

中图分类号：TB324

单位代码：10425

学 号：Z16090703



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

基于聚合物颗粒的 Pickering 乳液稳定性能研究

Stability of Pickering emulsion based on polymer particles

工程领域： 材料工程

研究方向： 材料失效与表面改性

作者姓名： 谭嘉林

校内导师： 张 军 教授

二〇一九年五月

Stability of Pickering emulsion based on polymer particles

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Tan Jialin

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： _____

日期： 年 月 日

指导教师签名： _____

日期： 年 月 日

摘 要

Pickering 乳液具有乳化剂用量低、毒性低以及乳液稳定性高等特点，因此在造纸、药物、化妆品、材料和污水处理等方面具有重大的应用价值。近年来备受科学家们关注的聚合物颗粒乳化剂，因其具有种类多样，结构易于控制，亲疏水性可调，同时还可赋予其环境响应性等优势，因此具有更高的发展潜力。目前，文献中报道的聚合物颗粒乳化剂大多是通过乳液聚合、沉淀聚合以及聚合物在选择性溶剂地自组装等方法制备，乳液聚合和沉淀聚合方法制备的聚合物颗粒乳化剂尺寸形貌单一、后处理困难，自组装方法的制备过程步骤复杂、分散液浓度较低。上述制备方法的缺陷和不足限制了聚合物颗粒在 Pickering 乳液中的进一步应用。因此，探索简单快捷的聚合物颗粒乳化剂制备方法对于聚合物颗粒乳化剂进一步应用和发展具有重要意义。而聚合诱导自组装方法是近年来发展起来的一种制备聚合物纳米材料的新方法。一锅法制备、操作简单、固含量高，特别在聚合物颗粒形貌尺寸调控方面具有明显的优势。

基于此，本文利用聚合诱导自组装方法制备了具有不同颗粒尺寸、不同亲水性强弱的聚合物纳米颗粒，并以此聚合物颗粒作为乳化剂配置了稳定的 O/W 乳液，进一步研究了交联剂的加入，聚合物颗粒乳化剂的浓度、尺寸以及亲水性强弱等因素对乳液稳定性的影响。我们希望通过探索简单快捷的聚合物颗粒乳化剂制备方法，研究聚合物颗粒结构特性对 Pickering 乳液的影响，能够进一步完善聚合物颗粒乳化剂的乳化机理，为 Pickering 乳液的制备提供一定的借鉴。

首先，通过 RAFT 聚合方法制备了大分子链转移剂 *S*-十二烷基-*S'*-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯封端的聚乙二醇 (mPEG-DMP)，并通过聚合诱导自组装法制备了两亲性聚合物纳米颗粒聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸羟丙酯 (PEG-*b*-PHPMA)，进一步通过核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)、纳米激光粒度仪 (DLS) 和透射电子显微镜 (TEM) 等表征手段对聚合物结构和聚合物纳米颗粒的形貌进行了表征。结果表明：1) 通过调节反应体系的浓度、投料比例得到了具有不同尺寸的球形 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒；2) 通过改变大分子链转移剂得到了亲水性更弱的球形聚(甘油单甲基丙烯酸酯)-*b*-聚甲基丙烯酸羟丙酯 (PGMA-*b*-PHPMA) 聚合物颗粒。实验证明该方法操作简单、尺寸可控、固含量高。

然后，以得到的聚合物颗粒为乳化剂配置 Pickering 乳液，并利用光学显微镜、界面

张力仪和紫外可见分光光度计进行表征。结果表明：1) 交联结构的形成是防止聚合物颗粒在剪切条件下被分散成聚合物链，从而能配置稳定 Pickering 乳液的必要条件；2) 聚合物颗粒乳化剂浓度越高，油水界面张力越低，使乳胶粒越小，乳液稳定性越好；3) 通过对比实验发现，小尺寸的聚合物颗粒乳化剂可以更快地移动到油水界面，在油水界面处具有更高的吸附率，造成油水界面张力更低，所稳定的乳液乳胶粒更小，稳定性更好；4) 和 PEG-*b*-PHPMA 颗粒相比，亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒移动到油水界面处的速度快，吸附效率更高，造成的油水界面张力更低，所稳定的乳液乳胶粒更小，乳液的稳定性更好；5) 在释放布洛芬的实验中，通过改变释放介质的 pH，可以有效地调节释放速度，而且和纯油相的释放相比，Pickering 乳液释放更慢，这表明吸附在油水界面处的颗粒起到了一定的阻碍效果。

关键词：Pickering 乳液，聚合物颗粒，聚合诱导自组装，乳化效率

Stability of Pickering emulsion based on polymer particles

Tan Jialin (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Pickering emulsion is characterized by low amount of emulsifier, low toxicity and high stability, so it has great potential application value in papermaking, medicine, cosmetics, materials and sewage treatment. Polymer particle emulsifiers are favored by scientists due to their diverse types, easy to control structure, adjustable hydrophilic and hydrophobic properties, higher emulsification performance and environmental responsiveness. At present, most polymer particles reported in the literature are prepared by emulsion polymerization, precipitation polymerization and self-assembly of polymer in selective solvent. However, particle size and morphology prepared by emulsion polymerization and precipitation polymerization are relatively simple, the preparation process of self-assembly method is complex, post-treatment is difficult, and the concentration of dispersion solution is low. Polymerization induced self - assembly is a new method to prepare polymer nanomaterials. And it has obvious advantages, for example, one-pot preparation, simple operation, high solid content, especially in polymer particle size control.

Therefore, in this paper, polymer nanoparticles with different particle sizes and hydrophilicity were prepared by polymerization induced self-assembly method and used as particle emulsifier to study the influence of the addition of crosslinking agents, particle concentration, particle size and hydrophilicity on the emulsification performance. We hope that by exploring simple and fast preparation methods of polymer particle emulsifier, and the influencing factors of stable polymer particle emulsifier Pickering emulsion, so as to further improve the emulsification mechanism of polymer particle emulsifier and provide guidance for the preparation of Pickering emulsion.

First of all, we prepared macromolecular chain transfer agents mPEG-DMP by RAFT polymerization, amphiphilic polymer nanoparticles PEG-*b*-PHPMA by polymerization - induced self – assembly. And the polymer nanoparticles were characterized by nuclear

magnetic resonance hydrogen spectroscopy(H^1 NMR), nano-laser particle size meter(DLS) and transmission electron microscope (TEM) . The results showed that the polymer nanoparticles with different sizes of PEG-*b*-PHPMA were obtained by adjusting the concentration and feeding proportion of the reaction system, and the polymer particles with weaker hydrophilicity PGMA-*b*-PHPMA were obtained by changing the macromolecular chain transfer agent.

Then, The resulting polymer particles were used as emulsifiers to prepare Pickering emulsion, and the emulsion was characterized by optical microscope, interfacial tensiometer and uv-vis spectrophotometer. The results show that: 1) The formation of crosslinking structure is a necessary condition for preventing polymer particles from being dispersed into polymer chains in high shear to the successful configuration of Pickering emulsion; 2) Increasing the concentration of polymer particles can make the distribution of emulsion particles more uniform and smaller; 3) Compared with the large-particle emulsifier, the small-particle emulsifier has lower interfacial tension, can move to the oil-water interface more quickly and has higher adsorption efficiency, so that when used as the emulsifier, the emulsion particles obtained are smaller and more stable; 4) Compared with PEG-*b*-PHPMA particles, the weak hydrophilic PGMA-*b*-PHPMA particles have lower interfacial tension, faster movement to the oil-water interface, higher adsorption efficiency, smaller latex particles and better emulsion stability; 5) In the experiment of ibuprofen release, the release rate can be effectively adjusted by changing the pH of the system, and the release rate of Pickering emulsion is slower than that of pure oil phase, indicating that particles adsorbed at the oil-water interface play a certain blocking effect.

Key words: Pickering emulsion, Polymer particles, Polymerization Induced Self-Assembly, Adsorption efficiency, Emulsification efficiency

目 录

第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 Pickering 乳液的稳定机理	1
1.3 Pickering 乳液的发展	3
1.3.1 无机颗粒乳化剂	3
1.3.2 表面改性无机颗粒乳化剂	4
1.3.3 聚合物颗粒乳化剂	8
1.3.4 Pickering 乳液的应用	12
1.4 有机颗粒乳化剂的制备方法	13
1.5 聚合诱导自组装	16
1.5.1 聚合诱导自组装简介	16
1.5.2 聚合诱导自组装发展	17
1.6 立题依据以及研究内容	20
第二章 聚合物纳米颗粒的制备	25
2.1 引言	25
2.2 实验部分	25
2.2.1 实验药品及仪器	25
2.2.2 2-十二烷基磺胺基磺胺-2-甲基丙基甲氧基封接甲氧基聚(乙二醇)(mPEG-DMP)的合成	27
2.2.3 PEG- <i>b</i> -PHPMA 聚合物纳米颗粒的制备	27
2.2.4 聚(甘油单甲基丙烯酸酯)(PGMA-DMP)的合成	28
2.2.5 PGMA- <i>b</i> -PHPMA 聚合物纳米颗粒的制备	29
2.3 表征方法	29
2.4 结果与讨论	30
2.4.1 PEG- <i>b</i> -PHPMA 聚合物结构与颗粒形貌表征	30
2.4.2 PGMA- <i>b</i> -PHPMA 聚合物结构与颗粒形貌表征	32
2.5 小结	33
第三章 PEG- <i>b</i> -PHPMA 聚合物颗粒稳定 Pickering 乳液的稳定性研究	34

3.1 引言.....	34
3.2 实验部分.....	34
3.2.1 实验药品及仪器.....	34
3.2.2 Pickering 乳液的配置.....	35
3.2.3 布洛芬的包载和释放.....	36
3.3 表征方法.....	36
3.4 结果与讨论.....	37
3.4.1 颗粒交联对乳液的影响.....	37
3.4.2 聚合物颗粒尺寸对乳液的影响.....	38
3.4.3 聚合物颗粒尺寸对乳液的影响.....	39
3.4.4 布洛芬的包载和释放.....	42
3.5 小结.....	43
第四章 聚合物颗粒亲水性强弱对乳液稳定性的影响.....	45
4.1 引言.....	45
4.2 实验部分.....	45
4.2.1 实验药品及仪器.....	45
4.2.2 Pickering 乳液的配置.....	45
4.2.3 布洛芬的包载和释放.....	46
4.3 表征方法.....	46
4.4 结果与讨论.....	46
4.4.1 接触角测量.....	46
4.4.2 聚合物颗粒乳化剂的亲水性强弱对乳液的影响.....	47
4.4.3 布洛芬的包载与释放.....	51
4.4.4 小结.....	51
结 论.....	53
参考文献.....	54
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	64
致 谢.....	65

第一章 绪论

1.1 前言

乳液 (emulsions) 通常是由两种互不相溶或部分相溶的液相所组成的分散体系。简单乳液可以分为水包油 (O/W) 和油包水 (W/O) 两种类型, 前者是将油分散在水中, 后者是将水分散在油中。

作为一个多相混合系统, 乳液通常包含油相、水相和乳化剂三个主要组成成分^[1]。近年来, 随着乳液的不断发展, 所用乳化剂的种类也越来越多, 并且都展现出了其各自的特点, 例如表面活性剂^[2-5], 聚合物^[6-10], 蛋白质^[11-16]和颗粒^[17-20]。颗粒所稳定的乳液, 也被称为 Pickering 乳液, 大多是采用毫米或纳米尺寸的颗粒作为界面乳化剂。和传统的聚合物链、蛋白质所稳定的乳液相比, Pickering 乳液往往具有长期稳定性, 乳化剂中大大减少了表面活性剂的使用, 表现出低毒性和良好的生物相容性^[21]。因此, Pickering 乳液在水处理、医药、催化、化妆品以及材料等方面都得到了广泛的关注, 具有重大的潜在应用价值^[22,23]。

随着纳米技术的不断发展, 固体颗粒乳化剂的种类也从最初的无机颗粒逐步拓展到有机/无机杂化颗粒再到聚合物颗粒乳化剂。由于聚合物颗粒乳化剂的种类多样, 颗粒性质通过分子设计可以实现可控调节, 因此相对于最初的无机颗粒乳化剂, 聚合物颗粒乳化剂在制备环境响应性乳液, 提高乳化效率以及扩展乳液的应用等方面都具有非常明显的优势, 逐渐引起了科学家们的关注^[24-26]。目前, 文献中报道的聚合物颗粒乳化剂大多是通过乳液聚合^[27,28]、沉淀聚合^[29]以及聚合物在选择性溶剂的自组装^[30]中实现的, 这些方法操作步骤较多, 后处理困难, 或存在自组装体分散液浓度较低等问题, 这些制备方法的缺陷和不足也限制了聚合物颗粒在 Pickering 乳液中的进一步应用。因此, 探索简单、快捷的聚合物颗粒乳化剂制备方法, 研究聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液的影响因素, 有利于进一步完善聚合物颗粒乳化剂的乳化机理, 为 Pickering 乳液的制备提供指导, 提高其实际应用价值。

1.2 Pickering 乳液的稳定机理

小分子表面活性剂所制备的乳液的稳定机理主要是通过表面活性剂吸附在油水界

面，达到吸附-解吸的动态平衡，形成亚稳态，从而阻止液滴聚集，是热力学不稳定性的乳液。然而固体颗粒乳化剂所稳定的 Pickering 乳液是热力学和动力学稳定的两相分散体系，目前所公认的稳定机理是固体颗粒吸附到油水界面处，形成了一层或多层不可逆的固体颗粒膜（如图 1-1 所示），阻止水滴（或油滴）之间的融合，从而达到稳定乳液的作用^[31]。

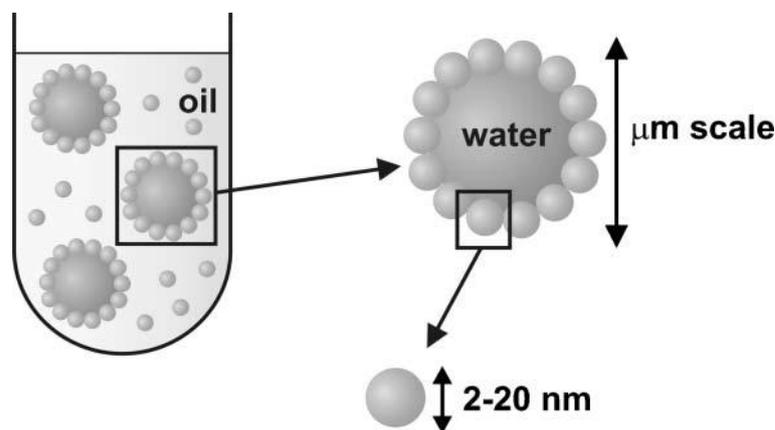


图 1-1 油水界面固体纳米粒子自组装原理图^[31]

Fig.1-1 Self-assembly schematic diagram of solid nanoparticles at oil-water interface^[31]

Pickering 乳液具有很好的稳定性，这一稳定性由固体颗粒在界面之间的吸附能所决定，吸附能则与固体颗粒的直径、固体颗粒-水及固体颗粒-油之间的相互作用有关系。Pickering 等人发现了颗粒乳化剂 70 年之后，Pieranski^[32]等人对固体颗粒乳化剂乳化的机理进行明确的理论分析，分析表明球形颗粒在油-水界面的自组装是由于体系总的自由能的减少所导致的，假设一个球形颗粒半径为 r ，吸附在油-水界面，它的界面能从初始的界面能 E_0 减小至 E_1 ，其差值为 ΔE_1 ：

$$E_0 - E_1 = \Delta E_1 = -\left(\pi r^2 / \gamma_{O/W}\right) \left[\gamma_{O/W} - \left(\gamma_{P/W} - \gamma_{P/O}\right)\right]^2 \quad (1-1)$$

式 (1-1) 中： $\gamma_{p/o}$ 为固体颗粒和油相间的界面张力； $\gamma_{p/w}$ 为固体粒子和水相间的界面张力； $\gamma_{o/w}$ 为油相和水相间的界面张力。

改变上述的三个量均可引起体系的界面能增加。根据式 (1-1) 可知，对于 $\gamma_{p/o}$ 、 $\gamma_{p/w}$ 、 $\gamma_{o/w}$ 的值一定的某一油/水体系，其自由能的减小量（即 ΔE_1 ）仅与球形颗粒的半径 r 有关（即由半径的平方 r^2 决定）。对微米级固体颗粒来说，其总的自由能的减小量比热能还要大几个 kBT ，因此半径较大的颗粒在油/水界面吸附时比半径较小的颗粒的更加稳定；而对纳米级固体颗粒，它的自由能的减小量与热能大约相等，研究表明直径相对较

小的颗粒能从界面处的逃脱频率更大，而对自组装的颗粒的平衡态，颗粒的直径越小，其自由能越小，即乳液更加的稳定。

1.3 Pickering 乳液的发展

随着纳米科技的进步与发展，颗粒乳化剂的种类日益丰富。目前常用的颗粒乳化剂大致可以分为以下几类：1) 无机纳米颗粒^[33-36]，如 SiO_2 、 CaCO_3 纳米颗粒等；2) 表面改性或杂化的无机纳米颗粒^[37,38]，是指通过利用物理吸附或者化学接枝等手段对无机颗粒的表面进行改性，调整无机颗粒的表面性质，从而改善其在油水界面处的吸附效果，例如表面接枝分子刷的 CaCO_3 和 SiO_2 等；3) 有机纳米颗粒^[39-41]，如 PS 微球、聚合物纳米胶束和 PNIPAm 微凝胶等。

1.3.1 无机颗粒乳化剂

早在 20 世纪初，Ramsden^[42]和 Pickering^[43]就发现了可以用固体颗粒代替传统的表面活性剂稳定乳液，并确定了固体颗粒稳定乳液的存在；随后 Finkle^[44]等人发现乳液类型取决于颗粒表面的润湿性，例如亲水性颗粒（例如 SiO_2 ）往往容易稳定 O/W 乳液，而亲油性颗粒（例如炭黑）则容易稳定 W/O 乳液；Schulman 和 Leja^[45]等人通过实验进一步验证了该结论，并且在基础上发现了无机颗粒亲水（或亲油）性太强，则更倾向于在水相（或油相）中分散，乳液的稳定性大大降低。

Laure Ridet^[46]等人发现无机颗粒在油水界面处的吸附非常弱，但是通过调节 SiO_2 所稳定乳液的 pH，减少无机颗粒之间的静电排斥，可以制备 Pickering 乳液。在低浓度时，二氧化硅在油水界面处为单层吸附，油滴表面的覆盖范围达到 54%；在高浓度时，二氧化硅在油水界面处可达到多层的吸附。在此基础上，Paula^[47]提出了一种新颖有效的乳液配置方法，可以通过强亲水性颗粒制备稳定的 Pickering 乳液。如图 1-2 所示，该方法的新颖之处在于在油相十六烷中分散亲水性的 SiO_2 颗粒，而非像传统的那样在水相中分散，这种非常识的方法成功地将颗粒和油水界面之间相互排斥转变成强烈的相互吸引，从而极大地促进了亲水颗粒向油水节界面处的迁移，形成 Pickering 乳液。

虽然无机颗粒乳化剂的种类越来越多，研究越来越深入，但是所稳定的乳液大多具有吸附弱，稳定性差的缺点。这是因为尽管当颗粒的部分润湿条件得到满足时，吸附通常是非常强且不可逆转的，但无机固体颗粒之间以及颗粒和油水界面之间的强的静电斥

力阻碍颗粒在油水界面的吸附。

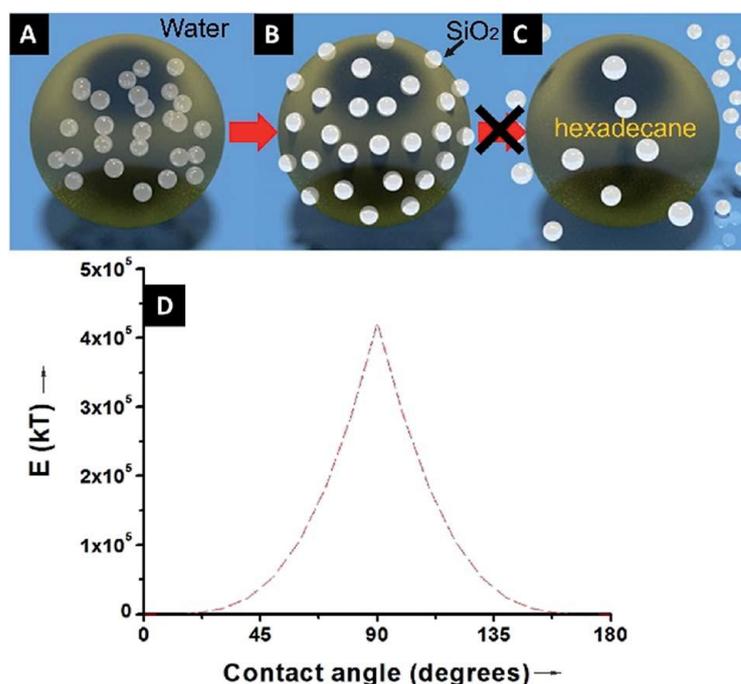


图 1-2 亲水性 SiO₂ 颗粒从油相向油水界面运移示意图以及其分离能随接触角变化曲线^[46]

Fig.1-2 Transport diagram of hydrophilic SiO₂ particles from oil phase to oil-water interface and change curve of their separation energy with contact Angl^[46]

1.3.2 表面改性无机颗粒乳化剂

为了更方便地控制 Pickering 乳液的稳定性和类型，对刚性颗粒的表面进行调整，使其具有可控制的表面润湿性。在目前对颗粒两亲性进行调优的策略中，表面改性是一种有效的方法，并得到了广泛的应用。根据粒子表面与特定小分子或聚合物之间的相互作用模式，一般分为表面吸附和表面接枝两类。

1 表面吸附类颗粒乳化剂

通过对小分子和聚合物的分子吸附作用，开发了一种基于非共价相互作用对刚性粒子表面的修饰。因为操作过程非常简单，引起了许多研究者的注意。例如，未改性的硅酸镁锂颗粒具有极强的亲水性，无法稳定油水界面，被用作乳化剂来制备 Pickering 乳液时，石蜡油和水会完全相分离。孙德军^[48]等人通过在硅酸镁铝颗粒表面吸附短链脂质胺来改变亲疏水性，从而得到了稳定的 Pickering 乳液。短链脂肪胺（包括二乙胺和三甲胺）可以吸附在硅酸镁锂颗粒表面，而不是在溶液中自组装成聚集体，它们的吸附可以有效地提高颗粒的疏水性，从而稳定乳液。类似的研究也有很多，例如，甲基橙修饰

的 Laponite 颗粒^[49]、棕榈酸改性的二氧化硅纳米颗粒^[50]、十八烯酸改性的二氧化硅纳米颗粒^[51]和 Fe₂O₃ 颗粒^[52]以及辛酸酯改性的氧化铝颗粒^[53]等。

