

基于微流控法单分散多孔微球的制备及其油吸附性能研究

余亚兰, 尹峰*, 唐仕波

(西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500)

摘要:利用玻璃毛细管构建的微流控装置制备高度单分散水包油(O/W)乳液,以乳液为模板,采用紫外光引发自由基聚合实现单分散甲基丙烯酸甲酯(MMA)/苯乙烯(St)多孔共聚微球的快速制备。与传统的热聚合法相比,无需复杂装置,操作简单。通过改变乳化剂 PGPR 的质量分数对微球多孔结构进行精确调控,并对其油吸附性能进行研究。PGPR 质量分数为 7.5% 时的微球的吸附率为 5.8 g/g,在油吸附领域具有应用价值。

关键词:微流控技术;单分散;多孔微球;油吸附

中图分类号:TQ325.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0136-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.031

Preparation of monodisperse porous microsphere by microfluidic methods and study on its adsorption properties for oil

YU Ya-lan, YIN Feng*, TANG Shi-bo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A glass capillary-based microfluidic device is employed to prepare highly monodisperse oil-in-water (O/W) emulsions. Using monodisperse O/W emulsions as templates, a series of monodisperse MMA/styrene porous copolymer microspheres are fabricated rapidly by UV light-induced free-radical polymerization method. Compared with traditional thermal polymerization methods, this method does not need complex devices and is easy to operate. The microspheres' porous structure is regulated and controlled accurately through changing the mass fraction of emulsifier PGPR and its performance for adsorbing oil is studied. The adsorption capacity of the microspheres for oil can reach 5.8 g · g⁻¹ when the mass fraction of PGPR in O/W emulsions is 7.5% (w/v). The microspheres will be attractive in oil adsorption field in the future.

Key words: microfluidic technology; monodisperse; porous microspheres; adsorption of oil

近年来,原油污水处理的问题引起学者们普遍重视^[1-2],其中吸附法由于成本低廉、吸附效率高、操作简单而得到普遍应用^[3]。最近报道的多孔类高分子微球因具备良好的疏水性和孔结构,具有吸油率高、吸附种类多、选择性吸收强等特点而广泛应用于吸附领域^[4-8]。而传统制备共聚微球的方法多采用热引发悬浮/乳液聚合法,制备的微球单分散性差,且需要控制搅拌速率、温度,反应时间较长,操作比较复杂且无法实现对乳液及微球粒径的精确控制。

微流控技术相比传统制备方法可实现对微球粒径的精确控制,通过增加多级装置可控制备结构复杂的复合微颗粒,装置搭建简单易操作,近年来得到

越来越多的应用。其制备的微颗粒结构可控、粒径均一、单分散性好^[9-11]。因此,笔者采用微流控光引发技术实现甲基丙烯酸甲酯(MMA)/苯乙烯(St)共聚微球的快速制备,通过调节乳化剂 PGPR 的质量分数,从而控制水相中水分子在油相中的传质,实现对微球孔结构的调控^[12-13]。同时探究了 PGPR 质量分数对微球形貌结构、表观密度、孔隙率的影响,并考察了微球对柴油的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验及仪器

苯乙烯(St),成都科龙化工试剂厂生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA),成都科龙化工试剂厂生产;安息

收稿日期:2017-11-15;修回日期:2018-04-17

基金项目:国家自然科学基金(21506175)

作者简介:余亚兰(1984-),女,博士,讲师,研究方向为微流控技术,yu_yalan2009@126.com;尹峰(1989-),男,硕士研究生,研究方向为微流控技术,通讯联系人,402928050@qq.com。

香双甲醚(BDK),上海阿拉丁生物制药公司生产;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),上海阿拉丁生物制药公司生产;聚甘油蓖麻醇酯(PGPR),丹尼斯克有限公司生产;PluronicF127, Sigma-Aldrich 试剂公司生产;甘油,成都科龙化工试剂厂生产;苏丹红,成都科龙化工试剂厂生产;0#柴油,中国石油公司生产。

紫外灯,功率为1000W,北京天脉恒辉有限公司生产;OLYMPUS工业显微镜,CX31型,日本OLYMPUS公司生产;生物显微镜,BM1000型,南京江南永新光学有限公司生产;扫描电镜SEM, TM3030型,日本HITACHI生产;拉针仪,PN-30型,日本Narishige公司生产;注射泵, TYD01-01型,保定雷弗流体科技有限公司生产;5 μL 微量进样器,上海安亭微量进样器厂生产;方形玻璃管,内径1 mm,美国 VitroCom 公司生产;精密天平, MX5型,梅特勒托利多仪器生产。

