



(21) 申请号 202110776543.2

(22) 申请日 2021.07.09

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经
济开发区白杨街道

(72) 发明人 叶方敏 房彬 刘爱萍 蔡志鹏
徐富良 王智欣

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C08J 3/215 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

反溶剂结晶法制备水溶性盐纳米材料

(57) 摘要

本发明一种水溶性盐@PEI复合纳米材料的制备方法,该方法包括以下步骤:将水溶性盐加入水中溶解,然后加入适量醇得到透明混合盐溶液;将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)醇中得到PEI醇溶液;将混合盐溶液转移滴加到PEI醇溶液中,滴加完得到透明或微蓝色溶液;将透明或微蓝色溶液升温到室温,得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液,而后离心得到水溶性盐@PEI纳米复合材料,制备得到纳米复合材料粒度可控,稳定性高,分散性好,不易团聚。

1. 一种水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将水溶性盐加入水中溶解,然后按水/醇比3:1~3:5加入适量醇得到透明混合盐溶液,置于10℃~-50℃温度下;

步骤二:将聚乙烯亚胺(PEI)溶于醇得到PEI醇溶液,置于-50℃~-90℃恒温并搅拌;

步骤三:按混合盐溶液中的水/PEI醇溶液体积比1:100~10:100,将混合盐溶液滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温并搅拌,滴加完后得到透明或微蓝色溶液;

步骤四:将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃并搅拌10-100min,然后升温到室温,得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液,而后离心即得水溶性盐@PEI纳米复合材料。

2. 如权利要求1所述的一种水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中PEI的分子量大于等于10000,所述PEI醇溶液中PEI的浓度为0.5g/L~20g/L。

3. 如权利要求1所述的水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤四中离心速率大于等于10000r/min,离心时间10min~60min。

4. 一种水溶性盐@PEI纳米复合材料,其特征在于,使用上述权利要求1-3任一制备方法制备的水溶性盐@PEI纳米复合材料。

5. 如权利要求4所述的水溶性盐@PEI纳米复合材料,其特征在于,作为中空结构材料的水溶性模板的应用。

反溶剂结晶法制备水溶性盐纳米材料

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,尤其涉及水溶性盐@PEI复合纳米材料的制备方法。

背景技术

[0002] 具有中空内部的胶体纳米粒子的设计和制造在诸如封装和药物递送的各种应用中引起了极大的兴趣。中空内部的形成通常依赖于模板(硬的或软的)的使用,这些模板的特征是明确的形状和均匀的、可控的尺寸。一般来说,有必要在简单和温和的条件下移除模板,以便在最小化生产成本的同时保留中空结构。为此,水溶性模板是优选的,因为它们可以通过简单地将样品分散在水中而容易且快速地除去。

[0003] 最简单的方法可能是基于盐的水溶液缓慢蒸发的方法,可以添加多种添加剂,以控制生成的晶体的形态。但使用这种方法获得的晶体不可避免地具有大的颗粒尺寸,通常在微米级。为了将颗粒尺寸降至纳米级,采用喷雾干燥、蒸汽冲击冷却和从气溶胶中快速蒸发水分等技术。然而,这些产品的典型特征是粒度分布广泛。并且这类蒸发方法是高度耗能的。如果可以不通过蒸发水而完成盐从水中的分离,则可以节约大量能量。

[0004] 另一种方法是通过反溶剂结晶方法。在反溶剂方法中,待结晶的盐通过将反溶剂加入含有所述盐的溶剂中来获得,反之亦然。通过这种方法引发了盐的结晶。然后,需要的话,可以通过离心或过滤将所得盐从反应混合物中分离出来。传统反溶剂方法的主要缺点在于:由于容器的几何形状以及加入反溶剂的速度和位置,所得产物的粒度可在较大范围内变化。例如,当按比例扩大该方法的规模时,或者当改变工艺设定时,由于工艺条件改变而可得到不同的产物。特别是对于工业规模上的方法,该反溶剂方法因缺乏再现性和稳健性而成问题。

