W/O/W 型 Pickering 乳液制备微胶囊及其缓释性能研究

宁 娇,贺拥军*
(西安科技大学化学与化工学院,陕西 西安 710054)

摘要:以染料亚甲基蓝(MB)水溶液为内水相、大豆油为油相,采用两步乳化法制备出稳定的 W/O/W 型 Pickering 乳液;以海藻酸钙为壁材、包裹亚甲基蓝水溶液的 W/O/W 型 Pickering 乳液为芯材,采用化学交联固化法制备微胶囊。通过显微镜观察 Pickering 乳液液滴粒径及稳定性,利用紫外分光光度计考察了单因素对微胶囊缓释性能的影响。结果表明,当固体颗粒质量分数为 2.5%时制备的 W/O/W 型 Pickering 乳液最为稳定,平均粒径为 39.22 μm;直径为 1 000 μm 的微胶囊置于酸中缓释率最大,可达到 89.1%。

关键词:W/O/W;Pickering 乳液;微胶囊;缓释
中图分类号:O69 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)09-0190-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.038

Preparation of microcapsules based on W/O/W Pickering emulsion and study on their slow-release performance

NING Jiao, *HE Yong-jun**
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: A stable W/O/W Pickering emulsion is prepared through a two-step emulsification method using methylene blue (MB) aqueous solution as the internal water phase and soybean oil as the oil phase. Microcapsules are prepared via chemical crosslinking curing method by using calcium alginate as wall material and the prepared W/O/W Pickering emulsion coated with methylene blue aqueous solution as core material. The particle size and stability of Pickering emulsion droplets are observed by means of microscope, and the influences of single factor on the slow-release performance of microcapsules is investigated by means of UV spectrophotometer. The results show that the most stable W/O/W type Pickering emulsion can be obtained with an average particle size of 39.22 μm when the amount of solid particles is 2.5%. Microcapsules with a diameter of 1 000 μm has the highest slow-release rate in acid, reaching 89.1%.

Key words: W/O/W; Pickering emulsion; microcapsules; slow release

Pickering 乳液是指在 2 个互不相溶的界面上由固体颗粒代替传统表面活性剂稳定的乳液[1],常用的固体颗粒包括 TiO_2[2]、SiO_2[3]和氧化铁类[4]等。W/O/W 型 Pickering 乳液体系是一种具有两膜三相结构的多相体系[5],可同时包载亲水和亲油性物质,具有比单一乳液体系更大的优势[6-7]。此外,胶囊化是一种避免芯材受外界影响的技术[8],广泛应用于食品、医药及建筑等领域[9]。用 Pickering 乳液制备微胶囊能提高对芯材的保护与控释[10],于载药及控释方面具有广阔地应用前景[11-12]。然而,用 W/O/W 型乳液制备微胶囊对乳液的稳定性要求较高[13-14],目前利用 W/O/W 型 Pickering 乳液多相体系制备微胶囊的研究鲜有报道。刘宝霞等[15]通过 W/O/W 乳液用膜乳化法制备以聚乳酸(PLA)为壁材、氯氟氰菊酯(LC)为芯材的微胶囊,但在制备 W/O 乳液时未加入脂溶性乳化剂,故对 W/O/W 乳液稳定性及其胶囊的载药效果还有待探究。

由于 W/O/W 型 Pickering 乳液制备的微胶囊具有比单一乳液制备的微胶囊载药量更高且芯材种类更多的优点。笔者通过两步乳化法制备 W/O/W 型 Pickering 乳液,并以稳定的乳液作为基础,制备出以海藻酸钙为壁材、包裹水溶性染料亚甲基蓝的 W/O/W 型 Pickering 乳液为芯材的微胶囊,考察了乳液的稳定性及微胶囊的缓释规律。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

疏水性二氧化硅(HDK H30)、亲水性二氧化硅

收稿日期:2021-09-13;**修回日期**:2022-06-28
作者简介:宁娇(1996-),女,硕士研究生,研究方向为乳液应用研究,1379400344@qq.com;贺拥军(1967-),男,博士,教授,主要从事高附加值精细化学品制备和煤化工产品深加工新型催化剂开发研究,通讯联系人,yongjunhe@xust.edu.cn。

