



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113185709 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(21) 申请号 202110434304.9

(22) 申请日 2021.04.22

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510641 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72) 发明人 黄惠华 唐璐 廖晶

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

代理人 齐键

(51) Int. Cl.

C08J 3/02 (2006.01)

C08L 1/04 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08B 15/02 (2006.01)

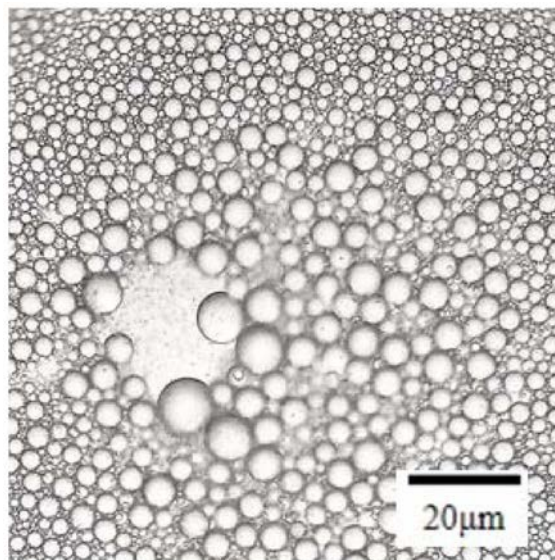
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

### (54) 发明名称

一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液及其制备方法。本发明的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法包括以下步骤:1) 将菠萝皮渣纤维素、TEMPO和溴化钠分散在水中,再加入次氯酸钠,进行氧化反应,得到TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液;2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相混合,再加入无机盐,并调节混合液的pH,进行均质。本发明利用TEMPO氧化的菠萝皮渣纳米纤维素来制备Pickering乳液,得到的Pickering乳液的zeta电位绝对值最高达30,室温储存3个月未见明显沉降或变质,乳液分层后水层高度低于总高度的10%。



1. 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将菠萝皮渣纤维素、TEMPO和溴化钠分散在水中,再加入次氯酸钠,进行氧化反应,得到TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液;

2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相按照质量比0.25:1~1.5:1混合,再加入无机盐,并调节混合液的pH至2~12,进行均质,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。

2. 根据权利要求1所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤1)所述菠萝皮渣纤维素、TEMPO、溴化钠的质量比为550~700:1:8.5~11.5。

3. 根据权利要求1或2所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤1)所述次氯酸钠的添加量为菠萝皮渣纤维素质量的30%~40%。

4. 根据权利要求1或2所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤1)所述氧化反应在反应液pH=10~11的条件下进行,反应时间为5h~12h。

5. 根据权利要求1所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤2)所述无机盐在水相和油相混合液中的添加量为0~140mmol/L。

6. 根据权利要求1或5所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤2)所述油相为玉米油、大豆油、菜籽油、液体石蜡中的至少一种。

7. 根据权利要求1或5所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤2)所述无机盐为氯化钠、氯化钾中的至少一种。

8. 根据权利要求1或5所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:步骤2)所述均质为超声均质。

9. 根据权利要求8所述的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法,其特征在于:所述超声均质在3℃~5℃下进行,超声功率为300W~500W,超声时间为3min~7min。

10. 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其特征在于,其由权利要求1~9中任意一项所述的方法制备得到。

## 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新材料技术领域，具体涉及一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 菠萝含有丰富的营养元素，是最受欢迎的热带水果之一，被广泛用于日常消费和深加工。然而，菠萝加工后大约会剩下50%的菠萝残渣被直接丢弃，不仅会造成环境污染，而且还会造成资源浪费。近年来，有研究人员开始利用菠萝残渣来提取纳米纤维素，取得了一定的研究成果。

[0003] 纳米纤维素是指直径为纳米尺度的纤维素，其结晶度、机械强度、比表面积和表面活性均比天然纤维素高，且还具备独特的生物相容性和亲水性，常被用于生物医学、制药和复合材料领域，特别是在Pickering乳液中具有不错的应用效果。

