

Pickering 乳液稳定性研究进展

杨传玺¹, 王小宁², 杨诚³

1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193
2. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819
3. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014

摘要 Pickering乳液由于具有独特的界面粒子膜、环境响应性等优势,在化工新型材料和催化材料领域获得广泛应用。本文对Pickering乳液稳定机理进行综述,指出影响Pickering乳液稳定性的3个关键因子分别为界面张力、三相接触角和粒子粒径,阐明了固体颗粒表面润湿性、固体颗粒浓度、水相电解质、水相pH值、油水相体积比等因素通过固体颗粒界面膜理论和三维黏弹粒子网络机理对Pickering乳液稳定性的影响。

关键词 Pickering乳液;稳定性;稳定机理

乳液(emulsion)是由两种互不相溶的液相组成的分散体系,其中内相以液滴的形式分散于外相中^[1]。由于存在较大的油/水界面积,乳液是一种热力学不稳定体系,为维持稳定必须向体系中加入第三类物质,即稳定剂^[2]。传统的稳定剂主要为表面活性剂及具有表面活性的聚合物,并在食品、化妆品、涂料、医药、材料科学及生物技术等领域具有广泛应用^[3]。20世纪初,Ramsden发现胶体尺寸的固体颗粒可以稳定乳液,之后Pickering对这种乳液体系开展了系统的研究,为表彰Pickering在该领域的突出贡献,通常将采用胶体粒子取代传统表面活性剂稳定的乳液称为Pickering乳液^[4]。

由于Pickering乳液的稳定剂为胶体粒子,因此与表面活性剂稳定的乳液相比具有4大优势:1) Pickering乳液所需的胶体粒子浓度远远低于表面活性剂浓度,可降低乳化剂的用量,节约成本^[5];2) 部分胶体粒子具有pH或温度响应性,Pickering乳液也具有相应性能,可通过改变刺激条件实现胶体粒子的分离和回收^[6];3) 胶

体粒子对人体和环境的毒害作用远小于表面活性剂^[7];4) Pickering乳液体系不易受外界酸碱性和盐浓度、温度及油相组成的影响,具有更强的稳定性^[8]。因此,Pickering乳液在食品加工、生物医药、石油工业、农业及环境保护领域具有潜在的应用前景^[9-10]。

近几十年来,由于纳米技术的进步和发展,已经制备出不同种类和形貌的纳米粒子对Pickering乳液的稳定性能和机理进行深入分析。目前,许多学者对Pickering乳液开展了广泛细致的研究工作并取得了突出的研究成果^[11-19]。

1 Pickering乳液稳定性关键因子

1923年,Finkle等^[20]阐述了固体颗粒表面性质与稳定的乳液类型(o/w或w/o)之间的关系,对于Pickering乳液而言,不易润湿颗粒的液体容易成为分散相。因此水润性颗粒(如SiO₂)可以稳定水包油(oil-in-water,

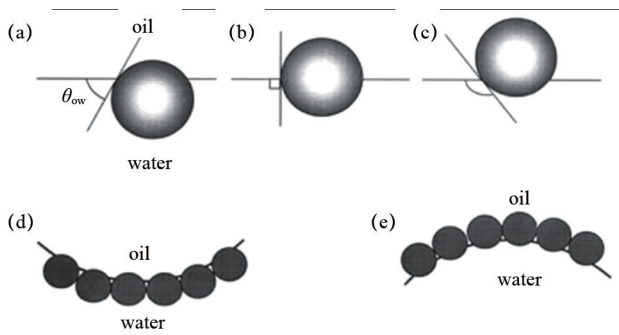
收稿日期:2017-07-10;修回日期:2017-09-08

基金项目:国家自然科学基金项目(11474187);山东省自然科学基金项目(ZR2016AM19)

作者简介:杨传玺,博士研究生,研究方向为环境纳米材料,电子信箱:yangchuanxi1989@hotmail.com;杨诚(通信作者),副教授,研究方向为凝聚态物理,电子信箱:chengyang@sdu.edu.cn

