[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201512111

www.whxb.pku.edu.cn

阴离子对 SiO₂-PNIPAM 构筑温敏 Pickering 乳液稳定性的影响

陈 芳* 陈助国 孙会昭 孟繁想 马晓燕*

(西北工业大学理学院, 空间应用物理与化学教育部重点实验室, 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 西安 710129)

摘要: 采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)的方法合成具有温度响应的杂化颗粒 SiO₂-PNIPAM (PNIPAM: 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺), 通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱、扫描电镜(SEM)、热失重(TGA)、动态光散射(DLS)对接枝前后的杂化颗粒进行表征与分析, 结果表明: SiO₂-PNIPAM 为单分散的球形颗粒, 具有温度响应性, 最低临界溶液温度(LCST)为 30 °C, 接枝率为 103.7%。讨论了不同种类阴离子各浓度梯度下颗粒润湿性的变化, 结果表明, 二价的阴离子对其影响更为显著。以 SiO₂-PNIPAM 为乳化剂制备的 Pickering 乳液在 40 和 10 °C 时稳定性有着明显的差异, 此外, 水油界面吸附的颗粒絮凝程度对乳液的稳定性有着显著的影响, 改变不同阴离子种类及浓度, 实现不同程度的静电作用和溶剂化效应引起盐析的共同作用来调控颗粒的絮凝程度, 从而研究其对乳液稳定性的影响。

关键词: 杂化粒子; 温敏; 阴离子; Pickering 乳液; 絮凝

中图分类号: O647

Anion Effect on the Tunable Stability of a Thermoresponsive Pickering Emulsion Based on SiO₂-PNIPAM

CHEN Fang* CHEN Zhu-Guo SUN Hui-Zhao MENG Fan-Xiang MA Xiao-Yan*

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, The Key Laboratory of Polymer Science and Technology of Shaanxi Province, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, P. R. China)

Abstract: Thermoresponsive hybrid particles of SiO₂-PNIPAM (PNIPAM: poly(*N*-isopropyl acrylamide) were synthesized by surface initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). The structure of hybrid particles was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The grafting ratio of PNIPAM on the silica surface was about 103.7% as measured by thermogravimetric analysis (TGA). The thermoresponsive behavior of monodisperse hybrid particles was analyzed by dynamic light scattering (DLS), and its lower critical solution temperature (LCST) is 30 °C. The influence of anions on the wettability of hybrid particles was studied by measuring the surface contact angle. A large stability difference of the emulsion based on SiO₂-PNIPAM exists between 40 and 10 °C. The degree of flocculation of hybrid particles shows a significant influence on the stability of the emulsion. The emulsion stability is dependent on the electrostatic interaction and salting out caused by the solvation effect. This stability is tunable by introducing different anions at different concentrations.

Key Words: Hybrid particle; Temperature responsive; Anion; Pickering emulsion; Flocculation

Received: September 30, 2015; Revised: December 9, 2015; Published on Web: December 11, 2015.

*Corresponding authors. CHEN Fang, Email: chenfang820811@nwpu.edu.cn; Tel: +86-13669278317.

MA Xiao-Yan, Email: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn; Tel: +86-29-88431676.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51103117), Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (2013JQ2010, 2013/M2012), and NPU Foundations for Fundamental Research, China (3102014JCQ01089).

国家自然科学基金(51103117), 陕西省自然科学基金(2013JQ2010, 2013/M2012)和西北工业大学基础研究基金(3102014JCQ01089)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

Pickering 乳液¹即固体颗粒稳定乳液, 与传统的乳液相比具有毒性低、对环境友好、易分离、易回收、可重复利用等特点, 近年来在食品、化妆品、医药领域显示出重要的应用价值, 得到了国内外学者的广泛关注。目前对于纳米颗粒的粒径等结构参数和浓度等对 Pickering 乳液的稳定性的影响已经有了普遍共识, Binks 等²⁻⁵提出稳定 Pickering 乳液的机制主要由于颗粒在液相界面的吸附形成界面膜, 抑制了乳液液滴间的聚集, 从而实现了动力学稳定的乳液体系。

