

聚(环三磷腈-co-4,4'-(9-芴)二苯酚)微球的制备及其 稳定液体弹珠的性能研究*

卢荣杰 魏 玮** 陈泽锐 叶菁韬 罗 静 朱 叶 刘晓亚**

(江南大学化学与材料工程学院 食品胶体与生物技术教育部重点实验室 无锡 214122)

摘 要 以六氯环三磷腈和 4,4'-(9-芴)二苯酚为共聚单体,三乙胺为缚酸剂,乙腈为溶剂,通过一步沉淀聚合制备了疏水性的交联聚(环三磷腈-co-4,4'-(9-芴)二苯酚)(PZHF)微球,通过傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)对微球的化学结构和形貌进行了表征;进一步以该微球为稳定剂,通过包覆水滴成功制备了液体弹珠,研究了液体弹珠的静态稳定性以及共聚物微球在液体弹珠表面的分布情况,并考察了液体弹珠的气体透过性.结果表明,PZHF 微球具有高度交联的有机-无机杂化结构,平均粒径为 1.3 μm ,且微球表面较为粗糙,具有疏水性;用其包覆水滴可得到稳定的液体弹珠,微球在气-液界面上的排列较为疏松,使液体弹珠具有独特的气体透过性,外界气体可通过液体弹珠表面进入内部水相而不破坏弹珠自身的结构.

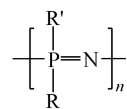
关键词 聚磷腈微球, 交联, 稳定剂, 液体弹珠, 气-液界面

润湿是自然界中一种最为常见的物理现象,也是物体本身的一种重要性质,主要取决于物体的化学组成以及微观物理结构.然而,润湿性能却在一定程度上限制了材料在自清洁^[1]、耐腐蚀^[2]、液体运输^[3]等领域的应用.解决这一问题的常用方法是制备不黏连的表面.

目前,制备不黏连表面的方法主要包括两种:第一种方法是制备具有低表面能或者微/纳米级粗糙度的表面. Erbil 等^[4]通过选用合适的溶剂和温度来控制聚丙烯表面的粗糙度,制备了具有超疏水特性的多孔凝胶状涂层. Hsieh 等^[5]利用二氧化钛纳米粒子和低表面能的全氟烷基甲基丙烯酸共聚物制备了兼具疏水和疏油性的表面.然而,液滴在超疏水表面仍然存在着接触角,其转运过程仍存有阻力.第二种方法则是利用疏水固体颗粒粉末吸附到气-液界面上,形成粒子包覆的液滴,这种液滴称之为“液体弹珠”.由于液滴的表面能较高,低表面能的颗粒吸附在液滴表面降低了液滴的表面张力,同时使得气-液界面与基板之间的距离达到了最大值,从而实现了液滴在基板表面自由地滚动而不会发生液体的泄漏.自

Aussilious 和 Quéré^[3]于 Nature 上首次报道以疏水性的硅烷改性的石松粒子作为稳定剂包覆水滴制备液体弹珠以来,越来越多的学者开始关注和研究液体弹珠. Tian 等^[6]以聚四氟乙烯粉末为稳定剂,包覆氯化钴溶液制备了液体弹珠,并将所制备的液体弹珠应用于气体传感. Fujii 等^[7]以 pH 响应性的疏水性聚苯乙烯乳胶粒子作为稳定剂,制备了具有 pH 响应性的液体弹珠,并对弹珠相关性进行了系统研究. Sun 等^[8]利用含氟的疏水单体制备了具有 pH 响应性的自组装胶束,并以胶束冷冻干燥得到的粉末作为稳定剂制备了液体弹珠.然而,上述报道的疏水性粒子虽然都能很好地解决微量液体的转运问题,但却存在制备过程复杂或反应条件苛刻等问题.

