

# 固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合研究述评

刘瑞雪<sup>1</sup>, 段瑞卿<sup>1</sup>, 岳英英<sup>2</sup>, 张晓静<sup>1</sup>, 方少明<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**综观国内外学者近年对固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合的研究,相关理论有界面理论和接触角理论,对其影响因素的分析主要有固体颗粒浓度、水相 pH 值和水相电解质. 研究者已经将 SiO<sub>2</sub>, Laponite 粘土, 磁铁矿等一系列无机固体颗粒成功地应用于 Pickering 乳液中,并制备出一系列性能各异的材料,但研究工作仍存在一些不足,如忽略固体颗粒的电性质对 Pickering 乳液的影响,对 Pickering 乳液的片状胶体颗粒稳定剂的研究不系统等. 制备受单体影响小、性能稳定的新型 Pickering 乳液聚合稳定剂,从而不断丰富 Pickering 乳液及其聚合技术将是未来研究的热点.

**关键词:**固体颗粒;稳定剂;Pickering 乳液聚合

**中图分类号:**TQ630.4<sup>+</sup>3;O648.2<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.004

## Research progress review of solid particles stabilized Pickering emulsion and polymerization

LIU Rui-xue<sup>1</sup>, DUAN Rui-qing<sup>1</sup>, YUE Ying-ying<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-jing<sup>1</sup>, FANG Shao-ming<sup>1</sup>

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Recent advances in Pickering emulsion stabilized by solid particles and Pickering emulsion polymerization were reviewed. It pointed out that the main stability theories of Pickering emulsion were the interface theory and the contact angle theory. The influence factors of Pickering emulsion included solid particle concentration, pH value and the type of electrolyte, etc. SiO<sub>2</sub>, Laponite and magnetite had been commonly used as solid stabilizers in Pickering emulsion polymerization. The shortages on Pickering emulsion research were also pointed out, such as neglecting the influence of electrical properties of solid particles and deficient research on lamellar colloidal particles as Pickering emulsion stabilizer. Preparing the new Pickering emulsion less affected by monomer with stable properties, so as to enrich Pickering emulsion and its joint technology will be the research focus in the future.

**Key words:** solid particles; stabilizer; Pickering emulsion polymerization

收稿日期:2014-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21271159;21474092);教育部留学回国人员科研启动基金项目(002422)

作者简介:刘瑞雪(1971—),女,河南省范县人,郑州轻工业学院特聘教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

通信作者:方少明(1963—),男,河南省汝南县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

## 0 引言

传统乳液聚合中添加的小分子表面活性剂常常会严重影响乳液的后期应用,如成膜性<sup>[1]</sup>、生物/环境毒性<sup>[2]</sup>等.人们发现,用环境友好的固体颗粒代替小分子表面活性剂,所得乳液能够解决上述问题<sup>[3]</sup>.W. Ramsden<sup>[4]</sup>最早发现用胶体尺寸的固体颗粒代替小分子表面活性剂可以获得更为稳定的乳状液.S. U. Pickering<sup>[5]</sup>首先对此类乳液体系进行了系统研究,提出了稳定机理,人们把这种特殊的乳液及其聚合方法称为 Pickering 乳液和 Pickering 乳液聚合.

与传统乳液相比, Pickering 乳液具有独特的优势<sup>[3]</sup>: 1) 无污染,对环境友好; 2) 明显减少有机乳化剂的用量,降低了成本; 3) 对人体的毒害作用比有机表面活性剂小; 4) 乳液具有较强的稳定性,不易受盐、pH 值、油相组成及温度的影响.因此,近几十年来许多学者对纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液在医药、化妆品、食品和生物医药等领域的应用展开了广泛而细致的研究.本文拟就国内外固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合的研究进展进行述评.