考虑到表面活性剂或类似表面活性剂的小分子用于调节颗粒的亲疏水性时会产生毒性问题，与之相比，聚合物链在吸附稳定性以及生物相容性等方面表现出了更大的优势。例如，聚（氧丙烯）二胺和 Laponite 颗粒分别具有很强的亲油、亲水性，当其中一种被单独用于制备石蜡-水乳液时，油水两相完全分离。王军^[54]等人通过使用聚（氧丙烯）二胺改性的 Laponite 颗粒为乳化剂，得到了稳定的 Pickering 乳液。Williams^[55]等人也通过用强亲油性的聚乙烯亚胺(PEI)改性的强亲水性的二氧化硅颗粒来制备 Pickering 乳液（如图 1-3 所示）。实验中发现，当 PEI/SiO₂ 质量比为 0.075 时，杂化粒子部分是疏水性的，从而形成了稳定的 O/W 乳液；当 PEI/SiO₂ 质量比进一步增加到 0.5 时，改性颗粒的疏水性增强，从而导致了乳液从 O/W 型变为 W/O 型。

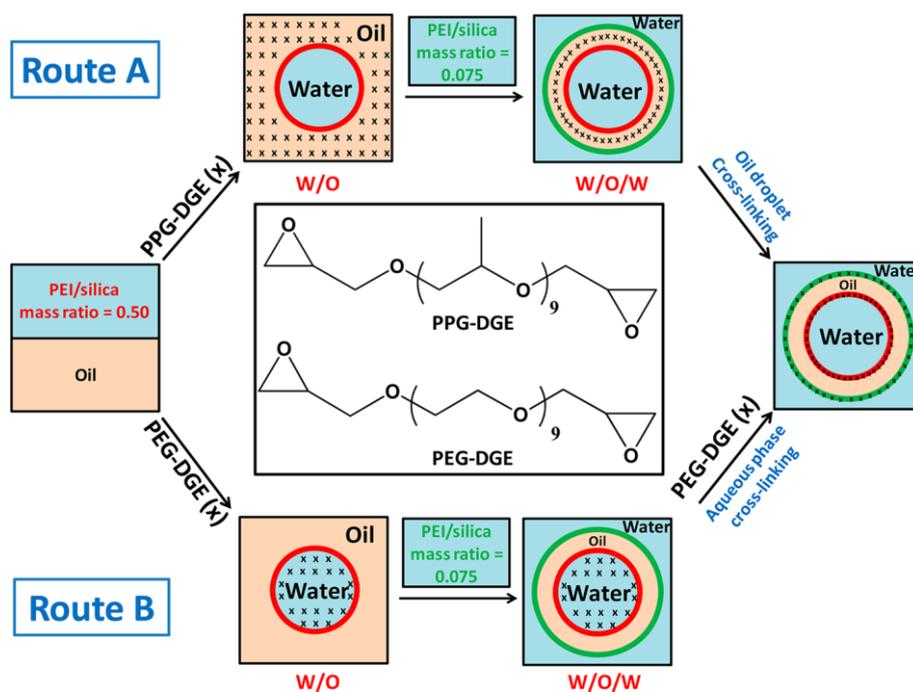


图 1-3 PEI/SiO₂ 改性颗粒稳定双重乳液示意图^[55]

Fig.1-3 Schematic diagram of PEI/SiO₂ modified particles stabilized double emulsion^[55]

在此基础上，Binks^[56]等人利用这种聚合物吸附的方法制备了响应性的 Pickering 乳液。将聚（甲基丙烯酸二甲胺乙酯-*b*-甲基丙烯酸甲酯）（PDMA-*b*-PMMA）通过疏水作用吸附到颗粒表面，因 PDMA 具有温度响应性，可以通过改变环境温度对聚合体的两亲性进行调节。在低温下，聚合物-颗粒复合物具有亲水性，可以稳定 O/W 乳状液；随着温度的升高，PDMA 链的水化程度降低，聚合物-颗粒复合物变得更加疏水性，乳液

类型从 O/W 变为 W/O 乳液。

2 表面接枝类颗粒乳化剂

虽然分子吸附是一种简单而有效的方法来调整颗粒的亲疏水性，但在这种方法中仍然存在许多局限性。分子吸附是一个动态过程，吸附和解吸平衡，这种平衡非常依赖于系统的条件。当平衡条件发生改变时，吸附分子可能会从颗粒表面脱离，这可能会导致的乳化失效和乳液的不稳定。与之相比，化学接枝需要用共价键在粒子表面上固定小分子或聚合物，这就保证了受系统条件变化的影响较小。

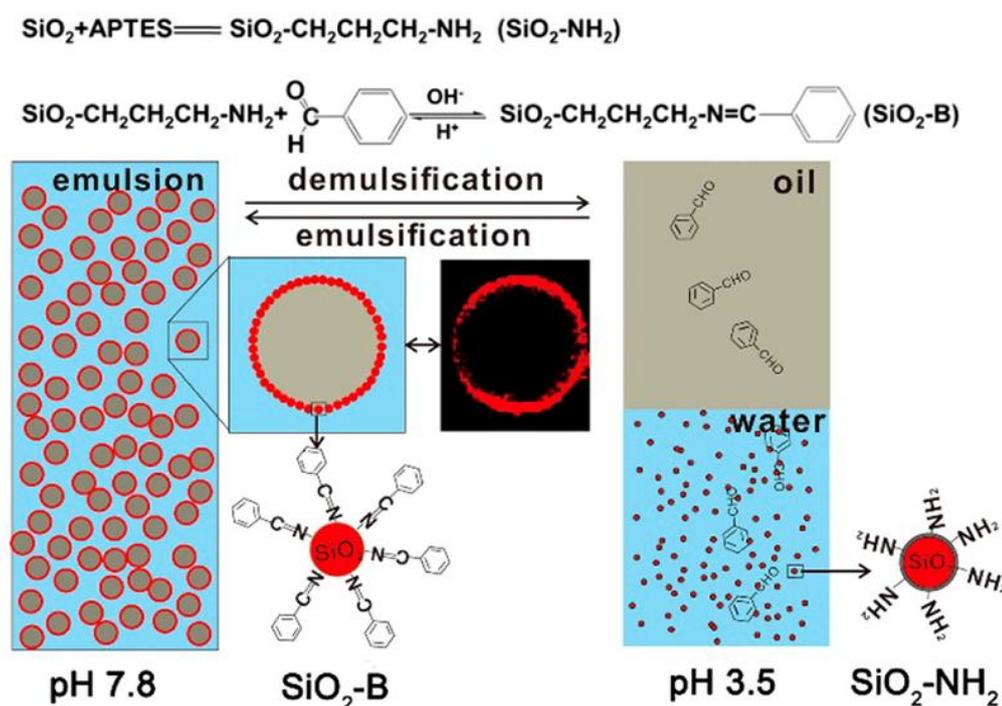


图 1-4 动态共价硅稳定乳液的乳化和破乳化机理示意图^[60]

Fig.1-4 Schematic diagram of emulsification and demulsification mechanism of dynamic covalent silicon stabilized emulsion^[60]

朱世平^[57]等人通过原子转移自由基聚合将二氧化碳响应的聚二烯（二乙基酰胺）乙基甲基丙烯酸酯（PDEAEMA）接枝到木质素颗粒表面。所获得的 lignin-g-PDEAEMA 颗粒在 CO₂ 存在下在水中具有很好的分散性，而 N₂ 通入后，颗粒将会絮凝甚至沉淀。当用这种颗粒作为乳化剂时，十二烷/水乳液可以稳定一个月，随着 CO₂ 的增多，油水两相逐渐分离。Kam C, Tam^[58]等人通过自由基聚合，将 PDMAEMA 链接枝到纤维素纳米晶体表面（CNC）上。获得的 PDMAEMA-g-CNC 颗粒可以吸附在油水界面上，显著降低界面张力，有利于形成稳定的 O/W 乳状液。由于 PDMAEMA 热响应特性，随着温

度的升高，从亲水性逐渐过渡到疏水性。在低温时稳定的乳液在 50℃下 5min 即可实现油水两相的分离。该课题组将聚（乙二醇）甲基丙烯酸酯（POEGMA）接枝到纤维素纳米晶体表面（CNC）上也发现了相似的结果^[59]。Dejun Sun^[60]等人设计合成了一种动态共价的 pH 响应的 SiO₂ 纳米颗粒乳化剂（如图 1-4 所示）。动态共价硅（SiO₂-B）的润湿性可以通过亲水性氨基硅（SiO₂-NH₂）和疏水性的苯甲醛调控，例如，在 pH 为 7.8 时，SiO₂-B 表现为疏水性，可以有效的吸附到油水界面从而稳定乳液，而随着 pH 降低至 3.5 时，SiO₂-B 变成亲水性，从油水界面处脱离，乳液破乳，而且，该过程在实验中可不断重复。

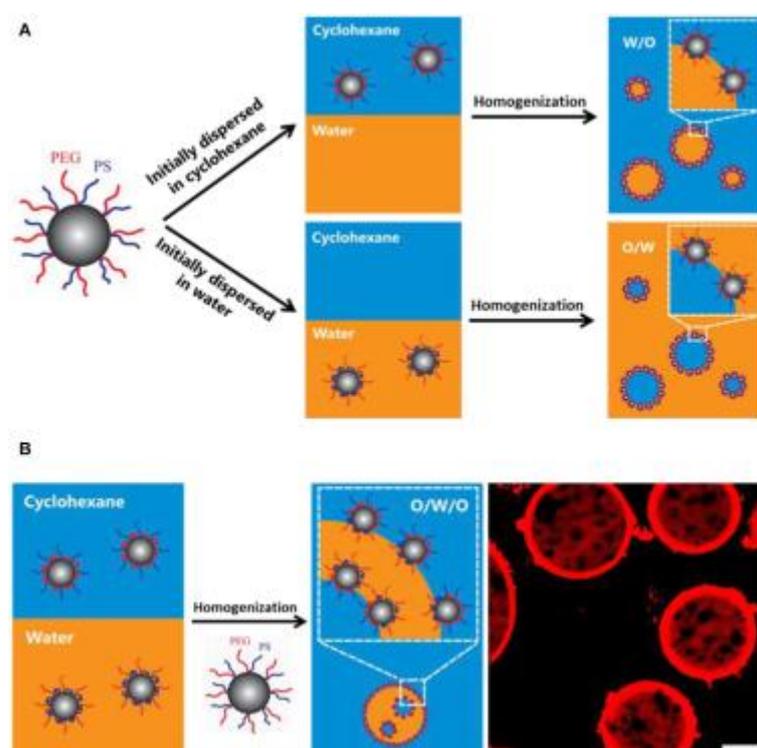


图1-5 改性SiO₂颗粒润湿性对乳液类型的影响及其制备O/W/O型乳液示意图^[63]

Fig.1-5 Schematic diagram of the influence of wettability of modified SiO₂ particles on emulsion type and preparation of O/W/O emulsion^[63]

近几年来，PEG和PS链段也经常通过凝胶反应接枝到SiO₂颗粒表面，诸多实验表明，该纳米颗粒所稳定的乳液往往具有很高的稳定性以及对极性或非极性药物具有很好封装效果，并且PEG和PS两嵌段的长度比例对乳液的类型、反转以及稳定性具有很强的影响^[61,62]。例如Ngai T^[63,64]首次通过原子转移自由基聚合（ATRP）和点击化学两种方法制备了星形ABC三嵌段聚合物聚乙二醇-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚3-(异丙氧基硅基)丙基甲基丙烯

酸酯 (PEG-*b*-PS-*b*-PIPSMA)，并将这种三嵌段聚合物接枝到SiO₂表面，进一步探究了颗粒润湿性对乳液的影响。如图1-5所示，在不同的溶剂中，聚合物链的重组会影响颗粒的润湿性。当颗粒初始分散在油相时，所形成的乳液类型为W/O型，而当颗粒初始分散在水相时，则易形成O/W型；作者进一步通过将具有相反亲水性质的改性颗粒分别在水相、油相分散来制备了多层乳液。

1.3.3 聚合物颗粒乳化剂

有关无机颗粒乳化剂的报道在以往的文献中较多，近年来颗粒乳化剂逐渐从刚性颗粒朝着软颗粒的方向在发展。由于聚合物种类繁多，且在制备过程中可以进行多层次地设计来实现颗粒性质的可控调节，实现其功能化，可为制备新型高效颗粒乳化剂提供方法和思路，因而越来越受到研究者的重视。

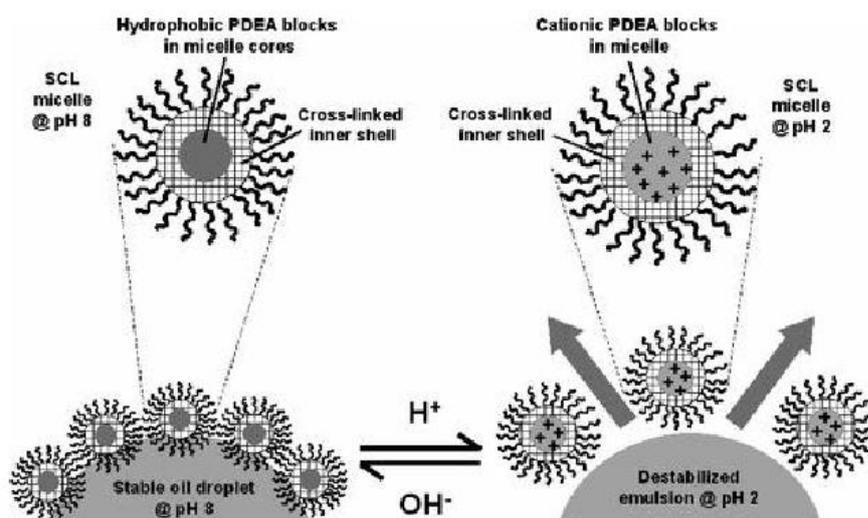


图 1-6 以 pH 响应性交联胶束为颗粒乳化剂诱导乳化和破乳示意图^[65]

Fig.1-6 Schematic diagram of pH-responsive cross-link micelle as particle emulsifier to induce emulsification and demulsification^[65]

Fujii^[65]等人合成了聚环氧乙烷-*b*-聚甲基丙烯酸单甘油酯-*b*-聚二甲胺乙基甲基丙烯酸酯 (PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEA) 三嵌段聚合物，并通过丁二酸酐 (SA) 对 PGMA 链进行交联改性，然后在选择性溶剂中自组装成球形胶束 (如图 1-6 所示)。在高 pH 下，胶束表现为两亲性，以 PDEA 为疏水核，PEO 为亲水壳，从而可以稳定 O/W 乳液，随着 pH 的降低，PDEA 的亲水性增加，油水两相逐渐发生相分离。这也是首次报道的自组装胶束乳化剂。随后 Fujii^[66]等人通过乳液聚合制备了以聚苯乙烯 (PS) 为核，以聚甲基

丙烯酸二甲氨乙酯-*stat*-聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 P(DMA-*stat*-EGDMA)为壳的 pH 响应性乳胶颗粒乳化剂，也得到了相似的实验结果，在 pH=9 时可稳定正十二烷/水乳液，当 pH 降到 3 时油水两相发生相分离。Cunningham^[67]等人则通过 RAFT 聚合制备了聚（甲基丙烯酸十八烷基酯）-*b*-聚（*n*-2-（甲基丙烯酰氧基）吡咯酮乙酯）（PSMA-*b*-PNMEP）两嵌段聚合物的球形胶束，并作为乳化剂制备 Pickering 乳液，出乎意料的是，在实验中发现乳液的类型可以通过剪切速率来调控，例如在低剪切速率下得到 W/O 乳液，随着剪切速率的增大，乳液类型逐渐变为 O/W 乳液，进一步的研究表明 PSMA-*b*-PNMEP 纳米颗粒在高速均质化过程中，从最初的疏水性球体转变为亲水球体。

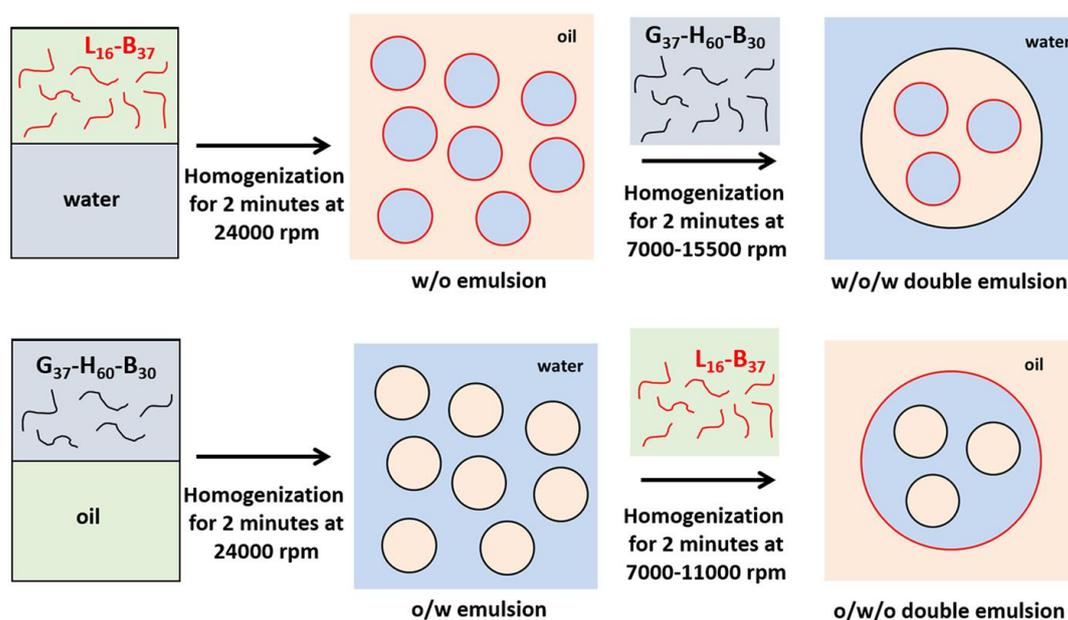


图 1-7 蠕虫状聚合物颗粒乳化剂制备多重乳液示意图^[69]

Fig.1-7 Schematic diagram of preparation of multiple emulsions with vermicular polymer particle emulsifier^[69]

Armes^[68]课题组也通过 RAFT 聚合制备了聚（甘油单甲基丙烯酸酯）-*b*-聚（甲基丙烯酸羟丙酯）（PGMA-*b*-PHPMA）两嵌段球形胶束。实验中发现，在高剪切均质化条件下，虽然会得到稳定的乳液，但未交联的 PGMA-*b*-PHPMA 胶束会被分散成聚合物链吸附到油水界面，类似聚合物表面活性剂，而交联剂的加入则可以很好的避免这种现象。在此基础上，该课题组通过 RAFT 分散聚合在正十二烷中制备了聚（甲基丙烯酸十二烷基酯）-*b*-聚（甲基丙烯酸苄酯）（PGMA-*b*-PBzMA）蠕虫，在水相中制备了聚（甘油单甲基丙烯酸酯）-*b*-聚（2-羟丙基丙烯酸酯）-*b*-聚（甲基丙烯酸甲酯）

(PGMA-*b*-PHPMA-*b*-PBzMA) 蠕虫, 然后作为乳化剂制备了 W/O/W 双重乳液, 如图 1-7 所示, 对于这种双重乳液, 通过调节第二阶段的搅拌速率, 可以很容易地改变双乳液液滴的直径和包封水滴的数量; 而且通过调节颗粒乳化剂浓度以及油水体积比例等因素, 可以进一步制备了 W/O/W/O 和 O/W/O/W 乳液, 且均具有良好的稳定性^[69]。随后 Amalvy 和 Armes 课题组^[70]将两嵌段共聚物聚(甲基丙烯酸二甲氨乙酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PDMA-*b*-PMMA) 作为颗粒乳化剂, 因含有 pH 响应的 PDMA 链段, 所制备的乳液也具有 pH 响应性。在 pH 为 8 时, 能获得稳定的 O/W 型正十二烷/水乳液, 而随着 pH 的降低, 直至 pH=3 时, 颗粒彻底不具备乳化性能。该课题组进一步考察了油相极性对乳液的影响, 当油相为非极性油相(如正十二烷)或极性油相(如正十一醇), 可以分别得到稳定的 O/W 型和 W/O 型乳液, 而且这两种乳液在 pH 降低时都会很快发生油水两相分离; 当油相为中等极性(如肉豆蔻酸甲酯和桉树脑)所得到的乳液并不会随 pH 降低而发生油水相分离, 而是发生相反转, 例如当 pH 为 8 时得到 O/W 型, pH 在 2-3 时变为 W/O 型。

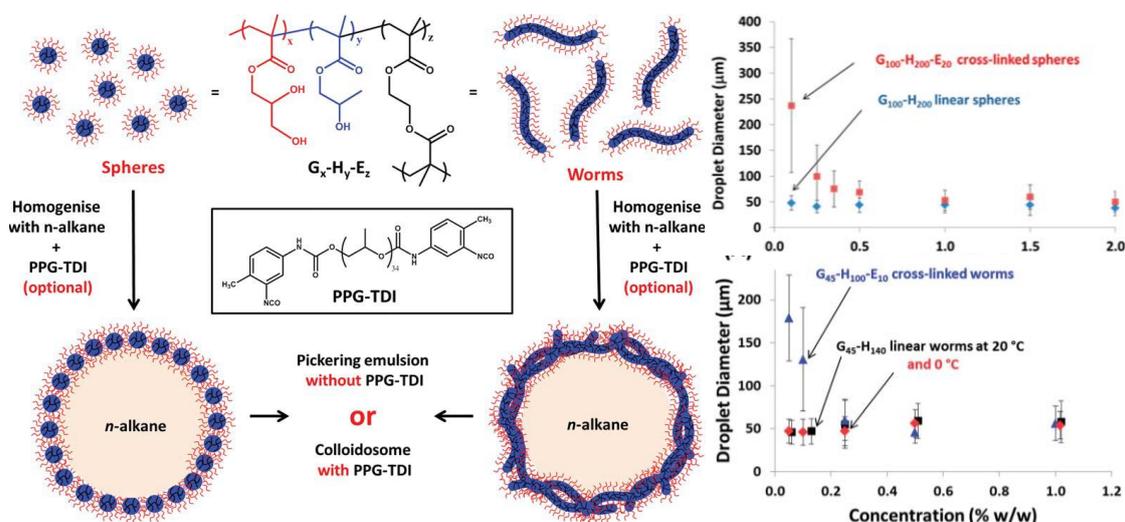


图 1-8 聚合物颗粒乳化剂形貌对乳液影响示意图^[72]

Fig.1-8 Schematic diagram of influence of polymer particle emulsifier morphology on emulsion^[72]

Erica J. Wanless^[71]课题组采用高速视频图像的方法研究了聚合物颗粒形貌对空气/水乳液的影响。通过聚(甘油单甲基丙烯酸酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PGMA-*b*-PBzMA) 和聚(甘油单甲基丙烯酸酯)-*b*-聚(2-羟丙基丙烯酸酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PGMA-*b*-PHPMA-*b*-PBzMA) 分别制备了球形和蠕虫聚合物颗粒。实验中发现, 两种颗粒都可以有效的降低气泡的界面张力, 证实了它们在空气/水界面的吸附作用; 对一对

气泡的聚结行为进行的研究表明，和球形颗粒相比，蠕虫状颗粒的存在会使这些气泡产生 10 倍长的老化时间，从而确保气泡的稳定性；在实验中还发现，在低浓度下球形纳米颗粒并不能有效的稳定十二烷油滴，然而，相同浓度下的蠕虫状颗粒在足够吸附时间下，就可以有效的稳定油滴。Armes^[72]课题组也通过（甘油单甲基丙烯酸酯）-*b*-聚（2-羟丙基甲基丙烯酸酯）（PGMA-*b*-PHPMA）制备了球和蠕虫两种聚合物颗粒（如图 1-8 所示），同样研究了形貌对制备乳液的影响。文章中强调了各向异性蠕虫相对于各向同性球体在制备 Pickering 乳液方面的内在优势，与球相比，蠕虫状颗粒具有更强的吸附能力，并且在相同的颗粒浓度时能够产生更小的油滴。

