

## 具有温敏性的Diatomite@PNIPAm稳定Pickering乳液的制备及表征

王传浩 王铭野 刘莹 王永泉 宋雨桐 周超

### Preparation and research of Diatomite@PNIPAm-stabilized Pickering emulsion with temperature responsiveness

WANG Chuanhao, WANG Mingye, LIU Ying, WANG Yongquan, SONG Yutong, ZHOU Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240314.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备及性能

Preparation and properties of ceramifiable diatomite/silicone rubber composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 53–59 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160411.003>

#### 基于生物质吸附效应的石膏基多功能化复合材料制备与性能

Preparation and properties of gypsum-based multi-functional composites based on biomass adsorption effect

复合材料学报. 2017, 34(3): 646–652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160607.023>

#### Pickering乳液技术制备纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯电磁屏蔽复合材料

Preparation of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/poly (methyl methacrylate) electromagnetic interference shielding composites by Pickering emulsion technology

复合材料学报. 2020, 37(8): 1875–1883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191226.001>

#### 二元脂肪酸/硅藻土助滤剂定形相变复合材料的制备及性能

Preparation and properties of binary fatty acid mixture/diatomite filter aid form-stable phase change composite

复合材料学报. 2018, 35(9): 2558–2565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171223.001>

#### 沥青混合料低温临界开裂温度的确定

Determination of critical thermal cracking temperature of asphalt concrete

复合材料学报. 2019, 36(4): 1001–1007 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180614.001>

#### 丙烯酸功能化纳米氧化石墨烯/丙烯酸酯复合乳液的制备及性能

Preparation and characterization of acrylic acid functionalized nano graphene oxide/acrylate composite emulsion

复合材料学报. 2019, 36(1): 192–199 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180509.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240314.001

# 具有温敏性的 Diatomite@PNIPAm 稳定 Pickering 乳液的制备及表征



分享本文

王传浩, 王铭野, 刘莹, 王永泉, 宋雨桐, 周超\*

(长春工业大学 化学工程学院, 长春 130012)

**摘要:** 针对由表面活性剂所稳定的乳液具有毒性且不环保的缺点, 对硅藻土颗粒 (Diatomite, DE) 进行改性, 并对其所制备的具有温度响应性的 Pickering 乳液进行了研究。由于硅藻土颗粒具有生物相容性好的优势, 在化妆品和制药领域具有应用潜力。先通过硅烷偶联剂 (MPS) 疏水改性 DE 得到 Diatomite@MPS, 再接枝温敏型聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm), 成功合成了具有温度响应性的改性硅藻土颗粒 (Diatomite@PNIPAm)。由 TGA 结果表明制备 Diatomite@PNIPAm 的最佳 MPS 与 NIPAm 摩尔比为 1 : 1。随后, 将 Diatomite@PNIPAm 作为乳化剂分别在不同浓度的条件下制备了水包油 (O/W) 型 Pickering 乳液, 确定了 3.0wt% 为最佳浓度。此外, 确定 Diatomite@PNIPAm 浓度后, 分别从 1 : 9 到 9 : 1 的不同油水体积比制备乳液, 结果表明油水体积比为 7 : 3 时最佳。通过差示扫描量热仪 (DSC) 测定所制备的 Pickering 乳液的低临界溶解温度 (LCST) 为 40℃, 且乳液至少可以进行 6 次破乳-再乳化循环, 具备良好的破乳-再乳化循环性能。

**关键词:** 温度响应性; Pickering 乳液; 硅藻土; 低临界溶解温度; 破乳-再乳化循环性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)12-6589-10

## Preparation and research of Diatomite@PNIPAm-stabilized Pickering emulsion with temperature responsiveness

WANG Chuanhao, WANG Mingye, LIU Ying, WANG Yongquan, SONG Yutong, ZHOU Chao\*

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology,  
Changchun 130012, China)

**Abstract:** Aiming at the shortcomings of the emulsion stabilized by surfactant due to toxicity and non-environmental protection, modified diatomite particles (DE), the temperature-responsive Pickering emulsion was studied. Due to the advantages of superior biocompatibility, DE have application potential in the field of cosmetics and pharmaceuticals. First, the Diatomite@MPS was obtained by silane coupling agent (MPS) hydrophobic modified DE. Then, modified DE (Diatomite@PNIPAm) with temperature responsiveness was synthesized successfully by grafting the temperature-responsive polymer poly N-isopropylacrylamide (PNIPAm). According to the characterization results of FTIR testing and water contact angle testing, the diatomaceous earth was modified successfully. The TGA results showed that the optimal molar ratio of the Diatomite@PNIPAm prepared from MPS to NIPAm was 1 : 1. Subsequently, oil-in-water (O/W) Pickering emulsions were prepared with Diatomite@PNIPAm as an emulsifier at different concentrations, and 3.0wt% was determined as the optimal concentration. In addition, the emulsion was prepared with different oil-water volume ratios from 1 : 9 to 9 : 1 after determining the Diatomite@PNIPAm concentration, and the results showed that the oil-water volume ratio was 7 : 3 as the best. The characterization results

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-02-26; 录用日期: 2024-03-01; 网络首发时间: 2024-03-14 19:16:28

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240314.001>

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20230201159GX)

Jilin Provincial Science and Technology Development Project (20230201159GX)

通信作者: 周超, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料、水性聚氨酯涂料 E-mail: [zhouc@ccut.edu.cn](mailto:zhouc@ccut.edu.cn)

引用格式: 王传浩, 王铭野, 刘莹, 等. 具有温敏性的 Diatomite@PNIPAm 稳定 Pickering 乳液的制备及表征 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6589-6598.  
WANG Chuanhao, WANG Mingye, LIU Ying, et al. Preparation and research of Diatomite@PNIPAm-stabilized Pickering emulsion with temperature responsiveness[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6589-6598(in Chinese).

of differential scanning calorimeter (DSC) testing showed that the lower critical solution temperature (LCST) of the Pickering emulsion was 40°C. The emulsion can undergo at least 6 demulsification-reemulsification cycles, and possesses excellent demulsification-reemulsification cycle performance.

**Keywords:** temperature-responsive; Pickering emulsions; diatomaceous earth; lower critical solution temperature; demulsification-reemulsification cycle performance

小分子表面活性剂在传统乳液中用于降低两种不混溶液体之间的界面张力,并保持其稳定性<sup>[1]</sup>。然而,小分子表面活性剂有许多缺点,包括高毒性<sup>[2]</sup>、高污染和回收困难等<sup>[3]</sup>。近年来, Pickering 乳液通过使用固体颗粒代替表面活性剂分子成为新的趋势<sup>[4]</sup>。其中,固体颗粒不可逆地位于两相界面之间,在液滴周围形成刚性外壳并防止凝聚<sup>[5-6]</sup>。因此,固体颗粒可以给乳液提供比常规表面活性剂分子更优越的稳定性。此外,由于 Pickering 乳液中不使用表面活性剂,使制备的乳液具有生物相容性好、无污染、可回收等优点<sup>[7]</sup>,在药物递送<sup>[8-9]</sup>、新型功能材料的制备<sup>[10]</sup>和高内相乳液<sup>[11]</sup>等领域具有新的应用前景。

