

知识介绍

Pickering 乳液聚合技术 在制备中空复合体中的应用

张卫红, 范晓东, 王景霞, 田 威

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要:介绍了近年来应用 Pickering 乳液聚合技术制备中空复合体的研究, 并对包括稳定剂表面性质、用量以及水油比等对此类乳液稳定性及复合体形貌的影响因素进行了讨论。

关键词:Pickering 乳液; 中空复合物; 制备; 稳定剂

中图分类号: TQ316.345

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0086-04

Advance on Pickering emulsion polymerization in fabricating hollow composite structures

ZHANG Wei-hong, FAN Xiao-dong, WANG Jing-xia, TIAN Wei

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The recent development of fabricating hollow composite structures using Pickering emulsion polymerization is reviewed. Moreover, the factors that can affect the stability of emulsion and the size of composite structures, including surface properties and dosage of stabilizing agent, the ratio of water to oil, are also discussed in this paper.

Key words: Pickering emulsion; hollow composite; fabricate; stabilizing agent

中空复合体具有较大的内部空腔, 可包含如活性药物、催化剂、有机废物等, 在药物控制释放、新型催化剂制备、分离纯化处理等领域有广阔应用前景^[1-2]。制备中空复合体近年来研究较多的是“模板法”, 即在溶液相中用溶胶-凝胶法^[3]、层-层自组装法^[4]包裹模板核或预先对核表面进行化学修饰引入特殊的功能基团诱导表面反应对核进行包裹^[5], 然后通过溶液刻蚀^[6]或煅烧^[7]的方法除去模板核。该方法的缺点是需多步操作, 耗时且在除去核时可能会影响到中空复合物的形貌、结构和性质。而以种子乳液为核的中空聚合物制备则更复杂, 一般需先合成酸性的种子乳液核, 再在其外合成可渗透的聚合物硬壳层, 然后在接近壳层玻璃化转变温度下通过碱中和水溶胀等方法扩大内腔尺寸, 最后降温固定外壳层并除去内包的水及电解质, 形成中空或多孔聚合物^[8]。1907 年 Pickering 发现超细的固体颗粒可以代替表面活性剂稳定地存在于油水界面, 能阻止分散的油(水)微滴再次凝聚为大液滴而分

相, 起到了稳定乳液的作用^[9]。这一发现早期应用于原油的开采、化妆品制造和污水处理等领域。近年来 Pickering 乳液技术已引起了许多科学领域研究者的关注, 以各种超细固体颗粒为稳定剂制备具有特殊性质的 Pickering 乳液^[10]或 Pickering 乳液滴为模板来制备各种复合微球已成为研究的热点^[11-12], 在此基础上该技术被一些研究者创新性地用来制备空心微球或微囊, 又为制备新型中空复合体开辟了快捷之路。尽管此类研究的报道目前还很少, 但该技术在制备中空复合体方面的优越性已得到初步展现。经过对近年来相关研究报道的研究和整理, 本文从制备及影响因素 2 个方面介绍了该技术在制备中空复合体方面的研究。

1 球形中空复合物制备

由于在乳液体系中, 液滴为达到表面能最小的稳定状态, 一般均以球形存在, 故采用 Pickering 乳液技术制备的中空复合体大都为球形, 按油水界面稳

收稿日期: 2008-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(20674060)项目

作者简介: 张卫红(1972-), 男, 博士生, 讲师; 范晓东(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子及药物控释高分子材料的研究, 通讯联系人, zwh10430@sina.com。

定粒子以及复合微球的结构,可分为以下几类。

1.1 无机稳定剂/无机外层复合结构

Shen 等^[13]以经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性的 Fe_3O_4 纳米颗粒为稳定剂制得环己烷为内油相的 Pickering 乳液体系,在此模板上用四乙氧基硅烷为二氧化硅的前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了内包“软核”的 Fe_3O_4 /二氧化硅复合微球,经离心、清洗、低温(80℃)真空干燥等过程除去有机溶剂核,得到了磁性二氧化硅中空微球。由于该过程避免了传统煅烧或溶剂刻蚀除核时对产物结构和性质可能产生的影响,所得中空复合体的磁性受制备过程影响很小。该技术在吸附重金属离子和有机污染物方面有一定的应用前景。