## 1 固体颗粒稳定的 Pickering 乳液的理论及影响因素

### 1.1 界面性理论

B. P. Binks 等<sup>[6-7]</sup>研究认为,纳米或微米固体颗粒分散在油-水两相体系中,会自发在油-水界面形成单层或多层膜,能够有效地阻止液滴间因静电引力、空间结构、界面能等因素而发生的聚集,起到很好的稳定作用,这是目前研究领域公认的 Pickering 乳液稳定理论.T. Wang 等<sup>[8]</sup>通过分子设计,使固体颗粒在界面处形成单层或多层膜,成功地制备出性能各异的聚合物纳米复合材料.固体颗粒稳定剂在油-水界面主要有以下 3 种分布方式<sup>[9]</sup>:

1) 固体颗粒在油-水界面单层紧密排列分布.固体颗粒稳定剂被油-水两相所润湿,但主要被连续相所浸润.紧密排列的单层颗粒之间桥连在一起,起到空间位阻的作用,从而抑制分散液滴间的凝聚,这种情况在实际应用中比较少见.

2) 固体颗粒在油-水界面双层紧密排列分布.双固体颗粒层能够有效地阻止分散相液滴间的聚

集,当颗粒层主要分布于分散相液滴的最外表面时,即固体颗粒主要被连续相所润湿时,这种空间屏障作用主要取决于固体颗粒离开界面层的难易,因此从理论上讲,这种双颗粒层稳定效果更为明显.

3) 固体颗粒呈现胶体状聚集体分布.在这种情况下,固体颗粒以刚性的无序网状聚集体形式吸附到油-水界面,颗粒间相互吸引,整个体系形成连续相和分散相相互连接的聚集结构.

固体颗粒乳化剂的特点在于其在油-水界面的吸附热(吸附能)很大,一般认为颗粒在界面的吸附是不可逆的,一旦形成乳液则很难破乳,也就是说 Pickering 乳液具有更好的稳定性,而小分子有机表面活性剂稳定的乳液,长时间放置可能从界面处脱附,导致乳液破乳分层.

### 1.2 接触角理论

1923年,P. Finkle 等<sup>[10]</sup>在对固体颗粒代替乳化剂的研究中发现,固体颗粒能够在液-液界面通过空间/静电作用有效地包裹分散相液滴,液滴稳定性取决于固体颗粒在两相间的润湿平衡.J. H. Schulman 等<sup>[11]</sup>研究发现:当固体颗粒在油-水界面的接触角小于  $90^\circ$  时,能够形成稳定的水包油(O/W)型乳液;当接触角大于  $90^\circ$  时,能够形成稳定的油包水(W/O)型乳液;当接触角接近  $90^\circ$  时,形成的乳液体系中各部分间粘结性最好,形成的乳液最稳定.B. P. Binks 等<sup>[12]</sup>提出,如果固体颗粒完全被水相或油相润湿,则固体颗粒将会完全分散在水相或油相中而得不到稳定的乳液.一般来说,亲水性固体颗粒稳定剂如金属氧化物,  $\text{SiO}_2$ , 黏土等( $\theta < 90^\circ$ )能形成稳定的 O/W 型乳液;憎水性固体颗粒稳定剂如碳( $\theta > 90^\circ$ )能形成稳定的 W/O 型乳液<sup>[13]</sup>.

### 1.3 固体颗粒浓度的影响

对于传统有机表面活性剂稳定的乳液,随着表面活性剂浓度的升高,乳液液滴粒径不断减小,直至表面活性剂形成增溶胶束.固体颗粒稳定的 Pickering 乳液与表面活性剂稳定的乳液具有相似的性能,即在一定的条件下,随着固体颗粒稳定剂用量的增大, Pickering 乳液液滴尺寸不断减小,至最后稳定在某一定值.

