引用格式：贾茜霖，李明天，李洁白，等. 分子量可控再生纤维素纳米晶体在Pickering乳液中的应用[J]. 材料工程，2026，54(1)：228-240.
JIA Xilin，LI Mingtian，LI Jiebai，et al.Molecular weight-controllable regenerated cellulose nanocrystal for Pickering emulsion application[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(1)：228-240.

分子量可控再生纤维素纳米晶体在Pickering乳液中的应用

贾茜霖[1,2]，李明天[1]，李洁白[1,2]，关光光[1,2]，周杨韬[1*]
（1 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心，沈阳 110016；
2 中国科学技术大学 材料科学与工程学院，沈阳 110016）

摘要：以NaOH/尿素/水体系为溶剂，无水乙醇为反溶剂，采用多步沉淀法制备了一系列分子量可控、尺寸逐渐减小且趋于稳定的再生纤维素纳米晶(regenerated cellulose nanocrystal，RCNC)。高效液相色谱及TEM结果表明，随着所得RCNC分子量的降低(36 kD降至9 kDa)，其尺寸逐渐减小。Pickering乳液稳定性测试表明，制取的RCNC具有优异的乳化性能。其中，平均分子量为15 kDa的RCNC-15具有最优乳化性能：相对最小的乳液液滴尺寸和低含量时的相对最佳乳液稳定性。以乳化性能最优的RCNC为载体，在其上原位生长氧化锌纳米颗粒后进行乳液辅助光降解尼罗红测试，100 min降解率达99.5%，表明所获得的RCNC可作为高效乳液辅助反应载体。

关键词：再生纤维素纳米晶；Pickering乳液；高稳定性；光降解
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000230　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000230
中图分类号：TB324；O636.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)01-0228-13

Molecular weight-controllable regenerated cellulose nanocrystal for Pickering emulsion application

JIA Xilin[1,2]，LI Mingtian[1]，LI Jiebai[1,2]，GUAN Guangguang[1,2]，ZHOU Yangtao[1*]
（1 Shenyang National Laboratory for Materials Science，Institute of Metal Research，Chinese Academy of Sciences，Shenyang 110016，China；2 School of Materials Science and Engineering，University of Science and Technology of China，Shenyang 110016，China）

Abstract：Using NaOH/urea/water system as the solvent and anhydrous ethanol as the anti-solvent，a series of regenerated cellulose nanocrystal (RCNC) with controllable molecular weights and gradually decreasing yet stabilized sizes are prepared through a multi-step precipitation method. High-performance liquid chromatography and transmission electron microscopy results reveal that the sizes of the obtained RCNC gradually decreased as their molecular weights decreased (from 36 kDa to 9 kDa). Pickering emulsion stability tests indicate that the prepared RCNC exhibits excellent emulsifying properties. Among them，RCNC-15 with an average molecular weight of 15 kDa exhibits the best emulsifying performance，with the smallest emulsion droplet size and the optimal emulsion stability at low concentrations. Using the RCNC with the best emulsifying properties as the carrier，zinc oxide nanoparticles are grown *in-situ* on it to conduct emulsion-assisted photo-degradation tests of Nile red. The degradation rate reaches 99.5% within 100 min，indicating that the obtained RCNC could be served as an efficient emulsion-assisted reaction carrier.

Key words：regenerated cellulose nanocrystal；Pickering emulsion；high stability；photo-degradation

纤维素是一种由重复的D-吡喃葡萄糖环通过β-1,4糖苷键链接而成的线性大分子聚合物，链间通过氢键和范德瓦尔斯键结合[1-2]。利用目前常见的自上而下的处理方法(如机械法(球磨[3])、酸水解[4-5]或酶处理[6]

等),可获得针状纤维素纳米晶(CNC)或纤维状纤维素纳米纤维(CNF),二者统称为纤维素纳米材料[7]。另一种自下而上的制备纤维素纳米材料的方法是通过反溶剂将溶解的纤维素分子(链)沉淀析出进而获得再生纤维素(regenerated cellulose,RC)。由于纤维素本质上不溶于水和大多数有机溶剂[8],因此大量的研究致力于开发简单高效的溶剂(如预冷的碱/尿素/水体系[9])以方便快捷地溶解尽可能多的纤维素,通过反溶剂(如水、乙醇和丙酮等)与纤维素分子(链)间形成竞争性氢键来抑制纤维素的溶解,使得溶解纤维素从溶液中沉淀重组而获得再生纤维素纳米晶体(regenerated cellulose nanocrystal,RCNC)[10-11]。

出于对生物安全性和环境保护的考虑,纤维素基材料已被广泛用于稳定Pickering乳液(由Ramsden[12]和Pickering[13]发现的使用胶体颗粒替代表面活性剂的乳液体系)。由于Pickering乳液稳定剂的效能与其尺寸、形态等密切相关[14],而多数RCNC的制备是通过一次反溶剂析出,因此获得的RCNC通常分子量分布宽,尺寸、形态难以控制,不利于稳定Pickering乳液。

本研究采用NaOH/尿素/水溶剂体系,利用多步沉淀法以实现不同分子量及尺寸RCNC的可控制备。将制取的RCNC用作Pickering乳液稳定剂,探究了RCNC的分子量及尺寸与其乳化性能间的关系。进一步在具有相对最优乳化性能的RCNC表面原位生长ZnO纳米颗粒,通过乳液辅助光降解尼罗红模型反应验证了所得RCNC作为乳液辅助反应载体的潜力。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

实验所用材料和试剂:微晶纤维素(MCC)、无水乙醇(GR,纯度99.8%)、乙二醇(EG,AR,纯度99.5%)、盐酸(AR)、尿素(AR,纯度99.0%)、氢氧化钠(AR,纯度96.0%)、六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$,AR),均购自国药化学试剂有限公司;正十六烷(纯度98%)、氯化钠(GR,纯度99.8%)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、不同分子量的聚乙二醇(PEG)等,均购自阿拉丁试剂有限公司;尼罗红(NR,纯度98.0%)、氯化锂、柠檬酸(CA,纯度99.5%)、氨水($NH_3\cdot H_2O$,25%～28%(质量分数,下同)),均购自麦克林生化科技有限公司;卡尔科弗卢尔荧光增白剂(CWS),购自默克试剂有限公司;所有试剂均直接使用。

1.2　实验方法

1.2.1　RCNC的制备

首先,将5 g MCC加入200 mL质量比为1∶1∶1的无水乙醇/EG/1.2 N HCl的混合溶液中,在90 ℃下回流10 h。回流结束后,将沉淀产物用去离子水离心洗涤3次。然后,将洗净后的沉淀产物加入预冷的200 mL NaOH+尿素(5%+5%)的水溶液中,在−12 ℃下搅拌至完全溶解。在搅拌条件下,向纤维素的NaOH/尿素/水溶液中逐滴加入40 mL无水乙醇,离心收集沉淀的再生纤维素(RCNC)并用无水乙醇洗涤直至中性,获得1#样品。随后,在搅拌条件下继续将40 mL无水乙醇逐滴加入前一步中离心收集1#样品后的上清液中,离心收集所得沉淀产物并用无水乙醇洗涤至中性,获得2#样品。通过反复重复上述过程分别获得3#、4#、5#、6#样品。1#～6#RCNC样品的分子量从36 kDa逐渐降低至9 kDa。根据分子量大小,将所得RCNC分别命名为:RCNC-36、RCNC-25、RCNC-15、RCNC-11、RCNC-10和RCNC-9。

1.2.2　水包油型Pickering乳液的制备

以正十六烷为分散相,水为连续相,所得RCNC为稳定剂,制备水包油(O/W)型Pickering乳液。首先,将RCNC在25 ℃下干燥至无水乙醇完全挥发,以避免无水乙醇对乳液性能的影响。随后,将RCNC分散于50 mmol/L NaCl的水溶液中,制备含量分别为0.5、1.0、2.0、4.0 g/L的RCNC均匀水悬浮液。然后将1.5 mL正十六烷添加到6 mL均匀分散的RCNC悬浮液(50 mmol/L NaCl)中,得到体积比为1∶4的油/水混合物。最后,使用安装有直径3 mm钛探针的超声仪(UP-250)对混合物超声制备RCNC稳定的O/W型Pickering乳液:将探针置于液体表面下方约3 mm处,以超声2 s后待机3 s的工作模式,在50%的输出功率下持续超声25 s,获得乳白色不透明的RCNC稳定的O/W型Pickering乳液。本工作中所有乳液的油/水体积比均为1∶4。