引用格式:杨传玺,王小宁,杨诚.Pickering乳液稳定性研究进展[J].科技导报,2018,36(5):70-76;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2018.05.008

o/w)乳液体系,而油润性颗粒(如炭黑)可用于稳定油包水(water-in-oil, w/o)体系,如图1所示。过分亲水或亲油的固体颗粒则更倾向于保留在水相或油相中,无法有效稳定乳液。



oil代表油相,water代表水相;(a)(d)代表三相接触角小于90°;(b)代表三相接触角等于90°;(c)(e)代表三相接触角大于90°

图1 三相接触角与乳液类型关系示意

Fig. 1 Triple-phase contact angle and emulsion type

固体颗粒的三相接触角与其界面脱附能密切相关。固体颗粒的脱附能是指将一个吸附在油水界面上的固体粒子转移到溶剂相中所需要消耗的能量,脱附能越高,乳液越稳定。固体颗粒的脱附能与颗粒的尺寸、固体颗粒在界面上的位置及界面张力有关,如式(1)表示^[21]:

$$\Delta G_{\text{remove}} = \pi R^2 \sigma (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (1)$$

式中, ΔG_{remove} 为固体颗粒脱附能,J; R 为固体颗粒半径,

nm ; σ 为界面张力,N/m; θ 为固体颗粒三相接触角, $^\circ$; $\theta < 90^\circ$ 时括号内符号为“-”,粒子亲水,易形成o/w乳液; $\theta > 90^\circ$ 时括号内符号为“+”,粒子亲油,易形成w/o乳液。

由式(1)可知, $\theta \approx 90^\circ$ 时脱附能取值最大,形成的乳液稳定性最强,理论上该粒子既能形成w/o乳液也能形成o/w乳液,此时乳液类型可能由油水相体积比决定。

胶体粒子在油水两相界面的脱附能受到粒子三相接触角的极大的影响,这为制备Pickering乳液选取胶体粒子及胶体粒子的改性提供了一定的理论依据。脱附能在解释乳液体系稳定性方面是一个重要参数,但由于固体颗粒的三相接触角很难通过实验手段准确测定,脱附能通常不能精确计算,脱附能理论只能用来定性地说问题^[22]。1992年,Denkov等^[23]首次提出乳液稳定性受到最大毛细力参数的影响,认为要形成稳定的Pickering乳液,在保证固体颗粒能稳定地吸附在油水界面的基础上,还须保证当两个分散相液滴相互接近时不会发生聚并现象,阻止两个液滴聚并的主要因素即连续相形成的液膜所能承受的压力称为最大毛细力,如图2所示,其中 R 代表固体粒子的粒径。 H 代表液滴间距, θ 代表固体颗粒三相接触角, σ 代表界面张力, L 表示两个固体粒子之间的距离,large droplet with P_1 代表大液滴的毛细力,thin liquid film with P_2 代表薄液膜承受的毛细力, r 表示液体/液体界面模拟成球形的半径, h 表示假设的液滴粒子中心与固体粒子中心的高度,最大毛细力的计算方法如式(2)表示。