R. Aveyard 等<sup>[14]</sup>研究  $\text{SiO}_2$  为固体颗粒稳定剂稳定的 Pickering 乳液,发现:当  $\text{SiO}_2$  质量小于 3% 时,  $\text{SiO}_2$  颗粒全部吸附在油-水界面;随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, Pickering 乳液液滴粒径减小,若  $\text{SiO}_2$  含量增加 10 倍,则 Pickering 乳液液滴尺寸减至原来

的 1/8 左右;当  $\text{SiO}_2$  含量增大到一定浓度后,未吸附于界面处的  $\text{SiO}_2$  颗粒进入到连续相中,增大了连续相的黏度,从而能够有效地阻止油滴的聚集,提高 Pickering 乳液的稳定性. F. Yang 等<sup>[15]</sup> 研究片状纳米黏土颗粒作为稳定剂的 Pickering 乳液也发现,当固体颗粒稳定剂浓度增大到一定程度后, Pickering 乳液液滴尺寸基本不变,但水相黏度增大,乳液呈现类凝胶状,提高了乳液的分散稳定性.

#### 1.4 水相 pH 值的影响

固体颗粒的界面吸附性能受水相 pH 值影响很大,多数的研究者使用调节水相 pH 值的方法来控制固体颗粒表面的润湿性,从而控制固体颗粒稳定乳液的稳定性和类型. F. Yang 等<sup>[16]</sup> 研究了水相的 pH 值对片状 LDHs 固体颗粒稳定乳液性质的影响,他们指出,不改变颗粒表面润湿性,通过改变水相的 pH 值也可以控制颗粒表面的电位,从而可以促进或抑制固体颗粒在水/油界面的吸附:当  $\text{pH} = 9.3$  时,吸附于界面的固体颗粒非常少;当  $\text{pH} = 10.2$  时,可以在水/油界面形成一层完整的固体颗粒膜;当  $\text{pH} = 11.03$  时,界面处形成了多层颗粒膜;当  $\text{pH} = 11.98$  时,界面处形成的颗粒膜厚度增加;当  $\text{pH}$  增至 12.45 时,界面膜内颗粒变得很疏松. 对于电荷稳定的胶体分散体系来说,通过调节体系的 pH 值,可以降低固体颗粒的表面电位,从而促进固体颗粒在界面处的吸附,提高 Pickering 乳液的稳定性. 通过这项技术,可以在液滴表面制备固体颗粒胶囊或在水/油界制备纳米颗粒薄膜等新型材料.

#### 1.5 水相电解质的影响

固体颗粒稳定剂会随着水相中电解质的加入表面性质发生改变,导致絮凝和聚沉现象<sup>[15]</sup>,严重影响乳液的稳定性. T. R. Briggs<sup>[17]</sup> 研究发现,当颗粒轻微絮凝时,能制备出稳定的 Pickering 乳液,但颗粒完全絮凝时,不能制备出稳定的 Pickering 乳液. 在研究片状无机固体颗粒稳定的 Pickering 乳液时,得到了与之不同的结论. N. P. Ashby 等<sup>[18]</sup> 研究了水相电解质对带负电荷的片状锂皂石黏土固体颗粒稳定的乳液的影响,发现这类黏土颗粒制备的水包油型乳液在黏土颗粒完全絮凝时,才有较好的稳定性. 体系中加入适量的无机盐,增大了颗粒的吸附能,提高了颗粒的憎水性,使得较小的固体颗粒絮凝在一起形成较大颗粒. 因此,对这类片状无机固体颗粒稳定的 Pickering 乳液,通常以加入盐作为助稳定剂,以提高乳液的稳定性.

## 2 Pickering 乳液聚合中常用的固体颗粒稳定剂

近 20 年来,随着纳米材料的应用发展,越来越多的学者对 Pickering 乳液聚合法制备功能性纳米粒子进行了深入细致的研究. 一系列的固体颗粒 ( $\text{SiO}_2$ , Laponite 黏土,氧化石墨烯,磁铁矿,  $\text{ZnO}$  和纳米聚合物颗粒等)都能够成功地稳定 Pickering 乳液液滴,通过不同的聚合技术(如乳液聚合、分散聚合及悬浮聚合等)制备形态各异的复合微粒.