[0004] Pickering乳液打破了传统表面活性剂作为乳化剂制备乳液的局面，该技术使用固体颗粒代替表面活性剂，在乳化过程中形成独特的界面颗粒膜，从而形成稳定的O/W型乳液。近年来，黏土、二氧化硅、石墨、纳米纤维素等固体颗粒均被用于Pickering乳液的制备。通过纳米纤维素制备的Pickering乳液可以用于控制脂质消化、药物递送、包埋生物活性物质等，具有很好的应用前景。然而，现有的通过纳米纤维素制备的Pickering乳液普遍存在储存期较短的问题，难以实际应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液及其制备方法。

[0006] 本发明所采取的技术方案是：

[0007] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法包括以下步骤：

[0008] 1) 将菠萝皮渣纤维素、TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物) 和溴化钠分散在水中，再加入次氯酸钠，进行氧化反应，得到TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液；

[0009] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相按照质量比0.25:1~1.5:1混合，再加入无机盐，并调节混合液的pH至2~12，进行均质，即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。

[0010] 优选的，一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的制备方法包括以下步骤：

[0011] 1) 将菠萝皮渣纤维素粉碎和过筛，再将菠萝皮渣纤维素、TEMPO和溴化钠分散在水中，再加入次氯酸钠，进行氧化反应，得到TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液；

[0012] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相按照质量比0.25:1~1.5:1混合，再加入无机盐，并调节混合液的pH至2~12，进行均质，即得基于菠萝皮渣纳米纤维素

的Pickering乳液。

[0013] 优选的,步骤1)所述过筛为过100目筛。

[0014] 优选的,步骤1)所述菠萝皮渣纤维素、TEMPO、溴化钠的质量比为550~700:1:8.5~11.5。

[0015] 优选的,步骤1)所述次氯酸钠的添加量为菠萝皮渣纤维素质量的30%~40%。

[0016] 优选的,步骤1)所述氧化反应在反应液pH=10~11的条件下进行,反应时间为5h~12h。

[0017] 优选的,步骤2)所述油相为玉米油、大豆油、菜籽油、液体石蜡中的至少一种。

[0018] 优选的,步骤2)所述无机盐在水相和油相混合液中的添加量为0~140mmol/L。

[0019] 优选的,步骤2)所述无机盐为氯化钠、氯化钾中的至少一种。

[0020] 优选的,步骤2)所述均质为超声均质。

[0021] 优选的,所述超声均质在3℃~5℃下进行,超声功率为300W~500W,超声时间为3min~7min。

[0022] 本发明的有益效果是:本发明利用TEMPO氧化的菠萝皮渣纳米纤维素来制备Pickering乳液,得到的Pickering乳液的zeta电位绝对值最高达30,室温储存3个月未见明显沉降或变质,乳液分层后水层高度低于总高度的10%,适合进行实际推广应用。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例1中的PTNc的AFM图。

[0024] 图2为实施例1中的PTNc和对比例1中的PPNc的Zeta电位对比图。

[0025] 图3为实施例1和对比例1中不同油水比得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位对比图。

[0026] 图4为实施例2和对比例2中不同pH得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位对比图。

[0027] 图5为实施例3和对比例3中不同无机盐浓度得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位对比图。

[0028] 图6为实施例4中的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的光学显微镜照片。

[0029] 图7为实施例4中的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液室温储存3个月后的外观照片。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的解释和说明。

[0031] 实施例1:

[0032] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0033] 1) 将菠萝皮渣纤维素粉碎后过100目筛,再将1g的菠萝皮渣纤维素、0.0016g的TEMPO和0.016g的溴化钠分散在100mL的水中,搅拌10min,再加入15mL有效氯含量 $\geq 7.5\%$ 的次氯酸钠溶液,并利用浓度0.5mol/L的氢氧化钠溶液和浓度0.5mol/L的盐酸溶液控制反应液的pH=10,反应6h,再滴加5mL的无水乙醇终止反应,过滤,再将滤得的产物水洗至中

性,再加水在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为20min,得到固含量0.1%的TEMPO氧化的纳米纤维素(PTNc)悬浮液;

[0034] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为6:4、5:5、4:6、3:7和2:8,并调节混合液的pH至7,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。对比例1:

[0035] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0036] 1) 将1g的菠萝皮渣纤维素加入20mL质量分数50%的硫酸溶液中,45℃酸解2h,再加入10倍体积的蒸馏水终止反应,反应液用蒸馏水不断洗涤离心至上清液呈蓝色,透析48h,再加水在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为20min,得到固含量0.1%的酸解法菠萝皮渣纳米纤维素(PPNc)悬浮液;

