• 研究论文 •

粒子与聚合物协同稳定高内相 Pickering 乳液

邹声文 王朝阳* 魏增江 刘 浩 童 真

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

摘要 选用二氧化硅纳米粒子(H30)和聚(乳酸-羟基乙酸)共聚物(PLGA)为复合稳定剂, 成功制备出内相体积分数高达 90%的高内相 Pickering 乳液. 对照实验表明: 单独用 H30 粒子作稳定剂, 内相体积分数上限为 75%; 单独用 PLGA 作稳定剂, 发生严重相分离, 不能形成乳液. 无机纳米粒子与聚合物之间的协同作用在制备高内相乳液的过程中起到了关键作用. 因此, 使用无机粒子和聚合物作为混合稳定剂制备高内相乳液是一种新型而有效的方法.

关键词 高内相乳液; Pickering 乳液; 二氧化硅纳米粒子; PLGA; 协同效应

Synergistic Stabilization of High Internal Phase Pickering Emulsions by a Mixture of Nanoparticle and Polymer

Zou, Shengwen Wang, Chaoyang* Wei, Zengjiang

Liu, Hao Tong, Zhen

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract In this paper, we have prepared high internal phase Pickering emulsions (Pickering HIPEs) with internal phase volume fraction 90% which are stabilized by a mixture of silica nanoparticles (H30) and poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA). HIPEs with an internal phase volume not more than 75% could be prepared solely by H30 nanoparticles. Using PLGA as stabilizer, phase separation takes place and stable emulsions are not formed. Synergistic interaction between H30 particles and PLGA molecules plays an important part in preparation of HIPEs. Using inorganic particles and polymer as co-stabilizer will be a new and effective method to prepare HIPEs.

Keywords high internal phase emulsion; Pickering emulsion; H30 nanoparticle; PLGA; synergistic effect

高内相乳液是指内相体积分数高于 74%的乳液, 由于内相体积分数高、乳液粘度大, 所以也叫凝胶型乳液^[1,2]. 引发聚合连续相则可以制备多孔材料, 这种多孔材料在生物组织支架^[3]、传感器材料^[4]、固相合成载体^[5]以及储氢材料^[6]等领域有广泛的潜在应用. 传统的高内相乳液一般都是用表面活性剂做稳定剂, 用量很大, 通常占连续相的 5%~50%, 而且一般选用只能溶于连续

相的表面活性剂, 以免内相体积分数增大时发生相反转^[7,8]. 近几十年来, 纳米粒子和微米粒子被广泛地用来制备乳液^[9,10]. 这种用无机粒子作稳定剂的乳液叫做 Pickering 乳液, 最早由 Ramsden 报道. 纳米粒子在两相界面的吸附依赖于粒子的润湿性^[11]. 亲水性的金属纳米粒子, 比较适合用来稳定水包油型的乳液(分散相为油相, 连续相为水相); 而像疏水的炭黑粒子则适合做

* E-mail: zhywang@scut.edu.cn

Received June 28, 2011; revised September 8, 2011; accepted September 26, 2011.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 20874030, 50973034), Fundamental Research Funds for the Central Universities, Planned Science and Technology Project of Guangdong Province (No.2010B010800017) and Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IRT0827).

国家自然科学基金(Nos. 20874030, 50973034)、中央高校基本科研业务费、广东省科技攻关(No. 2010B010800017)、教育部创新团队(No. IRT0827)资助项目.

油包水的乳液^[12]. 通过表面改性可以调节粒子的亲疏水性从而影响乳液的类型.

通过热力学模型计算, Kralchevsky 等^[13]预测内相体积分数超过 50%的 Pickering 乳液体系会发生相反转. Binks 等^[14]通过实验证实了当内相体积分数达到 65%~70%时 Pickering 乳液会发生相反转, 即分散相变成连续相. 这意味着单独用固体纳米粒子做稳定剂制备高内相乳液是不可能的. Menner 等^[15]首次用碳纳米管成功地制备了体积分数为 60%的中内相乳液, 随后又用二氧化钛和二氧化硅粒子作稳定剂成功地制备出了内相体积分数高达 90%的高内相乳液^[16,17]. Ngai 等^[18]用共聚物胶体粒子也成功制备了体积分数为 90%的高内相乳液. 但是用无机粒子做稳定剂制备高内相乳液一般内相体积分数比较低, 而且一般都需要对粒子做很繁琐的表面改性. 而合成胶体粒子则更为复杂而且亲疏水性不好控制. 本文通过无机粒子和聚合物混合, 粒子和聚合物之间的协同作用, 使内相体积分数从 75%提高到 90%, 拓宽了制备高内相乳液的条件和方法.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

疏水气相二氧化硅纳米粒子(H30), 德国瓦克公司提供; 聚(乳酸-羟基乙酸)共聚物(PLGA), 乳酸和羟基乙酸的物质的量的比为 75/25, 分子量 20000, 山东省医疗器械研究所; 二氯甲烷, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司; 司班 85, 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 实验用水为高纯水, 由 Millipore 净化装置处理, 电阻率大于 18.0 MΩ·cm. 佳能数码相机, 型号 IXUS105, 日本; Carl Zeiss Axiolab Pol 型偏光显微镜, 德国; 透射电子显微镜, 型号 JEM-100CX II, 日本; 马尔文激光粒度分析仪, 型号 ZS90, 英国.

1.2 高内相乳液的制备

乳液的制备过程如图 1 所示. 首先, 用移液枪准确

图 1 制备二氯甲烷包水的高内相 Pickering 乳液的示意图
Figure 1 Schematic representation of preparation of water-in-dichloromethane Pickering HIPEs

量取 1 mL 的二氯甲烷置于 15 mL 左右的指头瓶中, 然后用称取一定量的 PLGA 聚合物固体, 小心地倒入盛有二氯甲烷的指头瓶中, 待块状聚合物完全溶解后再加入一定量的 H30 纳米粒子, 手摇使粒子分散均匀. 最后, 用移液枪量取超纯水, 分批加到上述配好的分散液中, 手摇振荡几分钟, 制备好的高内相乳液留待后续测试和表征. 在不同条件下所配的高内相乳液见表 1.

表 1 不同条件下制备的二氯甲烷包水型的高内相乳液
Table 1 Water-in-dichloromethane HIPEs prepared at different conditions

Sample	H30 ^a /wt%	PLGA ^b /wt%	Internal phase volume/ vol%	HIPE
1	3	0	75	+
2	3	1	83.3	+
3	3	2	87.5	+
4	3	3	88.9	+
5	3	4	90	+
6	3	5	90	—
7	0	4	66.7	—
8	1	4	85.7	+
9	2	4	88.9	+
10	3	4	90	+
11	4	4	90	—
12 ^c	3	10	90	+

^{a,b} With respect to the continuous phase. ^c Using Span 85 instead of PLGA.
+: Indicates success. —: Indicates failure.

2 结果与讨论

2.1 不同稳定剂体系稳定制备的高内相乳液

实验中所用的 H30 纳米粒子粒径约为 20 nm, 粒径均匀(图 2), 表面 Zeta 电位为 -25.1 mV, 具有适当疏水性. 从表 1 可以看出, 单独用 H30 纳米粒子作稳定剂制备的高内相乳液内相体积分数极限为 75%, 加入聚合物 PLGA 后, 内相体积分数明显提高, 当 PLGA 的含量占油相质量的 4%时, 内相体积分数高达 90%, 继续增大聚合物在油相的含量, 内相体积分数并没有进一步提高, 甚至会发生相分离. 因此, 聚合物的加入能够有效地促进稳定的更高内相体积分数的乳液的形成, 但聚合物的含量有一个最佳值, 并不是越多越好. 固定 PLGA 的含量, 增加 H30 粒子的含量, 能够提高内相体积分数, 粒子含量的最佳值是 3%, 过高的粒子含量则导致相分离. 图 3 分别是单独用 H30 粒子(Sample 1, 内相体积分数 75%)、PLGA (Sample 7)、粒子加 PLGA 混合体系(Sample 10, 内相体积分数 90%)制备得到的乳液的外观

图(图 3). 从图 3 中可以发现, 单独用 PLGA 作稳定剂, 油水界面明显, 相分离严重, 完全不能形成乳液. 采用粒子和聚合物的混合稳定剂, 所得乳液其内相提高到 90%, 非常稳定, 倒置指头瓶乳液不随之流动, 说明此时乳液粘度很大, 类似凝胶. 内相体积分数达到 90%, 则连续相减小到 10%. 如果聚合连续相, 可以制备高多孔性材料. 此外, 用表面活性剂司班 85 代替 PLGA 制备了一系列高内相乳液, 结果表明, 内相体积分数的上限也是 90%. 所以, 我们推测在粒子和聚合物的协同稳定过程中, 聚合物起到了类似表面活性剂的作用.