### 2.1 $\text{SiO}_2$

改性后的  $\text{SiO}_2$  颗粒具有良好的性质,被多个研究小组作为 Pickering 乳液的固体颗粒稳定剂进行研究. M. J. Precy 等<sup>[19]</sup> 利用 4-乙烯吡啶(4-VP)中氮原子与硅中羟基之间的相互作用,以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯为单体,经 Pickering 乳液聚合制备了稳定的“葡萄干面包型”纳米复合材料. 结果表明,聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯均不能与  $\text{SiO}_2$  形成稳定的纳米复合材料,因此 4-VP 是一种必不可少的桥连共聚单体. 相似结构的弱碱性单体 2-乙烯吡啶(2-VP) ( $\text{pK}_{\text{a}2-\text{VP}} = 4.92$ ,  $\text{pK}_{\text{a}4-\text{VP}} = 5.62$ ) 与  $\text{SiO}_2$  之间的作用力较弱,空间位阻大,不易吸附在  $\text{SiO}_2$  表面,从而导致  $\text{SiO}_2$  和有机组分相互分离,无法获得复合结构的纳米材料.

F. Tiarks 等<sup>[20]</sup> 采用 Pickering 微乳液聚合法制备了草莓型聚合物- $\text{SiO}_2$  纳米复合材料. 反应体系的 pH 值(最佳  $\text{pH} = 10$ )、4-VP 添加量(最佳量为 16%)及液滴-固体颗粒间的相互作用等,对形成稳定的纳米复合颗粒具有至关重要的作用. 调节  $\text{SiO}_2$  和 4-VP 的添加量,可以将纳米复合颗粒的粒径控制在 120~220 nm 之间,用氢氟酸(HF)对得到的复合材料进行刻蚀,证明  $\text{SiO}_2$  附在聚合物粒子的表面. 由于  $\text{SiO}_2$  表面硅羟基的存在,使得  $\text{SiO}_2$  具有极强的吸水性. 然而作为 Pickering 乳液的稳定剂,  $\text{SiO}_2$  表面的润湿性直接影响颗粒在油/水界面的组装及乳液的稳定性. 如何对  $\text{SiO}_2$  表面进行改性,使其具有较好的润湿性又能很好地吸附于材料表面,将是以后研究的重点.

### 2.2 Laponite 黏土

Laponite 是一种人工合成的、结晶结构和化学组成类似于天然锂蒙脱石(Hectorite)的纳米圆片状硅酸镁锂产品. Laponite 直径为 25~35 nm,厚度约

为 1 nm, 表面积较大约为 350 m<sup>2</sup>/g, 在水中剥离分散成无色透明状的胶体分散液<sup>[21]</sup>, 已广泛应用于精细化工、化工新材料、农业、环保等领域. 研究表明<sup>[22-23]</sup>, 将 Laponite 加入高分子材料中能够明显改善材料的力学和热稳定性.

D. J. Voorn 等<sup>[24]</sup>首次在反相乳液聚合中使用有机物改性的片状 Laponite 来稳定丙烯酸胺水溶液(AAm)和甲基丙烯-β-酸羟乙酯液滴, 制备的纳米复合材料的粒径为 700~980 nm. F. F. Fang 等<sup>[25]</sup>使用易剥离、疏水的片状黏土(Cloisite 15 A/MMT15)作为反相 Pickering 乳液聚合的稳定剂来制备聚苯胺-黏土混合纳米复合材料. 结果显示, 片状的黏土包裹在聚合物颗粒的表面, 复合颗粒的粒径分布较宽. R. F. Teixeira 等<sup>[26]</sup>以 Laponite 为固体颗粒稳定剂, 用 Pickering 乳液聚合技术制备了一系列室温下固化成膜的柔性纳米复合颗粒.