1.2 无机稳定剂/聚合物复合结构

以无机微细粒子为 Pickering 乳液稳定剂,通过在其表面引发聚合反应包裹一层聚合物层,再通过干燥除去内包溶剂核制备无机/聚合物复合中空微球技术已成功制备了二氧化硅/聚苯胺^[14]、氧化锌/聚苯胺^[15-16]、 Fe_3O_4 /聚苯乙烯等中空微球^[17]。其经典的做法是将一定量无机纳米颗粒分散于纯水中,超声振荡使其分散均匀,然后将含有引发剂、聚合物单体、有机溶剂在内的油相溶液加入已超声分散的无机纳米粒子/水体系,在高强度搅拌或大功率超声振荡下形成稳定的 Pickering 乳液。而后移入烧瓶中按聚合条件进行反应,分离出聚合物微球后在空气中挥干或在真空干燥箱中低温烘干即得中空微

球。例如 Chen 和 Colver 等^[18]就通过纳米 TiO_2 稳定 Pickering 乳液聚合方法制得二氧化钛/苯乙烯-二乙烯基苯共聚物空心微球。

1.3 聚合物胶粒为稳定剂

以聚合物微细粒子为稳定剂,通过 Pickering 乳液聚合制备中空微球的研究主要集中在聚苯乙烯胶粒上,由于其为疏水性胶粒,很难稳定地存在于油水界面,故常需对其表面进行改性,使其具备一定的亲水性,从而能起到 Pickering 稳定剂的作用。例如 He 等^[19]就以经磺化处理获得适当亲水性的 PS 颗粒为稳定剂,甲基丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯为油性单体,利用 Pickering 乳液聚合技术制得了具有空心核/多孔壳层的笼状聚合物微球。另外, Bon 等^[20]通过两步 Pickering 乳化过程,以经陶土披甲处理的聚苯乙烯微球为乳液稳定剂,十六烷、聚二乙氧基硅氧烷(PDEOS)为油相通过高强度搅拌制得稳定 Pickering 乳液,再加入 PDEOS 水解促进剂三乙基胺(TEA)滚动搅拌,制得二氧化硅/聚苯乙烯微球为外壳层,水解产物二氧化硅为内核的复合微球,最后经 600℃煅烧去除内外层的有机部分核得到具有双重空心结构的二氧化硅微球。

2 非球形中空复合物制备

Bon 等^[21]以过量的经交联聚苯乙烯改性的 Laponite 陶土微粒(平均粒径 340 nm)为 Pickering 乳液稳定剂,让以苯乙烯、1-溴己烷、偶氮异丁基腈等

(上接第 85 页)

可持续发展经济具有重要意义的生物降解塑料的开发上更是不甘落后,目前设有开发机构和生产企业十几家,其中 Gargill Dow 公司是目前世界上生物降解塑料产业化生产规模最大的公司,主要生产聚乳酸系列的生物降解塑料,已建成 14 万 t/a 规模的生产能力,并和意大利 Amprica 公司、中国台湾威猛工业公司(WMI)共同合作,大举推进聚乳酸在包装等方面的应用。该公司投资 30 亿美元进行聚乳酸和聚交酯的大规模产业化。美国 Warner-Lawbert 公司建立了 1 套 4.5 万 t/a 的工业化生产线,大规模生产淀粉系列的生物降解塑料,并有 3 个同等规模的生产线在建设中。美国杜邦公司和伊士曼公司生产聚酯系列生物降解塑料,商品名分别为“Biomax”和“Faster-Bio”,主要用于家用垃圾袋、餐具、尿布、花盆、农用薄膜等,其产品正在德国市场推广。

较低的生产费用和高涨的油价,使聚乳酸生产

的经济性将会更好。NatureWorks 公司以谷物为原料生产的这种聚合物,可节约现在使用 PET 聚酯的某些应用领域的费用。位于布鲁塞尔的该公司聚乳酸的生产费用已下降 68%,聚乳酸现在已可与 PET 相竞争,在今后几年内将可与聚苯乙烯(PS)相竞争。据该公司称,聚苯乙烯价格波动性很大,当今在许多地区聚乳酸已可与 PS 相竞争。比利时零售商 Delhaize 已开始使用 NatureWorks 公司的 PLA 用于生产装运新鲜生菜箱,将这种材料用于粮食、水果和蔬菜包装的可行性正在评估当中。