1.2 微流控装置

微流控装置通过由方形玻璃管、圆柱形玻璃毛细管组成的同轴微通道结构以及作为流体进口的针头用环氧胶密封固定在载玻片上来制作,如图1所示。圆柱形玻璃毛细管包括注射管和收集管,外径均为1 mm,内径分别为550 μm 和400 μm 。方形管内径为1 mm,与圆柱形毛细管外径相匹配,因而圆柱形玻璃毛细管刚好可以插入方形管内形成共轴微通道结构。注射管的一端用拉针仪加工成80 μm 的锥口并插入收集管内。注射泵分别以恒定的速度推送内外管道内的流体,油相从注射管注入,水相从方形管注入,两相流体在注射管锥端相互剪切,在剪切力和表面张力的作用下形成均一稳定的水包油乳液。

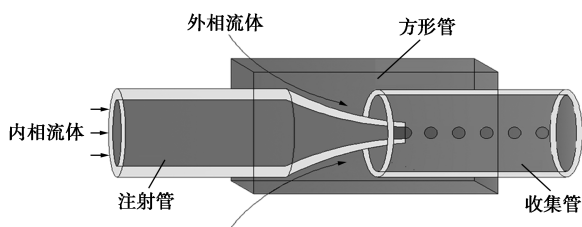


图1 单级微流控装置

1.3 多孔共聚微球的制备

将8.0 mL MMA、2.0 mL St、0.5 mL EGDMA、0.5 g PGPR、0.1 g BDK 搅拌至完全溶解作为内油相;50 mL 去离子水、0.5 g F127、10 g 甘油搅拌均匀

作为外水相。利用注射泵分别以5、90 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度将油相与水相注入微流通道内,用装有水相的称量瓶接收大小均一稳定的乳液,在紫外灯下照射30 min 引发油相发生交联固化,无水乙醇洗涤未反应的单体及乳化剂,纯水洗涤后即可得到多孔共聚微球。微流控技术制备多孔微球的原理是利用外水相与内油相在流体剪切力与表面张力的作用下,在注射管锥端形成连续稳定单分散乳液,由于MMA微溶于水,在油水界面通过水分子的传质可形成水滴,乳化剂PGPR可调控油水相界面的传质阻力大小,如图2所示。通过改变PGPR质量分数实现对聚合物微球孔结构的精确调控。最后,通过紫外灯引发自由基光聚合便可形成多孔共聚微球。

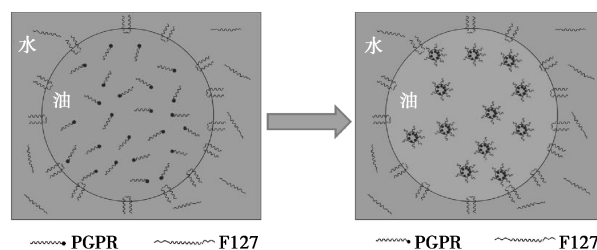


图2 油滴与水相的传质过程

2 结果与讨论

2.1 红外图谱分析

聚合物微球的红外分析图谱如图3所示。由图3中可以看出,700、750、1490 cm^{-1} 和2899 cm^{-1} 处为聚苯乙烯的特征吸收峰,1750 cm^{-1} 和1190 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸甲酯 C=O 键和 C—O—C 键的伸缩振动峰。说明成功制备了甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚微球。

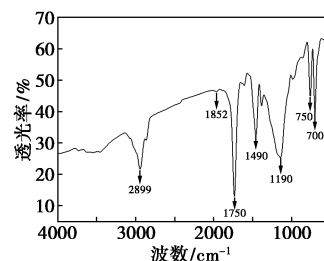
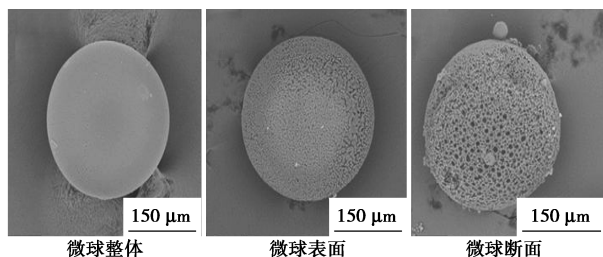


图3 MMA-St 共聚微球的红外光谱图

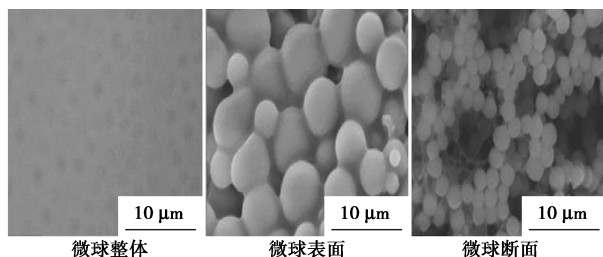
2.2 微球形貌和微观结构

MMA-St 微球的扫描电镜图如图4所示。由图4中可以看出,PGPR质量分数为0%时,微球表面致密光滑无孔结构产生,微球内部也无孔结构产生。这是由于单体油滴与水相没有传质未形成水滴;

