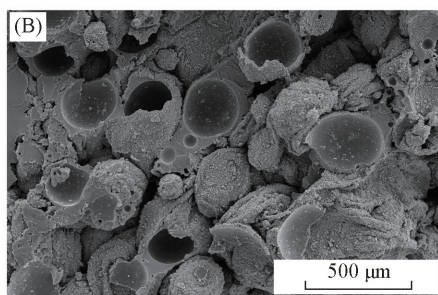


Fig.6 SEM images of microspheres(A) and section (B)

2.7 X 射线能量散射 (EDS) 分析

图 7(B) 为空心微球壁面处的 X 射线能量散射 (EDS) 谱图, 谱图中不仅有 C 元素的峰, 还存在明显的 Fe 和 Zn 元素的峰, 而 Zn 元素只能来自 ZnO 粒子, Fe 元素来自 Fe_3O_4 . 这表明 ZnO 粒子和 Fe_3O_4 纳米粒子主要分布在球壁上. 2 种纳米粒子在聚合过程中保持了良好的稳定性, 牢固地吸附在油水界面, 反应结束后粒子存留在聚合物中, 构成了无机-有机复合空心微球.

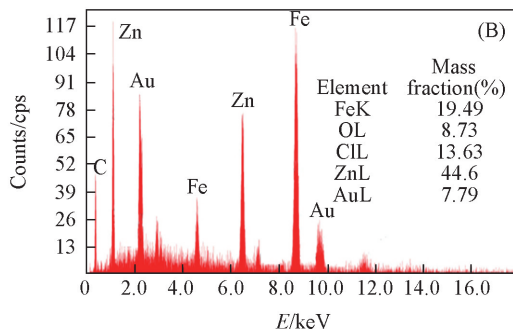
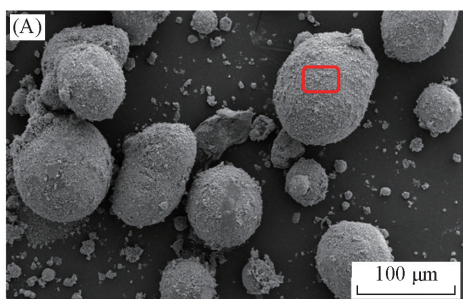


Fig.7 SEM image(A) and EDS spectrum(B) of microspheres

3 结 论

以疏水改性的 ZnO 粒子和亲水性的 Fe_3O_4 粒子为稳定剂, 制备了 W/O/W 型双重 Pickering 乳液, 该乳液具有良好的稳定性. 以此乳液为模板, 制备了双无机粒子复合的空心聚合物微球, 引入的 2 种粒子为该空心微球提供了良好的磁性能和化学性能, 双重 Pickering 乳液模板法为制备双粒子复合的无机-有机材料提供了一种新思路.

参 考 文 献

- [1] Akartuna I., Tervoort E., Studart A. R., Gauckler L. J., *Langmuir*, **2009**, 25(21), 12419—12424
- [2] Xu X. L., Asher S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(25), 7940—7945
- [3] Wang Q., Jin X. Q., Sun J. H., Bai S. Y., Wu X., Panzai H., *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **2017**, 1—9

- [4] Dai F., Zhao Z., Xie G., Feng D., Ma X., *ChemCatChem*, **2017**, 9(1), 89—93
- [5] Cui F., Cun D., Tao A., Yang M., Shi K., Zhao M., Guan Y., *J. Controlled Release*, **2005**, 107(2), 310—319
- [6] Yang Y. Y., Chung T. S., Bai X. L., Chan W. K., *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55(12), 2223—2236
- [7] Hwang J. J., Soto C., Lafaurie D., Stephen M., Samo D. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 513, 331—341
- [8] Low L. E., Tey B. T., Ong B. H., Chan E. S., Tang S. Y., *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 155, 391—399
- [9] Matos M., Timgren A., Sjö M., Dejmeek P., Rayner M., *Colloids Surf. A*, **2013**, 423, 147—153
- [10] Ning Y., Wang C., Ngai T., Yang Y., Tong Z., *RSC Adv.*, **2012**, 2(13), 5510—5512
- [11] Wang C. Y., Yang R., Chen Y. H., Tong Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(5), 864—866(王朝阳, 阳瑞, 陈云华, 童真. 高等学校化学学报, **2010**, 31(5), 864—866)
- [12] Liu G. P., Wang J., Li W., Liu S. Y., Sun D. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(2), 386—393(刘国鹏, 王君, 李伟, 刘尚营, 孙德军. 高等学校化学学报, **2013**, 34(2), 386—393)
- [13] Wu Z. S., Yang S., Sun Y., Parvez K., Feng X., Müllen K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(22), 9082—9085
- [14] Binks B. P., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7(1), 21—41
- [15] Ikem V. O., Menner A., Horozov T. S., Bismarck A., *Adv. Mater.*, 22(32), 3588—3592
- [16] Chen T., Colver P. J., Bon S. A., *Adv. Mater.*, **2007**, 19(17), 2286—2289
- [17] Binks B. P., Lumsdon S. O., *Langmuir*, **2000**, 16(23), 8622—8631
- [18] Binks B. P., Murakami R., Armes S. P., *Angew. Chem.*, **2005**, 117(30), 4873—4876

Preparation of Inorganic-organic Composite Hollow Microspheres by Double Pickering Emulsion Template[†]

TONG Yongchun, WANG Qingyun*, BAI Qingling, LI Zhen, JIA Chuanming

(College of Chemistry and Chemical Engineering of Hexi University, Key Laboratory of Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu, Zhangye 734000, China)

Abstract Inorganic-organic composite microspheres with hollow structure were prepared using W/O/W double Pickering emulsions stabilized with hydrophobic ZnO particles and hydrophilic Fe₃O₄ as templates. The inorganic particles, emulsions and composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectrometer (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and optical microscopy. The results showed that the two inorganic particles, ZnO and Fe₃O₄, were prepared. Oleic acid could effectively modify ZnO with a contact angle of 84.3°. The prepared double Pickering emulsion had good stability and wide particle size distribution, ranging from 50 μm to 200 μm. The inorganic-organic composite material prepared using the double emulsion as template is hollow spherical structure with particle size between 100 and 200 μm.

Keywords Pickering emulsion; Hollow microspheres; Modified

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the Science and Technology Project of Gansu Province, China (No.1606RJYC220).