

# 硅烷对高岭石表面选择性修饰 制备乳液稳定剂的研究

梁少彬<sup>a</sup>, 戴璐逊<sup>a</sup>, 谢襄漓<sup>b</sup>, 李存军<sup>a</sup>, 王林江<sup>a,c</sup>

(桂林理工大学 a. 材料科学与工程学院; b. 化学与生物工程学院; c. 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,  
广西 桂林 541004)

**摘要:** 基于高岭石硅氧四面体和铝氧八面体表面性质的差异, 采用乙烯基三甲氧基硅烷(vtms)对高岭石表面进行选择性修饰, 制备高岭石乳液稳定剂, 研究其对水/石蜡乳液体系稳定性的影响。结果表明, 温度是影响修饰作用的主要因素, 在40~80℃, vtms修饰高岭石的接触角为93°~161°, 通过控制修饰温度可以调节高岭石的润湿性。高岭石八面体表面Al—OH基团与vtms水解后的Si—OH基团形成化学接枝。选择性修饰作用提高了高岭石颗粒的极性特征(Janus效应), 具有Janus特征的高岭石具有良好的乳液稳定作用, 乳液中乳状液含量达80%, 分散相液滴平均粒径为20 μm, 且分布均匀, 乳液存放90天后稳定性好。选择性修饰高岭石对乳液类型(水包油(O/W)型乳液或油包水(W/O))具有调控作用。

**关键词:** 高岭石; 表面修饰; 乙烯基三甲氧基硅烷; 乳液; 稳定性

**中图分类号:** P579; O648

**文献标志码:** A

## 0 引言

乳液及乳化技术被广泛应用于食品、化妆品、石油和药品制备等领域。乳液一般是油相和水相的混合体系, 本身是不稳定的, 需要在乳化剂的作用下才能稳定存在<sup>[1]</sup>, 而以表面活性剂为乳化剂的传统乳液因表面活性剂的环境污染及健康问题而受到使用限制, 特别是在食品、化妆品等领域<sup>[2-3]</sup>, 以固体颗粒取代表面活性剂的Pickering乳液作为环境友好型乳液, 具有稳定周期长等优点, 受到越来越广泛的关注<sup>[4]</sup>。然而, Pickering颗粒自身不具有表面活性剂的亲水亲油基团, 稳定乳液的效率偏低<sup>[5-6]</sup>。不对称的或极性Pickering颗粒(Janus颗粒), 特别是表面分别具有不同化学组成和不同亲水亲油性化学基团的Janus颗粒<sup>[7-8]</sup>作为乳液稳定剂同时具备Pickering颗粒和表面活性剂的优点, 在未来乳液特别是环境友好

型乳液研究和应用中具有十分广阔的前景。

高岭石为典型的1:1型层状硅酸盐粘土矿物, 其颗粒表面由硅氧四面体的Si—O基团与铝氧八面体的Al—OH基团组成, 这种结构和组成的不对称性使其具有天然的Janus特征, 且其片层在乳液分散相中可以形成卡房式结构及弹性网络结构从而提高乳液的稳定性<sup>[9-10]</sup>。但是, 高岭石八面体表面覆盖大量的Al—OH, 具有亲水性; 硅氧四面体表面由于类质同象置换而带微弱的电荷, 在水溶液中容易被无机水合阳离子 $H_3O^+$ 中和而亲水, 一般情况下高岭石的Janus特征比较弱<sup>[11-12]</sup>。利用高岭石八面体、四面体表面结构和组成的差异性, 对高岭石八面体表面进行控制性疏水修饰, 可以提高高岭石四面体表面与八面体表面之间的亲水亲油性差异和高岭石颗粒的极性特征, 凸显高岭石的Janus特征, 提高乳液的稳定性。

有机硅烷广泛用于无机材料表面修饰与金属

收稿日期: 2017-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572034); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA294012); 广西高校科研项目(KY2016LX132)

作者简介: 梁少彬(1990—), 男, 硕士, 研究方向: 矿物材料, 无机非金属材料, 823584028@qq.com。

通讯作者: 王林江, 博士, 教授, wlinjiang@163.com。

引文格式: 梁少彬, 戴璐逊, 谢襄漓, 等. 硅烷对高岭石表面选择性修饰制备乳液稳定剂的研究[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 460-465.

