

知识介绍

结构化乳液的理论、制备与应用 I · 连续相结构化乳液

白 玮¹, 沈 青^{1,2*}

(1. 东华大学高分子材料与工程系; 2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要:对乳液的结构化研究近来的进展进行了综述, 涉及到普通乳液、微乳液和纳米乳液的结构、制备、性能及应用。其中, 对连续相结构化乳液的叙述包含了溶致型液晶作为乳液连续相、热致型液晶作为乳液连续相以及凝胶连续相乳液三个方面, 而在对其应用方面的介绍中, 提及了嵌段共聚物作为连续相的实例和制备单分散乳液的一些技术。本文对微乳液和纳米乳液的介绍则主要分为结构、特征、形成机理、制备方法、应用、聚合工艺及机理等方面。

关键词:乳液; 结构化; 微乳液; 纳米乳液; 制备; 应用

1 基础知识

乳状液^[1]是一种流体(分散相/内相)分散到另一种不可溶的流体(连续相/外相)组成的混合液, 可分散成分散相、连续相、界面相三种结构。分散过程导致了高界面能, 属于非平衡体系, 其稳定性取决于制备方法、过程、液滴大小及多分散程度。

从很久以前人们就对乳状液进行了研究。然而, 与此同时, 微乳液被引入科学界, 却只有 60 年左右。微乳液这个概念是 1959 年由英国化学家 Schulman 提出来的。微乳液一般是由表面活性剂、助表面活性剂、油与水等组分在适当比例下组成的无色、透明(或半透明)、低粘度的热力学体系。它是具有超低界面张力($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ N/m}$) 和很高的增溶能力(其增溶量可达 60%~70%)的稳定热力学体系。这个胶体系统用于技术应用, 是在它成为研究对象的很久之前。过去关于微乳液的性质曾出现过大量的争议。微乳液的热动态稳定, 使它在本质上与乳液不同, 这一点现在是被公认的。最近几年, 不同种性质的误解又再次出现。这些误解, 主要源于“微”一词。这个术语, Schulman 在 1959 年提出起就被科学界所接受, 但其实是一种误导: 微乳液的特征尺寸不是微米尺度而是在纳米尺度, 如上所述, 微乳液不能等同于乳液。越来越多地使用前缀“纳米”如今已使一些人将热力学稳定的胶体(例如微乳液)命名为纳米乳液。液滴大小在纳米尺度的乳液即为纳米乳液, 这显然也是误导。对于乳状液的评论集中于连续相结构化乳液, 无界面活性剂乳液, 微乳技术乳液的生产, 纳米乳液以及制备这些乳液的优化方法应用。

乳液体系中, 表面活性剂使表面张力减小, 由于液滴表面具有相似的电荷导致两液滴相斥、液滴-晶体中间相形成, 为特定条件下提供更稳定的构型。大分子或微粒物质加入, 将增加乳状液粘度和稳定性。乳状液稳定性也依靠其形成时的条件, 不仅包括乳状液的成分, 也包括表面活性剂密度、温度、物理状态(晶体、液体), 成分加入次序也是一个重要方面。水相加入之前, 于脂相中加入卵磷脂能改变液滴大小, 使液晶形成并使乳状液稳定。另一因素是中间相和连续相的性质, 两者都影响乳状液稳定性。

水/油表面活性剂体系中, 胶团间的平衡和缔合相的变化相当复杂, 可能存在多种液晶中间相, 这取

基金项目:高等学校学科创新引智计划资助(No. 111-2-04);

作者简介:白玮, 女, 上海人, 东华大学材料学院高分子材料与工程系 2007 级本科生;

* **通讯联系人,** sqing@dhu.edu.cn.

