

SCL@SiO₂ 纳米颗粒的制备及其稳定的 Pickering 乳液

樊 晔, 牛 田, 方 云*, 夏咏梅, 刘深鑫

(江南大学 化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 用共轭亚油酸钠(SCL)在 SiO₂ 纳米颗粒表面吸附, 得到表面改性的 SiO₂ 纳米颗粒, 然后在 80 °C 下通过热聚合引发 SCL 分子自交联, 从而稳定 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 SCL 层并改善其表面润湿性。通过 Zeta 电位、FTIR、DLS、TG 和 DTG 对材料进行了表征。结果显示: SCL 物理吸附在 SiO₂ 纳米颗粒表面。以 SCL@SiO₂ 纳米颗粒作为单一乳化剂制备液体石蜡的 Pickering 乳液, 结果表明: 该 Pickering 乳液在制备一个月后外观基本不发生变化, 而传统乳液出现明显破乳现象。热重分析结果显示: SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 SCL 层比简单吸附脂肪酸的 SiO₂ 改性颗粒更稳定, 且粒径会随着 pH 的减小而增大 (11~16 nm), 因此, 由 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液粒径 (15~29 μm) 也具有一定的 pH 响应性。

关键词: SCL@SiO₂; Pickering 乳液; 共轭亚油酸钠; 热聚合; pH 响应; 功能材料

中图分类号: TQ423.9; O648.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 12-1987-06

Preparation of SCL@SiO₂ Nanoparticles and Their Application for Pickering Emulsion

FAN Ye, NIU Tian, FANG Yun*, XIA Yong-mei, LIU Shen-xin

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Surface modified SiO₂ nanoparticles, SCL@SiO₂ were prepared by adsorbing sodium conjugated linoleate (SCL) on the surface of SiO₂ nanoparticles, in which SCL molecules were stabilized through self-crosslinking by thermal polymerization at 80 °C, consequently, the surface wettability of SiO₂ nanoparticles was improved. Zeta potential, FTIR, DLS, TG and DTG were used to characterize the obtained materials. The results showed that SCL was adsorbed and solidified on the surface of SiO₂ nanoparticles by this way. Subsequently, Pickering emulsion was prepared by using liquid paraffin as oil phase and SCL@SiO₂ nanoparticles as sole emulsifier. It was found that the appearance of the prepared Pickering emulsion was not change after being placed for a month, while the traditional emulsion showed obvious demulsification. The TG result showed that SCL layer on the surface of SCL@SiO₂ nanoparticles prepared by thermal polymerization was more stable than that on the SiO₂ nanoparticles prepared by simple adsorption of SCL. Moreover, the particle sizes of SCL@SiO₂ nanoparticles (11~16 nm) increased with the decrease of pH value. Therefore, the droplet sizes of Pickering emulsion stabilized by SCL@SiO₂ nanoparticles (15~29 μm) also had a certain pH-responsivity.

Key words: SCL@SiO₂; Pickering emulsion; sodium conjugated linoleate; thermal polymerization; pH-responsivity; functional materials

Foundation items: National Key R&D Program of China (2017YFB0308705); National Natural Science Foundation of China (21606107 and 21276113); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Jiangsu Province (201710295006Y)

收稿日期: 2018-01-29; 定用日期: 2018-05-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180086

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0308705); 国家自然科学基金 (21606107, 21276113); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (201710295006Y)

作者简介: 樊 晔 (1985—), 女, 讲师, 博士。联系人: 方云 (1957—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: yunfang@126.com。