谷物生产聚合物的制造商 Cereplast 公司在 2006 年召开的美国谷物培育者协会年会上称,生物聚合物的价格水平现已可与石油为原料的塑料相竞争。美国纳米技术的进步使这一工艺技术可在较低的温度下与聚合物加工优势结合在一起。该公司看好生物塑料市场。世界上由生物制造的塑料取得很大进展,其价格已与传统的石油制造的塑料相似。■

为油相的乳液在柱塞泵的推动下通过毛细管,成功制备出了稳定的非球状微米级液滴。通过改变毛细管的尺寸来控制非球形液滴的大小,在此基础上,只要升温引发苯乙烯聚合然后干燥即可制得空心的非球形陶土/聚苯乙烯复合微球。

3 影响 Pickering 乳液稳定性及复合物尺寸的因素

3.1 稳定剂颗粒的表面性质

固体颗粒能否稳定存在于油水界面关键取决于其大小、形状及浸润性,其中浸润性尤其重要,Tarmbe、Noble 等^[22-23]根据各自的研究结果指出, Pickering 乳液的性质主要由稳定剂粒子的浸润性决定,一般情况下,亲水性的颗粒易于稳定水包油型(O/W)乳液,而亲油性较强的颗粒则易于稳定油包水型(W/O)乳液。固体颗粒的亲水亲油性常用相界面接触角来描述,接触角大于 90°表示颗粒的亲油性较强,反之则亲水性强。从理论上讲,接触角为 90°时颗粒的两亲性最佳,其稳定乳液的能力也最强。据文献^[13]报道,当固体颗粒的相界面接触角处于 60°~85°时,可稳定水包油型乳液;对油包水型乳液,稳定剂颗粒的较佳接触角为 95°~120°。

而一般可得到的超细粒子均不具有合适的两亲性,直接使用不能达到稳定 Pickering 乳液的效果,需对其进行表面化学修饰。一般可通过向其部分表面引入与其本身亲水(油)性相反的基团(或高分子链段),并控制 2 种基团的比例,使改性后的粒子具有理想的两亲性。有时也采用同时向纳米粒子表面按比例引入亲水和亲油的基团(或高分子链段)的方法。例如 Liu 等^[24]通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合反应向纳米金颗粒表面按比例引入疏水性的聚苯乙烯(PS)链段和亲水性的聚乙二醇甲酯基丙烯酸甲酯(PPEGMA)链段,实验证明纳米金表面 PS/PPEGMA 质量比为 1/3 时所得改性纳米颗粒具有较好的 Pickering 乳液稳定作用。He 等^[25]用浓硫酸处理疏水性聚苯乙烯(PS)乳胶粒,向其表面引入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),制得了接触角 90°左右的两亲性磺化聚苯乙烯(SPS)乳胶粒,并通过其在乙酸丁酯/水界面的自组装制得单分散 Pickering 乳液微滴。He 和 Li 等^[26]用二氯二甲基硅烷处理亲水性较强的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 颗粒,使其获得一定的亲油性,控制其作为 Pickering 乳液稳定剂时嵌入油相的深度,再在水相中加入硫代乙酰胺将暴露于水相中的碱式碳酸铜转变为硫化铜,最终制得

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{CuS}$ 双面微球。Takahara 等^[27]发现使用烷基硅烷处理过的二氧化硅颗粒可以稳定地存在于油水界面。

3.2 水油比例

水油比例不同所得乳液的性质及乳液滴的尺寸亦有差异。Bon 等^[20]在研究中发现其他条件不变的情况下,将油相/水相体积比由 4/10 调整到 8/3,则会得到反向的 Pickering 乳液,即原乳液由 O/W 型变为 W/O 型。He^[28]以纳米级氧化锌颗粒为稳定剂,甲苯为油相(溶有单体苯胺),与溶有引发剂(过硫酸铵)的水相在超声作用下形成了 Pickering 乳液,并引发了 Pickering 乳液聚合。实验证明甲苯与水的比例对所得复合物形貌影响很大,当甲苯/水体积比为 0.03~0.07 时可得到纤维状复合物;比例增到 0.11 则得到树枝状复合物,比例缩小到 0.01 可得到多面体形貌。YANG 等^[17]在研究反相 Pickering 乳液聚合时发现,水相比例发生变化所得乳液滴的稳定性及尺寸分布均会发生明显变化。为了得到空心结构的复合物,油水比例更需仔细调节,根据文献^[15-16,18,20]报道,在以 O/W 型 Pickering 乳液滴为模板制备空心复合体时,油/水比例最小为 1/30,最大可达到 2/5。