决于表面活性剂的结构、温度以及体系中其它添加剂等因素^[2]。根据分散相胶团结构的不同,水/油表面活性剂体系可分为:各相同性、分散胶团基本呈球状的正相(水包油,O/W)微乳液和反相(油包水,W/O)微乳液,各向异性的中间相微乳液、分散胶团呈六角束排列的棒状胶团溶液和各向异性的层状液晶等。微乳液具有极其多变的微观结构,而且随着客观条件的改变,不同类型的微乳液之间可以相互转变,这主要有两种情况。一种是微乳液在正相-反相的转变过程中经过一种特殊的双连续结构,在连续的转相过程中体系始终保持各相同性状态。另外一种相转变过程,体系要经过各向异性的中间相及液晶相。

表面活性剂的存在形态与其浓度有着密切的关系^[3]。当表面活性剂从水溶液中聚集时,它们的分子间强烈相互作用,可形成常见的晶体。当把溶剂加入到这种表面活性剂晶体中,体系的结构会发生转变,从高度有序的晶体转变为较为无序的相,称之为液晶或介晶相。溶致液晶,取决于溶质分子与溶剂分子间的特殊相互作用。虽然理论上说可以形成 18 种不同的液晶,但是在常见的简单表面活性剂-水体系中实际上只有三种:层状相、六方相和立方相,其中立方相比较少见。层状液晶可以看作流动化的或增塑的表面活性剂晶体相,它的基本单元是双层与双层膜、多层膜。而六方液晶是紧密排列的柱状组合体构成,理论上说其轴向尺寸是无限的。随着浓度的增加,表面活性剂分子的聚集态变化规律为:球状胶束→扁球状胶束→椭球状胶束→棒状胶束→层状胶束→六方相液晶 Ha→立方相液晶 Qa→层状相液晶 La,但液晶相的出现顺序因表面活性剂的种类不同而异,如聚氧化乙烯型表面活性剂(PEO 型)出现顺序为立方相→六方相→层状相。

1976 年 Friberg 和 Scriven 同时提出了两种不同的微乳液结构模式^[4],Friberg 认为微乳液是无序的层状结构,而 Scriven 认为是立方液晶的有序结构,但这两种观点都没有得到满意的证实。1982 年 Talmon 和 Prager 提出 TP 模型。1986 年,Andelman, Cates, Roux 和 Safran 又提出了 ACRS 模型,后者是前者的发展。TP 模型主张内相以多面体结构分散在外相中,内相彼此独立,是具有一定体积的基团。当达到某一积分分数后,内相开始联接,呈纺锤体。尽管许多模型都能解释微乳液的某些性能,却都有一些缺陷,但对以下结论是认同的,即微乳液是一种各向同性的热力学稳定体系,但同时又是分子异相体系,水区和油区在亚微观水平上是分离的,并显示出各自的本体特征。

2 连续相结构化乳液

许多科研及技术工作都被放在了延迟破乳时间增加动力学稳定性上面,然而,控制乳液性质,尤其是液滴大小和多分散性,与延长乳液时间同样重要。近来,分散相及连续相结构成为生产特殊材料的一个课题^[5]。连续相在乳液制备、稳定及特征方面起基础作用,这一点像是破乳过程,尤其是沉淀、絮凝、凝聚就可理解。因此,增加连续相粘度可降低沉淀几率。絮凝和凝聚很大程度上依赖于界面现象,但是改变连续相性质,液滴碰撞几率和界面势能会变化。除此之外,连续相显然会影响表面活性乳化剂的溶解行为。表面活性剂分子的性质,表面活性剂-溶剂界面结构可能决定乳液滴的尺寸及多分散性。

2.1 连续相结构化乳液的结构

2.1.1 溶致型液晶作为乳液连续相 在相图中,一些相区是互相贯穿的,这取决于乳液制备方法,典型的是由温度变化瞬间形成的高浓缩乳液^[5],如图 1 所示。与两个相区相连的区域对乳液的最终性质有很大影响,这在纳米乳液制备中尤其正确的。当利用相转变温度方法制备乳液时,纳米乳液液滴的大小取决于表面活性剂在转变点时的结构(双连续或层状)。实际上,要制备最小液滴纳米乳液,主要是需达到油相在双连续微乳液中的完全溶解,而不是取决于起初的相平衡是单相还是多相。

同样也报道了在利用所谓相转变温度方法在恒定温度点生产低能量投入、小液滴型纳米乳液时,沿着乳化途径跨越直方液晶相是必要的,并且保持相当长时间,在乳化进程中将所有油增溶到液晶中也是相当关键的,即液晶区域应该是宽广的并且扩展到高含水量。