(HDK N20)、亚甲基蓝(MB)、氯化钙、盐酸,均为分析纯;海藻酸钠(SA)、大豆油,为食品级;实验用水为二次去离子水。

SW-125C 型生物显微镜;TU-1810 型紫外-可见分光光度计;FA-2004 型电子天平;KQ5200E 型超声波清洗器;ZK-35ASB 型冷冻干燥机;PerkinElmer System 2000 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.2　包裹 MB 的 W/O/W 型 Pickering 乳液的制备

将 0.12 g 疏水性二氧化硅 H30 加入 7 mL 大豆油中,超声分散均匀得油相,置于带密封瓶盖的 20 mL 样品瓶中。然后,取一定量 MB 水溶液作为水相添加至油相混合,上下震荡均匀即可获得稳定包裹 MB 的 W/O 型 Pickering 乳液。同样,取 0.15 g 亲水性二氧化硅 N20 加入 7 mL 纯水中,超声分散以获得均匀的外水相,置于带密封盖的 20 mL 样品瓶中。再取 3 mL 的 W/O 型 Pickering 乳液加入外水相,室温下震荡均匀即可获得稳定的 W/O/W 型 Pickering 乳液。随后,在光学显微镜下观察 Pickering 乳液稳定性及液滴平均尺寸,平均测量 150 个液滴[16]。

1.3　微胶囊的制备

称取一定量的无水氯化钙于烧杯中,加入纯水后搅拌均匀,作为制备微胶囊的反应溶液。随后,向包裹 MB 的 W/O/W 型 Pickering 乳液中加入一定量的海藻酸钠并搅拌均匀,最后,用 2 mL 一次性注射器吸取一定体积的乳液,保持一定的高度将乳液逐滴加至氯化钙溶液中即可得微胶囊,经洗涤、干燥备用[17]。采用溴化钾压片法对其进行化学结构分析,过程见文献[18],利用紫外分光光度计对缓释规律进行探究。

1.4　微胶囊缓释率的测定

以水作为溶剂,取一定量的亚甲基蓝溶于水中,定容稀释为一系列浓度梯度的亚甲基蓝溶液。随后,在吸光度为 664 nm 处用紫外分光光度计分别测得不同浓度亚甲基蓝溶液的吸光度,并以不同浓度(C)亚甲基蓝溶液作为横坐标,相应的吸光度(A)作为纵坐标,经拟合可得出相应的标准曲线图[19],所拟合的方程式为 $y = 0.068\ 2x + 0.089$ ($R^2 = 0.998$)。

取 0.3 g 不同大小的微胶囊先后置于 4 mL 去离子水/酸中,每隔一段时间取出,再加入水/酸。最后,用紫外分光光度计测定所得溶液在 664 nm 处的吸光度。其余样品重复以上操作,记录测得的样品数据。根据测得的吸光度及标准曲线方程计算释放的 MB 浓度,进而可知释放的 MB 总量[20],芯材的累积释放率的计算式为:

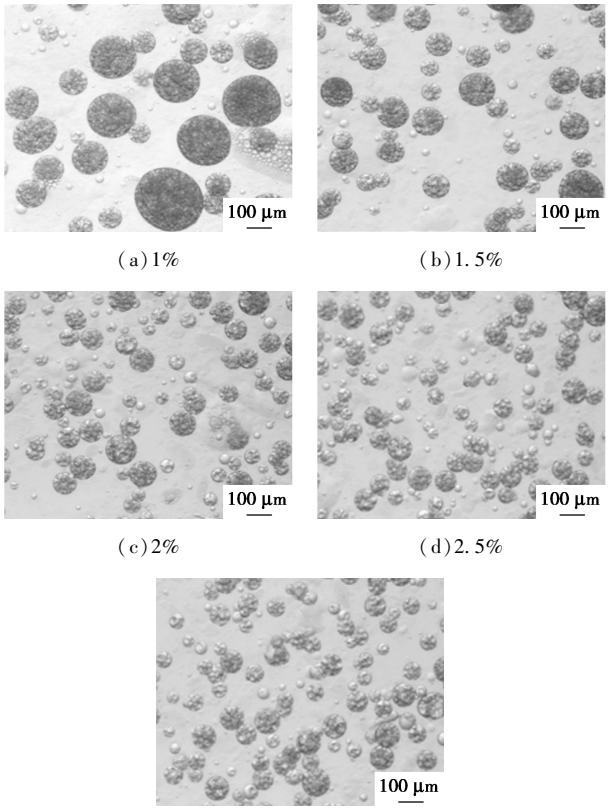
$$\text{累积释放率} = \sum_{i=1}^{n} (m_i/m_D) \times 100\%$$

