

功能材料

# 疏水改性核壳结构颗粒对 Pickering 乳液的稳定作用

姜秋艳, 李自闯, 李秋红\*, 李爱香, 丛日敏, 司维蒙

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049)

**摘要:** 为了探究固体颗粒对乳液的稳定作用,采用双亲染料分子罗丹明 B 对核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒进行疏水改性,并将改性后的纳米颗粒作为稳定剂制备 Pickering 乳液。通过 Zeta 电位、FTIR、XRD、SEM、接触角测量、光学显微镜、电导率仪对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒以及 Pickering 乳液的结构、形貌和性能进行表征与分析,结果表明:制备的纳米颗粒粒径小,约为 150 nm,为单分散球形核壳结构;罗丹明 B 成功修饰到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒表面,改性后颗粒接触角由  $30^\circ$  增加至  $120^\circ$ ;随乳化剂颗粒质量浓度的增加,制备的乳液液滴的粒径减小。另外,所得 Pickering 乳液具有良好的磁场响应性,可通过外加磁场实现对乳液稳定性的可逆调控,且此过程可重复 3 次以上。

**关键词:** 罗丹明 B; 疏水改性; Pickering 乳液; 磁场调控; 功能材料

中图分类号: O647 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2006-06

## Hydrophobic Modification of Core-shell Nanoparticles and Its Stabilizing Effect on Pickering Emulsions

JIANG Qiu-yan, LI Zi-chuang, LI Qiu-hong\*, LI Ai-xiang, CONG Ri-min, SI Wei-meng

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

**Abstract:** In order to explore the stabilizing effect of solid particles on the emulsions, core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles were hydrophobically modified by Rhodamine B and then the resulting modified nanoparticles were used as stabilizer to prepare Pickering emulsions. The structure, morphology and properties of modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles and Pickering emulsions were characterized and investigated by Zeta potential, FTIR, XRD, SEM, contact angle measurement, optical microscope and conductivity measurement. The results showed that mono-dispersed, spherical and core/shell structure nanoparticles with particle diameter 150 nm were synthesized successfully. Rhodamine B was successfully introduced onto the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles. After  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles was modified, its contact angle increased from  $30^\circ$  to  $120^\circ$ . The particle size of the emulsion droplets decreased with the increase of emulsifier mass concentration. Moreover, the resulting Pickering emulsion had good magnetic field responses. An externally applied magnetic field could modulate the stability of emulsions, and the process could be repeated at least three times.

**Key words:** Rhodamine B; hydrophobic modification; Pickering emulsions; magnetic modulation; functional materials

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (21706148)

Pickering 乳液是由固体粒子替代传统表面活性剂作稳定剂的新型乳液,由 Ramsden<sup>[1]</sup>和 Pickering<sup>[2]</sup>于 20 世纪初发现并提出,其具有成本低、环境友好且稳定性高等优势,近年来受到广泛关注。Pickering

乳液的稳定机理主要是固体颗粒吸附于油/水界面,形成固体颗粒单层/多层膜,提高乳液的稳定性<sup>[3-4]</sup>。与传统乳化剂相比,固体颗粒乳化剂在流体界面上的吸附几乎不可逆<sup>[5]</sup>。目前, Pickering 乳液的研究

收稿日期: 2018-03-19; 定用日期: 2018-06-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180185

基金项目: 国家自然科学基金(21706148)

作者简介: 姜秋艳(1994—),女,硕士生。联系人: 李秋红(1979—),女,电话: 0533-2782232, E-mail: qhli@sdut.edu.cn。

热点已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领域<sup>[6]</sup>。固体颗粒乳化剂在液-液界面上对两相的润湿性即亲水-亲油性决定了颗粒能否在液-液界面稳定存在, 从而影响 Pickering 乳液的稳定性<sup>[7-8]</sup>。Binks<sup>[9]</sup>等研究了表面改性的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对乳液类型和稳定性的影响。发现改性纳米颗粒接触角约为 90°时, 所制备乳液具有较好稳定性。