S. Cauvinet 等<sup>[27]</sup>用未改性的 Laponite 作为稳定剂, 运用 Pickering 微乳液聚合法制备黏土包裹 PS 的纳米复合材料, 与未添加 laponite 的纳米复合材料相比, 添加了 Laponite 的材料的机械性和热性能得到明显提高. 在反应体系中添加 NaCl, 降低了 Laponite 的 zeta 电位, 促使其稳定分布在油-水界面, 形成稳定的 O/W 型 Pickering 乳液聚合场所.

研究者对于 Laponite 的界面吸附及其稳定的 Pickering 乳液的研究主要集中于考察颗粒的润湿性(通常用三相接触角  $\theta$  表示), 大多忽略了电性质对界面吸附和乳液性质的影响<sup>[28]</sup>. 相信随着研究的深入, 研究者对于 Laponite 稳定乳液的机理及影响因素将会越来越重视.

### 2.3 氧化石墨烯

石墨烯具有良好的导电、导热和机械性能, 可广泛应用于晶体管、电池、聚合物掺杂材料中<sup>[29]</sup>. 基于石墨烯聚合物复合材料的制备正在引起广大研究者的关注, Pickering 乳液聚合反应已成为一种制备有机/无机复合材料的方法, 用来制备石墨烯/聚合物复合材料. 也有越来越多的研究者对氧化石墨烯稳定的 Pickering 乳液进行研究, M. M. Gudarzi 等<sup>[30]</sup>使用氧化石墨烯(GO)作为 Pickering 乳液聚合的稳定剂, 制备了聚合物-石墨烯纳米复合颗粒. 结果显示, GO/MMA 的比例  $\geq 4\%$  (质量分数) 时, 可以得到稳定的纳米复合颗粒. 该纳米复合颗粒的形貌特征与 Laponite 包覆的纳米复合颗粒形貌相似. J. Sun 等<sup>[31]</sup>通过 GO 稳定的 Pickering 乳液聚

合制备出 GO 包覆聚苯胺的纳米复合颗粒, 与单纯聚苯胺相比, 复合颗粒拥有较高的初始电容及较好的循环稳定性. 笔者通过红外光谱分析得知, GO 与聚苯胺是通过氢键、 $\pi-\pi$  键相互作用连接在一起的.

### 2.4 磁铁矿

磁性聚合物颗粒因其具有顺磁性被广泛应用于环境、医药及微生物等领域的分析研究. 当使用磁铁矿纳米粒子作为 Pickering 乳液稳定剂时, 能够制备出对外部磁场变化响应的纳米复合材料, 但磁铁矿颗粒易聚集在一起, 因此在反应时需要对其进行预处理. Z. Xu 等<sup>[32]</sup>以磁铁矿改性的 PMMA 为壳包裹在 PS 核的表面, 两者之间通过羧基(磁铁矿改性的 PMMA)与咪基(偶氮二异丁脒盐酸盐)之间的静电相互作用连接在一起, 采用 Pickering 乳液聚合技术, 制备出草莓型的磁铁矿-PS 纳米复合颗粒, 其颗粒尺寸在 200~600 nm 之间, 扫描电子显微镜证实, 大量的磁铁矿附着在 PS 纳米微球表面, 这种复合材料表现出超强的顺磁性. 在过去几十年里, 研究人员制备出了不同的磁性聚合物粒子, 目前, 使用天然或者合成的磁性物质包裹在聚合物表面制备磁性聚合物粒子, 是较简单和通用的方法, 但这种方法制备的磁性聚合物粒子, 其大小和形状难以控制, 而使用 Pickering 乳液法制备的磁性复合聚合物粒子则容易控制产品的大小和形状, 但这方面的报道较少. 相信随着研究的深入, 会有更多的研究者使用 Pickering 乳液法制备各种功能的磁性聚合物材料.