[0037] 2) 将酸解法菠萝皮渣纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为6:4、5:5、4:6、3:7和2:8,并调节混合液的pH至7,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。性能测试:

[0038] 1) 实施例1中的PTNc的原子力显微镜(AFM)图如图1所示,实施例1中的PTNc和对比例1中的PPNc的Zeta电位对比图如图2所示。

[0039] 由图1可知:TEMPO氧化的菠萝皮渣纳米纤维素被成功制备,产物纤长且互相缠结,其长/宽比为5:1~6:1。

[0040] 由图2可知:PTNc的Zeta电位绝对值在pH=2~12的范围内均高于PPNc,即PTNc的稳定性要显著优于PPNc。

[0041] 2) 实施例1和对比例1中不同油水比得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位对比图如图3所示。

[0042] 由图3可知:油水比4:6时,得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位绝对值最大,即稳定性最高。

[0043] 实施例2:

[0044] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0045] 1) TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液的制备同实施例1;

[0046] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为5:5,并调节混合液的pH至2、4、6、8、10和12,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。对比例2:

[0047] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0048] 1) 酸解法菠萝皮渣纳米纤维素悬浮液的制备同对比例1;

[0049] 2) 将酸解法菠萝皮渣纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为5:5,并调节混合液的pH至2、4、6、8、10和12,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。性能测试:

[0050] 实施例2和对比例2中不同pH得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的

Zeta电位对比图如图4所示。

[0051] 由图4可知:pH=12时,得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位绝对值最大,即稳定性最高。

[0052] 实施例3:

[0053] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0054] 1) TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液的制备同实施例1;

[0055] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为5:5,加入无机盐氯化钠,无机盐浓度为0、35mmol/L、70mmol/L、105mmol/L和140mmol/L,并调节混合液的pH至7,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。

[0056] 对比例3:

[0057] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0058] 1) 酸解法菠萝皮渣纳米纤维素悬浮液的制备同对比例1;

[0059] 2) 将酸解法菠萝皮渣纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为5:5,加入无机盐氯化钠,无机盐浓度为0、35mmol/L、70mmol/L、105mmol/L和140mmol/L,并调节混合液的pH至7,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。

[0060] 性能测试:

[0061] 实施例3和对比例3中不同无机盐浓度得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位对比图如图5所示。

[0062] 由图5可知:无机盐浓度为0时,得到的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的Zeta电位绝对值最大,即稳定性最高。

[0063] 实施例4:

[0064] 一种基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液,其制备方法包括以下步骤:

[0065] 1) TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液的制备同实施例1;

[0066] 2) 将TEMPO氧化的纳米纤维素悬浮液作为水相与油相玉米油混合,调节油水比(油相和水相的质量比)为5:5,并调节混合液的pH至12,在4℃下进行超声均质,超声功率为400W,超声时间为5min,即得基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液。

[0067] 性能测试:

[0068] 1) 实施例4中的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液的光学显微镜照片如图6所示。

[0069] 由图6可知:本发明基于菠萝皮渣纳米纤维素制备的Pickering乳液具有微米级结构,乳滴的粒度(采用英国马尔文仪器有限公司 Nano-ZS90型马尔文激光粒度仪进行测试)为5μm~15μm,无明显的乳液聚集和破乳现象,体系较为稳定。