近年来, 设计制备新型双亲纳米颗粒稳定剂和发展新颖的激励响应型 Pickering 乳液体系仍然是该领域研究的重点, 通过环境刺激(如 pH<sup>[10]</sup>、温度<sup>[11]</sup>、光照<sup>[12]</sup>等)改变双亲纳米颗粒的表面状态(如荷电情况、润湿性), 可获得激励响应的 Pickering 乳液。英国 Sheffield 大学的 Armes<sup>[13]</sup>制备的咪啉官能化的 PGMA<sub>x</sub>-PHPMA<sub>y</sub> 二嵌段共聚物在 pH 值改变时具有不同的聚集行为, 可作为 pH 响应的乳化剂。香港中文大学的 Ngai 在温敏聚合物微凝胶乳化剂领域颇有建树<sup>[14]</sup>, 研究发现, 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)微凝胶稳定的 Pickering 乳液具有显著的温敏性。陕西师范大学的彭军霞设计制备的有机-无机双亲 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒(MN-CHOL), 能够有效地乳化 C4mim[PF6]-水体系, 形成稳定的磁场响应 Pickering 乳液<sup>[15]</sup>。与需要大量化学合成才可获得的激励响应颗粒或者表面活性剂稳定的乳液相比, 将颗粒和表面活性剂结合制备 Pickering 乳液是更简便的方法, 而且仅需相对较低的表面活性剂浓度(约为 0.1 CMC)。磁场调控作为一种对环境要求低、耗能少的调控方式, 已逐渐受到人们的重视。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子因其超顺磁性和良好物化性能作为磁响应材料已得到广泛应用, 但其易团聚、易氧化变质, 因而难以直接利用。用生物相容性良好的 SiO<sub>2</sub> 包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子既可以阻止 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的团聚, 又保持其自身的磁性, 将其疏水改性后可作为乳化剂稳定乳液<sup>[16-17]</sup>。

本文采用水热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子, 在其表面包覆 SiO<sub>2</sub>, 制备核壳结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。然后利用静电相互作用将罗丹明 B 吸附于 SiO<sub>2</sub> 表面, 对纳米颗粒进行疏水改性。将改性后纳米颗粒作为稳定剂制备 Pickering 乳液, 研究纳米颗粒浓度对乳液稳定性的影响, 探索其稳定机理, 并通过磁场实现对乳液稳定性的可逆调控。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、EDTA-2Na、柠檬酸三钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇, 分析纯, 天

津市致远化学试剂有限公司; 正硅酸乙酯、罗丹明 B, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 乙酸钠、无水乙醇、甲苯, 分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工公司; 氨水, 分析纯, 烟台市双化工有限公司; 蒸馏水, 实验室自制。

HJ-6A 型磁力搅拌器, 常州迈科诺仪器有限公司; 101-1A 型电热鼓风干燥箱, 上海雷韵试验仪器制造有限公司; 梅特勒-托利多 AB-265S 型电子天平, 上海方瑞仪器有限公司; MBL2000 型偏光显微镜, 北京优莱博技术有限公司; JY-PHa 型接触角测定仪, 承德金和仪器制造有限公司; 美国 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜, FEI 香港有限公司; Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力仪器公司; BrukerAXS D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪, 德国 BrukerAXS 公司; LCS-901 型 Zeta 电位测试仪, 北京林音科技有限公司; Leica TCS-SP 2 型激光共聚焦显微镜, 德国徕卡公司; 1673TK 型超声波清洗机, 语盟有限公司。

### 1.2 步骤

#### 1.2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒制备

取 4.08 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.204 g 乙二胺四乙酸二钠, 完全溶于 150 mL 乙二醇后, 加入 7.2 g 乙酸钠, 超声处理 30 min 后转移入高压反应釜, 采用溶剂热法在 200 °C 下反应 10 h, 将产物用蒸馏水和乙醇清洗 3 次, 加入 0.204 g 柠檬酸三钠, 静置一段时间后倒去液体, 制得黑色 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒 2.23 g。

#### 1.2.2 核壳结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒制备

取 0.5 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒于三口烧瓶中, 加 150 mL 乙醇和 40 mL 蒸馏水, 超声处理 5 min 后, 加入浓氨水 10 mL, 在 500 r/min 下, 逐滴加入溶有 0.1 mL 正硅酸乙酯的 10 mL 乙醇, 反应 10 h, 清洗至中性后, 制得核壳结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。

#### 1.2.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的疏水改性

取 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒 0.06 g 于 4 个玻璃管中, 分别加不同浓度的罗丹明 B 8 mL, 低速搅拌 12 h 后, 静置 12 h, 得到疏水改性的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。