由于不同性质乳液的应用领域差异, 对其稳定性的要求也有不同, 如食品、沥青等要求具有高稳定性, 而原油回收等体系中则需要较低稳定性⁶。因此, 构筑刺激响应性乳液(stimuli-responsive pickering emulsion)成为该领域的研究热点, 其中如何实现乳液稳定性可控是一个重要难点问题。目前, 利用不同颗粒的响应行为, 如 pH 敏感型⁷⁻⁹, 温度敏感型¹⁰⁻¹³等, 可制备具有不同响应行为的乳液, 其关键在于制备具有响应性的颗粒, 通过不同方法将温度响应性基团接枝到无机粒子表面是一类有效、可控且效率高的颗粒制备方法¹⁴⁻¹⁸。聚 *N*-异丙基丙烯酰胺是研究最广的一类水溶性温敏性聚合物, 可通过温度控制分子中的酰胺键和水分子之间的氢键的形成/破坏使其呈现出亲水性或疏水性。同时, 研究者发现通过不同方法将 PNIPAM 接枝到平面基底上, 带电的离子与 PNIPAM 间的静电屏蔽作用也会对聚合物刷形貌及表面润湿性产生影响^{19,20}。Saigal 等¹⁰通过表面改性在 SiO₂ 表面接枝聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)聚合物刷, 发现在 50 °C 附近颗粒之间发生明显的絮凝, 制备的乳液稳定性随着温度的升高而下降, 并认为接枝率、pH 值、离子浓度等都对乳液的稳定性产生影响。相比传统的颗粒稳定的 Pickering 乳液, 温敏聚合物接枝的杂化颗粒的亲疏水性、颗粒间的静电作用, 及其在外场条件改变的情况下的变化规律与 Pickering 乳液稳定性的内在联系还不明确, 这对于进一步获得可调控性 Pickering 乳液具有重要的作用。为此, 本文采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)方法将温敏聚合物 NIPAM 接枝到 SiO₂ 表面制备出具有温敏响应的杂化 SiO₂-PNIPAM 粒子, 主要研究阴离子浓度对颗粒润湿性影响规律, 并以 SiO₂-

PNIPAM 为乳化剂制备具有温度响应性的 Pickering 乳液, 旨在探究阴离子及温度对乳液稳定性的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料及仪器

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM) 99%, 百灵威公司, 使用前甲苯/正己烷(体积比为 3 : 7)重结晶; 氯化亚铜(CuCl) 99%, 分析纯, 天津巴斯夫化工有限公司; 三(2-二甲氨基乙基)胺(ME₆TREN), 99%, 百灵威公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES), 工业级, 湖北巨胜科技有限公司; 2-溴异丁酰溴, 98%, 百灵威公司; 正硅酸乙酯(TEOS ≥ 98%)分析纯, 天津红岩化学试剂厂; 三乙胺, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 氨水(25%–28%, 质量分数)天津市天力化学试剂有限公司; 超纯水(18.25 MΩ·cm), 自制。

傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27 型, Bruker 公司, 德国); 场发射扫描电镜(Sirion200 型, FEI 公司, 荷兰); 接触角测量仪(JC2000D4 型, 上海中晨数字技术设备有限公司, 中国); 热失重分析仪(Q500 型, TA 公司, 美国); 均质搅拌器(RZR2051 型, Heidoph 公司, 德国); 光学显微镜(BX51 型, Olympus 公司, 日本); 动态光散射仪(90Plus 型, Brookhaven 仪器公司, 美国); 台式离心机(TDL-60B 型, 上海安亭仪器厂, 中国)。

2.2 杂化颗粒的合成

2.2.1 单分散 SiO₂ 颗粒的合成

纳米 SiO₂ 颗粒参考 Stöber 方法²¹合成, 实验中主要通过调整工艺条件制备出的 SiO₂ 粒径在 190 nm 左右。

2.2.2 SiO₂-Br 引发剂的合成

2.0 g 的 SiO₂ 加入到 50 mL 的无水乙醇中超声分散 30 min, 搅拌下加入 50 μL 的氨水, 在缓慢滴加 500 μL(2.12 mmol)的 APTES, 60 °C 搅拌 24 h, 反应结束后, 用无水乙醇、甲苯洗涤, 离心结束后将产物超声分散在 45 mL 的甲苯中, 加 300 μL(2.16 mmol)的无水三乙胺, 冰浴下缓慢滴加 250 μL(2.0 mmol)的 2-溴异丁酰溴, 反应 30 min, 在室温下反应 18 h, 将产物离心, 反复用无水乙醇洗涤离心, 离心结束后将产物真空(60 °C)烘干, 干燥保存。