溶致液晶在乳液稳定化中的角色自从被 Friberg 等报道后就被认知了,并且近期这一角色又一次被提出^[6]。溶致液晶是由双亲化合物与极性溶剂组成的二元或多元体系,双亲化合物包括简单的脂肪酸盐、离子型和非离子型表面活性剂,以及与生物体密切相关的复杂类脂等一大类化合物。立方液晶在两

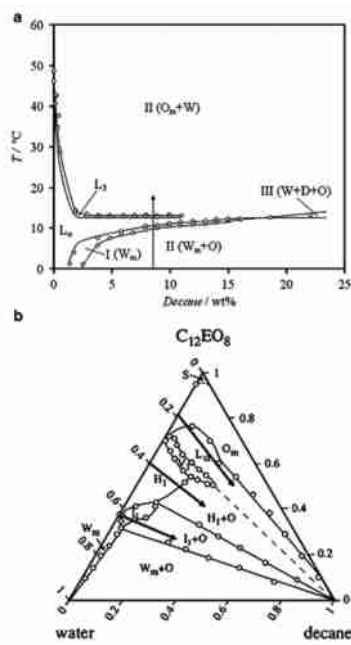


图 1 (a)0.1M 含水的氯化钠/C₁₂EO₄/癸系统随温度的变化的相图

O_m 是表面活性剂液体或反向胶束溶液;L_α 表示层状液体晶体;L₃ 是一个双连续海绵相;D 是中间相微乳液。热导率是胶束溶液。W 和 O, 分别是多余的水和油相。I, II, III 表示一、二、三相区域。高度集中水油乳剂可由温度的变化而制备得到(如箭头所指)。

(b)水/C₁₂EO₈/癸系统在 25°C 的相图

H₁ 和 V₁ 分别表示胶束立方相, 六方相和双连续液晶立方相。S 是有固体存在的一个区域。

其它符号如(a)。含有不同连续相液晶的乳状液由不同乳化途径制备(箭头所示)^[5]。

Figure 1 (a) Phase diagram of the 0.1M aqueous NaCl/C₁₂EO₄/Decane system as a function of temperature

(b) Phase diagram of Water/C₁₂EO₈/Decane system at 25°C

性分子中体系的溶致相中具有高粘度,表现出屈服强度和高弹性模量(>104Pa),因此被认为是好的乳液稳定剂。有两种立方液晶:双连续型和胶束型。双连续型立方液晶相由多处相连的双分子层组成,这种双分子层将同一溶剂分成两个可分辨并且连续的区域。另一方面,离散胶束以立方序列的方式聚集可形成胶束立方相。有疏水核的胶束可形成直方胶束相(I₁),并且常常存在于高亲水表面活性剂体系中。有人曾发现在直方胶束相作为连续相的透明或半透明凝胶状乳液中,数量相当大的油(90%)可以增溶到直方胶束相和油相两相中。这些乳液非常稳定,因为外相极其高的粘度阻止了凝聚和成糊,由一定比率的水/表面活性剂组成的半透明凝胶,可以加水稀释成较小液滴型(1~10μm)液-液乳液,半透明是因为油相和立方相的折射率的相似性。为了制得立方相乳液,在乳液化过程中,立方相应当是熔融以保证充分的混合。搅拌混合液,油相逐渐增溶到表面活性剂相,最后冷却试样可得到凝胶。乳液是多分散的并且一些液滴是多面体的,因为中间相的体积分数超过了体系的最大有效值 0.74。基于立方相的透明乳液同样也因其离子表面活性剂被报道,需重点指出的是,分散油的本性及其溶解性影响立方相的熔融温度并进而影响乳液制备进程。任何情况下,正如对溶致型液晶期望的,熔融焓非常小。