[0005] 在反溶剂结晶中经常用到的方法是所谓的准乳液溶剂(QESD)扩散方法。在QESD方法中,在反溶剂中产生含有溶解的结晶物质的溶剂液滴。通常而言,由高剪切方法产生液滴,该方法是混合领域中熟知的技术。一旦形成这些液滴,反溶剂就扩散到这些液滴中,导致晶体的沉淀,即溶剂和反溶剂需要分别从液滴中扩散出来和扩散到液滴中。形成的晶体分散在反溶剂和(从原来的液滴中扩散出来的)溶剂的混合物中。需要的话,可以向反溶剂和/或溶剂中加入乳化剂(或乳化剂的混合物)以助于稳定液滴。然而,该方法的关键在于在反溶剂作为连续相的地方形成液滴。液滴大小受到溶剂和反溶剂之间的物理相互作用的控制,例如表面张力的控制。然而,由于在QESD方法中同时发生乳化和反溶剂结晶,从而使结晶的化合物的粒度分布很难控制。

[0006] 由此,为了得到纳米级的盐,需要改进的反溶剂方法,可以控制粒度分布和粒度大小。在实际的应用中,纳米材料易团聚,导致其分散性差。故常需包覆表面活性剂阻止团聚,且提高分散性。

[0007] 聚乙烯亚胺(PEI)是含有胺的聚合物,在现有材料具有最高的阳离子密度,其在水中以聚阳离子的形态存在,能够中和和吸附所有阴离子物质,还能螯化重金属离子。其具有高附着性、高吸附性,能与羟基形成氢键,与羧基形成离子键,也能与碳酰基形成共价键。同

时,由于其具有极性基团(胺)和疏水基(乙烯基)构造,可用作表面活性剂,阻止纳米粒子生长,并且可溶于水中去除。

[0008] 因此,将PEI作为水溶性盐纳米模板的表面活性剂具有潜在的优势。

发明内容

[0009] 本发明的目的在提供一种简便的方法制备出粒度可控、粒度窄、分散性好的水溶性盐@PEI复合纳米材料。

[0010] 为解决上述技术问题,本发明提供一种先低温乳化然后升温反溶剂结晶的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤一,将水溶性盐加入水中溶解,然后按水/醇比3:1~3:5加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇,或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明混合盐溶液,以此降低熔点,然后置于10℃~-50℃温度下;

[0012] 步骤二,将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液,并置于-50℃~-90℃恒温持续剧烈搅拌;

[0013] 步骤三,将步骤一制备的混合盐溶液转移到注射器中,然后按混合盐溶液中的水/PEI醇溶液体积比1:100~10:100缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温剧烈搅拌,滴加完得到透明或微蓝色溶液,若有凝固的颗粒,则继续保持-50℃~-90℃搅拌直到完全熔化溶解;

[0014] 步骤四,将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃继续搅拌10-100min(优选20min),然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温,得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液,随后离心,即得水溶性盐@PEI纳米复合材料。

[0015] 作为优选,所述步骤二中PEI的分子量大于等于10000,所述PEI醇溶液中PEI的浓度为0.5g/L~20g/L。

[0016] 优选地,所述步骤四中离心速率大于等于10000r/min,离心时间10min~60min。

[0017] 本发明还包括一种水溶性盐@PEI纳米复合材料,使用上述任一制备方法制备的水溶性盐@PEI纳米复合材料。

[0018] 本发明还包括,水溶性盐@PEI纳米复合材料作为中空结构材料的水溶性模板的应用。

[0019] 本发明产生的有益效果是:

[0020] 本发明首先在低温下向醇中滴加水溶性盐的水醇混合溶液,得到透明的或微蓝色(出现少量结晶)的微乳液,然后在升温过程中,高于某一温度时开始发生反溶剂结晶,由于水(溶剂)在醇(反溶剂)中分散均匀,导致瞬间发生大量盐结晶,粒度分布较窄,且可通过控制盐的浓度和PEI(表面活性剂)的浓度来控制粒度大小。

[0021] 本发明的制备方法简单,适合工业生产,制备出的水溶性盐@PEI纳米复合材料粒度可控,粒度分布窄,分散性好,不易团聚,可用于中空结构材料的水溶性模板的应用。

附图说明

[0022] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中

- [0023] 图1为实施例1制备得到的Li₂SO₄@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图；
[0024] 图2为实施例2制备得到的Na₂SO₄@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图；
[0025] 图3为实施例2制备得到的Na₂SO₄@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图；
[0026] 图4为实施例3制备得到的NaHCO₃@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图；
[0027] 图5为实施例3制备得到的NaHCO₃@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图。