常用乳化剂主要有表面活性剂^[1-2]、大分子^[3-5]以及固体颗粒^[6]几种类型,由固体颗粒稳定的乳液称为 Pickering 乳液,具有长期稳定性、低细胞毒性和良好的生物相容性等优点^[7],特别适用于减小乳化剂用量和增大粒径的乳化场合。固体颗粒乳化剂分为刚性颗粒^[8-10]、软颗粒^[11-12]和 Janus 颗粒^[13],刚性颗粒一般通过表面吸附或化学接枝改变其三相接触角并赋予其乳化性。SiO₂ 纳米颗粒易得且性价比高,但表面过于亲水且在使用过程中极易团聚,故需要对其进行表面疏水改性^[7,14],常用的修饰剂包括表面活性剂、硅烷偶联剂、聚合物、醇和胺等。对于表面活性剂改性,阳离子表面活性剂^[15]以及 CO₂/N₂ 开关阳离子表面活性剂^[16]通过静电吸附作用改性;而阴离子表面活性剂多采用化学反应或者物理吸附的方式改性^[17-20],例如:脂肪酸及其皂^[21-23],前者通过酯化反应或氢键作用吸附,后者通过物理吸附,但除了酯化方式外,很难保证在稳定 Pickering 乳液时仅由改性 SiO₂ 起乳化作用。

针对以上问题,本文将选用具有自交联活性的共轭亚油酸钠(SCL)^[24]在 SiO₂ 纳米颗粒表面吸附,再采用热聚合方法稳定 SCL 得到 SCL@SiO₂ 纳米颗粒,随后考察其稳定 Pickering 乳液的乳化性能。因此,不仅具有考察 SCL 改性 SiO₂ 纳米颗粒单独乳化作用的理论意义,而且 SCL 物理吸附也可能用于 pH 响应性乳化-破乳应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

纳米二氧化硅,平均粒径 15 nm,阿拉丁试剂有限公司;共轭亚油酸钠(SCL),实验室自制^[24];过硫酸铵(APS, AR)、液体石蜡(CP)、其他试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;超纯水(电导率 18.2 MΩ·cm),由美国 Millipore Synergy UV 超纯水系统实验室自制。

TGL-16G 型高速离心机,上海安亭科学仪器厂;Zeta PALS 型 Zeta 电位及纳米粒度仪,美国布鲁克海文仪器公司;ALV/DLS/SLS-5022F 型激光光散射仪,德国 Hoscic 有限公司;Nicolet iS50 型傅立叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;1100SF 型热重分析仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;IKA T18 型均质机,德国 IKA 仪器设备有限公司;VHX-1000 型超景深三维显微镜,香港基恩士有限公司;FE 20 型数显酸度计,梅特勒-托利多(上海)有限公司;KQ-100E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DHR-2 型流变仪,美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 SiO₂ 纳米颗粒表面改性

称取 0.203 g SiO₂ 纳米颗粒超声分散至 15 mL 超纯水中,45 °C 和 N₂ 保护条件下将 5 mL 不同浓度的 SCL 水溶液滴加到上述分散液中(此时体系 pH≈9.6),继续搅拌 1 h 完成表面改性(即简单吸附)。加入占 SCL 物质的量 22% 的引发剂(APS),鼓入 N₂ 约 15 min 除氧后,在 80 °C 和磁力搅拌下热聚合 10 h,冷却至室温后经离心-超纯水洗涤 3 次,得到热交联 SCL 的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒,置于真空干燥箱内 50 °C 至恒重,备用。

1.2.2 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的表征

准确称取一定量 SiO₂ 纳米颗粒与不同投料比制备的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒,分别分散在 pH=9 硼砂-硼酸缓冲液中,静置 24 h 后,测其 Zeta 电位以表征 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的表面极性。通过 FTIR 确认 SCL 在 SiO₂ 纳米颗粒上稳定吸附。准确称取 3.5~5 mg 的 SiO₂ 纳米颗粒和 SCL@SiO₂ 纳米颗粒于 6 mm×4.5 mm 坩埚内,氮气条件下以 20 °C/min 的速度从 50 °C 升温至 600 °C 进行热重分析(TG 与 DTG),确定 SCL@SiO₂ 纳米颗粒表面改性层的含量和稳定性。将 SCL@SiO₂ 纳米颗粒配制成质量分数为 0.25% 的水相分散液,加入 NaOH/HCl 调节不同 pH,经孔径为 0.45 μm 的滤膜(水相, PVDF 材质)过滤后立即通过动态光散射(DLS)测试其粒径。