2.2.3 SiO₂-PNIPAM 杂化颗粒的合成

SiO₂-Br 引发剂 0.4 g、Me₆TREN(80 mg, 0.34 mmol)、NIPAM(0.8 g, 7.06 mmol) 加入到 7 mL H₂O/DMF (体积比为 3 : 4) 的混合溶剂中, 冰浴下通 N₂ 30 min 除去溶剂中的氧, 加入(30 mg, 0.30 mmol)CuCl, 抽真空通氮气 3 次后, 室温反应 8 h, 反应结束后离心, 用无水乙醇、纯水洗涤, 最后将产物分散在纯水中置于截留分子量为 800 的透析袋中, 透析(EDTA 为铜的络合剂)3 天除去反应中的铜盐, 将产物冻干研磨后干燥保存。合成路线见图 1。

2.3 杂化颗粒分析与表征

对改性前后的 SiO₂ 颗粒进行红外图谱分析, 波长范围为 400–4000 cm⁻¹, 采用 KBr 压片的方式; 用扫描电镜(SEM)观察改性前后颗粒的表观形貌, 热重分析仪(Q500)对每一步改性的 SiO₂ 作热重分析, 分别测得复合粒子在 200–750 °C 温度范围内的失重, 按公式(1)计算表面接枝率(GR)²²。

$$GR = (W_2 - W_1)/W_g \times 100\% \quad (1)$$

上式中 W_1 和 W_2 分别为相邻两步反应所得到的杂化粒子失重物质的质量, W_g 为剩余 SiO₂ 的质量。

2.4 SiO₂-PNIPAM 温敏性能及表面接触角测定

采用动态光散射(DLS)测定杂化颗粒在不同浓度下的粒径分布。制样时将颗粒冰水超声分散成 0.1 mg·mL⁻¹ 的稀溶液, 测定在 24–40 °C 时粒度随温度的变化; 分别在 10、40 °C 时研究颗粒在甲苯/水两相中的相转移行为。

将杂化颗粒制成薄片分别测定了在 24–40 °C 下颗粒表面与纯水接触角的大小, 用不同浓度不同阴离子的钠盐溶液代替纯水来研究阴离子对表

面接触角的影响。

2.5 Pickering 乳液的制备及稳定性研究

分别称取 30、50、70 mg 的 SiO₂-PNIPAM, 经纯水(5 mL)溶胀 8 h、冰水浴超声(30 min), 加入 4 mL 甲苯, 均质搅拌 6 min(转速 15000 r·min⁻¹), 制备不同浓度的 Pickering 乳液。以 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液和 0.1、0.2、0.3 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 溶液为水相, 研究不同阴离子的加入对乳液稳定性的影响, 将制备的温敏响应性乳液分别在置于 10 和 40 °C 下考察温度对乳液的稳定性的影响, 并用光学显微镜研究乳液的微观形貌。配制颗粒浓度为 10 mg·mL⁻¹, 盐粒子浓度分别 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液和 0.1、0.2、0.3 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 分散体系, 并对每个体系进行 zeta 测定。

3 结果与讨论

3.1 SiO₂-PNIPAM 杂化颗粒的分析表征

SiO₂-PNIPAM 的傅里叶变换红外谱图如图 2 所示, 1105 和 478 cm⁻¹ 处分别为 Si–O 伸缩振动峰和弯曲振动峰, 950 cm⁻¹ 为 Si–OH 的弯曲振动峰, 778 cm⁻¹ 处为 Si–O–Si 的弯曲振动峰, 这三种峰在曲线 a–c 均存在, 其主要为 SiO₂ 的特征吸收峰, 曲线 b 在 1350 和 1370 cm⁻¹ 出现 2-溴异丁酰溴中甲基弯曲振动的特征吸收峰, 曲线 c 在 1530 和 1450 cm⁻¹ 处出现的酰胺键上 C=O 的伸缩振动吸收峰和 N–H 键的弯曲振动吸收峰。

SEM 对改性前后粒子的表观形貌进行观察, 如图 3 所示: 相比较图 3a 和 3b 可以看出, 改性前后形态均匀, 表面光滑, 粒径没有太大变化, 都在(180 nm)左右, 经接枝聚合后粒子的粒径略有增