### 2.5 ZnO

ZnO 是一种宽禁带半导体, 拥有较高的光学透明度、近紫外光辐射性及良好的电导性和压电性, 因此, 被广泛应用于光电子、化妆品等领域<sup>[33]</sup>, 人们也将其用于 Pickering 乳液的稳定剂进行研究. J. H. Chen 等<sup>[34]</sup>成功制备出 PS-ZnO 纳米复合材料, 并研究了水溶性引发剂对纳米复合颗粒形貌的影响. 研究表明, 采用油溶性的 AIBN 引发剂, 所制得的纳米复合材料结构为 ZnO 包覆 PS 核; 采用水溶性的引发剂(如 KPS), 由于成核的地点由单体液滴转移到水相, 制备的纳米复合颗粒为 ZnO 镶嵌在 PS 之间的特殊形貌. 目前, 使用 ZnO 作为 Pickering 乳液的稳定剂的报道较少. 随着研究的深入, ZnO 会越来越地应用于 Pickering 乳液的稳定剂, 而 ZnO 纳米复合材料也将会得到更广泛的应用.

## 2.6 纳米聚合物颗粒

各向异性或 Janus 等聚合物固体颗粒具有两亲性,很容易吸附在油-水界面,成为 Pickering 乳液的稳定剂。因此,在聚合物颗粒作为 Pickering 乳液的稳定剂中,两亲性的聚合物颗粒是比较受关注的。

T. Li 等<sup>[35]</sup>在 Pickering 乳液聚合中使用两亲性的交联聚合物颗粒(聚(甲基丙烯酸十八酯-co-丙烯酸酰胺-co-丙烯酸))稳定苯乙烯液滴,由  $\gamma$  射线引发聚合,随着反应的进行,聚合物颗粒包裹的苯乙烯液滴逐渐减小并消失,最终形成聚合物颗粒为壳的聚苯乙烯纳米复合颗粒。C. H. Wu 等<sup>[36]</sup>采用导电聚合物聚乙烯二氧噻吩作为固体颗粒稳定剂来制备聚苯乙烯-聚乙烯二氧噻吩纳米复合材料,其制备的薄膜和纯聚乙烯二氧噻吩材料具有相同的导电性,可使用聚(苯乙烯-co-丙烯酸丁酯)和材料相互混合来克服其自身弹性不好的缺点。

由于聚合物粒子的独特性,其可溶胀或溶解在单体中,所以聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液通常表现出与无机颗粒稳定的 Pickering 乳液不同的性质。由于合成条件较严格,聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液的应用受到了很大的限制。因而,制备受单体影响小、性能稳定的新型聚合物 Pickering 乳液稳定剂将会是未来研究的热点。

## 3 结语

在 Pickering 乳液体系中,固体颗粒可作为单体液滴的稳定剂,也可作连续相中的聚合点,提高固体颗粒与液滴或聚合物之间的相互作用对于 Pickering 乳液的稳定性至关重要。人们已经将  $\text{SiO}_2$ , Laponite, 磁铁矿等一系列无机固体颗粒成功地应用于 Pickering 乳液中,并制备出一系列性能各异的材料,但还需要进行更加细致的研究才能使材料的性能得到不断改进和完善,例如对  $\text{SiO}_2$  的表面改性等。研究者虽然对 Pickering 乳液展开了大量的研究工作,但仍存在一些不足:一方面,大部分研究工作主要围绕胶体颗粒的润湿性开展,忽略了颗粒的电性质对乳液的影响;另一方面,对 Pickering 乳液的片状胶体颗粒稳定剂研究并不系统,有待深入探讨。随着对 Pickering 乳液研究的深入和对功能化复合材料需求量的增加,越来越多的纳米/微米级固体颗粒将被用作 Pickering 乳液的稳定剂,从而不断丰富 Pickering 乳液及其聚合技术, Pickering 乳液及聚合将广泛走进生产应用中。