固体颗粒的润湿性作为 Pickering 乳化剂的关键参数,影响固体颗粒在油水界面的位置和形成的乳液类型。Pickering 乳液根据颗粒润湿性可分为:水包油(O/W)乳液通常由亲水颗粒稳定,而油包水(W/O)乳液通常由疏水颗粒形成<sup>[12]</sup>。目前,各种类型的固体颗粒,如无机颗粒(二氧化硅<sup>[13]</sup>、金属氧化物<sup>[14]</sup>、粘土<sup>[15-16]</sup>和碳<sup>[17]</sup>)、有机颗粒(蛋白质<sup>[18]</sup>、多糖<sup>[19]</sup>和聚合物<sup>[20]</sup>)以及无机/有机杂化颗粒<sup>[21]</sup>,已被用作乳化剂以稳定 Pickering 乳液。然而,鉴于乳液在化妆品、制药和生物医学领域的实际应用,由生物相容性好的硅藻土衍生的固体颗粒应用更为普遍<sup>[22]</sup>。Ibrahim 等<sup>[23]</sup>对硅藻土结构进行功能化改性,用以对布洛芬的控制释放,从而实现可控药物递送。Todd 等<sup>[24]</sup>利用氧化铁纳米颗粒制备磁导硅藻土,使硅藻土具有磁性,利用其磁场治疗肿瘤,观察到肿瘤部位有所好转。

刺激响应性聚合物可以感知外部环境的変化,并对外部环境的物理和化学信号做出反应,从而智能地转换自身的结构和功能。不同的外部环境变化,如 pH<sup>[25-28]</sup>、温度<sup>[29]</sup>、光<sup>[30]</sup>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub><sup>[31-32]</sup>、磁场<sup>[33]</sup>等,可以划分为具有不同响应性的智能材料。其中,温度响应性聚合物因在水溶液中具有较低的临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),当环境温度高于 LCST 时,溶液会发生相分离,降低环境温度至 LCST 以内,溶液可恢复乳化,并以此为可控的触发条件,在

生物领域应用广泛。在水溶性聚合物中,由于 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)的 LCST 约为 33°C<sup>[34]</sup>,接近人体体温,符合生物材料需求。Pourjavadi 等<sup>[35]</sup>通过接枝 NIPAm 合成了一种具有紫外和温度双响应性的 SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料。Chen 等<sup>[36]</sup>利用 NIPAm 接枝合成具有温度响应性的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,基于曝气辅助超声化学法制备了具有温度响应性 Pickering 乳液。

聚合物/无机颗粒的复合物因其优异的力学性能、热稳定性、生物降解性和耐磨性而备受关注<sup>[37-40]</sup>。因此,本文通过接枝有机刺激响应性材料聚 N-异丙基丙烯酰胺(Poly N-isopropylacrylamide, PNIPAm),以调节颗粒的亲水-疏水平衡,形成聚合物/无机颗粒的复合物(Diatomite@PNIPAm),再通过 Diatomite@PNIPAm 制备具有温度响应性的 Pickering 乳液。采用 DSC、光学显微镜等测试进行了系统研究,并详细探讨了颗粒浓度和油相体积分数对 Pickering 乳液稳定性的影响以及 Pickering 乳液的温度响应性。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

白油(White oil):分析纯,杭州富达石化有限公司;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm):上海晶纯有限公司;硅藻土(Diatomite, DE):平均粒径为 8.7 μm,临江市华通产品有限公司;甲苯(Toluene, TOL):分析纯,北京化学厂(中国北京);偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(Methacryloxy trimethoxysilane, MPS):分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司;去离子水:实验室自制。

### 1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国 Bruker 公司, Vertex 70 型):KBr 压片试样,4 000~400 cm<sup>-1</sup>之间进行记录;热重分析仪(TGA, 中国 PerkinElmer 公司, Pyris 1 型):在空气气氛下进行,扫描速率为 20°C/min,温度为 50~800°C。接枝率  $\eta = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ ,  $m_1$  为接枝聚合物的初始质量,  $m_2$  为接枝聚合物热失重后的质量;接触

角测量仪 (CA, 北京哈科试验仪器厂, HKCA-10 型): 将所有样品压成薄片进行测量, 水滴的体积精确控制在  $2\ \mu\text{L}$ , 对每个样本进行 3 次测试以获得平均值; 扫描电子显微镜 (SEM, 德国 CarlZeiss 公司, Merlin FE-SEM 型): 将样品置于室温下干燥, 并进行喷金处理, 然后对试样进行观察, 加速电压为  $1.00\ \text{kV}$ ; 光学显微镜 (OM, 日本 Nikon 公司, Y-TV55 型): 在不同温度 ( $35\sim 45^\circ\text{C}$ ) 下, 通过光学显微镜测量 Pickering 乳液液滴的直径, 并进行了多次测量计算平均值; 差示扫描量热仪 (DSC, 德国 Netzsch 公司, DSC 214 Polyma 型): 测量 Pickering 乳液的 LCST。称取  $5\ \text{mg}$  Pickering 乳液进行测试, 在空气气氛下, 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度为  $15\sim 55^\circ\text{C}$ 。

1.3 实验步骤

1.3.1 Diatomite@MPS 的制备

将  $10\ \text{g}$  MPS 和  $4\ \text{g}$  DE 溶于  $300\ \text{mL}$  无水乙醇

(EtOH) 中, 在  $60^\circ\text{C}$  下, 通  $\text{N}_2$  匀速 ( $300\ \text{r}/\text{min}$ ) 搅拌聚合  $8\ \text{h}$ , 反应结束后, 使用 EtOH 反复洗涤 3 次, 以去除残留 MPS。最后, 在  $50^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥  $24\ \text{h}$ , 制备得到 Diatomite@MPS。

1.3.2 Diatomite@PNIPAm 的制备

分别将  $3.19\ \text{g}$ 、 $4.56\ \text{g}$  和  $9.12\ \text{g}$  NIPAm 溶解在  $200\ \text{mL}$  EtOH 中, 匀速搅拌 ( $100\ \text{r}/\text{min}$ )  $10\ \text{min}$  后加入 Diatomite@MPS, 再加入  $10\ \text{mg}$  AIBN 并在  $60^\circ\text{C}$  通  $\text{N}_2$  条件下继续反应  $16\ \text{h}$ 。反应结束后, 将改性的硅藻土颗粒用去离子水反复洗涤 3 次, 以去除残留溶剂。最后, 在  $50^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥  $24\ \text{h}$ 。得到改性硅藻土固体颗粒 (Diatomite@PNIPAm)。

1.3.3 Pickering 乳液的制备

Diatomite@PNIPAm 在加入白油 (油相) 之前超声处理  $3\ \text{min}$  分散在去离子水 (水相) 中。此后, 将混合物在转速为  $6\ 000\ \text{r}/\text{min}$  下的均化器通过机械剪切  $60\ \text{s}$  以形成 Pickering 乳液。具体过程如图 1 所示。

