

马来松香酸和纳米氧化铝颗粒协同稳定具有 pH 响应性的 Pickering 乳液

贺续发^a 贾康乐^{*,b} 余龙飞^{*,b} 刘明杰^b 郑小珊^b
李欢玲^b 辛锦兰^b 黄淋佳^{*,b}

(^a 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(^b 广东省科学院化工研究所广东省工业表面活性剂重点实验室 广州 510665)

摘要 使用有机颗粒稳定 Pickering 乳液受到越来越多的关注, 润湿性可调的有机颗粒且结合纳米无机颗粒协同稳定不同类型的 Pickering 乳液却鲜有报道. 系统研究了基于具有多羧酸基团的松香基衍生物马来松香(MPA)与纳米 Al₂O₃ 颗粒在不同 pH 条件下形成的乳液类型及相关机理. 研究发现, 在单一 MPA 颗粒体系条件下, pH 可以诱导乳液的类型由 W/O Pickering 乳液到 O/W Pickering 乳液, 到最后 O/W 乳液的转变, MPA 的亲水性随着 pH 升高而增强是该乳液转变的原因. 当纳米 Al₂O₃ 颗粒加入到 MPA 中后, 吸附在 MPA 颗粒上的亲水性 Al₂O₃ 导致 MPA 颗粒亲水性增加, 从而可以使 W/O Pickering 乳液转变为 O/W Pickering 乳液(pH=1). 当 pH=6 时, MPA 分子与纳米 Al₂O₃ 颗粒同时具有较强的亲水性且分别无法形成稳定的乳液, 但两者的混合体系可以形成稳定的 W/O Pickering 乳液, 这是因为 MPA 分子与纳米 Al₂O₃ 颗粒可以在水溶液中形成疏水性较强的络合物. 另外, 研究了 MPA 浓度及油相体积分数对乳液外观及粒径的影响, 发现随着 MPA 浓度增加 Pickering 乳液的粒径逐渐减小, 增加油相的体积分数会引起粒径的增大. 最后, 利用 Zeta 电势、颗粒在油水界面吸附率、接触角及表/界面张力研究了稳定 Pickering 乳液的稳定机理, 在油水界面上吸附的类似盔甲状颗粒层及颗粒层之间形成的网状结构是乳液液滴保持稳定的原因. 为 Pickering 乳液的绿色化制备提供了一种新的途径, 将在化妆品、医药及新材料等领域得到重要应用.

关键词 马来松香; Pickering 乳液; 纳米 Al₂O₃ 颗粒; 相转变; 协同稳定

pH-Responsive Pickering Emulsions Synergistically Stabilized by Maleopimaric Acid and Alumina Nanoparticles

He, Xufa^a Jia, Kangle^{*,b} Yu, Longfei^{*,b} Liu, Mingjie^b Zheng, Xiaoshan^b
Li, Huanling^b Xin, Jinlan^b Huang, Linjia^{*,b}

(^a College of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(^b Guangdong Provincial Key Laboratory of Industrial Surfactant, Institute of Chemical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510665)

Abstract Using organic particles to stabilize Pickering emulsions has attracted more and more attention. However, Pickering emulsions synergistically stabilized by organic particles with adjustable wettability combined with inorganic particles is rarely reported. Herein, maleopimaric acid (MPA) with multi-carboxylic acid groups and alumina nanoparticles are used to stabilize Pickering emulsions, and the transitions of the type of Pickering emulsions induced by pH and related mechanisms are systematically studied. With the increase of pH, resulting in the change of the type of emulsions from a W/O Pickering emulsion to an O/W Pickering emulsion to an O/W emulsion when only MPA is used. The increase of the hydrophilicity of MPA is the reason for the transformation of the emulsion. When alumina nanoparticles are added to the system, W/O Pickering emulsions can be transformed into O/W Pickering emulsions (pH=1), which is attributed to the increase of the hydrophilicity of MPA particles caused by the adsorption of alumina nanoparticles on the surface of MPA particles. When pH=6, both MPA particles and alumina nanoparticles have strong hydrophilicity and cannot form stable emulsions respectively, but the mixture of the two can form stable W/O Pickering emulsions. It is because that MPA particles and alumina nanoparticles can form hydrophobic complexes in aqueous solution. In addition, the influence of MPA concentration and volume fraction of oil phase on the appearance and droplet size of Pickering emulsion is studied. It is found that the droplet size of Pickering emulsion gradually decreases with the increase of MPA concentration. However, the increase of volume fraction of oil phase will cause the increase of droplet size. Finally, the stability mechanism of Pickering emulsion is studied by the measurement

* E-mail: jiakangle2008@126.com (K.J.); zsuflly@163.com (L.Y.); huanglinjia@sina.com (L.H.); Tel.: +86-020-32373291 (K.J.).

Received December 16, 2021; published March 28, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21802025).

国家自然科学基金(No. 21802025)资助项目.

of Zeta potential, adsorption rate of particles at the oil-water interface, three phase contact angle and surface/interface tensions. The armor-like particles layer adsorbed on the oil-water interface and the network structure formed between the particles are the reason for the stability of emulsion droplets. This study provides a new avenue for the green preparation of Pickering emulsions, which will be important applications in the fields of cosmetics, medicine and new materials.