聚磷腈是以磷、氮原子交替排列的主链和有机取代的侧链共同组成的一类有机-无机杂化高分子(如下式所示):



由于具有有机-无机杂化的特殊结构,聚磷腈

* 2015-04-27 收稿,2015-06-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 21404049)和中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 JUSRP51305A)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wwei1985@jiangnan.edu.cn;lxy@jiangnan.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2015.15096

高分子兼具有机材料和无机材料的特性,因而在许多方面的性能是传统高分子所无法相比的,包括耐高低温^[9]、耐溶剂^[10]、反应位点多、具有良好的生物相容性^[11]等。因此,聚磷腈在众多领域均体现出重要的应用价值。目前,已有大量文献报道了聚磷腈在防火阻燃材料、生物医用材料、膜材料、荧光传感器、染料吸附剂、催化剂载体等领域的应用^[12-19]。然而,将聚磷腈微纳米材料作为稳定剂用于制备液体弹珠的研究还鲜见有报道。

本文以六氯环三磷腈和 4,4'-(9-芴)二苯酚为共聚单体,通过一步沉淀聚合的方法制备了疏水性的环交联型聚磷腈微球,制备过程简单温和;然后以该聚磷腈微球为稳定剂,通过包覆水滴制备了液体弹珠(如图 1 所示),并对液体弹珠的形貌及其性能进行了表征。本文一方面拓宽了液体

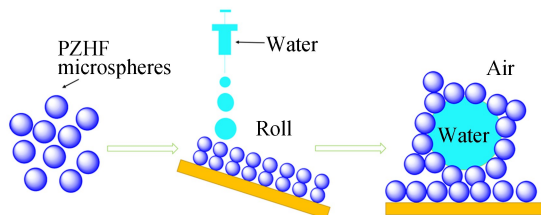


Fig. 1 Schematic illustration of preparation of liquid marble using polyphosphazene microspheres as an air-water interface stabilizer

弹珠制备材料的种类,为液体弹珠的制备提供了全新的思路;另一方面,聚磷腈高分子结构中含有的大量 P、N、O 等杂元素,将为液体弹珠的功能化和实际应用开辟新的研究方向。

1 实验部分

1.1 试剂

六氯环三磷腈(HCCP),购自济南万多鑫化工有限公司,经三次升华(60 °C, 0.05 mm Hg)提纯后使用;4,4'-(9-芴)二苯酚(BPHF),购自阿拉丁试剂有限公司,分析纯;三乙胺(TEA)、乙腈、丙酮均由国药集团化学试剂有限公司提供,分析纯;实验用水为去离子水,由江南大学提供。

1.2 聚(环三磷腈-co-4,4'-(9-芴)二苯酚)(PZHF)微球的制备

聚(环三磷腈-co-4,4'-(9-芴)二苯酚)微球是通过一步沉淀聚合的方法制备的。称取 0.2000 g HCCP 和 0.6047 g BPHF 置于圆底烧瓶中,加入 100 mL 乙腈,混合均匀后,向其中加入 4 mL TEA,立即密封烧瓶,50 °C 下在超声波清洗器(200 W, 40 kHz)水浴中反应 5 h。反应结束后离心,并分别用去离子水和丙酮洗涤离心产物 3 次,最后将产物在 35 °C 下真空干燥 24 h 即得 PZHF 微球。PZHF 微球的制备过程示意图如图 2 所示。