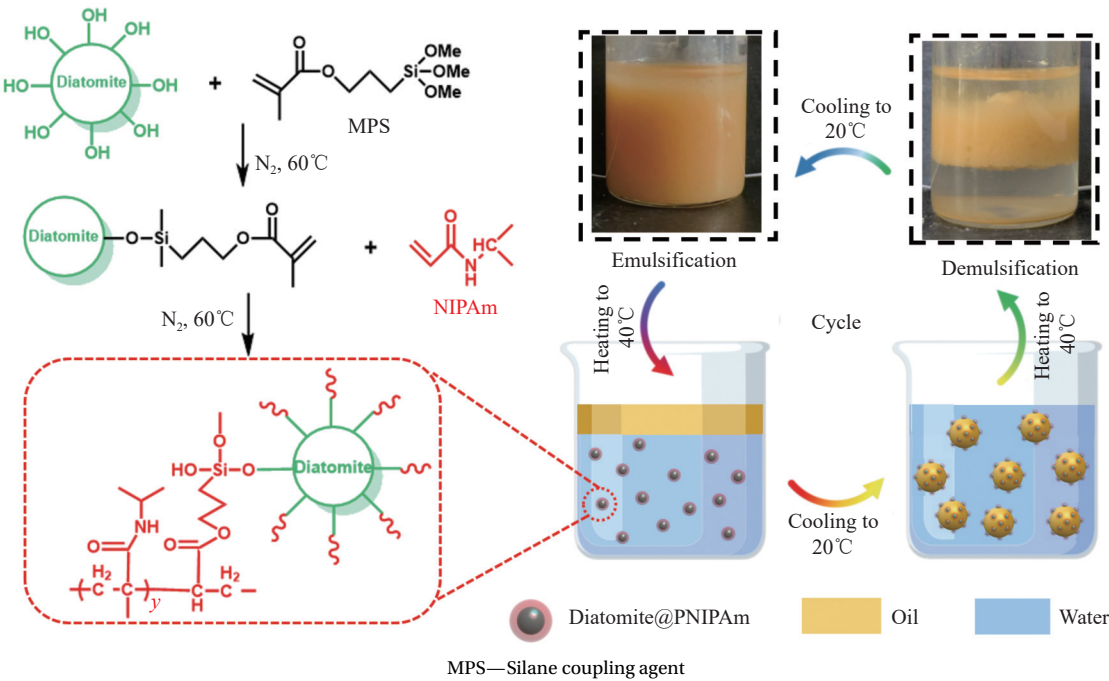


图 1 硅藻土颗粒 (Diatomite)@聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 的合成路线图和破乳-再乳化循环示意图

Fig. 1 Synthesis route of Diatomite@poly N-isopropylacrylamide (PNIPAm) and demulsification-reemulsification cycle

2 结果与讨论

2.1 Diatomite@PNIPAm 的合成及形貌

由于 DE 表面含有大量的羟基, 导致颗粒具有强亲水性。因此, DE 在水相中, 无法稳定 Pickering 乳液。而 Diatomite@PNIPAm 具有两亲性, 可以制备 Pickering 乳液。通过 FTIR 光谱表征

证实了表面改性硅藻土颗粒的化学结构。如图 2 中曲线 (a) 所示, DE 在  $795\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的弯曲振动,  $465\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}$  的弯曲和伸缩振动, 皆与硅藻土颗粒的硅氧键有关。加入  $0.04\ \text{mol}$  MPS 用以改性 DE, 由于 MPS 的甲氧基与 DE 的羟基反应, Diatomite@MPS 出现  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$

处的羰基带，如图 2 中曲线 (c) 所示，表明 MPS 成功接枝。再加入 NIPAm，当 MPS 和 NIPAm 的摩尔比为 1 : 1 时获得改性 Diatomite@PNIPAm。由图 2 中曲线 (e) 可知，在 1 650 cm<sup>-1</sup> 和 1 540 cm<sup>-1</sup> 处为 PNIPAm 和 Diatomite@PNIPAm 的酰胺基团的 C=O 拉伸振动和 N—C=O 对称伸缩，2 980 cm<sup>-1</sup> 处为—C—H 的反对称拉伸振动，这归因于 NIPAm 和 MPS 双键与双键的加成反应，表明 NIPAm 已经成功接枝。

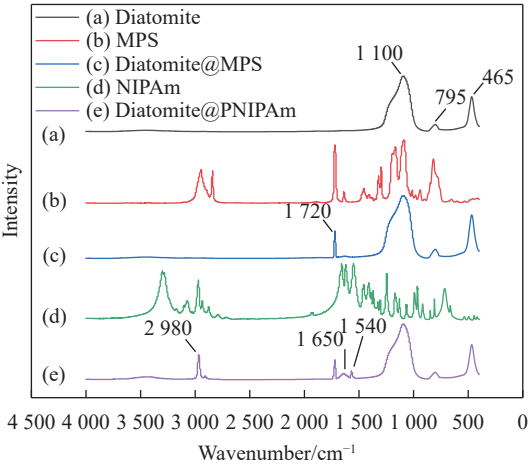


图 2 硅藻土颗粒与 Diatomite@PNIPAm 的 FTIR 光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of diatomite and Diatomite@PNIPAm

利用水接触角 (Contact angle, CA) 的测量表征 DE 和改性硅藻土颗粒的表面疏水性。由图 3(a) 可知，DE 的水接触角为 21°，表现为亲水特性。如图 3(b) 所示，利用 MPS 改性 DE，改性

后的硅藻土颗粒 (Diatomite@MPS) 的水接触角为 125.8°。此时硅藻土颗粒由亲水性转变为疏水性，证明 MPS 的接枝成功。由于 NIPAm 为亲水单体 Diatomite@PNIPAm 的水接触角下降为 89.6°，如图 3(c) 所示，结果表明 NIPAm 接枝成功。

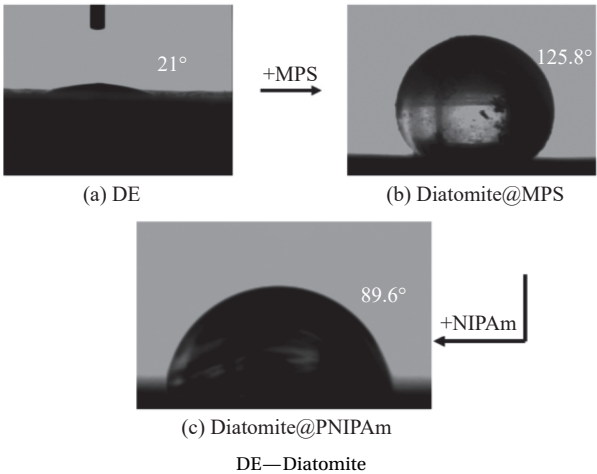


图 3 不同硅藻土的水接触角图像  
Fig. 3 Images of water contact angle of different diatomaceous earths

通过 SEM 观察 DE、Diatomite@MPS 和 Diatomite@PNIPAm 的尺寸和形貌。计算 DE 和 Diatomite@PNIPAm 的平均粒径后发现改性后的硅藻土颗粒的平均粒径从 8.7 μm 增加至 40.5 μm，结果表明 PNIPAm 成功接枝。且 Diatomite@PNIPAm 的形态并没有改变，与 DE 相比，保持了原有的多孔结构，如图 4 所示。因此，Diatomite@PNIPAm 依旧具有特大孔隙比、高含水率的优点。