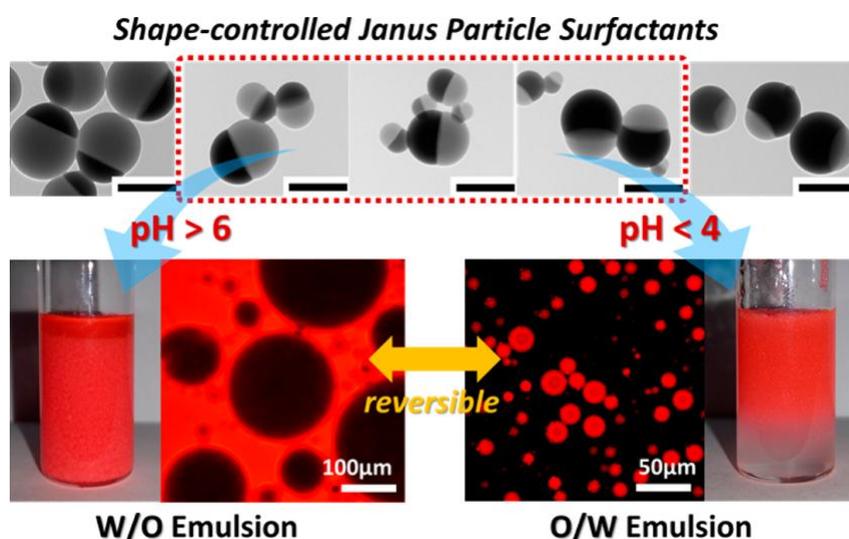


图 1-9 pH 响应性 Janus 颗粒乳化剂稳定乳液示意图^[74]

Fig.1-9 Schematic diagram of pH responsive Janus particle emulsifier stabilized emulsion^[74]

Janus 颗粒也是一种优异的 Pickering 乳化剂用于稳定多相流体混合物。Daeyeon Lee^[73]提出了一种新的 Janus 颗粒合成方法，将聚合诱导相分离和种子乳液聚合相结合，可以得到大小均匀、pH 响应的 Janus 颗粒聚（苯乙烯-*b*-丙烯酸叔丁酯）/聚丙烯酸（PSty/PAA），能够在 pH 调节下完全逆转其表面性质以及改变其形状。此外，实验还证明了这些 Janus 颗粒可以用于稳定不同类型的乳剂(O/W、W/O)，而且可以通过调节溶液 pH 值诱导乳液相反转；这些 Janus 颗粒的 pH 响应聚集/分散行为也允许我们调节油水乳状液滴之间的相互作用而不会引起乳液的不稳定，也就是说，通过改变水相中 pH 值可以产生具有相互吸引或相互排斥的乳状液滴。在此基础上，Bumjoon J. Kim^[74]等人设计了一种两亲性的 pH 响应的 Janus 颗粒聚苯乙烯/聚（2-乙烯基吡啶）（PS/P2VP），并作为乳化剂稳定甲苯-水乳液。如图 1-9 所示，乳液类型可以通过调节水相 pH 值来调

控；而且，这种依赖于 pH 的切换行为和乳液的相关稳定性可以通过调整 PS 与 P2VP 的相对大小比来有效控制；最后，通过向乳液中加入氧化铁纳米颗粒，促进了颗粒的磁性分离和回收。

1.3.4 Pickering 乳液的应用

Pickering 乳液因其具有稳定性高、毒性低以及商用成本低等优点，在造纸、医用、材料和石油等领域有很广泛的应用。

贾传明^[75]等人以聚苯乙烯改性的 ZnO 为疏水性颗粒，以 Fe₃O₄ 为亲水性颗粒，制备了稳定性良好的双层 Pickering 乳液，并做为模板，制备了有机-无机复合空心微球，而且实验中还发现，两种颗粒为该空心微球提供了良好的磁性和化学性能。

Shah^[76]等人以壳聚糖为颗粒乳化剂制备了食品级的 Pickering 乳液，并用来包载极难溶于水的姜黄素，通过实验表明，Pickering 乳液包载的姜黄素的稳定性明显增强，而且在血浆组织中的利用率也有很大程度上的提高。Marefati^[77]等人则模拟了姜黄素在口腔、胃、小肠的吸收情况。以淀粉颗粒为乳化剂来稳定 Pickering 乳液，并用来包载姜黄素，实验中发现，该乳液在经过口腔、胃后，姜黄素的含量依旧高达 82.4%，随后在小肠中被吸收。

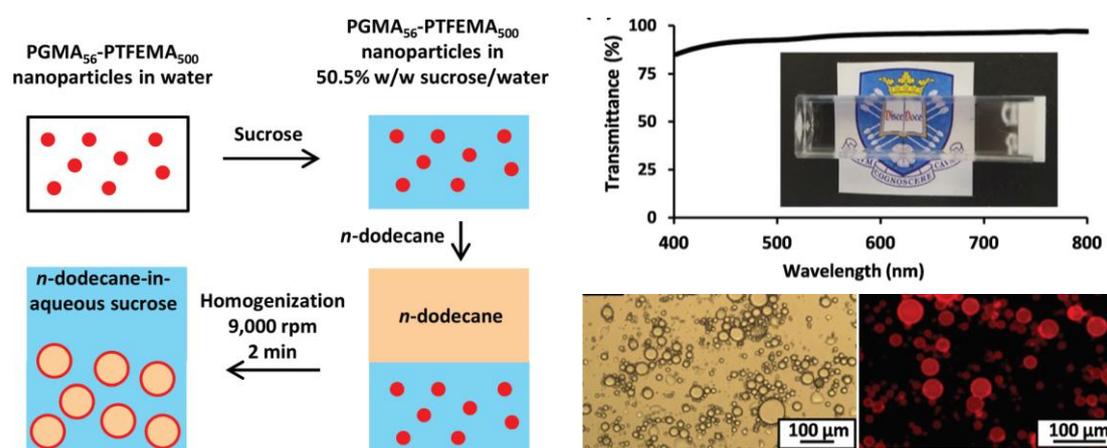


图 1-10 聚合物颗粒乳化剂制备透明乳液示意图^[78]

Fig.1-10 Schematic diagram of transparent emulsion prepared by polymer particle emulsifier^[78]

Matthew J. Rymaruk^[78]等人报道了用有机纳米颗粒制备高透明 O/W 微乳液的研究。如图 1-10 所示，在均质化之前，将适量的蔗糖或甘油添加到聚(甘油单甲基丙烯酸酯)–*b*-聚(2,2,2-三氟甲基丙烯酸酯)的水分散体中，由此产生的 Pickering 乳液可见光谱透射率

高达 96%；在此基础上，该课题组用这种高度透明的 O/W 乳液和聚(甲基丙烯酸十二烷基酯)-*b*-聚(2,2,2-三氟甲基丙烯酸甲酯)的十二烷分散相均质化后进一步制备了 O/W/O 三重乳液；最后，通过实验证明了这种高透射率油/水 Pickering 乳液能够使用荧光光谱来监测水不溶性小分子(芘和苯甲酮)在 *n*-十二烷液滴之间的运输，实验发现这样的传输效果远比表面活性剂稳定乳液的传输效率要低得多，而且这种对比是传统的混浊乳剂不能实现的，因为强烈的光散射导致了大量的光谱衰减。

近十几年来，因随着纳米技术的不断发展，所得到的 Pickering 乳液可达微米甚至纳米级，可以顺利地通过多孔介质，因此在油田提高采收率方面也逐渐有了一些应用价值。Hyun Tae Kim^[79]等研究了 SiO₂、DTAB、PSS-*co*-PMA（聚（4-苯乙烯磺酸-马来酸））这种 NSP Pickering 乳液体系在提高采收率方面的应用，在实验中发现，这种 NSP Pickering 乳液体系在高温下的稳定油有明显提高；而且在驱油效果上也有明显的增加。Espinosa^[80]等人还发现固体颗粒可以用来稳定二氧化碳泡沫，这也为泡沫驱提供了一个新的借鉴思路。

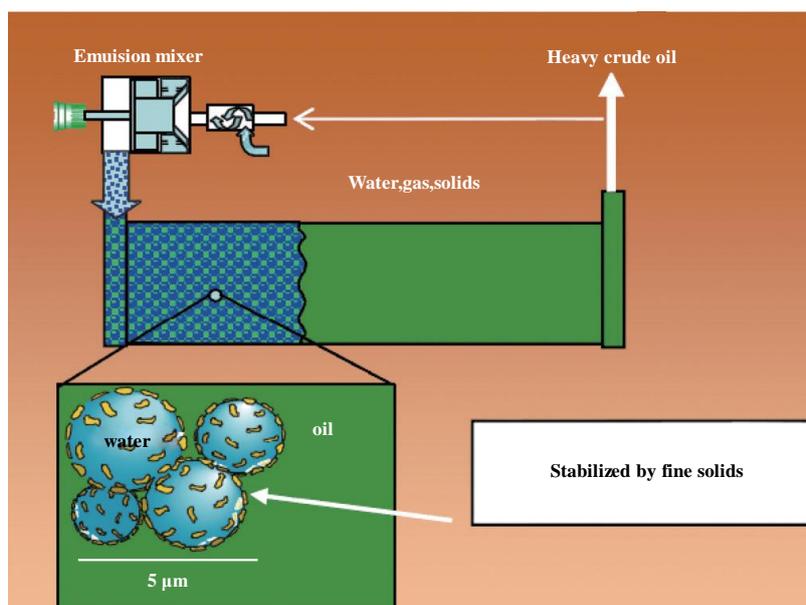


图 1-11 Pickering 乳液驱油示意图^[79]

Fig.1-11 Schematic diagram of Pickering emulsion oil displacement^[79]

1.4 有机颗粒乳化剂的制备方法

乳液聚合是目前制备微球最为常用的方法，通常使用具有较强疏水性的单体来制备。聚合体系一般包含疏水性单体（如甲基丙稀酸甲酯、苯乙烯）、分散介质（一般为水、

水溶性引发剂（如过硫酸钾、过硫酸铵）以及乳化剂（如十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠），制备的聚合物微球粒径一般在几十到几百纳米。

沉淀聚合是一种制备粒径及形貌均匀的聚合物微球的特殊方法，在聚合过程中不添加表面活性剂及稳定剂而制备得到粒径窄分布的聚合物微球。在反应初期，体系是均相溶液，单体和引发剂是溶于特定的介质中，随着反应进行，生长的聚合物链从介质中沉淀出来。

Fujii^[81]等通过水相乳液聚合得到了聚苯乙烯胶体颗粒，并做为颗粒乳化剂稳定正癸烷/水乳液，如图 1-12 所示，由于所制得的颗粒具 pH 响应性，因此稳定的乳液也具有 pH 响应性。结果表明：当 pH=9 时可稳定正癸烷/水乳液，当 pH 降至 3 时所稳定的正癸烷/水乳液发生破乳。Richtering^[82]等以 MAA、NIPAm 为单体，通过乳液聚合的方法制得了同时兼具 pH 响应性和温度响应性的微凝胶乳化剂，并用来稳定具有不同极性的油相与水所组成的乳液。结果表明：温度为 25℃，pH>8 时该颗粒乳化剂即可稳定具有不同极性的油相与水所组成的乳液；随着温度的升高或 pH 值的下降，用非极性油相制备的乳液会出现破乳现象，而用极性油相制备的乳液则可保持稳定。

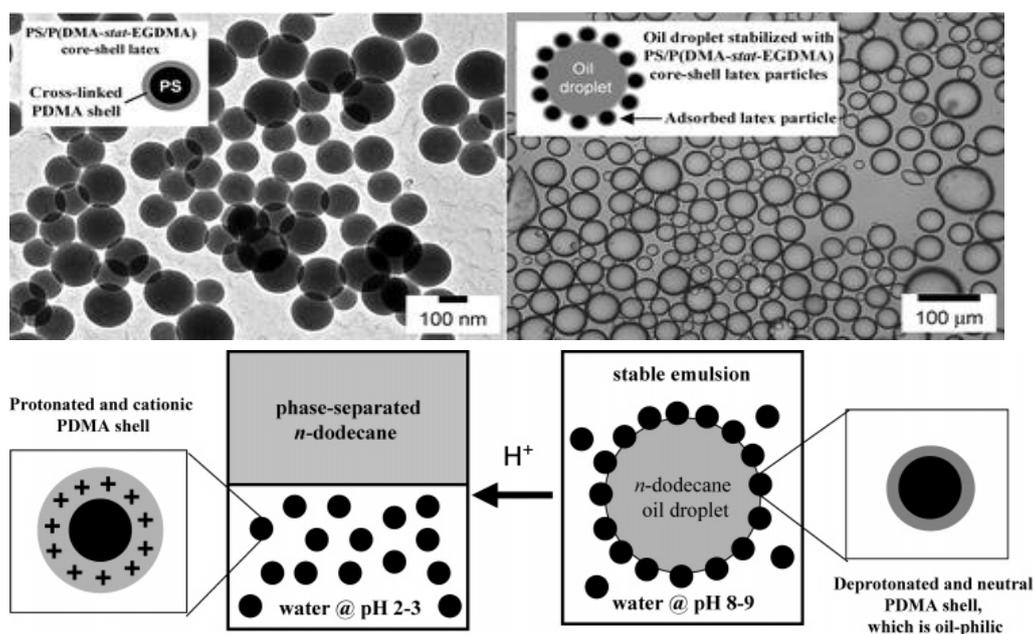


图 1-12 乳液聚合法制备聚苯乙颗粒乳化剂示意图^[81]

Fig.1-12 Schematic diagram of polyphenylethyl granule emulsifier prepared by emulsion polymerization^[81]

Ngai^[83]等同样以甲基丙烯酸（MAA）和氮异丙基丙烯酰胺（NIPAm）为单体，通

过沉淀聚合的方法制得了兼具 pH 响应性和温度响应性的微凝胶乳化剂，并用来稳定己醇/水乳液。结果表明：当 $\text{pH} < 5$ 时，无法得到稳定的乳液；当 $\text{pH} > 5$ 时，可制得稳定的油包水 (W/O) 型乳液； $\text{pH}=7$ 时制得的乳液，温度升至 70°C 后即会出现破乳现象；而 $\text{pH}=9$ 时制得的乳液对温度不敏感，升温至 70°C 后仍可稳定存在 24h 以上。

大分子自组装是以大分子作为组装单元，通过非共价键作用使其自发组装形成多功能聚集体的过程。大分子自组装是制备多功能纳米结构的有效方法，可以得到球状、棒状、囊泡状和柱状等多种结构，在生物传感、药物释放、催化等众多领域都表现出了极大的潜在应用价值。

在选择性溶剂中制备聚合物聚集体主要有两种方法。对于憎溶剂链段为刚性的聚合物，例如聚苯己稀—聚丙烯酸^[84]，通常采用共溶剂法。典型的步骤为将两亲性嵌段聚合物先溶解在共溶剂中，例如 DMF、二氧六环或四氢呋喃等，然后再向溶液中缓慢滴加憎溶剂链段的不良溶剂，例如水，当加入的水到达一定量时，嵌段聚合物组装形成聚集体，然后向体系中加入大量的水使组装形成的聚集体形貌冻结不变，溶液中残留的共溶剂通过透析除去。对于憎溶剂链段为柔性的聚合物，例如聚丁二烯—聚乙二醇^[85]，通常采用直接溶解组装法，直接将两亲性嵌段聚合物加入到选择性溶剂中进行自组装，组装过程中可以通过机械搅拌、超声等辅助手段促进聚集体的形成。

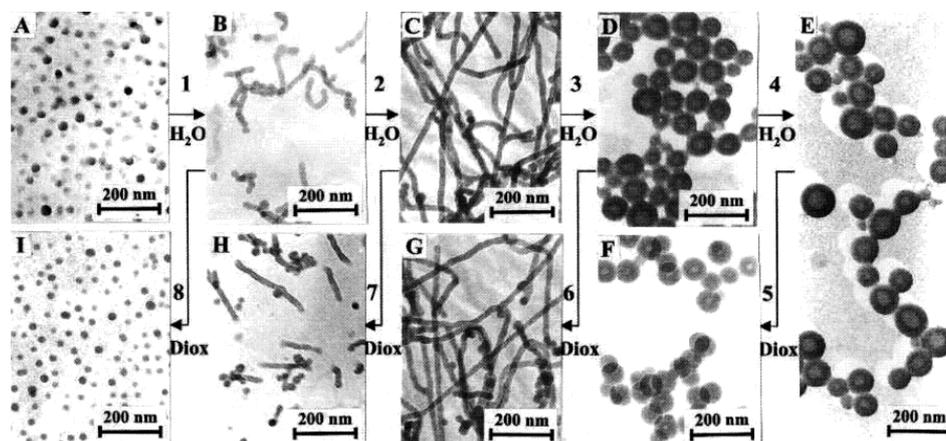


图 1-13 PAA-*b*-PS 自组装颗粒形貌随浓度变化示意图^[86]

Fig.1-13 Schematic diagram of PAA-*b*-PS self-assembled particle morphology changing with concentration^[86]

Eisenberg^[86]课题组合成了一系列不对称的双亲性嵌段共聚物，包括 PS-*b*-PAA 和 PS-*b*-PEO 体系，如图 1-13 所示，首先将共聚物溶解于共溶剂中，向聚合物溶液中缓慢

滴加水使疏水链段沉淀，当水含量达到使聚合物链发生聚集的临界值时（CWC），形成共聚物自组装体。水含量达到预定值后，加入大量的水将胶束形貌固定，经透析得到胶束的水分散液，最终制备了“平头”胶束。

王晓工教授课题组^[87]合成了含偶氮苯的无规双亲共聚物聚（2-（4-（偶氮苯基）苯氧基）乙烯基丙烯酸酯-co-丙烯酸）（PPAPE），在选择性混合溶剂 THF/水中实现 PPAPE 的自组装。为探究聚合物的溶液组装过程，对不同水含量的共聚物溶液进行 UV 紫外光照，追踪偶氮苯基团的光异构化过程，得出共聚物的组装机理，如图所示。由于无规共聚物亲疏水基元呈无规分布具有多分散性，当水含量较低时，聚合物链在溶液中处于伸展状态；当水含量达到 CWC 点时，部分聚合物链上的疏水基元发生聚集，形成初级胶束；当水含量逐渐增加，聚合物发生微相分离，在疏水作用下更多分子链在初级胶束表面组装，胶束粒径也逐渐增大。

1.5 聚合诱导自组装

1.5.1 聚合诱导自组装简介

近年来，在非均相体系中的可控的自由基聚合引起了人们越来越多的关注，利用可控非均相聚合来制备两亲性的嵌段聚合物逐渐地发展起来。在此基础上，将大分子链转移剂、引发剂、单体、溶剂等放入反应体系中进行聚合，得到不溶于体系的高分子链，随着聚合反应的进行，高分子链段不断增长，体系中的嵌段聚合物会自行组装而形成一定形态的聚集体（如图 1-14 所示），我们将这种嵌段聚合物的聚合、组装、再组织同时在一锅中进行的制备高分子微纳米级材料的方法，称为聚合诱导自组装法（PISA）。

近十年来，聚合诱导自组装（PISA）已成为在有机溶剂或水中制备高固含量的嵌段共聚物纳米颗粒的有效方法^[88]。其聚合过程一般包括两个步骤，在第一个聚合步骤中，在均相聚合条件下合成了一种名为大分子链转移剂的“活性”聚合物；在第二步中，通过分散或乳液聚合机制，在非均相聚合条件下，用疏溶剂块对可溶的大分子链转移剂进行链扩展。也就是说，在聚合过程中，形成了一种两亲性嵌段共聚物自组装颗粒，并由大分子链转移剂来稳定。相比乳液聚合、沉淀聚合以及大分子在选择性溶剂中的自组装，聚合诱导自组装能够实现高效制备各种形貌的纳米颗粒，粒径统一，操作简单，不需后处理，而且在自组装体系中聚合物浓度可达到比较高的水平（固含量可达到 50%），为

之后的商业化提供了可能。

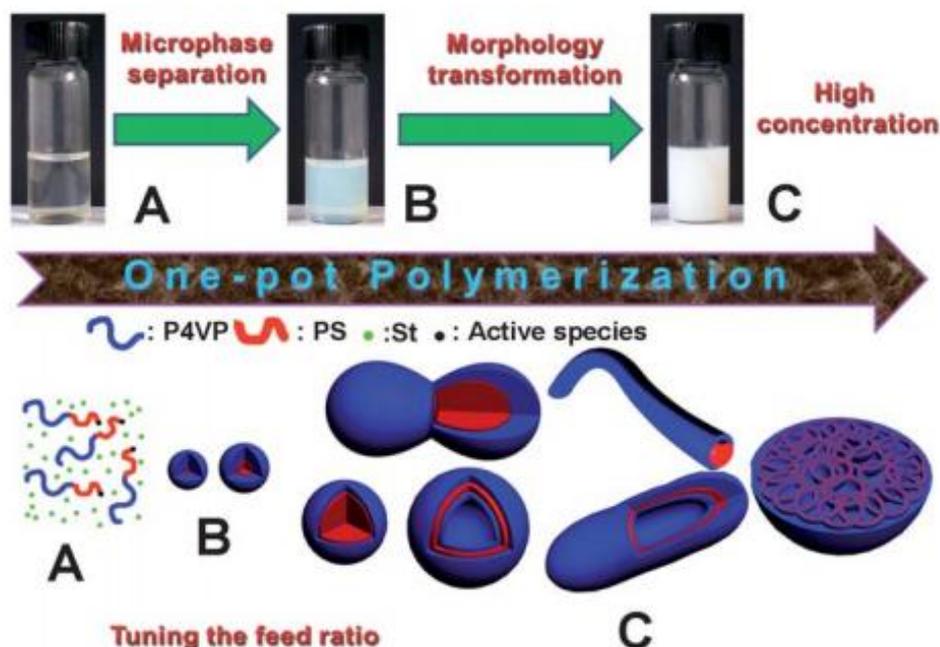


图 1-14 聚合诱导自组装过程示意图^[88]

Fig.1-14 Schematic diagram of polymerization induced self-assembly process^[88]

1.5.2 聚合诱导自组装发展

自从 2006 年起, Pan 等人第一次在进行活性自由基聚合同时, 实现了两亲性嵌段共聚物的合成以及其原位自组装, 提出了聚合诱导自组装再组织 (Polymerization-Induced Self-assembly and Reorganization PISR) 这一概念, 随后, Pan^[89]等人率先的利用这一方法制备了多种形貌的两亲性聚合物纳米颗粒。例如以聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)为大分子链转移剂, 在甲醇中进行苯乙烯(St)的链增长, 通过调控 P4VP: PSt 嵌段比, 得到了球、线、囊泡等形貌。随后, 在接下来的十几年的时间里, 以 S.P Armes, 张望清, 安泽胜等课题组为代表, 利用这一方法制备了大量的聚合物纳米颗粒, 得到了许多丰富的形貌, 并逐渐将聚合诱导自组装及再组织这一概念简称为聚合诱导自组装 (Polymerization-induced Self-assembly PISA)。