尽管不如其对应物普通(堆砌约束),由亲水核心聚集的胶束组成的反胶束立方相,在一些高疏水两性体系中也可被发现。利用反胶束立方相(I₂),液晶包水高浓缩乳液也可被制备。在硅油-一聚二甲基硅氧烷聚氧化乙烯二元体系且含反胶束立方相中,连续添加水,超出了 I₂ 相的溶解能力(在粘稠的乳液中增溶 90%的水也是有可能的),这种乳液即使在离心过滤很长一段时间后仍是稳定的,这种乳液展示了热力学稳定性,并且可用硅油稀释成具有小型液滴(1~10μm)的正常乳液。

与 I₁ 相乳液相似,为了制备反立方相乳液, I₂ 相应该是熔融的,以便在乳液化过程中适当的混合,水逐渐增溶到表面活性剂相,通过冷却可获得凝胶。由于立方相和水的折射指数不同,在整个制备的成分范围看来,凝胶是浑浊的。尽管如此,添加一种折射指数配合剂,可获透明乳液。

立方相乳液的压力模量(在两相区)随分散相的体积分数增加而降低,这种流变行为是与常常在二流体浓缩乳液的发现相反的。在二流体浓缩乳液中,压力模量和粘度随 Φ 增加。如果考虑到立方相的结构单元组成了弹性网络,弹性模量会与试样中的此种单元数量成正比,因而粘度会随体系中的立方相分数下降,即立方相乳液的粘度主要取决于结构化的立方相。

立方相浓缩乳液已被应用做液晶模板(指模板剂分子以溶致液晶相存在,胶束有序排列。无机物种通过次价键与模板作用,无机物种一般发生溶胶凝胶反应(sol-gel)而形成骨架结构。模板可根据与骨架的作用强弱采取溶剂萃取或高温煅烧除去,从而得到与模板尺寸相当的孔穴。液晶模板机理^[3]中认为合成产物和表面活性剂溶致液晶相之间具有相似的空间对称性。这样,表面活性剂浓度的不同将影响表面活性剂的聚集态结构,最终导致产物介观结构的不同。分子筛合成中所用模板剂尾部碳链长度与分子筛孔径有近乎线性的关系,分子筛孔径的大小可以通过加扩孔剂(三甲基苯、癸烷等)加以调控,一步合成双重的介孔渗水硅材料,这种材料以多孔透过性和高精确性表面为特征制备这些材料,烷基硅氧烷在乳液连续相中采用了水解缩合反应。起初的油滴及表面活性剂分子通过煅烧移除,留下一硅酸中间大孔结构。

以双连续立方液晶相作为外相(连续)乳液也已被报道,它们可通过调节表面活性剂、水相、试样在可混合气体中的温度来制备。在混合气体中,双连续立方相和液相可共存。有意思的是,含有表面活性剂分子溶液且分散在 V_2 相中的短期三角形液滴,通过骤然加热在扩散界面运输设备中可被观测到。这种类型是不常见的因为它耗费了能量创建了与棱锥液滴相关联的附加界面。液滴生长受粘稠的立方相严格限制;三角形的表面推测性的反映了立方单元细胞的 $[111]$ 晶面。

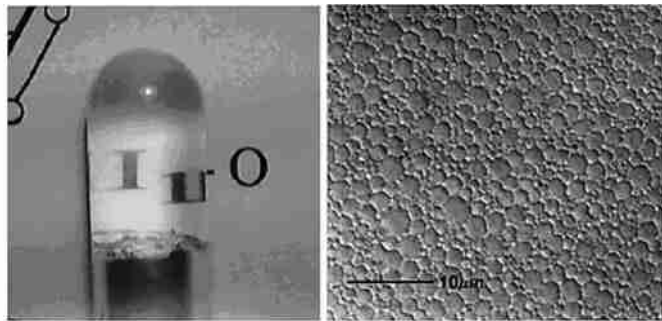


图2 照片为以透明立方相为基础,含有90%的油的普通乳液状(左)。右图为相同乳液的粘弹性材料图^[5]

Figure 2 Photograph of a transparent cubic-phase-based HIPRE containing 90 wt. % oil (left)

VEM photomicrograph of the same emulsion (right)