Keywords maleopimaric acid; pickering emulsions; alumina nanoparticles; phase transition; synergistic stable

1 引言

颗粒稳定形成的 Pickering 乳液比常规乳液具有更高的稳定性,在工业界受到了很大的关注和应用^[1-2].颗粒由于具有较高的吸附能,不可逆地吸附在油水界面上,从而在液滴周围形成致密的固体壳层,使液滴稳定的分散隔离开来,导致液滴之间不易聚并^[3-5].与普通表面活性剂相比, Pickering 乳液需要更少的颗粒量^[6],用固体颗粒来稳定乳液具有环境友好且节省成本的特点^[7-8],另外常规表面活性剂具有污染环境和伤害健康的风险^[9],所以固体颗粒是替代常规表面活性剂来稳定乳液有利的选择之一. Pickering 乳液在食品^[10]、化妆品^[11]、医药^[12]和材料^[13-14]等领域得到了广泛的应用.目前,大量的科研工作者致力于研究适合 Pickering 乳液稳定的固体无机颗粒,例如 SiO_2 、 Al_2O_3 及 TiO_2 等,这些颗粒因具有较强的亲水性无法单独来稳定 Pickering 乳液,所以,固体颗粒表面修饰是目前研究的热点^[15].颗粒表面的修饰主要有两种方法,一是共价键接枝改性^[16],通过改性试剂与颗粒表面的羟基反应形成新的共价键,虽然这种方法形成的改性颗粒较为稳定,改性剂不易脱落,但改性过程较为繁琐且过程达不到绿色环保要求;另外一种是非共价键改性^[17],利用改性试剂与颗粒之间的静电或氢键相互作用,该方法操作简单方便,可以通过外界条件调控两者之间的相互作用,实现 Pickering 乳液类型及稳定与不稳定之间转变^[18-19].以上两种方法都可以改变颗粒的亲疏水性,从而使颗粒具有表面活性,较易吸附在油水界面上来稳定液滴.

目前,通过非共价改性固体颗粒因制备过程简单、便捷受到了很大的关注. Cui 课题组^[20]利用非离子表面活性剂与纳米 SiO_2 构建了具有温度响应性的 Pickering 乳液,非离子表面活性剂亲水头基的聚醚基团与纳米 SiO_2 表面的羟基具有较强的氢键作用,所以该表面活性剂可以稳定吸附在纳米 SiO_2 表面,导致颗粒因疏水性增加而具有表面活性,从而可以稳定吸附在油水界面来稳定乳液.随后, Jiang 课题组^[21-22]合成了一种含有 Se 元素 Bola 型羧酸基表面活性剂,并与纳米 Al_2O_3 颗粒协同构建了一种具有 pH 响应性的 Pickering 乳液.除此之外,还有很多类似的报道.这些策略虽然可以形成具有不同功能的 Pickering 乳液,但所用到的表面活性剂或改性剂大多需要从石油基原料多步合成得到,不符合绿色环保要求,这限制了该类乳液在一些特殊领域的使用.

最近,越来越多的科研工作者寻找合适的有机颗粒来代替无机颗粒用于 Pickering 乳液的构建,例如多

糖^[23]、蛋白质^[24]、木质素^[25]、植物甾醇^[26]和多酚类物质^[27]等,这些有机颗粒因来源于植物体,具有绿色、可再生且可持续等优点,使构建稳定的 Pickering 乳液在食品、医药等领域有重要的潜在应用^[12].然而,这些颗粒通常没有合适的润湿性,使其可以单独用来稳定乳液,仍需要添加另外成份来调控润湿性.所以开发一种润湿性可控的有机颗粒是目前迫切所求,但仍鲜有报道.

松香是松树分泌的一种可再生资源,其分子中含有一个具有较强的疏水性的刚性三环非平面氢菲结构.松香衍生物已被公认为具有生物相容性和环境友好性^[28],一些松香衍生物可以用来作为食品添加剂,已经被美国食品与药品管理局收录.马来松香(MPA)是粗松香与马来酸酐反应得到的,已经被商业化的一种重要的松香衍生物. MPA 分子中含有三个羧酸基团,通过调节 pH,可实现 MPA 分子去质子化和质子化的动态调控,其亲疏水性也会根据 pH 的变化而发生改性,所以 MPA 可以作为乳化剂来稳定乳液.

本工作基于 MPA 与纳米 Al_2O_3 颗粒协同稳定不同类型的乳液,研究了 pH 对单一 MPA 时形成的乳液类型的影响,发现随着 pH 升高会引起乳液的类型由 Pickering 乳液到普通乳液的转变.另外,向 MPA 体系中加入纳米 Al_2O_3 颗粒会丰富乳液的相行为,系统研究了 MPA 浓度和油相体积分数对乳液粒径的影响,根据 MPA 分子在纳米 Al_2O_3 颗粒上的吸附行为及表/界面张力,揭示了该体系乳液相转变及稳定机理.该研究工作实现了刺激响应性 Pickering 乳液体系的绿色化制备,并为进一步的应用提供理论基础.

2 结果与讨论

2.1 单一 MPA 在不同 pH 下乳液相行为

MPA 分子中含有三个羧酸基团,在不同的 pH 条件下可以作为乳化剂来稳定乳液.图 1 为不同 pH 下 0.5% (w) MPA 水溶液与癸烷在高速剪切并静置 24 h 后形成的乳液状态及显微镜图片.从图中可以看到,在整个 pH 区间内,随着 pH 的不断升高,有三种类型的乳液出现(图 1a 和图 1b),分别为油包水(W/O) Pickering 乳液、O/W Pickering 乳液和 O/W 乳液.当 $\text{pH} < 5$ 时,MPA 因具有较强的疏水性,在水溶液中形成 MPA 颗粒悬浮液(支持信息图 S3),经乳化得到 O/W Pickering 乳液($2 < \text{pH} < 4$)和 W/O Pickering 乳液($\text{pH} < 2$),Pickering 乳液的类型可以随着 pH 升高发生转变.不同 pH 下形成不同类

型的 Pickering 乳液, 是因为随着 pH 不断降低, MPA 颗粒的疏水性不断增强, 当 MPA 完全为非离子态时, 倾向形成 W/O Pickering 乳液, 当 MPA 部分离子化时, 亲水性增加, 则会形成 O/W Pickering 乳液. 并且, 从显微镜图片中发现(图 1c), 当 pH=2 时, 部分形成的乳液液滴为 W/O/W 型双重 Pickering 乳液, 这可能是因为在此 pH 时, 不同的 MPA 颗粒具有不同离子化程度(支持信息图 S2), 混杂不同亲疏水性的 MPA 颗粒倾向形成双重 Pickering 乳液^[29]. 除此之外, 所形成乳液的液滴大部分为非球形, 这是因为 MPA 颗粒在油水界面处因颗粒间羧酸较强的氢键作用形成稳定的界面膜, 结合颗粒的刚性特性, 引起界面堵塞效应^[30-31], 从而使界面膜不能自由发生移动, 使液滴形成不规则的形状.