安泽胜^[90]等人通过聚合诱导自组装制备了聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺-聚双丙酮丙烯酰胺 (PDMA-*b*-PDAAM) 两嵌段聚合物纳米颗粒。通过调节固含量、聚合度等因素得到了囊泡、复合囊泡、片层、混合片层等复杂形貌; 如图 1-15 所示, 得到的片层具有温度响应性, 随着温度的降低, 片层会转变成蠕虫和球。Armes^[91-93]课题组通过

PGMA-*b*-PHPMA 所制备的蠕虫也具有相似的结果，随着温度的降低和升高，可以实现蠕虫和球两者的转变，而且进一步的研究表明，三维凝胶网络主要是通过相邻蠕虫之间的多重接触形成的，而不是蠕虫交缠的结果。鉴于使用基于蠕虫的水凝胶用于各种生物医学应用的研究越来越多，这一新的物理见解可能对接下来双嵌段共聚物蠕虫凝胶的设计以及关于嵌段共聚物棒的文献具有重要意义。

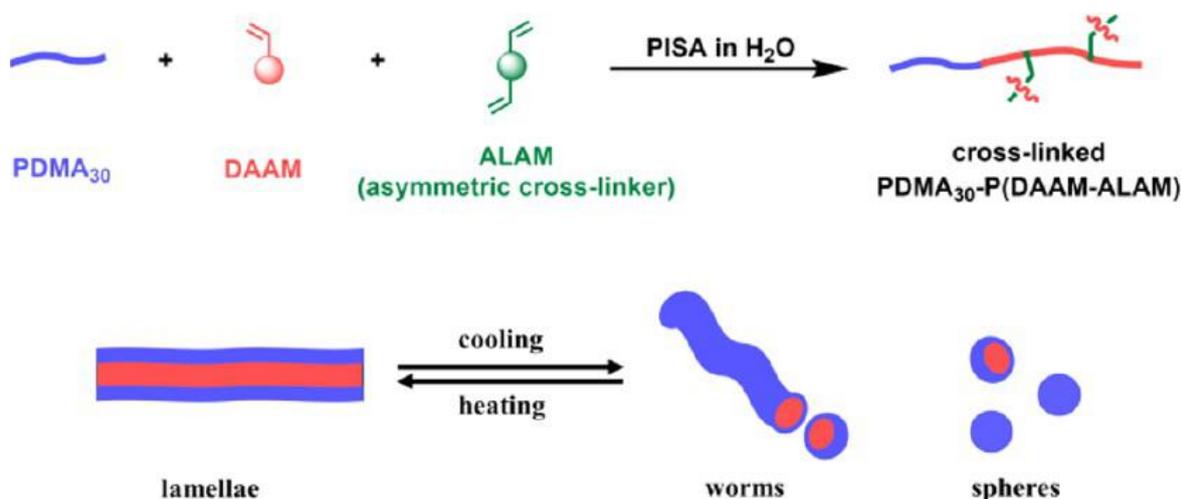


图 1-15 聚合诱导自组装方法制备温度响应性片层颗粒示意图^[90]

Fig.1-15 Schematic diagram of temperature responsive lamellar particles prepared by polymerization induced self-assembly^[90]

目前大多数聚合反应都是通过高温（如 70 ℃）引发，而且热引发的高温特性限制了含有热敏感物质（如蛋白质和环氧基）的聚合物的制备。针对这一现状，Li Zhang^[94]等人则提出了一种光引发聚合诱导自组装，如图 1-16 所示，在室温下，在 405nm 可见光照射下可在 15min 内实现定量单体转化；实验中还发现，小分子链转移剂的加入后所得到的聚合物组合 AB/B(mPEG₁₁₃-CEPA/CEPA)-PHPMA)可以促进形貌的进一步转化；所得 AB/B 组合物可作为亲疏水单体经种子聚合制备 ABC/BC 组合物，例如当以 (mPEG₁₁₃-CEPA/CEPA)-PHPMA 为种子囊泡时，随着进一步的 PDMAEMA, PMATEC 或 PBzMA 的连增长，可以进一步的得到复杂囊泡，多孔囊泡等形貌。Longhai Guo^[95]等人在此基础上，也通过光引发聚合诱导自组装制备了 ABA 三嵌段聚合物其中 A 表示聚丙烯酸 (PAA) 的亲水性嵌段，B 代表疏水嵌段，如聚丙烯酸丁酯 (PBA)，聚丙烯酸乙酯 (PEA)，聚三氟乙基丙烯酸酯 (PTFEA)。该反应在空气氛围下即可实现，且可以通过可见光的开、关控制其聚合过程。

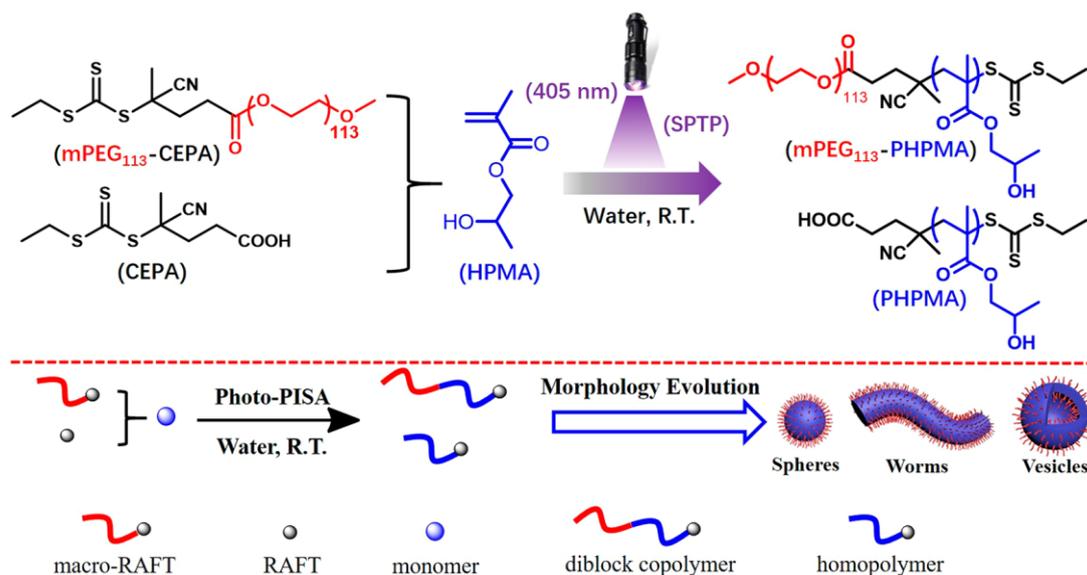


图 1-16 光引发聚合诱导自组装制备聚合物颗粒示意图^[94]

Fig.1-16 Schematic diagram of polymer particles prepared by photoinitiated polymerization induces self-assembly^[94]

目前对于含较多氟碳化合物的单体，由于氟聚合物的极差的溶解性，很难有效聚合，文献中仅报道了低聚物。安泽胜^[96]课题组利用聚合诱导自组装的方法克服传统的均相溶液聚合中遇到的这些限制（如图 1-17），将传统均相溶液中聚合物不溶解的缺点转化为分散聚合的优势，成功的制备了有半氟化液晶块的嵌段共聚物（PSMA-*b*-PHDFDMA），得到了多种形貌的聚合物纳米颗粒；而且，实验中还发现，这种含氟聚合物纳米颗粒可以作为有效的 Pickering 乳化剂来稳定 O/W 或 O/W 乳液，并不需要额外的交联化学反应。在文中最后，作者提出这种 PISA 策略可以扩展到合成其他氟化 BCPs 通过选择合适的溶剂，这不仅能方便地获得广泛的 BCPs，还能发现有趣的新颗粒形态。

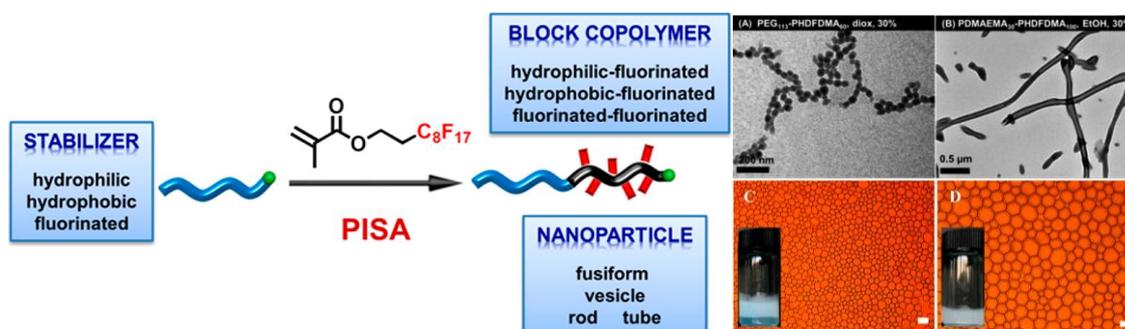


图 1-17 聚合诱导自组装方法制备含氟聚合物颗粒及其稳定 Pickering 乳液示意图^[96]

Fig.1-17 Schematic diagram of fluorine-containing polymer particles prepared by polymerization induced self-assembly and their stable Pickering emulsion^[96]

张望清^[97]课题组则报道了通过向聚和介质中加入亲溶剂型的聚合物链（PDMA）来调控反应。如图 1-18 所示，引入的亲溶剂均聚物（PDMA）增加了聚合介质的粘度，而非随着聚合介质粘度的增加，P4VP-*b*-PS 纳米自组装中加入了更多的亲溶剂 PDMA，单体对 BCP 纳米组装的可及性降低，进而分散聚合减慢；其次，引入的 PDMA 链可作为增塑剂，从而延缓了 P4VP-*b*-PS 在聚和介质中的成核过程；而且，P4VP-*b*-PS 纳米组件中包含的 PDMA 改变了 P4VP-*b*-PS 的亲溶剂/疏溶剂平衡，从而改变了 BCP 纳米组件的尺寸/形貌。

总而言之，以 RAFT 聚合为调控基础的聚合诱导自组装可以实验聚合和自组装同时进行，从而得到多种简单或复杂形貌的嵌段共聚物纳米颗粒，并且具有操作简便、固含量高、无需后处理等优点。在聚合过程中的主要影响因素有亲疏水段的比例，溶剂的组成、体系的 pH 值、温度、以及单体浓度等，而近几年实验研究发现，通过调控单体的亲疏水形、引入亲溶剂性的单体、添加小分子链转移剂、或者是选用两种亲溶剂的大分子链转移剂参与反应等也都会对聚合过程产生一定的影响。通过该方法所制备的聚合物颗粒生物、医学、自组装等诸多领域都具有潜在的应用价值。

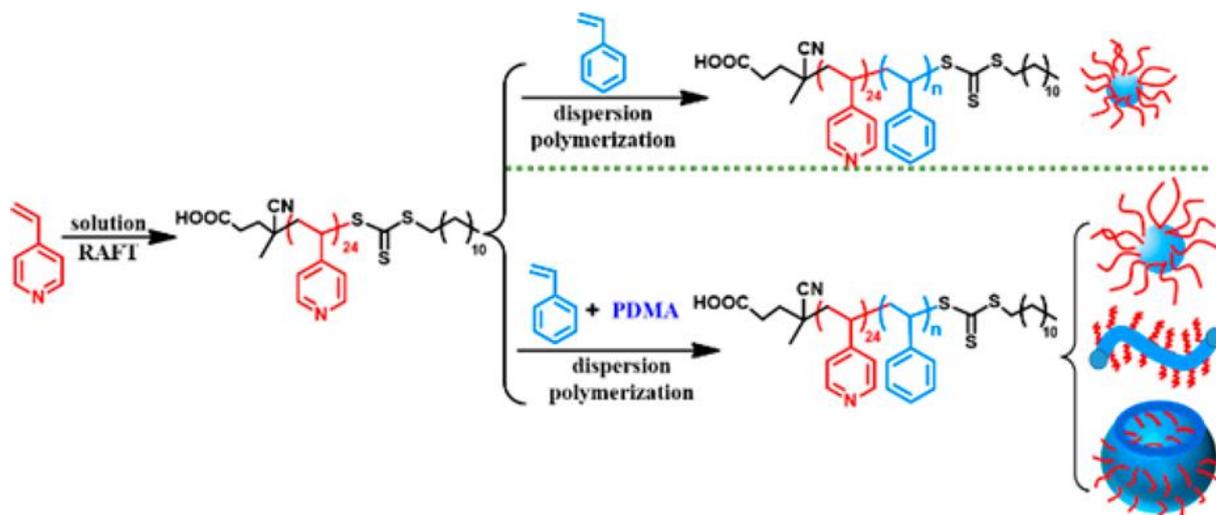


图 1-18 亲溶剂链的加入对聚合诱导自组装影响示意图^[97]

Fig.1-18 Schematic diagram of the effect of addition of a solvent affinity chain on polymerization induced self - assembly^[97]

1.6 立题依据以及研究内容

Pickering 乳液因其具有乳化剂用量低、毒性低、稳定性高等特点，因此在造纸、药

物、化妆品、材料和污水处理等方面得到了广泛的关注，具有重大的潜在应用价值。相对于目前常用的无机纳米颗粒、有机/无机杂化纳米颗粒，聚合物颗粒乳化剂种类多样，结构易于控制，亲疏水性可调，更高的乳化性能，环境响应性，但是目前聚合物颗粒的制备方式往往具有步骤繁琐，后处理困难，并且无法大量制备等缺陷和不足，也因此限制了聚合物颗粒在 Pickering 乳液中的进一步应用。因此，探索简单快捷的聚合物颗粒乳化剂制备方法对于聚合物颗粒乳化剂进一步应用和发展具有重要意义。

聚合诱导自组装方法是近年来发展起来的一种制备聚合物纳米材料的新方法。自 2006 年起，Pan 等人通过活性自由基聚合在选择性溶剂中制备两亲性嵌段共聚物，同时聚合自组装得到了球、线、囊泡等形貌，由此提出了聚合诱导自组装这一概念，在接下来的十几年的时间里，S.P Armes, 张望清, 安泽胜等课题组利用这一方法制备了形貌各异的聚合物纳米颗粒。并且聚合诱导自组装方法具有制备方法简单、形貌调控能力较强、颗粒尺寸可控、可大量制备等优势，那么这种制备方法是否可以用于制备 Pickering 乳液的聚合物颗粒乳化剂以提高其进一步应用和发展？

基于此，本文采用聚合诱导自组装的方法合成聚合物纳米颗粒作为乳化剂制备 Pickering 乳液，研究纳米颗粒尺寸、浓度以及颗粒的亲水性强弱等因素对乳液性能的影响。通过探索影响 Pickering 乳液性能的各种因素，为制备高效 Pickering 乳化剂提供一些借鉴。

（1）聚合物颗粒乳化剂的制备

采用聚合诱导自组装法制备了两亲性聚合物纳米颗粒聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸羟丙酯（PEG-*b*-PHPMA），通过调节反应体系的浓度、投料比例得到具有不同尺寸的 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，通过改变大分子链转移剂得到具有亲水性更弱的聚（甘油单甲基丙烯酸酯）-*b*-聚甲基丙烯酸羟丙酯（PGMA-*b*-PHPMA）聚合物颗粒。并利用核磁共振氢谱（ $^1\text{H NMR}$ ）、纳米激光粒度仪（DLS）和透射电子显微镜（TEM）等表征手段对所得到的聚合物纳米颗粒进行表征。

（2）PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒稳定乳液的稳定性研究

以（1）中制备的具有不同尺寸的 PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒为颗粒乳化剂配置 Pickering 乳液，通过乳胶粒大小、界面张力、吸附效率等表征研究交联剂的加入、颗粒浓度、颗粒尺寸因素对乳液稳定性的影响。

(3) 颗粒亲水性强弱对乳液稳定性研究

以(1)中制备的具有不同亲水性强弱的 PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒为颗粒乳化剂配置 Pickering 乳液, 通过乳胶粒大小、界面张力、吸附效率等表征研究颗粒亲水性强弱对乳液稳定性的影响。

第二章 聚合物纳米颗粒的制备

2.1 引言

聚合物颗粒乳化剂优异的性能使其在 Pickering 乳液表现出巨大的应用前景，因此简单高效的制备方法一直是科学家的研究热点。现如今，聚合物纳米颗粒的制备方法主要包括乳液聚合、沉淀聚合、溶液自组装法以及聚合诱导自组装法等。其中，聚合诱导自组装体系中包括大分子链转移剂、单体、引发剂和溶剂，聚合初期，所有的反应试剂都是溶于介质的，是均相体系；随着聚合反应的进行，聚合产物的链长逐渐增大，由于聚合产物在溶剂中的难溶解性，其链段会自发地聚集构建成以大分子链转移剂为壳、聚合产物为核的球形胶束，然后随着聚合反应的进一步进行，聚合产物链段长度的进一步增大，球形胶束逐渐不稳定，就会发生胶束间的聚集和再组装形成各种复杂形貌的纳米材料。因此，相比于前面几种聚合物纳米颗粒的制备方法，聚合诱导自组装方法往往具有操作简单、形貌丰富、尺寸可控以及固含量大等优势，也因这些聚合优点，聚合诱导自组装方法在短时期内很快的发展成一种备受瞩目的技术。

因此是否可以通过聚合诱导自组装的合成方法，拓宽乳化剂的研究范畴、实现乳化剂的简单化制备，为制备高效 Pickering 乳化剂提供新的思路。

在本章中，以 HPMA 为聚合单体，mPEG-DMP 为大分子链转移剂通过聚合诱导自组装方法制备聚乙二醇共聚甲基丙烯酸羟丙酯（PEG-*b*-PHPMA）聚合物纳米颗粒，随后通过调节体系浓度、嵌段比例等因素制备具有不同尺寸的聚合物纳米颗粒，通过改变大分子链转移剂为 PGMA 制备具有不同亲水性的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，并进一步通过核磁共振氢谱、动态光散射和透射电镜等对其聚合物结构和颗粒形貌进行表征。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及仪器

实验所需药品见表 2-1:

表 2-1 实验所用药品

Table2-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
十二硫醇	98%	国药集团化学试剂有限公司
三辛酰基甲基氯化铵	99.8%	阿法埃莎化学有限公司
二硫化碳	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
草酰氯	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
浓盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
偶氮二异丁腈	98%	阿拉丁化学有限公司
四氢呋喃	色谱纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
聚乙二醇 (Mw5000)	分析纯	安耐吉化学试剂有限公司
甲基丙烯酸羟丙酯	分析纯	安耐吉化学试剂有限公司
2,2-偶氮二异丁基脒二盐酸盐	分析纯	安耐吉化学试剂有限公司
甘油单甲基丙烯酸酯	分析纯	阿拉丁化学有限公司

实验所需仪器见表 2-2:

表 2-2 实验所用仪器

Table2-2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣仪器有限公司
循环水真空泵	SHZ-III	上海予华仪器有限公司
真空干燥箱	DZX-2 (6050B)	上海福玛实验设备有限公司
数显控温磁力搅拌器	SZCL-1	上海予华仪器有限公司
冷冻干燥器	FD-1	北京德天佑科技发展有限公司
纳米激光粒度仪	Nano S90	英国马尔文仪器有限公司
核磁共振波普仪	AVANCE III	德国 Bruke 公司
场发射透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
凝胶渗透色谱	TDA 302	英国马尔文仪器有限公司

实验材料预处理: 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在乙醇中重结晶三次, 置于冰箱中储存;

二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 使用前先用 KOH 预干燥两天, 然后经 CaH₂ 回流后蒸馏精制, 收集后密封备用; 四氢呋喃 (THF) 使用前先用氢氧化钾预干燥两天, 再用钠/二苯甲酮回流至蓝紫色后蒸馏精致, 收集后密封备用; 甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA) 经减压蒸馏后, 收集密封备用; 2-十二烷基磺胺基磺胺-2-甲基丙酸 (DMP) 按照文献方法合成, 干燥条件下储存; 其它样品均未经处理, 直接使用。

2.2.2 2-十二烷基磺胺基磺胺-2-甲基丙基甲氧基封接甲氧基聚(乙二醇)(mPEG-DMP)的合成

将 DMP (0.8 g, 4.4 mmol) 溶解在 25 mL 干燥的 CH₂Cl₂, 然后在 N₂ 氛围保护下, 将草酰氯 (0.310 mL, 3.56 mmol) 缓慢的滴加到该体系中, 反应一段时间后, 抽真空除去 CH₂Cl₂ 和过量的草酰氯。将得到的固体重新溶解到 15 mL 的 CH₂Cl₂ 中, 之后将 mPEG (5.0 g, 1 mmol) 溶于在 10 mL CH₂Cl₂ 中并加入到该体系。该反应溶液在室温下搅拌 24 小时, 浓缩后在过量的乙醚中沉淀, 干燥后得到黄色固体产物。

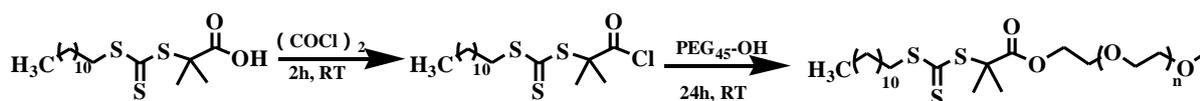


图 2-1 大分子链转移剂 mPEG-DMP 反应方程式

Fig.2-1 Reaction equation of macromolecular chain transfer agent mPEG-DMP

2.2.3 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒的制备

10 mL 聚合管中, 依次加入一定量的 HPMA, mPEG-DMP, V-50 和 5 g H₂O (见表 2-3)。聚合管经液氮冷冻后, 抽真空, 再解冻, 循环冷冻-抽真空-解冻操作 3 次, 将体系置于 50℃ 下反应 8 h。聚合管放入冷水中终止反应, 产物经冷乙醚沉淀去掉未反应的单体, 室温下真空干燥得到最终产物。

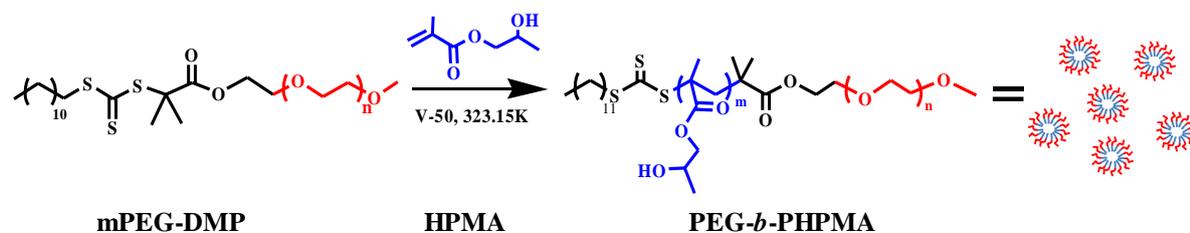


图 2-2 嵌段聚合物 PEG-*b*-PHPMA 的反应方程式

Fig.2-2 Reaction equation of block polymer PEG-*b*-PHPMA

表 2-3 反应物实验用量

Table2-3 List of reactant amount

体系浓度	投料比例	HPMA (mL)	mPEG-DMP (mg)	V-50 (mg)
5 wt%	100:1	0.165	70.9	1.20
5 wt%	120:1	0.170	61.8	1.05
5 wt%	140:1	0.175	54.8	0.931
5 wt%	160:1	0.180	49.2	0.840
5 wt%	180:1	0.185	44.6	0.762
10 wt%	100:1	0.345	149.4	2.54
10 wt%	120:1	0.36	130.2	2.22
10 wt%	140:1	0.375	115.4	1.9
10 wt%	160:1	0.385	103.7	1.75
10 wt%	180:1	0.39	94.2	1.6