3.3 稳定剂用量

随着微细颗粒稳定剂的加入,由于表面能效应,乳液滴的直径会相应的减小,故而可以通过改变稳定剂用量的方式来调节最终产品微粒的大小。Shen 等^[13]在实验中发现随着固体颗粒稳定剂用量增加,所得乳液滴直径逐渐变小,尺寸分布进一步变窄。He 等^[14]在以纳米 SiO_2 作为稳定剂制备纳米二氧化硅/聚苯胺微球时,在不改变其他条件的情况下改变了纳米粒子的加入量,结果发现随着纳米颗粒加入量的增多,所得乳胶粒的尺寸变小;而且还发现即使纳米颗粒的量不足以覆盖乳胶粒的全部外表面, Pickering 乳液依然稳定;Stamou 等^[29]、Midmore^[30]也有过类似报道,而且 Midmore 还估算出在 O/W 型 Pickering 乳液中,当稳定剂加入量相当于在油滴表面形成紧密刚性外壳所需微粒用量的 29%时,即可得到稳定的乳液。在制备具有空心结构的复合微球的相关文献中,固体稳定剂的用量一般为油相质量的 10%左右为宜。

3.4 单体加入量

可聚合单体加入量对能否形成空心结构以及复合体的壁厚影响很大。YANG 等^[17]发现在其他条件不变时,苯乙烯单体加入量增加到 5 g,只能得到实

心的复合物微球。为得到壁厚适当且具有一定机械强度的中空复合体,单体加入比例不宜太低,否则所得复合体的壳层在干燥时会因失去内核的支持而变形甚至破裂。在用表面交联方法制备中空复合体壳层中,亦采取增加交联剂用量或延长交联反应时间的方法来提壳层的机械强度。

4 结语

Pickering乳液聚合技术具有传统乳液技术不可比拟的优点,诸如制备中无泡沫、低毒以及低成本,而且采用该法制备中空复合微球操作简便,更是明显优越于传统的乳液聚合法。该技术的发展方向是构造出具有独特空间构型的复合体,如制备两半球性质各异的双面颗粒或具有温敏、热敏、pH响应性的复合体;在制备单体上也会从传统的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等向生物相容性和降解性更好的壳聚糖、环糊精、乳酸等发展。随着科学研究的不断深入,该方法的更多用途会被开发出来,其在医药、生化分离、新型高分子材料、催化剂等领域的应用前景极其广阔。