图1 SiO₂-PNIPAM 杂化颗粒的合成路线

Fig.1 Synthesis route of SiO₂-PNIPAM hybrid particles

APTES: (3-aminopropyl)triethoxysilane, Me₆TREN: tris(2-dimethylaminoethyl)amine, NIPAM: *N*-isopropyl acrylamide, DMF: *N,N*-dimethylformamide

图2 (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-Br}$ 和(c) $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$ 的傅里叶变换红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-Br}$, and (c) $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$

大(205 nm, 图3c), 且表面变得“粗糙”, 颗粒之间有一定的黏连。

对接枝前后的产物进行了热重分析, 如图4所示。通过谱图对 SiO_2 表面的物质进行了定量分析, a、b、c三个体系的失重率分别为15%、35%、73%, c体系的失重远远高于b和a体系的失重量, 说明 SiO_2 表面主要是以PNIPAM为主, 取在200–800 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重, 通过公式(1)计算得到 SiO_2 表面的接枝率约为103.7%。

3.2 温敏杂化颗粒的性质

3.2.1 $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$ 的温敏性

DLS研究了杂化颗粒粒径随温度的变化关系, PNIPAM均聚物在水溶液中的低临界溶解温度(LCST)在32 $^{\circ}\text{C}$, 但从图5a可以看出, 粒径变化并不是在32 $^{\circ}\text{C}$ 进行突变, 而是跨越了一个很宽的温度范围(30–35 $^{\circ}\text{C}$), 这主要是由于在加热的过程中外层的PNIPAM刷经历了两步的坍塌过程, Aforze等²³推测, 当质量分数在0.5时, 随着

图4 SiO_2 改性前后的热失重分析

Fig.4 Thermogravimetric analysis of modified pre and post SiO_2

(a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-Br}$, (c) $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$

PNIPAM浓度的逐步增加, PNIPAM的相变温度会下降, 低温下, 接枝在 SiO_2 表面的PNIPAM酰胺基团和水分子之间的氢键作用以及链段之间的位阻排斥整个链段处于“伸展”的状态, 因此, SiO_2 表面PNIPAM聚合物刷内层链段的浓度相比外层更大一些, 具有更低的LCST, 在加热的过程中, PNIPAM刷和水分子之间的氢键被破坏, 内层的链段最先开始收缩坍塌, 随着温度进一步的升高, 外层链段开始塌陷, 所以在整个升温的过程中, 粒径变化跨越了一个很宽的温度范围, 并呈现整体减小的趋势。图5b是在30和34 $^{\circ}\text{C}$ 下的粒径分布, 从图上可以看出, 在相变前后单分散性良好, 未发生明显团聚。

图6为 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$ 不同温度下在(甲苯/水)两相中的分散情况, 发现采用溶胶-凝胶法合成的 SiO_2 为亲水颗粒在25和60 $^{\circ}\text{C}$ 都均匀地分散在水相中(图6a), $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$ 在25 $^{\circ}\text{C}$ 表现出良好的水溶性均匀的分散在水相中, 在60 $^{\circ}\text{C}$ 时

图3 SiO_2 改性前后的扫描电镜图

Fig.3 SEM image of modified pre and post SiO_2

(a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-Br}$, (c) $\text{SiO}_2\text{-PNIPAM}$

图5 (a) SiO₂-PNIPAM在水溶液粒径随温度的变化关系, (b) SiO₂-PNIPAM分别在30和34 °C时的粒径分布
Fig.5 (a) Diameter of SiO₂-PNIPAM as a function of temperature in aqueous solution, (b) diameter distribution of SiO₂-PNIPAM at 30 and 34 °C, respectively

图6 不同温度下甲苯/水两相中的相转移行为
Fig.6 Phase transfer behavior between toluene and water at different temperatures
(a) SiO₂, (b) SiO₂-PNIPAM

PNIPAM 与水分子之间的氢键遭到破坏, PNIPAM 分子内之间的氢键作用增强, 疏水作用占主导, 颗粒从亲水颗粒变成疏水颗粒并逐渐往油相中“迁移”, 从宏观上可以看出, 颗粒逐渐由水相“迁移”到了油相中, 出现了相转移现象。当温度降低到 25 °C 时, 颗粒又逐渐“迁移”到水相中, 整个过程可逆。