[0070] 2) 实施例4中的基于菠萝皮渣纳米纤维素的Pickering乳液室温储存3个月后的外观照片如图7所示。

[0071] 由图7可知:本发明基于菠萝皮渣纳米纤维素制备的Pickering乳液室温储存3个月未见明显沉降或变质,乳液分层后水层高度低于总高度的10%。

[0072] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的

限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

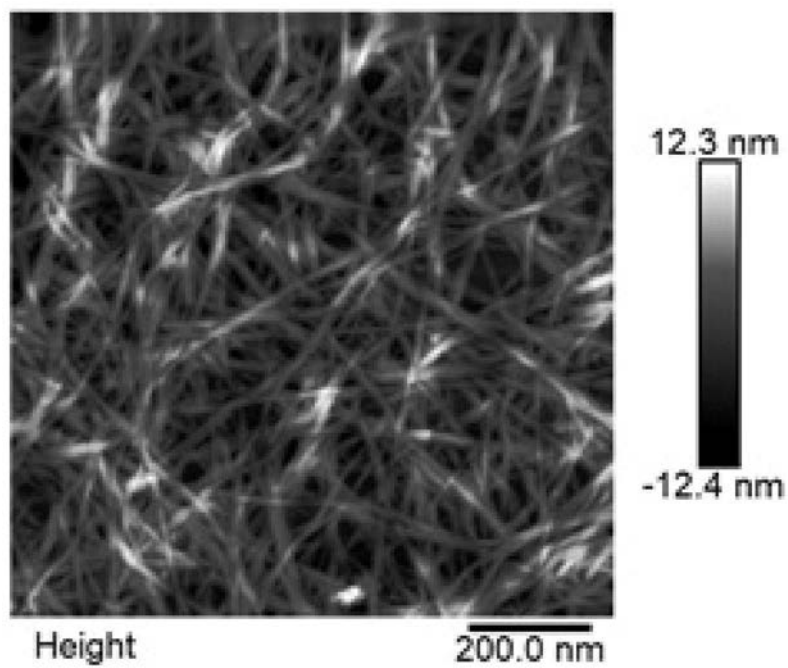