式中:m_i 为胶囊释放的芯材质量;m_D 为加入芯材的总质量。

2　结果与讨论

2.1　包载 MB 的 W/O/W 型 Pickering 乳液

固定的乳水比下,以亲水二氧化硅质量分数分别为 1%、1.5%、2%、2.5%和 3%制备的 W/O/W 型 Pickering 乳液显微照片如图 1 所示。



(a)1%　(b)1.5%　(c)2%　(d)2.5%　(e)3%

图 1　不同亲水 SiO_2 质量分数下制备的 W/O/W 型 Pickering 乳液

由图 1 可知,随着亲水性二氧化硅质量分数的增大,W/O/W 型 Pickering 乳液平均粒径逐渐减小,分别为 69.33、59.94、48.57、39.22 μm 和 38.95 μm。固体颗粒较少,所形成的乳液粒径较大且放置一段时间后会出现乳水分离现象,这主要是因为当固体颗粒较少,W/O 型 Pickering 乳液和外水相界面上不足以形成稳定的界面膜,因此造成乳液不稳定;相反,当固体颗粒增多乳液较为稳定。当固体颗粒质

量分数为 2.5%时形成的 W/O/W 型 Pickering 乳液最为稳定,其平均粒径为 39.22 μm。

2.2 微胶囊结构及缓释性能研究

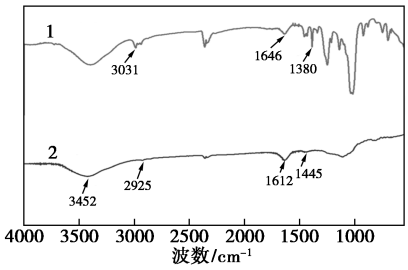
2.2.1 包载 MB 的微胶囊外观形貌

以稳定包裹 MB 的 W/O/W 型 Pickering 乳液为基础制备的微胶囊外观图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,微胶囊表面较光滑,形貌较为均匀。

图 2 包裹 MB 的微胶囊外观图

2.2.2 包裹 MB 微胶囊的 FT-IR 光谱图

囊壁和微胶囊的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 谱线 1 中可以看出,囊壁的谱图中,3 452 cm^{-1}和 2 925 cm^{-1}处的伸缩振动峰分别属于 O—H 和 CH_3—基团;海藻酸钙羧酸根 COO—的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰分别在 1 612 cm^{-1}和 1 445 cm^{-1}处。由图 3 谱线 2 中可以看出,包裹了 MB 后的微胶囊于 3 031 cm^{-1}处形成了 1 个新的宽峰即为生成氢键后的 O—H 所产生的峰,说明亚甲基蓝分子与海藻酸钙之间存在氢键作用力;在 1 646 cm^{-1}和 1 380 cm^{-1}处分别对应羧酸根 COO—的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。这些峰与包裹亚甲基蓝之前相比发生了偏移,说明羧酸根参与了对亚甲基蓝的包覆。结果表明,亚甲基蓝与海藻酸钙以化学键的形式进行了结合。