3.2.2 不同因素对 SiO₂-PNIPAM 接触角的影响

如图 7 所示, 随着温度的升高, 表面接触角由 31° 逐渐上升到了 64°, 这主要是由于在温度的变化

图7 SiO₂-PNIPAM在不同温度下接触角
Fig.7 Contact angle of SiO₂-PNIPAM at different temperatures

图8 不同种类阴离子在不同浓度下对应 SiO₂-PNIPAM 的接触角

Fig.8 Contact angle of SiO₂-PNIPAM various sodium salts versus salt concentration

下 PNIPAM 发生相变, 表面亲疏水性发生变化所致。

图 8 为不同浓度的各种阴离子钠盐对接触角的影响, 结果表明, 离子的加入都会使接触角增大即疏水性增强, 不同种类的离子影响规律不同, CO₃²⁻ 和 SO₄²⁻ 在较低的浓度使颗粒的接触角增大, 主要增长的浓度范围在 0.25–0.75 和 0.4–0.75 mol·L⁻¹ 之间, NO₃⁻ 在 0.25–2 mol·L⁻¹ 之间, Cl⁻ 和 Br⁻ 在 0.5–1.5 mol·L⁻¹ 之间。我们认为这可能主要是由离子–水之间的溶剂化效应引起的, 在 LCST 以下, PNIPAM 分子中的酰胺键与水分子之间的氢键作用, PNIPAM 表现出良好的水溶性, 离子在水溶液中由于静电作用会和周围的水分子结合形成溶剂壳层, 添加不同种类的阴离子, 会影响壳层的水分子存在与外界的自由水分子交换动力学过程, 从而破坏氢键, 导致 PNIPAM 分子的水溶性下降, 二价的 CO₃²⁻ 和 SO₄²⁻ 相比一价的 NO₃⁻、Br⁻ 和 Cl⁻ 离

子由于表面电荷密度等因素的差异,溶剂化效应更强,因此在较低浓度下就对PNIPAM周围的水分子产生溶剂化效应,使部分PNIPAM分子发生“盐析”,水溶性下降,疏水性提高。

3.3 杂化颗粒添加量对Pickering乳液稳定性的影响

乳化剂的添加量对乳液的稳定性有着明显的影响,如图9可以看出,添加量为30 mg时,形成的乳液极不稳定,室温下静置5天后出现了很明显的分层,这主要是由于吸附在水油界面的颗粒浓度太低,没有形成有效的“颗粒膜”,小液滴之间发生并聚使液滴扩大,最终导致水油两相的分离。添加量为50和70 mg时都能形成稳定的乳液,静置后没有明显的变化,这主要是因为随着添加量的增大吸附在水油界面的颗粒增多,防止液滴之间的并聚,进一步增加颗粒的浓度对乳液的稳定性没有太大的影响,这主要可能是由于吸附在水油界面的颗粒已经处于“饱和”状态,过多的颗粒只是均匀地分散在外相中,并不能有效吸附在水油界面。

3.4 阴离子对Pickering乳液稳定性的影响

以甲苯为油相,分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl和 0.1 、 0.2 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液代替去离子水制备油/水体积比为4:5的水包油(O/W)型乳液。从图10可以看出,5天后图10a有一定的破乳现象,上层有一层薄薄的油相,液滴变大且大小不均匀,主要是由于在室温(30°C 左右)下,温度对乳液的稳定性有一定的影响,而图10b和10c中并没有破乳现象的发生,且液滴的粒径明显减小且大小均

图9 不同 SiO_2 -PNIPAM添加量乳液室温储存5天后的外观照片

Fig.9 Emulsion appearance after storage at room temperature for 5 days with different SiO_2 -PNIPAM additions
(a) 30 mg, (b) 50 mg, (c) 70 mg

图10 不同溶液制备成乳液5天后的照片(室温)
Fig.10 Emulsion appearance based on different solutions at room temperature for 5 days
(a) water, (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, (c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 ,
(d) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 , (e) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3