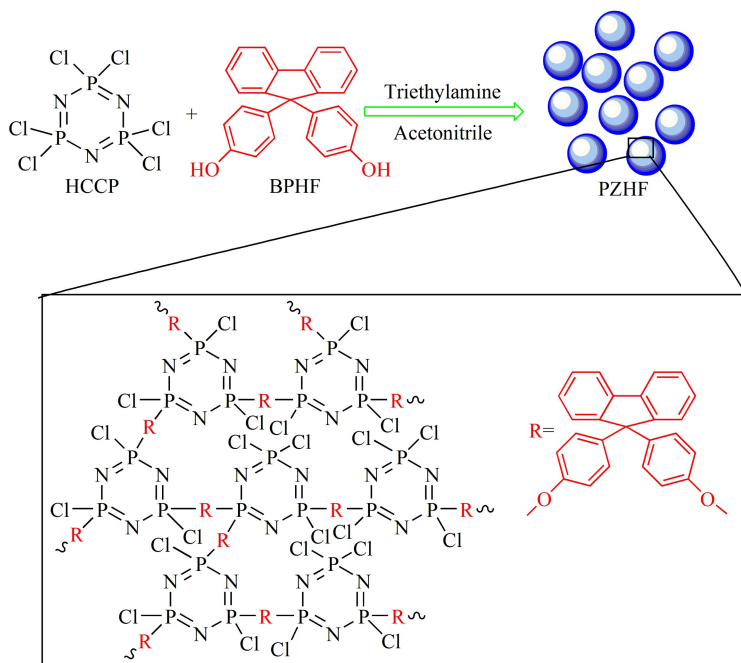


Fig. 2 Preparation route of PZHF microspheres

1.3 PZHF 微球的表征

取少量 PZHF 微球分散在无水乙醇中,然后滴在硅片表面,待乙醇挥发后用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立株式会社)观察样品形貌,加速电压为 2.0 kV;红外光谱由 Nicolet iS50 型傅立叶变换红外光谱仪(FTR,美国赛默飞世尔科技有限公司)测定,测试范围为 4000 ~ 750 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 16;X 射线光电子能谱(XPS)由 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)测定,测试条件:单色 Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$);静态水接触角是将 PZHF 粉末涂覆于载玻片上由 OCA15EC 型视频光学接触角测量仪(德国德菲仪器股份有限公司)测定。

1.4 液体弹珠的制备及表征

在散布有 PZHF 微球粉末的基板上,用微量进样器在粉末上方滴加一定量的去离子水,然后摇晃基板使水滴表面被 PZHF 微球粉末充分包覆而制得液体弹珠。将液体弹珠转移到载玻片上,采用光学显微镜(DM-BA 450,中国 Motic 公司)、数码相机(Nikon P500,日本尼康株式会社)、视频光学接触角测量仪(OCA15EC,德国德菲仪器股份有限公司)观察液体弹珠的形态。

2 结果与讨论

2.1 PZHF 微球的结构和形貌

图 3 是 PZHF 微球及共聚单体 HCCP 和 BPHF 的红外谱图。从 PZHF 微球的红外谱图可以看出,在 1499 cm^{-1} (a) 和 1447 cm^{-1} (b) 处有 2 个强吸收峰,归属于苯环上碳碳双键(C=C)的伸缩振动峰,上述两处特征峰的出现说明 PZHF 微球中存在 BPHF 的骨架结构;在 1183 cm^{-1} (c) 和 874 cm^{-1} (d) 处的 2 个强吸收峰,分别归属于磷腈环中磷氮双键(P=N)和磷氮单键(P-N)的伸缩振动峰,表明 PZHF 微球中存在环三磷腈结构;在 962 cm^{-1} (e) 处的强吸收峰,归属于磷氧单键(P-O)的伸缩振动峰,证明了 PZHF 微球中新的磷氧单键的形成。从上述特征峰的归属分析我们可以初步判断 HCCP 与 BPHF 之间发生了缩聚反应,即成功制备了 PZHF 微球。

通过 XPS 表征来进一步确定 PZHF 微球的化学结构。图 4 为 PZHF 微球的 XPS 谱图,从中可以看出 PZHF 微球表面含有 C、N、O、P、Cl 等元素,Cl 元素的残留可能是由于高度交联的结构导致