具体实施方式

[0028] 为了便于理解本发明，下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述，但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 一种水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0031] 步骤一，将水溶性盐加入水中溶解，然后按水/醇比3ml:1ml~3ml:5ml加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇，或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明混合盐溶液，以此降低熔点，然后置于10℃~-50℃温度下；

[0032] 步骤二，将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液，并置于-50℃~-90℃恒温持续剧烈搅拌；

[0033] 步骤三，将步骤一制备的混合盐溶液转移到注射器中，然后按混合盐溶液中的水/PEI醇溶液体积比1ml:100ml~10ml:100ml缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中，滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温剧烈搅拌，滴加完得到透明或微蓝色溶液，若有凝固的颗粒，则继续保持-50℃~-90℃搅拌直到完全熔化溶解；

[0034] 步骤四，将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃继续搅拌20min，然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温，得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液，随后离心，即得水溶性盐@PEI纳米复合材料。

[0035] 具体地，所述步骤一中水溶性盐为Li₂SO₄，Li₂SO₄和水的质量比为1:14，所述加入醇为乙二醇/乙醇比2ml:1ml的混合醇，并按水/混合醇比1ml:1ml加入混合醇。

[0036] 进一步地，所述步骤一中的Li₂SO₄混合溶液置于0℃。

[0037] 作为优选，所述步骤二中的PEI溶于乙醇中，PEI的分子量为10000，PEI乙醇溶液浓度为10g/L，PEI乙醇溶液置于-90℃恒温搅拌。

[0038] 进一步地，所述步骤三中按Li₂SO₄混合溶液中的水/PEI乙醇溶液体积比3ml:100ml缓慢滴加，滴加过程中PEI乙醇溶液始终保持-90℃恒温剧烈搅拌。

[0039] 进一步地，所述步骤四中将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-90℃继续搅拌20min，所述离心速率10000r/min，离心时间20min。

[0040] 表征测试：实施例1制备的Li₂SO₄@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图如图1所示，从图1可以看出，Li₂SO₄@PEI纳米颗粒粒径约40nm，且粒度分布窄；由于离心导致的较为密集的聚集，但其颗粒之间并没有自发吸附团聚现象，这可以从离心前的混合溶液为蓝色(瑞利散射现象)以及激光照射产生丁达尔效应得到证实，另外离心前的混合溶液长时间放置后沉淀较少，同时离心得到的Li₂SO₄@PEI纳米颗粒可以通过超声分散轻松分散，证明Li₂SO₄@PEI纳米颗粒分散性优异。

[0041] 实施例2

[0042] 一种水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤一,将水溶性盐加入水中溶解,然后按水/醇比3ml:1ml~3ml:5ml加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇,或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明混合盐溶液,以此降低熔点,然后置于10℃~-50℃温度下;

[0044] 步骤二,将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液,并置于-50℃~-90℃恒温持续剧烈搅拌;

[0045] 步骤三,将步骤一制备的混合盐溶液转移到注射器中,然后按混合盐溶液中的水/PEI醇溶液体积比1ml:100ml~10ml:100ml缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温剧烈搅拌,滴加完得到透明或微蓝色溶液,若有凝固的颗粒,则继续保持-50℃~-90℃搅拌直到完全熔化溶解;

[0046] 步骤四,将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃继续搅拌20min,然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温,得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液,随后离心,即得水溶性盐@PEI纳米复合材料。

[0047] 具体地,所述步骤一中水溶性盐为Na₂SO₄,Na₂SO₄和水的质量比为1:21,所述加入醇为乙二醇,并按水/乙二醇比3ml:4ml加入乙二醇。

[0048] 进一步地,所述步骤一中的Na₂SO₄混合溶液置于0℃。

[0049] 作为优选,所述步骤二中的PEI溶于乙醇中,PEI的分子量为10000,PEI乙醇溶液浓度为5g/L,PEI乙醇溶液置于-90℃恒温搅拌。

[0050] 进一步地,所述步骤三中按Na₂SO₄混合溶液中的水/PEI乙醇溶液体积比3ml:100ml缓慢滴加,滴加过程中PEI乙醇溶液始终保持-90℃恒温剧烈搅拌。

[0051] 进一步地,所述步骤四中将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-90℃继续搅拌20min,所述离心速率10000r/min,离心时间20min。