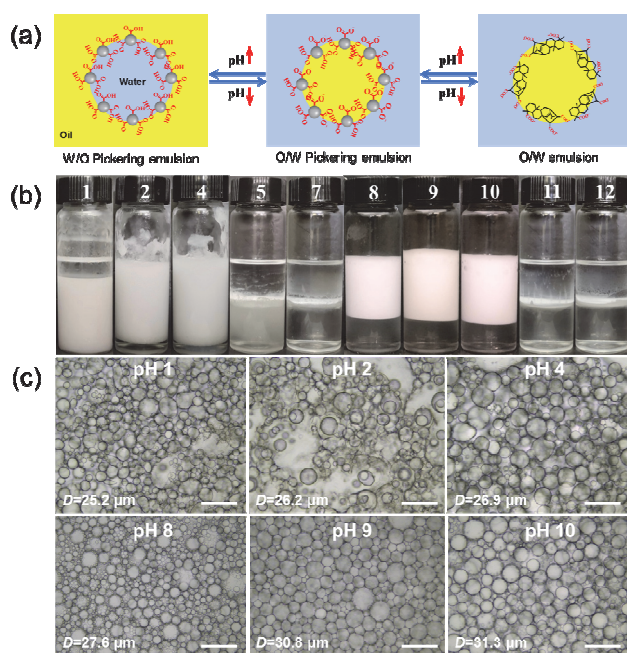


图 1 0.5% (w) MPA 在不同 pH 条件下乳液转变示意图(a), 形成的 Pickering 乳液外观(b)及相应的显微镜图片(c)

Figure 1 Schematic illustration of phase transition of emulsions induced by pH (a), appearance (b) and optical photographs (c) of emulsions stabilized by 0.5% (w) MPA at different pH

当 $5 < \text{pH} < 7$ 时, MPA 水溶性增加, 并且无法形成稳定的乳液. 然而, 在 $8 < \text{pH} < 10$ 时, MPA 完全溶解于水, 在水溶液中呈澄清状态(支持信息图 S4), 乳化后发现可以在 24 h 内形成稳定的 O/W 乳液(图 1), 然而放置一周后, 乳液油水分离(支持信息图 S5), 说明在该 pH 区间内, MPA 分子具有类似表面活性剂分子的结构, 且具有合适的亲疏水性, 可以作为乳化剂来稳定乳液, 但因为 MPA 分子具有较大的刚性三环菲骨架, 在油水界面上不能有效地进行自组装堆积, 容易导致乳液聚并、破乳. 另外, 对比 Pickering 乳液和普通乳液的液滴形态, 发现普通乳液(MPA 分子)的液滴几乎呈现完美的球形, 而 Pickering 乳液(MPA 颗粒)更多呈现的是不规则状. 当体系的 pH 进一步升高($\text{pH} > 11$), 乳液不稳定, 较

快发生破乳, 这可能是因为调节 pH 过程中电解质浓度逐渐升高, 降低了 MPA 的水溶性所致.

2.2 MPA 与 Al_2O_3 协同稳定 Pickering 乳液

纳米 Al_2O_3 是一种亲水性较强的纳米颗粒, 很难作为单一固体乳化剂来稳定乳液^[20]. 支持信息图 S6 展现的是单一 0.5% (w) 纳米 Al_2O_3 颗粒(约 13 nm) (支持信息图 S7b) 在不同 pH 下形成的乳液稳定性状态, 从图中可以看出 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 10$ 时形成的乳液很不稳定, 且大量的纳米 Al_2O_3 颗粒仍在水相中而非吸附在油水界面上. 虽然在较窄的 pH 区间内(Al_2O_3 颗粒等电点附近)可以在短时间内形成稳定乳液, 但在更低浓度或存放较长时间仍会破乳, 所以, 单一的纳米 Al_2O_3 颗粒不是作为固体乳化剂很好的选择.

为了研究 MPA 与纳米 Al_2O_3 颗粒对乳液稳定的协同作用, 接下来我们研究 MPA 和纳米 Al_2O_3 颗粒混合体系下所形成乳液的状态. 图 2 为 0.5% (w) MPA 和 0.5% (w) Al_2O_3 在不同 pH 下协同稳定形成的 Pickering 乳液. 从图中可以看出 pH 在 1 和 11 的区间内都可以形成稳定的 Pickering 乳液. 当 $\text{pH} = 1$ 时, 发现纳米 Al_2O_3 颗粒的加入使乳液的类型由 W/O Pickering(图 1)转变为 O/W Pickering(图 2), 且对应的显微镜图片中出现较多的 W/O/W 型双重 Pickering 乳液液滴, 这可能是因为在此 $\text{pH} = 1$ 时, MPA 颗粒为非离子态且具有较强的疏水性, 虽然此时 MPA 颗粒与带正电荷的 Al_2O_3 颗粒相互作用较弱, 但具有较强正电荷且亲水性较强的纳米 Al_2O_3 颗粒仍可以吸附在 MPA 颗粒(粒径约 100 nm)上, 如支持信息图 S7 所示. 另外, 从支持信息图 S8 界面张力数据可以看出, MPA 和 Al_2O_3 颗粒悬浮液的界面张力比单一 MPA 和 Al_2O_3 颗粒都要小, 说明 Al_2O_3 修饰的 MPA 颗粒之间相互作用比单一的 MPA 相互作用强, 界面处堆积的更加紧密, 从而界面张力降低. Al_2O_3 对 MPA 颗粒的修饰, 使其疏水性减弱, 亲水性增加, 从而导致 Pickering 乳液的类型发生转变. 至于双重乳液的出现, 可能也是因为被 Al_2O_3 改性后的 MPA 颗粒, 不同颗粒具有不同的亲疏水性.