1.2.3　ZnO@RCNC复合材料制备

以RCNC-15为模板材料。首先,将RCNC-15以质量/体积比为1∶50的比例加入90% 3 mol/L柠檬酸/10% 6 mol/L HCl的混酸中,在搅拌条件下80 ℃水浴加热6 h,完成后将混合物快速冷却至室温,并用3 mol/L $NH_3\cdot H_2O$将悬浮液调节至中性。之后,将调至中性的悬浮液分成三等份,并按照质量比为1∶2、2∶2、3∶2的比例,分别向等分液中加入0.1 mol/L $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶液,并用0.5 mol/L NaOH溶液将各等分液调至中性。随后,在80 ℃条件下持续搅拌,向调至中性的等分液中加入与$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$加入

量相同的 0.1 mol/L NaOH 溶液，以沉淀 Zn^{2+} 获得 $Zn(OH)_2$。然后，将该混合物用去离子水离心洗涤 3 次，并于 25 ℃下干燥。最后，在 120 ℃恒温干燥箱中保温 1 h，将 $Zn(OH)_2$ 转化为 ZnO，从而获得原位生长 ZnO 纳米颗粒的 RCNC-15，所得样品命名为 ZnO@RCNC-15_x:2，(其中 x=1、2、3)。

1.2.4 分子量测试

采用高效液相色谱(HPLC，LC-20 AT)对所得 RCNC 的分子量进行测试：将柱温设置为 80 ℃，使用不同分子量的 PEG 为标准样校准 HPLC。获得的 RCNC 样品浸泡在 8% 的 LiCl/DMAc 溶液中，控制样品进样体积在 10 μL，0.5% 的 LiCl/DMAc 溶液作为流动相以 1 mL/min 的流速运行。分子量分散度(D_M)通过 $D_M=M_w/M_n$ 计算，其中 M_w 为重均分子量，M_n 为数均分子量。

1.2.5 尺寸表征

利用透射电子显微镜(TEM，Tecnai F20 型)对所得 RCNC 进行尺寸表征。将获得的 RCNC 样品分别以 0.005% 的比例分散于无水乙醇中并超声处理 10 min 使 RCNC 分散均匀。随后用移液枪吸取约 50 μL 的分散液，并将其滴在覆盖有碳支撑膜的铜载网上，该载网在滴加样品前使用等离子(Fischione 1020 型)清洗 3 s，以避免无水乙醇蒸发过程中 RCNC 团聚。最后，使用加速电压为 200 kV 的 TEM 表征所得样品的尺寸。由于纤维素基材料是电子束敏感材料，其临界电子剂量低，在 TEM 表征过程中易产生辐照损伤[15]。因此在 TEM 表征过程中，为尽可能避免高能电子束辐照损伤，将光斑尺寸模式设为 5 以降低辐照电子剂量。所有样品 TEM 表征不少于 10 次。

1.2.6 荧光染色表征

(1)尼罗红(NR)染色正十六烷。首先，在避光条件下将 10 mg NR 溶于 10 mL 丙酮中以制备 1 mg/mL NR 染液。随后，将 200 μL 1 g/L 的 RCNC 稳定的 Pickering 乳液分散于 2 mL 50 mmol/L NaCl 的水溶液中。之后，将 20 μL NR 染液滴入所得分散液中，避光静置 10 min 使 NR 充分染色正十六烷。最后在装备有汞灯和滤光片的光学显微镜下观察。

(2)卡尔科弗卢尔荧光增白剂(CWS)染色 RCNC。首先，将 200 μL 1 g/L 的 RCNC 稳定的 Pickering 乳液分散于 2 mL 50 mmol/L NaCl 的水溶液中。然后加入 20 μL CWS，避光静置 10 min 使得 CWS 充分染色 RCNC。最后在装备有汞灯和滤光片的光学显微镜下观察。

(3)NR 和 CWS 双重染色。在相同条件下，依次取 20 μL 的 NR 和 CWS 染液滴加到乳液分散液中，避光静置 10 min 使得荧光染料充分染色正十六烷及 RCNC。最后在装备有汞灯和滤光片的光学显微镜下观察。

1.2.7 光降解速率表征

首先，将 ZnO@RCNC 稳定的 Pickering 乳液转移至铝箔包覆的直径为 7.5 cm 的培养皿中。然后，将培养皿置于光源(氙灯，PLS-SXE300)下方约 15 cm 处进行辐照测试。每隔 20 min 取 500 μL NR 染色的正十六烷试样，于石英比色皿中与 2 mL 未染色正十六烷混合均匀后用紫外-可见分光光度计(UV-vis，UV-2600)测定不同辐照时间后 NR 的含量，以 NR 在 492 nm 处的吸光度为特征峰。在辐照测试过程中，除取样外，培养皿上均盖有石英板防止水分蒸发，全程 200 r/min 磁力搅拌乳液。

降解速率用相对含量表示，如式(1)所示：

$$C=C_t/C_0\times 100\% \tag{1}$$

式中：C 为相对含量；C_t 为辐照 t min 后 NR 的吸收强度；C_0 为辐照 0 min 时 NR 的吸收强度。

采用低温离心破乳法从取样乳液中分离经不同光照时间后的 NR 染色正十六烷：由于正十六烷的熔点为 18 ℃，因此将等时间间隔取样的乳液在 10 ℃下以 10000 r/min 的速率离心(Eppendorf 5810R 型)10 min，随后将其加热直至凝固的染色正十六烷完全熔化，随后取 500 μL 用于 UV-vis 测试。

2 结果与分析

2.1 RCNC 表征

NaOH/尿素/水体系已被广泛证明是溶解纤维素的有效溶剂[9,16]。在预冷的 NaOH/尿素/水体系中，NaOH 水合物和纤维素分子链在低温下形成稳定的氢键配体，鞘状尿素水合物作为外壳包裹 NaOH-氢键-纤维素配体形成包覆配合物(inclusion complex，IC)通道阻止纤维素分子间的缔合，进而导致纤维素溶解[17-18]。当向纤维素的 NaOH/尿素/水溶液中加入反溶剂(无水乙醇)时，无水乙醇通过与纤维素分子(链)间形成竞争性氢键，使得鞘状尿素包覆物断裂而降低了纤维素分子与溶剂体系间的氢键作用，使得纤维素分子内/间的氢键被增强，从而使纤维素从溶液中沉淀[18]。本工作以 NaOH/尿素/水体系为溶剂，无水乙醇为反溶剂，通过分步反溶剂纳米沉淀法制备了一系列具有不同分子量和尺寸的 RCNC 样品。

图 1(a)显示，随着无水乙醇的分批加入，RCNC 样品的分子量从 36 kDa 逐渐降低至 9 kDa。根据分子量大小，将所得 RCNC 分别命名为：RCNC-36、

RCNC-25、RCNC-15、RCNC-11、RCNC-10、RCNC-9。图 1(a)的插图是 RCNC 的 D_M，可看出 RCNC-36 和 RCNC-25 具有较高的 D_M，表明这两种再生纤维素的分子量分布较宽，分子量差异较大，样品的均一性较差。无水乙醇通过破坏鞘状尿素包覆配合物，使得纤维素分子间/内氢键作用增强而使其从溶剂中沉淀析出[18]。不断从剩余溶液中沉淀出分子量降低的 RCNC 可能是由于纤维素分子量越小，其被尿素包覆配合物包覆程度越大，纤维素分子与 NaOH/尿素/水体系间的氢键作用越强，因此需要高浓度无水乙醇通过竞争性氢键作用破坏鞘状尿素水合物，进而使得小分子量纤维素从溶液中沉淀析出。因此，通过向纤维素溶液中逐步添加反溶剂（无水乙醇）可获得分子量逐渐降低的多糖组分。