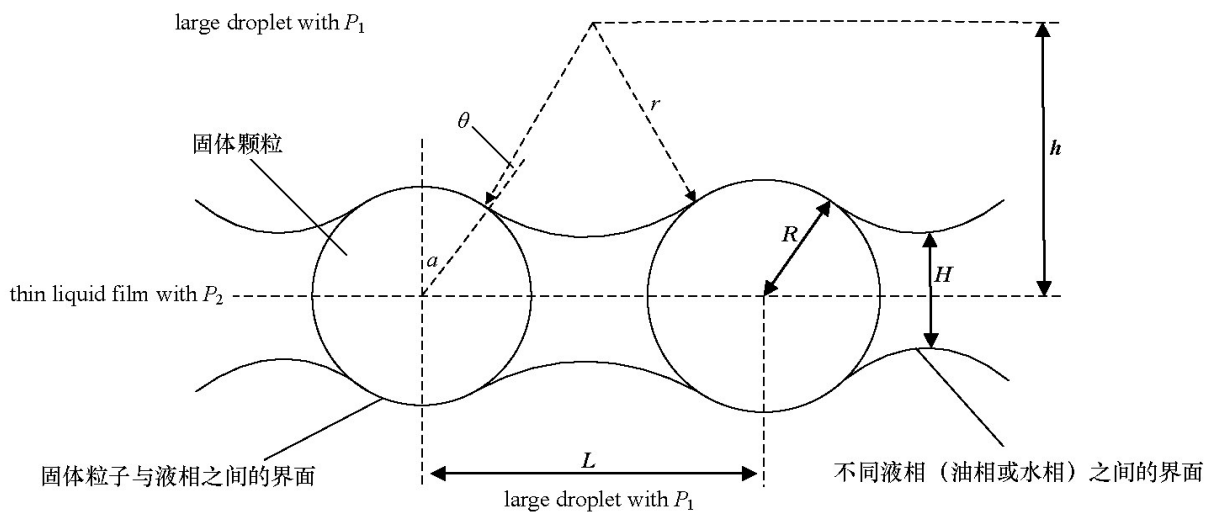


图2 最大毛细力示意

Fig. 2 Schematic of integral capillary force

$$P_c^{\max} = \pm P \frac{2\sigma}{R} \cos \theta \quad (2)$$

式中, P_c^{\max} 为最大毛细力, N ; P 为与粒子在界面的覆盖率相关的一个恒为正的参数; R 为固体颗粒半径, nm ; σ 为界面张力, N/m ; $^\circ$ 。公式中, o/w 乳液取“+”, 而 w/o 乳液取“-”。

由式(2)可知, 当接触角接近 0° 时, 最大毛细力具有较大值, 在接触角接近 90° 时具有较小值, 与式(1)的脱附能理论结果相反。2003年, Kaptay^[24] 结合脱附能理论和最大毛细力理论, 对不同的乳液进行计算分析, 认为当粒子接触角在接近 90° 时 Pickering 乳液并不稳定, 反而在 70° 和 110° 左右 Pickering 乳液最稳定, 结果如图3所示。

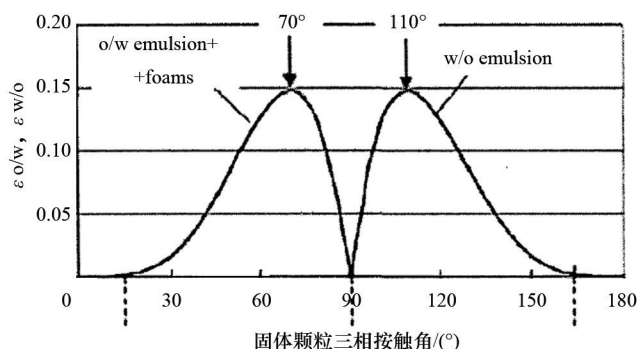


图3 乳液稳定性与固体颗粒三相接触角的关系
横坐标为固体颗粒三相接触角, 纵坐标为 o/w 或 w/o 乳液稳定性, 其中数值越大表示所形成的乳液越稳定

图3 乳液稳定性与固体颗粒三相接触角的关系

Fig. 3 Emulsion stability and triple-phase contact angle

需要注意, 最大毛细力理论也存在缺陷, 理论中颗粒被假定为在界面上静止并且忽略了颗粒之间的相互作用, 因此虽然与一般的乳液稳定性变化趋势相一致, 但实验值往往与理论值存在偏差。

2012年, Tavacoli 等^[25] 考虑到实验环境中存在重力场, 因此重力场下 Pickering 乳液的稳定性受参数 B (重力场作用下粒子是否能继续处在油水界面) 的影响, 如式(3)所示

$$B_o = R^2 \Delta \rho g / \sigma (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

式中, B_o 为重力场使粒子从界面脱落的作用力与界面能使粒子固定在界面的作用力的比值, 一般认为 B_o 大于 $3/4$ 时重力将会使粒子从界面脱落。 $\Delta \rho$ 为粒子与连续相的密度差单位为 g/cm^3 , g 为重力加速度, 单位是 m/s^2 。通常情况下 Pickering 乳液稳定性可不考虑重力场作用, 仅当 R 、 $\Delta \rho$ 或 g 特别大 (例如高速离心), 重力场产生不可忽略的影响时, 才会考虑重力场作用^[26]。