匀,这意味着液滴之间几乎没有发生并聚,乳液稳定性明显要优于图10a中的体系,这主要是因为由于离子的引入降低了颗粒之间的静电斥力^{24,25}。zeta电位表明(如图11所示),颗粒表面带负电荷,当 Na_2CO_3 和NaCl浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,表面电荷与浓度为 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (纯水)时相比显著下降,绝对值由 11.20 mV 分别降低到 3.28 和 4.12 mV ,颗粒之间的静电斥力作用变弱,杂化颗粒相互靠拢在水油界面形成致密的“固体颗粒膜”,乳液的稳定性增强。当进一步增加盐离子的浓度,此时溶剂化效应和静电作用相比上升为主导作用,乳液稳定性变差,如图10所示,当 Na_2CO_3 增加到 0.2 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系有大量的絮状沉淀析出,乳液发生很明显的水油分层,从显微图(图12)上可以看出,液滴间的轮廓变得迷糊不清,周围有大量黑色的絮状物,我们认为高浓度的离子由于溶剂化作用破坏PNIPAM分子周围的氢键,使PNIPAM分子发生“盐析”以絮状的沉淀析出,颗粒聚集在一起不能

图11 不同盐浓度下颗粒间的zeta电位值
Fig.11 Zeta potential values between particles at different salt concentrations

图 12 不同溶液制备成乳液 5 天后的显微图(室温)

Fig.12 Microscopic images of different emulsion at room temperature after 5 days

(a) water, (b) 0.1 mol·L⁻¹ NaCl, (c) 0.1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃, (d) 0.2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃, (e) 0.3 mol·L⁻¹ Na₂CO₃

有效吸附在水油界面稳定乳液。

3.5 温度对 Pickering 乳液稳定性的影响

为了考察温度对杂化颗粒构筑的 Pickering 乳液稳定性的影响规律, 分别研究了 40 和 10 °C 下, 不同种类和阴离子钠盐浓度条件下 Pickering 乳液稳定性的差异。由图 13(A)可以看出, a、b、c、d 四个体系加热 10 min 后由于 PNIPAM 分子发生相

变都很快出现破乳现象, 体系 c、d 在下层有絮状沉淀析出, 主要是由于阴离子的引入, 降低了 PNIPAM 的 LCST²⁶, 使温度对体系 c、d 的影响更加明显, 很快发生相变出现沉淀。低温下(图 13 (B))体系 a、b 都表现出良好的稳定性, 没有发生液滴的并聚, 尤其是体系 b 乳液液滴更小, 而且大小均匀。体系 c、d 的稳定性明显变差, 出现水油分

图 13 (A) 40 °C 下加热 10 min 后室温保存 3 天后的照片, (B) 10 °C 保存 3 天后的照片

Fig.13 (A) Emulsion appearance prepared by 40 °C for 10 min after storage at room temperature for 3 days, (B) emulsion appearance prepared by 10 °C after 3 days

(a) water, (b) 0.1 mol·L⁻¹ NaCl, (c) 0.1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃, (d) 0.2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃

图 14 10 °C 下保存 3 天后的显微图

Fig.14 Microscopic images prepared by 10 °C after 3 days

(a) water, (b) 0.1 mol·L⁻¹ NaCl, (c) 0.1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃, (d) 0.2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃

层,从显微图可以看出(图14),乳液液滴变得很大,大小不均,可能是由于 CO_3^{2-} 与PNIPAM分子之间的溶剂化作用,使部分PNIPAM分子发生“盐析”,使颗粒从界面脱落,乳液的稳定性变差,体系d的“盐析”作用更明显,可以明显看出下层有块状的沉淀析出来。

4 结 论

通过SI-ATRP合成的 SiO_2 -PNIPAM杂化粒子具有温敏特性,DLS表明在相变后,由于PNIPAM分子链段的收缩,杂化颗粒粒径由220 nm减小到190 nm。不同种类阴离子均提高了杂化颗粒 SiO_2 -PNIPAM的疏水性,实验表明二价的 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 比一价的 Br^- 、 Cl^- 影响更大。以杂化 SiO_2 -PNIPAM颗粒制备的乳液在高低温下表现出不同的稳定性,10 °C时稳定性较高,在40 °C时很快发生破乳。离子浓度对乳液的稳定性也有显著的影响,在阴离子浓度较低时,乳液稳定性提高;当阴离子浓度较大时,乳液稳定性变差。