表面防腐处理,对环境比较友好。本文基于高岭石硅氧四面体与铝氧八面体不同的表面结构特征以及八面体表面羟基(Al—OH)与乙烯基三甲氧基硅烷(vtms)水解后的硅羟基(Si—OH)的结构匹配性,利用乙烯基三甲氧基硅烷对高岭石八面体表面进行控制性修饰,赋予高岭石铝氧八面体表面亲油特征,制备兼具亲水、亲油特征的 Janus 高岭石材料,并研究其对于水/石蜡乳液体系的稳定性特征影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

高岭石(kaolinite,简称 kaol)取自广东茂名,采用重力沉降法提纯,选出粒径<2 μm 的部分备用。乙烯基三甲氧基硅烷购于上海麦克林生化科技有限公司,无水乙醇、盐酸、石蜡、氯化钠购于西陇化工股份有限公司,以上化学试剂均为分析纯。

### 1.2 乙烯基三甲氧基硅烷修饰高岭石

量取 35 mL 无水乙醇、15 mL 去离子水与 5 mL 盐酸(1 mol/L)混合于三口烧瓶,加入 2 g 高岭石粉末,磁力搅拌至分散成均匀体系。为了获得化学接枝修饰效果,将上述分散体系分别置于 40、50、60、70、80 ℃ 温度的水浴锅中,将 vtms 分别逐滴加入上述分散体中,磁力搅拌 10 h。反应结束后用 35 mL 无水乙醇、15 mL 去离子水混合液洗涤、离心,重复 3 次,于 70 ℃ 下干燥 48 h,获得 vtms 修饰后的高岭石,样品标记为 k-v-*T*,*T* 表示不同反应温度,如 k-v-40 表示在 40 ℃ 条件下 vtms 修饰高岭石。

### 1.3 乳液的制备

用恒温加热磁力搅拌方法制备乳液。以石蜡为油相,NaCl 水溶液(0.1 mol/L)为水相,高岭石及 k-v-*T* 为乳化剂。初始油相的体积分数 φ<sub>0</sub>。分别为 0.32、0.4、0.5、0.6、0.68,油水相总体积为 25 mL。称取高岭石及 k-v-*T* 各 0.25 g 加入石蜡油中(1% g/mL),用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(*r* = 1 300 r/min, *T* = 25 ℃)搅拌分散 5 min,再加入水相,继续搅拌 10 min,获得 kaol 及 k-v-*T* 作乳液稳定剂的乳液。将上述乳液转移至容量为 25 mL 刻度试管中,摇匀,静置保存 90 天,研究乳液的稳定性特征。

## 2 测试与表征

用 NICOLEF470 型 FT-IR 红外光谱仪分析高

岭石与 vtms 作用特征,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,KBr 压片,扫描范围 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>。材料热稳定性能测试使用 STA 8000 热重分析仪,测试温度范围 25 ~ 800 ℃,升温速率 10 ℃/min,氮气氛下进行。接触角测试采用 SL200KS 接触角测量仪,参照 Wang 等<sup>[13]</sup>三相接触角(θ<sub>ow</sub>)测量法。乳液电导率测试使用 DDSJ-308F 型电导率仪,用 DJS-1D 型铂黑电极。乳液粘度值测量采用 NDJ-8S 型粘度计,于 25 ± 1.5 ℃ 下测量(60 r/min)。乳液液滴观察采用 Nikon Eclipse E200 型偏光显微镜,DS-Fi2 镜头。

## 3 结果与分析

### 3.1 乙烯基三甲氧基硅烷对高岭石的选择性修饰作用

高岭石、vtms 及 k-v-80 的红外图谱如图 1 所示。kaol 谱线中,高频区 3 695、3 668、3 652 cm<sup>-1</sup> 处特征峰归属于高岭石内表面羟基伸缩振动;3 620 cm<sup>-1</sup> 处特征峰归属于高岭石内羟基伸缩振动;低频区 1 008 ~ 1 114 cm<sup>-1</sup> 三个特征峰归属于 Si—O 伸缩振动<sup>[14-15]</sup>,936、913 cm<sup>-1</sup> 处特征峰分别归属于高岭石内羟基、内表面羟基弯曲振动,468、537 cm<sup>-1</sup> 特征峰归属于 Al—O—Si 弯曲振动<sup>[14]</sup>。vtms 谱线中 1 410、1 276 cm<sup>-1</sup> 分别归属于 =C—H、Si—C 伸缩振动<sup>[16]</sup>。高岭石经 vtms 修饰后,k-v-80 谱线中出现 vtms 的 =C—H、Si—C 振动吸收峰,原高岭石内表面羟基 3 695、913 cm<sup>-1</sup> 峰位在 k-v-80 中变宽,振动减弱, Si—O 及 Al—O—Si 吸收峰