1.2.3 Pickering 乳液的制备

称取一定量的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒及其对照样 SiO₂ 纳米颗粒和 SCL 作为乳化剂分别分散在 pH=9 的硼酸-硼砂缓冲液中,通过对半稀释的方法得到一系列不同浓度的乳化剂水相,与液体石蜡以油水体积比为 1:1,转速为 12000 r/min 条件下均质乳化 2 min 制备乳液。

1.2.4 Pickering 乳液的表征

以数码摄影的形式表征乳液的稳定性,采集乳液制备 24 h 和 1 个月后的外观图。采用液滴法鉴别乳液类型:将制备 24 h 后的乳液滴分别分散在正己烷和水中观察乳液滴的分散状况。取 5 μL 乳液分散在载有超纯水的玻璃片上置于超景深显微镜下观察所制备乳液的微观形貌。利用流变仪(锥板直径 40 mm,锥角 1.992°)对放置 24 h 后的 Pickering 乳液进行流变实验以表征乳液的黏度。

2 结果与讨论

2.1 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的表面性能

2.1.1 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的热稳定性和 pH 响应性

为了考察 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的成功制备以及

热稳定性,以 $m(\text{SCL})/m(\text{SiO}_2)=0.4$ 制备的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒为研究对象,首先对其进行紫外和红外表征,结果见图 1。

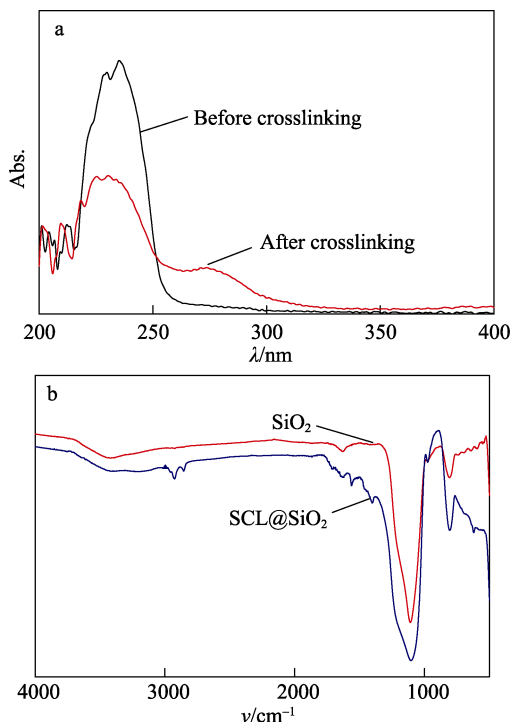


图 1 样品水相分散液的 UV 图谱 (a) 和 FTIR 图 (b)
Fig. 1 UV spectra (a) and of FTIR spectra (b) of samples

由图 1a 可见,简单吸附 SCL 的 SiO₂ 纳米颗粒在 234 nm 处吸收峰明显降低,表明 SCL 成功地化学绑定在纳米颗粒表面。由图 1b 可见,2955 和 2855 cm⁻¹ 处长碳链的特征峰以及 1561 cm⁻¹ 处羧酸盐的特征峰共同证实 SiO₂ 纳米颗粒表面有 SCL 分子吸附。

用 TG 和 DTG 曲线考察了 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的热稳定性,并与简单吸附 SCL 的改性颗粒比较,结果见图 2。

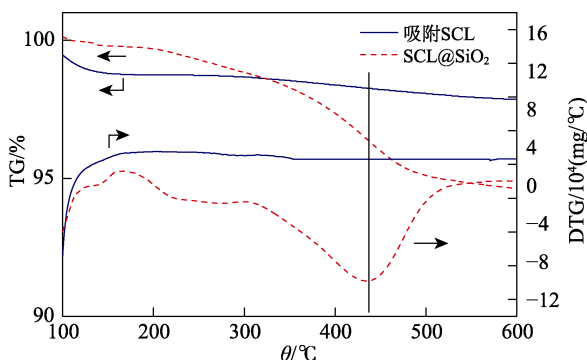


图 2 简单吸附 SCL 的改性颗粒和 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 TG 失重曲线及 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of SiO₂ nanoparticles modified by simple adsorption of SCL and SCL@SiO₂ nanoparticles