图1

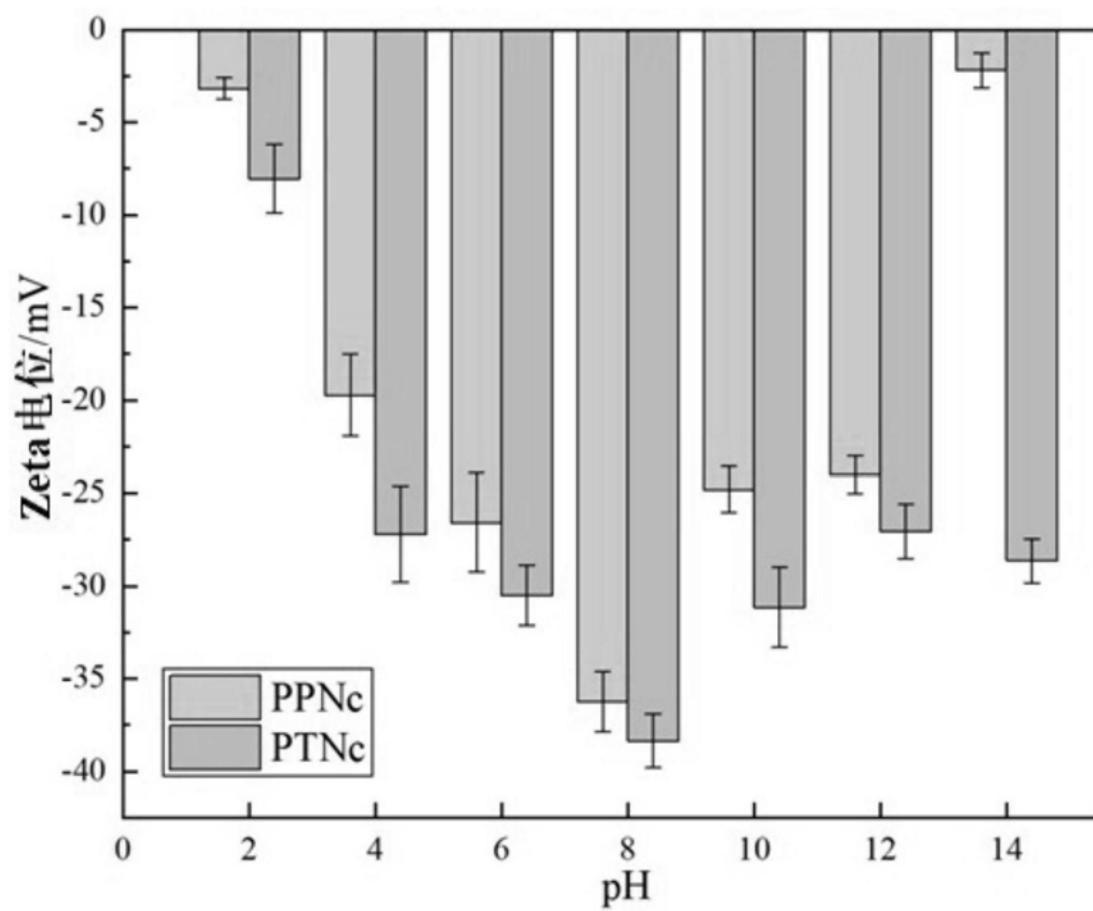


图2



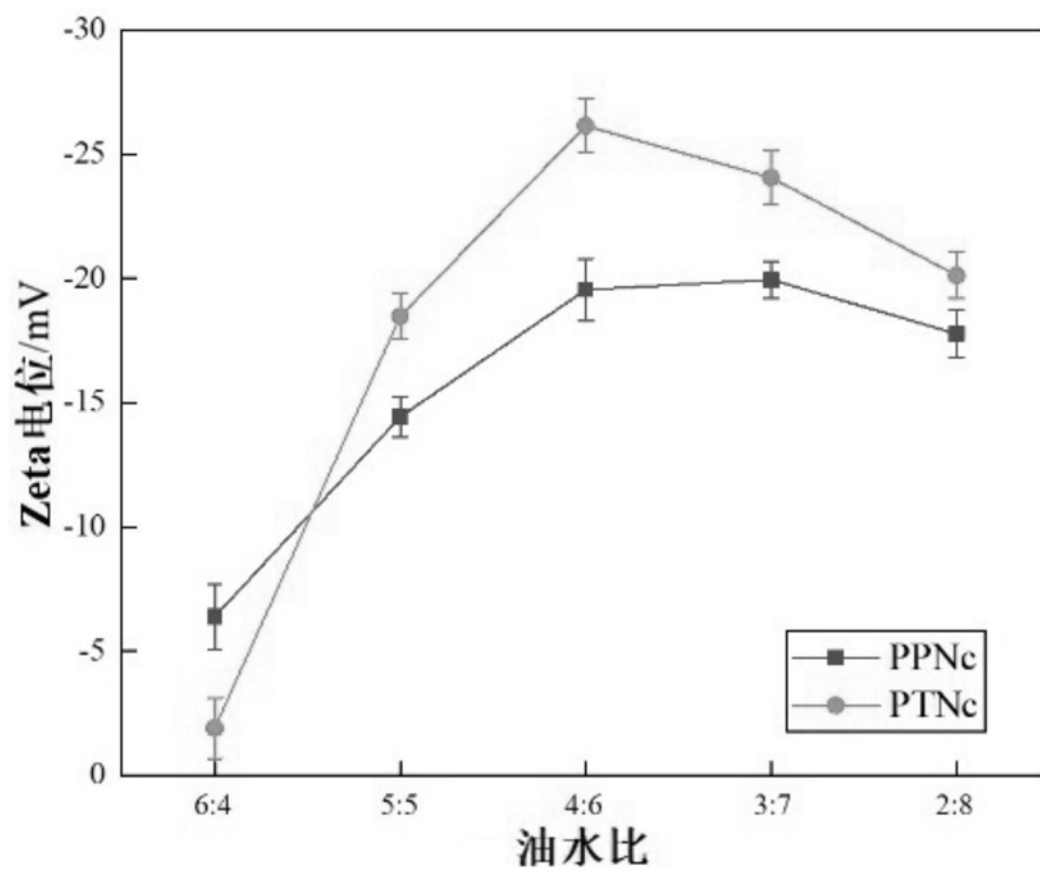


图3

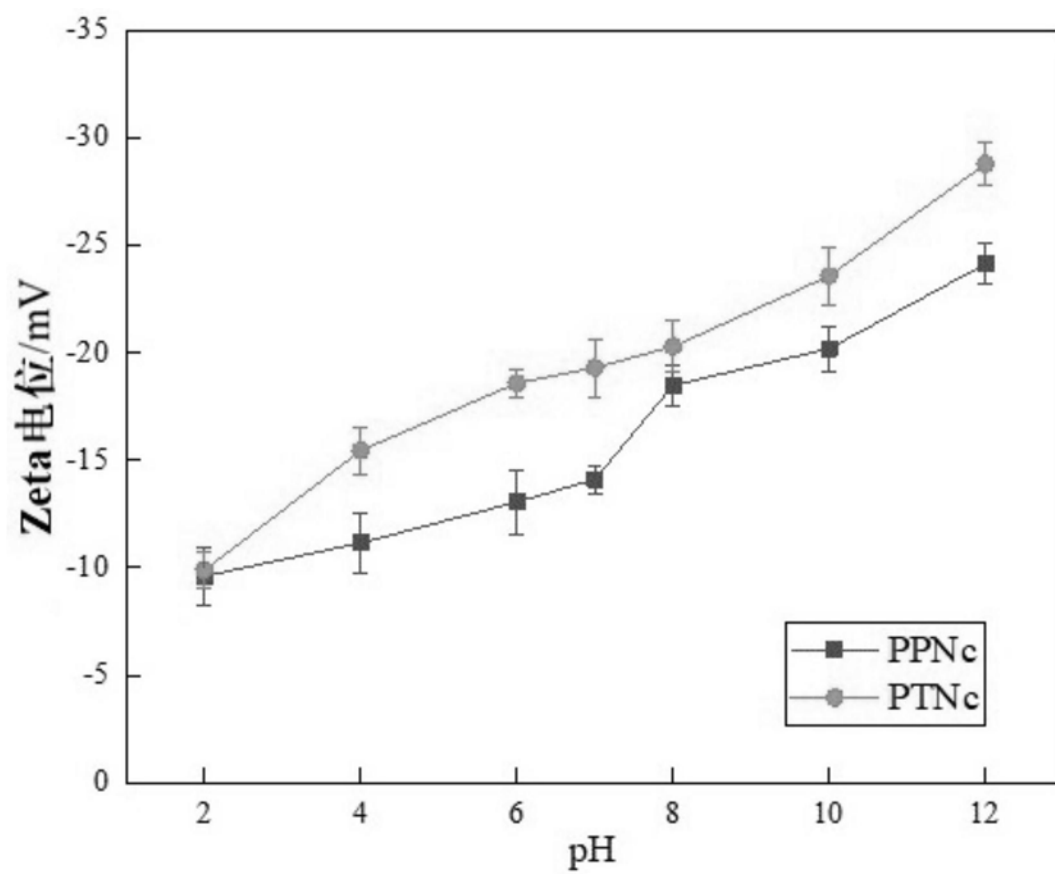