2.1.2 热致型液晶作为乳液连续相 热致液晶是由单一化合物或由少数化合物的均匀混合物形成的液晶。通常在一定温度范围内才显现液晶相的物质。按照棒形分子排列方式把热致晶体分为三种:向列相液晶,近晶相液晶,胆甾相液晶。液滴悬浮在热致型液晶中形成的乳液近来受到了很多关注,因为它们导致了新的胶体结构并提供了新颖的方法去控制稳定性,因为众多的研究超越了此综述的范围,有关体系在此只做简单陈述。

和各向同性二元混合体系相比,热致型液晶与各向同性相体系共存不会导致完全相分离而是自组有序的胶体序列,当液滴悬浮在由大范围取向、严格棒状官能团分子组成的向列型液晶时,悬浮液性质受拓扑缺陷和液晶扭曲结构控制,并可形成高度有序、均一类型且极其稳定的液滴(见图3a)。这些现象在理论上也被研究,当连续相是向列型液晶时,缺陷阻止了液滴接近和冷凝,也就是,这种乳液是拓扑学稳定的并且不加任何表面活性剂就可获得。

在以上提及的乳液中,一个很重要的变量是糙面能量是由液晶分子和液晶与试样边界界面的相互作用产生的。由于弹性弯曲围绕微粒的原因,在这些体系中分散过程比各向同性流体更为积极。

水/胆甾型液晶乳液也已被报道。因此,常将胆甾相液晶作为控制液晶分子排列的添加剂或直接作为变色液晶膜。在停止对乳液的剪切后可立即发现众多点缺陷的成核现象,这可形成正规的缺陷排列,

在稳定的剪切流动下,一些以六角缺陷排列为主要特征的独特周期性结构会出现(见图 3b)。

在各向同性液滴/液晶乳液中,光诱导拓扑缺陷结构转变也是可能的,这为利用外来刺激制备胶体上部结构提供了可能。

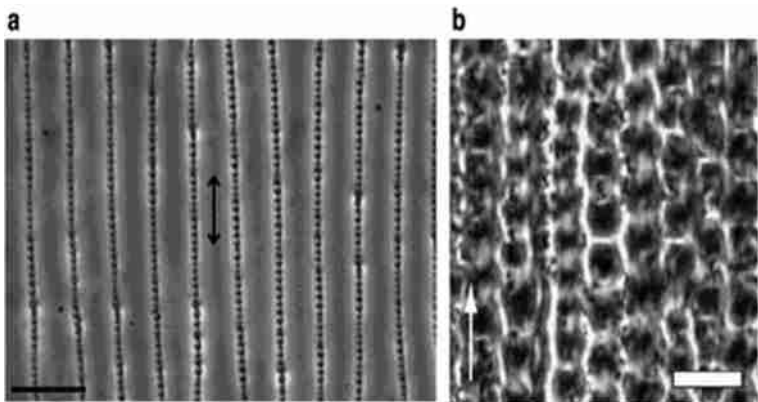


图 3 (a) 油中的热致型液晶乳液。高度有序阵列的单分散液滴。比例尺:50 μm 。
(b)六角液滴有序排列的水中胆甾相液晶乳液切割图。比例尺:40 μm 。按箭头指示的方向流动^[5]。

Figure 3 (a) Oil-in-thermotropic liquid crystal emulsion.
(b) Hexagonal arrangement of droplets in a water-in-cholesteric liquid crystal emulsion under shear.

2.1.3 凝胶连续相乳液 无吸附聚合物粘度效应可能通过降低成糊和凝聚比例来影响乳液稳定性,这已被认知。在一些情况下,调节连续相粘度也可控制流动性质。两性聚电解质提供了将静电机理和粘度稳定性机理联合的机会,因为这些聚电解质形成了一种强有力的胶体网状结构和保护层。例如,油滴可以在经疏水-亲水改性的羟己基纤维素强有力胶体结构中分散并保持稳定。HHM-HEC 乳液的稳定性是建立在保护性的胶体效应和相关的 HHM-HEC 中烷基链的加厚之上的,在三维网络结构尤其显示其弹性性能区,稳定性更强。

