

球磨木质素与 Tween80 协同稳定 Pickering 高内相乳液的制备

宋立杰, 项新越, 黄学意, 赵俭波*

(新疆化工资源有效利用工程实验室, 塔里木大学, 阿拉尔 843300)

摘要:以球磨木质素和 Tween80 为复合稳定剂, 以环己烷为油相, 制备 O/W 型 Pickering 高内相乳液, 考察了内相体积分数、球磨木质素用量及乳化剂用量对乳液乳滴大小及分布的影响。结果表明:与球磨木质素为单一稳定剂相比, 复合稳定剂更易于制备高内相乳液, 且所形成的乳液稳定性更好, 高内相乳液乳滴平均粒径约为 $100\mu\text{m}$ 。内相体积分数增大, 乳液流动性增强, 乳液乳滴数减少, 平均粒径也显著降低;球磨木质素用量较多时, 乳液粘度增大, 乳液乳滴平均粒径增大且出现明显变形;增加 Tween80 的用量, 乳滴数增多, 乳滴平均粒径减少。采用 Tween80 复配球磨木质素作为复合稳定剂能大大提高高内相乳液的稳定性, 二者之间存在协同作用。

关键词:球磨木质素; Tween80; Pickering 高内相乳液; 协同稳定

引言

高内相乳液(high internal phase emulsion, HIPE)又称为超浓乳液或者凝胶乳液, 是指内相体积分数在 74.05% 以上的乳液^[1], 在化妆品、食品、催化剂载体、医药、组织工程等领域均有应用^[2~6], 如果聚合连续相, 还能作为制备多孔材料或泡沫材料的模板^[7~9]。传统的高内相乳液通常采用表面活性剂作为乳化剂稳定乳液, 其用量往往达到外相体积分数的 10%~20%, 后期难以去除^[10,11]。采用胶体粒子稳定的乳液称为 Pickering 乳液, 近年来, Pickering 高内相乳液已被广泛报道, 与传统高内相乳液相比, 胶体粒子用量更少且乳液更稳定^[12~14]。作为多孔材料或泡沫材料模板时, 胶体粒子更易于保留在孔壁上, 形成刚性更大的材料, 极具应用前景^[8,13,14]。

木质素来源于植物的木质部, 是一种廉价易得、储量丰富、环境友好的可再生天然资源, 在诸多领域都有一定的应用。以木质素作为稳定剂制备高内相乳液已有文献报道, 然而, 所采用的木质素需要进一步改性处理才具有适合制备乳液的亲疏水性, 工艺复杂, 且所形成的乳液稳定性较差^[15]。表面活性剂能显著降低油水界面能, 被胶体粒子吸附还能提高胶体粒子的乳化能力, 采用表面活性剂复合木质素制备高内相乳液尚未见文献报道。

本研究选用比木质素粒径更小的球磨木质素和表面活性剂 Tween80 协同稳定制备高内相乳液, 研究了内相体积、球磨木质素用量及表面活性剂用量对乳液稳定性、乳液乳滴粒径大小及分布的影响, 并对协同稳定的机理进行了初步分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

木质素:实验室自制^[16]; Tween80, AR, 天津福晨化学试剂厂; 磷酸缓冲盐溶液(PBS), 源叶生物; 环己烷, AR, 国药集团。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.12.008

收稿:2020-07-19; 修回:2021-04-27;

基金项目:大学生创新创业训练计划项目(201910757056) 资助;

作者简介:宋立杰(1998-), 男, 本科生, E-mail: songlijie9898@163.com;

* 通讯联系人:赵俭波(1982-), 男, 副教授, 研究方向为生物质材料的制备及高值化利用。E-mail: lain_1982@163.com.

1.2 主要仪器与设备

球磨机, YQXM-2L, 长沙米淇仪器设备有限公司; 恒温磁力搅拌水浴锅, SHJ-6A, 常州高德仪器制造有限公司; 涡旋振荡器, MX-S, 大龙兴创实验仪器(北京)股份公司; 超声波清洗仪, JP-060ST, 深圳龙鹏辉电子有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 球磨木质素的制备 取一定量经 60℃干燥 8h 处理后的木质素粉末过 100 目筛, 置于行星式球磨机以 280rad/min 球磨 3h, 最后存放在干燥器中备用。

1.3.2 球磨木质素粒径及 Zeta 电位的测定 采用马尔文粒度分析仪(Zetasizer Nano ZS, Malvern)测定木质素和球磨木质素的平均粒径及 Zeta 电位。样品用去离子水稀释至 0.01%(wt)~0.1%(wt), 放入超声波清洗仪中以 300W 功率进行超声分散 5min~10min。

1.3.3 高内相乳液的制备

1.3.3.1 不同内相体积分数下的乳液 考察内相体积分数对乳液乳滴粒径大小及分布的影响。准确称取水相质量 6%的 Tween80 和 1%的球磨木质素加入到 2mL 去离子水中, 超声分散 5min~10min。再分别加入 6mL、8mL、10mL、12mL 的环己烷, 环己烷需分批多次加入, 每次加入后在振荡器上以 2000r/min 振动 2min, 形成乳液后再次加入, 直至环己烷全部加入, 形成乳液后备用。

1.3.3.2 不同球磨木质素用量的乳液 考察球磨木质素用量对乳液乳滴粒径大小及分布的影响。准确称取水相质量 6%的 Tween80 溶解于 2mL 去离子水中, 再分别加入水相质量 0.5%、1%、1.5%的球磨木质素, 超声分散 5min~10min 后再分批加入 6mL 环己烷(加入方法同上), 在振荡器上以 2000r/min 振动 2min, 形成乳液后备用。

1.3.3.3 不同乳化剂用量的乳液 考察乳化剂用量对乳液乳滴粒径大小及分布的影响。分别准确称取水相质量 0%、3%、6%、9%的 Tween80 溶解于 2mL 去离子水中, 再加入水相质量 1%的球磨木质素, 超声分散 5min~10min 后再分批加入 6mL 环己烷(加入方法同上), 在振荡器上以 2000r/min 振动 2min, 形成乳液后备用。

1.3.4 高内相乳液形貌表征 高内相乳液的宏观形貌通过智能手机(iphone 8, Apple)得到。高内相乳液的显微形貌通过光学显微镜(OPTPro, 重庆奥特)观察, 测试前超声分散 5min~10min。

1.3.5 高内相乳液乳滴大小及分布测试 高内相乳液乳滴粒径大小及分布采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, Malvern)测试, 测试前超声分散 5min~10min。

2 结果与讨论

2.1 球磨木质素的粒径及 Zeta 电位

采用马尔文粒度分析仪测试了木质素及球磨木质素的平均粒径和 Zeta 电位。结果表明: 木质素的平均粒径为 1424nm, 多分散系数为 0.190, 分布范围较窄, 具有良好的均一性, 与文献报道基本一致^[17]。球磨木质素的平均粒径为 1271nm, 多分散系数为 0.271, 与处理前相比其平均粒径有一定程度下降, 多分散系数增加, 这可能是由于经过球磨处理后的木质素未经过分子膜过滤处理。Zeta 电位是带电粒子双电层产生的电势, 可用于反映粒子的表面带电性质。木质素的 Zeta 电位为-41.2, 球磨木质素的 Zeta 电位为-35.7, 木质素及球磨木质素表面均带有大量负电荷, 一定程度上可以抑制颗粒的凝结或凝聚, 具有较好的稳定性^[15], 且 Zeta 电位的绝对值越大, 越有利于用作水包油乳液的粒子稳定剂^[18]。综上所述, 球磨木质素与木质素类似, 粒径分布均匀, 表面带有大量的负电荷, Zeta 电位的绝对值较大, 可以作为水包油型 Pickering 高内相乳液的粒子稳定剂。

2.2 以球磨木质素与 Tween80 协同稳定的高内相乳液

研究发现, 胶体粒子和表面活性剂复合在稳定乳液过程中往往存在协同作用^[19]。因此, 我们分别以

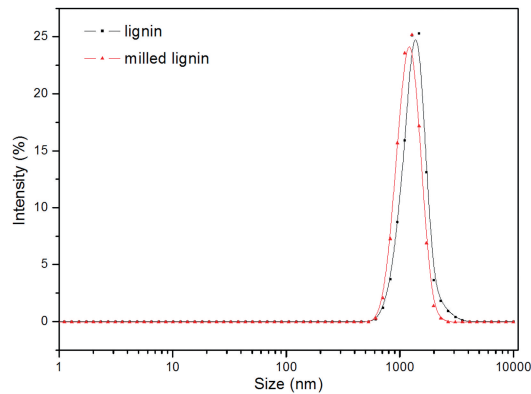


图 1 木质素及球磨木质素的粒径分布曲线

Figure 1 Typical particle size distribution profiles of lignin and milled lignin

球磨木质素为单一稳定剂和球磨木质素与 Tween80 为复合稳定剂制备水包油型高内相乳液。

图 2(a)为以球磨木质素为稳定剂稳定高内相乳液的照片,水相体积为 2mL,环己烷为 6mL,木质素用量为水相质量的 1%。从图中可以看出,木质素作单一稳定剂能够形成水包油的高内相乳液,但部分水相留在乳液下层,而乳液上层也会有部分油相,出现了轻微的相分离,乳液不稳定,短时间会破乳,球磨木质素难以用作制备高内相乳液的单一稳定剂。图 2(b)为球磨木质素与 Tween80 协同稳定的高内相乳液,其中,木质素用量为水相质量的 1%,Tween80 用量为水相质量的 6%。从图中可以看出,Tween80 的加入有利于高内相乳液的形成,且乳液的稳定性也显著增强,主要是因为 Tween80 能吸附在油水界面上,显著降低界面能,更易于形成乳液;另一方面,部分 Tween80 吸附在球磨木质素的表面,与粒子共同作用显著提高界面吸附能力,更易于乳化^[20]。

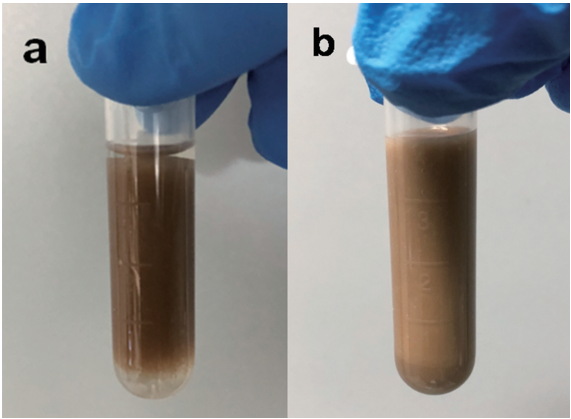


图 2 (a)球磨木质素稳定的高内相乳液;(b)球磨木质素与 Tween80 协同稳定的高内相乳液

Figure 2 High internal phase emulsion stabilized by ball milling lignin(a); Ball milling lignin and Tween80 co-stabilized high internal phase emulsion(b)

由于内相体积很高,为防止乳液发生反转,采用滴液实验确定高内相乳液的类型。实验结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,高内相乳液滴在水中时,乳液很快分开,水中会出现悬浮的球磨木质素胶粒,而高内相乳液滴在环己烷时,乳液团聚并沉淀,油水不相容。这说明乳液的连续性为水相,高内相乳液的类型为水包油型。

2.3 不同内相体积分数的乳液显微形貌与乳液乳滴大小及分布

以水相质量 6% 的 Tween80 和 1% 的球磨木质素为复合稳定剂,制备水相体积为 2mL,油相体积分别为 6mL、8mL、10mL、12mL(内相体积分数为 75%、80%、83%、86%)的高内相乳液。乳液显微形貌结

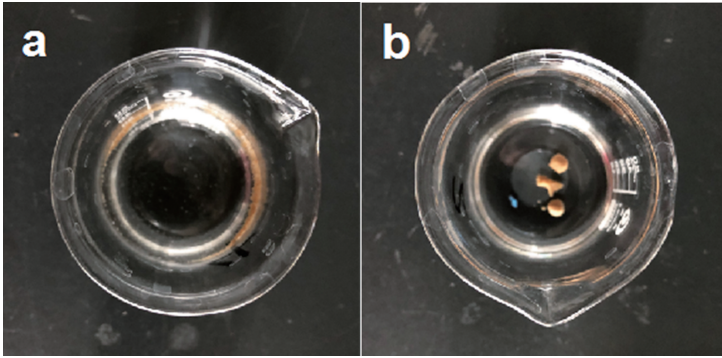


图 3 高内相乳液滴到水中(a)和环己烷(b)中的照片

Figure 3 Digital photographs of a drop of HIPEs dispersing in water(a)and cyclohexane (b)

果如图 4 所示,乳液的乳液乳滴大小及分布如图 5 所示。

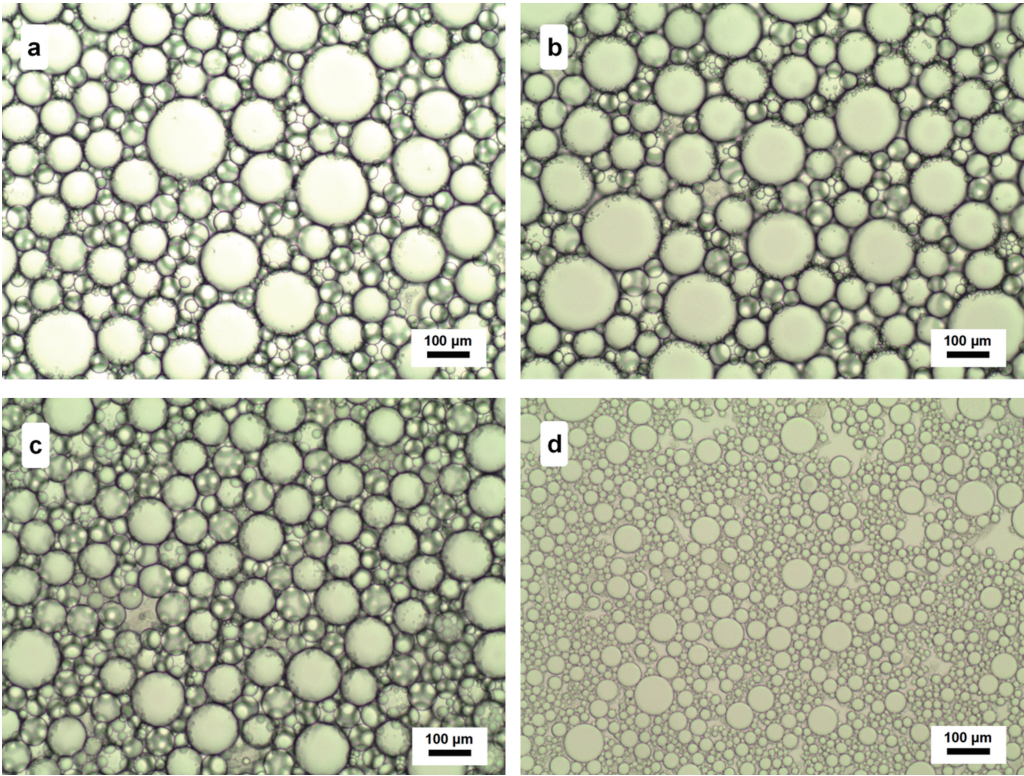


图 4 内相体积分数分别为 75%(a)、80%(b)、83%(c)、86%(d)乳液显微形貌

Figure 4 The internal phase volume fractions are 75% (a), 80% (b), 83% (c), 86% (d) emulsion microscopic morphology

从图 4 可以看出,内相体积分数较低时,乳液粘度较大,乳液乳滴排列更为致密,部分乳滴有变形,随着内相体积分数的增大,乳液流动性增强,乳滴浓度降低。从图 5 可以看出,乳滴的平均粒径均小于 $100\mu\text{m}$ 。内相体积分数为 75% 时,乳滴的粒径 $d(0.1)$ 为 $22\mu\text{m}$, $d(0.5)$ 为 $65\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $182\mu\text{m}$, 体积加权平均 $D(4,3)$ 为 $85\mu\text{m}$, 表面加权平均 $D(3,2)$ 为 $27\mu\text{m}$, 径距为 2.47; 内相体积分数为 86% 时,乳滴的粒径 $d(0.1)$ 为 $9.66\mu\text{m}$, $d(0.5)$ 为 $34\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $63\mu\text{m}$, 体积加权平均 $D(3,4)$ 为 $35\mu\text{m}$, 表面加权平均 $D(3,2)$ 为 $14\mu\text{m}$, 径距为 1.56。随着内相体积分数的增大,乳滴的粒径有变小的趋势,小粒径的乳滴增多,分布变窄,比表面积显著增大。这主要是由于随着内相体积增大,乳液中的乳滴体积也随之增大,乳滴破

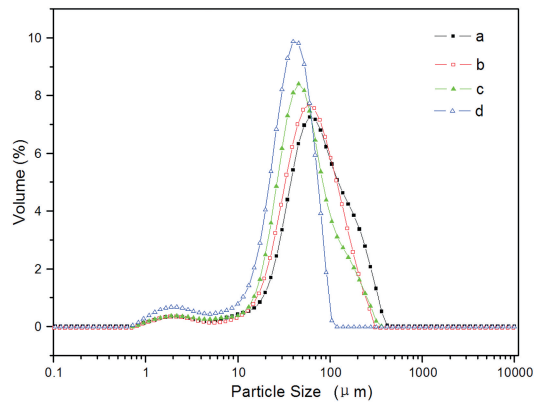


图 5 内相体积分数分别为 75% (a)、80% (b)、83% (c)、86% (d) 乳液乳滴大小及分布

Figure 5 The internal phase volume fractions are 75% (a), 80% (b), 83% (c), 86% (d) emulsion droplet size and distribution

裂趋势明显增强,最终乳液出现略微分层,且乳滴粒径变小。

2.4 不同球磨木质素用量的乳液微观结构与乳液液滴大小及分布

基于高内相乳液稳定性考虑,确定内相体积分数为 75%。以 Tween80 用量为水相质量的 6%,分别制备球磨木质素用量为水相质量 0.5%、1%、1.5% 的高内相乳液,其乳液微观结构如图 6 所示,乳液乳滴大小及分布如图 7 所示。

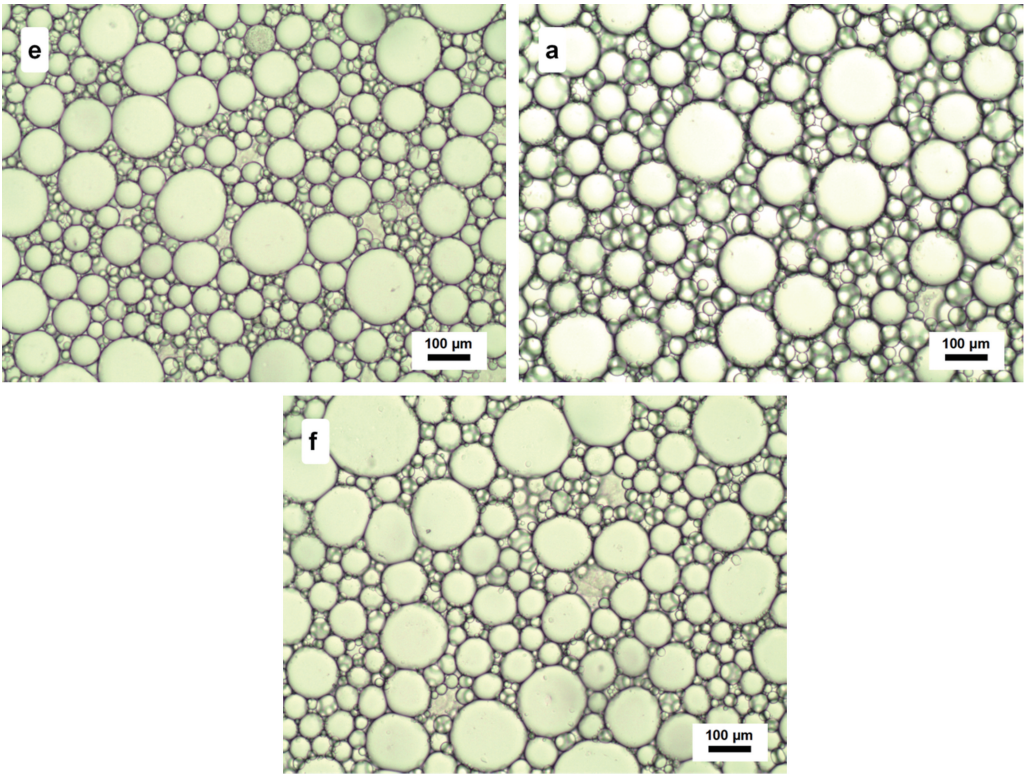


图 6 球磨木质素用量分别为 0.5% (e)、1% (a)、1.5% (f) 乳液显微形貌

Figure 6 The dosage of ball milling lignin is 0.5% (e), 1% (a), 1.5% (f) emulsion micro morphology

从图 6 可以看出,随着球磨木质素用量增加,乳液的粘度增大,球磨木质素用量为 1.5% 时,乳液乳滴排列更加紧密,不规则形状乳滴显著增多,变形程度增大。从图 7 可以看出,乳液的粒径有增大的趋势,且分布较宽,径距由 2.27 增加至 2.62,这主要是由于乳液的粘度增大从而需要更多的震荡时间,而当前乳液的震

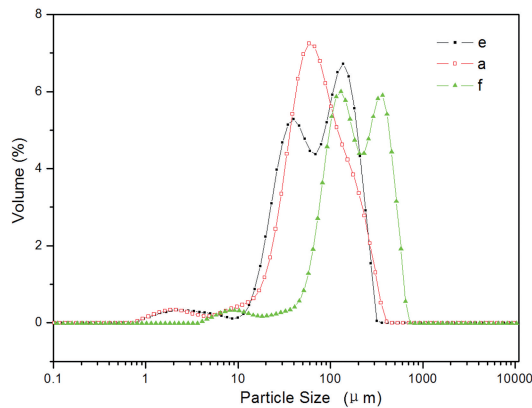


图 7 球磨木质素用量分别为 0.5% (e)、1% (a)、1.5% (f) 乳液乳滴大小及分布
Figure 7 The dosage of ball milling lignin is 0.5% (e), 1% (a), 1.5% (f) emulsion droplet size and distribution

荡时间可能不足。球磨木质素用量为 0.5% 时,乳滴的粒径为 $d(0.5)$ 为 $68\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $176\mu\text{m}$, 体积加权平均 $D(4,3)$ 为 $85\mu\text{m}$; 球磨木质素用量为 1.5% 时,乳滴的粒径为 $d(0.5)$ 为 $71\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $209\mu\text{m}$, 体积加权平均 $D(4,3)$ 为 $97\mu\text{m}$ 。随着球磨木质素用量增加,乳滴的平均粒径变化不明显,但大粒径的乳滴显著增多,主要是由于胶体粒子吸附在乳滴的表面时,能极大地增大连续相的粘度,在基本相同的乳化作用力下,高的粘度使得乳滴粒径增大^[21]。另一方面,随着胶体粒子的增多,更多的乳滴是由胶体粒子与 Tween80 复合稳定,其粒径较大,而采用表面活性剂单独稳定的乳滴其粒径一般较小^[22]。

2.5 不同乳化剂用量的乳液微观结构与乳液液滴大小及分布

以内相体积分数为 75%,球磨木质素用量为水相质量的 1%,分别制备 Tween80 用量为水相质量 0%、3%、6%、9% 的高内相乳液,其乳液微观结构如图 8 所示,乳滴大小及分布如图 9 所示。

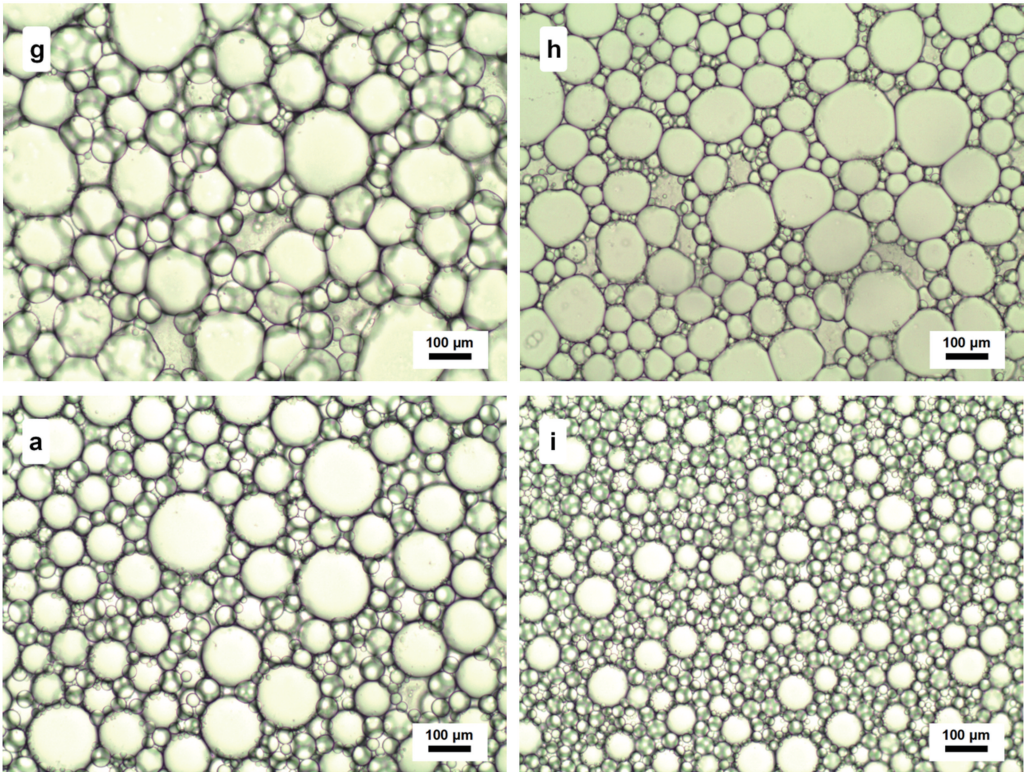


图 8 Tween80 用量分别为 0% (g)、3% (h)、6% (a)、9% (i) 乳液显微形貌
Figure 8 The dosage of Tween80 is 0% (g), 3% (h), 6% (a), 9% (i) emulsion micro morphology

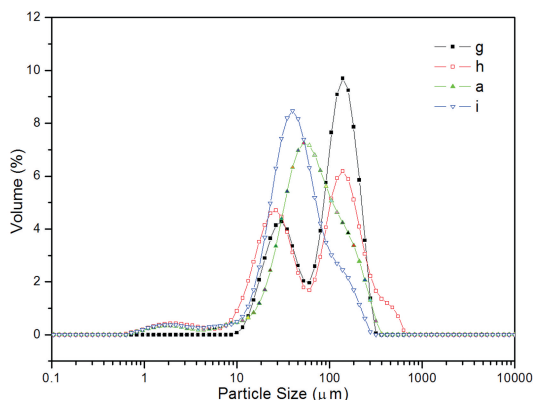


图 9 Tween80 用量分别为 0% (g)、3% (h)、6% (a)、9% (i) 乳液粒径大小及分布

Figure 9 The dosage of Tween80 is 0% (g), 3% (h), 6% (a), 9% (i) emulsion particle size and distribution

从图 8 可以看出, Tween80 用量较少甚至为 0 时, 乳液流动性变差, 乳液乳滴会出现明显的变形, 随着 Tween80 的增多, 乳液的流动性增强, 乳滴数量更多, 更小且更圆。通过测试乳液乳滴的大小及分布, 从图 9 可以看出, Tween80 为 0 时, 乳滴的粒径为 $d(0.5)$ 为 $114\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $213\mu\text{m}$, 径距为 2.41, 存在较多粒径在 $100\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 的乳滴, 乳滴粒径较大, 均匀程度差, Tween80 用量为 9% 时, 乳滴的粒径为 $d(0.5)$ 为 $45\mu\text{m}$, $d(0.9)$ 为 $125\mu\text{m}$, 径距为 1.56, 乳滴粒径显著变小, 且更加均匀。主要是由于 Tween80 增多, 能稳定的乳滴增多, 且表面活性剂稳定的乳滴粒径较小^[23], 因此小粒径的乳滴显著增多。

3 结论

本文采用球磨木质素与 Tween80 为复合稳定剂制备高内相乳液。经实验最终可以得出: 当水用量为 2mL 时, 球磨木质素的用量为水质量的 1%, Tween80 用量为水质量的 6%, 环己烷用量为 6mL 时, 所制备出的高内相乳液最稳定, 乳液液滴大小及分布效果最好。之后我们考察了内相体积分数、球磨木质素和表面活性剂的用量对高内相乳液的影响。通过显微观察及激光粒度仪表征, 结果表明, 球磨木质素与表面活性剂复配易于高内相乳液的制备及稳定, 乳滴平均粒径约为 $100\mu\text{m}$; 内相体积分数增大, 乳液的流动性增加, 乳液乳滴呈现减小的趋势, 平均粒径也显著降低; 球磨木质素用量较多时, 所形成的乳液粘度大, 乳液稳定性提高, 乳滴平均粒径大且出现明显变形; 增加表面活性剂的用量, 可以促进球磨木质素稳定乳液的能力, 乳滴增多, 平均粒径减少。通过以上工作, 可以发现采用 Tween80 复配球磨木质素作为复合稳定剂能大大提高高内相乳液的稳定性, 二者之间存在协同作用, 关于协同稳定作用的机理有待进一步研究。本工作对于合成不同孔隙结构及大小的多孔材料或泡沫材料奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] Tai H, Sergienko A, Silverstein M S. Polym, 2001, 42(10):4473~4482.
- [2] Zhao J, Wei J, Zhang Y, Tan T, Nie K, Cao H. J Biobased Mater Bioenergy, 2019, 13:1~11.
- [3] 金银霜. 现代食品科技, 2019, 35(8):55~61, 41.
- [4] 董佳豪, 潘威豪, 陶俊杰, 罗静. 功能高分子学报, 2020, 33(4):357~364.
- [5] Ma L, Zou L Q, McClements D J, Liu W. Food Hydrocolloids, 2020, 100:105381.
- [6] Hu Y, Han W, Chen Y, Zou R, Ouyang Y, Zhou W, Yang Z H, Wang C H. Macromol Mater Eng, 2017, 302:1600367.
- [7] Yuan H, Ruan G, Chen Z, Zhang W, Jiang X, Du F. Microchimica Acta, 2020, 187(2), doi:10.1007/s00604-019 4086-1.
- [8] 张守村, 孙武, 皮茂. 功能高分子学报, 2018, 31(3):273~278.
- [9] Heng Y, Wang Q, Zhao Y, Wang H. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(12):14607~14619.
- [10] Wang A H, Xiao Z G, Wang J J, Li G J, Wang L J. J Sci Food Agric, 2020, 100(4):1470~1478.
- [11] Yu H, Wang Q, Zhao Y, Wang H. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(12):14607~14619.

- [12] Jiang H, Sheng Y, Ngai T. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2020, 49:1~15.
- [13] Zhao Y, Zhang J, Wei M, Xiao L, Huang B, Hou L. *Colloid Polym*, 2020, 298(10):179~191.
- [14] Shin H, Kim S, Han Y, Kim K, Choi S Q. *J Appl Polym Sci*, 2019(1),doi:10.1002/app.48133.
- [15] Chen K, Lei L, Lou H M, Niu J T, Yang D J, Qiu X Q, Qian Y. *Int J Biol Macromol*, 2020, 158:430~442.
- [16] 赵俭波,陈新萍. *江苏农业科学*,2014,42(2):223~225.
- [17] 周宇,李改云,韩雁明,范东斌,储富祥. *木材工业*,2019,33(4):27~31.
- [18] Li Z, Xiao M, Wang J, Ngai T. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(2):169~174.
- [19] Zhang X, Jia K, Zhang L, Zhang J J, Dai Y Q, Yu L F, Wen W, Mai Y L. *J Mol Liq*,2020, 313:113505.
- [20] 陈静,陈进华,尹德忠,张伟. *高等学校化学学报*, 2019, 41(1):140~144.
- [21] 张晓茜,王俊杰,蒋浩谦,张岩悦,罗盛峰,岳冰倩. *华北科技学院学报*,2019, 2:90~93.
- [22] 皮茂,张守村,魏杰,李伟达. *材料导报*,2019,33(16):2804~2807.
- [23] 余炆炆,古丽容,赖富饶,尹寿伟. *现代食品科技*, 2020, 30(2): 1~7.

Preparation of Pickering High Internal Phase Emulsion Stabilized by Ball Milled Lignin and Tween80

SONG Li-jie, XIANG Xin-yue, HUANG Xue-yi, ZHAO Jian-bo*

(*Engineering Laboratory for Effective Utilization of Chemical Resources in South Xinjiang, Tarim University, Alar 843300, China*)

Abstract: O/W type Pickering high internal emulsion was prepared by using ball milling lignin and Tween80 as composite stabilizer and cyclohexane as oil phase. The effects of volume fraction of internal phase, amount of ball milling lignin and emulsifier dosage on the size and distribution of emulsion droplets were investigated. The results showed that compared with the ball milling lignin as a single stabilizer, the composite stabilizer was easier to prepare high internal phase emulsion, and the emulsion formed was more stable. The average particle size of the high phase emulsion droplet was about 100 μm . When the volume fraction of internal phase increased, the emulsion fluidity increased, the emulsion droplet decreased and the average particle size decreased significantly. When the amount of ball milling lignin increased, the viscosity of emulsion increased, and the average particle size of emulsion droplet increased and the obvious deformation occurred. Increasing the dosage of Tween80 could increased the number of emulsion and decrease the average diameter of emulsion, and the average particle size of emulsion droplets decreased. By combining Tween80 with ball-milled lignin as a composite stabilizer, the stability of the high internal phase emulsion can be greatly improved, and Tween80 and ball-milled lignin have a synergistic effect.

Key words: Ball milled lignin; Tween80; Pickering high internal phase emulsion; Synergistic effect