纤维素基乳液稳定剂的晶体构型和两亲性是影响其乳化性能的重要因素。图 1(b)为 RCNC 样品的 XRD 谱图。由图 1(b)可看出，RCNC-36 至 RCNC-9 的 XRD 特征峰基本保持一致，均在 2θ=12.2°、20.0°、22.2°处出现 3 个分别对应于(1$\bar{1}$0)、(110)、(020)晶面的Ⅱ型纤维素特征峰[19]。纤维素分子在再生初始阶段，吡喃葡萄糖苷环首先通过疏水相互作用堆积形成分子层，然后分子层通过氢键排列形成 Na-Ⅳ型纤维素微晶[20]。Na-Ⅳ型纤维素转化为Ⅱ型纤维素时，(1$\bar{1}$0)晶面间距减小[21]，表明水分子位于[110]方向疏水晶面堆叠之间，Ⅱ型纤维素的(110)面是疏水面，因此使得Ⅱ型纤维素具有两亲性（晶体模型如图 2 所示）。这表明所得 RCNC 具有两亲性，可用作 Pickering 乳液稳定剂。

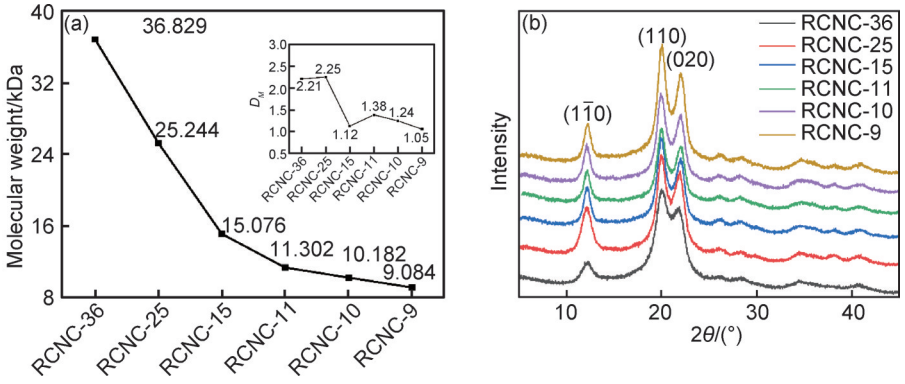


图 1　RCNC 的 M_W，插图：RCNC 的 D_M(a)，及 RCNC 的 XRD 谱图(b)

Fig.1　M_W of RCNC, inset: D_M of RCNC(a), and XRD patterns of the prepared RCNC(b)

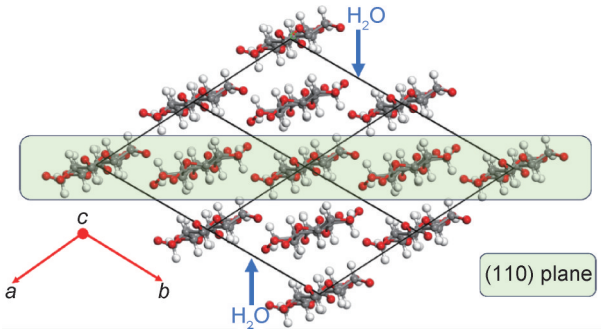


图 2　Ⅱ型纤维素疏水晶面示意图

Fig.2　Schematic diagram of hydrophobic crystal surface of cellulose Ⅱ

图 3 为 RCNC-n 的 TEM 照片。RCNC-36 和 RCNC-25 中大部分样品因其分子量较高而具有较大的尺寸（图 3(a)，(b)）。但二者的尺寸并不均一，在实验过程中还观察到部分尺寸为数微米的团状 RCNC，图 3(b)为 RCNC-25 中团状 RCNC 的局部。这两种 RCNCs 样品尺寸不均一的原因是由于其分子量分布较宽（图 1(a)），导致其尺寸差异较大。当样品分子量小于等于 15 kDa 时，其分子量和尺寸趋于稳定。随着样品分子量的进一步降低，RCNC 对应尺寸随之降低（图 3(c)～(f)）。

2.2　RCNC-n 稳定 Pickering 乳液性能表征

图 4 为所得 RCNC-n 稳定的 Pickering 乳液照片，从图 4 可看出，RCNC-15 稳定的乳液乳化层最厚，而 RCNC-36 以及 RCNC-25 的乳化层较薄，约为 RCNC-15 的一半，表明 RCNC-36 和 RCNC-25 乳化性能最差。当分子量分布稳定后，RCNC-15 的乳化效果最好，其他样品乳化效果随分子量的减小而降低。

不同含量 RCNC-n 稳定的 O/W 型 Pickering 乳液室温静置保存 24 h 与 14 天后的平均液滴直径如表 1 所示。实验中发现，当 RCNC-n 的含量小于 2 g/L 时，RCNC-36 和 RCNC-25 对应的乳液稳定性差，在转移至显微镜下观察过程中发生破裂，无法测量其液滴尺寸，这与图 4 中二者具有最薄的乳化层对应。

由于 RCNC-36 和 RCNC-25 的分子量、尺寸不均一，且乳化性能较差，因此以分子量及尺寸均一的

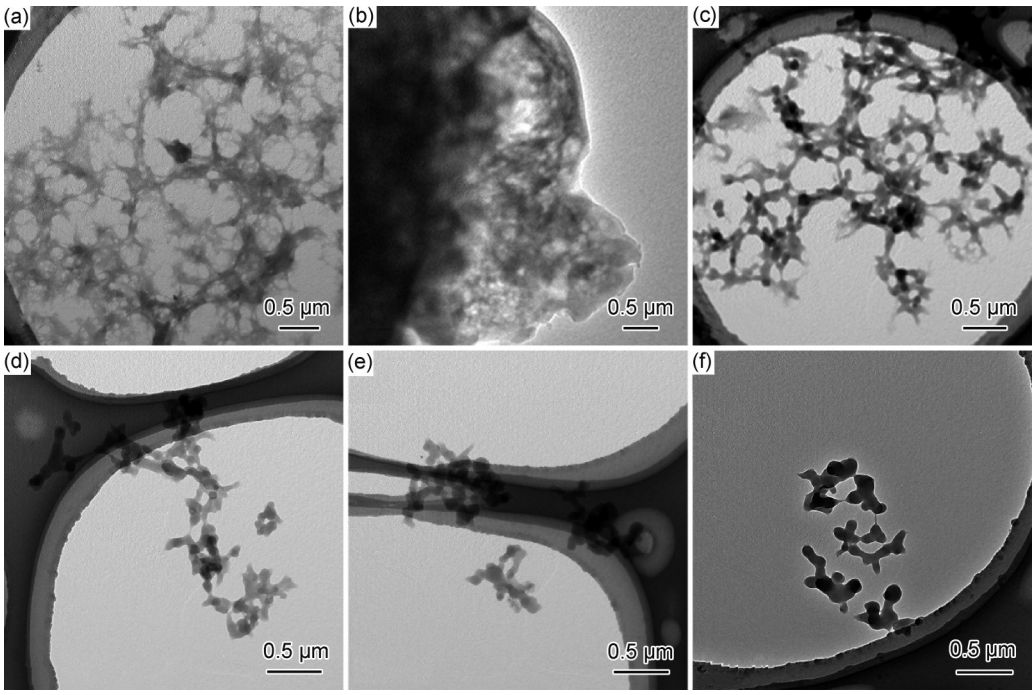


图3 RCNC-*n*的TEM照片

(a)RCNC-36;(b)RCNC-25;(c)RCNC-15;(d)RCNC-11;(e)RCNC-10;(f)RCNC-9

Fig.3 TEM images of RCNC-*n*

(a)RCNC-36;(b)RCNC-25;(c)RCNC-15;(d)RCNC-11;(e)RCNC-10;(f)RCNC-9

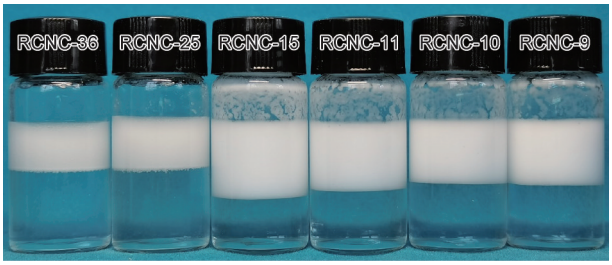


图4 2 g/L RCNC-*n*稳定的O/W型Pickering乳液实物照片

Fig.4 Photograph of the O/W Pickering emulsion stabilized by 2 g/L RCNC-*n*

表1 不同含量RCNC-*n*稳定的O/W型Pickering乳液室温静置保存24 h与14天后的平均液滴直径

Table 1 Mean droplets diameter of O/W Pickering emulsion stabilized by RCNC-*n* with different contents after standing at room temperature for 24 h and 14 d