References

- Pickering, S. U. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, 91, 2001. doi: 10.1039/ct9079102001
- Binks, B.; Lumsdon, S. *Langmuir* **2000**, 16, 8622. doi: 10.1021/la000189s
- Binks, B.; Lumsdon, S. *Langmuir* **2001**, 17, 4540. doi: 10.1021/la0103822
- Binks, B. P.; Isa, L.; Tyowua, A. T. *Langmuir* **2013**, 29, 4923. doi: 10.1021/la4006899
- Binks, B. P.; Clint, J. H. *Langmuir* **2002**, 18, 1270. doi: 10.1021/la011420k
- Tang, J.; Quinlan, P. J.; Tam, K. C. *Soft Matter* **2015**, 11, 3512. doi: 10.1039/C5SM00247H
- Li, J.; Stöver, H. D. *Langmuir* **2008**, 24, 13237. doi: 10.1021/la802619m
- Wei, Z.; Yang, Y.; Yang, R.; Wang, C. *Green Chem.* **2012**, 14, 3230. doi: 10.1039/c2gc36278c
- Lan, Q.; Liu, C.; Yang, F.; Liu, S.; Xu, J.; Sun, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 310, 260. doi: 10.1016/j.jcis.2007.01.081
- Saigal, T.; Dong, H.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D. *Langmuir* **2010**, 26, 15200. doi: 10.1021/la1027898
- Tsuji, S.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2008**, 24, 3300. doi: 10.1021/la701780g
- Brugger, B.; Richtering, W. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2973. doi: 10.1002/adma.200700487
- Yi, C.; Liu, N.; Zheng, J.; Jiang, J.; Liu, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 380, 90. doi: 10.1016/j.jcis.2012.04.067
- Tai, X.; Ma, J. H.; Du, Z.; Wang, W.; Wu, J. *Powder Technol.* **2013**, 233, 47. doi: 10.1016/j.powtec.2012.08.026
- Wang, H. L.; Shi, T. J.; Zhai, L. F. *Polymer Materials Science and Engineering* **2005**, 21, 250. [王华林, 史铁钧, 翟林峰. 高分子材料科学与工程, **2005**, 21, 250.] doi: 10.3321/j.issn:1000-7555.2005.03.063
- Wu, T.; Zhang, Y.; Wang, X.; Liu, S. *Chem. Mater.* **2007**, 20, 101. doi: 10.1021/cm702073f
- Wang, H.; Zhong, W.; Du, Q.; Yang, Y.; Okamoto, H.; Inoue, S. *Polym. Bull.* **2003**, 51, 63. doi: 10.1007/s00289-003-0188-2
- Wang, Z. Y.; Liu, H.; Liu, H. X.; Gao, Q. X.; Chen, Y. H.; Li, Y.; Tong, Z. *Science China Chemistry* **2011**, 41, 195. [王朝阳, 刘浩, 刘红霞, 高权星, 陈云华, 李煜, 童真. 中国科学: 化学(中文版), **2011**, 41, 195.] doi: 10.1360/032010-705
- Fu, H.; Hong, X.; Wan, A.; Batteas, J. D.; Bergbreiter, D. E. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, 452. doi: 10.1021/am9007006
- Liao, K. S.; Fu, H.; Wan, A.; Batteas, J. D.; Bergbreiter, D. E. *Langmuir* **2008**, 25, 26. doi: 10.1021/la803176d
- Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62. doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- Tsubokawa, N.; Ichioka, H.; Satoh, T.; Hayashi, S.; Fujiki, K. *Reactive and Functional Polymers* **1998**, 37, 75. doi: 10.1016/S1381-5148(97)00139-9
- Afroze, F.; Nies, E.; Berghmans, H. *J. Mol. Struct.* **2000**, 554, 55. doi: 10.1016/S0022-2860(00)00559-7
- Yang, F.; Liu, S.; Xu, J.; Lan, Q.; Wei, F.; Sun, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 302, 159. doi: 10.1016/j.jcis.2006.06.015
- Liu, G. P.; Wang, J.; Li, W.; Liu, S. Y.; Sun, D. *J. Chemical Journal of Chinese Universities* **2013**, 34, 386. [刘国鹏, 王君, 李伟, 刘尚营, 孙德军. 高等学校化学学报, **2013**, 34, 386.] doi: 10.7503/cjcu20120411
- Zhang, Y.; Furry, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14505. doi: 10.1021/ja0546424