综合式(1)~(3)可知, Pickering 乳液稳定性的3个关键因子为界面张力、三相接触角和粒子粒径。界面张力 σ 在式(1)~(3)中均对乳液稳定产生正面影响, 即两相界面张力越大, Pickering 乳液越稳定。三相接触角 θ 对 Pickering 乳液稳定的影响较复杂, $\cos \theta$ 在式(1)和(3)中对乳液稳定产生负面影响, 即当 $\theta=90^\circ$ 时对乳液稳定最有利, 而 $\cos \theta$ 在式(2)中对乳液稳定产生正面影响, 即 $\theta=0^\circ$ 或 180° 时对乳液稳定最有利, 因此通常 θ 在 70° 和 110° 时乳液最稳定。粒子粒径 R 在式(1)中对乳液稳定产生正面影响, 粒子粒径越大, 对提高乳液稳定性越有利, 而 R 在式(2)和(3)中对乳液稳定产生负面影响, 粒子粒径越小, 对提高乳液稳定性越有利, 因此粒子粒径通常为 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

2 Pickering 乳液稳定机理

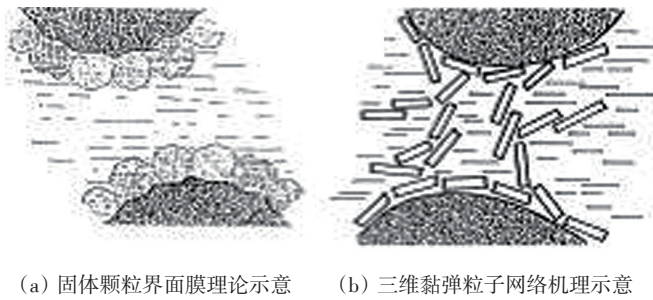
目前, Pickering 乳液稳定机理主要存在两种主要的观点, 一种观点认为 Pickering 乳液的稳定性与粒子吸附在油水界面形成的保护膜有关, 另一种观点认为粒子在体系中形成一个三维网络结构提高了乳液连续相的黏度。

2.1 固体颗粒界面膜理论

固体颗粒界面膜理论又称机械阻隔理论如图4(a)所示, 该理论认为固体颗粒乳化剂在乳液液滴表面紧密排布, 在油/水界面间形成了一层致密的膜, 空间上阻隔了乳液液滴之间的碰撞聚并; 同时颗粒乳化剂吸附在液滴表面, 也增加了乳液液滴之间的相互斥力, 两者共同作用提高了乳液的稳定性^[27]。目前通过激光共聚焦等手段, 能够实现对稳定粒子进行染色, 可以观察到液滴表面存在明显的粒子层^[28]。

2.2 三维黏弹粒子网络机理

吸附在油/水界面上的胶体颗粒之间的相互作用主要有静电作用力、偶极作用力、范德华作用力、疏水作用力和 DLVO 作用力。当颗粒吸附在油/水界面上, 颗粒间的静电作用力、疏水作用力和 DLVO 排斥通过水相作用, 偶极作用力通过油相作用, 而范德华作用力则通过水相和油相作用。Lagaly 等^[29] 在研究膨润土和蒙脱土稳定的 Pickering 乳液时发现体系中存在三维网络结构, 一方面可以有效的减缓或者抑制乳液的分层现象, 另一方面可以阻止液滴靠近和碰撞, 减少乳液滴之间聚结现象的产生, 如图4(b)所示。



(a) 固体颗粒界面膜理论示意 (b) 三维黏弹粒子网络机理示意

图4 Pickering乳液的稳定机理

Fig. 4 Stabilization mechanisms of Pickering emulsion

3 Pickering乳液稳定性能影响因素

影响Pickering乳液稳定性的因素有很多,主要是通过影响乳液体系的界面张力、三相接触角和粒子粒径3个参数改变Pickering乳液的稳定性,因此将Pickering

乳液影响因素分为固体粒子本身性质、Pickering乳液制备过程和外部环境因素3个方面。

3.1 颗粒表面润湿性

为使固体颗粒能够有效地稳定乳液,固体颗粒稳定剂能够被两种液体部分润湿,即颗粒具有一定的润湿性,颗粒的润湿性通常用三相接触角 θ 描述,三相接触角的大小决定了乳液的类型和稳定性(表1)^[30-31]。