图 2 H30 纳米粒子的透射电镜图

Figure 2 TEM image of silica nanoparticles (H30)

图 3 不同稳定剂体系制备高内相 Pickering 乳液的外观图

Figure 3 Appearance of Pickering HIPEs prepared by different stabilization systems

2.2 乳液的特征

图 4 为手摇振荡制备的高内相乳液静置 10 h 后的显微镜照片, 从图 4 中可以看出乳滴大致为球形, 界面非常清晰, 粒径分布比较宽. 随着内相体积分数的增大, 乳滴粒径明显变大, 而且粒径分布变宽. 内相体积分数为 66.7% 时, 乳滴粒径约为 20 μm ; 内相体积分数增大到 80% 时, 粒径约为 40 μm ; 当内相体积分数为 90% 时, 粒径为 80 μm 左右. 更值得注意的是, 当内相体积分数达到 90% 左右时, 乳滴由原来规则的球形变为椭球形. 这是因为, 按等大球最紧密堆积, 最大堆积效率为 74%,

图 4 不同内相体积分数的高内相乳液的显微图

Figure 4 Microscopic images of the emulsion with different internal phase volume fractions

(a), (b), (c) with 66.7 vol%, 80 vol% and 90 vol%, respectively. All emulsions stabilized by a mixture of 3% H30 particles and 4% PLGA. Scale bars are 100 μm

本实验中, 内相体积分数远远超出了这个极限值, 所以乳滴必定呈多分散而且发生一定的变形.

为了进一步说明所得的高内相乳液是油包水的, 没有发生相反转, 我们做了液滴实验. 把制备的高内相乳液分别滴到水中和二氯甲烷中. 图 5a 和图 5b 分别是乳液滴到水中和二氯甲烷中的形态图. 从图 5a 可以看出, 乳液在水中呈团聚状, 这说明乳滴表面包覆了一层稳定的油膜, 阻止了乳滴在水中分散. 当乳滴滴入二氯甲烷中, 立刻发生破乳, 这是由于乳液内相体积分数很高, 原来粒子和聚合物协同构成的三维网络结构遭到了外来油相的破坏, 从而导致乳液立刻破乳, 这也进一步证明了乳液是油包水型的.

图5 高内相 Pickering 乳液滴到水中(a)和二氯甲烷中(b)的外观图

Figure 5 Appearance of Pickering HIPEs dropped into water (a) and dichloromethane (b)

2.3 粒子与聚合物的协同稳定机理

虽然高内相乳液的形成机理以及聚合物在其中的作用尚不十分明确,但是可以肯定粒子和聚合物分子之间存在某种相互作用,在高内相乳液的形成过程中起到了十分关键的作用.结合相关文献和我们的实验结果,可能的协同稳定机理如下:一方面,无机粒子作为主要的稳定剂,通过自组装吸附在油水界面;随后,聚合物分子吸附在油水界面处的纳米粒子之间,降低界面张力,这样,大乳滴分裂成许多小的乳滴,增加了乳滴之间的接触面,粘度也随之增加,高的粘度反过来使乳液更加稳定.另一方面,吸附在粒子表面的聚合物分子改变了粒子的亲疏水性并且使粒子发生一定程度的絮凝,这种亲疏性的改变和适当的絮凝能够增加粒子的稳定效果.

3 结论

我们以 H30 纳米粒子和 PLGA 聚合物作为复合稳

定剂,成功制备了内相体积分数高达 90%的稳定的高内相 Pickering 乳液.随着内相体积分数的增大,乳液的粒径分布呈分散性同时乳滴变形.单独用 H30 粒子作稳定剂,内相体积分数上限为 75%;单独用 PLGA 作稳定剂,发生严重相分离,不能形成乳液.粒子和聚合物分子之间的协同作用在制备高内相乳液中起到了关键作用.

References

- 1 Binks, B. P. In *Modern Aspects of Emulsion Science*, Ed.: Binks, B. P., RSC, Cambridge, **1998**.
- 2 Menner, A.; Powell, R.; Bismarck, A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2034.
- 3 Bokhari, M.; Carnachan, R. J.; Przyborski, S. A.; Cameron, N. R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4088.
- 4 Zhao, C.; Danish, E.; Cameron, N. R.; Katakly, R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2446.
- 5 Solans, C.; Esquena, J.; Azemar, N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 156.
- 6 Su, F.; Bray, C. L.; Tan, B.; Copper, A. I. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1824.
- 7 Williams, J. M. *Langmuir* **1991**, *7*, 1370.
- 8 Barbetta, A.; Cameron, N. R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3202.
- 9 Ramsden, W. *Proc. R. Soc. London* **1903**, *72*, 156.
- 10 Pickering, S. U. *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2001.
- 11 Finkle, P. D.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2780.
- 12 Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2000**, *16*, 8622.
- 13 Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A. *Langmuir* **2005**, *21*, 50.
- 14 Binks, B. P.; Lumdson, S. O. *Langmuir* **2000**, *16*, 2539.
- 15 Menner, A.; Verdejo, R.; Shaffer, M.; Bismarck, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 2398.
- 16 Menner, A.; Ikem, V.; Salgueiro, M.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A. *Chem. Commun.* **2007**, 4274.
- 17 (a) Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8401.
(b) Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8277.
- 18 (a) Li, Z. F.; Ming, T.; Wang, J. F.; Ngai, T. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8642.
(b) Li, Z. F.; Ming, T.; Wang, J. F.; Ngai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8490.

(A1106281 Qin, X.)