#### 1.2.4 Pickering 乳液的制备及调控

取一定质量改性后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 加入 2 mL 甲苯, 8 mL 水, 制备稳定的 Pickering 乳液。用光学显微镜对所制备的 Pickering 乳液液滴的粒径和微观形貌进行观察。研究不同乳化剂颗粒浓度制备 Pickering 乳液的性质及稳定性。对乳液体系施加磁场, 研究施加磁场前后乳液稳定性的变化规律, 确定其磁场响应性。

### 1.3 结构表征及性能测试

将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒用导电胶粘在金属台

上, 用电子扫描显微镜观察其形貌和尺寸; 采用 FTIR 对改性前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒进行测定, 扫描次数 32 次, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  采用 Zeta 电位分析仪对改性前后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒悬浮液进行电位测试, 测试过程中操作电压固定为  $80\text{ V}$ , 频率固定为  $3\text{ Hz}$ , 计算机进行自动记录数据, 每个样品至少测 3 次, 取其平均值; 分别对改性前后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒进行粉体压片, 然后滴  $1\text{ g}$  石蜡油于其表面, 稳定  $10\text{ min}$  后用接触角测量仪测量; 用激光共聚焦显微镜对不同罗丹明 B 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液进行荧光测试; 乳液类型通过电导率仪进行确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zeta 电位

罗丹明 B 分子在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  颗粒表面的吸附会引起颗粒分散体系性质的变化, 因此考察了罗丹明 B 的加入对分散体系中颗粒 Zeta 电位的影响, 结果见图 1。

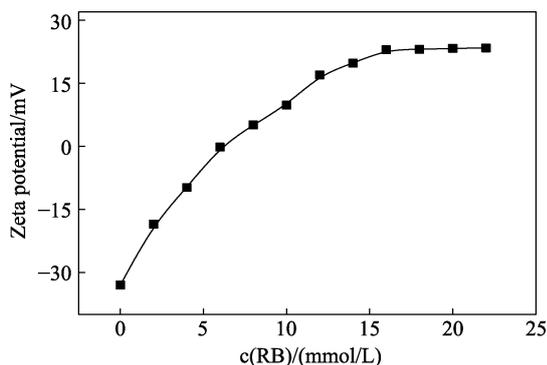


图 1 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒水分散体系中颗粒的 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potential of particles in modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  aqueous dispersions

如图 1 所示, 罗丹明 B 的加入引起分散体系中颗粒 Zeta 电位的变化。当无罗丹明 B 加入时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  颗粒自身具有较强的负电性, 其 Zeta 电位约为  $-33\text{ mV}$ 。随着罗丹明 B 加入量的增加, 颗粒的 Zeta 电位绝对值逐渐减小,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒 Zeta 电位绝对值的减小主要是因为静电和氢键作用吸附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  表面的罗丹明 B 分子对颗粒表面电荷的中和以及屏蔽<sup>[16-17]</sup>。当罗丹明 B 的浓度增大至  $6\text{ mmol/L}$  时, Zeta 电位变为正值, 浓度继续增大到至  $15\text{ mmol/L}$ , 电位达到平台值, 表明罗丹明 B 分子在颗粒表面吸附饱和。因此, 在后继对  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒疏水改性实验中选用罗丹明 B 浓度为  $15\text{ mmol/L}$ 。

### 2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的 XRD 和 SEM 分析

溶剂热法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及其包覆  $\text{SiO}_2$  后所得核壳结构 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ) 纳米材料的结构用 X 射线衍射进行表征, 如图 2 所示。

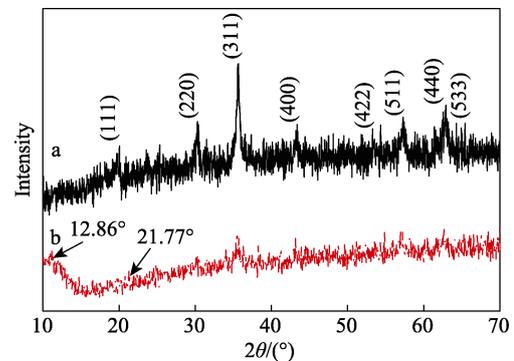


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  (b) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (a) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles (b)