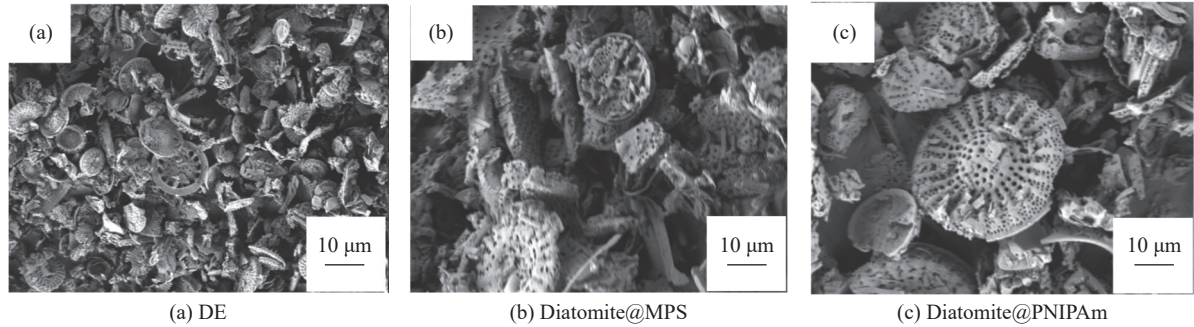


图 4 不同硅藻土的 SEM 图像  
Fig. 4 SEM images of different diatomites

2. 2 不同 MPS 与 NIPAm 摩尔比的 Diatomite@PNIPAm 的合成及热重表征

合成了不同 MPS 与 NIPAm 摩尔比的 Diatomite@PNIPAm，如表 1 所示。对硅藻土颗粒以及

Diatomite@PNIPAm 进行热重测试，考察了不同 MPS 与 NIPAm 摩尔比对改性硅藻土颗粒的影响。如图 5 中曲线 (a) 所示，由于 DE 表面羟基的脱水，导致 DE 的质量下降。然而，由图 5 中曲线 (b) 可

知，Diatomite@M-600 疏水部分发生热降解，从 200℃ 到 400℃，Diatomite@M-600 的质量骤降。此外，如图 5 中曲线 (c)~(e) 所示，对比不同 MPS 与 NIPAm 摩尔比 (表 1)。在聚合过程中，随着 NIPAm 的含量的增加，Diatomite@PNIPAm 的接枝率逐渐增加，并在 MPS : NIPAm=1 : 1 时接枝率达到最大值 15.02%。然而，随着 NIPAm 的含量

进一步增加，MPS : NIPAm=1 : 2 时，Diatomite@PNIPAm 的接枝率反而下降至 13.46%。这归因于开始时聚合反应过程中，自由基活性位点比较多，大量单体发生聚合反应，接枝率也因此增加。直至可用的自由基位点数量不足，单体之间可能形成均聚物，导致接枝率降低。因此，MPS 与 NIPAm 的最佳摩尔比为 1 : 1。

表 1 不同配方制备的改性硅藻土颗粒  
Table 1 Modified diatomite particles prepared with different formulations

| Sample   | Diatomite/g | MPS/g | NIPAm/g | MPS : NIPAm/mol | Grafting rate $\eta$ /% |
|----------|-------------|-------|---------|-----------------|-------------------------|
| Sample 1 | 4.0         | 10    | 3.19    | 1 : 0.7         | 10.05                   |
| Sample 2 | 4.0         | 10    | 4.56    | 1 : 1           | 15.02                   |
| Sample 3 | 4.0         | 10    | 9.12    | 1 : 2           | 13.46                   |

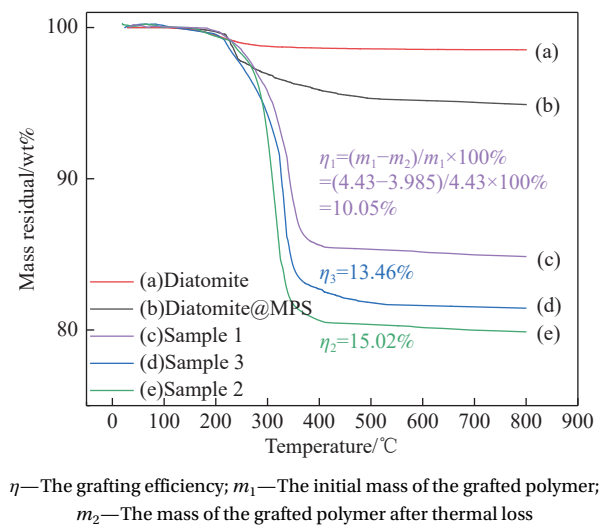


图 5 DE 与 Diatomite@PNIPAm 的 TGA 曲线图  
Fig. 5 TGA curves of DE and Diatomite@PNIPAm

2.3 不同 MPS 与 NIPAm 的摩尔比对 Pickering 乳液稳定性的影响

为探究 MPS 与 NIPAm 的摩尔比对 Pickering 乳液稳定性的影响，在仅改变 MPS 与 NIPAm 的摩尔比，其余制备条件都相同的情况下，合成了

一系列 Diatomite@PNIPAm，并用其作为乳化剂制备 Pickering 乳液。图 6 为 Sample 1、Sample 2、Sample 3 作为乳化剂制备的 Pickering 乳液的照片和光学显微镜图。由图 6(a)~6(c) 可以看出，不同的 Diatomite@PNIPAm 均能制备稳定的乳液。其中，由于 MPS : NIPAm=1 : 1 时所制备的 Pickering 乳液释水量最低，乳化效果最好。此外，液滴试验分析表明，Pickering 乳液为 O/W 型，表明疏水改性硅藻土颗粒倾向于吸附在油水界面，稳定 O/W Pickering 乳液。基于上述观察结果，Diatomite@PNIPAm 可以有效地存在于油水界面并强化乳液样品。

2.4 不同油水体积比和 Diatomite@PNIPAm 浓度对制备 Pickering 乳液的影响

研究将 Diatomite@PNIPAm 作为乳化剂制备不同油水体积比的乳液。图 7(a) 显示了相同浓度的 Diatomite@PNIPAm 稳定不同油水体积比所获得的 Pickering 乳液的图像。使用 Diatomite@PNIPAm 作为乳化剂制备乳液样品，总质量浓度为 2.0wt%。接枝有疏水基团的硅藻土颗粒可以稳定 Pickering

