

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 碱式碳酸铜微球的表面改性和组装

贺拥军<sup>1,\*</sup> 余向阳<sup>2</sup> 赵小玲<sup>1</sup><sup>1</sup>西安科技大学化学与化工系, 西安 710054; <sup>2</sup>西北大学化学系, 西安 710062)

**摘要:** 报道了通过分散聚合反应在碱式碳酸铜微球表面锚接聚苯乙烯纳米粒子, 以调节其亲水/亲油性的方法. 结果表明, 锚接的聚苯乙烯纳米粒子尺寸愈大, 所得的改性碱式碳酸铜微球疏水性愈强. 用对油和水润湿性适中的改性碱式碳酸铜微球为乳化剂, 能够制备出稳定的油包水型 Pickering 乳液. 改性碱式碳酸铜微球组装在 Pickering 乳液的分散相液滴表面, 形成一个固体壳层. 将 Pickering 乳液的分散相水核凝胶化, 合成出分级结构琼脂糖凝胶微球.

**关键词:** 碱式碳酸铜; 聚苯乙烯; 纳米粒子; 表面改性; Pickering 乳液

**中图分类号:** O648

## Surface Modification and Assembly of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Microspheres

HE Yong-Jun<sup>1,\*</sup> YU Xiang-Yang<sup>2</sup> ZHAO Xiao-Ling<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, P. R. China; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710062, P. R. China)

**Abstract:** To tune the surface wettability of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres, polystyrene nanoparticles were attached to their surfaces *via* a dispersion polymerization. The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transmitting infrared spectrum (FT-IR). The immersion times of the modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres in a water-methanol mixed solution were measured. The results showed that with the increase of the size of the attached polystyrene nanoparticles, the hydrophobicity of the modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres was enhanced. Using polystyrene nanoparticle-attached  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres with intermediate hydrophilicity as emulsifiers, stable water-in-tricaprylin Pickering emulsions were produced. By gelling the water droplets of the Pickering emulsions, the hierarchical structures of polystyrene nanoparticle-modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres-armored agarose gel microspheres were obtained.

**Key Words:**  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; Polystyrene; Nanoparticles; Surface modification; Pickering emulsions

Pickering<sup>[1]</sup>于1907年发现, 将不溶性固体细粉与水和一些油性溶剂如甲苯或者煤油进行混合分散时, 即使不加入表面活性剂也能够形成稳定的乳液体系(常称为 Pickering 乳液). 在 Pickering 乳液中, 固体细粉组装在分散相液滴表面, 形成一个固体壳层, 对液滴的碰撞和融合起到阻碍作用. 近年来, 由于 Pickering 乳液在药物控制释放、生物活性分子固定以及微/纳米材料合成等领域具有重要应用, 受到

国内外研究者的日益关注<sup>[2-6]</sup>. 固体细粉的亲水/亲油性对于 Pickering 乳液的形成和稳定具有关键性的影响. 亲水性较强的固体细粉易于形成水包油型乳液, 亲油性较强的固体细粉易于形成油包水型乳液; 而对油和水都具有中等润湿性的固体细粉对 Pickering 乳液的稳定作用最强<sup>[7,8]</sup>. 常见的氧化物、氢氧化物和含氧酸盐等无机固体粉末, 由于表面含有一定数目的羟基, 亲水性较强. 要以这些无机固体粉末为

Received: October 8, 2006; Revised: December 4, 2006; Published on Web: April 21, 2007.

\*Corresponding author. Email: yongjunhe@xust.edu.cn; Tel: +8629-85583183.

陕西省自然科学基金(2006B29)资助项目

乳化剂制备稳定的 Pickering 乳液, 需要进行表面改性, 以适当提高它们的疏水性. 常用的表面改性方法有吸附沥青烯、硬脂酸等含有疏水链的分子, 或与含疏水基团的分子进行偶合反应等<sup>[9-13]</sup>. 这些方法涉及到在分子尺度对固体细粉进行表面改性, 而借助于纳米粒子调节固体细粉疏水性的研究还鲜有报道. 聚苯乙烯纳米粒子的极性较小, 具有一定的疏水性. 在亲水性较强的固体细粉表面锚接聚苯乙烯纳米粒子, 有可能提高其疏水性. 与分子尺度改性的固体细粉不同, 这种方法得到的纳米粒子改性固体细粉本身是一种复合纳米结构, 并可望作为进一步组装分级结构的基元材料. 本文通过分散聚合反应在碱式碳酸铜微球表面锚接聚苯乙烯纳米粒子, 借以提高碱式碳酸铜微球的疏水性; 以改性碱式碳酸铜微球为乳化剂, 制备油包水型 Pickering 乳液; 将 Pickering 乳液的分散相水核凝胶化, 合成改性碱式碳酸铜微球包覆的琼脂糖凝胶微球.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