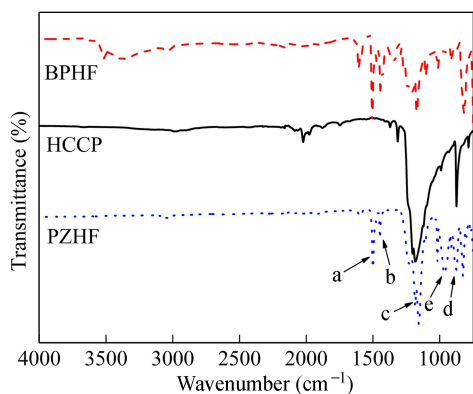


Fig. 3 FTIR spectra of HCCP, BPHF and PZHF microspheres

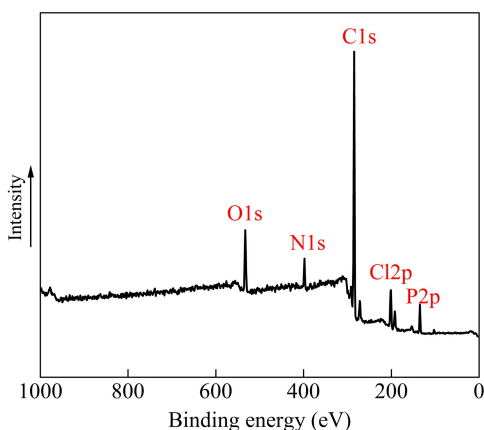


Fig. 4 XPS spectrum of PZHF microspheres

产生一定的空间位阻,使 HCCP 中的 Cl 原子未反应完全^[9]。进一步以 PZHF 微球中每个磷腈结构单元上残留 2 ~ 3 个 Cl 原子计算得出各个元素的含量如表 1 所示,通过与 XPS 测试的结果相比较推测出 PZHF 微球可能具有如图 2 所示的化学结构。

Table 1 Surface elemental percentages of PZHF microspheres

	C	N	O	P	Cl
Calculated ^a	80.65	4.84	6.45	4.84	3.23
Calculated ^b	75.76	6.06	6.06	6.06	6.06
Result of XPS	75.63	5.86	9.54	4.53	4.44

^a The theoretical elemental concentrations of PZHF microspheres are calculated from $\text{C}_{50} \text{H}_{32} \text{O}_4 \text{N}_3 \text{P}_3 \text{Cl}_2$; ^b The theoretical elemental concentrations of PZHF microspheres are calculated from $\text{C}_{37.5} \text{H}_{24} \text{O}_3 \text{N}_3 \text{P}_3 \text{Cl}_3$.

图 5(a) ~ 5(c) 是制备的 PZHF 微球的 SEM 照片。从图中可以看出,制得的 PZHF 微球具有较好的球形形貌,平均粒径约为 1.3 μm 。同时,从高倍 SEM 照片(图 5(c))中还可以看出微球表面分

布有大量纳米尺度的凸起,这些凸起使微球表面具有纳米级别的粗糙度.图5(d)为涂覆于载玻片上的PZHF微球粉末的水接触角照片,可以看出

水接触角达到了 $(138.2 \pm 1.0)^\circ$,表明制备的微球具有较强的疏水性能,这与制备液体弹珠所需的稳定剂的要求相符合^[3].

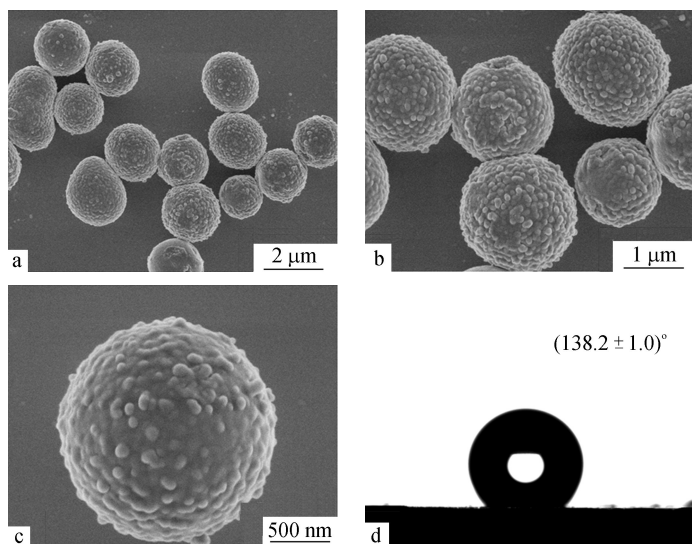


Fig. 5 (a ~ c) SEM images of PZHF microspheres with different magnifications, and (d) water contact angle of the PZHF microspheres-coated glass slide