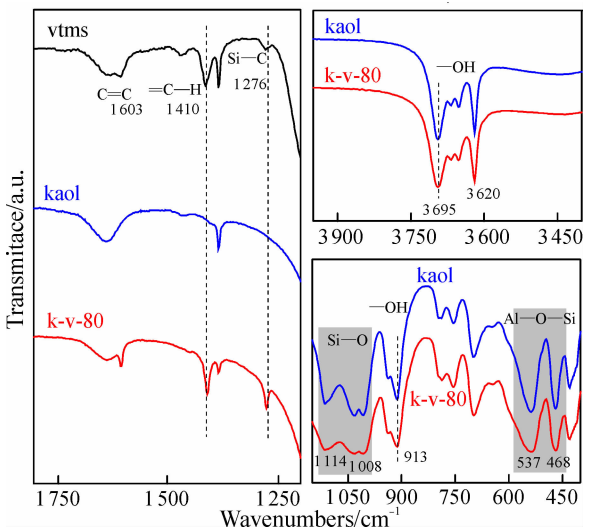


图 1 kaol、vtms 与 k-v-80 的红外图谱  
Fig. 1 FT-IR spectra of kaol, vtms and k-v-80

的峰位更为平缓,强度相对减弱。这是因为 vtms 水解后的 Si—OH 基团与八面体表面 Al—OH 基团形成共价作用,脱水缩合形成新化学键 Al—O—Si,使高岭石表面羟基振动衰减,并影响 Si—O 及 Al—O—Si 峰位的强度,以此实现对高岭石的选择性修饰并获得具有 Janus 特征的高岭石。

高岭石及 vtms 修饰高岭石(k-v-T)的三相接触角如图 2a 所示。未修饰的高岭石的三相接触角为 0°,表现出较强的亲水性。当修饰温度为 40 ~ 80 ℃ 时,vtms 修饰高岭石(k-v-T)的三相接触角  $\theta_{ow}$  相应增至 93° ~ 161°,温度越高,接触角越大。vtms 水解后的 Si—OH 基团与高岭石八面体表面 Al—OH 基团形成 Al—O—Si 键,而 vtms 的乙烯基  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  覆盖在高岭石颗粒表面并指向水相,由于  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  基团极性较弱,水分子极性较大而产生排斥,达到疏水效果,接触角增大。vtms 水解产生的 Si—OH 与高岭石八面体表面的 Al—OH 进行脱水缩合形成共价键为吸热反应,温度升高有利于促进修饰作用。

图 2b 是高岭石及 vtms 修饰的高岭石的热重曲线。可以看出,高岭石仅在 470 ~ 550 ℃ 发生失重,失重率为 12.09%,归因于高岭石脱羟基作用。k-v-60 热重曲线有两个失重台阶:第一个失重阶段在 180 ~ 250 ℃,失重率为 2.90%,归因于 vtms 修饰高岭石后,其表面接枝的有机物  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OH})_3$  分解与挥发,表明修饰后的高岭石热稳定温度低于 180 ℃,250 ℃ 时基本完成热降解,高岭石表面接枝的  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OH})_3$

含量为 2.90%;第二个失重阶段在 510 ℃,失重率为 12.80%,与未修饰的高岭石类似,为高岭石脱羟基作用。k-v-80 与 k-v-60 的热重曲线类似,有两个失重台阶,失重率分别为 4.60%、12.05%,这说明在 60 ℃ 时对八面体表面的修饰作用已基本达到饱和。