由图 2 可见,简单吸附 SCL 的改性颗粒无明显失重,表明其经离心-洗涤后表面基本已无 SCL 残留;而 SCL@SiO₂ 纳米颗粒在 450 °C 附近出现失重峰,表明离心-洗涤不会完全除去热聚合后的改性剂 SCL,因此 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 SCL 层更加稳定;根据失重结果计算出 SCL 在 SiO₂ 纳米颗粒表面的吸附量约为 0.053 g/g (1.9×10^6 mol/m²)。结合红外和热重分析结果表明成功合成了 SCL@SiO₂ 纳米颗粒。

SCL@SiO₂ 纳米颗粒在水相分散液中粒径随 pH 的变化见图 3。

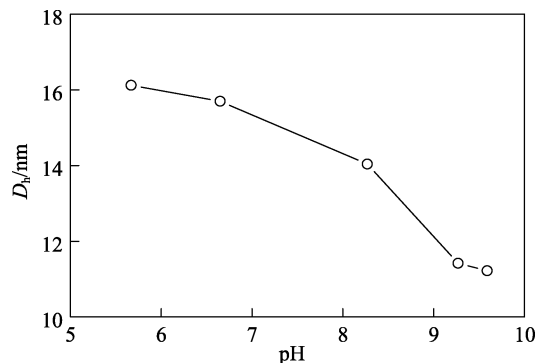


图 3 SCL@SiO₂ 纳米颗粒粒径随 pH 的变化关系
Fig. 3 Change of particle sizes of SCL@SiO₂ nanoparticles with different pH values

随着水相分散液 pH 减小,SCL@SiO₂ 纳米颗粒粒径从 11 nm 增大到 16 nm,表现出略微增大的 pH 响应趋势,表明受到表面改性羧基的控制。

2.1.2 SCL 用量对颗粒表面极性的影响

以 Zeta 电位表征固体颗粒润湿性^[25]的方法相比于传统三相接触角具有重现性好、结果可靠、操作简单等优势。pH=9.6 时不同 SCL 用量制备的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 Zeta 电位测试结果见图 4,内插图是 SCL 物理吸附在 SiO₂ 纳米颗粒表面的机理示意图。

SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 Zeta 电位绝对值随投料比增加先减小后增大,但始终小于未经表面改性的 SiO₂ 纳米颗粒。因此推断 SCL 以物理吸附的形式对 SiO₂ 纳米颗粒表面改性^[25],这一推断得到图 3 中 SCL@SiO₂ 纳米颗粒粒径随水相分散液 pH 的变化呈现 pH 响应性的支持。由于 pH=9.6 时 SCL 与 SiO₂ 纳米颗粒均带负电,所以 SCL 分子不易化学吸附而是物理吸附在 SiO₂ 纳米颗粒表面,如图 4 内插图所示。根据不同投料比制备的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 Zeta 电位图发现,当投料比 $m(\text{SCL})/m(\text{SiO}_2)$ 增至 0.4 后其 Zeta 电位基本不再变化,因此本文采用改性投料比 $m(\text{SCL})/m(\text{SiO}_2)=0.4$ 。

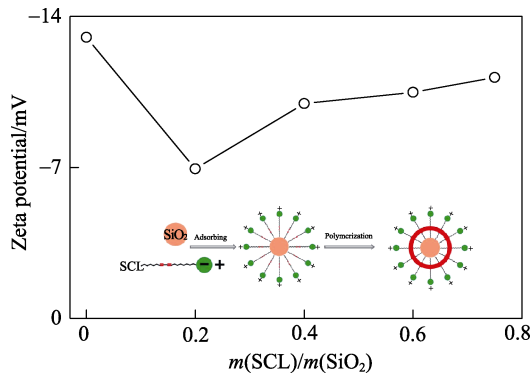


图 4 不同投料比制备的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta potential of SCL@SiO₂ nanoparticles prepared with different weight ratio of SCL to SiO₂