2.2 液体弹珠的静态特性

利用上述制备的PZHF微球粉末制备了液体弹珠.图6为PZHF微球粉末包裹25 μL水滴制备的液体弹珠的数码照片,可以看出PZHF微球能有效包覆水滴形成稳定的液体弹珠,且液体弹珠被转移到玻璃基板表面后可以自由滚动,不会发生任何液体泄漏.

将所制备的液体弹珠静置一段时间(0 ~ 80 min),通过数码照片考察了其静态稳定性,如图7所示.可以看出,随着静置时间的延长,由于内部水相的挥发,液体弹珠的高度逐渐减小,但在短时间内(0 ~ 40 min)液体弹珠仍能保持较好的球形

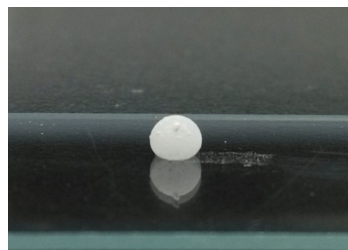


Fig. 6 Digital photograph of the liquid marble prepared by encapsulating water drop with PZHF microspheres
The droplet volume is 25 μL.

结构.静置40 min后,液体弹珠开始发生塌陷,不再保持球形结构,这主要是由于内部水相的减少

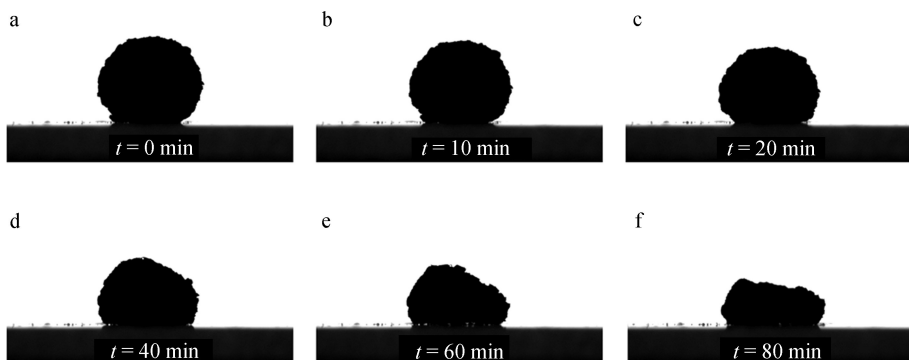


Fig. 7 Horizontal profiles of the liquid marble stabilized by PZHF microspheres at different incubation time (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60 and (f) 80 min obtained by a digital camera (OCA 15 EC, Dataphysics Instruments Ltd.)
The droplet volume is 10 μL.

导致外部疏水的颗粒层变厚,使得液体弹珠的压力不断增大,进而发生明显的形变.当时间达到 80 min 后,内部水相基本已经挥发完,液体弹珠明显塌陷.

2.3 PZHF 微球在气-液界面的分布

利用光学显微镜对液体弹珠表面的 PZHF 微球的分布情况进行了研究,如图 8 所示.可以清楚看到,液体弹珠表面附着有大量 PZHF 微球粉末,且 PZHF 微球粉末在水-气界面上并未形成致密的粒子膜,而是呈松散状态分布,颗粒与颗粒之间存在较大间隙,也即 PZHF 微球粉末在水滴表面形成了一种多孔的壳层.这可以解释为什么液体弹珠经过长时间静置后会发生内部水相的挥发而导致弹珠塌陷.