2.2.4 聚(甘油单甲基丙烯酸酯)(PGMA-DMP)的合成

10 mL 聚合管中,依次加入 GMA (2.0 g, 12.49 mmol), DMP (0.092 g, 0.25 mmol), AIBN (8.0 mg, 0.049 mmol), EtOH (5 mL)。聚合管经液氮冷冻后,抽真空,再解冻,循环冷冻-抽真空-解冻操作 3 次,将体系置于 80℃下反应 5 h。聚合管放入冷水中终止反应,产物经环己烷沉淀去掉未反应的单体,室温下真空干燥得到最终产物。

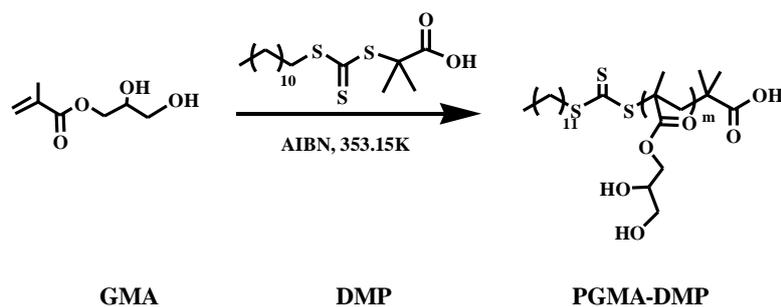


图 2-3 大分子链转移剂 PGMA-DMP 的反应方程式

Fig.2-3 Reaction equation of macromolecular chain transfer agent mPGMA-DMP

2.2.5 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒的制备

10 mL 聚合管中，依次加入 PGMA (91.68 mg, 1.22 mmol)，HPMA (0.176 g, 0.122 mol)，V-50 (2.3 mg, 0.244 mmol)，H₂O (5 mL)。聚合管经液氮冷冻后，抽真空，再解冻，循环冷冻-抽真空-解冻操作 3 次，将体系置于 50℃ 下反应 7 h。聚合管放入冷水中终止反应，产物经冷乙醚沉淀去掉未反应的单体，室温下真空干燥得到最终产物。

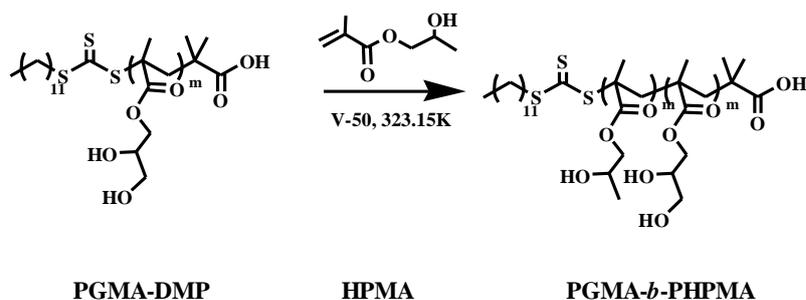


图 2-4 嵌段聚合物 PGMA-*b*-PHPMA 的反应方程式

Fig.2-4 Reaction equation of block polymer PGMA-*b*-PHPMA

2.3 表征方法

(1) ¹H NMR

¹H NMR 光谱是通过取制备得到的 PEG-DMP 和 PEG-*b*-PHPMA 各 5 mg 左右溶解于 0.5 mL 氘代氯仿中，去制备得到的 PGMA-DMP 和 PGMA-*b*-PHPMA 各 5 mg 左右溶解于 0.5 mL 氘代 DMSO 中，在 400 MHz 的 Bruker Ascend TM 400 光谱仪上表征其结构。

(2) 动态光散射 (DLS)

将聚合诱导自组装得到的聚合物纳米颗粒分散液稀释到一定程度，用配有 4mW，633 nm He-Ne 激光器和 173° 散射角光电二极管探测器的 Malver Zetasizer Nano-ZS 仪对粒子进行动态光散射 (DLS) 测量。

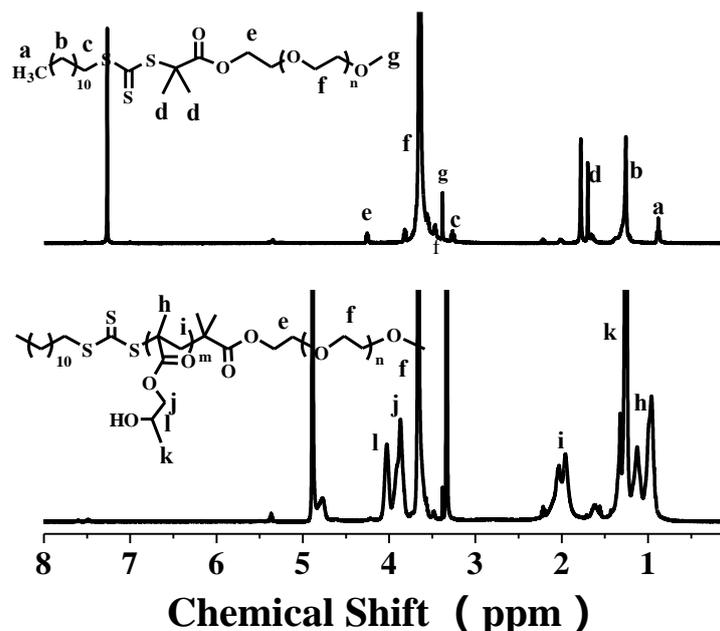
(3) 凝胶渗透色谱

配置 PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA 的四氢呋喃溶液 1mg/mL，利用凝胶渗透色谱表征其分子量和分子量分布。

2.4 结果与讨论

2.4.1 PEG-*b*-PHPMA 聚合物结构与颗粒形貌表征

(1) 聚合物的结构表征

图 2-5 mPEG-DMP 和 PEG-*b*-PHPMA 的核磁谱图Fig.2-5 The ¹H NMR of mPEG-DMP and PEG-*b*-PHPMA

根据上述的 mPEG-DMP 的 ¹H NMR 谱图分析可得, $\delta=0.82$ ppm (a) 的特征峰属于端甲基上氢, $\delta=1.28$ ppm (b) 处的特征峰属于- $(\text{CH}_2)_{10}$ -亚甲基的氢, $\delta=1.70$ ppm (d) 属于- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -的氢, $\delta=3.25$ ppm (c) 和 $\delta=3.38$ ppm (g) 分别属于- CH_2S -和- OCH_3 上的氢, $\delta=3.42$ - 3.91 ppm (f) 属于- $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ -处氢, $\delta=4.25$ (e) 属于- COOCH_2 -的氢。我们通过 0.82 ppm (a) 和 3.42-3.91 ppm (f) 处的峰的积分比值计算出 mPEG-DMP 的封端效率为 100%。

根据 PEG-*b*-PHPMA 的 ¹H NMR 谱图可知, $\delta=3.97$ - 4.11 ppm (l) 是属于 - $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 的氢, $\delta=3.77$ - 3.97 ppm (j) 属于- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 亚甲基上氢, $\delta=3.52$ - 3.74 ppm (f) 属于- $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{112}$ -上氢, $\delta=1.85$ - 2.13 ppm (i) 属于主链- $\text{CH}_2\text{-CCH}_3(\text{COO-})$ -上氢, $\delta=1.20$ - 1.29 ppm (h) 是- $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 上氢。通过 1.85-2.13 ppm (i) 和 3.52-3.74 ppm (f) 处的峰的积分比值计算出 HPMA 的转化率为 85%。

(2) 聚合物颗粒的形貌表征

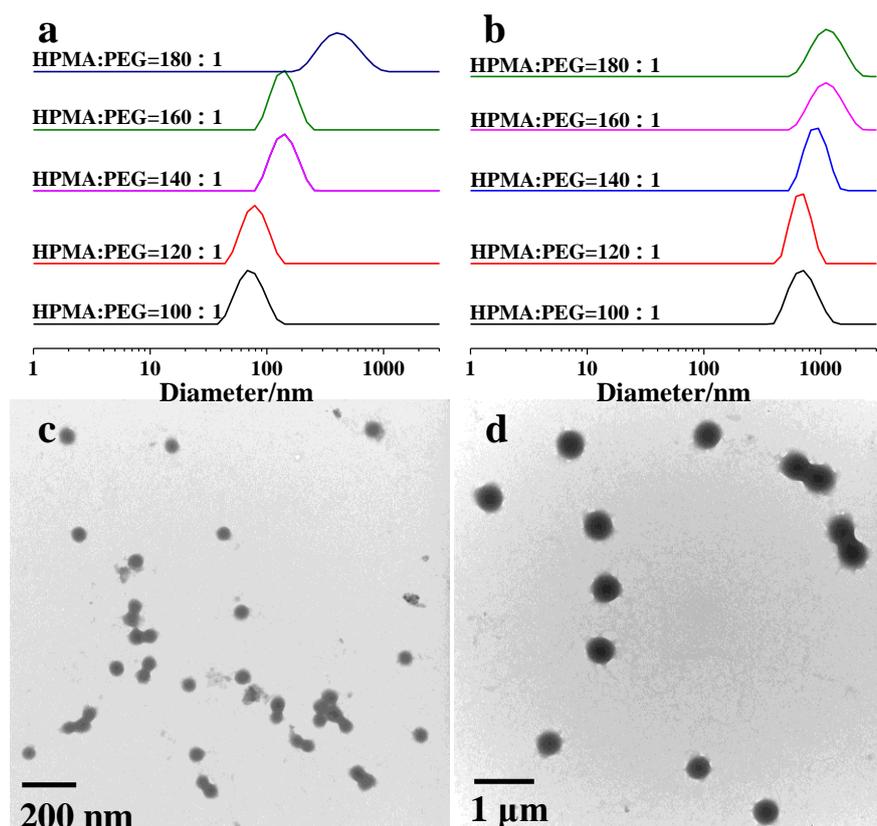


图 2-6 不同浓度下颗粒粒径随嵌段比例的变化 (a 为 5 wt%浓度, b 为 10 wt%浓度) 以及不同颗粒大小的 TEM 照片 (c 为 80 nm 颗粒, d 为 680 nm 颗粒)

Fig.2-6 The changes of particle size with proportion of block at different concentrations (a = 5 wt% concentration, b = 10 wt% concentration) and TEM photos of different particle sizes (c = 80 nm particle, d = 680 nm particle)

从图 2-6 中可以看出, 以 PEG-DMP 为大分子链转移剂, HPMA 为单体, 在 50℃ 下进行聚合诱导自组装, 当浓度为 5 wt% 时, 随着 HPMA:PEG-DMP 比例从 100:1-180:1, 颗粒大小从 80 nm 增加到 400 nm; 当浓度为 10 wt% 时, 随着比例从 100:1-180:1, 聚合物颗粒大小从 680 nm 增加到 1100 nm。

通过实验发现, 聚合诱导自组装方法制备操作简单、尺寸可控性强、固含量高且具有较高的转化率, 在第三章的实验中, 以制备的聚合物颗粒为颗粒乳化剂, 配置 Pickering 乳液, 研究交联结构、颗粒大小、浓度三个因素对聚合物颗粒乳化剂乳化性能的影响, 因此, 选用分别在 5 wt% 和 10 wt% 浓度下合成直径为 80 nm 和 680 nm 的 PEG₁₁₂-*b*-PHPMA₈₅ 颗粒为乳化剂并进行对比, 通过图 5 中的 c 和 d 图可以看出, 两种聚

合物颗粒均为球形胶束。

2.4.2 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物结构与颗粒形貌表征

(1) 聚合物的结构表征

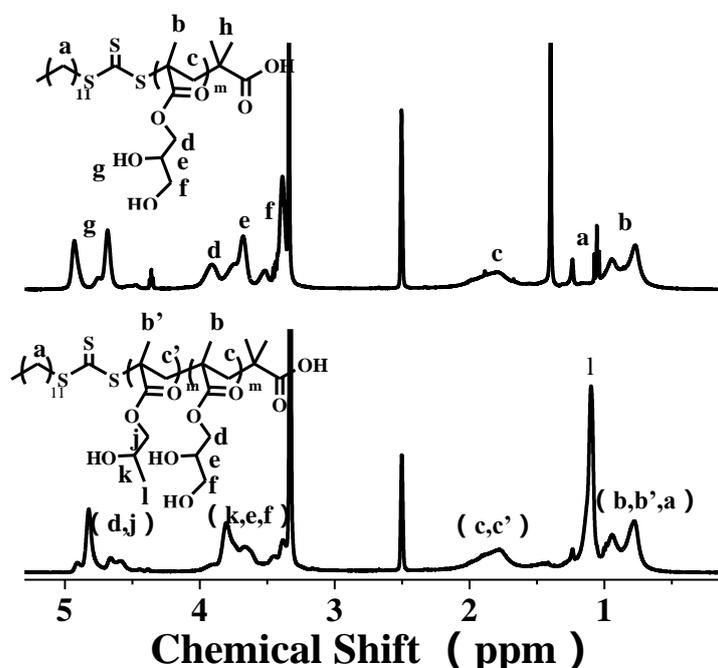


图 2-7 PGMA-DMP 和 PGMA-*b*-PHPMA 的核磁谱图

Fig.2-7 The ¹H NMR of PGMA-DMP and PGMA-*b*-PHPMA

根据上述的 PGMA-DMP 的 ¹H NMR 谱图分析可得, $\delta = 1.13-1.27$ ppm (a) 的特征峰属于- (CH₂)₁₁-亚甲基的氢, $\delta = 0.46-1.01$ ppm (b) 处特征峰属于- (CH₃)_m-的氢, $\delta = 1.56-2.15$ ppm (c) 属于- (CCH₂)_m-的氢, $\delta = 3.83-4.14$ ppm (d) 和 $\delta = 3.60-3.81$ ppm (e) 分别属于- (OCH₂CH (OH))_m-和- (CH₂CH (OH))_m-上的氢, $\delta = 3.36-3.61$ ppm (f) 属于- (CH (OH) CH₂OH)_m-处氢。我们通过 $\delta = 0.46-1.01$ ppm (b) 和 $1.13-1.27$ ppm (a) 处的峰的积分比值计算出 PGMA 的转化率为 90%, 聚合度为 45。

根据 PGMA-*b*-PHPMA 的 ¹H NMR 谱图可知, $\delta = 0.47-1.02$ ppm (a,b,b') 的特征峰是属于 PGMA 链上的- (CH₃)_m-的氢和 PHPMA 链上的- (CH₃)_n-氢以及- (CH₂)₁₁-亚甲基的氢, $\delta = 1.02-1.21$ ppm (l) 属于 PHPMA 链上的- (CH (OH) CH₃)_n上氢, $\delta = 1.57-2.20$ ppm (c,c') 特征峰属于 PGMA 链上的于- (CCH₂)_m-的氢和 PHPMA 链上的于- (CCH₂)_n-的氢, $\delta = 3.74-3.97$ ppm (k,e,f) 特征峰属于 PGMA 链上- (CH (OH) CH₂OH)_m-和-

($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_m$)-的氢以及 PHPMA 链上的- $(\text{CHOH}(\text{CH})_3)_n$ -的氢, $\delta=4.50-4.95$ ppm (d,j) PGMA 链上的- $(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH}))_m$ -的氢和 PHPMA 链上的- $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ -的氢。通过 $\delta=1.57-2.20$ ppm (c,c') 特征峰和 $\delta=4.50-4.95$ ppm (d,j) 处的峰的积分比值计算出 HPMA 的转化率为 90%。

(2) 聚合物颗粒的形貌表征

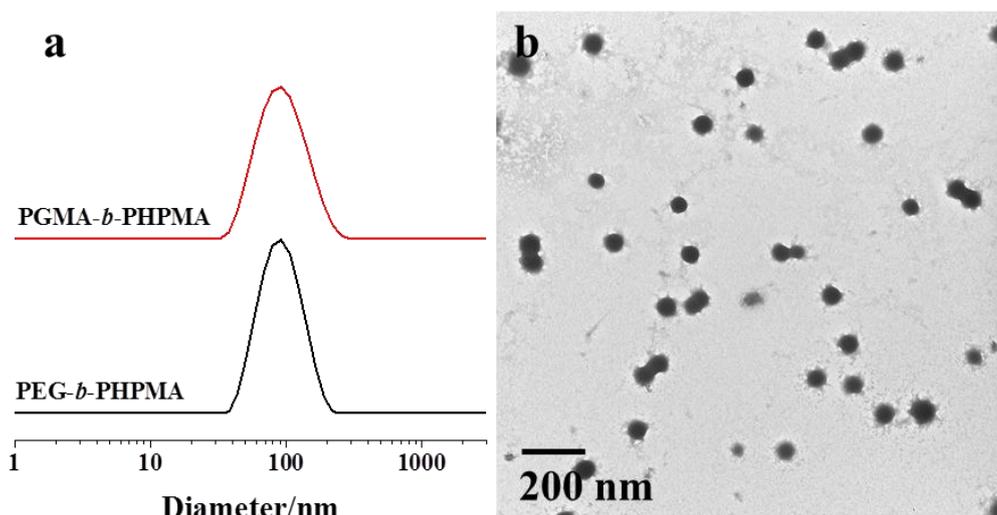


图 2-8 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒粒径及其 TEM 照片

Fig.2-8 PGMA-*b*-PHPMA polymer particle size and TEM photos

在第四章实验中，我们研究聚合物颗粒亲水性强弱对 Pickering 乳液稳定的影响，因此我们将大分子链转移剂 mPEG-DMP 换成 PGMA-DMP，以 HPMA 为单体，HPMA:PGMA-DMP=100:1，在 50 °C 下进行聚合诱导自组装，从图 2-8 中可以看出，得到了和 PEG₁₁₂-*b*-PHPMA₈₅ 具有相同大小、相同形貌但亲水性不同的 80 nm 的球形胶束。

2.5 小结

本章以 mPEG-DMP 为大分子链转移剂，以 HPMA 为单体，利用聚合诱导自组装的方法通过调节体系浓度、投料比例制备了一系列具有不同尺寸（80 nm-1000 nm）的 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，进一步通过调节大分子链转移剂为 PGMA 制备了具有不同亲水性的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，并利用了核磁、DLS、凝胶渗透色谱等表征方式对其结构和颗粒形貌进行了表征。实验证明，聚合诱导自组装方法操作简单、尺寸可控且固含量高。

第三章 PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒稳定 Pickering 乳液的稳定性研究

究

3.1 引言

颗粒乳化剂在乳液上的应用已经有一百年的历史，其种类也从最初的无机颗粒发展到如今的改性颗粒和聚合物颗粒等，但对它的研究可谓是方兴未艾。近年来，随着纳米科技的发展，聚合物颗粒乳化剂因其独特的优势吸引了大批科学家们的关注，相对于无机颗粒乳化剂，聚合物颗粒乳化剂具有更出色的结构可控性、优异的乳化性能以及环境响应性。但由于聚合物颗粒乳化剂在制备方式上比较困难，限制了其进一步应用，目前常用的制备方法有乳液、沉淀聚合，或大分子聚合物在选择性溶剂中的自组装。前两种制备方法虽然可以大量快速制备聚合物球，但是往往存在制备的产物后处理相对比较困难，微球产率低，溶剂毒性大等问题；自组装方法虽然可以制备不同形貌的聚合物胶束，但是这种方法固含量低，往往只有 1mg/ml，也因这些不足限制了聚合物颗粒其在 Pickering 乳液中的应用，颗粒乳化剂稳定乳液的影响因素以及其机理也仅仅有了一些初步研究。

在第二章中，我们通过聚合诱导自组装制备了具有一系列尺寸的聚合物纳米颗粒，并证实了该方法具有操作简单、形貌丰富、尺寸可控以及固含量高等优势。

因此在本章中，以制备的 PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒为乳化剂配置 Pickering 乳液，研究交联剂的加入、聚合物颗粒浓度以及大小等因素对乳液稳定性的影响，研究聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液的影响因素，有利于进一步完善聚合物颗粒乳化剂的乳化机理，为 Pickering 乳液的制备提供指导。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及仪器

实验所需药品见表 3-1:

表 3-1 实验所用药品

Table3-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
戊二醛	25%	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
浓盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
正辛烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸二氢钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸氢二钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

实验所需仪器见表 3-2:

表 3-2 实验所用仪器

Table3-2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
接触角测量仪	OCA-20	德国 Dataphysics 公司
光学显微镜	Motic	麦克奥迪实业集团有限公司
紫外可见分光光度计	U-300	日本日立公司
机械搅拌器	JJ-1	金坛市恒丰仪器厂

磷酸缓冲液 (PBS): 称取磷酸氢二钠 1.42 g, 磷酸二氢钾 0.27 g, 氯化钠 8.0 g, 氯化钾 0.2 g, 溶于 1000 mL 去离子水, 用 0.1 mol 的 HCl 溶液和 0.1 mol 的 NaOH 溶液调节 pH 分别至 3.0、7.4 和 10.0。

3.2.2 Pickering 乳液的配置

在搅拌之前, 将 PEG-*b*-PHPMA 纳米颗粒溶液用蒸馏水稀释到 2.5 wt%, 加浓度为 25 % 戊二醛溶液 (400 μ l), 滴入 H₂SO₄ 将 pH 调节到 2-4, 在 50 $^{\circ}$ C 下搅拌 12 小时交联。

取 2 mL 0.05-2.50 wt% PEG-*b*-PHPMA 纳米颗粒分散液和 2 mL 正辛烷混合，在 25 °C 下以 3000 rpm 机械搅拌 20 min，得到稳定的 O/W 乳液。

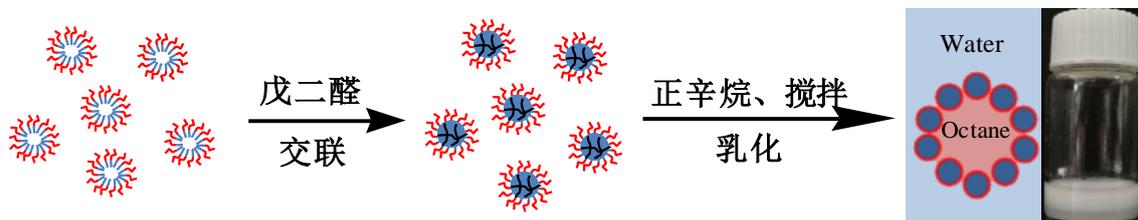


图 3-1 乳化示意图

Fig.3-1 Emulsification diagram

3.2.3 布洛芬的包载和释放

将 10 mg 布洛芬溶于 5 mL 正辛烷中，然后和 2 mL 2.5 wt% 交联的纳米颗粒分散体在 3000 rpm 下搅拌 20 分钟，取 2 mL 乳液装入透析袋中。将透析袋沉浸在 100 mL 磷酸盐缓冲溶液 (pH = 3.0, 7.4, 10.0)，在 37°C、磁力搅拌条件下进行释放。在预定时间内取一定体积释放液并补充等量新鲜磷酸缓冲液。