## 参考文献:

- [1] 王小妹,卢保森. 反应型乳化剂对苯丙微皂乳液聚合及性能的影响[J]. 涂料工业, 2006, 36(1): 12.
- [2] 魏福祥,郝莉莉,王金梅. 表面活性剂对环境的污染及检测研究进展[J]. 河北工业科技, 2006, 23(1): 57.
- [3] 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.
- [4] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation) preliminary account[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72: 156.
- [5] Pickering S U. Cxvii-emulsions[J]. Transactions on Journal of the Chemical Society, 2001, 91: 1907.
- [6] Binks B P, Lumsdon S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size [J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540.
- [7] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles [J]. Langmuir, 2001, 17(16): 4708.
- [8] Wang T, Keddie J L. Design and fabrication of colloidal polymer nanocomposites[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 147-148: 319.
- [9] Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010, 15(1/2): 40.
- [10] Finkle P, Draper H D, Hildebrand J H. The theory of emulsification[J]. Journal of the American Chemical Society, 1923, 45(12): 2780.
- [11] Schulman J H, Leja J. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces: Emulsions stabilized by solid particles ( $\text{BaSO}_4$ ) [J]. Transactions of the Faraday Society, 1954, 50: 598.
- [12] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and 'Janus' particles [J]. Langmuir, 2001, 17(16): 4708.
- [13] Binks B P. Particles as surfactants-similarities and differences[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2002, 7(1): 21.
- [14] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102: 503.
- [15] Yang F, Niu Q, Lan Q, et al. Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabi-

- lized by layered double hydroxides particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2):285.
- [16] 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.
- [17] Briggs T R. Emulsions with finely divided solids[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1921, 13(11):1008.
- [18] Ashby N P, Binks B P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2:5640.
- [19] Percy M J, Barthet C, Lobb J C, et al. Synthesis and characterization of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites[J]. *Langmuir*, 2000, 16(17):6913.
- [20] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization[J]. *Langmuir*, 2001, 17(19):5775.
- [21] 陈强, 朱琳, 安会勇, 等. 明胶/锂藻土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(6):57.
- [22] 熊丽君, 胡小波, 刘新星, 等. 超拉伸聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶[J]. *化学进展*, 2008, 20(4):464.
- [23] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(7):902.
- [24] Voorn D J, Ming W, Van Herk A M. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6):2137.
- [25] Fang F F, Choi H J, Seo Y. Novel fabrication of polyaniline particles wrapped by exfoliated clay sheets and their electrorheology[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(1):285.
- [26] Teixeira R F, McKenzie H S, Boyd A A, et al. Pickering emulsion polymerization using Laponite clay as stabilizer to prepare armored 'soft' polymer latexes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18):7415.
- [27] Cauvin S, Colver P J, Bon S A F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(19):7887.
- [28] Yang Y F, Liu L, Zhang J, et al. PMMA colloid particles stabilized by layered silicate with PMMA-b-PDMAEMA block copolymer brushes [J]. *Langmuir*, 2007, 23(5):2867.
- [29] Yin G, Zheng Z, Wang H, et al. Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394:192.
- [30] Gudarzi M M, Sharif F. Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(7):3432.
- [31] Sun J, Bi H. Pickering emulsion fabrication and enhanced supercapacity of graphene oxide-covered polyaniline nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2012, 81:48.
- [32] Xu Z, Xia A, Wang C, et al. Synthesis of raspberry-like magnetic polystyrene microspheres [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(2/3):494.
- [33] Soosen S, Lekshmi B, George K. Optical properties of ZnO nanoparticles [J]. *SB Academic Review*, 2009, 16(2):57.
- [34] Chen J H, Cheng C Y, Chiu W Y, et al. Synthesis of ZnO/polystyrene composites particles by Pickering emulsion polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(10):3271.
- [35] Li T, Liu H, Zeng L, et al. Study of emulsion polymerization stabilized by amphiphilic polymer nanoparticles [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2011, 289(14):1543.
- [36] Wu C H, Chiu W Y, Don T M. Conductive composite particles synthesized via Pickering emulsion polymerization using conductive latex of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as stabilizer [J]. *Polymer*, 2012, 53(5):1086.