3.2 乙烯基三甲氧基硅烷修饰高岭石对乳液稳定性的影响

通常,稳定后的水/石蜡乳液体系将形成由石蜡油相、乳状液相、水相、固体沉淀相组成的多相体系,乳化效果越好则形成的乳状液相所占比例越大,其他相所占比例越小。所形成的乳状液由分散相(液滴)和连续相构成,根据分散相和连续相的关系可以把形成的乳状液分为水包油型(连续相为水相,分散相为油相, O/W)和油包水型(连续相为油相,分散相为水相, W/O)。可以用乳状液含量、体系粘度及分散相液滴大小等参数评价乳化效果和乳液的稳定性。

vtms 修饰 Janus 高岭石(k-v-T)作为乳化剂(含量为 0.01 g/mL),在恒温(25 ℃)水浴锅中以 1 300 r/min 转速下搅拌乳化获得的乳状液含量随油相体积分数  $\varphi_o$  变化曲线如图 3 所示。当  $\varphi_o=0.4$  时,以 k-v-70 为乳化剂获得的乳状液体积占体系总体积的比例(乳状液含量  $\varphi_e=80\%$ )最高。当  $\varphi_o=0.68$  时,以 k-v-40 为乳化剂获得的乳状液含量( $\varphi_e=87\%$ )最高。但是,在任意  $\varphi_o$ ,以高岭石乳化剂获得的乳状液含量均最低,说明 Janus 高岭石可以提高液含量。原因是 Janus 高岭石八面体表面覆

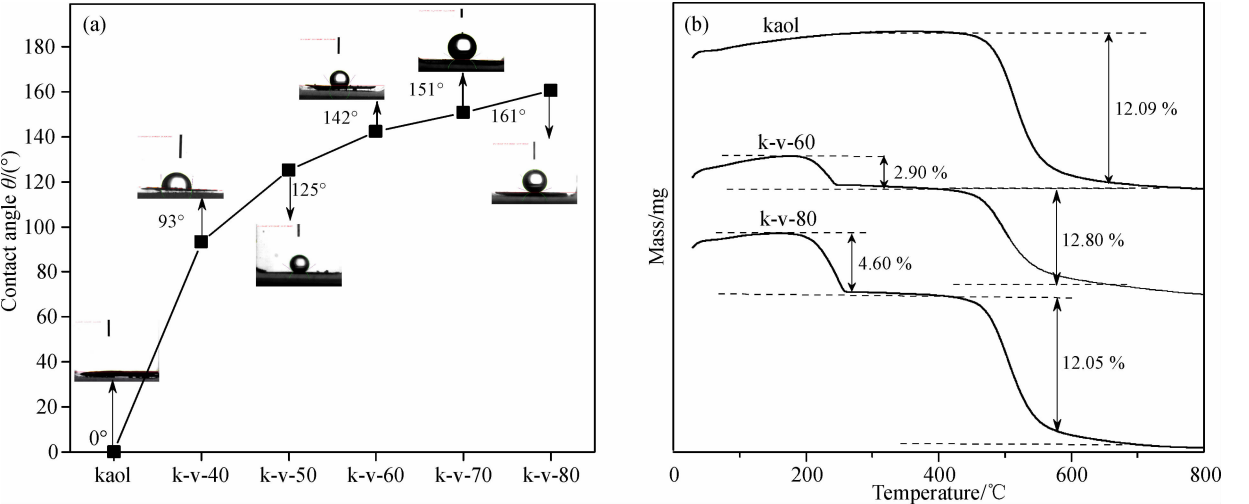


图 2 高岭石及 k-v-T 的三相接触角(a),高岭石、k-v-60,k-v-80 的热重曲线(b)  
Fig. 2 Three-phases contact angles of kaolinite and k-v-T(a), and TG curves of kaol, k-v-60, k-v-80(b)