如图 2a 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的衍射峰主要分布在  $2\theta=18.87^\circ, 30.17^\circ, 35.45^\circ, 43.25^\circ, 53.55^\circ, 57.56^\circ, 62.26^\circ$  和  $65.70^\circ$  处, 分别与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) 和 (533) 晶面的特征衍射峰对应, 表明所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒物相为反尖晶石结构。且所得谱图中除  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰外, 无其他物质的特征衍射峰, 表明所制备产物为纯净  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。如图 2b 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒在  $12.86^\circ$  和  $21.77^\circ$  处有新的衍射峰出现, 对应  $\text{SiO}_2$  的特征峰, 从而验证了核壳结构包覆材料的形成。而且曲线 b 中仍存在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰, 即  $\text{SiO}_2$  的包覆并不影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的晶型。

核壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒的 SEM 形貌表征见图 3。

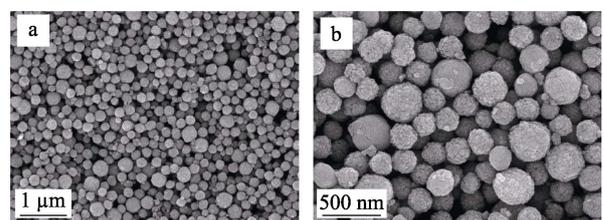


图 3 不同放大倍数下  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒的扫描电镜图  
Fig. 3 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles at different magnifications

如图 3 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒的形貌完整、颗粒粒度均匀、分散情况较好, 粒子直径在  $150\text{ nm}$  左右。

### 2.3 罗丹明 B 改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的 FTIR

罗丹明 B 改性前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  纳米颗粒的 FTIR 图见图 4。

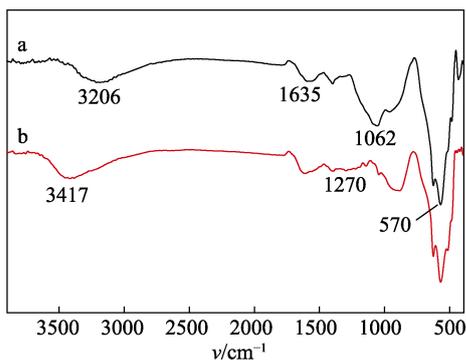


图 4 罗丹明 B 改性前 (a) 后 (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles (a) and Rhodamine B modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles (b)

如图 4a 所示,  $1062\text{ cm}^{-1}$  出现的最大峰对应于二氧化硅骨架中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的伸缩振动,  $3206\text{ cm}^{-1}$  的宽峰是结构水  $-\text{OH}$  的反对称伸缩振动峰,  $1635\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是  $\text{O}-\text{H}$  弯曲振动峰,  $570\text{ cm}^{-1}$  处对应的峰是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}-\text{O}$  键的特征吸收峰, 表明所制备的粉体是  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒。如图 4b 所示, 对应于结构水  $\text{OH}$  的反对称伸缩振动峰由  $3206\text{ cm}^{-1}$  处移动至  $3417\text{ cm}^{-1}$  处, 表明  $\text{SiO}_2$  表面的硅羟基和罗丹明 B 表面的羟基有一定的相互作用, 同时在  $1270\text{ cm}^{-1}$  处出现的宽峰为甲基峰, 以上几处证明罗丹明 B 成功对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒进行改性。

## 2.4 热重 (TG) 分析

图 5 是罗丹明 B 改性前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  的 TG 曲线。

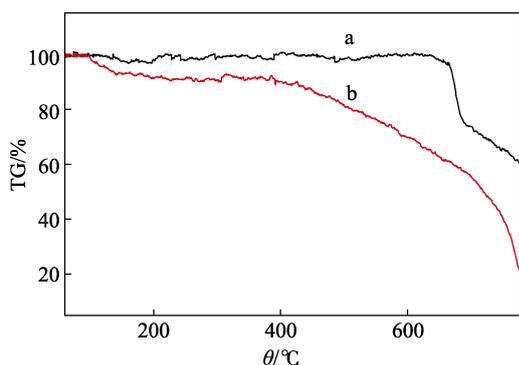


图 5 罗丹明 B 改性前 (a) 后 (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (b) 的 TG 曲线图

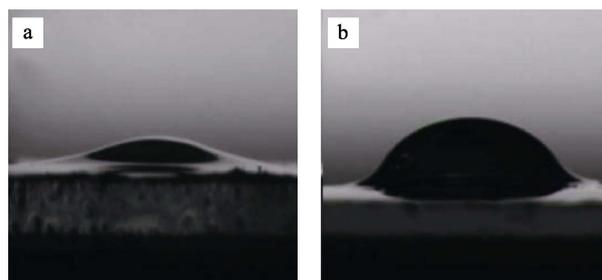
Fig. 5 TG curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles (a) and Rhodamine B modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles (b)