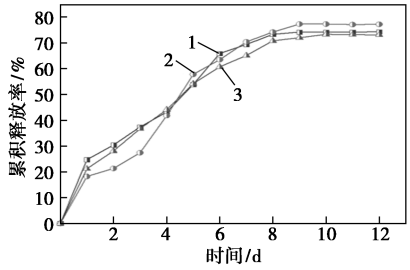
1—海藻酸钙;2—包裹 MB 的微胶囊

图 3 包裹 MB 微胶囊的红外光谱图

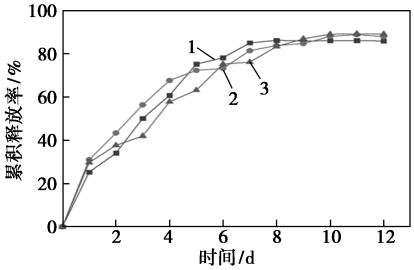
2.2.3 微胶囊的缓释性能

随着时间的推移,不同浸泡时间下的微胶囊的颜色逐渐变浅。在微胶囊缓释过程中,其芯材逐渐向外释放,直至颜色逐渐接近白色。

直径为 1 000 μm 和 1 500 μm 的微胶囊在不同 MB 质量浓度下于不同溶剂中的缓释曲线分别如图 4、图 5 所示。图 4(a)和图 5(a)表示微胶囊先浸泡于水中,而后置于一定浓度盐酸溶液中,最后再次



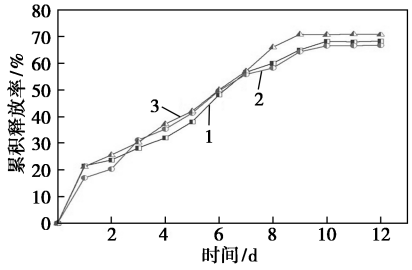
(a)水→酸→酸



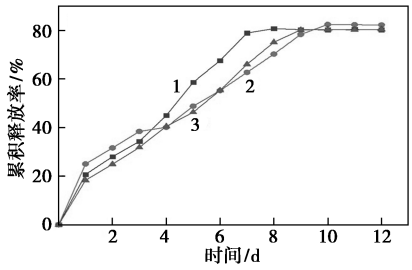
(b)酸→水→酸

1—MB 胶囊质量浓度为 1 mg/mL;2—MB 胶囊质量浓度为 2 mg/mL;3—MB 胶囊质量浓度为 3 mg/mL

图 4 直径为 1 mm 的微胶囊先后浸于酸/水中对芯材的释放影响曲线



(a)水→酸→酸



(b)酸→水→酸

1—MB 胶囊质量浓度为 1 mg/mL;2—MB 胶囊质量浓度为 2 mg/mL;3—MB 胶囊质量浓度为 3 mg/mL

图 5 直径为 1.5 mm 的微胶囊先后浸于酸/水中对芯材的释放影响曲线

用盐酸进行浸泡;相反,图 4(b)和图 5(b)表示微胶囊先浸泡于盐酸溶液中,而后置换为水溶液浸泡,最后再用盐酸浸泡。从图 4 和图 5 中可以看出,由于浸泡先后顺序不同,内水相包含不同质量浓度 MB 的微胶囊释放速率也有所差异。经过 12 d 的浸泡,先浸泡盐酸的微胶囊的累计释放率明显高于先浸泡水的微胶囊,且先浸泡盐酸的微胶囊先达到释放平衡。这是由于先浸泡于酸中会破坏海藻酸钙膜,使微胶囊易于释放,而先浸泡于水中的微胶囊由于水中钙离子的存在,使得海藻酸钙膜更加致密,因此释放较慢。对比图 4 图 5 可知,直径为 1 000 μm 的微胶囊浸泡 12 d 后累积释放率最高可达到 89.1%,而直径为 1 500 μm 的微胶囊累积释放率最高可达到 81.4%,前者明显高于后者。这主要是因为微胶囊直径越小,其比表面积越大,因此其释放速率也较快;而微胶囊直径越大,其比表面积越小,释放速率越慢。

3　结论

采用两步乳化法制备出稳定的 W/O/W 型 Pickering 乳液;以海藻酸钙为壁材、包裹水溶性染料亚甲基蓝水溶液的 W/O/W 型 Pickering 乳液为芯材合成了微胶囊。以乳水比为 3∶7、亲水颗粒质量分数为 2.5%时制备的 W/O/W 型 Pickering 乳液制得直径为 1 000 μm 的微胶囊先置入酸中浸泡时微胶囊释放率最大,最高可达 89.1%,制备的微胶囊在医药、农药及化妆品领域具有重要应用前景。

参考文献

[1] Binks B P,Lumsdon S O.Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica[J].Langmuir,2000,16(6):2539-2547.