Sample	Diameter/μm			
	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	4 g/L
RCNC-36	×/×	611/×	119.0/123.8	57.2/65.9
RCNC-25	×/×	×/×	180.9/199.0	90.8/115.1
RCNC-15	65.1/80.7	28.1/28.3	13.1/13.2	7.9/7.7
RCNC-11	74.3/101.9	30.2/38.5	15.5/15.8	8.5/8.6
RCNC-10	78.1/110.5	42.8/42.9	27.7/27.7	14.2/14.1
RCNC-9	85.2/121.7	56.7/60.5	28.4/28.8	15.1/15.0

Note: symbol "×" in the table indicates droplets breakup, precluding observation through light microscopy

RCNC-15至RCNC-9样品为模板材料,探究RCNC的分子量及尺寸对乳液稳定性的影响。图5为不同含量RCNC-15至RCNC-9稳定的乳液液滴光学照片。从图5可观察到,随着RCNC-*n*(RCNC-15~9)含量的增加,乳液的液滴尺寸明显减小。当RCNC-*n*的含量为0.5 g/L时,在保存14天后,乳液液滴尺寸明显变大,表明已经发生乳液聚合。随着RCNC-*n*的含量增加,乳液在保存14天后液滴尺寸无明显变化。

为比较不同含量RCNC-*n*(RCNC-15~9)乳液液滴尺寸的变化,存储14天后液滴尺寸测量结果如图6所示。从图6可看出,当RCNC-*n*的含量小于等于1 g/L时,其制备的乳液均出现液滴尺寸增大现象,RCNC-*n*的含量为0.5 g/L时乳液稳定性最差。这是因为对于大多数Pickering乳液系统,当胶体颗粒含量较低时,由于可使用的胶体颗粒数量有限,能稳定的界面面积较小,导致乳液液滴的尺寸较大,油相的表面无法完全覆盖,因此乳液的稳定性差且易于聚合[22]。而所用RCNC-*n*的含量越高,乳液液滴尺寸越小,这是由于当油相体积相同时,液滴尺寸越小所形成的比表面积越大,因此需要较高含量的胶体颗粒来稳定较大的比表面积[23]。从图6中还可看到,当所用RCNC-*n*的含量一定时,随着RCNC-*n*分子量的减小,其稳定的乳液液滴尺寸增大,乳液性能越差,这与目前所得普遍现象相反[24-25]。

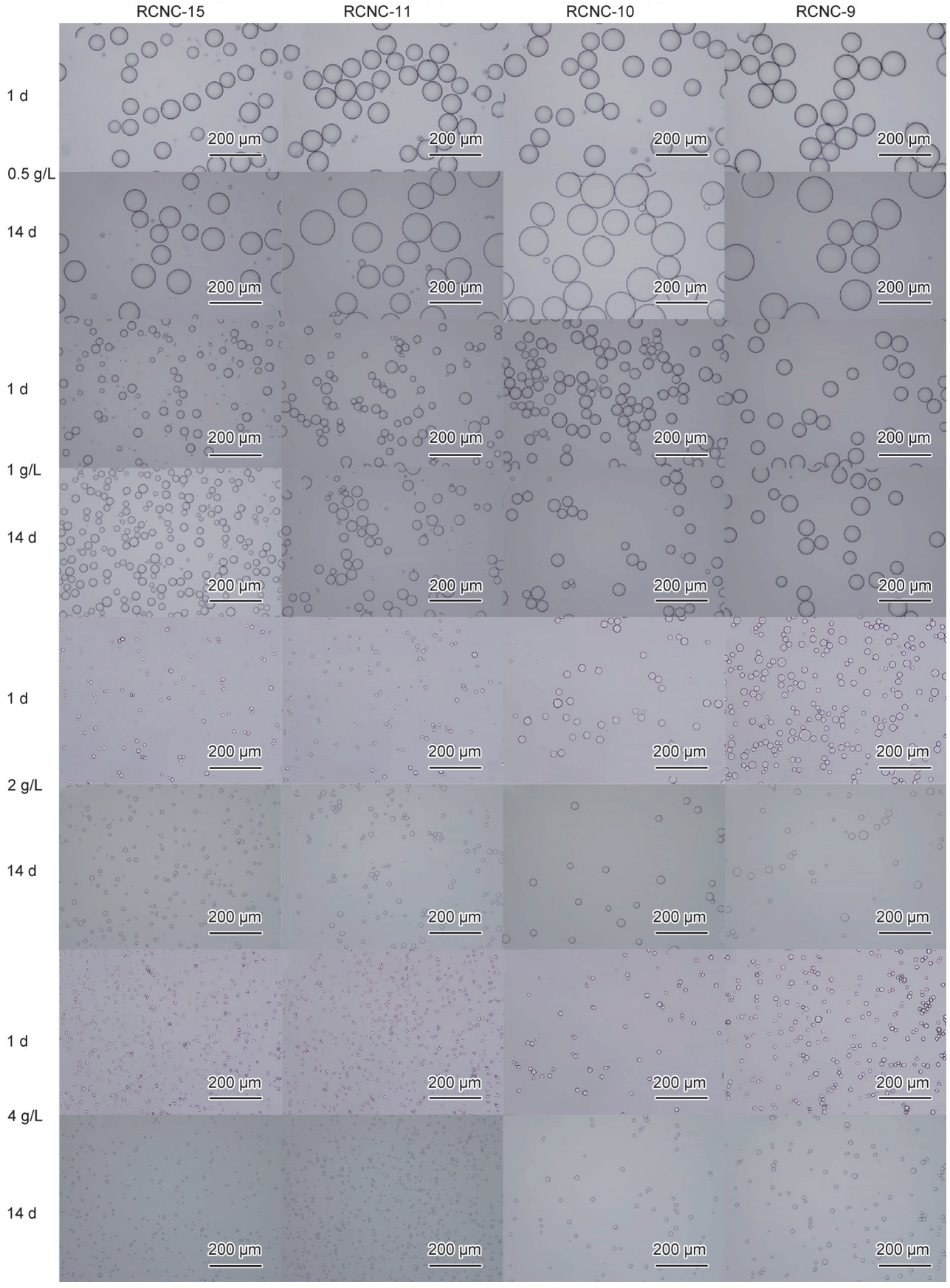


图 5　RCNC-*n* 稳定的 O/W 型 Pickering 乳液的 OM 照片

Fig.5　OM images of O/W Pickering emulsion stabilized by RCNC-*n*

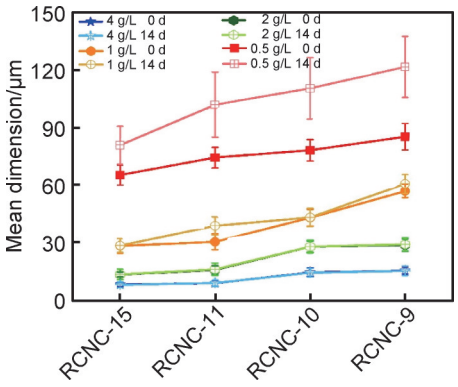


图6 不同含量RCNC-*n*稳定的O/W型Pickering乳液在储存14天前后的液滴尺寸变化趋势

Fig.6 Droplet sizes variation tendency of the O/W Pickering emulsion stabilized by the RCNC-*n* samples with different concentrations before and after 14 d storage

由于1 g/L RCNC-10稳定的乳液液滴尺寸适中，因此采用其稳定的乳液为模板进行荧光染色表征。如图7所示，可以观察到RCNC-10在两相界面处形成稳定的均匀界面膜，这表明RCNCs在两相界面被有效吸附。由于具有复杂形状的胶体颗粒稳定Pickering乳液的机理目前仍未完全阐明[14]，但研究表明对于RCNC等柔软材料，影响其乳液稳定性的主要因素是其变形能力，而不再是静电相互作用等因素[14,26-27]，柔软颗粒能在油滴表面弯曲产生较强的有效界面锚定和致密的界面包覆[14,28]，此外具有各向异性的颗粒具有更强的界面堆积且能够覆盖更大的界面面积[29]。因此RCNC-15具有相对良好的乳化性能，可能是由于其良好的变形弯曲能力及更高的各向异性，使其能在油滴表面弯曲并产生较强的有效界面锚定。随着分子量和尺寸的降低，RCNC-11至RCNC-9的刚性逐渐增强，其在两相界面弯曲程度降低，导致在两相界面上的有效界面锚定和包覆程度降低，因此其界面阻隔能力下降，导致其对应的乳液稳定性逐渐降低，乳液聚合现象明显(图5)。