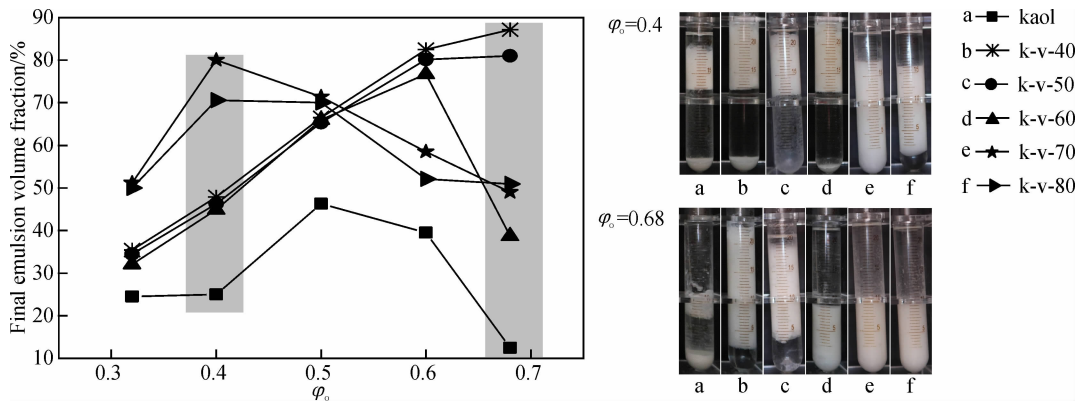


图 3 乳状液含量随油相体积分数  $\phi_o$  变化曲线

Fig. 3 Effect of  $\phi_o$  on the final emulsion volume fraction

盖乙烯基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) 而亲油, 四面体表面排列  $\text{H}_3\text{O}^+$  而亲水, 颗粒能够稳定吸附在油水界面上并包裹更多的分散相, 从而提高乳状液含量。

另外, 体系的水、油相组成也在一定程度上影响乳液的稳定特征。体系电导率随油相体积分数  $\phi_o$  变化的曲线(图 5a)显示, k-v-40、k-v-50 稳定乳液体系的乳液类型均为 O/W 型, k-v-70、k-v-80 体系的乳液类型均为 W/O 型。对于 O/W 型乳液, 当  $0.32 < \phi_o < 0.68$  时, 随着  $\phi_o$  增加, k-v-40 与 k-v-50 体系的乳状液含量分别从 36%、35% 提高至 87%、81%。O/W 型乳液分散相含量增加, 乳状液含量也提高。对于 W/O 型乳液, 当  $0.32 < \phi_o < 0.4$  时, k-v-70、k-v-80 体系的乳状液含量分别从 51%、50% 提高至 80%、71%; 然而, 当  $0.4 < \phi_o < 0.68$

时, 乳状液含量分别从 80%、71% 减少至 49%、51%。W/O 型乳液在  $\phi_o = 0.4$  时乳状液含量最高,  $\phi_o = 0.32$  时分散相含量过高反而导致乳状液含量降低。k-v-60 体系中, 当  $0.32 < \phi_o < 0.6$  时, 乳状液含量从 32% 提高至 77%, 乳液类型为 O/W 型; 当  $0.6 < \phi_o < 0.68$  时, 乳状液含量从 77% 减小至 39%, 乳液类型从 O/W 型转变为 W/O 型(图 5a)。

乳液体系的乳状液部分由分散相液滴和连续液相组成, 液滴的大小、形状、分散性等特征是乳液体系稳定性的重要体现, 如果液滴相互聚集、合并变大, 将导致乳液的失稳和破坏。用 kaol、k-v-40 及 k-v-70 为乳化剂制备的乳状液的显微镜照片如图 4 所示。以 kaol 稳定乳液体系的液滴聚集而偏大, 平均粒径约  $600\mu\text{m}$ 。当  $\phi_o = 0.4$  时, k-v-40