[0052] 表征测试:实施例2制备的Na₂SO₄@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图如图2和图3所示,从图2和图3可以看出,Na₂SO₄@PEI纳米颗粒直径约50nm~100nm,长度100nm~200nm,且粒度分布较窄;由于离心导致的较为密集的聚集,但其颗粒之间并没有自发吸附团聚现象,这可以从离心前的混合溶液为蓝色(瑞利散射现象)以及激光照射产生丁达尔效应得到证实,另外离心前的混合溶液长时间放置后沉淀较少,同时离心得到的Na₂SO₄@PEI纳米颗粒可以通过超声分散轻松分散,证明Na₂SO₄@PEI纳米颗粒分散性优异。

[0053] 实施例3

[0054] 一种水溶性盐@PEI纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0055] 步骤一,将水溶性盐加入水中溶解,然后按水/醇比3ml:1ml~3ml:5ml加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇,或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明混合盐溶液,以此降低熔点,然后置于10℃~-50℃温度下;

[0056] 步骤二,将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液,并置于-50℃~-90℃恒温持续剧烈搅拌;

[0057] 步骤三,将步骤一制备的混合盐溶液转移到注射器中,然后按混合盐溶液中的水/PEI醇溶液体积比1ml:100ml~10ml:100ml缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温剧烈搅拌,滴加完得到透明或微蓝色溶液,若有凝固的颗粒,则继续保持-50℃~-90℃搅拌直到完全熔化溶解;

[0058] 步骤四,将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃继续搅拌20min,然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温,得到蓝色或白色的水溶性盐@PEI分散液,随后离心,即得水溶性盐@PEI纳米复合材料。

[0059] 具体地,所述步骤一中水溶性盐为NaHCO₃,NaHCO₃和水的质量比为1:18,所述加入醇为乙二醇,并按水/乙二醇比3ml:4ml加入乙二醇。

[0060] 进一步地,所述步骤一中的NaHCO₃混合溶液置于0℃。

[0061] 作为优选,所述步骤二中的PEI溶于乙醇中,PEI的分子量为10000,PEI乙醇溶液浓度为5g/L,PEI乙醇溶液置于-90℃恒温搅拌。

[0062] 进一步地,所述步骤三中按NaHCO₃混合溶液中的水/PEI乙醇溶液体积比3ml:100ml缓慢滴加,滴加过程中PEI乙醇溶液始终保持-90℃恒温剧烈搅拌。

[0063] 进一步地,所述步骤四中将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-90℃继续搅拌20min,所述离心速率10000r/min,离心时间20min。

[0064] 表征测试:实施例3制备的NaHCO₃@PEI纳米复合材料的扫描电子显微镜图如图4和图5所示,从图4和图5可以看出,NaHCO₃@PEI纳米颗粒直径粒径小于100nm,且粒度分布较窄;由于离心导致的较为密集的聚集,但其颗粒之间并没有自发吸附团聚现象,这可以从离心前的混合溶液为蓝色(瑞利散射现象)以及激光照射产生丁达尔效应得到证实,另外离心前的混合溶液长时间放置后沉淀较少,同时离心得到的NaHCO₃@PEI纳米颗粒可以通过超声分散轻松分散,证明NaHCO₃@PEI纳米颗粒分散性优异。