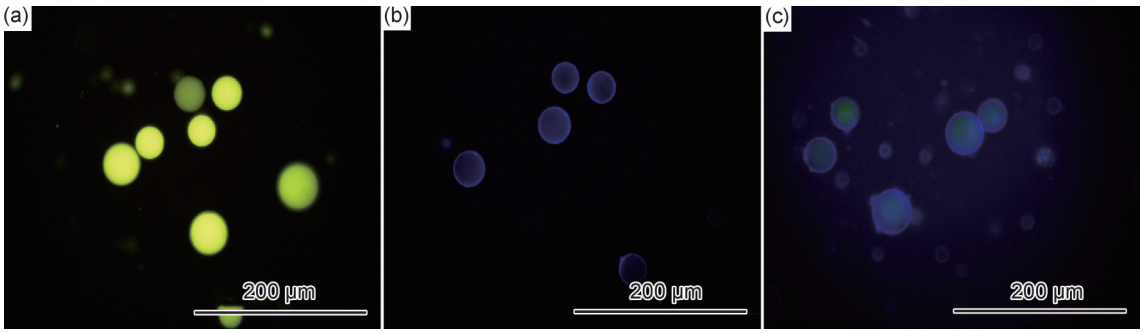


图7 1 g/L RCNC-10稳定Pickering乳液的荧光显微镜照片

(a)NR单独染色的正十六烷；(b)CWS单独染色的RCNC-10；(c)NR和CWS共染的乳液

Fig.7 Fluorescent microscope images of Pickering emulsion stabilized by 1 g/L RCNC-10

(a)N-hexadecane stained by NR; (b)RCNC-10 stained by CWS; (c)emulsion double-stained by NR and CWS

胶体颗粒阻碍乳液聚合的能力可以用胶体颗粒在两相界面上的吸附自由能强弱评估。非球形胶体颗粒稳定的Pickering乳液的机理较为复杂，难以定量描述[14]。对于球形粒子而言，吸附自由能大小与球形半径平方成正比，由式(2)所示：

$$\Delta E = \pi R^2 \gamma (1 - |\cos\theta|)^2 \quad (2)$$

式中：ΔE为吸附自由能；R和γ分别表示胶体颗粒半径和界面张力；θ为接触角。Pickering乳液稳定剂的润湿性也是影响乳液稳定的重要参数[14,23]。图8所示为RCNC-15至RCNC-9的静态接触角照片。从图8可看出，RCNC-15自支撑膜具有最大的疏水性，水滴在RCNC-*n*自支撑膜上的接触角随着分子量的降低而逐渐降低。由公式(2)不难得出静态疏水角越大，其在两相界面的吸附自由能越大，因此RCNC-15可在两相界面形成有效的界面锚定，其稳定的乳液稳定

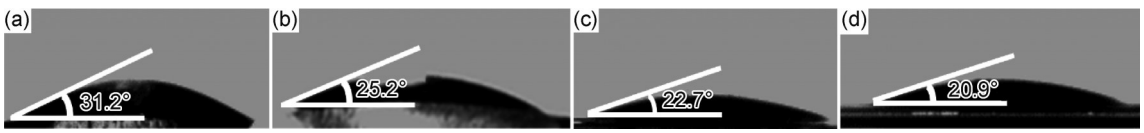


图8 RCNC-*n*的接触角照片

(a)RCNC-15；(b)RCNC-11；(c)RCNC-10；(d)RCNC-9

Fig.8 Contact angle images of RCNC-*n*

(a)RCNC-15; (b)RCNC-11; (c)RCNC-10; (d)RCNC-9

性最好，乳液液滴不易聚合。

除液滴覆盖层破裂导致的液滴聚合外，由于液滴间拉普拉斯压力差导致的奥斯特瓦尔德熟化也是失稳过程中的一个重要过程[26]。杨-拉普拉斯方程（Y-L方程）如式（3）所示：

$$\Delta P=\gamma\left(1/R_1+1/R_2\right) \tag{3}$$

式中：ΔP是液滴的拉普拉斯压力；γ 是界面张力；R_1和R_2分别是小球体纬度和经度方向的曲率半径[30]。可近似认为乳液液滴为球形，因此Y-L方程可以改写为：$\Delta P=2\gamma/R$，液滴的ΔP与γ成正比，与R成反比。由于表面张力是液滴尺寸的函数：即随着尺寸的减小，表面张力降低[31]。因此当不同尺寸的液滴之间的张力差与平衡毛细压力差达到准平衡状态时，此时液滴尺寸将趋于定值，即具有较小的离均差。因此与其他RCNC-n（RCNC-11～9）相比，RCNC-15稳定的乳液液滴尺寸的标准差最小，即离均差较小（图6），因此其液滴间的ΔP较小，奥斯特瓦尔德熟化不明显，进而表现出相对最佳的乳液稳定性。而RCNC-36和RCNC-25的分子量分布较宽且尺寸不均一，导致其稳定的乳液液滴尺寸不均一，出现严重奥斯特瓦尔德熟化现象，使得乳液稳定性较差，甚至出现相分离。

选用含量为2 g/L的RCNC-n稳定的乳液，在储存6个月后，通过离心加载的方式进一步检验这些乳液的离心稳定性。图9是经历不同离心时长后的乳液光镜照片，RCNC-15～9稳定的Pickering乳液液滴尺寸在经历不同离心时长后无明显变化。离心处理结果表明，2 g/L的RCNC-15～9稳定的Pickering乳液具有优异的时间稳定性和离心稳定性。