一些食品可被归类为乳液填充胶。因此,食品科学家已将含乳液滴的凝胶作为一种外延学科研究,乳液滴可降低或提高凝胶硬度。油滴和凝胶基体的相互作用取决于油滴的表面性质,尤其是稳定剂的性质,液滴对于凝胶基体可能是活性或非活性的,其释放受基体影响。

一种被广泛研究的食物体系是酪蛋白,乳制品的重要成分。凝胶可由酪蛋白稳定乳液经一系列处理包含加热、酸化和高压过程生产得到,具有好的稳定性的充气乳液凝胶可通过将气体泡沫逐渐增溶到絮凝的酪蛋白稳定乳液中得到。最近,扩散波谱仪被用于研究钠酪蛋白乳液结构转换,没有外加稳定剂的乳液滴在酸性条件下形成了连续网状结构,而有过量稳定剂的液滴在中性条件下形成了油滴网状结构,后者在酸性条件下,起初的网状结构分离了,最终油滴镶嵌其中的钠酪蛋白网状结构形成了。

凝胶化的水包油乳液作为化妆品及药物释放的胶囊化设备也同样受人关注,凝胶化有利于乳液作为模板在制备多孔材料方面的应用。凝胶化乳液同样用两步法合成。第一步,油分散在聚合物溶液;第二步,凝胶化使油滴分散在凝胶基体中。这种凝胶化作用可通过以下几种方式达到:聚合电解质的离子交联、多肽和碳水化合物的联合应用或嵌段聚合物体系的热凝胶化过程。在许多应用中这些材料以球形颗粒出现,要么被单独应用(药物载体)或作为液体或凝胶成分。最近,一些研究发现不可溶的凝胶微粒也可从带相反电荷的表面活性剂和聚电解质的混合液中获得。这种情况下,表面活性剂在聚电解质链间以物理交联方式聚集,这些材料在含表面活性剂产品中呈现出对油相胶囊化吸附性的选择,相关的相分离在带相反电荷的表面活性剂和聚电解质按化学剂量比混合时发生。Lapitsky 和 Kaler 研究了凝胶微粒作为材料对胶囊化和油

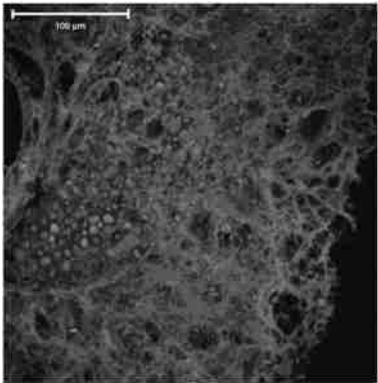


图 4 芘染色烃滴分散在表面活性剂聚电解质凝胶基质中的聚焦相片^[3]

Figure 4 Confocal image of pyrene-stained cymene drops dispersed in a surfactant polyelectrolyte gel matrix

缓释的性能(见图 4)。实验数据和模型分析显示缓释率取决于有效扩散能力及油在水相凝胶基体的溶解能力,这两项取决于表面活性物质在受体溶液中的表现及凝胶微粒的溶胀。

显示出可逆性、温度诱导结晶的水包油相乳液已经可以利用温度依赖性聚合物,如 *N*-异丙基丙烯酰胺与聚乙二醇双马来酸单脂共聚物(poly(NIPAM-PEGMa))、聚异丙基丙烯酰胺和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯来制备。乳液的稳定主要是由吸附的共聚物提供的空间稳定性导致的。暗示了乳液凝胶化的这种机理包含了由于温度低于临界溶解温度而使吸附的 poly(NIPAM-PEGMa) 皱缩的热力学絮凝化。吸附层的皱缩很可能建立起一层防止絮凝液滴凝集的界面,在此类乳液中加入表面活性剂,似乎能降低在凝胶状态下约束相邻液滴聚集的有效链的数量密度,这被认为是静电排斥的结果。通过小角中子散射技术可发现,在 poly(NIPAM-PEGMa) 乳液中界面聚合物链浓缩成相互联系的厚聚合物层,凝胶化乳液似乎是由吸附了粘性微胶颗粒的皱缩聚合物所形成胶的囊层油滴组成的,粘性微胶颗粒就像乳液凝胶中涂覆颗粒的胶粘剂。