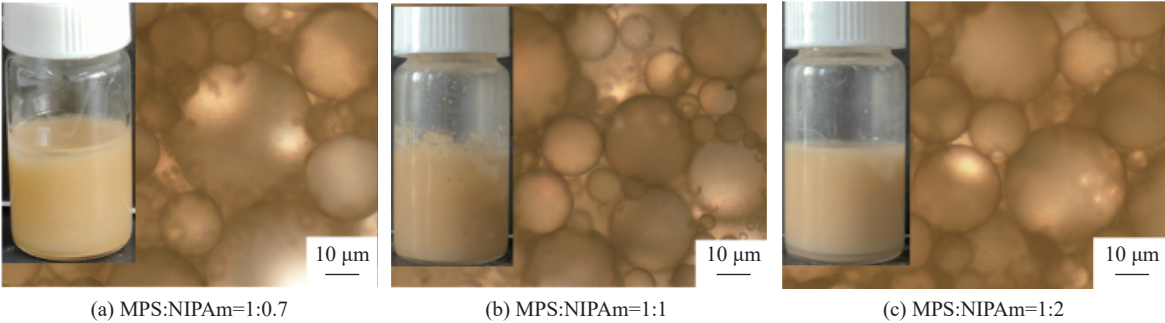
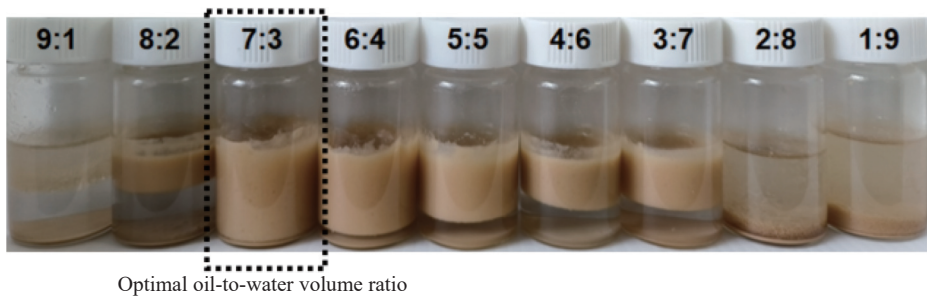
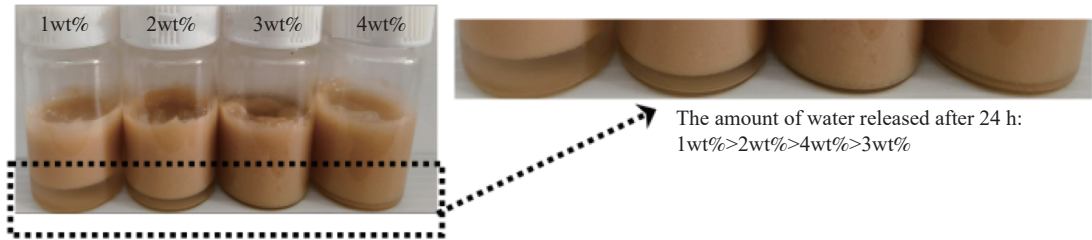


图 6 由不同 MPS 与 NIPAm 摩尔比合成的 Diatomite@PNIPAm 稳定的 Pickering 乳液的图像和光学显微镜图

Fig. 6 Digital photographs and optical microscope images of Pickering emulsions stabilized by different MPS to NIPAm ratios of Diatomite@PNIPAm



(a) Image of Pickering emulsion with different oil-water volume ratios at the same Diatomite@PNIPAm content



(b) Image of Pickering emulsion at different Diatomite@PNIPAm contents at the same oil-water volume ratio

图 7 不同条件下制备的 Pickering 乳液

Fig. 7 Pickering emulsions prepared under different conditions

乳液，当油水体积比为 7 : 3 时，乳液释水量最少，稳定性最好，因此选定油水体积比为 7 : 3。此外，为探究固体颗粒浓度对乳液乳化效果的影响，在固定油水体积比为 7 : 3 时，对比不同浓度的 Diatomite@PNIPAm 制备的 Pickering 乳液的稳定性。如图 7(b) 所示，随着 Diatomite@PNIPAm 浓度从 1.0wt% 增加到 4.0wt%，可制备 O/W Pickering 乳液。Diatomite@PNIPAm 浓度低至 1.0wt% 时足以稳定乳液。随着 Diatomite@PNIPAm 浓度的增加，制备的 Pickering 乳液在 24 h 后释水量逐渐减小。然而，对比 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 和 4.0wt% 所制备的 Pickering 乳液发现，乳液释水量少且基本一致。

对于固体颗粒稳定的乳液，颗粒浓度是影响其凝聚稳定性的一个重要参数。如图 8(a) 所示，由 Diatomite@PNIPAm 制得的 Pickering 乳液 2 个月后仍能稳定乳化，表明 Pickering 乳液具有良好的稳定性，并且可以在没有凝聚的情况下储存 2 个月以上。为研究固体颗粒浓度对乳液稳定性的影响，通过光学显微镜观察不同浓度的 Diatomite@PNIPAm 稳定的 Pickering 乳液在乳化 2 个月后的乳液液滴的形貌和直径大小。如图 8(b)~8(i) 所示，将 Diatomite@PNIPAm 浓度从 1.0wt% 增加到 3.0wt%，乳液液滴尺寸从 425  $\mu\text{m}$  降低至 229  $\mu\text{m}$ ，形成了更大、更稳定的界面，乳

液在乳化 2 个月后释水量随 Diatomite@PNIPAm 浓度的增加而减少。当 Diatomite@PNIPAm 浓度从 3.0wt% 增加到 4.0wt% 后，4.0wt% 浓度制得的 Pickering 乳液相比于 3.0wt% 浓度制得的 Pickering 乳液，并未减少乳液释水量。这是由于多余的颗粒增加了 Pickering 乳液的黏度，但乳化提供的能量不足以将液滴进一步破碎成更小的液滴，因此液滴尺寸保持在 225  $\mu\text{m}$ 。Diatomite@PNIPAm 浓度达到临界值，整个液滴被致密的固体颗粒包覆，乳液的稳定性也不会增加。

2.5 Pickering 乳液的温度响应性

为证明由 Diatomite@PNIPAm 制备的 Pickering 乳液具有温度响应性，使用 DSC 测量 Diatomite@PNIPAm 的 LCST。Diatomite@PNIPAm 制备的 Pickering 乳液的 DSC 随温度 (从 15 $^{\circ}\text{C}$  到 55 $^{\circ}\text{C}$ ) 的变化如图 9(a) 所示。40 $^{\circ}\text{C}$  时乳液发生相转变，表明此时乳液破乳。所制备的 Pickering 乳液具有温度响应性，其 LCST 为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。根据图 9(b)，不同 MPS 和 NIPAm 摩尔比合成的 Diatomite@PNIPAm 都具有温度响应性。MPS 与 NIPAm 摩尔比为 1 : 1 时，制备的 Pickering 乳液液滴平均直径在 40 $^{\circ}\text{C}$  以下为 229  $\mu\text{m}$ ，在 40 $^{\circ}\text{C}$  及以上为 170  $\mu\text{m}$ 。由此表明，在 40 $^{\circ}\text{C}$  时，直径存在不连续性，这归因于 Diatomite@PNIPAm 中 NIPAm 链的亲水-疏水转变。