对比实验：将 2.86mg 布洛芬溶于 2mL 正辛烷中，装于透析袋中，在 100mL 的磷酸盐缓冲液溶液中进行释放。

3.3 表征方法

(1) 光学显微镜

Pickering 乳液液滴的光学显微镜图像使用内置摄像头的 Motic 显微镜记录，并使用 Motic images 2.0 ML 软件进行分析。

(2) 界面张力

将聚合物纳米颗粒浓度从 2.5 wt% 稀释到 0.0195 wt%，采用 OCA20 张力计通过悬滴法测量，稀释后的纳米颗粒分散物的密度设为纯水的密度，正辛烷的密度设为 0.75 mg/mL，静置时间设置为 10 min。

(3) 聚合物颗粒的吸附效率

颗粒的吸附效率是采用紫外可见分光光度计 U-3900 分析，通过 400-800 nm 不同浓度的交联纳米颗粒分散体的可见吸收光谱，得到了 450 nm 处的线性标定图，然后通过比浊法分析乳化后连续相非吸附聚合物的浓度，从而得到纳米颗粒在油水界面的吸附效

率。

(4) 布洛芬的释放

布洛芬在磷酸盐缓冲液中的标准曲线是采用紫外可见分光光度计 U-3900 分析，通过 200-800 nm 不同浓度的布洛芬溶液的紫外可见吸收光谱，得到 280nm 处的线性标定图。然后根据线性标定图计算布洛芬的浓度，从而得到布洛芬的释放量。

3.4 结果与讨论

3.4.1 颗粒交联对乳液的影响

从图 3-2 和表 3-3 中可以看出，相比于未交联聚合物颗粒制备的乳液，加入交联剂后所制备的乳液乳胶粒的粒径比较小，分布较均匀，形状规则，乳化性能提高。造成这一现象的原因是未交联的聚合物颗粒在乳化时受到强烈的机械搅拌作用，易于在油水界面处被分散成线性的聚合物，类似于两亲性的线性表面活性剂，而不再是球形固体颗粒。上述结果说明交联是形成 Pickering 乳液的必要条件，同时也说明聚合物颗粒的乳化性能要强于单一的两亲聚合物。

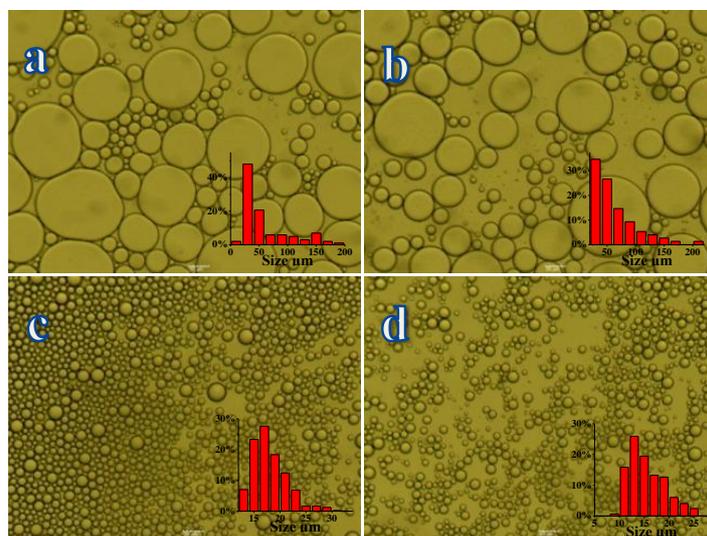


图 3-2 不同粒径的未交联和交联的聚合物颗粒制备的乳液乳胶粒照片 (a 未交联, 680 nm; b 未交联, 80 nm; c 交联, 680 nm; d 交联, 80 nm)

Fig.3-2 Photos of emulsion particles prepared by uncrosslinked and crosslinked polymer particles of different particle sizes (a, uncrosslinked, 680 nm; b, uncrosslinked, 80 nm; C crosslinking, 680 nm; D crosslinking, 80 nm)

表 3-3 未交联与交联聚合物颗粒稳定乳液的乳胶粒粒径

Table 3-3 Latex particle sizes of stabilized emulsion without cross-linking and cross-linking particles

编号	a	b	c	d
颗粒尺寸 (nm)	680	80	680	80
是否交联	未交联	未交联	交联	交联
平均直径 (μm)	58.17	63.31	18.03	15.52
最大粒径 (μm)	180.26	205.83	31.99	25.86
最小粒径 (μm)	18.14	24.74	12.36	9.17

3.4.2 聚合物颗粒尺寸对乳液的影响

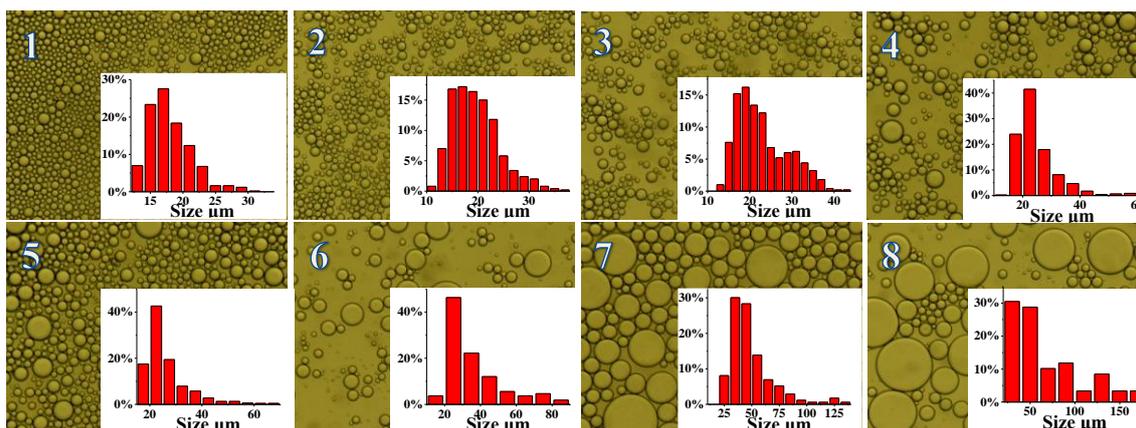


图 3-3 不同浓度的聚合物颗粒 ($d=680\text{ nm}$) 溶液为水相制备的乳液的光学显微镜图 (从 1 到 8, 聚合物颗粒浓度依次为 2.5 wt%、2.0 wt%、1.75 wt%、1.5 wt%、1.25 wt%、1.0 wt%、0.75 wt% 和 0.5 wt%)

Fig.3-3 Optical microscope images of emulsion prepared with polymer particles of different concentrations ($d=680\text{ nm}$) in aqueous phase (from 1 to 8, polymer particle concentrations were 2.5 wt%, 2.0 wt%, 1.75 wt%, 1.5 wt%, 1.25 wt%, 1.0 wt%, 0.75 wt% and 0.5 wt% respectively)

采用 680 nm 的聚合物颗粒作为乳化剂时, 不同浓度下 (0.5 wt%-2.5 wt%) 聚合物颗粒溶液作为水相配置 Pickering 乳液, 乳液的乳胶粒粒径大小随着水相浓度的变化如图 3-3 所示。随着水相颗粒浓度的增大, 680 nm 的颗粒所稳定的乳液乳胶粒随之减小, 从 $67\pm 37\ \mu\text{m}$ 逐渐减小至 $18\pm 3\ \mu\text{m}$, 且乳胶粒大小分布趋于均匀。当采用 80 nm 的聚合

物颗粒作为乳化剂时，同样有乳胶粒粒径随颗粒乳化剂浓度增高而减小的趋势。如图 3-4 所示，聚合物颗粒浓度为 2.5 wt%-0.5 wt% 时，80 nm 聚合物颗粒制备的乳液的乳胶粒平均粒径从 27.12 μm 逐渐减小至 15.52 μm 。这可能是由于随着颗粒乳化剂浓度的升高，界面张力越小，单位体积内有更多的聚合物颗粒来稳定乳液，使其在油水两相界面形成更为致密的保护膜，这层颗粒膜能有效的阻止乳液液滴聚集在一起，形成尺寸更小的乳胶粒，乳液的稳定性也更好，而颗粒乳化剂浓度较低时，单位体积内没有足够的乳化剂粒子来稳定乳液，无法维持较大的界面能，导致液滴容易聚集在一起，乳液的稳定性也变差。

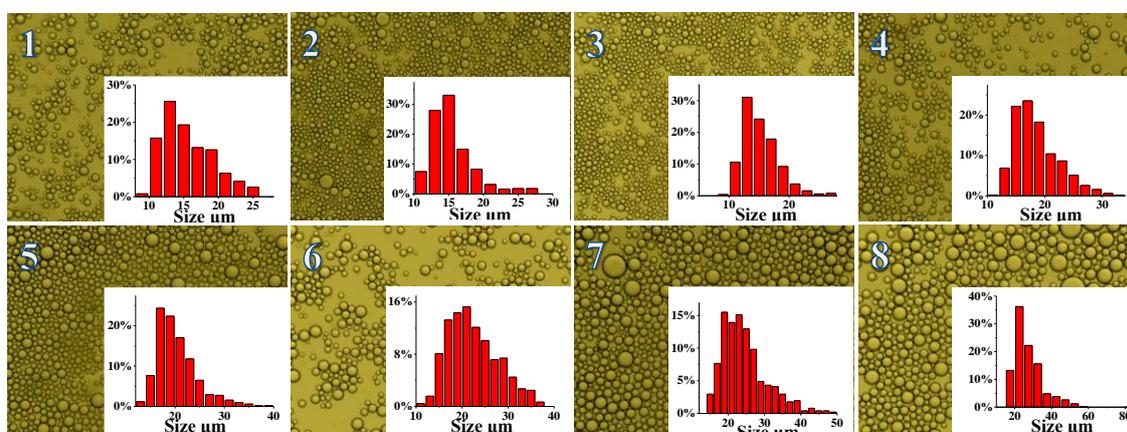


图 3-4 不同浓度的聚合物颗粒 ($d=80\text{ nm}$) 溶液为水相制备的乳液的光学显微镜图 (从 1 到 8, 聚合物颗粒浓度依次为 2.5 wt%、2.0 wt%、1.75 wt%、1.5 wt%、1.25 wt%、1.0 wt%、0.75 wt% 和 0.5 wt%)

Fig.3-4 Optical microscope images of emulsion prepared with polymer particles of different concentrations ($d=80\text{ nm}$) in aqueous phase (from 1 to 8, polymer particle concentrations were 2.5 wt%, 2.0 wt%, 1.75 wt%, 1.5 wt%, 1.25 wt%, 1.0 wt%, 0.75 wt% and 0.5 wt% respectively)

3.4.3 聚合物颗粒尺寸对乳液的影响

如图 3-5 所示，对比相同浓度下 80 nm 与 680 nm 的聚合物颗粒制备的乳液，680 nm 聚合物颗粒制备的乳液的乳胶粒的平均粒径大于 80 nm 聚合物颗粒制备的乳液的乳胶粒的平均粒径，随着浓度增大至 2.5 wt% 时，两种聚合物颗粒制备的乳液乳胶粒大小相差很小；而且当采用 680 nm 聚合物颗粒为乳化剂时，乳胶粒粒径受颗粒浓度的影响较为明显，随着聚合物颗粒水相浓度的降低，粒径降低更为明显。

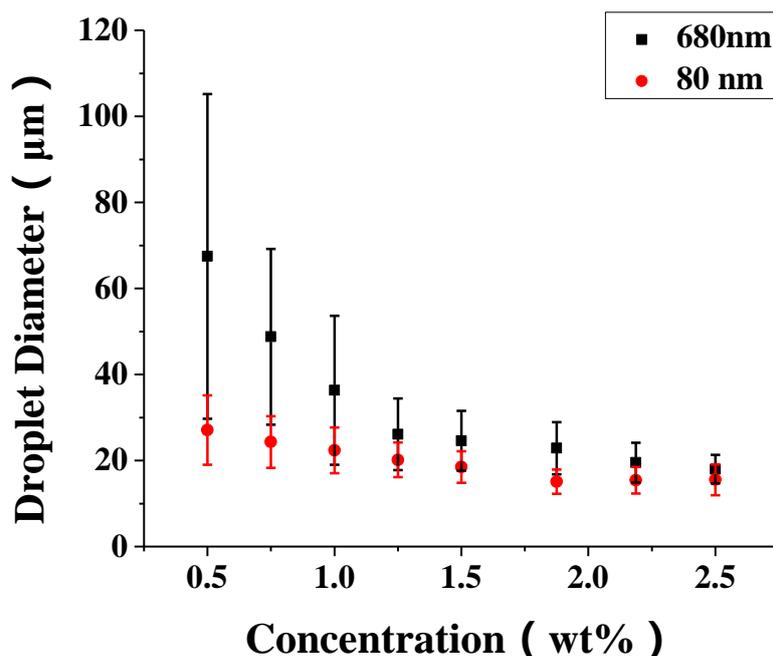


图 3-5 不同颗粒尺寸下平均粒径随浓度变化 (黑, $d=680\text{ nm}$; 红, $d=80\text{ nm}$)

Fig.3-5 Average particle size changes with concentration under different particle sizes (black, $d=680\text{ nm}$; red, $d=80\text{ nm}$)

在实验中我们还发现采用聚合物颗粒配置的 Pickering 乳液下层具有水连续相, 且水连续相并不是澄清透明的, 而是呈现浑浊, 这表明并不是所有的颗粒都被吸附到油水界面处; 而且大颗粒所配置的 Pickering 乳液的下层水相的浑浊度更高, 这表明大颗粒在油水界面处的吸附效率更小。因此我们通过比浊法来测试了颗粒的吸附效率。首先通过测试两种颗粒在不同浓度下在 400-800 nm 的紫外可见光谱, 建立 450 nm 处吸光度建立的标准曲线 (图 3-6 所示)。待新配置的乳液静置 1h 后测试水连续相中聚合物颗粒的浓度, 进而对比标准曲线计算颗粒的吸附效率。

聚合物颗粒在油水界面处的吸附效率如图 3-7 所示, 随着浓度的降低, 颗粒的吸附效率也随着增大, 其中 80 nm 颗粒随着浓度从 2.5 wt%-0.05 wt%, 其吸附效率从 75 % 增大至 87 %, 而 680 nm 颗粒的吸附效率在 2.5 wt% 高浓度时仅有 53% 左右, 在 0.05 wt% 的低浓度时其吸附效率也仅有 74%, 这说明小尺寸聚合物颗粒具有更好的吸附能力, 从而使其具有更高的吸附效率, 因此小颗粒所稳定的 Pickering 乳液乳胶粒更小, 随浓度的影响较小, 稳定性更好。

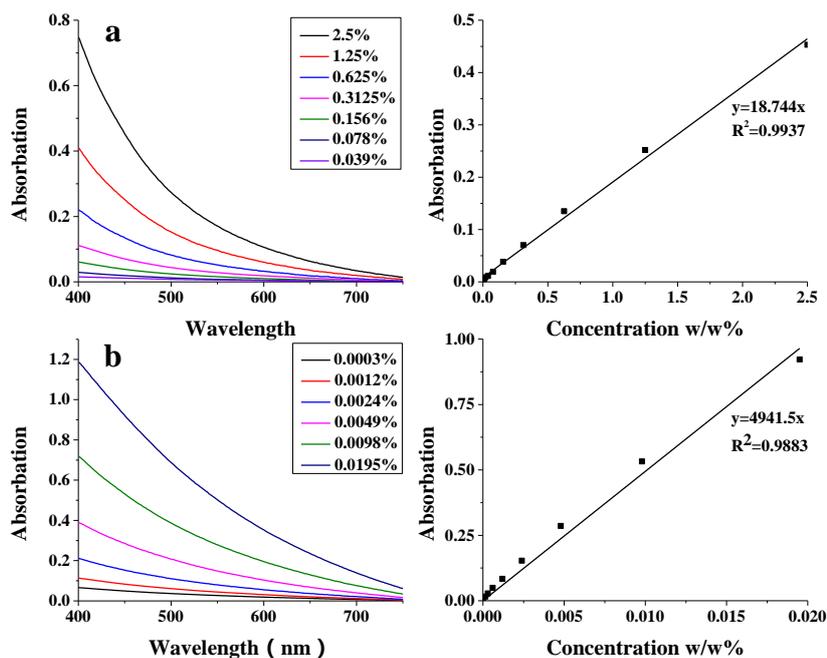


图3-6 聚合物颗粒在400-800 nm的可见光吸光度以及其在450 nm处标准曲线(a, 80 nm; b, 680 nm)

Fig.3-6 The visible light absorbance of polymer particles at 400-800 nm and its standard curve at

450 nm (a, 80 nm; b, 680 nm)

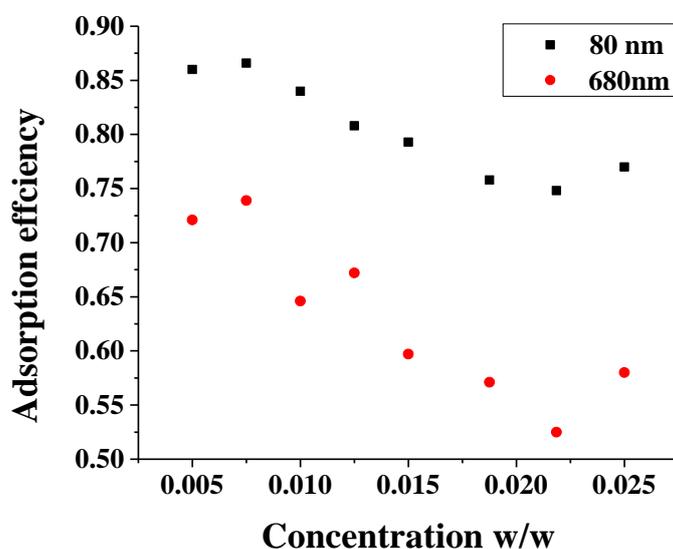


图3-7 颗粒大小对吸附效率的影响

Fig.3-7 Influence of particle size on adsorption efficiency

我们进一步测量 80 nm 颗粒和 680 nm 颗粒对油水界面张力的影响。从图 3-8 中可以看出，正辛烷和水的界面张力为 47.67 mN/m，当水中加入聚合物颗粒后，可以明显的降低油水界面张力，且随颗粒浓度的增加，界面张力越小，界面张力的减小说明颗粒与辛烷具有很好的亲和性，有利于在界面上吸附，从而达到降低界面自由能的作用，使

界面张力减小；实验中还发现小颗粒所稳定的油水界面张力要始终小于大颗粒稳定的界面张力，小颗粒比大颗粒具有更强的降低界面张力的能力；而且从右图动态界面张力中也可以看出，在相同浓度下，小颗粒可以更快的达到一个平衡态，这表明小颗粒可以更快的吸附到油水界面处，具有更高的活性。因此在相同乳化时间内，会有更多的小颗粒乳化剂移动到油水界面处，颗粒的吸附效率随之增大，乳液的乳胶粒随之减小，乳液的稳定性也就越好。

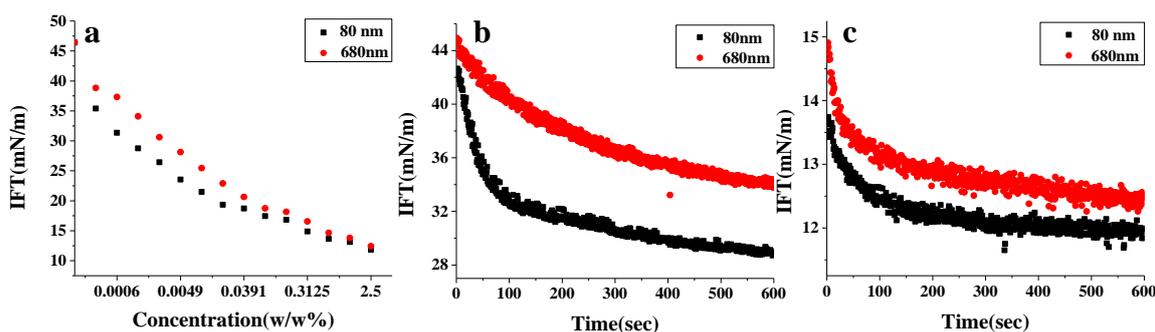


图 3-8 颗粒大小对油水界面张力的影响 (a)；0.0012 w/w% (b) 和 2.5 w/w% (c) 浓度下的动态界面张力

Fig 3-8 Influence of particle size on oil-water interfacial tension (a); dynamic interfacial tension at concentrations of 0.0012 w/w% (b) and 2.5 w/w% (c)

3.4.4 布洛芬的包载和释放

在接下来的试验中，通过将布洛芬溶于辛烷中，随后在磷酸缓冲溶液中进行释放。首先通过测试布洛芬在不同浓度下在 200-350 nm 的紫外可见光谱，建立 220 nm 处吸光度建立的标准曲线（图 3-9 所示）。

释放结果如图 3-10 所示，随着缓冲液 pH 的降低，布洛芬释放也越缓慢。当缓冲液 pH 为 10.0 时，在 150 min 内，释放率就已达到 90%，在 300 min 释放率达到 99%；当缓冲液 pH 为 7.4 时，在 210 min 内，释放率达到 90%，在 420 min 时释放率才达到 99% 以上；而当缓冲液 pH 为 3.0 时，当释放时间为 600 min 时，布洛芬的释放率依旧只有 20% 左右。这表明通过控制缓冲液的 pH 值可以有效的调节布洛芬的释放速度。

在纯油相的释放实验表明，虽然缓冲液的 pH 为 7.4，但在 90 min 内，布洛芬的释放率就已经达到 90%，在 180 min 内达到 99% 以上。相比于 Pickering 乳液，布洛芬在纯油相中的释放非常快。这表明吸附在油水界面处的聚合物颗粒形成了一层固体颗粒膜，

有效的起到阻碍效果，阻止了布洛芬从 Pickering 乳液内部的辛烷相到水相的运移。

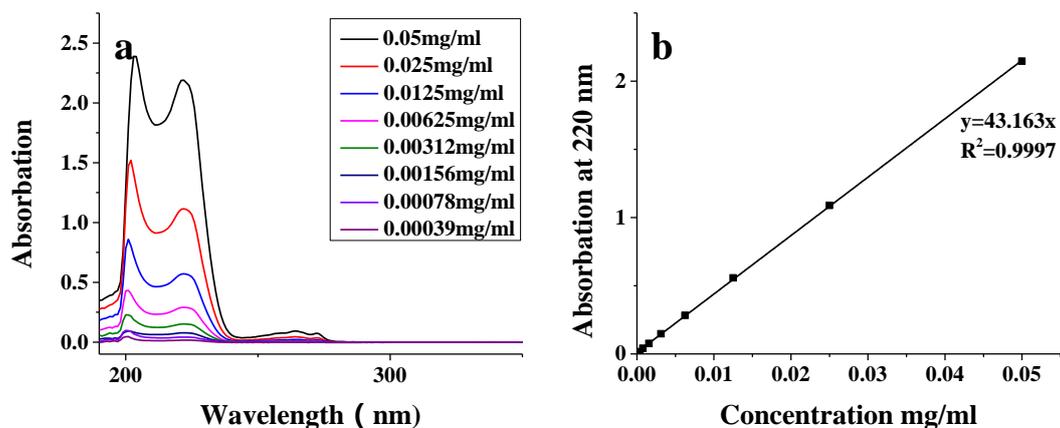


图3-9 布洛芬在200-350 nm的紫外可见光吸光度 (a) 以及其在220 nm处标准曲线 (b)