[2] Chen T,Colver P J,Bon S A F.Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO_2-stabilized Pickering emulsion polymerization[J].Advanced Materials,2007,19(17):2286-2289.

[3] Binks B P.Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles[J].Physical Chemistry Chemical Physics,1999,1(12):3007-3016.

[4] Zhou J,Qiao X,Binks B P,*et al*.Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe_3O_4 Nanoparticles[J].Langmuir,2011,27(7):3308-3316.

[5] 骆正哲,杨成.W/O/W 型 Pickering 乳液的制备及稳定性研究[J].日用化学工业,2019,(8):508-514.

[6] 付冬文,朱雨晴,成策.食品级 W/O/W 双重乳液的稳定性及应用研究进展[J].食品工业科技,2019,40(11):323-333.

[7] 丛连杰.多重乳状液溶剂扩散法制备微胶囊工艺研究[D].大连:大连理工大学,2016.

[8] 徐朝阳,余红伟,陆刚,等.微胶囊的制备方法及应用进展[J].弹性体,2019,29(4):78-82.

[9] Wan P V,Lee B B,Idris A,*et al*.Production of ultrahigh concentration calcium alginate beads with prolonged dissolution profile[J].RSC Advances,2015,5(46):36687-36695.

[10] Zhang X,Xie C,Chen F,*et al*.Preparation of p H-responsive microcapsules from Pickering emulsion stabilized by chitosan particles[J]. Journal of Tianjin University (Natural Science and Engineering Technology),2019,52(4):368-374.

[11] Aditya N P,Yang H,*et al*.Co-delivery of hydrophobic curcumin and hydrophilic catechin by a water-in-oil-in-water double emulsion[J].Food Chemistry,2015,173(15):7-13.

[12] Akhtar M, Murray B S, Afeisume E I, *et al*. Encapsulation of flavonoid in multiple emulsion using spinning disc reactor technology[J].Food Hydrocolloids,2014,34(1):62-67.

[13] Muschiolik G,Dickinson E.Double emulsions relevant to food systems: Preparation, stability, and applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,2017,16(3):532-555.

[14] Zhu Q M,Qiu S,Zhang H,*et al*.Physical stability,microstructure and micro-rheological properties of water-in-oil-in-water(W/O/W) emulsions stabilized by porcine gelatin[J].Food Chemistry,2018,253(7):63-70.

[15] Liu B,Wang Y,Yang F,*et al*.Construction of a controlled-release delivery system for pesticides using biodegradable PLA-based microcapsules[J].Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2016,144(2):38-45.

[16] Raviadaran R,Manickam S,*et al*.Ultrasound-assisted production of palm oil-based isotonic W/O/W multiple nanoemulsion encapsulating both hydrophobic tocotrienols and hydrophilic caffeic acid with enhanced stability using oil-based Sucragel[J].Ultrasonics Sonochemistry,2020,64(9):104995.

[17] 郭庆,王婧,黄乐平,等.毫米级海藻酸钙水微胶囊的可控制备及其缓释性能[J].功能材料,2018,49(3):3213-3220.

[18] Sameh H,Wafa E,Sihem B,*et al*.Influence of diffusive transport on the structural evolution of W/O/W emulsions[J].Langmuir,2012,28(51):17597-17608.

[19] 那平,李萌,高凯花,等.微乳液-水热法制备纳米氢氧化钙及其对亚甲基蓝去除的研究[J].现代化工,2021,41(5):88-92.

[20] Wu Q X,Yao S J.Preparation of novel microcapsules loading 5-aminosalicylic acid and their loading and encapsulation efficiency[J].The Chinese Journal of Process Engineering,2013,13(1):117-123.■