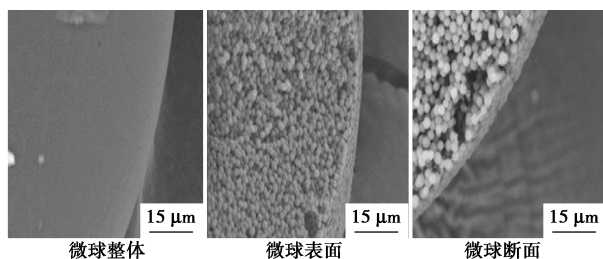
PGPR 质量分数为 2.5% 时,微球表面出现裂纹状形貌伴随有少量孔结构,其内部也出现了孔结构,微球的颗粒感变强;PGPR 质量分数为 7.5% 时,微球表面及内部孔结构明显增多且孔径较大成蜂窝状。这是由于 PGPR 质量分数增加使油水界面张力减小,传质阻力减小,从而有利于油水相界面传质产生更多的水滴,光聚合固化后形成孔结构增多导致的。



(a) PGPR 质量分数为 0%



(b) PGPR 质量分数为 2.5%



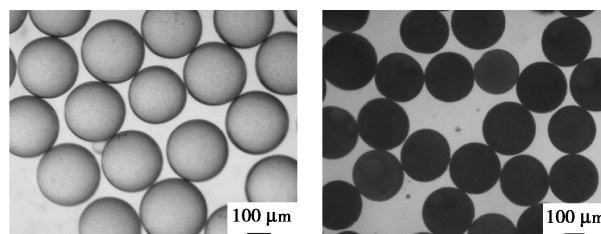
(c) PGPR 质量分数为 7.5%

图 4 不同 PGPR 质量分数的 O/W 乳液制备的微球扫描电镜图

2.3 微球粒径及单分散性分析

随机选取 PGPR 质量分数为 0%、2.5%、5%、7.5% 的微球各 150 粒并在工业显微镜下测量粒径大小,计算出平均粒径大小分别为 253、262、272、280 μm。利用公式 $CV = 100\% \times [\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D}_n)^2 / (N - 1)]^{1/2} / \bar{D}_n$ 计算 4 组样品的 CV 值分别为 4.9%、4.2%、4.0%、3.9%。样品的 CV 值均低于 5% 说明微流控装置制备的微球粒径大小均一、单分散性良好。其中 PGPR 质量分数为 0% 和 7.5% 的微球光学显微图片及粒径分布图如图 5、图 6 所示。由图 5、图 6 可以看出,随着 PGPR 质量分数的增加,制备

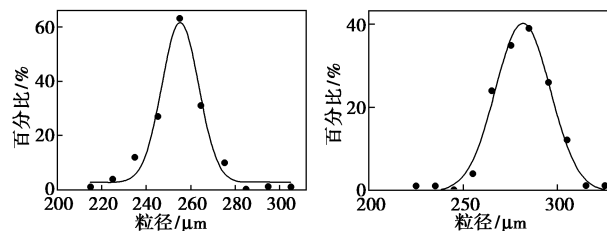
的微球粒径呈现微弱增大的趋势。因为粒径主要受内外相流速比、微通道管径、流体的黏度及表面张力的影响,同一装置流速条件相同时,PGPR 质量分数增加使油相黏度增大,抗剪切能力增强,因而微球的粒径变大^[14]。



(a) PGPR 质量分数为 0%

(b) PGPR 质量分数为 7.5%

图 5 PGPR 质量分数分别为 0%、7.5% 的微球光学显微图片



(a) PGPR 质量分数为 0%

(b) PGPR 质量分数为 7.5%

图 6 PGPR 质量分数为 0%、7.5% 的微球粒径分布图

2.4 微球表观密度及孔隙率测算

为考察聚合物微球的表观密度随 PGPR 质量分数的变化,分别取约 150 粒 PGPR 质量分数分别为 0%、2.5%、5%、7.5% 的微球作为样品,以平均粒径测算出 150 粒样品的总体积 V ,用精密天平称量这 150 粒样品的质量,计算出聚合物微球的表观密度。由于 PGPR 质量分数为 0% 的微球结构为致密无孔结构,假定其孔隙率为 0%,通过公式 $\varepsilon_i = 1 - \rho_i / \rho_0$ 计算出微球的孔隙率(ρ_0 为 PGPR 质量分数为 0% 的微球表观密度)。微球表观密度及孔隙率如表 1 所示。由表 1 可以看出,PGPR 质量分数为 0%、2.5%、5%、7.5% 时,微球表观密度分别为 0.166、0.135、0.117、0.083 g/cm³,孔隙率分别为 0%、18%、29%、49%。随着 PGPR 质量分数的增加,微球表观密度越来越小,孔隙率越来越大,这是由于微