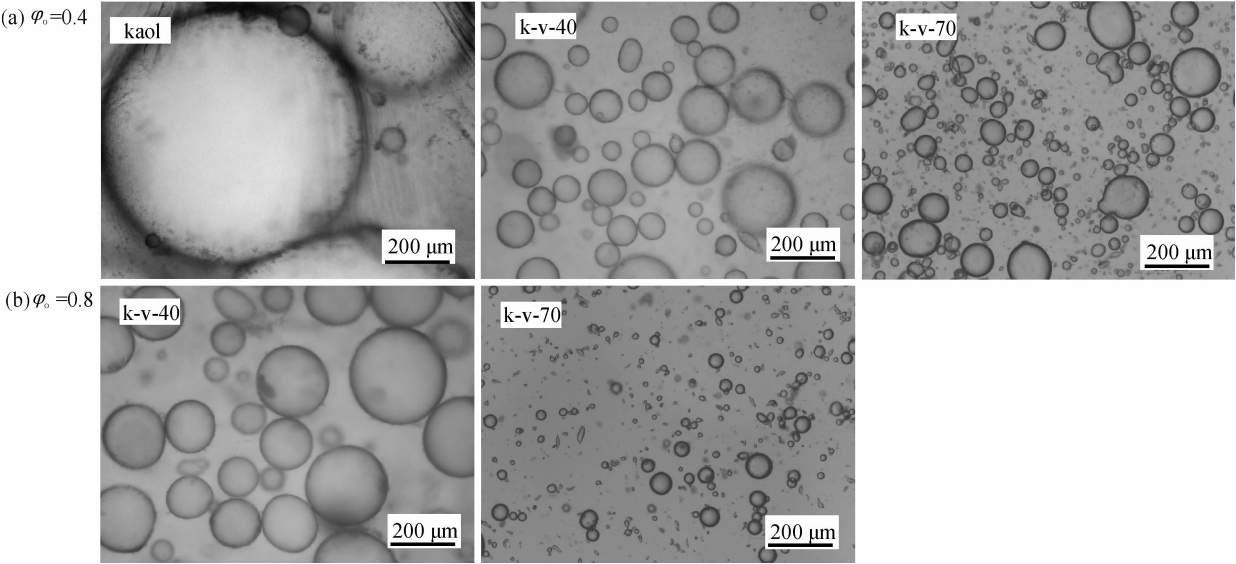


图 4 稳定乳液的光学显微镜照片

Fig. 4 Optical micrographs of emulsions stabilized



体系的乳液液滴平均粒径约 100  $\mu\text{m}$ ; k-v-70 体系的乳液液滴平均粒径约 50  $\mu\text{m}$ , 乳状液含量较多 (图 3), 液滴较小。当  $\varphi_o = 0.68$  时, k-v-40 体系的乳液液滴大小不均, 平均粒径约 150  $\mu\text{m}$ ; k-v-70 体系的乳液液滴分布均匀, 平均粒径约 20  $\mu\text{m}$ 。综上, k-v-40 体系的乳液类型为 O/W 型, 分散相液滴平均粒径约 125  $\mu\text{m}$ ; k-v-70 体系的乳液类型为 W/O 型, 分散相液滴平均粒径约 35  $\mu\text{m}$ 。这可能是因为具有双亲性特征的高岭石, 八面体表面趋向于亲近油相, 四面体表面趋向于朝向水相, 容易稳定吸附在油水界面上, 有利于更多的固体颗粒包裹在液滴表面, 液滴粒径减小以增大颗粒与液滴的接触面。另外, 亲油性较强的 Janus 颗粒不仅吸附在界面上, 而且在油相中形成卡房式结构而有效锁住液滴。研究表明, 在恒定的较低颗粒浓度 (0.01 g/mL) 下, 通过控制高岭石的修饰效果, 进而调节 Janus 高岭石的润湿性, 在低转速 (1 300 r/min) 搅拌下即可乳化成功, 获得不同类型的乳液, 实现减小乳液液滴粒径的效果。较前人关于用球形  $\text{SiO}_2$  颗粒稳定乳液的制备条件简单<sup>[17-18]</sup>。

乳液的稳定性与体系粘度特别是连续相的粘度密切相关, 体系电导率的突变则可以反映乳液特征和类型的变化。乳液体系粘度与电导率随油相体积分数  $\varphi_o$  变化的曲线如图 5。图 5a 所示, k-v-40、k-v-50 体系的乳液电导率均大于 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 乳液类型均为 O/W 型。k-v-60 体系的乳液在  $\varphi_o < 0.6$  时电导率大于 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $\varphi_o = 0.68$  时电导率突然降低到 0, 粘度从 478  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  增加至 684  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ , 连续相由粘度较小的水相转变为粘度较大的油相, 乳液类型从 O/W 型转变为 W/O 型。k-v-40、