2.2 Pickering 乳液的稳定性

2.2.1 乳化剂类型对乳液稳定性的影响

以往的研究表明, 未改性 SiO₂ 纳米颗粒作为乳化剂时, 即使其质量分数增至体系的 1.25% 也不能稳定乳液^[16]。图 5 为以 SCL 和 SCL@SiO₂ 纳米颗粒

分别作为乳化剂稳定乳液静置 24 h 及 1 个月后的外观变化。由 24 h 后的外观变化可知, SCL 作为乳化剂时, SCL 质量分数低于 0.03% (此时 SCL 浓度为 1.1 mmol/L, 油相体积分数为 50%) 时不能形成稳定乳液, 而以 SCL@SiO₂ 纳米颗粒作为乳化剂, 其质量分数低至 0.01% 仍可稳定乳液。1 个月后的外观变化也可以明显看出, 以 SCL 稳定的乳液明显不稳定, 而以 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液基本不发生变化。这是因为 SCL@SiO₂ 纳米颗粒表面的 SCL 改性层使得它比未改性的 SiO₂ 纳米颗粒具有更合适 O/W 型乳化的亲疏水性, 同时又比 SCL 小分子具有更大的比表面积, 因此以 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液稳定性最好。

2.2.2 油相体积分数对 Pickering 乳液稳定性和乳液类型的影响

SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定不同体积分液体石蜡制备得到的 Pickering 乳液的外观与微观结构见图 6。

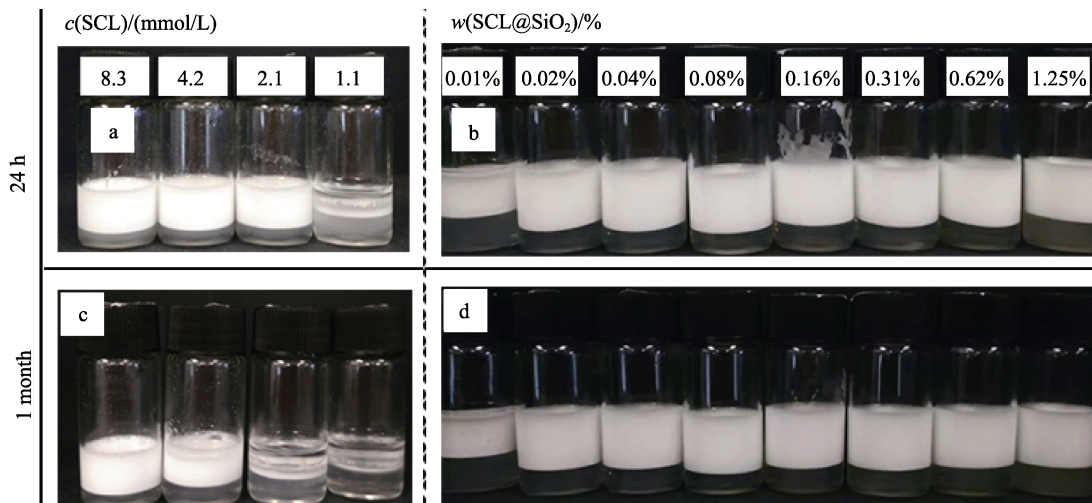
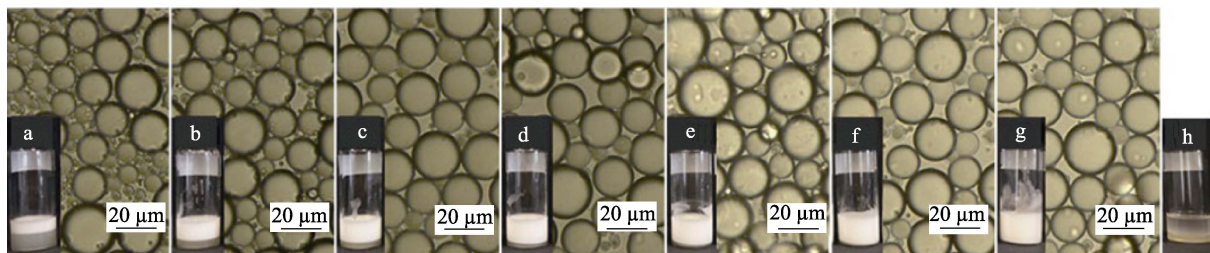