表 1 PGPR 质量分数对微球表观密度及孔隙率影响

	微球 PGPR 质量分数/%			
	0	2.5	5	7.5
表观密度/(g·cm ⁻³)	0.166	0.135	0.117	0.083
孔隙率/%	0	18	29	49

球孔洞结构增加变得越来越疏松导致的,这与扫描电镜的表征结果相一致,也验证了其致孔机理。

2.5 微球吸附性能研究

分别称量 PGPR 质量分数为 0%、2.5%、5%、7.5% 的微球质量为 m_i ,将微球倒入装有纯水的试剂瓶中,用 5 μL 微量进样器向试剂瓶注入经苏丹红染色的柴油直至达到饱和状态,记录下注入柴油体积 v_i 。利用公式 $k_i = (\rho_i \times v_i \times 10^{-3}) / m_i$ 计算微球的吸附率,如表 2 所示(其中 k_i 表示吸油率, ρ_i 表示柴油密度)。由表 2 可以看出,PGPR 质量分数为 0%、2.5%、5%、7.5% 时,微球的油吸附率分别为 2.8、3.7、4.6、5.8 g/g。当 PGPR 质量分数为 0% 时,油吸附率较低,吸附油滴后微球颜色较浅,这是由于微球孔结构较少,没有足够的微通道使柴油进入微球内部。而随着 PGPR 质量分数增多,在范德华力作用下,油分子与共聚微球迅速亲和,同时微球表面及内部产生越来越多的微通道使柴油进入微球内部^[15-16],因而可以吸附更多的柴油。

表 2 PGPR 质量分数对微球吸附率的影响

	微球 PGPR 质量分数/%			
	0	2.5	5	7.5
吸附效率/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	2.8	3.7	4.6	5.8

3 结论

(1)相较于传统的热聚合法,微流控法制备的微球操作简单,无需复杂设备,制备的微球粒径均一,单分散性良好。微球具有孔结构,可通过改变 PGPR 质量分数实现对微球孔结构的精确可控。

(2)微球可漂浮于水面上,具有良好的油吸附性能,PGPR 质量分数为 7.5% 的微球的油吸附效率可达 5.8 g/g。因而可用于吸附水面上的油污,对于保护环境具有潜在的应用价值。

参考文献

[1] Pintor A M A, Vilar V J P, Botelho C M S, *et al.* Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 229-255.

[2] 桂客.海上溢油污染的危害及防治措施[J].*环境保护与循环经济*, 2011, 31(11): 56-58.

[3] Adebajo M O, Frost R L, Klopogge J T, *et al.* Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties [J]. *Journal of Porous Materials*, 2003, 10(3): 159-170.

[4] Reddy P M, Chang C J, Chen J K, *et al.* Robust polymer grafted Fe_3O_4 nanospheres for benign removal of oil from water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 27-35.

[5] Zhang Y, Wei S, Liu F, *et al.* Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds [J]. *Nano Today*, 2009, 4(2): 135-142.

[6] Pan Y, Wang J, Sun C, *et al.* Fabrication of highly hydrophobic organic-inorganic hybrid magnetic polysulfone microcapsules: A lab-scale feasibility study for removal of oil and organic dyes from environmental aqueous samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309(2): 65-76.

[7] Gu J, Jiang W, Wang F, *et al.* Facile removal of oils from water surfaces through highly hydrophobic and magnetic polymer nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301(19): 492-499.

[8] 杨冬花, 武正策, 林芸, 等. 高吸附率的高分子微球合成及表征 [J]. *太原理工大学学报*, 1998(3): 250-252.

[9] Utada A S, Lorenceau E, Link D R, *et al.* Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device [J]. *Science*, 2005, 308(5721): 537-541.

[10] Chu L Y, Utada A S, Shah R K, *et al.* Controllable monodisperse multiple emulsions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(47): 8970-8974.

[11] Wang B, Prinsen P, Wang H, *et al.* Macroporous materials: Microfluidic fabrication, functionalization and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 855-914.

[12] Das S, Heasman P, Teng B, *et al.* Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 1515-1563.

[13] Zhang M J, Wang W, Yang X L, *et al.* Uniform microparticles with controllable highly interconnected hierarchical porous structures [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(25): 13758-13767.

[14] 宋子凡, 韦俊, 付曹飞, 等. 微流体技术制备粒径可控且均一的 SDB-TPGDA 多孔微球 [J]. *精细化工*, 2014, 31(9): 1057-1060.

[15] 徐龙宇, 朱靖, 闫向阳, 等. 吸油材料对溢油吸附的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(2): 141-143.

[16] 蔺海兰, 廖双泉, 张桂梅, 等. 高吸油性树脂的研究进展 [J]. *热带农业科学*, 2005, 25(2): 78-83. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。