当 $\text{pH} = 6$ 时, 亲水性较强的 MPA 分子或 Al_2O_3 颗粒都不能形成稳定的乳液, 但两者混合后, 可以形成稳定的 W/O Pickering 乳液, 这可能是因为 Al_2O_3 颗粒被 MPA 分子经静电相互作用改性后疏水性增加导致的. 进一步增加 pH ($7 < \text{pH} < 11$), 稳定性欠佳的 O/W 乳液转变为稳定的 O/W Pickering 乳液, 样品瓶底部澄清的水层可以说明, 此 pH 区间内, MPA 分子和纳米 Al_2O_3 颗粒相互作用较强, Al_2O_3 颗粒几乎全部参与到稳定 Pickering 乳液, 并且乳化层上面的泡沫层越来越高, 乳液液滴的粒径也逐渐减小. 然而, 当水溶液为强碱时($\text{pH} = 12$), 无法形成稳定的乳液, 这是因为部分 Al_2O_3 颗粒可以与强碱发生反应生成可水溶的偏铝酸钠(NaAlO_2)导致的.

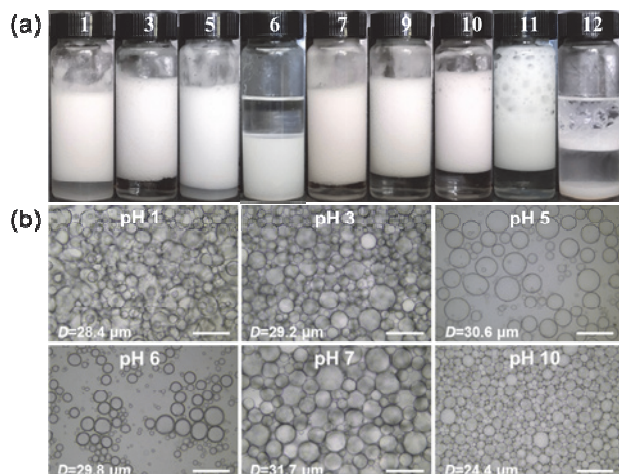


图2 0.5% (w) MPA (a)和0.5% (w) Al_2O_3 (b)颗粒在不同 pH 条件下形成的 Pickering 乳液外观及相应的显微镜图片

Figure 2 Appearance and optical pictures of Pickering emulsions stabilized by 0.5% (w) MPA (a) and 0.5% (w) Al_2O_3 nanoparticles (b) at different pH

2.3 MPA 的浓度对 Pickering 乳液的影响

体系成份的浓度对乳液的外观及粒径有很大影响。图3为固定0.5% (w) Al_2O_3 颗粒浓度不变, 研究在 pH=7 时不同 MPA 浓度对 Pickering 乳液的影响。随着 MPA 浓度的不断增加[0.0001%~0.1% (w)], 乳液下层析出的水相逐渐变澄清, 说明 MPA 浓度增加, 更多的 Al_2O_3 颗粒与 MPA 分子发生静电相互作用, 修饰后的 Al_2O_3 颗粒更容易从水相层中转移到乳化层中, 吸附在油水界面处, 并且乳化层的高度也随着 MPA 浓度的增加而升高, 也说明更多的活性 Al_2O_3 颗粒参与乳化。乳液液滴粒径随浓度增加逐渐减小, 从 235.6 μm 降低到 32.5 μm, 这是因为油水界面处的活性 Al_2O_3 颗粒的量逐渐增多, 可以稳定更多的 Pickering 乳液液滴。

2.4 油相体积分数对 Pickering 乳液的影响

能否形成高内相乳液是评估乳液体系乳化力的一种方法^[32]。图4为固定 MPA 和 Al_2O_3 颗粒的浓度分别为 0.1% (w) 和 0.5% (w), 不同油相癸烷体积分数下在 pH=7 时形成的乳液及显微镜图片。从图中可以看到, 乳化层的高度与图3变化规律类似, 随着油相体积分数不断增加, 乳化层逐步升高, 当油相体积分数(ϕ)为 70% 时, 乳液下层几乎没有水相析出, 当 $\phi=85\%$ 时, 发现可以形成稳定的凝胶状 Pickering 高内相乳液, 进一步升高 ϕ , 乳液最终破乳。在 ϕ 不断增加的过程中, Pickering 乳液液滴的粒径从 26.6 μm 增加到 89.7 μm, 这是因为当 ϕ 较低时, 大量活性 Al_2O_3 颗粒可以稳定更多的液滴, 所以形成的粒径较小。然而, 当 ϕ 较高时, 原先的活性 Al_2O_3 颗粒浓度无法稳定更多的油滴, 油水界面上的颗粒浓度较低, 导致液滴之间因聚并融合为更大的液滴^[3]。MPA 和 Al_2O_3 颗粒体系在较低的浓度下可以稳定高内相乳液, 说明该体系乳化能力较高。

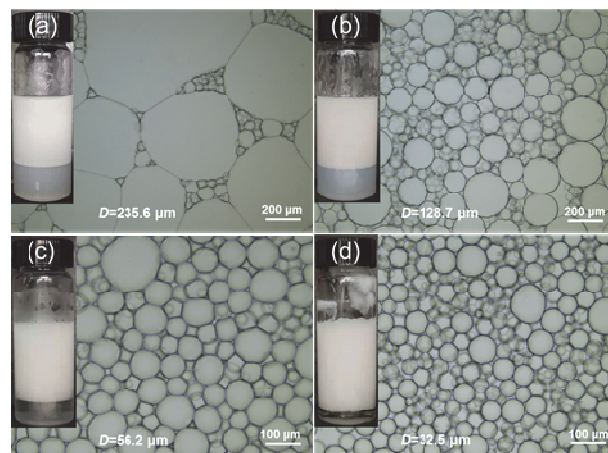


图3 0.5% (w) Al_2O_3 颗粒与不同浓度的 MPA 在 pH=7 时的乳液状态及显微镜图片: (a) 0.0001% (w), (b) 0.001% (w), (c) 0.01% (w) 和 (d) 0.1% (w)

Figure 3 Appearance and optical pictures of Pickering emulsions stabilized by 0.5% (w) Al_2O_3 nanoparticles and different concentrations of MPA at pH=7: (a) 0.0001% (w), (b) 0.001% (w), (c) 0.01% (w) and (d) 0.1% (w)

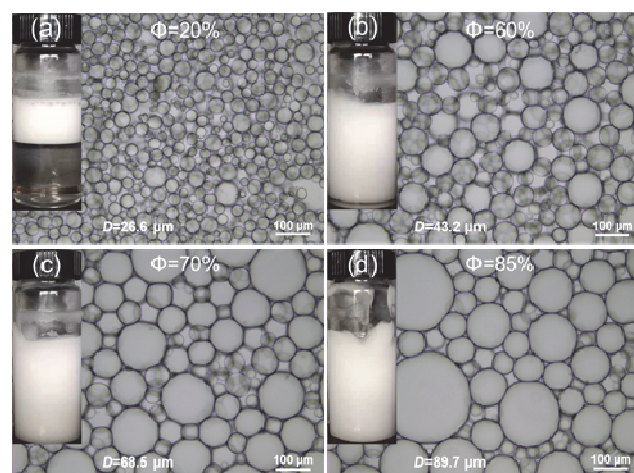


图4 0.1% (w) MPA 和 0.5% (w) Al_2O_3 颗粒在 pH=7 时不同油相体积分数的乳液状态及显微镜图片

Figure 4 Appearance and microscopy pictures of Pickering emulsions stabilized by 0.1% (w) MPA and 0.5% (w) Al_2O_3 nanoparticles at pH=7 with different oil volume fractions

2.5 乳液稳定机理研究

Zeta 电势测试是表征颗粒与分子之间吸附作用强有力的表征方法。图5a是纳米 Al_2O_3 颗粒在不同浓度 MPA 分子溶液中 pH=7 时的 Zeta 电势, 从图中可以看到, 当 MPA 的浓度为 0.0001% (w) 时, 悬浮液的 Zeta 电势为 38 mV, 随着 MPA 浓度不断增加, Zeta 电势的绝对值不断减小, 当 MPA 浓度为 0.02% (w) 时, 体系的 Zeta 电势为 0, 进一步增加 MPA 的浓度, Zeta 电势的绝对值又逐渐增加, 在这个过程中电势由正转变为负, 说明 MPA 吸附在了纳米 Al_2O_3 颗粒表面, 带负电的 MPA 逐渐增加浓度不断中和 Al_2O_3 颗粒表面的正电荷, 进一步

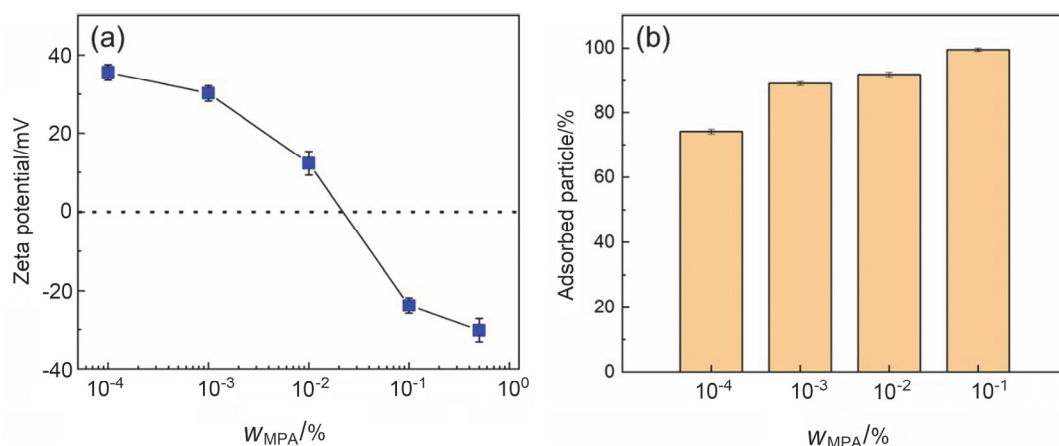


图5 (a)纳米 Al_2O_3 颗粒[0.5% (w)]在不同浓度 MPA 溶液的 Zeta 电势和(b)纳米 Al_2O_3 颗粒[0.5% (w)]在不同 MPA 浓度下在油水界面上的吸附率
Figure 5 (a) Zeta potential of 0.5% (w) Al_2O_3 nanoparticles with different concentrations of MPA aqueous solutions. (b) Percentage of adsorbed Al_2O_3 nanoparticles at the decane-water interface in the Pickering emulsions stabilized by 0.5% (w) Al_2O_3 nanoparticles with different concentrations of MPA

增加 MPA 浓度, 过多具有 Bola 型分子结构的 MPA 使 Al_2O_3 颗粒表面带负电。

MPA 分子吸附在纳米 Al_2O_3 颗粒后, 使 Al_2O_3 颗粒表面具有一定的表面活性, 可以稳定吸附在油水界面上。图 5b 是不同 MPA 浓度下, pH=7 时, 纳米 Al_2O_3 颗粒在油水界面上的吸附率, 发现当 MPA 浓度较低时 [0.0001% (w)], 纳米 Al_2O_3 颗粒在油水界面上的吸附率较低(74.3%), 这与图 3a 的结果一致, 随着 MPA 浓度逐渐升高, 吸附率成正比例关系, 当 MPA 浓度为 0.1% (w) 时, 几乎所有的纳米 Al_2O_3 颗粒吸附在油水界面上 (99.5%), 说明 MPA 浓度越高, 吸附在纳米 Al_2O_3 颗粒表面的分子越多, 导致 Al_2O_3 颗粒的表面活性越高, 使更多的活性 Al_2O_3 颗粒参与到乳化中来, 并在乳液液滴周围形成盔甲状 Al_2O_3 颗粒层, 阻止乳液液滴间合并破裂。

接触角测量可以用来表征纳米颗粒经改性后的亲疏水性。本研究是以氧化铝板作为模拟纳米氧化铝的基材, 研究癸烷油滴在不同 MPA 浓度的溶液中 (pH=7) 在氧化铝板上的三相接触角, 如图 6 所示。当 MPA 浓度为 0 时, 油滴与氧化铝板的接触角超过 150° , 说明氧化铝在没有 MPA 分子时具有较强的亲水性。随着 MPA 浓度逐渐增加, 接触角不断降低, 这是因为 MPA 浓度越高, 在氧化铝板上吸附的 MPA 分子越多, 疏水性越强, 油滴则更容易吸附在界面上, 当 MPA 浓度为 0.01% (w) 时, 接触角降到最低 (110°)。然而, 当进一步增加 MPA 浓度, 接触角反而逐渐升高, 这是因为过多的 Bola 型分子结构 MPA 使亲水性反而增加。该结果与 Zeta 电势的结果趋势类似, 可以进一步印证了 MPA 分子吸附在了纳米 Al_2O_3 颗粒表面上。

纳米 Al_2O_3 颗粒经 MPA 分子改性后具有一定的表面活性, 图 5b 中纳米颗粒在油水界面上的吸附率可以说明改性后的 Al_2O_3 颗粒具有一定的表面活性, 但还无法解释具有表面活性及乳液稳定的原因, 而颗粒的表

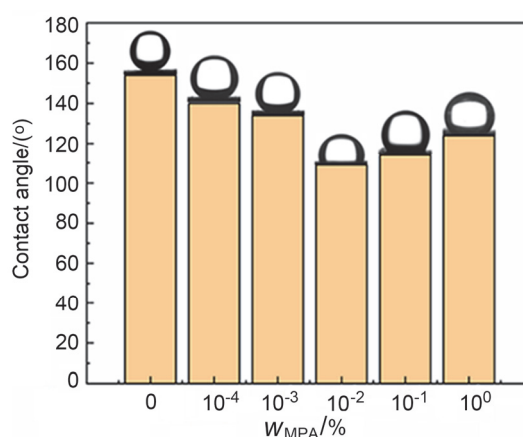


图6 在 pH=7 时, 不同浓度 MPA 水溶液中油滴在氧化铝板的三相接触角

Figure 6 Three-phase contact angles of oil droplets in different concentrations of MPA aqueous solution on aluminum oxide plate at pH=7

界面张力测试是解释这些原因的方法之一。图 7 是 MPA 分子与纳米 Al_2O_3 颗粒在不同浓度比下 (pH=7) 的表面张力 (图 7a 和 7b) 和界面张力 (图 7c 和 7d)。从图 7a 和 7b 中可以看到, 单一 0.5% (w) Al_2O_3 颗粒的水悬浮液具有较高的表面张力 (60 mN/m), 经 MPA 分子修饰后, 随着 MPA 浓度的增加, 表面张力先增加后降低, 当 MPA 浓度为 1% (w) 时, 表面张力降低至 43 mN/m, 比单一的 1% (w) MPA 低 (47 mN/m), 该变化趋势是因为在较低 MPA 浓度时, 吸附有 MPA 分子的纳米 Al_2O_3 颗粒因空间位阻作用, 使颗粒在空气-水表面处聚集比单一 Al_2O_3 颗粒时更加离散, 导致表面张力升高。当 MPA 浓度增加到一定程度时 ($>0.01\%$ (w)), 在 Al_2O_3 颗粒表面上吸附更多的 MPA 分子, 在水溶液表面处, Al_2O_3 颗粒表面的 MPA 分子中羧酸还可以与相邻 Al_2O_3 颗粒表面的羧酸具有较强的相互作用, 另外过量的 MPA 分子与改性后的 Al_2O_3 颗粒也具有较强氢键相互作用, 这使改性

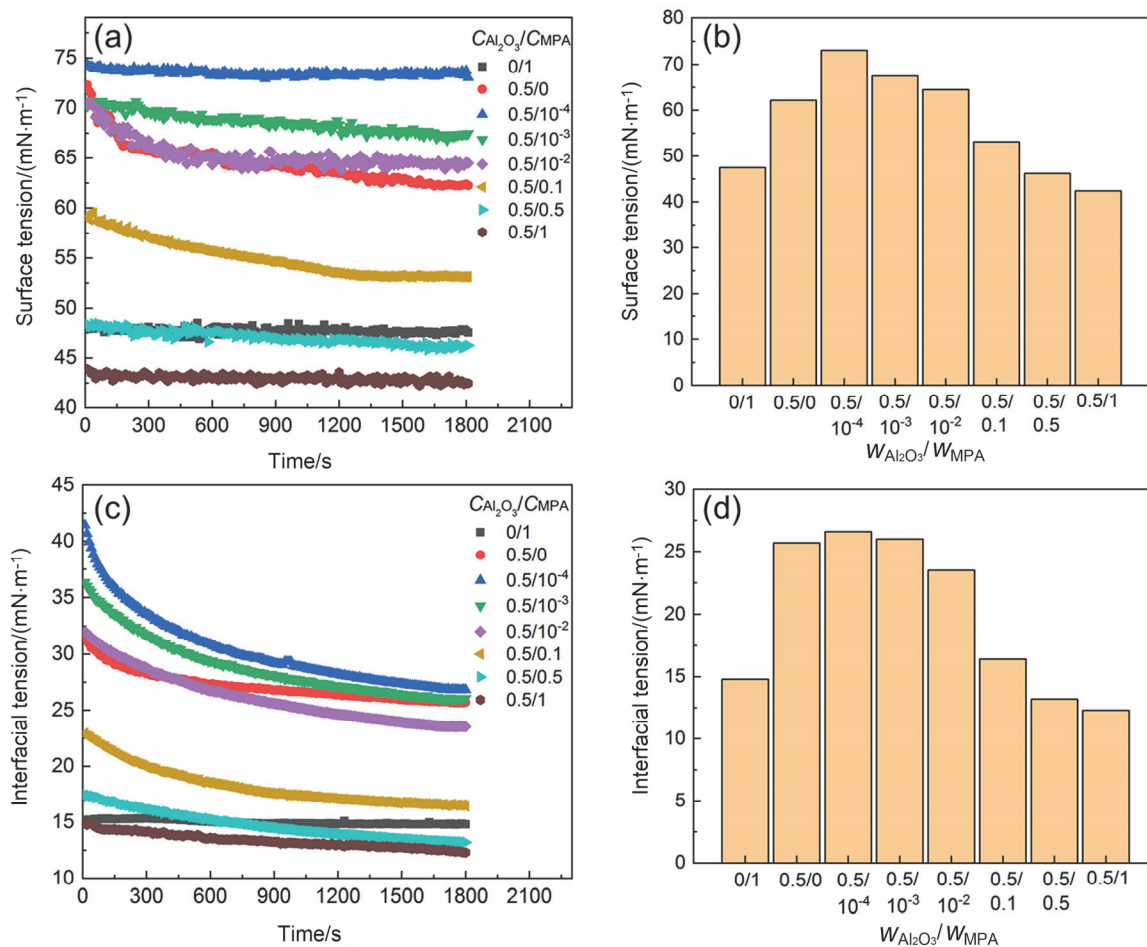


图7 MPA与纳米 Al_2O_3 颗粒在不同浓度比pH=7下的表面张力(a和b)和界面张力(c和d)

Figure 7 Surface tensions (a and b) and interfacial tensions (c and d) of decane-water at different concentration ratios of MPA and Al_2O_3 nanoparticles at pH=7

后的 Al_2O_3 颗粒在表面处堆积的更加紧密,从而使表面张力降低.图7c和图7d的界面张力数据的变化趋势与表面张力几乎一致,其变化原因也类似.

以上数据结果说明MPA分子可以稳定吸附在纳米 Al_2O_3 颗粒表面,并能有效地降低表/界面张力,油水界面张力降低是Pickering乳液稳定的原因之一^[33],另外在油水界面处形成类似盔甲状颗粒层,及颗粒层之间形成的颗粒网状结构(支持信息图S9),使乳液中的液滴较稳定地固定并间隔开,避免液滴之间聚并,从而可以使乳液保持稳定.

3 结论

单一MPA可以在不同pH条件下形成不同类型的乳液,随着pH不断增加,乳液的类型由W/O Pickering乳液到O/W Pickering乳液,到最后O/W乳液的转变,MPA颗粒亲疏水性的不均一及MPA在油水界面上的阻塞效应,使形成O/W Pickering乳液的液滴具有双重结构及不规则外观.纳米 Al_2O_3 颗粒的加入,在pH=1时,原本

的W/O Pickering乳液转变为O/W Pickering乳液,亲水性较强的纳米 Al_2O_3 颗粒修饰疏水性较强的MPA颗粒,使其亲水性增加,是导致乳液类型转变的原因.当pH=6时,亲水性较强的MPA分子与 Al_2O_3 颗粒在水溶液中能够形成疏水络合物,可以协同稳定并形成W/O Pickering乳液.另外,MPA浓度的降低及油相体积分数的增加都会使Pickering乳液的粒径增加.最后利用Zeta电势、接触角及表/界面张力研究了MPA分子在纳米 Al_2O_3 颗粒上的吸附过程、亲疏水性变化及乳液稳定的机理.

4 实验部分

4.1 MPA和纳米 Al_2O_3 颗粒的微观结构表征

配置所需浓度的MPA溶液,调节到实验要求的pH,所得的絮状物过滤并干燥,得到的MPA固体颗粒;针对MPA/ Al_2O_3 混合物体系,配置一定浓度的MPA和 Al_2O_3 混合悬浮液,利用漩涡仪充分搅拌,过滤并洗涤数次,干燥后得MPA/ Al_2O_3 固体颗粒.上面两种固体颗

粒和纳米 Al_2O_3 颗粒使用场发射扫描电镜(Zeiss Sigma 300, Germany)来观察形貌。

4.2 Pickering 乳液的制备及表征

配置不同浓度的 MPA 或 MPA/ Al_2O_3 颗粒水悬浮液, 利用 1 mol/L HCl 或 1 mol/L NaOH 溶液调节所要的 pH, 加入等体积的油相癸烷, 并用 IKA 高速乳化机(T18)在 12000 r/min 下乳化 3 min, 静置 24 h 后进行拍照, 乳液的类型使用液滴稀释法测定。使用光学显微镜(奥林巴斯, BX53)观察乳液液滴的微观结构。利用 ImageJ 软件统计不同条件下乳液液滴的平均粒径, 每个样至少统计 200 个液滴。

4.3 Zeta 电势的测量

配置不同浓度的 MPA/ Al_2O_3 颗粒混合水悬浮液, 调节所需的 pH, 每个样品利用 Zetasizer 测量仪(Malvern, ZSE)在 25 °C 测量 3 次, 取平均值。

4.4 三相接触角的测量

使用氧化铝板来代替 Al_2O_3 颗粒模拟测定纳米 Al_2O_3 颗粒在吸附 MPA 后润湿性的变化。先将氧化铝板浸泡在不同浓度的 MPA 水溶液中平衡 24 h(装置如支持信息图 S3 所示), 利用接触角测量仪(DSA100, Krüss)测量 MPA 水溶液中油滴(癸烷)在氧化铝板上的接触角, 固定每次滴下液滴体积为 2 μL 。

4.5 表面及界面张力的测量

采用悬滴法测定不同条件下空气-水的表面张力和癸烷-水的界面张力。利用接触角测量仪(DSA100, Krüss)并根据拉普拉斯-杨方程拟合轴对称液滴轮廓, 得到表面张力和界面张力值。在测量表面张力之前, 用同样的方法测纯水的表面张力应接近 72.3 mN/m。每次测量至少进行三次, 并记录平均值。