图 5 以 SCL 和 SCL@SiO₂ 纳米颗粒 (pH=9) 稳定液体石蜡 (体积分数 50%) 的乳液静置 24 h (a、b) 与 1 个月后 (c、d) 的外观图

Fig. 5 Photographs of the liquid paraffin/water (volume fraction of 50%, pH=9) emulsions stabilized by SCL alone and SCL@SiO₂ nanoparticles for 24 h (a, b) and being placed for a month (c, d)



a~h: 油相体积分数分别为 25%、50%、55%、60%、65%、70%、75%和 78%

图 6 不同油相体积分数时 SCL@SiO₂ 纳米颗粒 [w(SCL@SiO₂)=0.25%] 稳定的 Pickering 乳液的外观图和光学显微镜照片

Fig. 6 Optical micrographs of the liquid paraffin/water Pickering emulsions with different volume fractions of oil phase stabilized by 0.25% SCL@SiO₂ nanoparticles

如图 6 所示, 保持 SCL@SiO₂ 纳米颗粒质量分数恒定 [$w(\text{SCL@SiO}_2)=0.25\%$], 当油相体积分数为 70%~75% 时油水相均无析出, 且放置 1 个月后外观基本无变化; 而油相体积分数为 25%~65% 时虽能得到稳定乳液, 但有过量水相析出, 说明该 Pickering 乳液应该是高油相的类型; 当油相体积分数增至 78% 时, 乳化剂不足造成油水两相完全分相。此外, 从图 6 可见, 乳液滴粒径随着油相体积分数增加而增大, 这是由于乳化剂在乳液滴界面吸附浓度减少, 并可能导致界面张力增大所致, 因而乳液随之失稳, 虽然 Binks^[26] 等指出 Pickering 乳液在油水任一相的体积分数达到 65%~70% 时可能会导致相反转。

SCL@SiO₂ 纳米颗粒 [$w(\text{SCL@SiO}_2)=0.25\%$] 稳定液体石蜡 (体积分数 75%) 的 Pickering 乳液在正己烷和水中的分散现象见图 7。

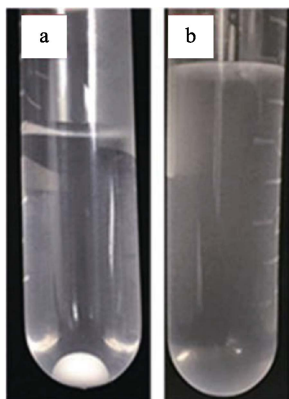


图 7 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定液体石蜡的 Pickering 乳液在正己烷 (a) 和水 (b) 中的分散现象

Fig. 7 Dispersion of the liquid paraffin/water Pickering emulsions droplet stabilized by SCL@SiO₂ nanoparticles in *n*-hexane (a) and water (b)

如图 7 所示, 将乳液滴分别滴在正己烷和水中观察, 发现当油相体积分数增加至 75% 时所制备的乳液仍为 O/W 型, 推测应该是由 SCL@SiO₂ 纳米颗粒表面 SCL 的物理吸附方式所致。

对比 25 °C 下乳液和液体石蜡 (体积分数为 75%) 的流变测试结果, 如图 8 所示。

由图 8 可见, 在剪切速率低于 10 s⁻¹ 时, 尽管乳液存在剪切稀释的情况但黏度依然始终高于液体石蜡, 证明乳液相的存在和稳定性。

2.2.3 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定乳液的 pH 响应性

前文发现 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的粒径具有 pH 响应性, 进一步发现该颗粒稳定的 Pickering 乳液的粒径也显示 pH 响应性, 结果如图 9 所示。其中固定油水总体积为 4 mL 且油相体积分数为 70%, SCL@SiO₂ 纳米颗粒质量分数为 0.25%。