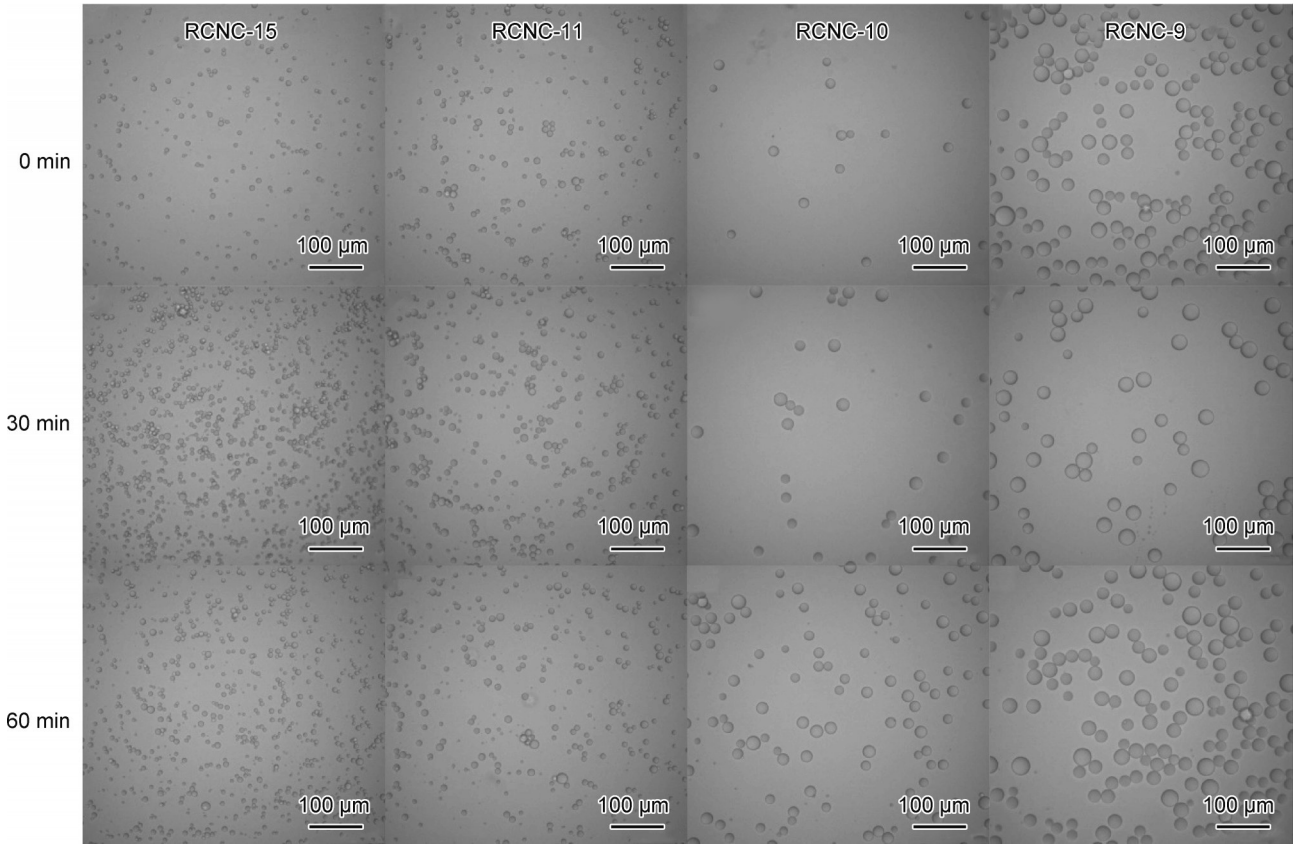


图9　2 g/L RCNC-n稳定的O/W型Pickering乳液，静置保存6个月后在10000 r/min转速下，经历不同离心时长（0、30、60 min）后的乳液液滴OM照片

Fig.9　OM images of O/W Pickering emulsion droplets stabilized by RCNC-n at a concentration of 2 g/L and after standing for 6 months and undergone different centrifuge time (0, 30, 60 min) under 10000 r/min

进一步通过在不同温度下保存检测RCNC-n所稳定Pickering乳液的温度稳定性。图10为2 g/L的RCNC-15～9稳定的Pickering乳液在室温储存6个月后，于不同温度下保存24 h后的光镜照片。可以观察到，由RCNC-15～9稳定的Pickering乳液液滴尺寸，在高温环境中保存24 h后无明显变化。Pickering乳液的热稳定性是源于稳定剂颗粒在油/水界面产生的强吸附作用所产生的空间位阻[32]。图10进一步表明，RCNC-n在两相界面产生的有效界面锚定使其具有良好的热稳定性，表明该材料可适应多种温度环境。

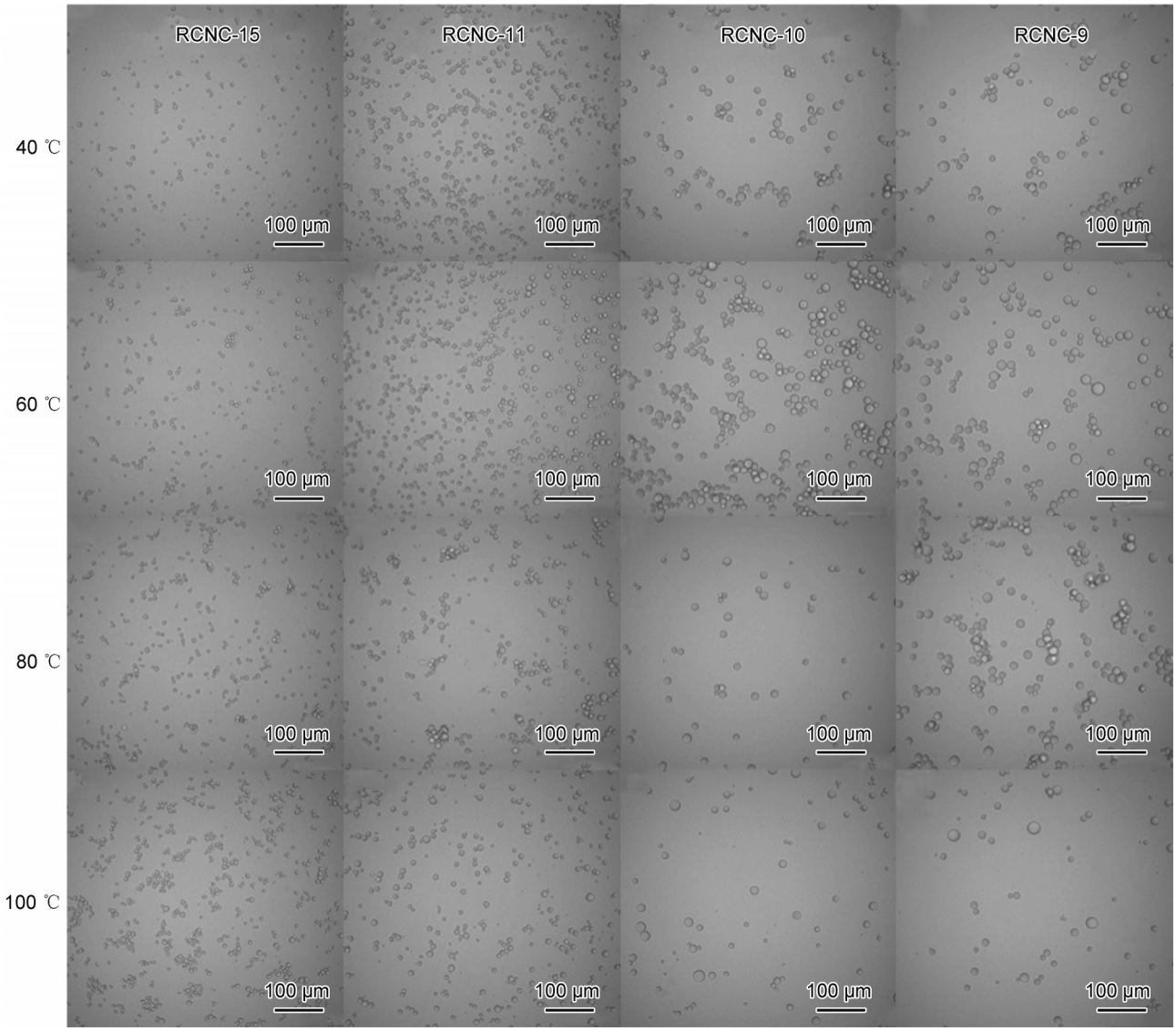


图 10　2 g/L 的 RCNC-*n* 稳定的 Pickering 乳液，静置保存 6 个月后在 40、60、80、100 ℃下分别保温 24 h 后的乳液液滴的 OM 照片

Fig.10　OM images of Pickering emulsion stabilized by RCNC-*n* with a concentration of 2 g/L after standing for 6 months and keeping at 40, 60, 80, 100 ℃ for 24 h, respectively

2.3　ZnO@RCNC-15_*x*∶2 复合材料光降解性能表征

相对于无机纳米颗粒而言，再生纤维素纳米材料作为乳液稳定剂的另一优势在于其表面具有丰富的可修饰官能团，一方面可通过化学改性调控其乳化性能，另一方面可在其表面引入其他纳米颗粒（如催化剂等）进行乳液辅助反应，提升化学反应效率。

光降解有机染料通常发生于光催化剂和污染物间的界面上[33]。然而，由于大比表面积和高表面能，氧化锌纳米颗粒（ZnO NPs）易于团聚[34]。此外，裸露的 ZnO NPs 具有很强的亲水性，使得 ZnO NPs 稳定的 Pickering 乳液性能较差[35]。因此很难有效地单独使用 ZnO NPs 降解油溶性有机染料。为了提高 ZnO NPs 的分散性和利用率，将 ZnO NPs 原位生长于乳化性能最好的 RCNC-15 表面，制备不同质量比的 ZnO@RCNC-15_*x*∶2 复合材料，进行光降解 NR 模型反应测试。

从图 11 可以观察到，随着硝酸锌用量的增加，在 RCNC-15 上原位生长的 ZnO NPs（白色亮点）的数量逐渐增加。根据 HAADF-STEM 照片和对应的 EDS 图，可以看出 ZnO NPs 在 RCNC-15 表面分布均匀。利用 ICP-MS 对其表面 ZnO 含量表征可知，ZnO@RCNC-15_1∶2、ZnO@RCNC-15_2∶2、ZnO@RCNC-15_3∶2 中 ZnO 的含量分别为 0.27%、0.47%、0.51%。然而，随着 ZnO 含量的增加，ZnO@RCNC-15_3∶2 表面开始出现 ZnO NPs 聚集（图 11(c)）。