十二烷基硫酸钠、碳酸钠、硝酸铜、丙酮和无水乙醇购自西安化学试剂厂, 为分析纯试剂. 苯乙烯(北京化工厂), 三辛酸甘油酯(天津化学试剂厂), 琼脂糖(西安生化试剂公司)和偶氮二异丁腈(天津化学试剂厂)为化学纯试剂. 乙烯基三甲氧基硅烷(Y-4302)购自德邦新材料公司, 纯度大于 99%. 实验用水为二次蒸馏水.

用 Hitachi S-2700 扫描电子显微镜观察产物形貌, 用 Rigaku D/MAX-3C X 射线衍射仪分析产物的晶体结构. 产物的红外光谱用 Nicolet 360 傅立叶变换红外光谱仪采集.

### 1.2 碱式碳酸铜微球的制备

在磁力搅拌下将 20 mL  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的十二烷基硫酸钠溶液加入 200 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碳酸钠溶液中, 然后加入 50 mL  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸铜溶液, 室温下继续搅拌 30 min. 将所得反应混合物静置过夜, 滤出蓝绿色沉淀. 用水和乙醇分别洗涤沉淀 3 次, 室温干燥 6 h, 即得碱式碳酸铜微球, 记为样品 0.

### 1.3 碱式碳酸铜微球表面的轻度硅烷化

取 1 g 碱式碳酸铜微球加入 25 mL 乙醇中, 超声分散 3 min, 然后加入 0.1 mL 乙烯基三甲氧基硅烷(Y-4302). 将反应混合物加热至  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  回流反应 4 h 后, 冷至室温, 过滤出沉淀. 用水和乙醇分别洗涤

沉淀 3 次, 室温干燥 3 h, 得到样品记为样品 I.

### 1.4 碱式碳酸铜微球表面锚接聚苯乙烯纳米粒子

将 0.5 g 轻度表面硅烷化的碱式碳酸铜微球加入 35 mL 丙酮中, 超声分散 2 min. 将所得混合液加热至  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 开始滴加苯乙烯和偶氮二异丁腈的丙酮溶液(0.1 mL 苯乙烯和 0.005 g 偶氮二异丁腈溶于 5 mL 丙酮所得溶液), 5 min 滴加完毕. 在  $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  回流反应 6 h 后, 冷至室温, 过滤出沉淀, 用水和乙醇各洗涤沉淀 3 次, 室温干燥 3 h.

改变加入的苯乙烯单体量, 而维持其它反应条件不变, 以调节锚接在碱式碳酸铜微球表面的聚苯乙烯纳米粒子的尺寸. 加入的苯乙烯分别为 0.05、0.1 和 0.2 mL 时, 得到的样品分别记为样品 II、样品 III 和样品 IV.

### 1.5 对比实验

取 1 g 碱式碳酸铜微球, 除加入乙烯基三甲氧基硅烷(Y-4302)的量为 0.5 mL 外, 其它过程与 1.3 节相同, 得到表面重度硅烷化的碱式碳酸铜微球.

取 0.5 g 表面重度硅烷化的碱式碳酸铜微球, 采用与 1.4 相同的过程处理(滴加苯乙烯的总量为 0.15 mL), 得到包有聚苯乙烯壳层的碱式碳酸铜微球, 记为样品 V.

### 1.6 浸没时间的测定

固体粒子的亲水/亲油性常用三相接触角表征<sup>[14,15]</sup>, 但碱式碳酸铜微球在制样压片时部分破碎, 使得测定结果的重复性不好. 本文固体粒子的亲水/亲油性是采用样品在甲醇与水的体积比为 60:40 的混合溶液中的浸没时间来自表征<sup>[16]</sup>. 浸没时间愈长, 该样品的亲油性愈强. 具体方法如下, 将体积比为 60:40 的 12 mL 甲醇-水混合溶液加入直径为 1.2 cm 的试管中, 然后将 0.1 g 样品小心铺展在甲醇-水混合溶液的表面, 测定样品完全浸没的时间.