k-v-50、k-v-60 体系的 O/W 型乳液粘度较为相近 ( $< 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ )。kaol 体系的乳液粘度最小, 液滴运动速率高而容易聚集, 乳液失稳。O/W 型乳液体系粘度随  $\varphi_o$  增加而增大, 因为油相的增加致使分散相液滴数量增加而提高粘度。k-v-70、k-v-80 体系的乳液电导率均为 0, 乳液类型为 W/O 型, 粘度 ( $> 700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) 大于 O/W 型乳液。W/O 型乳液流变性差, 分散相液滴运动速率降低, 乳液较为稳定。Pickering 颗粒的亲水亲油性特征对乳液类型有重要影响。对于 k-v-40、k-v-50 颗粒, 三相接触角分别为  $93^\circ$ 、 $125^\circ$ , 表现为较弱的亲油性特征, 颗粒主要分布在油水界面以锁定油滴, 最终形成稳定的 O/W 型乳液。对于 k-v-60 颗粒, 三相接触角为  $142^\circ$ , 亲油性增强, 由于体系油相体积分数较高, 分散相液滴增大至超过颗粒饱和吸附值, 液滴合并形成连续相, 而原来的连续相 (水相) 破裂形成分散相。对于 k-v-70、k-v-80 颗粒, 三相接触角为  $151^\circ$ 、 $161^\circ$ , 表现较强的亲油性, 颗粒在油水界面上被油相浸没更多, 更多地进入油相, 并在油相中形成卡房式结构以锁定水滴, 最终形成更稳定的 W/O 型乳液。

4 结 论

通过乙烯基三甲氧基硅烷水解后的 Si—OH 基团与高岭石八面体表面 Al—OH 基团之间的共价作用, 获得具有 Janus 特征的高岭石, 通过控制修饰温度可以调节、修饰高岭石的润湿性。具有 Janus 特征的高岭石具有良好的乳液稳定作用, 以不同润湿性的 Janus 高岭石为乳化剂可以获得 O/W 型或 W/O 型乳液。40  $^\circ\text{C}$  条件下修饰的高岭石接触角为  $93^\circ$ , 稳定的乳液类型为 O/W 型, 乳状液部分

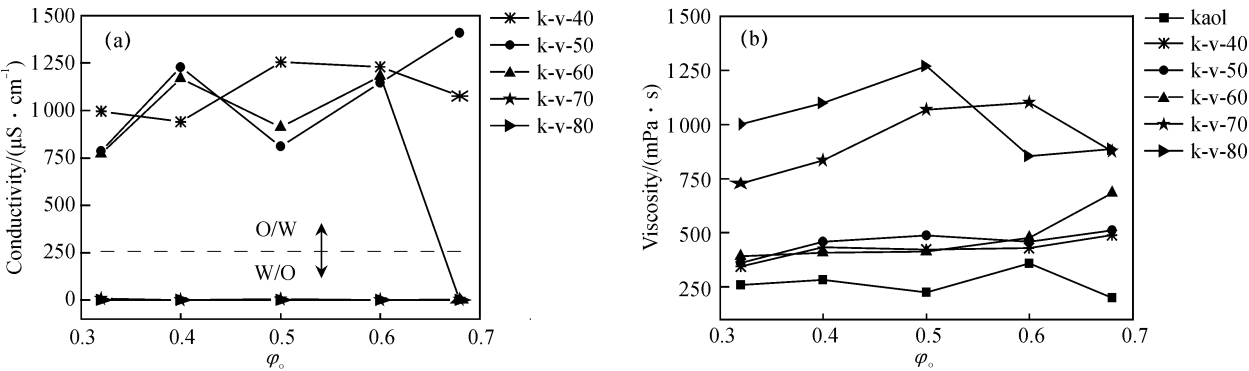


图5 高岭石、k-v-T 稳定乳液的电导率 (a), 粘度 GA-BP 度 (b) 随油相体积分数  $\varphi_o$  变化曲线  
Fig. 5 Effect of  $\varphi_o$  on conductivities (a) and viscosities (b) of emulsions stabilized by kaolinite and k-v-T

含量为 87%。70 °C 条件下修饰的高岭石接触角为 151°, 稳定的乳液类型为 W/O 型, 乳状液部分含量为 80%, 分散相液滴平均粒径为 20 μm。