图4

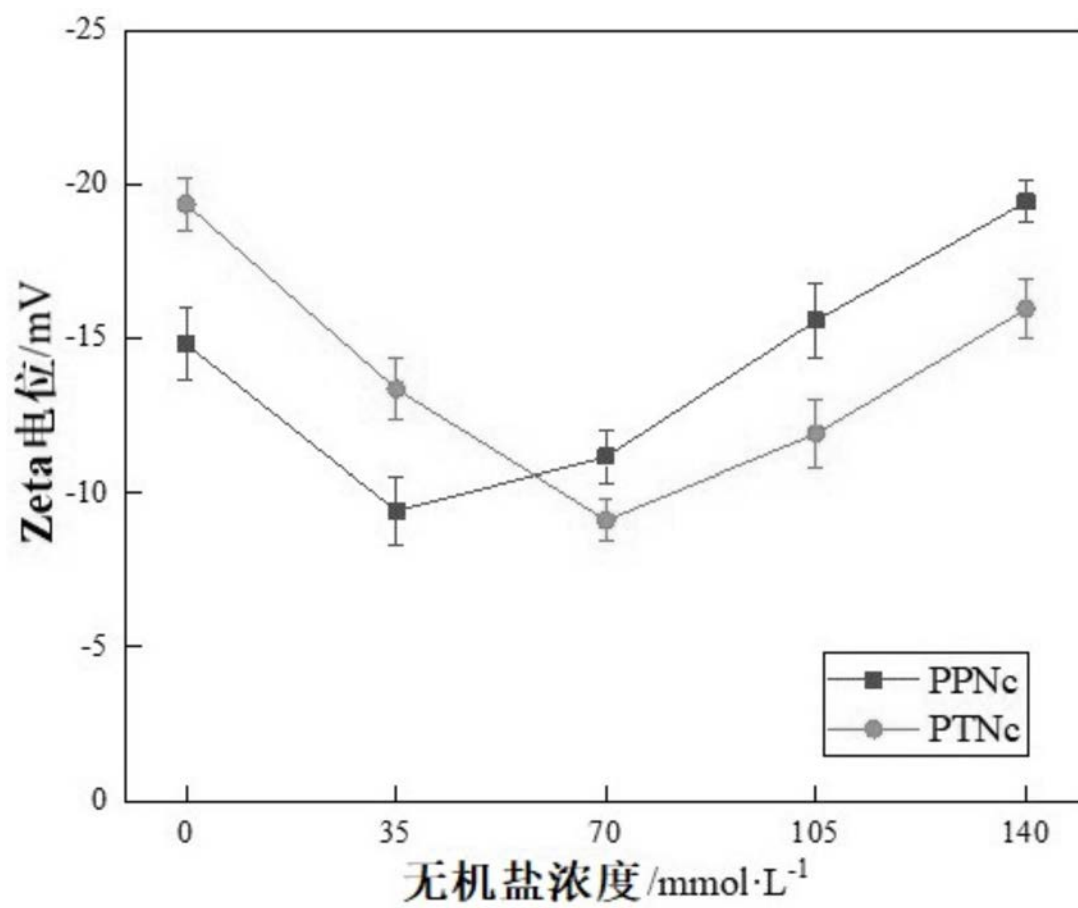


图5

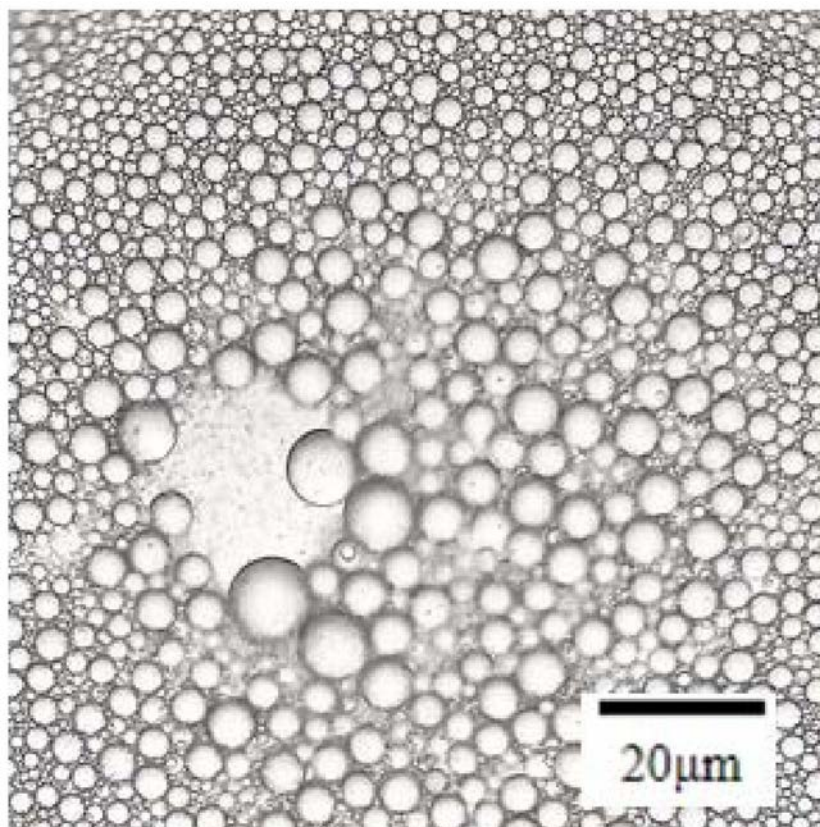


图6

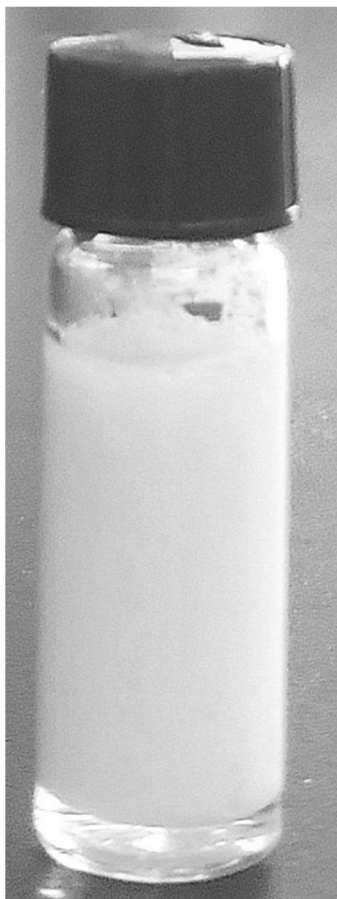


图7