[0065] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

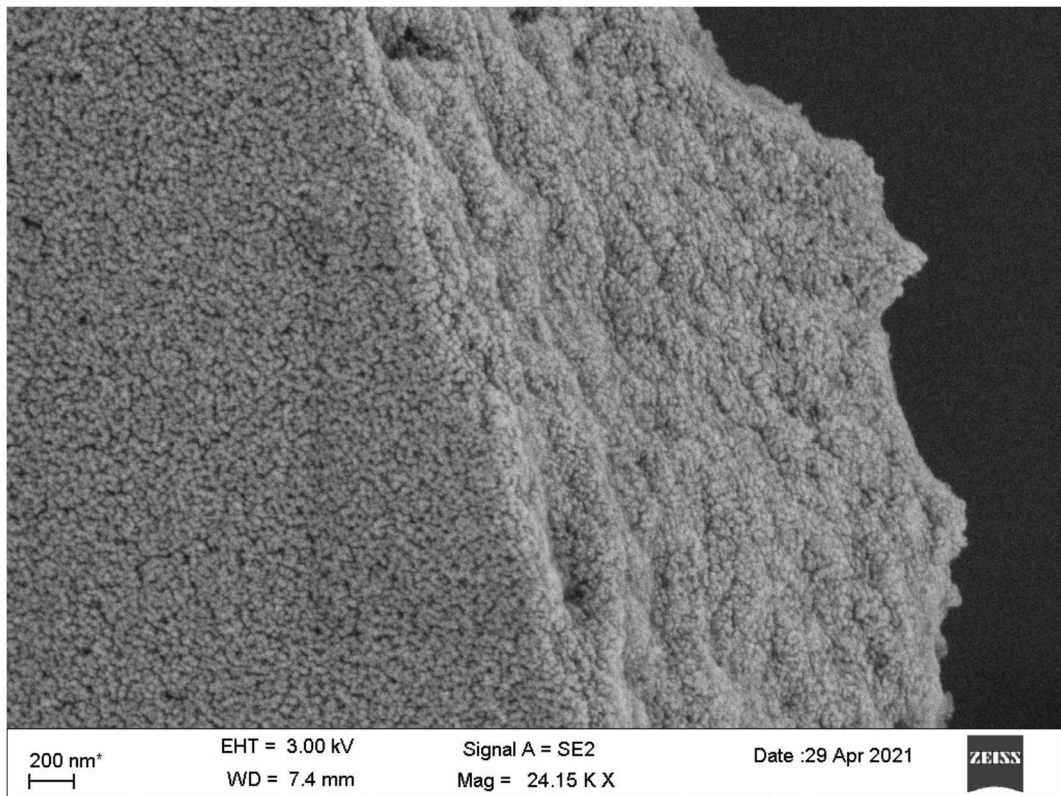