## 参考文献:

- [1] 李财富, 张水燕, 王君, 等. Brij 类表面活性剂与 Laponite 纳米颗粒的相互作用及其稳定乳液的研究 [J]. 化学学报, 2008, 66 (21): 2313–2320.
- [2] Abend S, Bonnke N, Gutschner U, et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides [J]. Colloid and Polymer Science, 1998, 276 (8): 730–737.
- [3] 于得海. 皮克林乳液型 ASA 的微粒乳化及应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [4] Horozov T S, Binks B P, Aveyard R, et al. Effect of particle hydrophobicity on the formation and collapse of fumed silica particle monolayers at the oil-water interface [J]. Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 2006, 282–283: 377–386.
- [5] 李伟. 亲水颗粒和短链双亲分子协同稳定的 Pickering 乳液 [D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [6] Saigal T, Xu J, Matyjaszewski K, et al. Emulsification synergism in mixtures of polyelectrolyte brush-grafted nanoparticles and surfactants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 449: 152–159.
- [7] Walther A M, Müller A H E. Janus particles [J]. Soft Matter, 2008, 4 (4): 663–668.
- [8] Kaewsaneha C, Tangboriboonrat P, Polpanich D, et al. Janus colloidal particles: preparation, properties, and biomedical applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (6): 1857–1869.
- [9] Nonomura Y, Kobayashi N. Phase inversion of the pickering e-

- mulsons stabilized by plate-shaped clay particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(2): 463–466.
- [10] Yan N X, Masliyah J H. Effect of pH on adsorption and desorption of clay particles at oil-water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 181 (1): 20–27.
- [11] Hirsemann D, Shylesh S, De Souza R A, et al. Large-scale, low-cost fabrication of Janus-type emulsifiers by selective decoration of natural kaolinite platelets [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51 (6): 1348–1352.
- [12] Weiss S, Hirsemann D, Biersack B, et al. Hybrid Janus particles based on polymer-modified kaolinite [J]. Polymer, 2013, 54 (4): 1388–1396.
- [13] Wang J, Yang F, Li C, et al. Double phase inversion of emulsions containing layered double hydroxide particles induced by adsorption of sodium dodecyl sulfate [J]. Langmuir, 2008, 24 (18): 10054–10061.
- [14] Yuan P, Southon P D, Liu Z W, et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ-aminopropyltriethoxysilane [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (40): 15742–15751.
- [15] Owoseni O, Zhang Y, Su Y H, et al. Tuning the wettability of halloysite clay nanotubes by surface carbonization for optimal emulsion stabilization [J]. Langmuir, 2015, 31 (51): 13700–13707.
- [16] Zhang Q, Liu Q F, Zhang Y D, et al. Silane-grafted silica-covered kaolinite as filler of styrene butadiene rubber [J]. Applied Clay Science, 2012, 65–66: 134–138.
- [17] 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.
- [18] Binks B P, Philip J, Rodrigues J A. Inversion of silica-stabilized emulsions induced by particle concentration [J]. Langmuir, 2005, 21 (8): 3296–3302.

## Preparation of emulsifiers by modification of kaolinite surface with silane

LIANG Shao-bin<sup>a</sup>, DAI Lu-xun<sup>a</sup>, XIE Xiang-li<sup>b</sup>, LI Cun-jun<sup>a</sup>, WANG Lin-jiang<sup>a,c</sup>

(a. College of Materials Science and Engineering; b. College of Chemistry and Bioengineering; c. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Based on the structure and composition difference of kaolinite aluminium-oxygen octahedral layer and silica-oxygen tetrahedral layer, vinyltrimethoxysilan (vtms) was used to modified the octahedral surface of kaolinite for preparation emulsifiers. The emulsifier was used to stabilize water-paraffin emulsions. The results show that the temperature played a key role for modification of kaolinite, the three-phases contact angles of modified kaolinite increased from 93° to 161° with the increase of reaction temperature at the range of 40 ~ 80 °C. The aluminium hydroxyl groups of kaolinite octahedral surface were grafted with the silicon hydroxyl groups of hydrolyzed vtms. Janus characteristics of kaolinite were enhanced by controllable modification. The Janus kaolinite has a good performance on stabilizing emulsion. The emulsion volume fraction stabilized by modified kaolinite was 80% and the droplet of emulsion dispersed phase was in even distribution with an average diameter of 20 μm. Demulsification phenomenon was not observed after standing 90 days. The emulsion type (oil-in-water or water-in-oil) could be adjusted by modified kaolinite with different hydrophilic lipophilicity characteristics.

**Key words:** kaolinite; surface modification; vinyltrimethoxysilan; emulsion; stability