如图 5a 所示, 未改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  在  $630\text{ }^\circ\text{C}$  前无明显失重, 在  $630\text{ }^\circ\text{C}$  以后样品开始失重, 其原因可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转化。经过罗丹明 B 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  的样品的 TG 曲线 (图 5b) 则由于表面吸附罗丹明 B 的分解, 在  $95\text{ }^\circ\text{C}$  即开始出现失

重现象, 且随着温度的升高, 与未改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  类似, 当温度达到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上时, 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转化开始出现明显的失重现象。这在一定程度上证明了罗丹明 B 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒的成功改性。

## 2.5 接触角测量

罗丹明 B 分子在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒表面的吸附会引起颗粒润湿性的变化, 为了考察罗丹明 B 的吸附对颗粒润湿性的影响, 测量了改性前后颗粒的三相接触角, 见图 6。



a—改性前; b—改性后

图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒的接触角测定

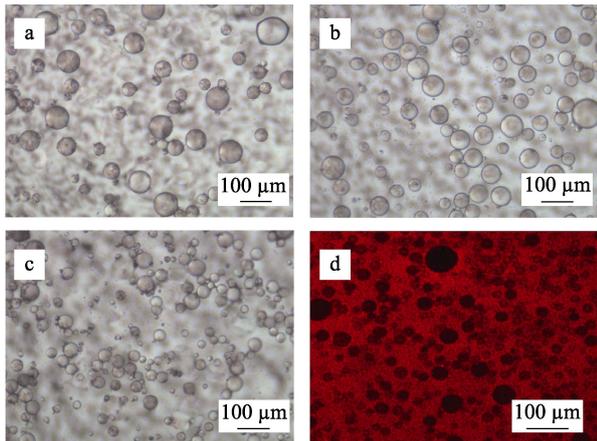
Fig. 6 Contact angles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles

如图 6a 所示, 由于纳米  $\text{SiO}_2$  表面存在丰富的硅羟基, 具有较强的亲水性, 因此未改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒与水的接触角很小, 约为  $30^\circ$ 。图 6b 中的接触角约为  $120^\circ$ , 与改性前相比, 接触角明显增大, 由此证实经罗丹明 B 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒有了明显的疏水性, 且改性后纳米颗粒可作为乳化剂稳定乳液。

## 2.6 乳化剂质量分数对 Pickering 乳液稳定性的影响

为了考察罗丹明 B 改性后  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒对乳液稳定性的影响, 利用罗丹明 B 改性纳米颗粒作为乳化剂制备了油水体积比为 2 : 8 的 Pickering 乳液, 并研究了乳化剂质量分数对乳液稳定性的影响。由于未改性纳米颗粒亲水性较强, 且电荷密度比较高, 因此很难在油水界面吸附, 制备的乳液很快就会出现油水分离, 无法获得稳定性较好的乳液。而改性后纳米颗粒所制备 Pickering 乳液的稳定性显著提高。不同质量分数改性纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液的光学显微镜照片, 见图 7。

如图 7 所示, 不同质量分数纳米颗粒稳定的乳液液滴粒径明显不同。当乳化剂颗粒质量分数为 0.4% 时, 乳液液滴粒径较大且分布不均匀 (图 7a); 当乳化剂质量分数为 0.6% 时, 所制备乳液液滴粒径变小, 且均匀性增加 (图 7b), 此时乳液具有较高的稳定性; 随着乳化剂颗粒质量分数的继续增大 (0.8%), 乳液液滴粒径呈现减小的趋势 (图 7c)。



a— $w$  (改性纳米颗粒) = 0.4%; b— $w$  (改性纳米颗粒) = 0.6%; c— $w$  (改性纳米颗粒) = 0.8%; d—激光共聚焦显微镜照片

图 7 不同质量分数改性纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液显微镜照片

Fig. 7 Microphotographs of Pickering emulsions with different mass fractions of modified nanoparticles