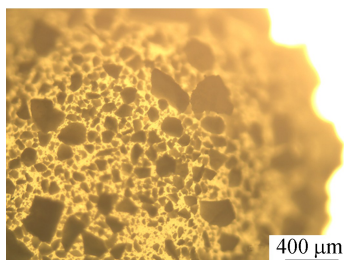


Fig. 8 Optical microscope image of a liquid marble stabilized by PZHF microspheres

2.4 液体弹珠的气体透过性

上述研究结果表明,液体弹珠表面松散分布的 PZHF 微球粉末使其具有一定的水蒸气透过性.进一步我们试想,外部气体是否也能透过液体弹珠的表面而进入内部的水相.为此,本文进行了以下验证实验:首先,将酚酞的水分散液滴加到散布有 PZHF 微球粉末的基板上,摇晃基板使液滴表面被 PZHF 微球充分包覆而形成液体弹珠;然后,将液体弹珠转移至含有氨气的氛围中静置.经过 5 s 后,液体弹珠内相由无色(图 9(a))变为红色(图 9(b)),同时液体弹珠仍能保持最初的结构,如图 9 所示.

该实验现象说明,空气中的氨气可有效进入液体弹珠内部的水相,使内相呈碱性,因此内相中的酚酞遇到碱后由最初的无色转变为红色.上述结果表明,由 PZHF 微球粉末构成的多孔、疏水的壳层在赋予液体弹珠良好的气体透过性的同时,有效避免了内部水相与外界物质的直接接触,保持了液体弹珠稳定的结构.因此,这种特性使该液体弹珠在制备气体传感器方面具有潜在应用价值^[6].

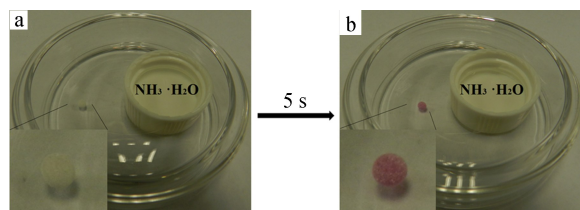


Fig. 9 Digital photographs of a liquid marble placed in ammonia atmosphere for (a) 0 s and (b) 5 s

The liquid marble was prepared by encapsulating a droplet of phenolphthalein aqueous dispersion with PZHF microspheres.

3 结论

本文以 TEA 为缚酸剂,乙腈为溶剂,在超声作用下,以六氯环三磷腈和 4,4'-(9-芴)二苯酚为共聚单体,通过一步沉淀聚合的方法制备了一种疏水性的交联有机-无机杂化共聚物微球,制备过程简单温和;并以该微球作为稳定剂制备了液体弹珠.微球表面具有独特的纳米级粗糙度,使其具有较好的疏水性,能有效包覆水滴形成稳定的液体弹珠;微球在气-液界面上呈松散状态分布,在水滴表面构成了多孔、疏水的壳层,使液体弹珠具有一定的水蒸气及气体透过性,同时有效避免了内部水相与外界物质的直接接触,保持了液体弹珠稳定的结构,因而该液体弹珠有望应用于气体传感器.此外,微球结构中含有的大量 P、N、O 等杂元素,将赋予液体弹珠在界面催化等领域的功能化和应用研究价值.

REFERENCES

- 1 Fürstner R, Barthlott W. *Langmuir*, 2005, 21(3): 956 ~ 961
- 2 Fisher J M, Bennett P S. *J Mater Sci*, 1991, 26(3): 749 ~ 755
- 3 Aussillous P, Quéré D. *Nature*, 2001, 411(6840): 924 ~ 927
- 4 Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, Mert O. *Science*, 2003, 299(5611): 1377 ~ 1380
- 5 Hsieh C T, Chen J M, Kuo R R, Lin T S, Wu C F. *Appl Surf Sci*, 2005, 240(1): 318 ~ 326
- 6 Tian J F, Arbatan T, Li X, Shen W. *Chem Commun*, 2010, 46(26): 4734 ~ 4736