4.6 颗粒在油水界面上的吸附率

将乳化后的乳液静置 24 h, 使用注射器抽取分离出的水相, 并转移到已称重的玻璃瓶中, 在 100 °C 烘箱中加热蒸发水, 最后将剩下的白色颗粒置于 70 °C 真空干燥箱中至恒重。记录颗粒的重量, 由此可以计算在乳化层中颗粒的浓度及界面吸附率。

References

- [1] Wu, J.; Ma, G. H. *Small* **2016**, *12*, 4582.
- [2] Ortiz, D. G.; Pochat-Bohatier, C.; Cambedouzou, J.; Bechelany, M.; Miele, P. *Engineering* **2020**, *6*, 468.
- [3] Zhang, X.; Jia, K. L.; Zhang, L.; Zhang, J. J.; Dai, Y. Q.; Yu, L. F.; Wen, W.; Mai, Y. L. *J. Mol. Liq.* **2020**, *313*, 113505.
- [4] Kaz, D. M.; McGorty, R.; Mani, M.; Brenner, M. P.; Manoharan, V. *N. Nat. Mater.* **2012**, *11*, 138.
- [5] Aveyard, R. *Soft Matter* **2012**, *8*, 5233.
- [6] Xu, M. D.; Xu, L. F.; Ling, Q.; Pei, X. M.; Jiang, J. Z.; Zhu, H. Y.; Cui, Z. G.; Binks, B. P. *Langmuir* **2019**, *35*, 4068.
- [7] Yang, Y. Q.; Fang, Z. W.; Chen, X.; Zhang, W. W.; Xie, Y. M.; Chen, Y. H.; Liu, Z. G.; Yuan, W. E. *Front. Pharmacol.* **2017**, *8*, 287.
- [8] Chevalier, Y.; Bolzinger, M. A. *Colloid. Surface. A* **2013**, *439*, 23.
- [9] Dupont, H.; Maingret, V.; Schmitt, V.; Heroguez, V. *Macromolecules* **2021**, *54*, 4945.
- [10] Berton-Carabin, C. C.; Schroen, K. *Annu. Rev. Food Sci. T.* **2015**, *6*, 263.
- [11] Venkataramani, D.; Tsulaia, A.; Amin, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *283*, 102234.
- [12] Harman, C. L. G.; Patel, M. A.; Guldin, S.; Davies, G. L. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2019**, *39*, 173.
- [13] Zheng, Y.; Luo, J.; Wei, W.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 391 (in Chinese). (郑媛, 罗静, 魏玮, 刘晓亚, 化学学报, **2017**, *75*, 391.)
- [14] Wang, C.; Ning, Y.; Chen, Y.; Tong, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1721 (in Chinese). (王朝阳, 宁印, 陈云华, 童真, 化学学报, **2012**, *70*, 1721.)
- [15] Arab, D.; Kantzas, A.; Bryant, S. L. *J. Pet. Sci. Eng.* **2018**, *163*, 217.
- [16] Shi, Y. L.; Xiong, D. Z.; Li, Z. Y.; Wang, H. Y.; Pei, Y. C.; Chen, Y. K.; Wang, J. J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15383.
- [17] Pi, G.; Li, Y. M.; Bao, M. T.; Mao, L. L.; Gong, H. Y.; Wang, Z. N. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3095.
- [18] Jiang, J. Z.; Ma, Y. X.; Cui, Z. G.; Binks, B. P. *Langmuir* **2016**, *32*, 8668.
- [19] Liu, K. H.; Jiang, J. Z.; Cui, Z. G.; Binks, B. P. *Langmuir* **2017**, *33*, 2296.
- [20] Zhu, Y.; Fu, T.; Liu, K. H.; Ling, Q.; Pei, X. M.; Jiang, J. Z.; Cui, Z. G.; Binks, B. P. *Langmuir* **2017**, *33*, 5724.
- [21] Yu, S. J.; Zhang, H. J.; Jiang, J. Z.; Cui, Z. G.; Xia, W. S.; Binks, B. P. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5470.
- [22] Yu, S. J.; Lv, M.; Lu, G. P.; Cai, C.; Jiang, J. Z.; Cui, Z. G. *Langmuir* **2021**, *37*, 10683.
- [23] Tao, S. N.; Guan, X.; Li, Y. X.; Jiang, H.; Gong, S. J.; Ngai, T. J. *Colloid Interface Sci.* **2022**, *607*, 1491.
- [24] Tao, S. N.; Jiang, H.; Wang, R. J.; Yang, C.; Li, Y. X.; Ngai, T. *ChemComm* **2020**, *56*, 14011.
- [25] Wei, Z. J.; Yang, Y.; Yang, R.; Wang, C. Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3230.
- [26] Liu, F.; Tang, C. H. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 5133.
- [27] Tong, Q. L.; Yi, Z.; Ran, Y. Q.; Chen, X. Y.; Chen, G. C.; Li, X. D. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 4076.
- [28] Moustafa, H.; El Kissi, N.; Abou-Kandil, A. I.; Abdel-Aziz, M. S.; Dufresne, A. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 20132.
- [29] Binks, B. P.; Philip, J.; Rodrigues, J. A. *Langmuir* **2005**, *21*, 3296.
- [30] Huang, C. L.; Sun, Z. W.; Cui, M. M.; Liu, F.; Helms, B. A.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6612.
- [31] Li, Y. A.; Liu, X. B.; Zhang, Z.; Zhao, S. J.; Tian, G. F.; Zheng, J. K.; Wang, D.; Shi, S. W.; Russell, T. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13560.
- [32] Zou, S.; Wang, C.; Wei, Z.; Liu, H.; Tong, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 133 (in Chinese). (邹声文, 王朝阳, 魏增江, 刘浩, 童真, 化学学报, **2012**, *70*, 133.)
- [33] Vignati, E.; Piazza, R. *Langmuir* **2003**, *19*, 6650.

(Lu, Y.)