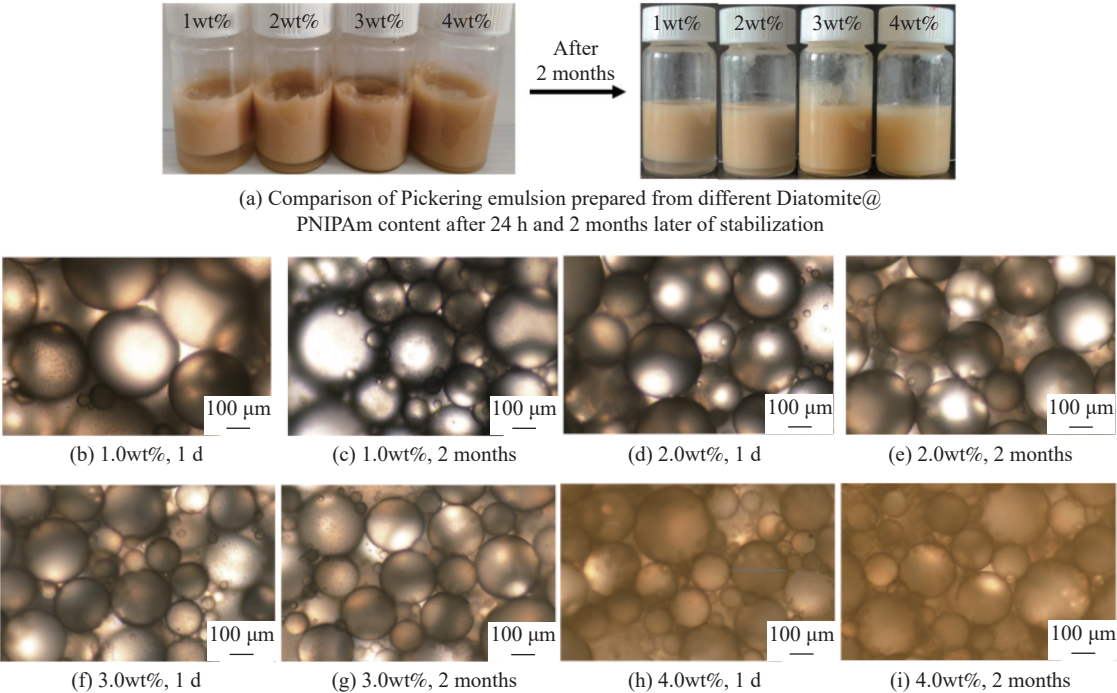


图 8 不同 Pickering 乳液在稳定 24 h 和 2 个月后的对比图和光学显微镜图像

Fig. 8 Comparison of different Pickering emulsions after 24 h and 2 months of stabilization and optical microscope images

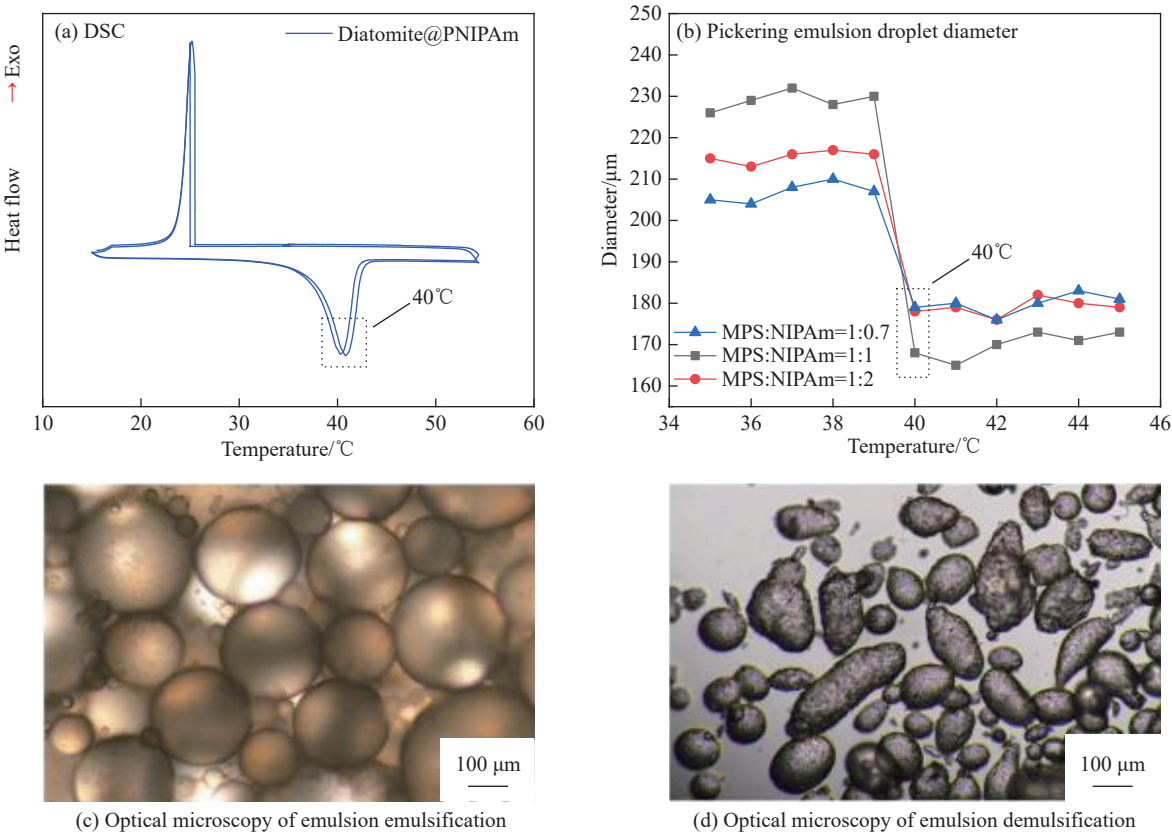


图 9 Pickering 乳液的 DSC 曲线图、直径图、光学显微镜图

Fig. 9 DSC plots, diameter plots, and optical microscope plots of Pickering emulsions

2.6 不同 Diatomite@PNIPAm 浓度对破乳-再乳化循环性能的影响

为验证 Diatomite@PNIPAm 制备的 Pickering 乳液可以在稳定和不稳定状态之间可逆地转化。测试中使用 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 和 4.0wt% 制备的 Pickering 乳液进行了破乳-再乳化循环实验，乳液体系的相行为如图 10 所示。在低于 LCST 的温度下，PNIPAm 以水溶胀状态存在，在这样的温度下水分子和 PNIPAm 链的酰胺基之间的分子间氢键占主导地位，导致溶解在水中的聚合物链的螺旋结构；在高于 LCST 的温度下，PNIPAm 表现出不溶性状态，PNIPAm 链中 C=O 和 N—H 基团之间的分子内氢键优先形成，导致链的紧密和折叠构象<sup>[41]</sup>。由 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 和 4.0wt% 制备的 Pickering 乳液在

室温下的凝聚是稳定的。当在 40℃ 的水浴中加热并轻轻搅拌时，相分离在 60 min 内完成。一旦分离的油水混合物冷却到室温，就可以通过均质化重新形成稳定的 Pickering 乳液。

对比 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 和 4.0wt% 制备的 Pickering 乳液的破乳-再乳化循环次数，由图 10 可知，Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 制备的 Pickering 乳液的循环次数为 6 次，优于 Diatomite@PNIPAm 浓度为 4.0wt% 制备的 Pickering 乳液的循环性能。由此证明 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt%、油水体积比为 7 : 3 所制备的 Pickering 乳液性能最佳。破乳和乳化之间的切换至少可以循环 6 次，在这期间，重复形成的 Pickering 乳液的外观和稳定性没有显示出明显的变化。