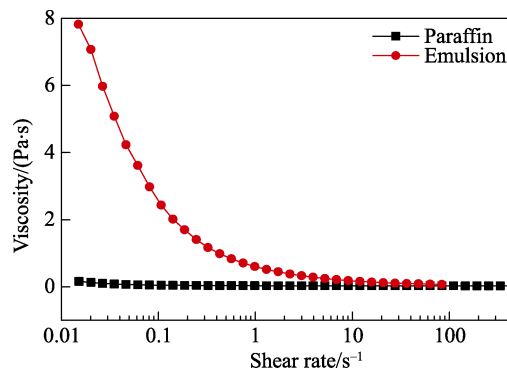
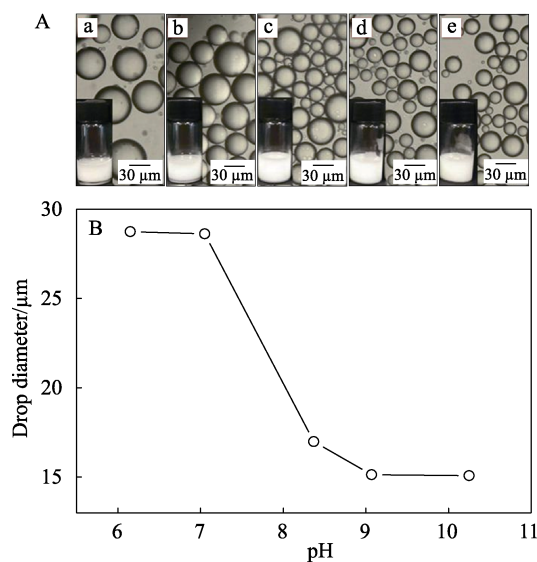


图 8 液体石蜡和 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定液体石蜡的 Pickering 乳液黏度随剪切速率的变化

Fig. 8 Shear-rate dependence of viscosity of the liquid paraffin/water Pickering emulsions stabilized by SCL@SiO₂ nanoparticles



a—pH=6.15; b—pH=7.05; c—pH=8.37; d—pH=9.07; e—pH=10.01

图 9 不同水相 pH 的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒稳定液体石蜡的乳液数码照片 (A) 及其粒径分布 (B)

Fig. 9 Optical micrographs (A) of the liquid paraffin/water Pickering emulsions stabilized by SCL@SiO₂ nanoparticles corresponding to pH and the relative sizes distributions (B)

由图 9 可见, 水相 pH=8.37~10.01 时均能形成稳定乳液, 且乳液滴粒径 (15~29 μm) 随 pH 减小而增大, 这与图 3 中乳化剂颗粒粒径随 pH 减小而增大, 以及与文献报道一致^[10]。而当水相 pH=7.05 或更低时, 乳液底部开始有水相析出并过渡到水相和油相均析出, 这是由于体系偏酸时 SCL 转化为共轭亚油酸而使 SCL@SiO₂ 纳米颗粒丧失乳化性所致。因此, 图 3 中 SCL@SiO₂ 纳米颗粒的 pH 响应性, 图 4 中 Zeta 电位随环境 pH 先降后升的变化规律, 以及图 9 中 Pickering 乳液的 pH 响应性均为 SCL@SiO₂ 纳米颗粒表面 SCL 物理吸附导致羧基暴露于外所致。

3 结论

本文利用 SCL 吸附在 SiO₂ 纳米颗粒表面后经热聚合化学绑定, SCL 在 SiO₂ 纳米颗粒表面的吸附量约为 1.9×10^{-6} mol/m², 获得比简单吸附脂肪酸的改性颗粒更加稳定的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒。以 $w(\text{SCL@SiO}_2)=0.25\%$ 的 SCL@SiO₂ 纳米颗粒为乳化剂即可稳定液体石蜡/水型 Pickering 乳液, 并且 SCL@SiO₂ 纳米颗粒粒径 (11~16 nm) 和由其稳定的 Pickering 乳液液滴 (15~29 μm) 均随 pH 减小而增大, 表现出 pH 响应性。而且以 SCL@SiO₂ 纳米颗粒为乳化剂可以制备得到油相体积分数为 75% 的高内相 O/W 型 Pickering 乳液, 在化妆品与个人护理用品、油污清理和回收等领域具有较大的应用潜能。