- 7 Fujii S, Suzuki M, Armes S P, Dupin D, Hamasaki S, Aono K, Nakamura Y. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8067 ~ 8074
- 8 Sun J H, Wei W, Zhao D H, Hu Q, Liu X Y. *Soft Matter*, 2015, 11(10): 1954 ~ 1961
- 9 Zhu L, Zhu Y, Pan Y, Huang Y W, Huang X B, Tang X Z. *Macromol Reaction Eng*, 2007, 1(1): 45 ~ 52
- 10 Liu W, Huang X B, Wei H, Tang X Z, Zhu L. *Chem Commun*, 2011, 47(41): 11447 ~ 11449
- 11 Nukavarapu S P, Kumbar S G, Brown J L, Krogman N R, Weikel A L, Hindenlang M D, Nair L S, Alcock H R, Laurencin C T. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1818 ~ 1825
- 12 Huang X B, Wei W, Wei H, Li Y H, Gu X J, Tang X Z. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(1): 248 ~ 255
- 13 Zhang P, Huang X B, Fu J W, Huang Y W, Zhu Y, Tang X Z. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210(9): 792 ~ 798
- 14 Wang M H, Fu J W, Huang D D, Zhang C, Xu Q. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7913 ~ 7919
- 15 Wang X Z, Fu J W, Wang M H, Wang Y J, Chen Z M, Zhang J N, Chen J F, Xu Q. *J Mater Sci*, 2014, 49(14): 5056 ~ 5065
- 16 Qian J P, Wei W, Huang X B, Tao Y M, Chen K Y, Tang X Z. *J Power Sources*, 2012, 210: 345 ~ 349
- 17 Wei W, Lu R J, Xie H J, Zhang Y F, Bai X, Gu L, Da R, Liu X Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3(8): 4314 ~ 4322
- 18 Chen Z H, Fu J W, Wang M H, Wang X Z, Zhang J N, Xu Q. *Appl Surf Science*, 2014, 289: 495 ~ 501
- 19 Chen H H, Zhang J N, Fu J W, Wang M H, Wang X Z, Han R P, Xu Q. *J Hazardous Mater*, 2014, 273: 263 ~ 271

Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-(9-fluorenylidene) diphenol)] Microspheres and Their Properties for Stabilization of Liquid Marbles

Rong-jie Lu, Wei Wei^{*}, Ze-rui Chen, Wei-tao Ye, Jing Luo, Ye Zhu, Xiao-ya Liu^{*}

(The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Hydrophobic and cross-linked poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-9-(fluorenylidene) diphenol)] (PZHF) microspheres were facilely prepared by a one-step precipitation copolymerization of hexachlorocyclotriphosphazene and 4,4'-9-(fluorenylidene) diphenol with triethylamine as deacid reagent and acetonitrile as solvent. The chemical structure and morphology of the microspheres were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Then the microspheres were employed to stabilize air-water interface to form liquid marbles. The static stability of the resultant liquid marble and the interfacial packing of the PZHF microspheres was investigated by digital camera and optical microscope, respectively. In addition, the vapor or gas permeability of the liquid marble was also studied. The results showed that the PZHF microspheres owned highly cross-linked and organic-inorganic hybrid structure, and the average particle size was 1.3 μm . The microspheres possessed a rather rough surface and thus hydrophobicity. The microspheres could encapsulate liquid to form stable liquid marbles. The loose packing of the microspheres at the air-water interface endowed the liquid marble with unique vapor or gas permeability. The outside gas could diffuse into the liquid marble easily without destroying its architecture.

Keywords Polyphosphazene microspheres, Cross-linked, Stabilizer, Liquid marble, Air-Liquid interface

* Corresponding authors: Wei Wei, E-mail: wwei1985@jiangnan.edu.cn

Xiao-ya Liu, E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn