

大分子颗粒乳化剂研究进展

张永威, 易成林, 江金强, 罗 静, 刘晓亚*

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要:近年来, 纳米科技的蓬勃发展将颗粒乳化剂的研究热点从传统乳化领域拓展到纳米材料的制备领域。颗粒乳化剂体系也从最初的无机颗粒拓展到有机/无机复合颗粒乳化剂、聚合物颗粒乳化剂、天然大分子颗粒乳化剂等体系, 并引起了科学家们的广泛关注。本文主要对大分子颗粒乳化剂近期研究进展进行了综述, 介绍了颗粒乳化剂的基本概念和乳化机理, 按化学组成分类阐述了大分子颗粒乳化剂的制备方法、环境响应性等研究进展, 并对其应用研究及该领域的研究新趋势进行了介绍, 对它的发展前景作了展望。

关键词: 聚合物; 天然大分子; 颗粒乳化剂; 环境响应性; Pickering 乳液

引言

乳液是由两种互不相溶的液体相所组成的分散体系, 在化学工业、食品工业、农业、生物医药、纳米材料等领域有着广泛的应用。分散相稳定的分散于连续相, 是通过加入乳化剂稳定两相界面来实现的。早在 1903 年, Ramsden^[1]在研究蛋白分散体系时就发现胶体颗粒可以作为乳化剂。随后 Pickering^[2]对固体颗粒稳定的乳液进行了细致地研究, 之后这类固体颗粒稳定的乳液即被称为 Pickering 乳液。

Pickering 乳液稳定的机理是颗粒乳化剂能同时被分散相和连续相润湿, 吸附于两相(通常是油相和水相)界面形成刚性粒子膜, 阻止乳液滴的破裂及乳液滴间的聚并。颗粒乳化剂的表面润湿性决定了其在两相界面的位置, 它可由三相接触角 θ 来表征, 如图 1: “当 $\theta < 90^\circ$ 时, 颗粒的大部分表面浸没于水相, 从而得到水包油型(O/W)乳液; $\theta > 90^\circ$ 时, 颗粒的大部分表面浸没于油相, 从而得到油包水型(W/O)乳液^[3]。

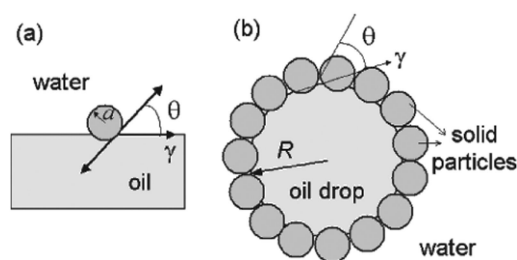


图 1 (a) 当接触角 $\theta < 90^\circ$ 时, 球形颗粒乳化剂在油水平面界面的位置示意图;

(b) 颗粒乳化剂在 O/W 型乳液油水界面的位置示意图^[3]

Figure 1 (a) Position of a spherical particle at a planar oil-water interface for a contact angle (measured through the aqueous phase) less than 90° ; (b) Corresponding positioning of those particles at a droplet interface giving a solid-stabilized oil-in-water emulsion^[3]

乳液的稳定性取决于颗粒是否稳定地吸附于两相界面。若使颗粒从界面脱吸附的能量为 E_γ , 则有如下公式:

收稿: 2011-01-17; 修回: 2011-05-13;

基金项目: 国家自然科学基金(200974041, 50673038)资助项目;

作者简介: 张永威(1986—), 男, 硕士研究生;

* 通讯联系人: E-mail: lxyjiangnan@126.com, lxy@jiangnan.edu.cn.

$$E_{\gamma} = \pi r^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)$$

式中 r 为颗粒的半径、 γ 为油水两相界面张力、 θ 为接触角。当颗粒从油相进入水相时, 括号中取减号, 反之取加号。根据此式可算出 θ 在 90° 附近时, E_{γ} 的数量级大约为 $10^7 k_b T$ (k_b 为玻尔兹曼常数、 T 为室温), 即颗粒在界面的吸附是不可逆的, 因此 Pickering 乳液非常稳定^[4]。除此之外, Pickering 乳液优点还体现在: 可以减少乳化剂的用量, 节约成本; 固体颗粒乳化剂毒性远小于表面活性剂; 对环境友好等方面。

纳米科技时代的到来, 让有着百年历史的颗粒乳化剂焕发了新春, 研究的热点从传统乳化领域拓展到功能乳化剂/乳液以及纳米材料的制备等。颗粒乳化剂的体系也从最初的无机颗粒(如纳米 SiO_2 粒子^[5, 6]、蒙脱土粒子^[7]、金属氢氧化物颗粒^[8, 9]等)拓展到有机/无机复合颗粒乳化剂、聚合物颗粒乳化剂、天然大分子颗粒乳化剂等。Binks、孙德军和杨振忠等在 SiO_2 颗粒乳化剂的改性及其应用方面做出了许多杰出工作^[10~17]。而有机颗粒乳化剂, 尤其是其中的大分子颗粒乳化剂在制备过程中可按需求进行多层次地设计, 实现功能化, 因而也越来越受到人们的重视。Armes 与 Binks 合作, 较早开展了聚合物颗粒乳化剂的研究^[18~21]; Ngai 等在温敏聚合物微凝胶乳化剂领域颇有建树^[22~24]; 葛学武等对聚苯乙烯微球基颗粒乳化剂进行了研究, 以乳液为模板制备了中空结构^[25]和多孔结构^[26]。Fujii 等研究了各种颗粒乳化剂体系, 从无机纳米颗粒到聚合物微球、微凝胶, 再到天然大分子颗粒(球蛋白)都有涉及^[14, 15, 19, 27~29]。近年来, 越来越多的科学家们开始关注颗粒乳化剂及其在纳米科技领域的拓展研究, 发表了许多有意义的结果, 但对大分子颗粒乳化剂体系的研究和报道还相对较少, 我们近期一直关注这一领域的研究进展, 有许多有趣的结果, 希望能与大家分享。

本文较系统地介绍了近来发表的有关合成大分子和天然大分子颗粒乳化剂方面的研究进展, 包括聚合物/无机颗粒复合乳化剂、环境响应性聚合物颗粒乳化剂、聚合物颗粒乳化剂作用机理的探索、天然大分子颗粒乳化剂、大分子颗粒乳化剂研究的新思路等。

1 聚合物/无机纳米颗粒复合颗粒乳化剂

许多科学家用聚合物对无机纳米颗粒进行修饰改性, 所制备的颗粒乳化剂在保持乳液稳定性的同时, 赋予乳液各种环境响应性。

Fujii、Binks 和 Armes 等^[14]“第一次将纳米复合颗粒或微凝胶用做典型的乳化剂”, 通过调节 pH 和盐浓度可以控制聚(4-乙烯基吡啶)/纳米二氧化硅(P4VP/ SiO_2)纳米复合颗粒乳化剂的质子化程度, 进而调控乳液的稳定性。首先在硅溶胶存在下引发 4-乙烯基吡啶(P4VP)与少量交联剂共聚, 制备了轻度交联的 P4VP/ SiO_2 纳米复合微凝胶颗粒。该颗粒具有很好的 pH 响应性: 当 pH 降低时 P4VP 质子化, 纳米颗粒呈现类似阳离子微凝胶的性质, 从两相界面脱吸附导致高效破乳。同时该乳化剂具有易合成、成本低、原料易获得等优点。他们继续深入研究, 考察了 pH 值和盐浓度的影响^[30]: pH 降低使 P4VP 质子化而带电, 同种电荷相互排斥导致 P4VP/ SiO_2 纳米复合颗粒溶胀, 当 pH 从 8.8 降到 2.7 时, 其流体动力学半径从 250nm 增大到 630nm。乳化性能也随之改变: pH=3.4 时可得到稳定的 O/W 乳液; pH 低于 3.3 时颗粒已不能吸附于油水界面, 均质后乳液滴立即发生聚并, 进而发生相分离。在较高 pH 下制得的稳定乳液, 当 pH 下降时也会很快破乳, 说明已被吸附在油水界面的 P4VP/ SiO_2 颗粒, 在 pH 降低时也会从油水界面脱吸附并导致破乳。固定 pH=4, 向水相中加入 NaCl 促进 P4VP 的质子化, 也可导致破乳。

Binks 和 Armes 等进一步研究了交联等因素对这种 P4VP/ SiO_2 纳米复合颗粒乳化剂的影响^[15]。未交联颗粒在 pH 较低时会溶解, 致使水相的粘度增大, 破乳困难。他们首次将乳液滴进行临界点干燥(critical point drying, 是一种生物学上常用的复杂的微结构表征技术, 大致步骤为: 逐步改变连续相的组成至与分散相十分接近, 在温和的条件下缓慢将分散相置换为乙醇, 用装有液态 CO_2 的临界点干燥器干燥, 让液体 CO_2 取代乙醇, 之后加热产生超临界 CO_2 , 最后 CO_2 缓慢溢出, 得到“干的”乳液滴, 且不影响乳液滴表面吸附颗粒的形态), 然后用 SEM 观察, 得到了乳液滴表面吸附 P4VP/ SiO_2 颗粒的微结构直接

证据,如图 2 所示。还研究了 pH 循环的影响:降低乳液 pH 导致破乳之后再调回 8,再次均质后仍可得到稳定乳液,但第二次制备的乳液比较粗糙。最后他们还对比了提纯前后颗粒乳化性能,含过量硅溶胶的 P4VP/SiO₂ 颗粒乳化剂(未经离心提纯,含未包裹进纳米复合颗粒的游离硅溶胶),同样具有 pH 响应性,这对未来工业化应用有重大意义。

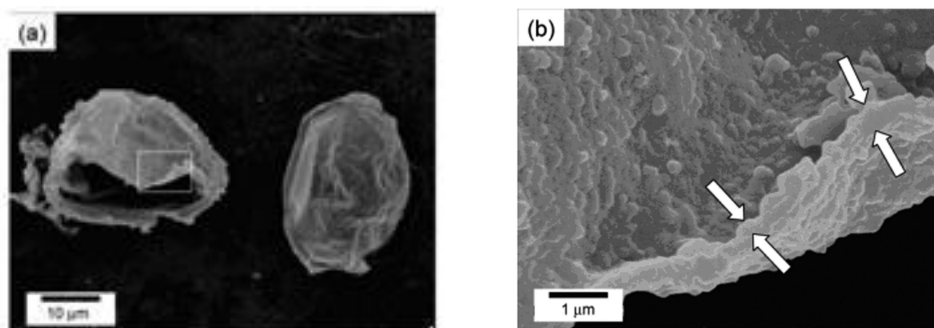


图 2 (a)轻度交联的 P4VP/SiO₂ 颗粒在 pH=8 时制备的正十二烷/水乳液,经临界点干燥后的乳液滴的 SEM 图; (b)局部放大图显示单层或双层纳米颗粒被吸附在油水界面^[15]。

Figure 2 (a) SEM image obtained after critical point drying of an n-dodecane-in-water emulsion prepared at pH 8 using purified, lightly cross-linked P4VP-SiO₂ particles (1.0 wt % EGDMA cross-linker); (b) A magnified area of the small rectangle shown in part a. Close inspection suggests that these nanocomposite particles form either monolayers or bilayers around the n-dodecane droplets^[15].

蓝强、孙德军等^[16]详细考察了 SiO₂ 纳米颗粒与物理吸附的阳离子表面活性剂、嵌段共聚物、短链脂肪胺分子在乳液稳定中的协同效应。在协同稳定区域内,嵌段共聚物如同小分子表面活性剂,可吸附于颗粒表面改变颗粒的亲疏水性,促进颗粒形成絮凝体提高乳液的稳定性。同时嵌段共聚物还可通过桥联絮凝作用进一步促进颗粒形成絮凝体,而且其自身能够在油/水面上以一定构象存在,与吸附有嵌段共聚物的 SiO₂ 颗粒聚集体在油滴表面形成二维界面网络结构。

Saleh 等^[31]在硅胶体颗粒的表面接枝完全磺化的聚对苯磺酸聚合物刷,作为水包油乳液的乳化剂,所制备的三氯乙烯/水乳液可保持稳定 6 个月以上。这些高度电离的颗粒乳化剂很容易稳定地分散于水中,但不能分散于三氯乙烯或庚烷中,所以不存在乳化前的颗粒絮凝作用。疏水的聚烯烃主链使得高度电离的聚电解质在油水界面具有显著的表面活性,赋予这种表面接枝聚合物的硅颗粒乳化剂高效乳化性能。乳化剂质量分数仅为 0.04%~0.07%时就可以制备稳定的乳液。

Saigal 等^[32]通过原子转移自由基聚合(ATRP),在纳米 SiO₂ 颗粒表面接枝梳状聚(甲基丙烯酸二甲氨乙酯)(PDMA)链段制备了 pH 和温度敏感性颗粒乳化剂。PDMA 链段在 pH 较高时为非质子化状态,可溶于非极性有机溶剂;随 pH 降低,氮原子的质子化导致链段亲水性增加;未质子化的氮原子可与极性溶剂分子间形成氢键,加热可破坏这种氢键作用,因而 PDMA 链段在极性溶剂中的溶解性具有 LCST 行为。ATRP 反应的优势在于可控制接枝率和聚合度,作者发现低接枝率颗粒的乳化性能要优于接枝率高的颗粒, SiO₂ 表面接枝率最低的颗粒(0.077 链/nm²)乳化效力最强,仅需向体系中加入 0.05%(wt)的这种颗粒就可以制备稳定的乳液。除了 pH、离子强度和温度对乳液的影响,作者特别研究了油相对 PDMA 链段的溶解力影响:分别以良溶剂(二甲苯)和不良溶剂(环己烷)作油相都可形成稳定的水包油型乳液,但不良溶剂做油相时所制备的乳液可承受更大范围的 pH、盐浓度和温度变化。当温度高于颗粒的临界絮凝温度(CFT)以上时,所有的乳液发生快速破乳。

Wu 等^[17]通过 ATRP 反应在纳米 SiO₂ 表面接枝含有光响应性的螺吡喃基团的聚合物刷,制备了复合胶体颗粒乳化剂。这种复合颗粒在紫外光照下亲水性增强,可从油相(甲苯)迁移到水相,随后在可见光照射下进行搅拌,颗粒疏水性增强,又迁移到油相中;此循环可多次进行。用这种复合颗粒稳定的乳液同样可在紫外光照-可见光光照下发生可逆相反转。

2 聚合物颗粒乳化剂

Binks 等在研究无机物颗粒与表面活性剂复配体系时发现改变环境可诱导乳液发生相反转,于是猜想聚合物颗粒乳化剂会有类似现象。他们用商品化的球形单分散聚苯乙烯(PS)乳胶稳定乳液^[33]。当油相为环己烷时,PS 乳胶颗粒保持完整,在很大的盐浓度和水相体积分数范围内,无论用“亲水的”乙醛/磺化 PS 乳胶颗粒,还是“疏水的”磺化 PS 乳胶颗粒,均得到 W/O 型乳液;且乳液滴粒径随着乳胶颗粒的粒径增大而增大,到一定程度后保持恒定;乳液 6 个月内未发现聚并。油相为甲苯时,PS 乳胶颗粒溶解为自由的聚合物链,提高盐浓度可使“亲水的”乙醛/磺化 PS 乳胶颗粒稳定的乳液从 O/W 型变为 W/O 型。

Croll 等^[34, 35]在助乳化剂聚乙烯醇(PVA)存在情况下,用轻度交联的聚(二乙烯基苯-*alt*-马来酸酐)[P(DVB-*alt*-MAn)]微凝胶在油水界面进行自组装,之后加入多胺交联剂将微凝胶间用共价键固定,得到具有柔韧性的微胶囊,并研究了其对药物的释放。虽然他们专注于制备缓释微胶囊,所制备的微凝胶也不能单独作为乳化剂,但是这些工作为今后制备聚合物颗粒乳化剂提供了思路。

2.1 pH 及温度响应性聚合物颗粒乳化剂

2.1.1 改性聚苯乙烯微球/胶体颗粒乳化剂 Binks 等用分散聚合合成了可离子化的聚丙烯酸(PAA)链段包覆的聚苯乙烯(PS)微球,升高 pH 或增加盐浓度都能使微球表面-COOH 离子化程度提高,亲水性增加,从而使该微球稳定的乳液从 W/O 型转变为 O/W 型^[36]。引起乳液反转的 pH 值(pH=10)要比在水相中使 50%短链羧酸质子化的 pH 值(pH=4.8)要高很多,说明颗粒表面羧酸根的解离更困难。这是因为临近的带同种电荷的基团形成了表面电位 Ψ ,带负电的颗粒的表面形成静电场,质子被更强地束缚在颗粒表面。弱酸只有在很高的 pH 下才会完全解离,加入盐可使 Ψ 下降,减弱颗粒对质子的束缚,促进弱酸解离。之后他们又用这种 PAA 包覆的 PS 微球稳定气/液界面,制得了 pH 响应气/水泡沫^[37]。当 pH 较低时,发生絮凝的 PS 微球带正电,可得稳定泡沫;而 pH 较高时,分散的 PS 微球带负电,不能稳定泡沫。低 pH 下制得的泡沫在升高 pH 时会破裂。

Amalvy 和 Armes 等^[18]以两嵌段共聚物聚(甲基丙烯酸二甲氨乙酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PDMA-*b*-PMMA)为分散稳定剂,通过分散聚合制备了聚苯乙烯(PS)胶体粒子,可稳定 O/W 型正十二烷/水乳液。因含有 PDMA 链段,这种胶体粒子也具有 pH 响应性,如图 3 所示,在 pH=8 时,能获得稳定的乳液,降低 pH 值所制备乳液逐渐破乳,直至 pH=3 时,彻底不具备乳化性能。该小组的 Read 等^[20]考察了油相极性的影响:非极性油相如正十二烷,得到 O/W 型乳液;极性的油相如正十一醇,得到 W/O 型乳液,这两种乳液在 pH 降低时都会很快破乳。而用中等极性的油相(如肉豆蔻酸甲酯和桉树脑)所得乳液并不会随 pH 降低破乳,而是发生相反转:pH=8 时为 O/W 型,pH 在 2~3 时为 W/O 型。他们还用临界点干燥法得到干燥的乳液滴,用 SEM 观察到单层的乳胶颗粒吸附于油水界面。

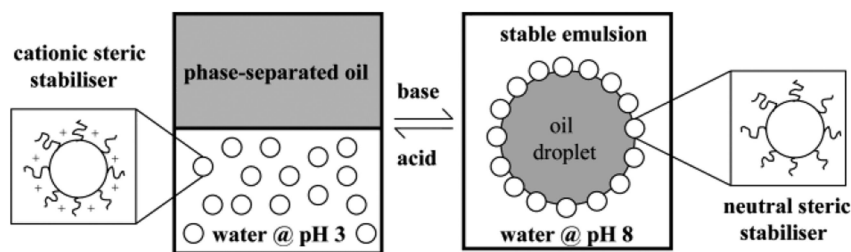


图 3 pH 响应乳胶颗粒稳定水包油乳液的示意图^[18]

Figure 3 Schematic representation of the formation of an oil-in-water emulsion using pH-responsive latex particles^[18]

Fujii 等^[19]制备了核壳复合结构的聚合物乳胶颗粒乳化剂。他们用 AIBN 引发水相乳液聚合制备的聚苯乙烯(PS)乳胶颗粒作为种子,以甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为单体,进行种子乳液共聚合,得到以 PS 为核,以交联的无规共聚物 P(DMA-*stat*-EGDMA)为壳的 pH 响应性乳胶颗粒乳化剂。在 pH=9 时可稳定正十二烷/水乳液,当 pH 降到 3 时发生破乳。

经临界点干燥保持乳胶颗粒原本的结构, SEM 观察到颗粒乳化剂在乳液滴表面呈多层分布。该核壳结构颗粒乳化剂不仅 pH 依赖性, 而且可调节 pH 在原位进行修饰来控制乳液稳定性, 即具有 pH 响应性。

Binks 等^[21]用聚(甲基丙烯酸二甲氨乙酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PDMA-*b*-PMMA)作为稳定剂, 通过乳液聚合制备了空间位阻稳定的单分散聚苯乙烯(PS)乳胶。疏水的 PMMA 链段被埋入 PS 颗粒, 亲水的 PDMA 链段向外伸展使颗粒稳定分散。如上文所述, PDMA 链段具有 pH 和温度敏感性: 在 25℃, pH>3 时, 正十六烷与 PS 颗粒水分散液等体积进行乳化可得到 O/W 型乳液, 乳液稳定性随着 pH 升高而增强; 将 pH=8.1 时, 25℃下制备的乳液逐步升温至 70℃, 乳液保持为 O/W 型, 但在 60℃后发生聚并; 同样在 pH=8.1 情况下, 若先将样品加热至不同温度再进行乳化, 发现乳液类型随乳化前两相温度升高, 从 O/W 型转变为 W/O 型。但该 PS 乳胶颗粒乳化剂具有温度依赖性, 还不具备温度响应性。

Sun 等^[38]通过无皂乳液聚合合成了聚(苯乙烯-*co*-甲基丙烯酸)(P(St-*co*-MAA))无规共聚物颗粒乳化剂。由这种颗粒稳定的二氯甲烷/水乳液在 pH 和盐浓度的诱导下可发生相反转。若将水相体积分数调为 73%, 利用降低 pH 或增加盐浓度诱导乳液发生相反转(从 O/W 型乳液转为 W/O 型乳液), 可制备分散相体积分数高达 73%的乳液。

以上介绍了一些通过包覆、共聚、表面接枝等方法, 用响应性的单体对 PS 微球或胶体颗粒进行改性的工作, 所述乳化剂多具有 pH 或盐浓度响应性, 同时可注意到含有 PDMA 的颗粒乳化剂也呈现一定的温敏性。除了 PDMA, 更为人们熟知的温敏聚合物聚氮异丙基丙烯酰胺(PNiPAm), 也被引入颗粒乳化剂。

2.1.2 聚氮异丙基丙烯酰胺微凝胶颗粒乳化剂 Ngai 等^[22]以氮异丙基丙烯酰胺(NiPAm)和 5wt%的甲基丙烯酸(MAA)为单体, 以亚甲基二丙烯酰胺为交联剂, 用沉淀聚合合成了 PNiPAm 微凝胶颗粒乳化剂, 用于稳定辛醇/水乳液。在室温下进行乳化, pH<6 时不能稳定乳液; pH>6 时可得到稳定的 W/O 型乳液, 且随 pH 升高该颗粒的乳化能力增强, 如图 4 所示。在中性 pH 下制备的乳液, 升温至 60℃后会发生破乳; 而 pH=8 时制备的乳液对温度耐受力较强, 加热后仍保持稳定。pH、盐浓度、温度都可以促使 PNiPAm 微凝胶发生体积相转变, 影响其乳化性能^[24]; 当该微凝胶溶胀而更加亲水时, 可以稳定辛醇/水乳液; 当微凝胶塌陷收缩时, 乳液稳定性降低甚至完全破乳。但在 pH 较高时, 微凝胶带较多负电, 乳液可承受升温带来的影响, 而对高浓度的屏蔽离子敏感。利用带有不同电荷的 PS 颗粒稳定甲苯/水乳液, 证明颗粒在界面的堆积密度与电荷有关系, 显示界面上存在电荷导致的颗粒间相互吸引。

Richtering 小组^[39]同样以 NiPAm、MAA 为单体, 亚甲基二甲基丙烯酰胺为交联剂, 通过乳液聚合制备了具有温度、pH 响应的 P(NiPAm-*co*-MAA)微凝胶, 反应中加入荧光染料罗丹明 B 作为微凝胶的荧光标记物。用这种颗粒乳化剂分别稳定不同极性的油相与水的乳液, 发现在室温和较高 pH 下可得到稳定的乳液。加酸或加热可导致用极性油相制备的乳液破乳, 而用非极性油相制备的乳液则保持稳定; 如果加酸同时又加热, 无论油相的极性如何都会发生破乳, 且破乳后可对微凝胶进行回收再利用。制备过程和微凝胶浓度共同决定了乳液的类型; 高速搅拌下可得到 O/W 和 W/O 型乳液, 低搅拌速率下更易形成 O/W 型乳液。

Tsuiji 和 Kawaguchi^[28]利用 NiPAm 制备了两种温敏颗粒乳化剂: 通过沉淀聚合合成了 PNiPAm 微凝胶; 通过无皂乳液聚合合成了聚苯乙烯微球作为核, 在核表面引发聚合接枝 PNiPAm 链段制备了毛被状 PNiPAm 颗粒。这种毛被状 PNiPAm 颗粒可稳定多种油相与水的乳液, 如庚烷、十六烷、三氯乙烯、甲苯。油水界面被连贯的颗粒层覆盖, 覆盖率高达 75%~100%, 所有乳液在室温下可保持稳定长达三个月。当乳液加热到 40℃时, PNiPAm 链段发生相转变, 毛被状 PNiPAm 颗粒的粒径急剧下降, 导致乳液发生相分离, 显示出该乳液的稳定性可由温度控制。

2.1.3 其它聚合物颗粒乳化剂 聚合物颗粒乳化剂并不局限在 PS 和 PNiPAm 体系, 许多科学家研究了其它体系聚合物颗粒乳化剂。

Dupin 和 Armes 等^[40]采用苯乙烯封端的聚(甲基丙烯酸二甲氨乙酯)(PDMA)和聚(甲基丙烯酸聚乙二醇酯)(PEGMA)作为空间稳定剂, 分别与 2-乙烯基吡啶(2VP)和二乙烯基苯进行乳液共聚, 制备

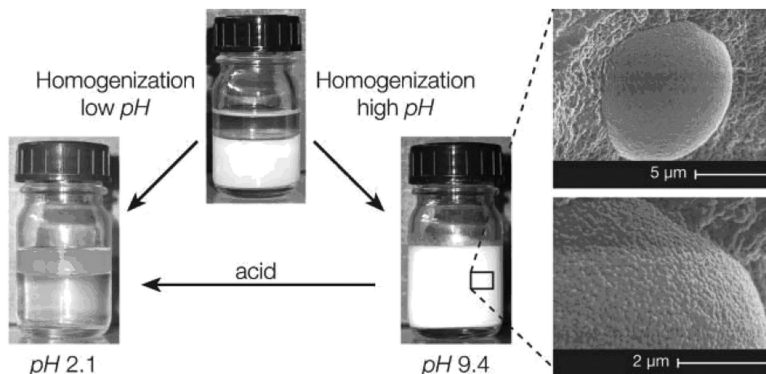


图 4 水相 pH 对辛醇/水乳液的影响(25℃下 48h 后)。微凝胶由染料标记, pH=2.1 时, 分散于油相的微凝胶使油相呈粉色; pH=9.4 时, 微凝胶分散于水相或稳定乳液, 仅显出微弱颜色, 右图为该乳液的淬断断面的 SEM 照片^[22]

Figure 4 Influence of the solution pH on the formation of octanol-in-water emulsions after 48h at T = 25℃^[22]

The oil phase in the leftmost photograph is strongly coloured by the dye-labelled particulate stabilizers; when distributed throughout the water phase or the stable emulsion, the particles only cause a faint tint not reproduced in the photographs. The inset shows freeze-fracture SEM pictures of a particle-covered droplet in an emulsion prepared at pH 9.4.

了轻度交联的聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP)乳胶颗粒 PDMA-P2VP 和 PEGMA-P2VP。发现 PDMA-P2VP 乳胶颗粒随着 pH 的改变呈现出不同的状态, 如图 5 所示: pH=4.1 时为溶胀的阳离子微凝胶, 中性 pH 时为阳离子链段稳定的非溶胀乳胶, pH=8.5 时为表面带有中性链段的凝聚的乳胶颗粒。因此 PDMA-P2VP 乳胶颗粒可作为 pH 响应型颗粒乳化剂, 并且表现出很好的 pH 依赖性和响应性, 在 pH=10 时 PDMA-P2VP 乳胶颗粒稳定的水/十一醇乳液, 当加入 HCl 将 pH 调至 4 后 20min 内即发生了相分离。而 PEGMA-P2VP 乳胶颗粒不具备该响应性。

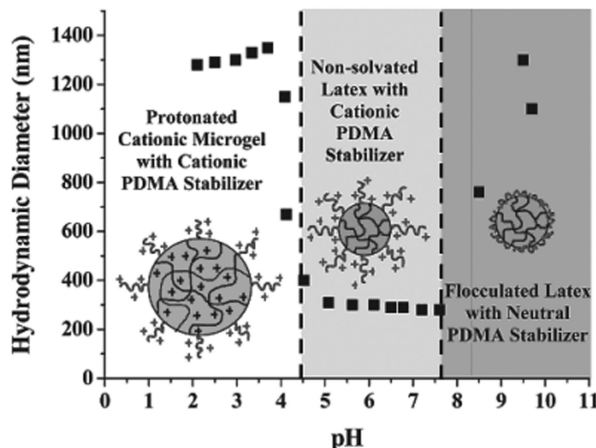


图 5 溶液中浓度为 0.01%(wt)的 PDMA-P2VP 乳胶颗粒的流体动力学半径随溶液 pH 的变化(溶液中含 0.01M NaCl), 及相应 pH 下 PDMA-P2VP 乳胶颗粒结构的示意图^[40]

Figure 5 Variation of the mean hydrodynamic diameter and schematic representation with the solution pH for a 0.01% (wt) aqueous solution of PDMA-P2VP latex in the presence of 0.01M NaCl^[40]

Tanaka 等^[41]制备了双重刺激响应性蘑菇状的 Janus 颗粒乳化剂稳定 1-辛醇/水乳液。这种聚甲基

丙烯酸甲酯/聚[苯乙烯-2-(2-溴代异丁酰溴)]甲基丙烯酸乙酯-*graft*-聚(甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯)(PMMA/PSBIEM-*graft*-PDM)Janus 颗粒的表面一侧为 PMMA, 另一侧为 PDMA, 在溶液中 PDM 覆盖的一侧可在 pH 和温度的诱导下发生体积相转变, 使该 Janus 颗粒的表面的亲疏水性能发生可逆转变。在常温碱性环境下或 60℃ 时中性 pH 下, 该 Janus 颗粒变得疏水, 从油水界面脱吸附进入油相, 进而导致乳液滴发生聚并。

Fujii 等^[27]第一次报道了用壳交联的嵌段共聚物胶束作为乳化剂的研究。首先通过 ATRP 聚合合成了三嵌段聚合物, 聚(环氧乙烷)-*b*-聚(甲基丙烯酸单甘油酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸酯二甲胺乙酯)(PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEA), 再用丁二酸酐(SA)改性该聚合物, 得到两性离子三嵌段共聚物 PEO-*b*-PSAGMA-*b*-PDEA。该聚合物在 pH=9 的溶液中可自组装形成胶束, PEO 链段形成胶束的外壳, 离子化的羧酸根使得 PSAGMA 链段形成内壳, PDEA 链段形成胶束的核, 该胶束粒径为 21nm 左右。用 2,2-(乙撑)双乙胺对胶束内壳进行交联, 得到壳交联的胶束(SCL micelle)。由于该胶束的具有 pH 敏感响应性的壳层, 此胶束可作为 pH 响应型颗粒乳化剂, 所稳定的乳液可在 pH 的控制下反复乳化和破乳。

受到上面工作的启发, 我们组对双亲性共聚物自组装胶体粒子的乳化性能进行了研究, Liu 等^[42]以苯乙烯(St)、马来酸酐(MA)、香豆素苯乙烯醚化物(VM)为单体, 通过自由基溶液聚合合成了双亲性类交替共聚物 P(St-*alt*-MA)-*co*-P(VM-*alt*-MA), 在选择性溶剂中进行自组装, 制备了 MA 单元为亲水微区、VM 与 St 单元为疏水微区的无规聚合物胶束。由于香豆素基团可在紫外光照下发生可逆光二聚反应, 该聚合物胶束乳化剂还具有光敏感性。以该胶束作为颗粒乳化剂稳定甲苯/水乳液, 发现仅向乳液加入少量碱溶液即可导致破乳; 随着盐浓度的增加, 乳液层体积分数增大, 乳液滴粒径变小; 紫外光照交联后的胶束所稳定的乳液稳定性更好。若用溶解了 AIBN 的 St 作为油相制备乳液, 之后加热引发 St 聚合将乳液滴进行固定, 用 SEM 可观察到增容的胶束在乳液滴表面似“草莓”装紧密排列。赵艳琼等^[43]用上述单体合成了光敏性双亲共聚物 P(St/VM-*co*-MA), 在选择性溶剂中进行自组装制备了聚合物胶体粒子, 通过激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)和光学显微镜考察了这种胶体粒子的乳化性能和对油性染料的包覆性能, 发现交联和未经交联的聚合物胶体粒子均具有乳化性, 聚合物胶体粒子交联后, 粒径有所减小, 结构更稳定。用该聚合物胶体粒子稳定甲苯-染料溶液, 在得到乳液的同时实现了对油性染料的包覆, 开拓了疏水性活性物如染料包覆方式的新途径。杨逸群等^[44]用多巴胺(Dopamine)胺解交替共聚物聚(苯乙烯-*alt*-马来酸酐)(P(St-*alt*-MA)), 制备了双亲交替共聚物 P(St-*alt*-MA-Dopa), 在选择性溶剂中自组装制备了聚合物胶体粒子, 并研究了其乳化性能。结果表明 pH 值、盐浓度等对自组装胶体粒子的表面性质有较大影响, 多巴胺结构的引入改善了自组装胶体粒子的乳化性能。

2.2 聚合物颗粒乳化剂作用机理的探索

上面介绍了各种响应性颗粒乳化剂, 改变 pH、盐浓度或温度可诱导乳液发生部分/全部破乳或者相反转。而 Gautier 等希望找到改变乳液滴粒径和控制乳液稳定性的方法^[45]。首先在丁腈中引发二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和对氯甲基苯乙烯的沉淀聚合, 得到高度交联的表面带有可反应的 Cl 基团的核颗粒, 进而引发丙烯酸叔丁酯(tBA)的 ATRP 聚合, 再用三氟乙酸酸解, 得到核高度交联、表面带有聚丙烯酸链段的颗粒。以该颗粒稳定正十六烷/水乳液, 在低 pH 或高盐浓度下得到致密覆盖的大乳液滴, 在高 pH 下得到部分覆盖的小乳液滴。

作者发现在一些稳定的乳液中颗粒仅覆盖了部分乳液滴表面, 为解释这一现象提出了覆盖率的概念, 讨论了低覆盖率下稳定的机理。表面覆盖率 C 的定义: 通常颗粒在界面的吸附是不可逆的, 且作者发现在乳化后连续相中没有自由的颗粒。因此推测固体颗粒稳定的单分散乳液引发了有限聚并过程: 通过搅拌或超声产生了相对于颗粒所能稳定的界面面积大得多的界面, 此时稳定乳液所需的颗粒数很少; 搅拌停止后, 部分没有颗粒保护的乳液滴发生聚并, 油水界面总面积减少。因为颗粒的吸附是不可逆的, 直到油水界面被颗粒覆盖至一定程度达到稳定, 聚并就停止了。按照这种假设, 可通过改变颗粒乳化剂的量来控制所得乳液滴的粒径。于是有乳液滴粒径 D 的公式:

$$\frac{1}{D} = \frac{m_p}{4C_p^0 d_p V_d}$$

式中 m_p 、 ρ_p 、 d_p 分别为颗粒的质量、密度和直径, d_p 是分散相的体积。覆盖率体现了颗粒排列的密度, 例如六角形紧密排列的单层颗粒 $C=0.9$ 。作者忽略了曲率效应, 提出了用偶极-偶极相互作用来解释颗粒同时被两个相邻界面吸附的情况。如图 6 所示, 一个带电的颗粒吸附于极性-非极性介质的界面, 颗粒两侧的表面电荷不同就产生了偶极矩。两界面间反向平行偶极相互作用的能量 ω 与偶极方向同中心连线的夹角 α 有如下关系:

$$\omega \propto 3\cos^2\alpha - 1$$

当 $\alpha > 54.7^\circ$ 时, 偶极-偶极相互为相互吸引的, 因此体系会自发的使得 α 增大, 直至颗粒恰好接触另一个界面时有 $\alpha_{\max}$, 如图 6(c) 所示。此时, $\alpha_{\max}$ 与颗粒在界面的接触角 θ 有如下关系:

$$\cos(\alpha_{\max}) = \frac{1 - \cos\theta}{2}$$

当 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 时总有 $\alpha > 54.7^\circ$, 即偶极作用总为相互吸引。这样类似颗粒乳化剂被两个乳液滴共用的结构就使得实际的乳液滴覆盖率要高于计算得出的 C 值。因而解释了在算得 C 值较低时, 也可得到稳定的乳液。

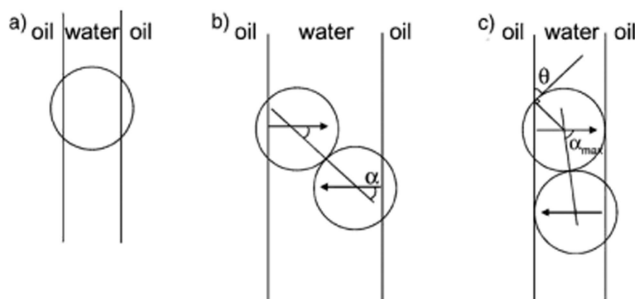


图 6 低覆盖率的乳液滴稳定的示意图

(a) 颗粒的桥接; (b) 吸附于不同界面的相邻颗粒形成平行相反的偶极矩;
(c) 体系达到最优形态^[45]

Figure 6 Proposed stabilising mechanism for poorly-covered interfaces^[45]

(a) particle bridging; (b) particles adsorbed onto neighbouring interfaces behave as anti-parallel dipoles; (c) the system adopts an optimal configuration.

Tarimala 等对颗粒在界面的形貌做了系统研究^[46], 在聚苯乙烯颗粒表面分别接枝磺酸根(S-PS)、羧酸根(C-PS)以及氨基(A-PS)制备了颗粒乳化剂, 并分别用荧光物质进行了标记, 用共聚焦显微镜研究了硅油/水乳液界面上 PS 胶体颗粒乳化剂的组装行为。单分散的 PS 胶体颗粒在浓度较低时, 组成六角晶格形排列的小片区域, 被未能覆盖的乳液滴表面分隔。不同粒径(1 或 4 μm)和不同润湿性的 PS 颗粒, 甚至是亲水型颗粒和疏水型颗粒, 可同时吸附于界面。该小组的 Lenore 等^[47]继续深入研究, 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为油相, 超声乳化得到 Pickering 乳液, 用激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)研究了上述颗粒乳化剂在 Pickering 乳液界面的形态和动力学。发现 PS 微粒随着其浓度以及颗粒表面性质变化, 在乳液滴表面组装形成各种结构: 团聚集体结构和胶体粒子长程有序结构(胶体晶)等。用 S-PS 微粒乳化时, 即使连续相中还游离微粒乳液滴表面仍然未被完全覆盖, 微粒形成小片状团簇(呈六方晶格排列), 如图 7(a)所示。降低微粒浓度, 可以发现胶体微粒形成长程有序的排列结构, 如图 7(b)所示。粒径不同的微粒可以同时吸附组装到两相界面上, 如图 7(c)所示。粒径相同但具有不同润湿性的 S-PS 以及 C-PS 微粒进行混合, 它们在界面上形成了贯穿的团聚区域, 如图 7(d)所示。实验测出微粒在油水界面的扩散速率很大程度决定于油相粘度、以及微粒的尺寸和粒子的润湿性。

3 天然大分子颗粒乳化剂

随着石油资源的消耗, 利用可再生资源是大势所趋, 因此天然大分子日益受到人们重视。自然界中

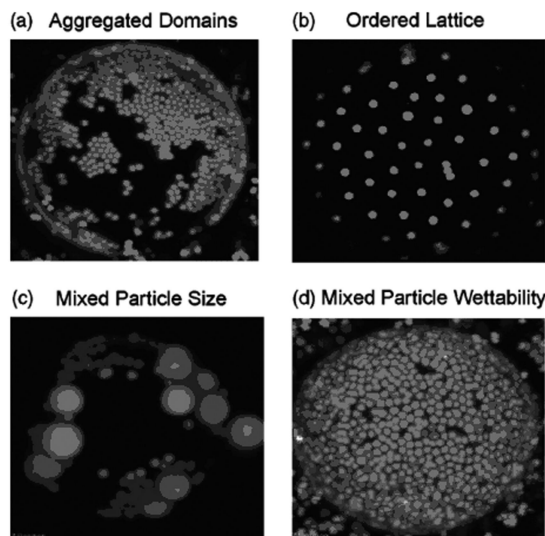


图 7 PS 表面接枝改性微粒作乳化剂制备的 Pickering 乳液的激光扫描共聚焦显微镜照片:绿色为磺酸接枝 PS 微粒,红色为羧酸化接枝的 PS 微粒^[47]

Figure 7 Confocal laser scanning microscope images showing the rich morphology of microparticles at Pickering emulsion interfaces. Both sulfate-treated (in green) and carboxylate-treated particles (in red) were used^[47]

存在很多天然大分子颗粒(如球蛋白、某些多糖等)也可以稳定乳液。下面是一些研究球蛋白乳化性能的工作,虽然它们带着很深的生物学或食品科学研究的痕迹,对乳化剂概念的认识并不强烈,但也可为今后的探索提供依据。

早在 1978 年 Pearce 等^[48]就研究了天然蛋白质的乳化性能,他们分别采用酪蛋白、 β 乳球蛋白、乳清蛋白、酵母蛋白、卵清蛋白、琥珀酰化酵母蛋白作为颗粒乳化剂,通过测定浊度(T)来衡量乳液的界面面积,研究蛋白质的乳化性能(根据光散射理论,当体系稀释至合适条件时, T 与界面面积存在确定的关系)。他们考察了均质强度、均质器类型、蛋白质浓度、分散相体积分数、pH、油相种类等因素对制备乳液的影响。他们还提出了乳化活力指数(emulsifying activity index, EAI)的概念:

$$EAI = 2T/\varphi C$$

式中 C 为乳化前单位体积的水相内蛋白质的质量, T 为浊度, φ 为分散相体积分数, EAI 的单位为 m^2/g , EAI 越大表示乳化性能越好。须注意的是 EAI 并不能直接代表乳化剂的乳化能力,它还受到乳液制备过程中其它因素的影响,即它是表征整个乳液体系乳化能力的量。

Losso 等^[49]对天然乳球蛋白(βlg)进行改性,制备了磺化乳球蛋白(βlgSO_3),分别在 βlg 和 βlgSO_3 表面接枝聚乙二醇(PEG),制得了 βlgPEG 颗粒和 $\beta\text{lgSO}_3\text{PEG}$ 颗粒。将以上四种颗粒分别作为乳化剂稳定的乳液,于加速稳定实验中可在 21°C 下稳定 7 天。同时测定了乳液的 EAI 值,发现 $\beta\text{lgSO}_3\text{PEG}$ 蛋白颗粒稳定的乳液 EAI 值要高于其它三种,这是因为蛋白质颗粒可防止乳液滴的聚并,但是蛋白质颗粒间的聚集导致乳液的稳定性下降,而接枝在表面的 PEG 链段可阻碍蛋白质颗粒间的聚集。

Onsaard 等研究了脱脂椰乳球蛋白稳定的 O/W 乳液^[50]。他们从椰子中分离出脱脂椰乳分离蛋白(CSPI)和脱脂椰乳浓缩蛋白(CSPC)分别作为乳化剂,稳定水包油型乳液,同时以分离乳清蛋白(WPI)作为参照。研究了 pH、盐浓度和温度对乳液制备的影响:当 pH 在蛋白质等电点处时,所有乳液都会发生聚并;在 pH=7 时用 CSPI 和 WPI 可得到单分散粒径较小的稳定乳液,而 CSPC 稳定的乳液的液滴粒径呈双峰分布;CSPI 和 WPI 稳定的乳液对盐浓度的耐受力分别 $\leq 50\text{mM}$ 和 $\leq 100\text{mM}$;当体系中未加盐时,CSPI 和 WPI 稳定的乳液可分别在温度 $\leq 80^\circ\text{C}$ 和 $\leq 90^\circ\text{C}$ 时保持稳定 30mins 以上。

Kellerby 等^[51]用 β -乳球蛋白(βLg)做乳化剂制备了正十六烷/水乳液,研究了该球蛋白稳定的乳液

的抗氧化性能——这对于防止许多乳液状食品的变质有重要意义。在油相中含有易被氧化的异丙苯过氧化氢,向乳液中加入亚铁离子,一段时间后测试油脂中氢过氧化物的含量。当 pH 在球蛋白的等电点以下时,吸附于界面上的球蛋白带正电,与过渡金属离子间的电荷排斥使得过渡金属离子远离界面,保护了乳液滴内的油脂不被氧化。虽然加热会使油水界面上会形成粘结在一起的蛋白质膜,但阻止离子氧化油脂的性能不变。

Jiang 等^[52]先在酸或碱的环境下将大豆分离蛋白(SPI)结构打开,之后使其在 pH=7 时重新组装(Structural unfolding & refolding of protein),分别将处理前后的 SPI 分散于水中,以大豆油作为油相制备乳液,发现经过酸、碱处理的 SPI 的乳化性能较处理前都有所提高,且碱处理得更好一些。荧光探针证明经 pH 转变处理过程后, SPI 的表面疏水性增加。这是因为很多本来处在蛋白质分子内部的氨基酸基团在此过程中暴露出来,吸附于界面的蛋白呈熔球体状态——蛋白折叠的中间状态,可更好地吸附于油水界面。

Fujii 等^[29]用铁蛋白(一种球蛋白)作为纳米颗粒乳化剂,分别以正十二烷、甲苯、蓖麻油、橄榄油、蔬菜油为油相制备了一系列水包油乳液。他们发现随着铁蛋白的浓度增加,乳液滴的体积平均粒径下降;通过 TEM 观察到油相和水相蒸发后的乳液形成了破裂的胶囊形态,证明铁蛋白可在油水界面吸附,进而稳定乳液。这种乳液滴可在通过毛细管时发生形变,显示未来该乳液可应用于制备能通过毛细血管的柔软胶囊。

4 大分子颗粒乳化剂研究的新思路

大分子颗粒乳化剂的研究并不局限于稳定乳液、环境响应性等,许多科学家在乳化方式、乳液模板应用等发面进行了探索。虽然这些工作尚不系统,但其中的闪光点值得与读者分享。

Nie 等^[53]用聚(二乙烯基苯-甲基丙烯酸)(P(DVB-MAA))颗粒乳化剂研究了新的乳化方法。通常制备 Pickering 乳液都是先将颗粒乳化剂分散于连续相,再加入分散相后,经高速搅拌、超声或震荡得到稳定的乳液。而作者采用微流体乳化方法,即将乳化剂颗粒先分散于分散相,再将分散相逐滴注射入流动连续相中得到乳液,如图 8 所示。该方法有以下优点:(1)颗粒是分散于分散相的,可将颗粒乳化剂的浪费降到最低;(2)乳液滴的粒径分布很小;(3)改变颗粒浓度、注射速率可方便地调控乳液滴的覆盖率。

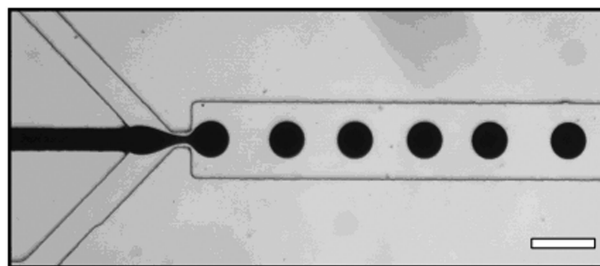


图 8 微流体乳化法制备乳液滴:黑色部分是分散相,含 4%(wt) P(DVB-MAA)颗粒乳化剂的水/乙醇(85/15, v/v)混合液,流速为 0.5 mL/h;透明部分为连续相正十六烷,流速为 3.5 mL/h,标尺为 200 μm ^[53]

Figure 8 Generation of droplets from the water-ethanol mixture (85/15, v/v) containing 4%(wt) poly (divinylbenzene-co-methacrylic acid) particles^[53]

The flow rate of the droplet and continuous phases is 0.5 mL/h and 3.5 mL/h, respectively.
The scale bar is 200 μm .

Liu 等^[54]用 RAFT 聚合合成了聚(甲基丙烯酸聚乙二醇酯)(PEGMA)和聚苯乙烯(PS),并将其接枝到金纳米颗粒的表面,制得了含亲水聚合物刷和疏水聚合物刷的金纳米颗粒。该颗粒在氯仿及水中可展现出不同的形态。将其作为颗粒乳化剂分散于水中,与等体积含 AIBN 的苯乙烯进行乳化,得到苯乙烯/

水乳液。在搅拌下将乳液升温至 60°C 使苯乙烯油滴发生聚合,得到了表面覆盖金纳米粒子的聚苯乙烯胶体粒子。

Dupin 和 Armes 等^[55]用 AIBN 引发苯乙烯封端的聚(甲基丙烯酸二乙胺基乙酯)(PDEA₅₀-St)大分子单体与苯乙烯由进行乳液共聚合,得到表面覆盖着 PDEA 链的聚苯乙烯乳胶颗粒。将这种乳胶颗粒分散于 $\text{pH}=10$ 的环境中进行干燥,得到固体颗粒的粉末。让一滴水在粉末表面滚动,水滴表面被颗粒的粉末覆盖,制得了“液体弹球”。将该“液体弹球”置于气液界面,向水相中加入酸可使“液体弹球”内包裹的染料释放出来,继续加酸可导致“液体弹球”完全破裂。

Ngai 等合成了聚(苯乙烯-*co*-氮异丙基丙烯酰胺)无规共聚物(PS-*co*-PNIPAM)核壳结构颗粒作为颗粒乳化剂,制备了分散相体积占初始油水体积和 80% 的高浓度乳液^[23]。值得注意的是当颗粒过量时,未吸附于油水界面的微凝胶分散于连续相形成凝胶骨架,可阻碍油滴移动,防止乳液层分离,增强乳液稳定性。当油相挥发后,乳液可变为由紧密堆积的 PS-*co*-PNIPAM 颗粒组成的多孔体系,如图 9 所示。Li 和 Ngai 等^[56]又制备了 P(NiPAm-*co*-MAA)微凝胶颗粒乳化剂。当乳液中微凝胶的质量分数仅为 0.05~2% 时,就可稳定分散相体积分数高达 90% 的 O/W 型己烷/水乳液。连续相中过量的微凝胶亦可以增强乳液的稳定性。同样不需要任何化学反应,只要将所制备的乳液静置待油相挥发后,就可得到微凝胶颗粒紧密堆积而成的多孔结构。

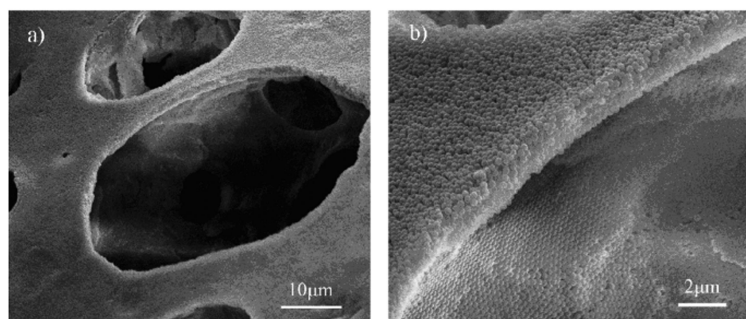


图 9 乳液油相挥发后留下 PS-*co*-PNIPAM 颗粒组成的多孔材料的 SEM 图,初始乳液为用 5% (wt) PS-*co*-PNIPAM 颗粒稳定的正十六烷/水乳液,分散相体积分数为 80%^[23]

Figure 9 Microstructures of macroporous materials prepared from a hexane-in-water emulsion containing 80% internal phase volume of oil and 5% (wt) PS-*co*-PNIPAM particles in the initial aqueous dispersion^[23]

He 与 Ge 等^[25]以乳液滴为模板,通过乳液滴表面的交联反应制备了中空微球。首先采用磺化的聚苯乙烯微球制备稳定辛醇/水乳液,然后向乳液中三聚氰胺-甲醛预聚物,在乳液滴表面酸性的磺酸基团催化下,预聚物发生交联聚合反应,在乳液滴外形成了坚硬的三聚氰胺甲醛树脂层,经过脱除油水两相后就得到了中空复合微球。

Ao 等^[57]以乳液滴为模板,通过吸附的聚合物链固定乳液滴,制备了微胶囊。首先以苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)、甲基丙烯酸(MAA)为单体,通过无表面活性剂乳液聚合,制备了内部交联、表面带有羧酸根的 PS 乳胶颗粒,用以稳定乙酸乙酯/水乳液。之后作者借鉴了临界点干燥法制备了微胶囊:在乳化前事先向油相中加入聚(乳酸-*co*-羟基乙酸)共聚物 PLGA,乳化后逐渐改变水相组成,缓慢置换出乳液滴中的乙酸乙酯,使乳液滴中的 PLGA 溶解性变差,最终 PLGA 被溢出的乙酸乙酯带到乳液滴的内壁,在乳液滴内壁形成 PLGA 层,从而固定界面上的颗粒乳化剂。因 PLGA 是一种生物可降解材料,且制备方法简单易工业化,该微胶囊在生物医药领域有潜在应用价值。

Li 等^[58]利用 Pickering 乳液为模板,通过在界面引发 ATRP 反应,制备了微胶囊。阴离子型 ATRP 引发剂(对苯磺酸钠与甲基丙烯酸-2-(2-溴代异丁酰氧基)乙酯的无规共聚物)通过静电作用覆盖在阳离子型硅溶胶纳米颗粒的表面上,形成了具有表面活性的纳米颗粒(PSB/CL),作为颗粒乳化剂可稳定水包油型乳液。因为可引发聚合的含溴基团仅存在于油水界面,水溶性多官能度单体的 ATRP 聚合被限制

在油水界面,最终形成交联聚合物/纳米颗粒复合物为囊壁的微胶囊。这种方法还具有多功能性:通过在 ATRP 聚合时选用不同单体,可调节囊壁的性质。如果同时在油相中包覆油溶性单体,再引发 ATRP 聚合,则可制备具有双层囊壁的胶囊。

Yuan 和 Ge 等^[26]利用乳液滴为模板制备了中空颗粒。首先用 γ 射线引发苯乙烯(St)的分散聚合得到聚苯乙烯颗粒,经硫酸处理得到磺化的聚苯乙烯微球(SPS),用以稳定甲基丙烯酸甲酯(MMA)/水乳液,MMA 会增容吸附于界面的 SPS 颗粒。然后再用 γ 射线照射乳液引发 MMA 聚合,因为 PMMA 与 PS 的相容性不好,SPS 颗粒在聚合过程中会自动脱落,最终得到 PMMA 组成的中空结构。若 SPS 颗粒初始分散于水相可制备单重乳液,引发 MMA 聚合后得“蛋糕状”PMMA 中空颗粒,如图 10 所示;若初始分散于油相则会稳定多重乳液,最终得到 PMMA 多重中空颗粒。

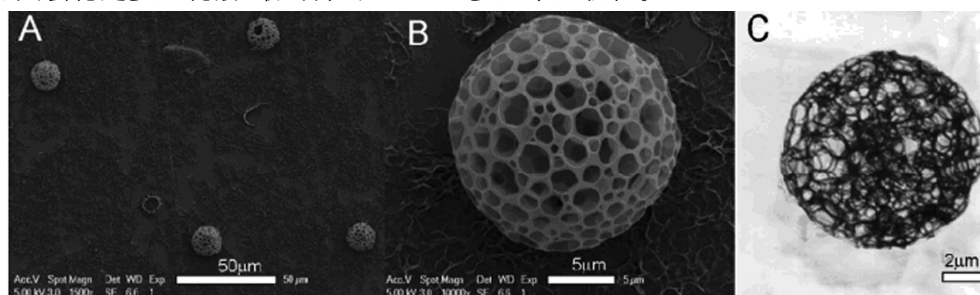


图 10 以单重乳液为模板制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中空颗粒的 SEM 与 TEM 照片^[26]

Figure 10 SEM (A,B) and TEM (C) images of a cage-like polymer microsphere^[26]

Pardhy 和 Budhlall^[59]提出了制备 Janus 颗粒的新途径。包含在不同尺度上两次分别以 Pickering 乳液为模板进行界面组装的过程:先以片状锂皂石纳米颗粒稳定苯乙烯/二乙烯基苯与水的小尺度 Pickering 微乳液,引发苯乙烯和二乙烯基苯聚合制备了表面吸附片状锂皂石纳米颗粒的苯乙烯胶体颗粒;利用该苯乙烯胶体颗粒在 60℃ 时稳定大尺度的椰油/水 Pickering 乳液,之后随着降温椰油凝固,苯乙烯胶体颗粒被固定在乳液滴表面;最后向置于缓冲溶液中的大尺度乳液加入钙盐,通过锂皂石表面钙离子与钠离子的交换,暴露于水相的苯乙烯胶体颗粒一侧表面性质发生改变,从而制备了 Janus 颗粒。

5 结论与展望

大分子颗粒乳化剂的研究越来越丰富,今后必将广泛地应用于乳液及功能材料的制备中。从组成上,大分子颗粒乳化剂已发展为聚合物/无机颗粒复合乳化剂,聚合物颗粒乳化剂,天然大分子颗粒乳化剂等几大类;从性能上,它不但具有诸如 pH、离子强度、温度等响应性,而且具有可调控的乳液稳定性;同时,人们可从大分子的分子设计、颗粒乳化剂的制备、乳液的制备等多个步骤中,多层次地对乳液的各种性能进行人为调控。不仅如此,许多科学家已经着手利用大分子颗粒乳化剂制备各种功能器件,如微胶囊、多孔材料、Janus 颗粒等。

综上所述,今后大分子颗粒乳化剂可能向以下几个方向发展:(1)进一步深入研究大分子乳化剂的乳化机理,从理论上对人们按需要制备乳化剂进行指导;(2)开发新的具有更多功能的乳化剂,现有的 pH、离子强度、温度响应性还稍显不足,对其它各种刺激敏感的乳化剂还有待开发;(3)开拓乳液的应用领域,运用乳液制备微胶囊、多孔材料或其它具有特殊结构、性能的材料;(4)拓展乳液的概念,乳化剂将不仅用于稳定液液界面,如现在已经有用于气液体系制备泡沫的尝试;(5)采用低成本、低污染原料,简化制备工艺,解决乳化剂回收再利用问题,实现工业化。

参考文献:

[1] Ramsden W. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72, 156~164.

[2] Pickering S U. J Chem Soc, 1907, 91, 2001~2007.

[3] Melle S, Lask M, Fuller G G, Langmuir, 2005, 21, 2158~2162.

- [4] Levine S, Bowen B D, Partridge S J. *Colloids and Surfaces*, 1989, 38(2): 325~343.
- [5] Duan L, Chen M, Zhou S, Wu L. *Langmuir*, 2009, 25(6): 3467~3472.
- [6] Frelichowska J, Bolzinger M-A, Valour J-P, Mouaziz H, Pelletier J, Chevalier Y. *Int J Pharmaceut*, 2009, 368(1~2): 7~15.
- [7] Cauvin S, Colver P J, Bon S A F. *Macromolecules*, 2005, 38(19): 7887~7889.
- [8] Yang F, Liu S, Xu J, Lan Q, Wei F, Sun D. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 302(1): 159~169.
- [9] Yang F, Niu Q, Lan Q, Sun D. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 306(2): 285~295.
- [10] Binks B P, Lumsdon S O. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3748~3756.
- [11] Binks B P, Dyab A K F, Fletcher P D I. *Chem Commun*, 2003, (20): 2540~2541.
- [12] Binks B P, Rodrigues J A, Frith W J. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3626~3636.
- [13] Binks B, Rodrigues J. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(28): 5389~5392.
- [14] Fujii S, Read E S, Binks B P, Armes S P. *Adv Mater*, 2005, 17(8): 1014~1018.
- [15] Fujii S, Armes S P, Binks B P, Murakami R. *Langmuir*, 2006, 22(16): 6818~6825.
- [16] 蓝强. 表面活性物质与纳米颗粒协同稳定的 Pickering 乳液. 济南: 山东大学, 2007.
- [17] Wu Y, Zhang C, Qu X, Liu Z, Yang Z. *Langmuir*, 2006, 22(12): 9442~9448.
- [18] Amalvy J I, Armes S P, Binks B P, Rodrigues J A, Unali G-F. *Chem Commun*, 2003, (15): 1826~1827.
- [19] Fujii S, Randall D P, Armes S P. *Langmuir*, 2004, 20(26): 11329~11335.
- [20] Read E S, Fujii S, Amalvy J I, Randall D P, Armes S P. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7422~7429.
- [21] Binks B P, Murakami R, Armes S P, Fujii S. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(30): 4795~4798.
- [22] Ngai T, Behrens S H, Auweter H. *Chem Commun*, 2005, (3): 331~333.
- [23] Li Z, Ngai T. *Langmuir*, 2009, 26(7): 5088~5092.
- [24] Ngai T, Auweter H, Behrens S H. *Macromolecules*, 2006, 39(23): 8171~8177.
- [25] He X, Ge X W, Wang M, Zhang Z. *Polymer*, 2005, 46(18): 7598~7604.
- [26] Yuan Q, Yang L, Wang M, Wang H, Ge X, Ge X. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2729~2735.
- [27] Fujii S, Cai Y, Weaver J V M, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(20): 7304~7305.
- [28] Tsuji S, Kawaguchi H. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3300~3305.
- [29] Fujii S, Aichi A, Muraoka M, Kishimoto N, Iwahori K, Nakamura Y, Yamashita I. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 338(1): 222~228.
- [30] Binks B P, Murakami R, Armes S P, Fujii S. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2050~2057.
- [31] Sarbu T, Sirk K, Lowry G V, Matyjaszewski K, Tilton R D. *Langmuir*, 2005, 21(22): 9873~9878.
- [32] Saigal T, Dong H, Matyjaszewski K, Tilton R D. *Langmuir*, 2010, 26(19): 15200~15209.
- [33] Binks B P, Lumsdon S O. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4540~4547.
- [34] Croll L M, Stover H D H. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5918~5922.
- [35] Croll L M, Stover H D H. *Langmuir*, 2003, 19(24): 10077~10080.
- [36] Binks B P, Rodrigues J A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(3): 441~444.
- [37] Binks B P, Murakami R, Armes S P, Fujii S, Schmid A. *Langmuir*, 2007, 23(17): 8691~8694.
- [38] Sun G, Li Z, Ngai T. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(12): 2163~2166.
- [39] Brugger B, Rosen B A, Richtering W. *Langmuir*, 2008, 24(21): 12202~12208.
- [40] Dupin D, Armes S P, Connan C, Reeve P, Baxter S M. *Langmuir*, 2007, 23(13): 6903~6910.
- [41] Tanaka T, Okayama M, Minami H, Okubo M. *Langmuir*, 2010, 26(14): 11732~11736.
- [42] Liu X, Yi C, Zhu Y, Yang Y, Jiang J, Cui Z, Jiang M. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 351(2): 315~322.
- [43] 赵艳琼, 费凡, 易成林, 江金强, 罗静, 刘晓亚. *物理化学学报*, 2010, 26(12): 3230~3236.
- [44] 杨逸群, 易成林, 王益华, 江金强, 刘晓亚. *物理化学学报*, 2009, 25(11): 2225~2231.
- [45] Gautier F, Destribats M, Perrier-Cornet R, Dechezelles J-F, Giermanska J, Heroguez V, Ravaine S, Leal-Calderon F, Schmitt V. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(48): 6455~6462.
- [46] Tarimala S, Dai L L. *Langmuir*, 2003, 20(9): 3492~3494.
- [47] Dai L L, Tarimala S, Wu C-Y, Guttula S, Wu J. *Scanning*, 2008, 30: 87~95.
- [48] Pearce K N, Kinsella J E. *J Agric Food Chem*, 1978, 26(3): 716~723.
- [49] Losso J N, Nakai S. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(5): 1207~1212.
- [50] Onsaard E, Vittayanont M, Srigam S, McClements D J. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(14): 5747~5753.
- [51] Kellerby S S, McClements D J, Decker E A. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(20): 7879~7884.
- [52] Jiang J, Chen J, Xiong Y L. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(16): 7576~7583.
- [53] Nie Z, Park J I, Li W, Bon S A F, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(49): 16508~16509.
- [54] Liu L, Zhang J, Wu C, Zhao H. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(1): 45~51.

- [55] Dupin D, Armes S P, Fujii S · J Am Chem Soc, 2009, 131(15); 5386~5387.
- [56] Li Z, Ming T, Wang J, Ngai T · Angew Chem, 2009, 121(45); 8642~8645.
- [57] Ao Z, Yang Z, Wang J, Zhang G, Ngai T · Langmuir, 2009, 25(5); 2572~2574.
- [58] Li J, Hitchcock A P, St? ver H D H · Langmuir, 2010, 26(23); 17926~17935.
- [59] Pardhy N P, Budhlall B M · Langmuir, 2010, 26(16); 13130~13141.

Progress in the Studies of Macromolecular Particulate Emulsifiers

ZHANG Yong-wei, YI Cheng-lin, JIANG jin-qiang, LUO Jing, LIU Xiao-ya *

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: With the advance of nano science and technology, the researches on particulate emulsifiers expanded from emulsion filed to nano material preparation. The kind of particulate emulsifiers also developed from inorganic particles to inorganic/organic composites, polymeric particulate emulsifiers, and natural macromolecule particulate emulsifiers; therefore the fast developments of them are received more attentions on the industry and academic in recent years. This paper reviewed recent progress on the macromolecular particulate emulsifiers. The basic concepts and the mechanism of the emulsification of Pickering emulsions were introduced, and the studies on the synthetic methods, the environmental responses and the applications of the macromolecular particulate emulsifiers were discussed. In addition, the new trends in this field were described and the future of macromolecular particulate emulsifiers was prospected.

Key words: Polymer; Natural macromolecule; Particulate emulsifier; Environmental response; Pickering emulsion