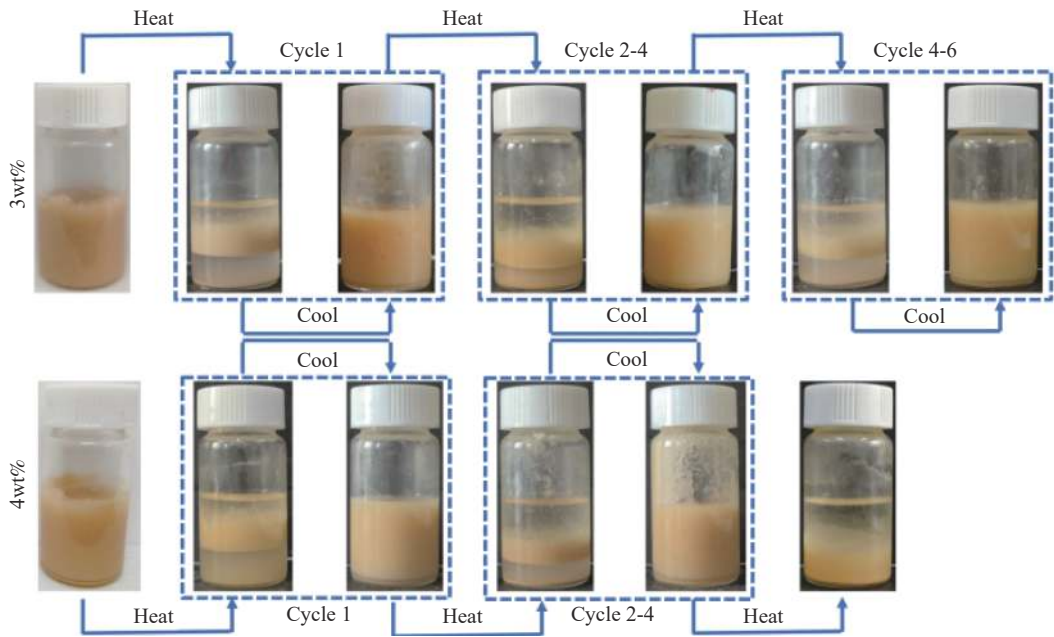


图 10 Diatomite@PNIPAm 浓度为 3.0wt% 和 4.0wt% 制备的 Pickering 乳液的破乳-再乳化循环图

Fig. 10 Demulsification-reemulsification cycle diagram of Pickering emulsion prepared at 3.0wt% and 4.0wt% Diatomite@PNIPAm

为探究不同破乳-再乳化循环次数对 Pickering 乳液的影响，利用光学显微镜对比不同破乳-再乳化循环次数的 Pickering 乳液液滴的直径和形貌。由图 11(a) 可知，随着破乳-再乳化循环次数的增加，不同破乳-再乳化循环次数的 Pickering 乳液液滴直径和形貌几乎保持不变，乳液液滴的平均直径维持在 229 μm 左右。由于没有化学添加剂，该体系能够在没有明显变化的情况下维持更多次数的循环。

如图 11(e) 所示，对比不同 MPS 与 NIPAm 摩

尔比合成的 Diatomite@PNIPAm 制备的 Pickering 乳液液滴的直径。结果表明由于 MPS : NIPAm = 1 : 1 时，Diatomite@PNIPAm 接枝率最高，因此该摩尔比下乳液液滴平均直径最大。

固定 MPS 与 NIPAm 摩尔比后，对比 Diatomite@PNIPAm 制得的 Pickering 乳液在不同破乳-再乳化循环次数下的液滴直径。随着循环次数的增加，乳液液滴直径几乎不变，乳液性能不变，表明乳液稳定性良好。

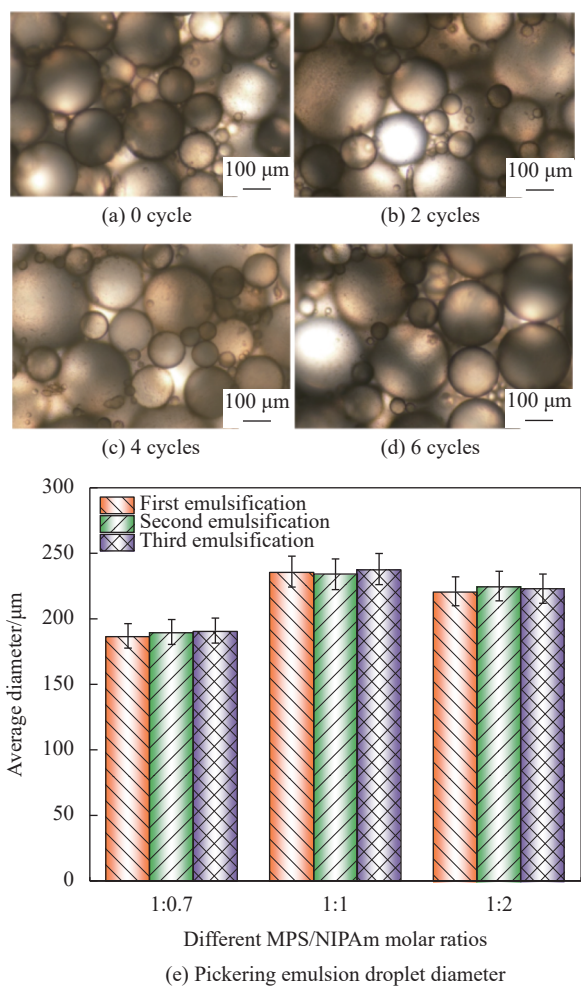


图 11 不同循环次数的 Pickering 乳液的光学显微镜和平均直径对比图

Fig. 11 Optical microscope images and average diameter comparison plots of Pickering emulsions with different number of cycles

### 3 结论

(1) 通过 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 改性微米级硅藻土颗粒, 在硅藻土颗粒成功接枝 NIPAm, 合成了具有温度响应性的 Diatomite@PNIPAm。

(2) 以 Diatomite@PNIPAm 为乳化剂, 制备稳定的 O/W Pickering 乳液。乳液显示出优异的稳定性。

(3) 制备的 Pickering 乳液的低临界溶解温度 (LCST) 为 40℃, 且具有破乳-再乳化循环性能。

(4) 温敏性 Pickering 乳液为药物的可控释放提供了一种新的思路。

### 参考文献:

[1] TSUJI S, KAWAGUCHI H. Thermosensitive pickering emulsion stabilized by poly(N-isopropylacrylamide)-carrying particles[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3300-3305.

[2] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering 乳状液的研究进展 [J]. *化学进展*, 2009, 21(S2): 1418-1426.

YANG Fei, WANG Jun, LAN Qiang, et al. Research progress on pickering emulsions[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(S2): 1418-1426(in Chinese).

[3] ZHANG Y F, KARIMKHANI V, MAKOWSKI B T, et al. Nanoemulsions and nanolatexes stabilized by hydrophobically functionalized cellulose nanocrystals[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(16): 6032-6042.