参考文献

- [1] Wang Z J, Qian L, Wang X L, *et al.* Construction of hollow DNA/PLL microcapsule as a dual carrier for controlled delivery of DNA and drug [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 326: 29 - 36.
- [2] Xie G W, Lu Z G, Wang Z B, *et al.* Synthesis and catalytic properties of amorphous Ni-P alloy hollow microspheres [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 1766 - 1769.
- [3] Liu R J, Li Y J, Zhao H, *et al.* Synthesis and characterization of Al₂O₃ hollow spheres [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 2593 - 2595.
- [4] Zhang Y, Guan Y, Zhou S. Single component chitosan hydrogel microcapsule from a layer-by-layer approach [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (4): 2365 - 2369.
- [5] Qian Z, Zhang Z C, Li H M, *et al.* Facile preparation of monodisperse hollow cross-linked chitosan microspheres [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46: 228 - 237.
- [6] Li G L, Yang X L, Bai F. A facile route to poly(divinylbenzene) hollow microspheres with pyridyl group on the interior surface [J]. *Polymer*, 2007, 48: 3074 - 3081.
- [7] Kim Y J, Chai S Y, Lee W I. Control of TiO₂ structures from robust hollow microspheres to highly dispersible nanoparticles in a tetrabutylammonium hydroxide solution [J]. *Langmuir*, 2007, 23(19): 9567 - 9571.
- [8] Kowalski. Multi-stage opacifying polymer particles containing non-polymeric acid absorbed therein: US, 4970241 [P]. 1990 - 11 - 13.
- [9] Pickering S U. Emulsions [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1907, 91: 2001 - 2021.
- [10] Torres L G, Iturbe R, Snowden M J, *et al.* Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, 2007, 302: 439 - 448.
- [11] Zhang J, Chen K Q, Zhao H Y. PMMA colloid particles armored by clay layers with PDMAEMA polymer brushes [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2008, 46: 2632 - 2639.
- [12] Kim S H, Yi G R, Kim K H, *et al.* Photocurable pickering emulsion for colloidal particles with structural complexity [J]. *Langmuir*, 2008, 24 (6): 2365 - 2371.
- [13] Shen S L, Wu W, Guo K, *et al.* A novel process to synthesize magnetic hollow silica microspheres [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 311: 99 - 105.
- [14] He Y J, Yu X Y. Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 2071 - 2074.
- [15] He Y J. Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route [J]. *Powder Technology*, 2004, 147: 59 - 63.
- [16] Jeng J, Chen T Y, Lee C F, *et al.* Growth mechanism and pH-regulation characteristics of composite latex particles prepared from Pickering emulsion polymerization of aniline/ZnO using different hydrophilicities of oil phases [J]. *Polymer*, 2008, 49: 3265 - 3271.
- [17] Yang S, Liu H R, Zhang Z C. A facile route to hollow superparamagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres via inverse miniemulsion polymerization [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2008, 46: 3900 - 3910.
- [18] Chen T, Colver P J, Bon S A F. Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO₂-stabilized pickering emulsion polymerization [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2286 - 2289.
- [19] He X D, Ge X W, Liu H R, *et al.* Synthesis of cage-like polymer microspheres with hollow core/porous shell structures by self-assembly of latex particles at the emulsion droplet interface [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 5891 - 5892.
- [20] Bon S A F, Chen T. Pickering stabilization as a tool in the fabrication of complex nanopatterned silica microcapsules [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 9527 - 9530.
- [21] Bon S A F, Mookhoek S D, Colver P J, *et al.* Route to stable non-spherical emulsion droplets [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 4839 - 4842.
- [22] Tambe D E, Sharma M M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1993, 157(1): 244 - 253.
- [23] Noble P F, Cayre O J, Alargova R G, *et al.* Fabrication of "hairy" colloidosomes with shells of polymeric microrods [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(26): 8092 - 8093.
- [24] Liu L, Zhang J, Wu C L, *et al.* Surface-active gold nanoparticles with mixed polymer brushes as surfactants in the preparation of polystyrene colloid particles [J]. *Macromol Rapid Commun*. 2008, 29: 45 - 51.
- [25] He X D, Ge X W, Liu H R, *et al.* Self-assembly of latex particles at droplet interface to prepare monodisperse emulsion droplets [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 301: 80 - 84.

同时也减少了冷却阶段水的消耗。传统复合酶液化和发酵步骤由水解和发酵同时进行的一步工艺所替代。

第 2 种酶是纤维素酶,它是一种具有复合活性的酶,含有纤维素和半纤维素降解酶。一个单一的真菌培养可以产生将复杂木质纤维给料有效转化为可发酵糖所必须的所有酶,因此该法比复合酶的制备成本低。

这些酶在水解过程中已经有机结合,而在制备乙醇时水解可以有效将纤维素和淀粉给料结合起来。这种有机结合通过将纤维素给料替换 25% 玉米就可以降低整个玉米给料的成本,同时可以提高发酵效率以及从纤维素中提取乙醇的蒸馏效率。利用 ATCSH 技术,AE 生物燃料公司计划以最低的成本将木质纤维素给料纳入到现有玉米乙醇生产装置中。 Chemical Engineering, 2008, 115(9):16

变压吸附挑战氮生产的 低温学技术

一种采用变压吸附(PSA)技术将氮从天然气中提取出来的试验装置已经开始启用,并在印度 Kuthalam 的天然气收集站和天然气公司(ONGC)成功运行。开发该 PSA 工艺的负责人 Kent Knaebel 指出:正常情况下,将天然气中其他成分进行液化获得氮。但是这对于 Kuthalam Gas 而言在经济上并不可行,因为该气体中仅含有体积分数为 0.05% 的氮。对于低温技术而言,商业生产氮的较低体积分数极限为 0.3%。

该试验装置 1 min 大约处理 1.11 m³ 的 Kuthalam 工厂的天然气并且在 4 个阶段回收纯氮 99%。重质碳氢化合物如己烷、戊烷、丙烷都是在第 1 阶段去除的;甲烷在第 2 阶段去除;轻质产物(大多为氮气)在第 3 阶段去除,剩下的 N₂ 在第 4 阶段去除。分离过程在室温