3.2 固体颗粒浓度

在给定的乳化条件下,初始固体颗粒浓度对液滴粒径和乳液稳定性具有重要影响。胶体粒子浓度对Pickering乳液的稳定性的影响与表面活性剂一致, Pickering乳滴的粒径随着胶体粒子浓度的增加开始先下降,当到达一最小值时,粒径基本保持不变^[32]。低粒子浓度会导致乳液不稳定,高粒子浓度可能会对连续相的流体力学性质产生影响,提高乳液的稳定性。

表1 固体颗粒三相接触角与乳液类型/稳定性的关系

Table 1 Triple-phase contact angle and type/stability of emulsion

三相接触角	性能	稳定性
远小于 90°	极端亲水,完全溶于水相,不易形成稳定的乳液	不稳定
小于 90°	亲水,容易被水相润湿,易形成o/w乳液	较稳定
稍小于 90°	亲水性稍强于疏水性,易形成o/w乳液	稳定
稍大于 90°	疏水性稍强于亲水性,易形成w/o乳液	稳定
大于 90°	疏水,容易被油相润湿,易形成w/o乳液	较稳定
远大于 90°	极端疏水,完全溶于油相,不易形成稳定的乳液	不稳定

Binks等^[33]通过研究球状纳米 SiO_2 粒子浓度对Pickering乳液的影响发现胶体粒子浓度与Pickering乳液稳定性和乳滴大小有密切关系,结果表明当粒子质量浓度在3%以下时,随着浓度的提高,乳滴粒径减小,胶体粒子几乎全部吸附在乳滴表面;而当粒子质量浓度继续增加,一直到5.6%时,乳滴粒径变化幅度很小。Liu等^[34]通过研究埃洛石浓度对水包苯乙烯Pickering乳液的稳定性和乳滴粒径的影响发现,当埃洛石浓度比较低时,形成的乳滴粒径比较大,容易分相导致破乳;随着埃洛石浓度增加,乳滴越来越小,乳液的稳定性得到提高;当埃洛石浓度提高到一定程度后,乳滴粒径保持不变,并且有很明显的多余的埃洛石沉积在瓶子的底部,实验结果与Binks研究结果一致。

3.3 水相电解质

当水相中含有电解质时,会导致水相颗粒不稳定,

发生絮凝和聚沉现象。Binks等^[35]研究了亲水性 SiO_2 稳定水包甲苯乳液体系的稳定性与氯化镧浓度的关系,结果表明当 SiO_2 水溶液中添加1~2 mmol/L LaCl_3 后, SiO_2 开始出现絮凝,乳液体系的稳定性开始明显提高;当添加2~5 mmol/L LaCl_3 之后,体系稳定性开始逐渐下降;而继续提高 LaCl_3 浓度之后,形成的乳液体系反而容易破乳。因此,低浓度盐类导致粒子适当絮凝,适当絮凝的胶体粒子有利于乳液的稳定;当盐类浓度过高时,形成的絮凝状稳定剂粒径太大,乳液容易破乳。

电解质的加入对Pickering乳液稳定性的影响非常复杂,除了可以调节胶体粒子的絮凝程度外,对胶体粒子所带电位和界面吸附行为具有重要的影响。Lagaly等^[29]通过改性的蒙脱土粒子稳定乳液,研究发现向蒙脱土溶液中加入 CaCl_2 后,会导致带负电的粒子之间的静电斥力变小,吸附在乳滴表面的粒子形成致密的吸

附膜,提高了乳液的稳定性;而向体系中加入 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 后,带负电的粒子表面电荷密度会增加,特别是粒子的边缘部位,从而增加粒子之间的静电斥力,因此乳液的稳定性变差。

3.4 水相 pH 值

胶体粒子的润湿性或者电性质影响胶体粒子在界面的吸附行为,而这些性质能够通过调节粒子的水相 pH 值改变。目前多数学者集中于考查用调节 pH 值的方法控制颗粒的润湿性,从而控制颗粒稳定的乳液类型与稳定性^[36]。利用调节 pH 值的方法控制胶体粒子的润湿性,从而进一步控制 Pickering 乳液的类型与稳定性,如在颗粒表面引入羧基和胺基等基团实现对颗粒表面电荷的控制的 pH 值响应性的颗粒的制备^[37]。

Armes 等^[38]合成了 pH 值敏感的聚苯乙烯小球作为稳定剂并成功制备了 pH 值响应的 o/w 乳液,当 pH 值较低时,颗粒表面的氨基大量质子化,导致颗粒非常亲水无法稳定乳液;当 pH 值升高时,颗粒表面的氨基质子化程度降低,颗粒具有适宜的亲疏水性,能够形成稳定的 o/w 乳液,如图 5 所示。

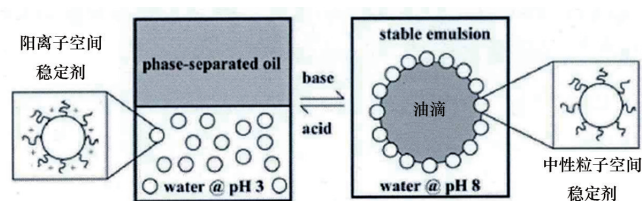


图 5 pH 值敏感的聚苯乙烯小球制备的 o/w 乳液稳定机理

Fig. 5 Schematic diagram of the formation of an o/w emulsion using pH-responsive polystyrene latex particles

3.5 油水相体积比

油水相体积比是影响 Pickering 乳液体系稳定性的主要因素之一,随着内相体积的增加,乳液乳滴的粒径随之变大,当内相体积增加到一定程度,油水界面处吸附的固体颗粒不足以阻止液滴之间的并聚,会发生相反转现象。Binks 等^[33]通过研究亲水性 SiO_2 固体颗粒稳定 Pickering 乳液发现,当 SiO_2 固体颗粒的浓度不变时,在油相的体积分数为 70% 时稳定的 Pickering 乳液体系会发生突然的相反转,从水包油型变为油包水型乳液。

近年来,高内相 Pickering 乳液成为研究油水相体积比影响 Pickering 乳液稳定性的典型实例。高内相乳液是指分散相的体积分数在 74% 以上,甚至高达 99% 的乳液。2008 年, Vivian 等^[39]首次通过油酸分子处理

SiO_2 在油水界面自组装形成 92% 的油包水 Pickering 乳液。到目前为止,见诸报道的能够实现高内相 Pickering 乳液稳定的胶体粒子十分有限,主要集中在一些经过物理改性或化学改性的无机粒子,如在表面功能化双亲性嵌段共聚物的疏水性碳纳米管、修饰疏水性分子来调节其表面润湿性的亲水性 SiO_2 和 TiO_2 等^[40-41]。Ni 等^[42]利用反应条件温和的水热法制备了双亲性的中空碳微球,通过调节水热反应的温度调控中空碳微球的表面润湿性,并成功制备了高内相 Pickering 乳液,为高内相 Pickering 乳液的发展提供了一条新思路。

3.6 其他影响条件

除了上述影响因素外, Pickering 乳液的稳定性也受到一些其他因素的影响,如胶体粒子的尺寸和形貌、胶体粒子的最初分散介质、胶体粒子间的相互作用、油相类型、Pickering 乳液的体相流变性、Pickering 乳液的界面流变性、乳化方式和时间、均质速度以及表面活性剂的加入等^[43-45]。事实上,各个因素之间是相辅相成的,如改变体系 pH 值也会改变体系的盐离子强度,调节水相 pH 值的同时会改变胶体粒子的表面润湿性和界面吸附行为。

4 结论

Pickering 乳液与表面活性剂稳定的乳液相比,由于具有界面粒子膜、环境响应性、对人体和环境更加安全环保、更高的稳定性等优势在化工新型材料、功能材料、催化材料和生物医药材料领域具有广泛的应用前景。

1) 基于固体粒子的三相接触角和脱附能理论、最大毛细力理论和重力场影响,提出影响 Pickering 乳液稳定性的 3 个关键因子分别为界面张力、三相接触角和粒子粒径。