从图 12(a)～(c)可看到，随着辐照时间的增加，NR 的光吸收强度明显降低，表明 NR 被逐渐降解。

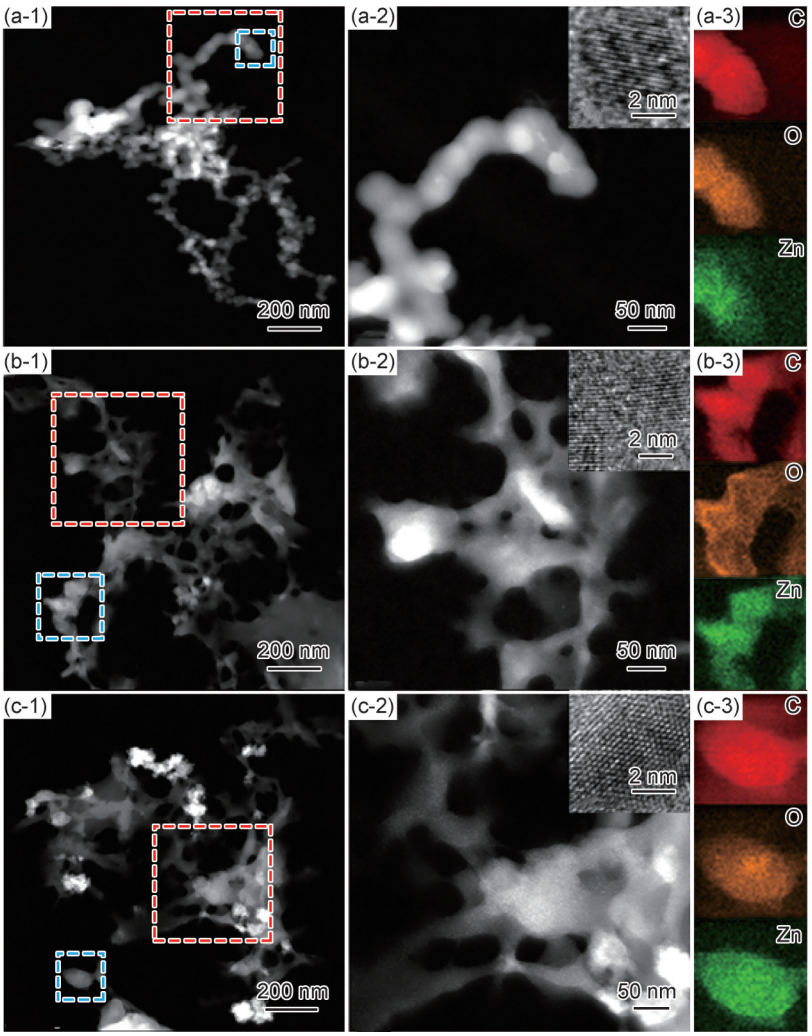


图 11　样品的 HAADF-STEM 照片(1)、红框区域放大图(2)及蓝框区域 EDS 图(3)
(a)ZnO@RCNC-15_1:2;(b)ZnO@RCNC-15_2:2;(c)ZnO@RCNC-15_3:2

Fig.11　HAADF-STEM image(1), magnified view of the red-box area(2), and the EDS mapping of the blue-box area(3) of samples
(a)ZnO@RCNC-15_1:2;(b)ZnO@RCNC-15_2:2;(c)ZnO@RCNC-15_3:2

图 12(d)为 ZnO@RCNC-15_x:2 复合材料的光降解速率与时间的关系。经计算,辐照 80 min 后,ZnO@RCNC-15_1:2、ZnO@RCNC-15_2:2、ZnO@RCNC-15_3:2 对 NR 的降解率分别为 97.5%、98.6%、97.0%。辐照 100 min 后,降解率分别达到 99.2%、99.5%、98.9%。其中 ZnO@RCNC-15_2:2 的降解效率最高。

由 ICP-MS 结果可知,ZnO@RCNC-15_2:2 的 ZnO 含量(0.47%)高于 ZnO@RCNC-15_1:2(0.27%),因此其光降解速率较 ZnO@RCNC-15_1:2 更快。然而,由于 ZnO 的强亲水性,导致原位生长了 ZnO NPs 的 RCNC-15 的乳化性能略有下降。如图 13 所示,ZnO@RCNC-15_1:2 和 ZnO@RCNC-15_2:2 稳定的乳液液滴尺寸相差不大,但与相同含量(2 g/L)的单一 RCNC-15 稳定的乳液(图 5)相比,其液滴尺寸略有增加。这主要是由于原位生长了强亲水性 ZnO NPs 的 RCNC-15 的疏水性降低从而导致乳液尺寸增加。此外,从图 13 可以观察到 ZnO@RCNC-15_3:2 稳定的乳液液滴尺寸明显变大,这主要是由于在该 ZnO NPs 含量(0.51%)下,RCNC-15 表面出现 ZnO NPs 团聚(图 11(c)),进一步导致其疏水性降低。由于 ZnO@RCNC-15_3:2 稳定的乳液液滴尺寸增加,导致油/水界面面积减小,从而降低了 ZnO NPs 与 NR 间的有效反应面积。此外,由于液滴尺寸增大导致单个液滴中 NR 含量增多,进一步导致光催化速率降低。

综上所述,在 ZnO@RCNC-15 复合材料稳定的 Pickering 乳液液滴尺寸不变的情况下(即 ZnO@RCNC-15_1:2 和 ZnO@RCNC-15_2:2),原位生长的 ZnO NPs 含量的增加可以有效提升光降解速率。然而当 ZnO NPs 含量提升至其稳定的 Pickering

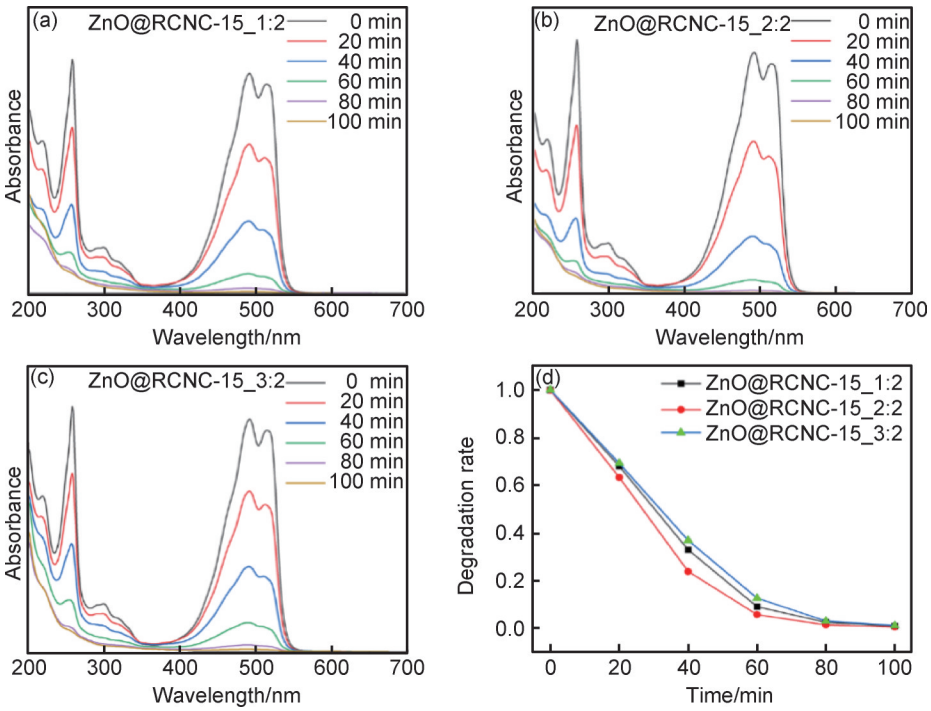


图 12 辐照 0、20、40、60、80、100 min 后 NR 的 UV-vis 光谱(a)~(c)及 ZnO@RCNC-15_*x*:2 光降解 NR 的速率与时间的关系(d)

Fig.12 UV-vis spectra of NR undergone 0, 20, 40, 60, 80, and 100 min (a)-(c), and photocatalytic degradation rate *versus* time of ZnO@RCNC-15_*x*:2 (d)