Fig.3-9 The ultraviolet and visible light absorbance of IBU at 200-350 nm (a) and its standard curve at 220 nm (b)

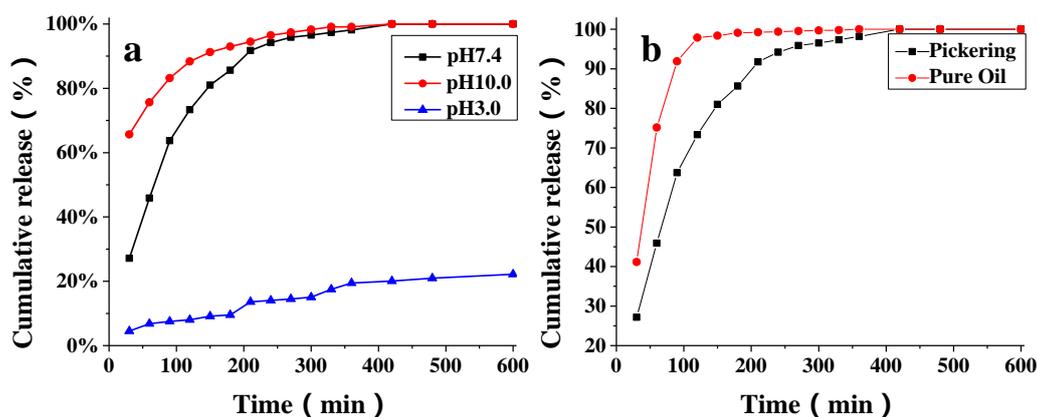


图 3-10 布洛芬从 Pickering 乳液向不同 pH 缓冲液的释放曲线 (a); 布洛芬从纯油相向 pH7.4 缓冲液的释放曲线 (b)

Fig.3-10 Ibuprofen release curve from Pickering emulsion to different pH buffers (a); release curve of ibuprofen from pure oil phase to pH7.4 buffer (b)

3.5 小结

本章以 PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒为乳化剂成功的配置了稳定的 O/W 乳液，实验中发现：交联结构的形成是防止聚合物颗粒在高剪切下被分散成聚合物链，配置 Pickering 乳液的必要条件；聚合物颗粒的浓度越高，油水界面张力越低，使乳胶粒越小，稳定性

越好；通过对比实验发现，小颗粒可以更快的移动到油水界面处，具有更低的界面张力和更高的吸附效率，从而所作为乳化剂使用时得到的乳液的乳胶粒更小，稳定性更好；布洛芬的释放实验表明，通过控制缓冲液的pH值可以有效的调节布洛芬从Pickering乳液向缓冲液的释放速度，而且Pickering乳液因其在油水界面处吸附的聚合物颗粒形成了一层固体颗粒膜，有效的起到阻碍效果，阻止了布洛芬从Pickering乳液内部的辛烷相向水相的运移，从而延长了布洛芬的释放时间。

第四章 聚合物颗粒亲水性强弱对乳液稳定性的影响

4.1 引言

研究发现，颗粒乳化剂的亲水性（或疏水性）强弱和结构都对 Pickering 乳液的稳定性有强的影响。当颗粒乳化剂具有适宜亲水性（或疏水性）才能够稳定地吸附到油-水界面，从而有效地稳定乳液，这是因为当油和水混合时，形成的液滴在连续相中分散，大大增加了油水界面的总面积，从而增加了系统的自由能，为了抵消这种影响，如果系统中存在颗粒，它们很容易迁移到界面上，从而降低系统的总自由能，理论上，系统自由能的变化是由颗粒的亲水性（或疏水性）强弱所决定的；实验中发现，当颗粒乳化剂的表面带有大分子溶胀链时其乳化效率更高，所配置的乳液稳定性更好，这是因为由于颗粒乳化剂表面上大分子链的存在，增加了颗粒乳化剂和油相的之间的亲和性，因此在乳化过程中，颗粒乳化剂会更容易的吸附到油-水界面，且不易脱落。因此探索简单的高效颗粒乳化剂的制备方法已经成为了目前科学家们的研究热点，探讨颗粒乳化剂的亲水性强弱和乳液稳定性之间的关系也具有一定的意义。

基于此，本文第二章中通过聚合物诱导自组装方法制备了具有相同尺寸、相同形貌、不同亲水性的聚合物纳米颗粒 PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA，通过接触角测试、聚合物颗粒乳化剂的界面张力、颗粒在油水界面的吸附效率以及布洛芬的包载和释放等实验对比了聚合物颗粒乳化剂的亲水性强弱对乳液稳定性的影响。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及仪器

本章中所用的实验药品和仪器同第三章 3.2.1 节。

4.2.2 Pickering 乳液的配置

在搅拌之前，将 PGMA-*b*-PHPMA 纳米颗粒溶液用去离子水稀释到 2.5 wt%，加浓度为 25 % 戊二醛溶液 (400 μ l)，滴入 H_2SO_4 将 pH 调节到 2-4，在 50 $^{\circ}C$ 下搅拌过夜交联。取 2 mL 0.05-2.50 wt% PGMA-*b*-PHPMA 纳米颗粒分散液和 2 mL 正辛烷混合，在 25 $^{\circ}C$ 下以 3000 rpm 机械搅拌 20 min，得到稳定的 O/W 乳液。

4.2.3 布洛芬的包载和释放

将 10 mg 布洛芬溶于 5 mL 正辛烷中,然后和 2 mL 2.5 wt%交联的 PGMA-*b*-PHPMA 纳米颗粒分散体在 3000 rpm 下搅拌 20 分钟,取 2 mL 乳液装入透析袋中。将透析袋沉浸在 100 mL pH7.4 的磷酸盐缓冲溶液,在 37°C、磁力搅拌条件下进行释放。在预定时间内取一定体积释放液并补充等量新鲜磷酸缓冲液。

4.3 表征方法

(1) 接触角

将干燥后的聚合物纳米颗粒粉末用压片机压片,然后将辛烷滴到固体表面,通过 OCA20 张力计计算其接触角。

(2) 聚合物颗粒的吸附效率

颗粒的吸附效率是采用紫外可见分光光度计 U-3900 分析,通过 400-800 nm 不同浓度的交联 PGMA-*b*-PHPMA 纳米颗粒分散体的可见吸收光谱,得到了 450 nm 处的线性标定图,然后通过比浊法分析乳化后连续相非吸附聚合物的浓度,从而得到 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒在油水界面的吸附效率。

(3) 其余表征手段同第三章 3.3 节。

4.4 结果与讨论

4.4.1 接触角测量

聚合物颗粒乳化剂在油水界面处的接触角表示了其对油水界面的亲和性,是决定其所配置乳液的稳定性及类型的关键性因素。但是目前直接测量聚合物颗粒乳化剂在球形液滴表面或两相平面界面的接触角都缺乏有效的手段,因此,常用的方法是接触角的间接测量法,虽然间接法无法得到聚合物颗粒乳化剂在油水界面接触角的绝对值,但是可以对比不同样品之间的疏水性(疏水性)强弱的变化趋势。图 4-1 表示的是通过聚合诱导自组装制备的两种聚合物纳米颗粒 PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA,前者是以 PEG 链段为溶胀链段,以 PHPMA 链段为疏水性内核,其和水之间的接触角为 30.4°;后者是以 PGMA 链段为溶胀链段,以 PHPMA 链段为疏水性内核,其和水之间的接触角为 76.7°;这表明 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒乳化剂的亲水性更强,

PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒乳化剂的亲水性相对较弱。

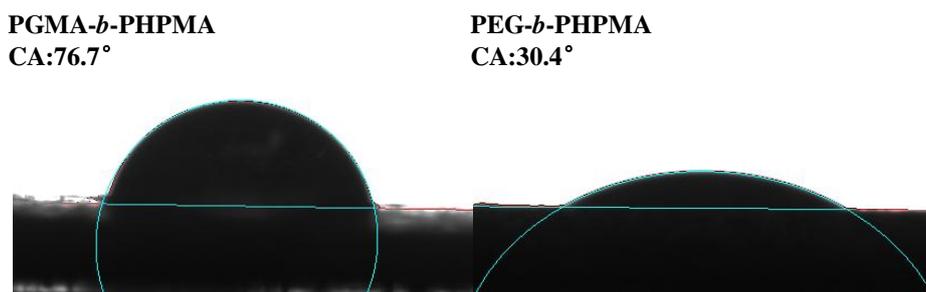


图 4-1 水在聚合物纳米颗粒表面的接触角

Fig.4-1 Contact Angle of water on polymer nanoparticles

4.4.2 聚合物颗粒乳化剂的亲水性强弱对乳液的影响

采用 80 nm 的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒作为乳化剂时，不同浓度下（0.5wt%-2.5wt%）聚合物颗粒溶液配置 Pickering 乳液如图 4-2，乳液的乳胶粒粒径大小随着水相浓度的变化如图 4-3 所示。随着水相聚合物纳米颗粒浓度的增大，所稳定的乳液乳胶粒随之减小，从 $22 \pm 7 \mu\text{m}$ 逐渐减小至 $13 \pm 3 \mu\text{m}$ ，且乳胶粒大小分布趋于均匀；当聚合物纳米颗粒浓度超过 1.5 wt% 后，浓度对乳液的乳胶粒大小分布影响不大；和 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒所稳定的乳液相比，亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒稳定乳液的乳胶粒要更小，受浓度影响的程度更小。

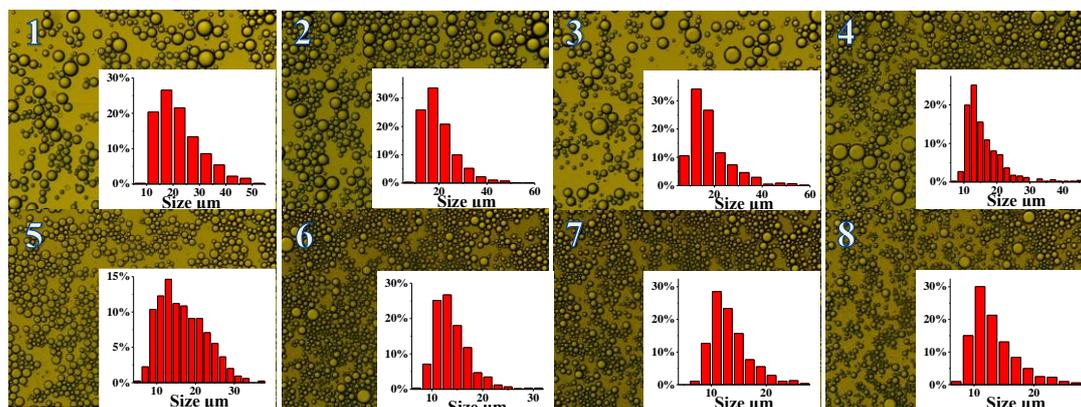


图 4-2 不同浓度的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒溶液为水相制备的乳液的光学显微镜图（从 8 到 1，聚合物颗粒浓度依次为 0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%、1.25 wt%、1.5 wt%、1.75 wt%、2.0 wt% 和 2.5 wt%）

Fig.4-2 Optical microscope images of emulsion prepared with polymer particles of different concentrations in aqueous phase (from 8 to 1, polymer particle concentrations were 0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%、1.25 wt%、1.5 wt%、1.75 wt%、2.0 wt% and 2.5 wt% respectively)

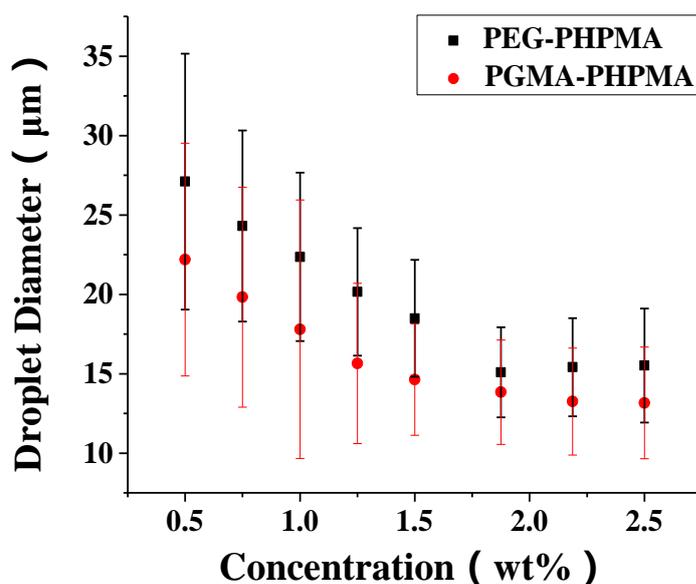


图 4-3 乳液平均粒径随聚合物纳米颗粒浓度变化（黑，PEG-*b*-PHPMA；红，PGMA-*b*-PHPMA）

Fig.4-3 The average particle size of emulsion varies with the concentration of polymer nanoparticles (black, PEG-*b*-PHPMA; red, PGMA-*b*-PHPMA)

在实验中我们发现采用PGMA-*b*-PHPMA聚合物颗粒为乳化剂时所配置的Pickering乳液下层也有水连续相，但水连续相是澄清透明的，并非浑浊，这与之前PEG-*b*-PHPMA所配置的乳液中观察到的现象并不一致。这表明亲水性更弱的PGMA-*b*-PHPMA聚合物纳米颗粒乳化剂具有更高的吸附效率。我们同样通过比浊法来测试颗粒的吸附效率。首先通过测试颗粒在不同浓度下在400-800nm的紫外可见光谱，建立450nm处吸光度建立的标准曲线（图4-4所示）。待新配置的乳液静置1h后测试水连续相中聚合物颗粒的浓度，进而对比标准曲线计算颗粒的吸附效率。

如图4-5所示，随着浓度的降低，PGMA-*b*-PHPMA聚合物颗粒的吸附效率也随着增大，聚合物颗粒随着浓度从2.5wt%-0.05wt%，其吸附效率从87%增大至96%，这远远高于之前PEG-*b*-PHPNA的吸附效率（87%-75%）。这说明亲水性更弱的PGMA-*b*-PHPMA聚合物颗粒在油水界面具有更好的亲和力，具有更好的吸附能力，从而有更高的吸附效率，因此乳液乳胶粒更小，乳液的稳定性更好。

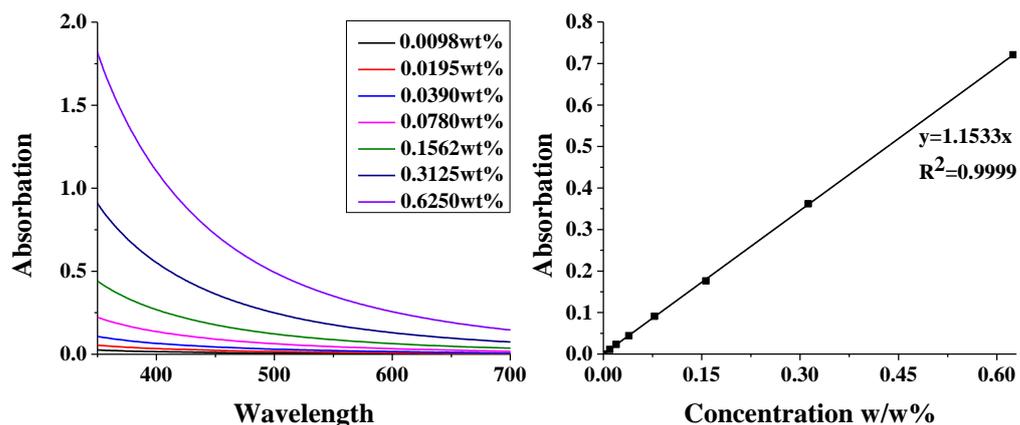


图4-4 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒在400-800 nm可见光吸光度以及其在450 nm处标准曲线

Fig.4-4 The visible light absorbance of PGMA-*b*-PHPMA polymer particles at 400-800 nm and its standard curve at 450 nm

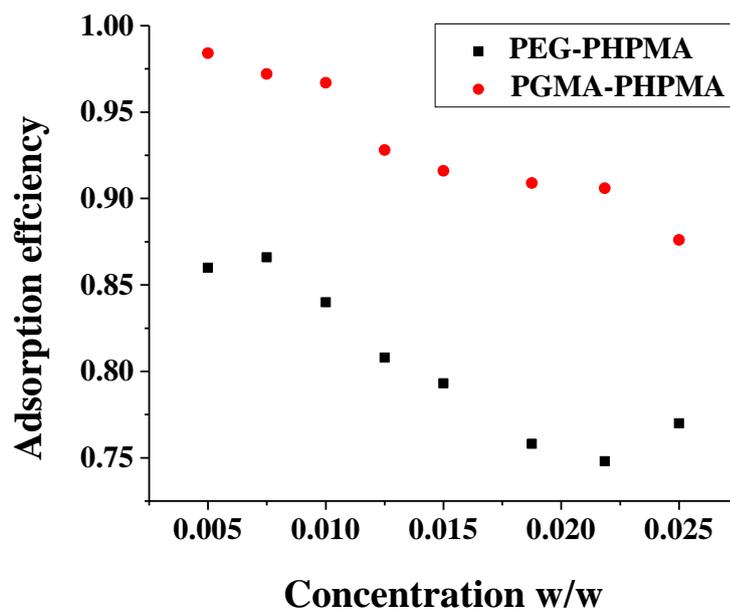


图4-5 聚合物颗粒亲水性强弱对吸附效率的影响

Fig.4-5 Influence of polymer particle hydrophilicity on adsorption efficiency

我们进一步测量聚合物纳米颗粒的亲水性强弱对油水界面张力的影响。从图 4-6 中可以看出：随聚合物颗粒浓度的增加，两种聚合物颗粒都可以有效的降低界面张力，界面张力的减小说明了两种聚合物颗粒和辛烷都具有良好的亲和性，有利于在界面上吸附，从而达到降低界面自由能的作用；而且实验中还发现在相同浓度下，亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒在油水界面处的界面张力要稍微更小，这表明亲水性更弱

的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒具有更强的降低界面张力的能力。从图 4-7 动态界面张力中也可以看出, 在相同浓度下, 亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒可以更快的达到一个平衡态, 例如在 0.0096 wt% 浓度下, PGMA-*b*-PHPMA 颗粒在大约 150s 就可以达到平衡态, 而 PEG-*b*-PHPMA 颗粒在大约 250s 时才会达到平衡态。这表明亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒具有更高的活性, 可以更快的吸附到油水界面处, 因此在相同乳化时间内, 会有更多的颗粒移动到油水界面处, 颗粒的吸附效率随之增大, 乳液的乳胶粒随之减小, 乳液的稳定性也就越好。

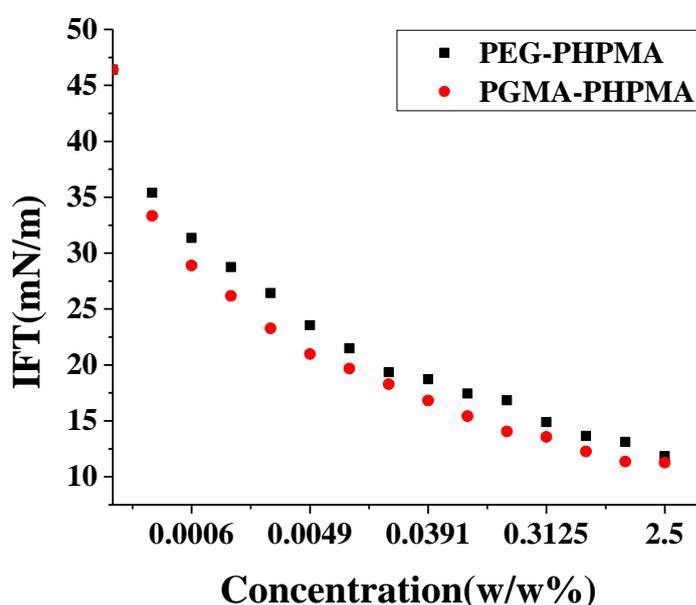


图 4-6 不同亲水性的聚合物颗粒浓度对油水界面张力的影响

Fig.4-6 Effect of different hydrophilicity polymer particle concentration on oil-water interfacial tension

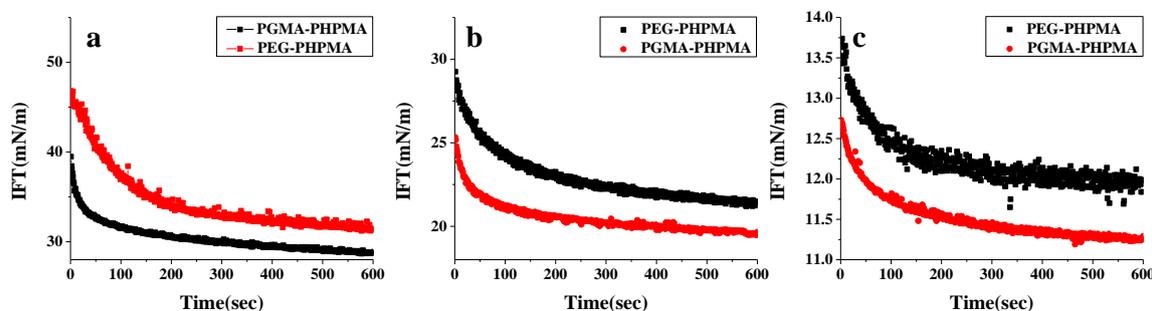


图 4-7 不同亲水性的聚合物颗粒对动态界面张力的影响 (a, 0.0096 wt%; b, 0.012 wt%; c, 2.5 wt%)

Fig.4-7 Effect of different hydrophilicity polymer particle concentration on dynamic interfacial tension (a, 0.0096 wt%; b, 0.012 wt%; c, 2.5 wt%)

4.4.3 布洛芬的包载与释放

在接下来的试验中，通过将布洛芬溶于辛烷中，随后在磷酸缓冲溶液中进行释放。首先通过测试布洛芬在不同浓度下在 200-350 nm 的紫外可见光谱，建立 220 nm 处吸光度建立的标准曲线（图 4-8 a 所示）。

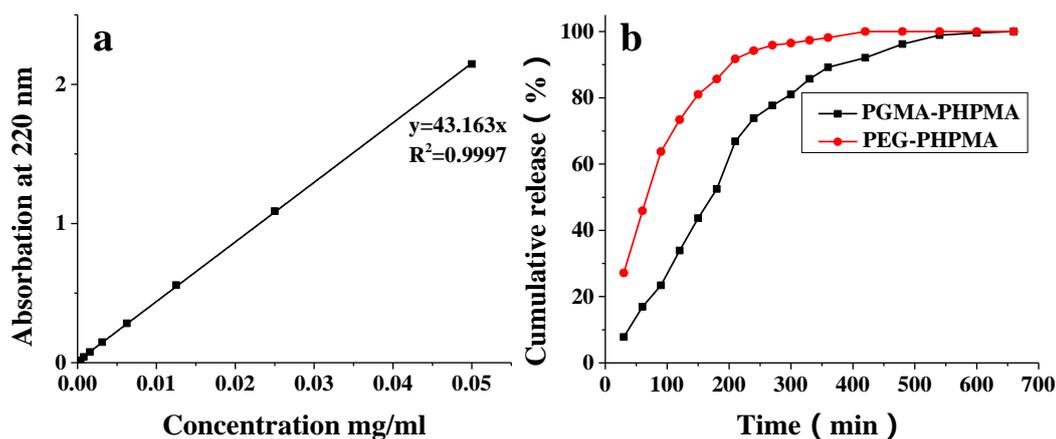


图 4-8 布洛芬在 220nm 处的标准曲线 (a); 布洛芬从不同亲水性聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液向 pH7.4 缓冲液的释放曲线 (b)