作为一种常见荧光染料分子, 罗丹明 B 可作为双亲分子吸附在颗粒表面改善其疏水性, 从而提高所制备乳液的稳定性。其中, 罗丹明 B 改性颗粒或吸附在乳液液滴表面或分散在体相溶液中, 因此最终所制备的乳液也为红棕色。利用激光共聚焦显微镜可观察罗丹明 B 改性颗粒制备 Pickering 乳液(乳化剂质量分数 0.6%)。如图 7d 所示, 可以明显看到罗丹明 B 改性颗粒在乳液液滴表面的吸附(红色), 这对于稳定乳液有非常重要的作用。

### 2.7 Pickering 乳液的磁场调控

对于磁性固体颗粒稳定的 Pickering 乳液, 在不改变体系各组分的前提下, 可通过磁场实现对乳液稳定性的可逆调控。罗丹明 B 改性纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液(乳化剂质量分数 0.6%)的磁场响应性见图 8。

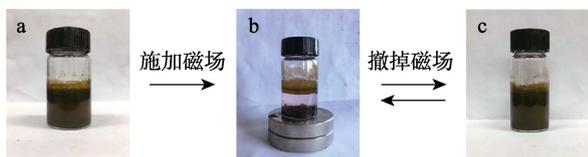


图 8 Pickering 乳液的磁场响应

Fig. 8 Magnetic field response of Pickering emulsion

如图 8 所示, 罗丹明 B 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液具有很好的磁场响应性。施加磁场后, 原来稳定的乳液开始破乳, 出现油水分离现象(图 8a、b), 但当撤去磁场后, 摇晃混合体系, 体系可迅速形成新的乳液, 新形成的乳液能够继续稳定存在(图 8c), 且此过程可重复 3 次以上。

## 3 结论

(1) 由 SEM、XRD 可知, 成功制备了反尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 且将  $\text{SiO}_2$  包覆于其表面后获得了核壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  球形纳米颗粒, 粒径大小约为 150 nm。

(2) 根据 FTIR 可知, 改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  纳米粒子对应结构水—OH 的反对称伸缩振动峰由  $3206\text{ cm}^{-1}$  处移动至  $3417\text{ cm}^{-1}$  处, 同时在  $1270\text{ cm}^{-1}$  处出现的宽峰为甲基峰; TG 分析表明, 与罗丹明 B 改性前不同, 改性后的纳米颗粒在  $95^\circ\text{C}$  即开始出现失重现象; 接触角测量表明改性后纳米颗粒与水的接触角由  $30^\circ$  增加到  $120^\circ$  左右。以上结果表明罗丹明 B 成功对核壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  纳米粒子进行了改性。

(3) 由光学显微镜和激光共聚焦显微镜观察可知, 不同质量分数的纳米颗粒稳定的乳液液滴粒径明显不同。随着乳化剂颗粒质量分数的增大, 乳液液滴粒径呈现减小的趋势; 当乳化剂质量分数为 0.6% 时, 所制备乳液液滴粒径均匀, 且乳液具有较高的稳定性; 激光共聚焦显微镜观察可以明显看到罗丹明 B 改性颗粒在乳液液滴表面的吸附, 这对于稳定乳液有非常重要的作用。

(4) 所制备乳液具有良好的磁场响应性, 通过磁场可实现对所制备 Pickering 乳液稳定性的可逆调控, 且此调控过程可重复。

虽然 Pickering 乳液在化妆品等传统领域已有较好的应用, 但对于环境响应型固体颗粒乳化剂稳定 Pickering 乳液及其应用研究较少。本研究丰富了 Pickering 乳液方向的研究, 对乳液稳定机理探究具有重大意义, 可为原油乳液的稳定和破乳提供一定的理论依据。

### 参考文献:

- [1] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions[J]. Proc R Soc Lond, 1903, 72(477/486): 156-164.
- [2] Pickering S U. Emulsions[J]. Journal of the Chemical Society, 1907, 91: 2001-2021.
- [3] Jiang J Z, Ma Y X, Cui, Z G, *et al.* Pickering emulsions responsive to  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  and light dual stimuli at ambient temperature[J]. Langmuir, 2016, 32(34): 8668-8675.
- [4] Binks B P, Isa L, Tyowua A T. Direct measurement of contact angles of silica particles in relation to double inversion of Pickering emulsions[J]. Langmuir, 2013, 29(16): 4923-4927.
- [5] Binks B P. Particles as surfactants—similarities and differences[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(1/2): 21-41.
- [6] Tang J, Quinlan P J, Tam K C. Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications[J]. Soft Matter, 2015, 11(18): 3512-3529.