[4] WANG C, PEI X P, TAN J L, et al. Thermoresponsive starch-based particle-stabilized Pickering high internal phase emulsions as nutraceutical containers for controlled release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146(5): 171-178.

[5] RAMSDEN W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1903, 72(477-486): 156-164.

[6] WU J, MA G H. Pickering emulsions: Recent studies of pickering emulsions: Particles make the difference[J]. *Small*, 2016, 12(34): 4582-4582.

[7] ZHAI K K, PEI X P, WANG C, et al. Water-in-oil Pickering emulsion polymerization of N-isopropyl acrylamide using starch-based nanoparticles as emulsifier[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 1032-1037.

[8] FRELICHOWSKA J, BOLZINGER M A, VALOUR J P, et al. Pickering w/o emulsions: Drug release and topical delivery[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 368(1-2): 7-15.

[9] LOW L E, TAN L T H, GOH B H, et al. Magnetic cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsions for enhanced bioactive release and human colon cancer therapy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 127: 76-84.

[10] JIMÉNEZ-SAELICES C, SEANTIER B, GROHENS Y, et al. Thermal superinsulating materials made from nanofibrillated cellulose-stabilized Pickering emulsions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 16193-16202.

[11] LIU F, ZHENG J, HUANG C H, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by protein-covered cellulose nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 96-105.

[12] CHEVALIER Y, BOLZINGER M A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 439: 23-34.

[13] SADEGHPOUR A, PIROLT F, GLATTER O. Submicrometer-sized Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles with adsorbed oleic acid[J]. *Langmuir*, 2013, 29(20): 6004-6012.

[14] LI K, DUGAS P Y, LANSALOT M, et al. Surfactant-free emulsion polymerization stabilized by ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles using acrylic acid or methacrylic acid as auxiliary comonomers [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(20): 7609-7624.

[15] TEIXEIRA R F A, MCKENZIE H S, BOYD A A, et al.

- Pickering emulsion polymerization using laponite clay as stabilizer to prepare armored "soft" polymer latexes[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7415-7422.
- [16] VOORN D J, MING W, VAN HERK A M. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2137-2143.
- [17] BRIGGS N M, WESTON J S, LI B, et al. Multiwalled carbon nanotubes at the interface of Pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2015, 31(48):13077-13084.
- [18] SARKER M, TOMCZAK N, LIM S. Protein nanocage as a pH-switchable Pickering emulsifier[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 11193-11201.
- [19] LIU H, WANG C Y, ZOU S W, et al. Simple, reversible emulsion system switched by pH on the basis of chitosan without any hydrophobic modification[J]. *Langmuir*, 2012, 28(30): 11017-11024.
- [20] NGAI T, AUWETER H, BEHRENS S H. Environmental responsiveness of microgel particles and particle-stabilized emulsions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(23): 8171-8177.
- [21] TU S H, ZHU C X, ZHANG L Y, et al. Pore structure of macroporous polymers using polystyrene/silica composite particles as Pickering stabilizers[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2016, 32(49): 13159-13166.
- [22] MARKU D, WAHLGREN M, RAYNER M, et al. Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 428(1-2): 1-7.
- [23] IBRAHIM S M, BIN JUMAH M N, OTHMAN S I, et al. Synthesis of chitosan/diatomite composite as an advanced delivery system for ibuprofen drug; equilibrium studies and the release profile[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(20): 13406-13416.
- [24] TODD T, ZHEN Z P, TANG W, et al. Iron oxide nanoparticle encapsulated diatoms for magnetic delivery of small molecules to tumors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2073-2076.
- [25] NGO N T N, GREY C, ADLERCREUTZ P. Chemoenzymatic synthesis of the pH responsive surfactant octyl  $\beta$ -D-glucopyranoside uronic acid[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, 104(3): 1055-1062.
- [26] ZHANG J Y, XU Q Q, WANG F, et al. pH and redox dual-stimulated wormlike micelles based on cystamine and conventional anionic surfactant[J]. *Langmuir*, 2019, 35(47): 15242-15248.
- [27] QI L Q, SONG C, WANG T X, et al. Polymer-coated nanoparticles for reversible emulsification and recovery of heavy oil[J]. *Langmuir*, 2018, 34(22): 6522-6528.
- [28] TANAKA T, OKAYAMA M, MINAMI H, et al. Dual stimuli-responsive "mushroom-like" Janus polymer particles as particulate surfactants[J]. *Langmuir*, 2010, 26(14): 11732-11736.
- [29] FENG H H, VERSTAPPEN N A L, KUEHNE A J C, et al. Well-defined temperature-sensitive surfactants for controlled emulsion coalescence[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(6): 1842-1847.
- [30] JASINSKI F, GUIMARÃES T R, DAVID S, et al. Reversible destabilization of UV-responsive polymer particles (latex) using a photoresponsive surfactant[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40(22): 1900355.
- [31] HOU Q F, WANG Y Y, WANG Z, et al. Temperature sensitivity of CO<sub>2</sub>-triggered switchable surfactants with acetamidine group[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 186: 106677.
- [32] XU Y, WANG F, HOU Q F, et al. Strategy for synthesizing novel acetamidines as CO<sub>2</sub>-triggered switchable surfactants via acetimidates[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2019, 25(3): 237-244.
- [33] LYU M, WANG L, HUANG R, et al. Preparation of a magnetocaloric dual-response SiO<sub>2</sub>-based green nano-emulsifier by an SET-LRP method and evaluation of its properties[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 183: 111697.
- [34] 戎晨亮, 侯立峰, 黄海龙, 等. 温敏性 SA/P(NIPAM-co-AM) 水凝胶分子运动的固体核磁共振研究 [J]. 功能高分子学报, 2019, 32(1): 45-52.
- RONG Chenliang, HOU Lifeng, HUANG Hailong, et al. Solid-state NMR study on the molecular motion of thermal sensitive SA/P(NIPAM-co-AM) hydrogel[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(1): 45-52(in Chinese).
- [35] POURJAVADI A, RAHEMIPOOR S, KOHESTANIAN M. Synthesis and characterization of multi stimuli-responsive block copolymer-silica hybrid nanocomposite with core-shell structure via RAFT polymerization[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107951-107951.
- [36] CHEN F, DONG C, CHEN C, et al. Nitrogen-aeration tuned ultrasonic synthesis of SiO<sub>2</sub>/PNIPAm nanoparticles and preparation of temperature responsive Pickering emulsion[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 58: 104705.
- [37] PEI X P, TAN Y, XU K, et al. Pickering polymerization of styrene stabilized by starch-based nanospheres[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(19): 3325-3333.
- [38] PEI X P, ZHAI K K, LIANG X C, et al. Interfacial activity of starch-based nanoparticles at the oil-water interface[J]. *Langmuir*, 2017, 33(15): 3787-3793.
- [39] CHANG Y H, LIN J H, LII C Y. Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57(1): 89-96.
- [40] FERREIRA D C, BASTOS G S, PFEIFER A, et al. Cellulose carboxylate/tosylate mixed esters: Synthesis, properties and shaping into microspheres[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 79-86.
- [41] TIAN B S, YANG C. Temperature-responsive nanocomposites based on mesoporous SBA-15 silica and PNIPAAm: Synthesis and characterization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(12): 4925-4931.