下进行,压力从初始的 620.1 kPa 到 482.3 kPa 之间变动。

Knaebel 是 PSA 工艺的发明者之一,目前 PSA 已经在美国 3 家氮工厂使用,但是它们均在氮体积分数为 1% ~ 5% 时使用的。印度的试验工厂标称是“首家氮浓度为 500 μL/L 时捕获氮”。该工艺的关键部分是具有合适的、专有的吸附剂,并且为了获得下个阶段所需要的氮纯度和流速而对各个阶段工艺的精心设计。

印度目前不生产氮,而是通过进口获得所需氮。Knaebel 相信他的工艺使 Kuthalam gas 生产氮,并且在价格方面比进口氮更具竞争力。他推测商业化装置会在成本方面比低温装置高,但是操作成本将会非常低。

Chemical Engineering, 2008, 115(9):13

煤制汽油工艺将在美国初次亮相

位于美国宾西法尼亚州匹兹堡的 Consol Energy Inc. 是美国最大的烟煤生产厂家,它与 Synthesis Energy Systems (SES) 公司联合投资在 Benwood 附近建造一座煤制油生产厂, Benwood 与 Consol 公司麾下的 Shoemaker 公司距离较近。该工厂计划 2011 年运营,将成为采用 SES 公司 U-Gas 气化技术的首家美国工厂。

Shoemaker 公司每天将提供 3 000 t 煤用于转化成合成气,而合成气将用来制备年产 72 万 t 的甲醇,随后将其转化为年产 37.84 亿 L 的汽油。该合资项目正与埃克森美孚研究与工程(Exxon Mobil Research and Engineering)公司协商能够采用其甲醇制汽油技术。

在 U-Gas 工艺中,煤粉于 1 028℃、1.38 MPa 条件下,在单级流化床气化器中进行气化。该工艺利用上升的氧气流燃烧,蒸汽同时用于将碳从废灰中分

离开来。废灰在操作温度下聚集并通过分离器下落,然而更细的煤粒在蒸汽-氧气流的作用下被卷起。SES 首个商业化的煤制甲醇厂于 2008 年在中国开始运营,第 2 个煤制甲醇厂计划于 2010 年于中国投产。

Chemical Engineering, 2008, 115(9):16

高效率制备纳米分散体的研磨机

一个结合有较大颗粒(0.3 ~ 0.5 mm)磨粉和超声技术的新型研磨机(纳米超声磨)用于制备相对高浓度的纳米分散体,该研磨机由日本 Inoue Manufacturing 公司和国家材料科学研究所联合开发而成。传统研磨机常使用小颗粒(粒径 0.015 ~ 0.050 mm)制备纳米分散体,但是由于小颗粒的分离难度较大及混合物的黏度较高等原因限制分散体的体积分数低于 1%。

该纳米超声磨使用氧化锆玻璃粉研磨材料,筛网能够将玻璃粉和碾磨材料分离开来,这些碾磨材料随后落入第 2 个装有超声传感器的操作室内,然后通过超声裂解(200 kHz, 1.2 kW)的空化效应将粒子尺寸变得更小。这样就可以通过泵将分散体送入粉体研磨机入口开始另一个循环。这些循环中每个都可以持续几分钟,它们一直继续直到能得到预期的产品浓度和尺寸分布。该公司确定了一个理想的处理时间,大约重复循环 160 min 左右,如可以在水中生产体积分数为 30% 的二氧化钛分散体,其中二氧化钛颗粒的原始尺寸为 35 nm,尺寸分布为 55 ~ 60 nm。除了二氧化钛之外,该公司还可以制备其他材料的分散体。

Inoue 公司计划不久将该纳米超声磨进行商业化,但是目前正在使用潜在顾客提供的材料进行材料性能的测试工作。 Chemical Engineering, 2008, 115(9):14

(上接第 89 页)

[26] He Y J, Li K S. Novel Janus Cu₂(OH)₂CO₃/CuS microspheres prepared via a Pickering emulsion route[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 306: 296 - 299.

[27] Takahara Y K, Ikeda S, Ishino S, et al. Asymmetrically modified silica particles: A simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(17): 6271 - 6275.

[28] He Y J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers[J]. Applied Surface Science, 2005, 249: 1 - 6.

[29] Stamou D, Musil C, Ulrich W P, et al. Site-directed molecular assembly on templates structured with electron-beam lithography[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3495 - 3497.

[30] Midmore B R. Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 132: 257 - 265. ■