参考文献:

- [1] Liu Y X, Jessop P G, Cunningham M, *et al.* Switchable surfactants [J]. *Science*, 2006, 313(5789): 958-960.
- [2] Binks B P. Particles as surfactants similarities and differences[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2002, 7: 21-24.
- [3] Yi Chenglin (易成林), Yang Yiqun (杨逸群), Jiang Jinqiang (江金强), *et al.* Research and application of particle emulsifiers [J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2011, 23(1):65-79.
- [4] Sarker M, Tomczak N, Lim S. Protein nanocage as a pH-switchable Pickering emulsifier[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(12): 11193-11201.
- [5] Xiao J, Li Y Q, Huang Q R. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: fabrication, characterization and research trends [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2016, 55: 48-60.
- [6] Chevalier Y, Bolzinger MA. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 439: 23-34.
- [7] Wang Li (王丽), Zhou Hongwei (周宏伟), Jiang Wenyuan (蒋文远), *et al.* Hydrophobic modification of nano-silica and its stabilizing effect on Pickering emulsions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(3): 252-258.
- [8] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102: 503-546.
- [9] Vilchez A, Rodriguez-Abreu C, Menner A, *et al.* Antagonistic effects between magnetite nanoparticles and a hydrophobic surfactant in highly concentrated Pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2014, 30(18): 5064-5074.
- [10] Binks B P, Lumsdon S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex[J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4540-4547.
- [11] Fujii S, Cai Y L, Weaver J V M, *et al.* Syntheses of shell cross-linked micelles using acidic ABC triblock copolymers and their application as pH-responsive particulate emulsifiers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(20): 7304-7305.
- [12] Liu Xiaoya (刘晓亚), Wang Yihua (王益华), Yi Chenglin (易成林), *et al.* Self-assembly and emulsification behavior of photo-sensitive P(St/CS-alt-MA) copolymer[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2009, 67(5):447-452.
- [13] Glaser N, Adams D J, Boker A, *et al.* Janus particles at liquid-liquid interfaces[J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5227-5229.
- [14] Xia Lei (夏雷), Quan Jishan (全姬善), YuTing (于婷). Preparation of oleic acid modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(7): 735-739, 779.
- [15] Liggieri L, Santini E, Guzmán E, *et al.* Wide-frequency dilational rheology investigation of mixed silica nanoparticle-CTAB interfacial layers[J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 7699-7709.
- [16] Jiang J Z, Zhu Y, Cui Z G, *et al.* Switchable Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles hydrophobized in situ with a switchable surfactant[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125: 12599-12602.
- [17] Ahualli S, Iglesias G R, Wachter W, *et al.* Adsorption of anionic and cationic surfactants on anionic colloids: supercharging and destabilization[J]. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9182-9192.
- [18] Ravera F, Aantini E, Loglio G, *et al.* Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layer [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 19543-19551.
- [19] Thibaut A, Misselin-Bauduin A, Grandjean J, *et al.* Adsorption of an aqueous mixture of surfactants on silica[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 9192-9198.
- [20] Penfold J, Tucker I, Thomas R K. Polyelectrolyte modified solid surfaces: the consequences for ionic and mixed ionic/nonionic surfactant adsorption[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 11757-11764.
- [21] Li Z W, Zhu Y. Surface-modification of SiO₂ nanoparticles with oleic acid [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 211(1-4): 315-320.
- [22] Santini E, Guzmán E, Ferrari M, *et al.* Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water-hexane interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 460: 333-341.
- [23] 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.
- [24] Fan Y, Fang Y, Ma L, *et al.* The self-crosslinked ufasome of conjugated linoleic acid: investigation of morphology, bilayer membrane and stability [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 123: 8-14.
- [25] Yang F, Niu Q, Lan Q, *et al.* Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306: 285-295.
- [26] Binks B P, Lumsdon S O. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 2539-2547.