Fig.4-8 Standard curve of ibuprofen at 220nm (a); Ibuprofen release curve from different hydrophilic polymer particles stabilized Pickering emulsion to pH7.4 buffer (b)

释放结果如图4-8 b所示，当以PEG-*b*-PHPMA聚合物颗粒为乳化剂时，在150 min内，释放率就已达到90%，在300 min释放率达到99%；而当以亲水性更弱的PGAM-*b*-PHPMA颗粒为乳化剂时，在360 min时，释放率才达到90%，在600 min时释放率才达到99%以上。这表明因PGMA-*b*-PHPMA聚合物颗粒在油水界面具有更高的吸附效率，在相同乳化时间内有更多的颗粒吸附在油水界面，所形成的固体颗粒膜更加致密，因此其在阻碍物质运移效果上更为明显。

4.4.4 小结

本章以两种亲水性不同的聚合物颗粒（PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA）为乳化剂成功的配置了稳定的 O/W 乳液。实验中发现，两种聚合物颗粒在稳定乳液过程中，颗粒浓度越高，界面张力越小，乳胶粒越小越规则，乳液稳定性越好；而且亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒可以更快的移动到油水界面处，在相同浓度下具有更低

的界面张力和更高的吸附效率，从而所作为乳化剂使用时得到的乳液的乳胶粒更小，乳液稳定性更好；因此在布洛芬的释放实验中，PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒在油水界面处所形成的固体颗粒膜阻碍效果更明显，更加延长了布洛芬的释放时间。

结 论

本文采用聚合诱导自组装的方法制备了聚合物纳米颗粒，并作为乳化剂配置了稳定的 O/W 乳液，研究了交联剂的加入、聚合物颗粒乳化剂的浓度、尺寸以及亲水性强弱因素对乳液稳定性的影响。具体结论如下：

(1) 以 mPEG-DMP 为大分子链转移剂，以 HPMA 为单体，利用聚合诱导自组装的方法通过调节体系浓度、投料比例制备了一系列具有不同尺寸（80 nm-1000 nm）的 PEG-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，进一步通过调节大分子链转移剂为 PGMA 制备了具有不同亲水性的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物纳米颗粒，并利用了核磁、DLS、凝胶渗透色谱等表征方式对其结构和颗粒形貌进行了表征。实验证明，聚合诱导自组装方法操作简单、尺寸可控且固含量高。

(2) 以 PEG-*b*-PHPMA 聚合物颗粒为乳化剂成功的配置了稳定的 O/W 乳液，实验中发现：交联结构的形成是防止聚合物颗粒在高剪切下被分散成聚合物链，配置 Pickering 乳液的必要条件；聚合物颗粒的浓度越高，油水界面张力越低，使乳胶粒越小，稳定性越好；通过对比实验发现，小颗粒可以更快的移动到油水界面处，具有更低的界面张力和更高的吸附效率，从而所作为乳化剂使用时得到的乳液的乳胶粒更小，稳定性更好；通过布洛芬的释放实验表明，通过控制缓冲液的 pH 值可以有效的调节布洛芬从 Pickering 乳液向缓冲液的释放速度，而且 Pickering 乳液因其在油水界面处吸附的聚合物颗粒形成了一层固体颗粒膜，有效的起到阻碍效果，阻止了布洛芬从 Pickering 乳液内部的辛烷相向水相的运移，从而延长了布洛芬的释放时间。

(3) 以两种亲水性不同的聚合物颗粒（PEG-*b*-PHPMA 和 PGMA-*b*-PHPMA）为乳化剂成功的配置了稳定的 O/W 乳液。实验中发现，两种聚合物颗粒在稳定乳液过程中，颗粒浓度越高，界面张力越小，乳胶粒越小越规则，乳液稳定性越好；而且亲水性更弱的 PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒可以更快的移动到油水界面处，在相同浓度下具有更低的界面张力和更高的吸附效率，从而所作为乳化剂使用时得到的乳液的乳胶粒更小，乳液稳定性更好；因此在布洛芬的释放实验中，PGMA-*b*-PHPMA 聚合物颗粒在油水界面处所形成的固体颗粒膜阻碍效果更明显，更加延长了布洛芬的释放时间。

参考文献

- [1] Kumar A., Li S., Cheng C. M., et al. Recent developments in phase inversion emulsification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(34): 8375-8396.
- [2] Brown P., Butts C. P., Eastoe J.. Stimuli-responsive surfactants[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(8): 2365-2374.
- [3] Liu Y., Jessop P. G., Cunningham M., et al. Switchable surfactants[J]. *Science*, 2006, 313(5789): 958-960.
- [4] Pradhan M., Rousseau D.. A one-step process for oil-in-water-in-oil double emulsion formation using a single surfactant[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 398-404.
- [5] Huang X., Qian Q., Wang Y.. Anisotropic particles from a one-pot double emulsion induced by partial wetting and their triggered release[J]. *Small*, 2014, 10(7): 1412-1420.
- [6] Maçon A. L., Rehman S. U., Bell R. V., et al. Reversible assembly of pH responsive branched copolymer-stabilised emulsion via electrostatic forces[J]. *Chemical Communications*, 2015, 52(1): 136-139.
- [7] Ku K. K. H., Shin J. J. M., Klinger D. D., et al. Particles with tunable porosity and morphology by controlling interfacial instability in block copolymer emulsions[J]. *Acs Nano*, 2016, 10(5): 5243-5251.
- [8] Hanson J. A., Chang C. B., Graves S. M., et al. Nanoscale double emulsions stabilized by single-component block copolypeptides[J]. *Nature*, 2008, 455(7209): 85-88.
- [9] Hong L., Sun G., Cai J., et al. One-step formation of W/O/W multiple emulsions stabilized by single amphiphilic block copolymers[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(5): 2332-2336.
- [10] Wang D., Xiao L., Zhang X., et al. Emulsion templating cyclic polymers as microscopic particles with tunable porous morphology[J]. *Langmuir*, 2016, 32(6): 1460-1467.
- [11] Patel A. R., Velikov K. P.. Zein as a source of functional colloidal nano-and micro

- structures[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(5): 450-458.
- [12]Filippidi E., Patel A. R., Bouwens E. C. M., et al. Microcapsules: all-natural oil-filled microcapsules from water-insoluble proteins[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 24(38): 6084-6084.
- [13]McClements D. J.. Protein-stabilized emulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 9(5): 305-313.
- [14]Wilde P.. Proteins and emulsifiers at liquid interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 108(10): 63-71.
- [15]Damodaran S.. Protein stabilization of emulsions and foams[J]. *Journal of Food Science*, 2005, 70(3): 54-66.
- [16]Dickinson E.. Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 2010, 81(1): 130-140.
- [17]Alexander B., He J., Russell T. P., et al. Self-assembly of nanoparticles at interfaces[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(10): 1231-1248.
- [18]Kumar A., Park B. J., Tu F., et al. Amphiphilic janus particles at fluid interfaces[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(29): 6604-6617.
- [19]Tavernier I., Wijaya W., Paul V. D. M., et al. Food-grade particles for emulsion stabilization[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 50(12): 159–174.
- [20]Lam S., Velikov K. P., Velev O. D.. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(5): 490-500.
- [21]Chevalier Y., Bolzinger M. A.. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: pickering emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 439(2): 23-34.
- [22]Wang X., Shi Y., Graff R. W., et al. Developing recyclable pH-responsive magnetic nanoparticles for oil–water separation[J]. *Polymer*, 2015, 72(12): 361-367.
- [23]Chen Y., Bai Y., Chen S., et al. Stimuli-responsive composite particles as solid-stabilizers for effective oil harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16):

- 13334-13338.
- [24]Thompson K. L., Mable C. J., Cockram A., et al. Are block copolymer worms more effective pickering emulsifiers than block copolymer spheres?[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(43): 8615-8626.
- [25]Tu F., Lee D.. Shape-changing and amphiphilicity-reversing janus particles with pH-responsive surfactant properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28): 9999-10006.
- [26]Ku K. H., Lee Y. J., Yi G. R., et al. Shape-tunable biphasic janus particles as pH-responsive switchable surfactants[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(34): 9276–9285.
- [27]Fujii S., And D. P. R., Armes S. P.. Synthesis of polystyrene/poly [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-styrene-ethylene glycol dimethacrylate] core-shell latex particles by seeded emulsion polymerization and their application as stimulus-responsive particulate emulsifiers for oil-in-water emulsion[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(26): 11329-11335.
- [28]Brugger B., Rosen B. A., Richtering W.. Microgels as stimuli-responsive stabilizers for emulsions[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(21): 12202-12208.
- [29]Ngai T., Behrens S. H., Auweter H.. Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels[J]. *Chemical Communications*, 2005, 3(3): 331-333.
- [30]Li N., Wang X. G.. Hollow and vesicle-like aggregates of an amphiphilic azo random copolymer bearing branched azobenzene side chains[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013, 13(4): 549-555.
- [31]Boker A., He J., Emrick T., et al. Self-assembly of nanoparticles at interfaces[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(10): 1231-1248.
- [32]Pieranski P.. Two-dimensional interfacial colloidal crystals[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(7): 569-572.
- [33]Daware S. V., Basavaraj M. G.. Emulsions stabilized by silica rods via arrested demixing[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(24): 6649-6654.

- [34]Schoth A., Landfester K., Muñozesp íR.. Surfactant-free polyurethane nanocapsules via inverse pickering miniemulsion[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(13): 784-788.
- [35]Lou F., Ye L., Kong M., Yang Q., Li G.. Huang Y. Pickering emulsions stabilized by shape-controlled silica microrods[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(12): 24195-24202.
- [36]Folter J. W. J. D., Hutter E. M., Castillo S. I. R., et al. Particle shape anisotropy in pickering emulsions: cubes and peanuts[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2014, 30(4): 955-964.
- [37]Fujii S., Armes S. P., Binks B. P., et al. Stimulus-responsive particulate emulsifiers based on lightly cross-linked poly(4-vinylpyridine)-silica nanocomposite microgels[J]. *Langmuir*, 2006, 22(16): 6818-6825.
- [38]Williams M., Armes S. P., Verstraete P., et al. Double emulsions and colloidosomes-in-colloidosomes using silica-based pickering emulsifiers[J]. *Langmuir*, 2014, 30(10): 2703-2711.
- [39]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, 9(15): 1826-1827.
- [40]To N., Sven H. B., Auweter H.. Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels[J]. *Chemical Communications*, 2005, 3(3): 331–333.
- [41]Syuji F., Yuanli C., Jonathan 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.
- [42]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(4): 156-164.
- [43]Spencer U. P.. CXCVI-emulsions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1907, 91: 2001-2021.

-
- [44] Finkle P., Draper H. D., Hildebrand J. H.. The theory of emulsification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 45(12): 2780-2788.
- [45] Schulman J. H., Leja J.. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. emulsions stabilized by solid particles (BaSO₄)[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, 50(12): 598-605.
- [46] Ridel L., Bolzinger M. A., Gilon N., et al. Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(36): 7564-7576.
- [47] Facal M. P., Xu J, Wu X., et al. Thinking outside the box: placing hydrophilic particles in oil phase for formation and stabilization of pickering emulsions[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(21): 4821-4829.
- [48] Li W., Yu L., Liu G., et al. Oil-in-water emulsions stabilized by laponite particles modified with short-chain aliphatic amines[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2012, 400(6): 44-51.
- [49] Li W., Zhao C., Tan J., et al. Roles of methyl orange in preparation of emulsions stabilized by layered double hydroxide particles[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 421(11): 173-180.
- [50] Santini E., Eduardo G., Ferrari M., et al. Emulsion stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water-hexane interface[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2014, 460(9): 333-341.
- [51] 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.
- [52] Alejandro V., Carlos R. A., Angelika M., et al. Antagonistic effects between magnetite nanoparticles and a hydrophobic surfactant in highly concentrated pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2014, 30(18): 5064-5074.
- [53] Sturzenegger P. N., Gonzenbach U. T., Koltzenburg S., et al. Controlling the formation of particle-stabilized water-in-oil emulsions[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(28): 7471-7479.
- [54] Wang J., Liu G., Wang L., et al. Synergistic stabilization of emulsions by poly(oxypropylene)diamine and Laponite particles[J]. *Colloids & Surfaces A*

- Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 353(2): 117-124.
- [55]Williams M., Armes S. P., Verstraete P., et al. Double emulsions and colloidosomes-in-colloidosomes using silica-based pickering emulsifiers[J]. *Langmuir*, 2014, 30(10): 2703-2711.
- [56]Binks B. P., Murakami R., Armes S. P., et al. Temperature-induced inversion of nanoparticle-stabilized emulsions[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 44(30): 4795-4798.
- [57]Qian Y., Zhang Q., Qiu X., Zhu S.. CO₂-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactants for CO₂/N₂-switchable Pickering emulsions[J]. *Green Chem.*, 2014, 16(12): 4963–4968.
- [58]Tang J., Lee M. F. X., Zhang W., et al. Dual responsive pickering emulsion stabilized by poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] grafted cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(8): 3052-3060.
- [59]Tang J., Berry R. M., Tam K. C.. Stimuli-responsive cellulose nanocrystals for surfactant-free oil harvesting[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(5): 1748–1756.
- [60]Ren G., Wang M., Wang L., et al. Dynamic covalent silica nanoparticles for pH switchable pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2018, 34(12): 5798-5806.
- [61]Sun G., Liu M., Zhou X., et al. Influence of asymmetric ratio of amphiphilic diblock copolymers on one-step formation and stability of multiple emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 454(1): 16-22.
- [62]Meina X., Anli X., Tongtong Z., et al. Tailoring the wettability of colloidal particles for pickering emulsions via surface modification and roughness[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6(7): 225-241.
- [63]Liu M., Chen X., Yang Z., et al. Tunable pickering emulsions with environmentally responsive hairy silica nanoparticles[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47): 32250 -32258.
- [64]Derakhshandeh M., Pilapil B. K., Workman B., et al. Analysis of network formation and long-term stability in silica nanoparticle stabilized emulsions[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(21): 21-44.

- [65] Destribats M., Lapeyre V., Wolfs M., et al. Soft microgels as pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(17): 7689-7698.
- [66] Read E. S., Fujii S., Amalvy J. I., et al. Effect of varying the oil phase on the behavior of pH-responsive latex-based emulsifiers: demulsification versus transitional phase inversion[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(18): 7422-7429.
- [67] Cunningham V. J., Armes S. P., Musa O. M.. Synthesis, characterisation and pickering emulsifier performance of poly(stearyl methacrylate)-poly(-2-(methacryloyloxy)ethyl pyrrolidone) diblock copolymer nano-objects RAFT dispersion polymerisation in dodecane[J]. *Polymer*, 2016, 7(10): 1882-1891.
- [68] Thompson K. L., Chambon P., Verber R., et al. Can polymersomes form colloidosomes? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(30): 12450-12453.
- [69] Thompson K. L., Mable C. J., Lane J. A., et al. Preparation of pickering double emulsions using block copolymer worms[J]. *Langmuir*, 2015, 31(14): 4137-4144.
- [70] 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, 9(15): 1826-1827.
- [71] Cunningham V. J., Giakoumatos E. C., Marks M. Effect of morphology on interactions between nanoparticle-stabilised air bubbles and oil droplets[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(17): 3246-3253.
- [72] Thompson K. L., Mable C. J., Cockram A., et al. Are block copolymer worms more effective pickering emulsifiers than block copolymer spheres?[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(43): 8615-8626.
- [73] Tu F., Lee D.. Shape-changing and amphiphilicity-reversing janus particles with pH-responsive surfactant properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28): 9999-10006.
- [74] Ku K. H., Lee Y. J., Yi G. R., et al. Shape-tunable biphasic janus particles as pH-responsive switchable surfactants[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9276-9285.
- [75] 佟永纯, 王清云, 白庆玲. 双重 Pickering 乳液模板法制备无机-有机复合空心微球[J].

- 高等学校化学学报, 2018, 39(7).
- [76]Shah B. R., Li Y., Jin W., et al. Preparation and optimization of pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52(12): 369-377.
- [77]Marefati A., Bertrand M., Sjoon M., et al. Storage and digestion stability of encapsulated curcumin in emulsions based on starch granule pickering stabilization[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 309-320.
- [78]Rymaruk M. J., Thompson K. L., Derry M. J., et al. Bespoke contrast-matched diblock copolymer nanoparticles enable the rational design of highly transparent pickering double emulsions[J]. Nanoscale, 2016, 8(30): 14497-14506.
- [79]刘德新, 朱彤宇, 邵明鲁. Pickering 乳液在石油行业中的应用进展[J]. 石油化工, 2017, 11, 1434-1441.
- [80]Yoon K. Y., Son H. A., Choi S. K., et al. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in-situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2628-2635.
- [81]Fujii S., And D. P. R., Armes S. P. Synthesis of polystyrene/poly [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-stat-ethylene glycol dimethacrylate] core-shell latex particles by seeded emulsion polymerization and their application as stimulus-responsive particulate emulsifiers for oil-in-water emulsion[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2004, 20(22): 11329-11336.
- [82]Brugger B., Rosen B. A., Richtering W.. Microgels as stimuli-responsive stabilizers for emulsions[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2008, 24(21): 12202-12208.
- [83]Ngai T., Behrens S. H., Auweter H.. Novel emulsions stabilized by pH and temperature sensitive microgels[J]. Chemical Communications, 2005, 3(3): 331-333.
- [84]Moniruzzaman M., Sabey C. J., Fernando G. F. Photoresponsive polymers: an investigation of their photoinduced temperature changes during photoviscosity measurements[J]. Polymer, 2007, 48(1): 255-263.

-
- [85]Chen Q., Feng Y., Zhang D., et al. Light-triggered self-assembly of a spiropyran-functionalized dendron into nano-/micrometer-sized particles and photoresponsive organogel with switchable fluorescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(1): 36-42.
- [86]Zhang L. F., Eisenberg A.. Multiple morphologies of crew-cut aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block-copolymers[J]. *Science*, 1995, 268(5218): 1728-1731.
- [87]Li N., Wang X. G.. Hollow and vesicle-like aggregates of an amphiphilic azo random copolymer bearing branched azobenzene side chains[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013, 13(4): 549-555.
- [88]周洁梅. RAFT 分散聚合诱导自组装制备纳米材料及应用[D]. 中国科学技术大学, 2017, 8(7).
- [89]Charleux B., Delaitre G., Rieger J., et al. Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(17): 6753-6765.
- [90]Wang X., Zhou J., Lv X., et al. Temperature-induced morphological transitions of poly(dimethylacrylamide)-poly(diacetone acrylamide) block copolymer lamellae synthesized via aqueous polymerization-induced self-assembly[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(56): 7222-7232.
- [91]Kocik M. K., Mykhaylyk O. O., Armes S. P.. Aqueous worm gels can be reconstituted from freeze-dried diblock copolymer powder[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(22): 3984-3992.
- [92]Lovett J. R., Derry M. J., Pengcheng Y., et al. Can percolation theory explain the gelation behavior of diblock copolymer worms?[J]. *Chemical Science*, 2018, 10(1039): 7138-7144.
- [93]Pauline B., Patricia B., François S., et al. Loop-stabilized BAB triblock copolymer morphologies by PISA in water[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(89): 4483-4491.
- [94]Jianbo T., Qin X., Yuxuan Z., et al. Room temperature synthesis of self-assembled AB/B and ABC/BC blends by photoinitiated polymerization-induced self-assembly

- (photo-PISA) in water[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(40): 7396-7406.
- [95] Zhujun H., Teng Q., Huangbing X., et al. Surfactant-free visible-light-controlled emulsion polymerization toward ABA-type amphiphilic triblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(12): 7329-7337.
- [96] Liangliang S., Huazhang G., Jinwen Z.. RAFT polymerization-induced self-assembly as a strategy for versatile synthesis of semifluorinated liquid-crystalline block copolymer nanoobjects[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(3): 287-292.
- [97] Yuan Z., Guang H., Mengjiao C., et al. Influence of solvophilic homopolymers on RAFT polymerization-induced self-assembly[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4397-4406.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

1. Xiao-Li Sun, Dong-Ming Liu, Pan Wang, **Jia-Lin Tan**, Kang-Kang Li, Li Deng, Wen-Ming Wan. Expanding the morphology library of block copolymer self-assemblies with clews of tubules[J]. Chem. Commun., 2017, 53: 5005-5008.
2. Pan Wang, **Jia-Lin Tan**, Shuai Pei, Jun-Feng Wang, Yan Zhang, Xiao-Li Sun, Jun Zhang*. Dual effects of cationic surfactant on the wormlike micelle formation of catanionic surfactants mixtures: an experiment and simulation study[J]. Colloids and Surfaces A, 2017, 529: 95-101.

致 谢

光阴似箭、岁月如歌，在石油大学的七年生活即将就要结束。回首学习历程，自己从一个懵懂无知的少年，得到了充足的锻炼，学习到了宝贵的知识和经验，虽然有过失败、有过遗憾、有过迷茫，也有过幸福、有过感恩、也体验到不负青春不负梦的感觉。在此，对那些引导、激励我的人，我心中充满了感激。

首先要感谢我的导师张军教授。张老师不仅仅指导了我的科研思路和方法，更让我在思想层次上得到了很大提升，让我从思想上认识到了自己的不足。在我大错小错的不断的时候，张老师从未放弃，不断的引导着我克服自身的缺陷，使我终身受益无穷。侠之大者，为国为民；师之大者，传道授业；桃李不言，下自成蹊；高山仰止，景行行止。在此，谨向导师致以最诚挚的感谢和最崇高的敬意！

感谢孙晓丽、燕友果两位老师。在我的论文的定题，平时的科研以及最终的写作都倾注了老师们的大量心血。如果没有老师们一如既往的对我的支持和鼓励，我可能不会在一次次失败中爬起，也不会有如此快的成长。在此，谨向老师们致以真挚的感谢！

在此，我要感谢实验室师兄师弟们对我的关心、帮助和指导。感谢我的同学和朋友们对我的关心和帮助。几年来的朝夕相处、互帮互助加深了我们彼此间的理解和友谊，如今再回头看科研以及生活中遇到的那些困难和波折，我由衷的感谢你们，没有你们的一路鼓励和帮助，我不会走到今天。在风华正茂的岁月，遇见了才华横溢充满豪情的你们，诗酒年华，以梦为马，青春不老，我们不散！

感谢我的父母。父母从青葱岁月到如今的鬓白如霜只为让我们能展翅高飞，从离家一刻起，父母的牵挂就伴我飞跃千山万水，是他们给了我世间最美好的爱和最温暖的港湾。希望能如歌中所说，求求时光慢些走，别让父母再变老了。

最后感谢母校，7年时光转瞬即逝，石大永远是我的后盾，无论今后走到哪里都会谨记惟真惟实四字，发扬传承石大文化。

写到致谢，真正的意识到，学习生涯要结束了，回顾这些年来经历的事认识的人，久不能语。在即将走出校园，直面大千世界，尽管会有彷徨茫然，但始终会相信，未来不可知，是我们前进的原动力！