2) 提出 Pickering 乳液稳定机理包括固体颗粒界面膜理论和三维黏弹粒子网络机理。

3) 阐明 Pickering 乳液稳定性影响因素,包括固体颗粒表面润湿性、固体颗粒浓度、水相电解质、水相 pH 值、油水相体积比等。

参考文献 (References)

[1] Wang C, Fu X, Tang C H, et al. Octenylsuccinate starch spher-

- ulites as a stabilizer for Pickering emulsions[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 298–304.
- [2] 周君, 乔秀颖, 孙康. Pickering乳液的制备和应用研究进展[J]. *化学通报*, 2012, 75(2): 99–105.
Zhou Jun, Qiao Xiuying, Sun Kang. Advance in the investigations of the preparation and application of Pickering emulsion[J]. *Chemistry Bulletin*, 2012, 75(2): 99–105.
- [3] Pera-Titus M, Leclercq L, Clacens J M, et al. Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(7): 2006–2021.
- [4] Chevalier Y, Bolzinger M A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions[J]. *Colloid Surface A*, 2013, 439: 23–34.
- [5] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering乳状液的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(7/8): 1418–1426.
Yang Fei, Wang Jun, Lan Qiang, et al. Research progress on Pickering emulsions[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(7/8): 1418–1426.
- [6] Wei Z, Yang Y, Yang R, et al. Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(11): 3230–3236.
- [7] Yang H, Fu L, Wei L, et al. Compartmentalization of incompatible reagents within pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1362–1371.
- [8] Tan Y, Xu K, Liu C, et al. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize Pickering emulsion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1358–1363.
- [9] Li W, Chu W L, Jin W, et al. In situ SERS monitored photoactive yellow protein (PYP) chromophore model elimination, nano-catalyzed phenyl redox and I2 addition reactions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(112): 111144–111147.
- [10] Chen D T, Han X J, Jin W, et al. Metal nanoparticle catalyzed cyclobutane cleavage reaction[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(122): 100722–100724.
- [11] Skelton T S, Grossiord N, Morgan A R, et al. Quiescent water-in-oil Pickering emulsions as a route toward healthier fruit juice infused chocolate confectionary[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 19289–19295.
- [12] Lagaly G, Reese M, Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions: II. Rheological properties of smectite-laden emulsions[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 14(5): 279–298.
- [13] Czarnecki J, Khristov K, Masliyah J, et al. Application of Scheludko-Exerowa thin liquid film technique to studies of petroleum W/O emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 519: 2–10.
- [14] Yang T, Hu Y, Wang C Y, et al. Fabrication of hierarchical macroporous biocompatible scaffolds by combining Pickering high internal phase emulsion templates with three-dimensional printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 22950–22958.
- [15] Zhang L, Li Z B, Wang L, et al. High temperature stable w/o emulsions prepared with in-situ hydrophobically modified rod-like sepiolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493: 378–384.
- [16] Yi W Y, Wu H, Wang H T, et al. Interconnectivity of macroporous hydrogels prepared via graphene oxide-stabilized Pickering high internal phase emulsions[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 982–990.
- [17] Ji Y F, Kang W, Hu L L, et al. Study on shearing resistance and the stability of o/w emulsion of the inclusive and hydrophobic association systems by activation energy methodology[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(8): 517.
- [18] Tian J, Jin J, Zheng F, et al. Self-assembly of gold nanoparticles and polystyrene: a highly versatile approach to the preparation of colloidal particles with polystyrene cores and gold nanoparticle coronae[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8762–8768.
- [10] Pi G L, Mao L L, Bao M T, et al. Preparation of oil-in-seawater emulsions based on environmentally benign nanoparticles and biosurfactant for oil spill remediation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2686–2693.
- [20] Finkle P, Draper H D, Hildebrand J H. The theory of emulsification I[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1923, 45(12): 2780–2788.
- [21] Binks B P, Lumsdon S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8622–8631.
- [22] Liu H, Gao Q, Liu H, et al. Facile preparation of core-shell nanocomposite microgels[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2014, 53(1): 52–66.
- [23] Denkov N D, Ivanov I B, Kralchevsky P A, et al. A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 150(2): 589–593.
- [24] Kaptay G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282: 387–401.
- [25] Tavacoli J W, Katgert G, Kim E G, et al. Size limit for particle-stabilized emulsion droplets under gravity[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(26): 268306.
- [26] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100: 503–546.
- [27] 易成林, 杨逸群, 江金强, 等. 颗粒乳化剂的研究及应用[J]. *化学进展*, 2011, 23(1): 65–79.
Yi Chenglin, Yang Yiqun, Jiang Jinqiang, et al. Research and application of particle emulsifiers[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(1): 65–79.
- [28] Binks B P, Rodrigues J A. Inversion of emulsions stabilized solely by ionizable nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie*,