### 1.7 琼脂糖凝胶微球的制备

将 0.1 g 表面锚接聚苯乙烯纳米粒子的碱式碳酸铜微球分散于 10 mL 三辛酸甘油酯中, 预热至  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 加入 1 mL 质量分数为 1.5% 的琼脂糖水溶液( $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 超声震荡 3 min, 即得 Pickering 乳液. 将乳液冷至室温静置, 使分散相水核凝胶化, 过滤, 用水和乙醇各洗涤沉淀 3 次, 即得到聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球包覆的琼脂糖凝胶微球.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱式碳酸铜微球

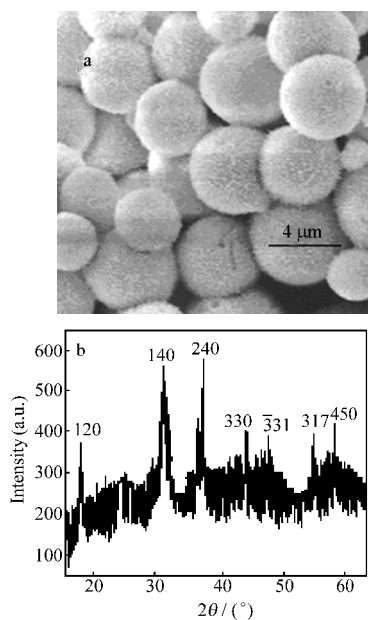


图1 碱式碳酸铜微球(样品 0)的扫描电镜照片(a)和 X 射线衍射谱图(b)

Fig.1 SEM images (a) and XRD patterns (b) of the as-prepared  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres (sample 0)

图 1a 示出用沉淀法合成的碱式碳酸铜微球(样品 0)的 SEM 照片. 可以看出, 碱式碳酸铜微球的平均直径在  $4 \mu\text{m}$  左右. 图 1b 为碱式碳酸铜微球的 X 射线衍射图, 分析证明其为单斜晶体(JPCD No. 10-399). 在硝酸铜和碳酸钠的沉淀反应过程中, 有二氧化碳气泡产生. 这是因为铜离子水解产生氢离子, 促使碳酸根的水解平衡向生成碳酸的方向移动, 而碳酸分解生成了二氧化碳. 碱式碳酸铜微球可能是以表面活性剂稳定的二氧化碳气泡为模板形成的<sup>[17]</sup>.

## 2.2 表面轻度硅烷化的碱式碳酸铜微球

图 2 为碱式碳酸铜微球用 Y-4302 表面硅烷化前后的 FT-IR 谱图. 从图 2 可看出, 与未表面硅烷化的碱式碳酸铜微球(样品 0)相比, 碱式碳酸铜微球用

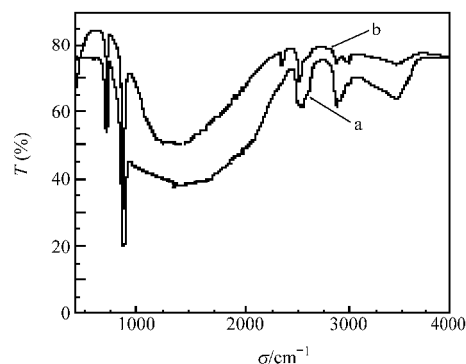


图2 碱式碳酸铜微球(a, 样品 0)和表面轻度硅烷化的碱式碳酸铜微球(b, 样品 I)的红外光谱图

Fig.2 FT-IR traces of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres (a, sample 0) and lightly silanized  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres (b, sample I)

Y-4302 进行表面硅烷化后(样品 I), 在  $2970 \text{ cm}^{-1}$  新出现了亚甲基的吸收峰, 在  $2260 \text{ cm}^{-1}$  处新出现了 C—Si 的伸缩振动吸收峰, 而在  $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  之间的羟基吸收峰明显减弱. 这可能是因为 Y-4302 分子的甲氧基水解成为羟基, 与碱式碳酸铜微球表面的羟基发生了脱水缩合反应, 将乙烯基锚定到碱式碳酸铜微球表面<sup>[18]</sup>. 在表面轻度硅烷化的碱式碳酸铜微球的红外谱图上, 未出现乙烯基在  $1640 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 有两个原因: ① Y-4302 浓度较低, 仅与碱式碳酸铜微球表面能较高的区域的羟基发生了反应, 因而改性碱式碳酸铜微球表面的乙烯基浓度较小; ② 碳碳双键偶极距变化小, 吸收峰本身较弱.