图1

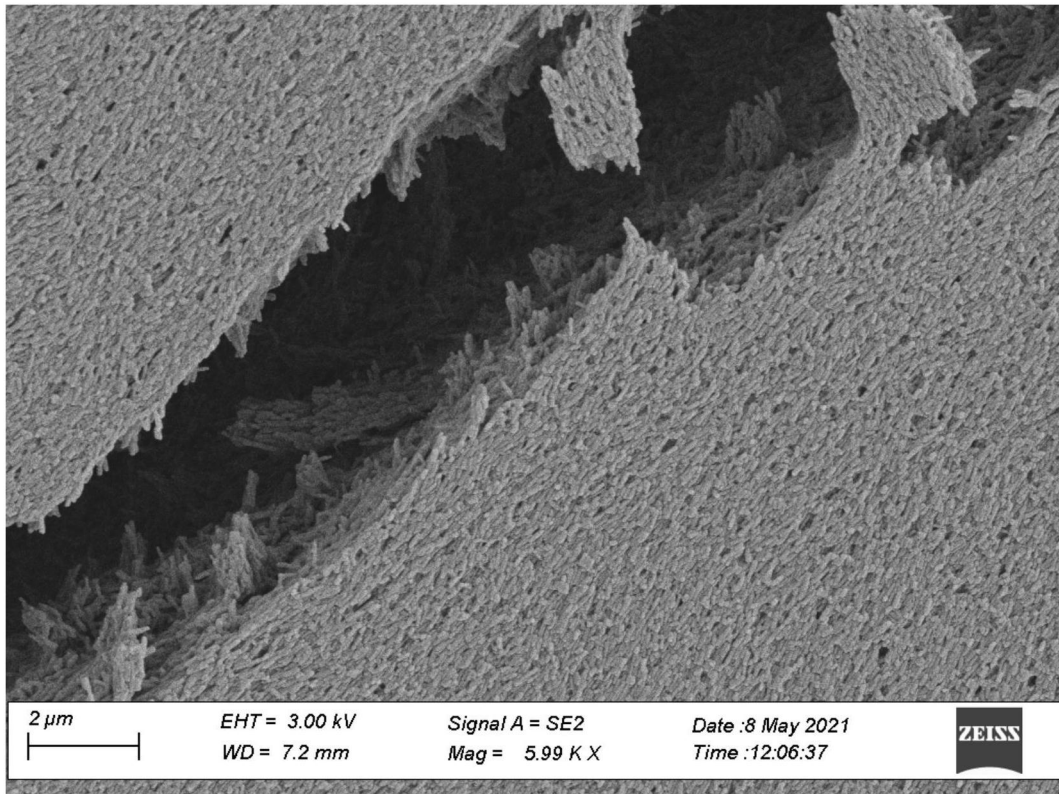


图2

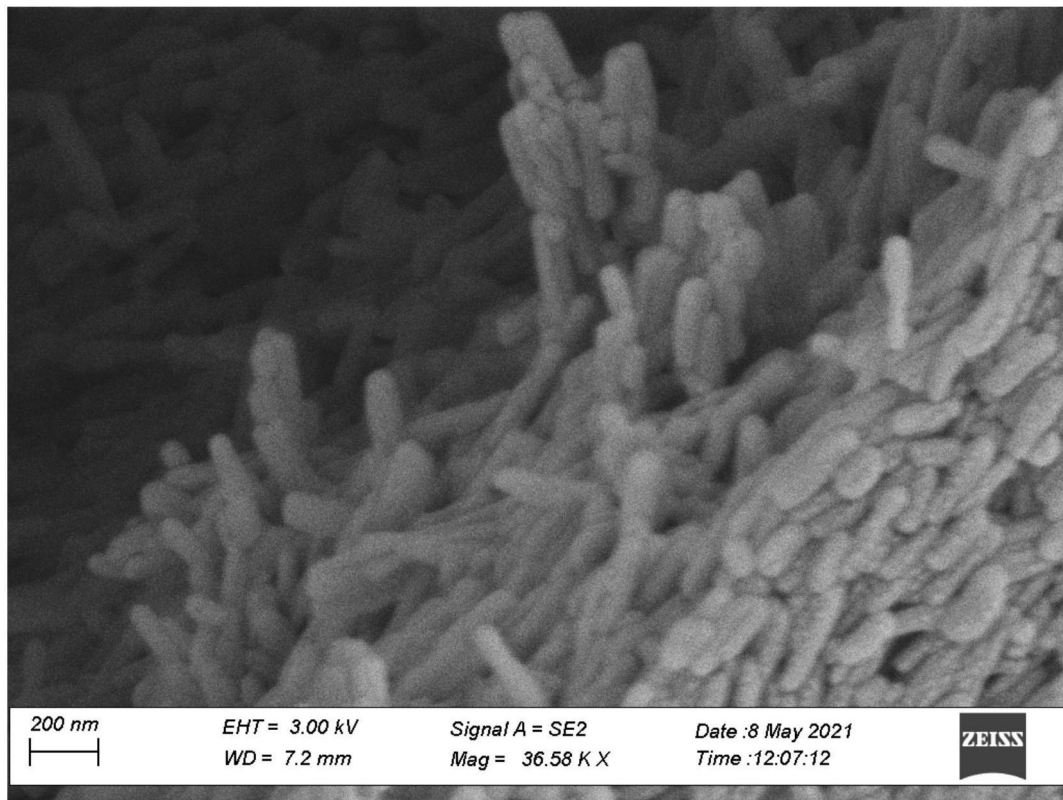