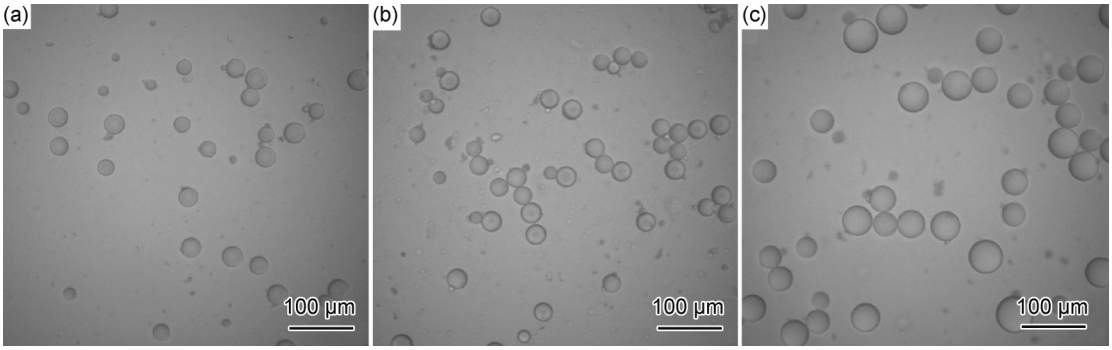


图 13 ZnO@RCNC-15_1:2(a)、ZnO@RCNC-15_2:2(b)和 ZnO@RCNC-15_3:2(c)稳定的 Pickering 乳液的 OM 照片

Fig.13 OM images of Pickering emulsion stabilized by ZnO@RCNC-15_1:2 (a), ZnO@RCNC-15_2:2 (b), and ZnO@RCNC-15_3:2 (c)

乳液液滴尺寸明显增加时(即 ZnO@RCNC-15_3:2),尽管具有较高的 ZnO NPs 含量,但其光降解速率反而大幅降低。

3 结论

(1)通过改进的多步沉淀法获得了一系列平均分子量及尺寸逐渐降低的纤维素Ⅱ型 RCNC 材料。当 RCNC 的分子量为 36 kDa 和 25 kDa 时,其分子量分布较宽且形貌不均一;当 RCNC 分子量小于等于 15 kDa 时,其分子量分布及尺寸趋于稳定,随着分子量的降低对应的尺寸减小。

(2)平均分子量为 15 kDa 的 RCNC-15 样品具有相对最优的乳化性能(包括最小尺寸的乳液液滴及低含量使用时的最佳乳液稳定性),其均一的尺寸、良好的柔软可变形能力以及较高的界面吸附自由能,使其能在两相界面产生有效界面锚定。当 RCNC 的含量大于 2 g/L 时,RCNC-15 至 RCNC-9 样品稳定的乳液都具有良好的时间、力学和温度稳定性。

(3)RCNC-15 样品的优异乳化性能使其可作为乳液反应载体,通过原位生长 ZnO NPs 实现乳液辅助高效光降解尼罗红。同时也发现,在乳液液滴尺寸一定的前提下,ZnO NPs 含量的提高有助于提升光降解速率。然而,继续提高 ZnO NPs 的含量会对 RC 乳液稳定剂的疏水性造成影响,从而导致乳液液滴尺寸增大,光降解速率减缓。

参考文献

[1] LANGAN P, NISHIYAMA Y, CHANZY H. X-ray structure of mercerized cellulose Ⅱ at 1 Å resolution[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(2): 410-416.

[2] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3941.

[3] ZHENG Y, FU Z, LI D, et al. Effects of ball milling processes on the microstructure and rheological properties of microcrystalline cellulose as a sustainable polymer additive[J]. Materials, 2018, 11(7), 1057.

[4] MANDAL A, CHAKRABARTY D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(3): 1291-1299.

[5] SHANG Z, AN X, SETA F T, et al. Improving dispersion stability of hydrochloric acid hydrolyzed cellulose nano-crystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115037.

[6] TAO P, ZHANG Y, WU Z, et al. Enzymatic pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from bagasse pulp: transition of cellulose crystal structure [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 214: 1-7.

[7] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 93: 2-25.

[8] MEDRONHO B, ROMANO A, MIGUEL M G, et al. Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 581-587.

[9] CAI J, ZHANG L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions [J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(6): 539-548.

[10] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.

[11] KUO C H, LEE C K. Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(1): 41-46.

[12] 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: 156-164.

[13] PICKERING S U. CXCVI. —Emulsions [J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1907, 91: 2001-2021.

[14] ALBERT C, BELADJINE M, TSAPIS N, et al. Pickering emulsions: preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications [J]. Journal of Controlled Release, 2019, 309: 302-332.

[15] OGAWA Y, PUTAUX J L. Transmission electron microscopy of cellulose. part 2: technical and practical aspects [J]. Cellulose, 2019, 26(1): 17-34.

[16] LUE A, ZHANG L. Advances in aqueous cellulose solvents [M]//Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical Modification. Washington, DC: American Chemical Society, 2010: 67-89.

[17] WANG S, LU A, ZHANG L. Recent advances in regenerated cellulose materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 169-206.

[18] CAI J, ZHANG L, CHANG C, et al. Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature[J]. ChemPhysChem, 2007, 8(10): 1572-1579.

[19] SÈBE G, HAM-PICHAVANT F, IBARBOURE E, et al. Supramolecular structure characterization of cellulose Ⅱ nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose Ⅰ substrates[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(2): 570-578.

[20] ISOBE N, KIMURA S, WADA M, et al. Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4): 1298-1300.

[21] KOBAYASHI K, KIMURA S, TOGAWA E, et al. Crystal transition from Na-cellulose Ⅳ to cellulose Ⅱ monitored using synchrotron X-ray diffraction[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 483-488.

[22] JUÁREZ J A, WHITBY C P. Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 319-325.

[23] WU J, MA G H. Recent studies of Pickering emulsions: particles make the difference[J]. Small, 2016, 12(34): 4633-4648.

[24] DICKINSON E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 24(1): 4-12.

[25] BINKS B P, LUMSDON S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size [J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540-4547.

[26] DESHMUKH O S, VAN DEN ENDE D, STUART M C, et al. Hard and soft colloids at fluid interfaces: adsorption, interactions, assembly & rheology[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 215-227.

[27] SCHMIDT S, LIU T, RÜTTEN S, et al. Influence of microgel architecture and oil polarity on stabilization of emulsions by stimuli-sensitive core-shell poly (*N*-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) microgels: mickering *versus* Pickering behavior? [J]. Langmuir, 2011, 27(16): 9801-9806.

[28] DESTRIBATS M, LAPEYRE V, WOLFS M, et al. Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability[J]. Soft Matter, 2011, 7(17): 7689.

[29] MADIVALA B, VANDEBRIL S, FRANSAER J, et al. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions[J]. Soft Matter, 2009, 5(8): 1717.

[30] VAFAEI S, WEN D. Modification of the Young-Laplace equation and prediction of bubble interface in the presence of nanoparticles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 225: 1-15.

[31] ASHBY N P, BINKS B P. Pickering emulsions stabilised by

Laponite clay particles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2(24): 5640-5646.

[32] SHARMA T, KUMAR G S, CHON B H, et al. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 324-334.

[33] LEFATSHE K, MUIVA C M, KEBAABETSWE L P. Extraction of nanocellulose and *in-situ* casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164: 301-308.

[34] AZIZI S, AHMAD M, MAHDAVI M, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activities of ZnO nanoparticles/cellulose nanocrystal nanocomposites [J]. BioResources, 2013, 8(2): 1841-1851.

[35] CIONTI C, VAVASSORI G, PARGOLETTI E, et al. One-step, highly stable Pickering emulsions stabilized by ZnO: tuning emulsion stability by *in situ* functionalization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628: 82-89.

基金项目:沈阳材料科学国家研究中心青年人才项目(L2019F15)

收稿日期:2024-03-28;**录用日期**:2024-05-06

通讯作者:周杨韬(1986—),男,副研究员,博士,研究方向为生物大分子的精细结构和电子显微学,联系地址:辽宁省沈阳市沈河区文化路72号金属研究所(110016),E-mail:ytzhou@imr.ac.cn

(本文责编:齐　新)