## 2.3 表面锚接聚苯乙烯纳米粒子的碱式碳酸铜微球

图 3 为用分散聚合反应制备的聚苯乙烯纳米粒子锚接的碱式碳酸铜微球(样品 II、III 和 IV)的 SEM 照片. 可以看出, 直径为  $0.08\text{--}0.3 \mu\text{m}$  的聚苯乙烯纳米粒子离散地锚接在碱式碳酸铜微球的表面. 随着加入分散聚合体系的苯乙烯单体量的增大, 聚苯乙

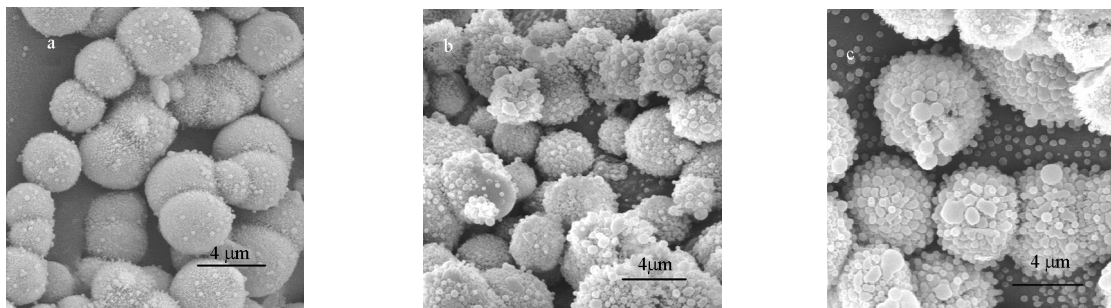


图3 反应体系中加入不同量苯乙烯得到的改性碱式碳酸铜微球的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres prepared by adding different amounts of styrene in the reaction mixtures

(a) sample II, (b) sample III, (c) sample IV;  $V(\text{styrene})/\text{mL}$ : a) 0.05, b) 0.1, c) 0.2

烯纳米粒子的直径变大. FT-IR 分析结果证明了聚苯乙烯的生成.

在分散聚合体系中, 苯乙烯浓度较低, 因而最初聚合生成的聚苯乙烯链状分子的浓度也较低. 聚苯乙烯链状分子经均相成核作用结合为聚苯乙烯粒子的能垒较高, 因此主要通过能垒较低的方式, 即以异相成核作用沉积在碱式碳酸铜微球表面含有乙烯基的区域, 逐步长大成纳米粒子.

由于碱式碳酸铜微球表面具有较强的极性, 而聚苯乙烯的极性很弱, 用 Y-4302 进行轻度硅烷化, 在碱式碳酸铜微球表面为聚苯乙烯的沉积提供了非极性的乙烯基作为锚接位.

若用较高浓度的 Y-4302 处理, 则碱式碳酸铜微球表面大部分区域都存在乙烯基. 进行苯乙烯分散聚合后, 得到的是包有聚苯乙烯壳层的碱式碳酸铜微球(样品 V, 见图 4).

碳酸铜微球表面乙烯基也可能直接与苯乙烯单体或低聚物发生聚合反应, 其反应机理的细节尚需要深入研究.

#### 2.4 改性碱式碳酸铜微球的亲水/亲油性

碱式碳酸铜微球各样品在甲醇与水体积比为 60:40 的甲醇-水混合溶液中的浸没时间见表 1. 由表 1 可以看出, 用 Y-4302 轻度硅烷化后, 由于表面偶合上少量的乙烯基, 碱式碳酸铜微球的浸没时间延长, 疏水性增强. 锚接上聚苯乙烯纳米粒子后, 碱式碳酸铜微球的疏水性进一步增强. 随着聚苯乙烯纳米粒子粒径的增大, 聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球的疏水性增大. 由此可见, 除了分子尺寸的羟基外, 介观尺寸的纳米粒子也可用来对固体微粒进行表面改性. 这为固体微粒的表面改性开辟了新的思路.

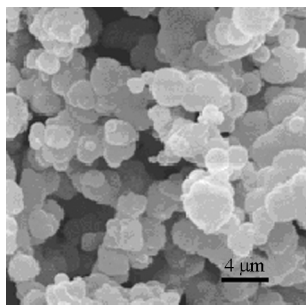


图 4 包有聚苯乙烯壳层的碱式碳酸铜微球(样品 V)的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres wrapped by polystyrene shells (sample V)

表 1 改性碱式碳酸铜微球在体积比为 60:40 的甲醇-水混合溶液中的浸没时间

Table 1 Immersion times of the modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microspheres in 60:40 (V/V) methanol-water mixture

Sample	0	I	II	III	IV	V
Immersion time(min)	4	13	32	74	236	∞

#### 2.5 聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球包裹的琼脂糖凝胶球

用样品 III 作乳化剂时, 与水(溶液)和三辛酸甘油酯进行超声分散, 能够得到较稳定的油包水型 Pickering 乳液. 这是因为疏水性/亲水性适中的固体粉末, 易于在油水界面组装成固体壳层, 降低油水界面能的能力最强, 对 Pickering 乳液的稳定作用也最大<sup>[7,8]</sup>.