图3

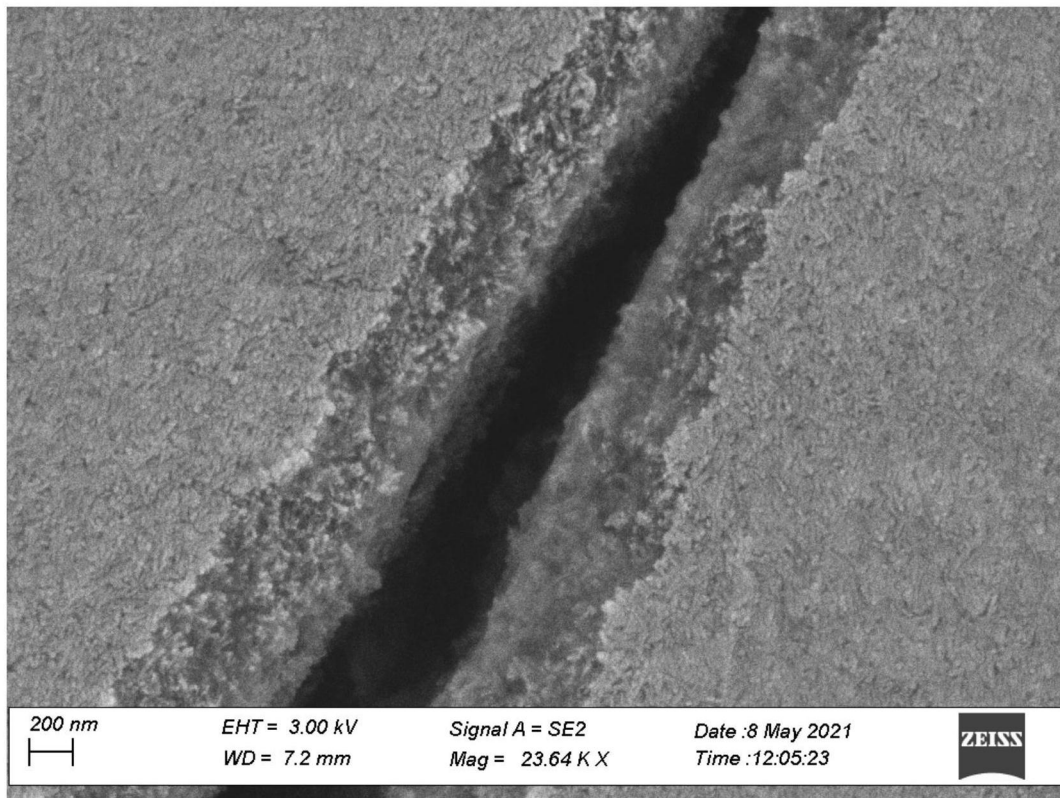


图4

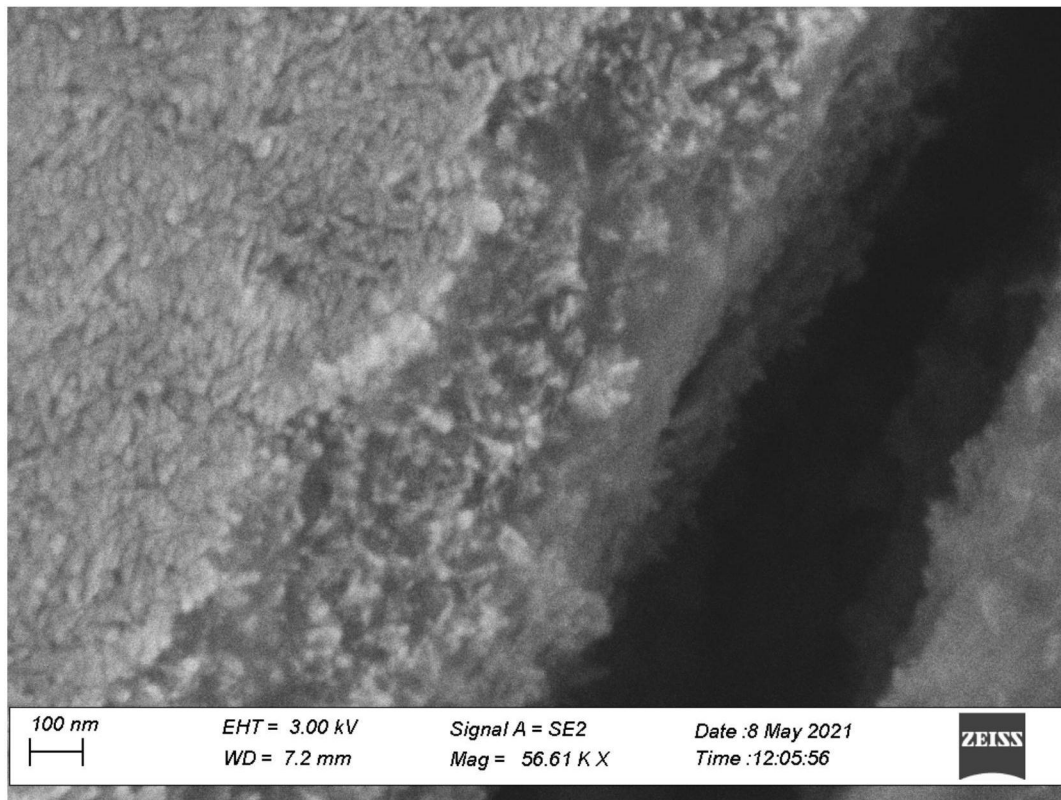


图5