- 2005, 117(3): 445–448.
- [29] Lagaly G, Reese M, Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions: I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 14(1): 83–103.
- [30] Akartuna I, Studart A R, Tervoort E, et al. Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles[J]. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7161–7168.
- [31] Stiller S, Gers-Barlag H, Lergenmueller M, et al. Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 232(2): 261–267.
- [32] Yin G, Zheng Z, Wang H, et al. Slightly surface-functionalized polystyrene microspheres prepared via Pickering emulsion polymerization using for electrophoretic displays[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(2): 456–464.
- [33] Binks B P, Whitby C P. Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: aspects of emulsification[J]. *Langmuir*, 2004, 20(4): 1130–1137.
- [34] Liu H, Wang C, Zou S, et al. Facile fabrication of polystyrene/halloysite nanotube microspheres with core-shell structure via Pickering suspension polymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2012, 69(7): 765–777.
- [35] Binks B P, Lumsdon S O. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(12): 3007–3016.
- [36] Yang F, Liu S, Xu J, et al. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1): 159–169.
- [37] 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.
- [38] Amalvy J I, Armes S P, Binks B P, et al. Use of sterically-stabilised polystyrene latex particles as a pH-responsive particulate emulsifier to prepare surfactant-free oil-in-water emulsions[J]. *Chemical Communications*, 2003(15): 1826–1827.
- [39] Ikem V O, Menner A, Bismarck A. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(43): 8277–8279.
- [40] Ikem V O, Menner A, Bismarck A. Tailoring the mechanical performance of highly permeable macroporous polymers synthesized via Pickering emulsion templating[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(14): 6571–6577.
- [41] Hermant M C, Klumperman B, Koning C E. Conductive Pickering-poly (high internal phase emulsion) composite foams prepared with low loadings of single-walled carbon nanotubes [J]. *Chemical Communications*, 2009(19): 2738–2740.
- [42] Ni D Z, Wang L, Sun Y H, et al. Amphiphilic hollow carbonaceous microspheres with permeable shells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(25): 4223–4227.
- [43] 刘悦, 陈朝霞, 段兰兰, 等. Pickering乳液聚合制备聚合物/GO复合乳液研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2015(2): 93–96.
Liu Yue, Chen Zhaoxia, Duan Lanlan et al. Research progress of polymer/GO composite emulsion in Pickering emulsion polymerization[J]. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2015(2): 93–96.
- [44] Ge S J, Xiong L, Li M, et al. Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles: Influence of starch variety and particle size[J]. *Food Chemistry*, 2017, 234: 339–347.
- [45] Fan J B, Huang C, Jiang L, et al. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to healthcare applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(17): 2222–2235.

Research progress on the stability of Pickering emulsion

YANG Chuanxi¹, WANG Xiaoning², YANG Cheng³

1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China

2. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China

3. School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China

Abstract In recent years, great attention was paid to the Pickering emulsion in the field of new chemical materials and catalytic materials due to its unique interfacial particle layer and stimuli-responsiveness. In this paper, the stabilization mechanism of the Pickering emulsion is reviewed. Three key factors are identified: the interfacial tension, the triple-phase contact angle, and the particle grain size. The influential factors of the Pickering emulsion stability are comprehensively discussed, including the wettability of particles, the particle concentration, the electrolyte in the aqueous phase, the aqueous pH, and the oil/water volume ratio, based on the mechanical barrier mechanism and the three-dimensional viscoelastic particle network mechanism.

Keywords Pickering emulsion; stability; stabilization mechanism ●



(责任编辑 田恬)