若以去离子水作为分散相, Pickering 乳液的分散相液滴 2 h 后沉积到试管底部, 但未发生聚结. 分出上层液体, 用乙醇漂洗沉积物, 得到了聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球组装而成的空壳结构(见图 5). 空壳结构主要以较弱的范德华力结合, 大

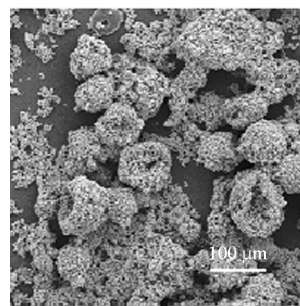


图 5 聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球组装而成的空壳结构的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of polystyrene nanoparticle-modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microsphere shells

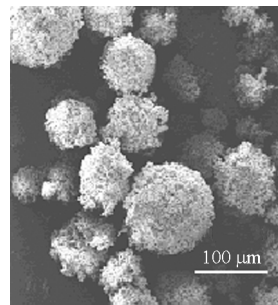


图 6 聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球包裹的琼脂糖凝胶球的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the polystyrene nanoparticle-modified  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  microsphere-wrapped agarose gel microspheres

部分坍塌。

用 1.5% 琼脂糖水溶液作为分散相, 以样品 III 作为乳化剂, 在 60 °C 制备出油包水型 Pickering 乳液。然后降低温度, 使水核凝胶化, 可得到具有分级结构的聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球包裹的琼脂糖凝胶球(见图 6), 其平均直径约为 84 μm。

### 3 结 论

碱式碳酸铜微球的亲水/亲油性的调节, 可以采用在其表面锚接聚苯乙烯纳米粒子的方法进行。随着锚接的聚苯乙烯纳米粒子尺寸的增大, 改性碱式碳酸铜微球的疏水性增强。用亲水/亲油性适中的改性碱式碳酸铜微球为乳化剂, 能够制备出较为稳定的油包水型 Pickering 乳液。使 Pickering 乳液的分散相水核凝胶化, 合成出了具有分级结构的聚苯乙烯纳米粒子改性的碱式碳酸铜微球包裹的琼脂糖凝胶微球。

#### References

- 1 Pickering, S. J. *Chem. Soc.*, **1907**, **91**: 2001
- 2 Wu, C.; Tarimala, S.; Dai, L. L. *Langmuir*, **2006**, **22**: 2112
- 3 Golemanov, K.; Tcholakova, S.; Kralchevsky, P. A.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A. *Langmuir*, **2006**, **22**: 4968
- 4 Voorn, D. J.; Ming, W.; Herk, A. M. *Macromolecules*, **2006**, **39**: 2137
- 5 Noble, P.; Cayre, O.; Alargova, R.; Velev, O.; Paunov, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 8092
- 6 He, Y. J. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **92**: 134
- 7 Velev, O.; Furasawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir*, **1996**, **12**: 2374
- 8 Tarimala, S.; Wu, C.; Dai, L. L. *Langmuir*, **2006**, **22**: 7458
- 9 Zhao, Y.; Wang, B. X.; Zhao, X. P. *Acta Materiae Compositae Sinica*, **2006**, **23**(3): 96 [赵 艳, 王宝祥, 赵晓鹏. 复合材料学报, **2006**, **23**(3): 96]
- 10 Yao, C.; Gao, G. S.; Lin, X. P.; Yang, X. J.; Lu, L. D.; Wang, X. *Journal of Inorganic Materials*, **2006**, **21**(2): 315 [姚 超, 高国生, 林西平, 杨绪杰, 陆路德, 汪 信. 无机材料学报, **2006**, **21**(2): 315]
- 11 Yan, N.; Grey, M. R.; Maskiyah, J. H. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, **193**: 97
- 12 Tarmbe, D. E.; Sharma, M. M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, **157**: 244
- 13 Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **2003**, **100-102**: 503
- 14 Wang, C. S.; Feng, X.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(6): 586 [王昌松, 冯 新, 陆小华. 物理化学学报, **2005**, **21**(6): 586]
- 15 Dai, W. X.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Liu, P.; Lin, H. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(11): 1274 [戴文新, 王绪绪, 付贤智, 刘平, 林华香. 物理化学学报, **2005**, **21**(11): 1274]
- 16 Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir*, **2000**, **16**: 8622
- 17 He, Y. J.; Yu, X. Y.; Zhao, X. L.; Zhao, S. Y.; Li, J. *Mater. Lett.*, **2006** (In press)
- 18 Lou, M.; Wang, D.; Huang, W.; Chen, D.; Liu, B. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **305**: 83