非常稳定且完全可逆的高界面相比率乳液,可利用蛋白质涂覆的单分散油滴自组装来制备。这个方法包含了热、酶及化学过程中形成的界面蛋白质层的交联。由于交联,凝聚被抑制,因此水可完全去除,使 HIPRE 以表面分散在油相中的蛋白质渗透网络结构存在,油的体积分数可达 99.9%(见图 5),这种方法完全可逆,可使 HIPRE 完全再水合达到原始的乳液模板,恢复起初的微粒分散程度。

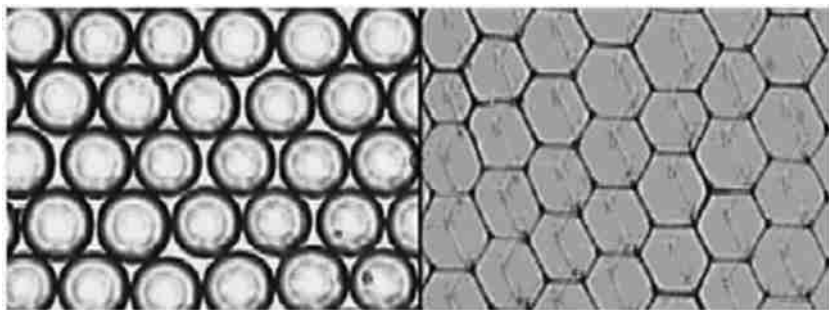


图 5 蛋白油凝胶乳液模板。乳液模板的雾滴半径 $24\mu\text{m}$ (左)。多面凝胶薄膜(2 倍分层)获得水分蒸发后在玻璃基板上(右)^[5]。 β -乳球蛋白是用作乳化蛋白。

Figure 5 Emulsion-templated protein-in-oil gel. (Left). Thin film (2-fold layered) of a polyhedron gel obtained upon water evaporation on a glass substrate (Right).

在一些食物乳液中,分散相的稳定性取决于界面油相晶体和固体脂肪晶体网络的共同作用。由于有一个好的组织网络结构,相比于晶体乳液,由蜡状结晶所组成的乳液更稳定,也更易于乳化。

2.2 连续相结构化乳液的应用

2.2.1 嵌段共聚物作为连续相的应用 乳液模板^[6]是为适应孔尺寸均一性的要求而产生的,使用该方法可以产生从几纳米至几微米的高度单分散性的介孔或大孔材料。在乳液液滴的外部无机物种通过 sol-gel 过程沉积,再通过干燥和热处理,得到具有球形孔(由乳液液滴所留下)的固体材料。因为自组装形成的高分散乳液液滴排列相当规整,所以形成的孔亦高度有序。这种方法还得益于乳液液滴的可变形性和易脱除性,这种可变形性使得无机凝胶不会因老化和干燥过程中的收缩而破裂。这种乳液模板在完成模板作用之后可以通过简单的蒸发或溶解而除去。

在前几部分强调的那些体系也已被从另一个完全不同的角度去研究^[5],把连续相看作在不同程度制作微结构的模板或预产物。这可以看作一种乳液模板化的特殊结构,一种制备好的多孔渗水聚合物和无机材料的工艺,尤其在 HIPIE 的合成中也含有,通过反应导致相分离将其锁在外相结构中。在提及到的应用中可以看出,水在连续相中的分散效果是至关重要的,并且是允许均相及导致的模板结构规整性的基本参数。在连续相中,将分散的液滴作为模板,可利用自组装结构的乳液,这种可能性直到刚过去的十年间才被研究,而对于嵌段聚合物的真正潜在价值的理解更是最近的事。对共聚物的兴趣源于它们独一无二的溶解特性,即不同链段之间不相容并且竞争性的热动力学效果导致一系列的纳米级有序形态的自组装。这种形态,是由两性大分子在具有明确胶束链段的选择性溶剂中所形成的。当水加到一种好的有

机溶剂中时, 扩展开两性嵌段共聚物大分子会经历相转变过程, 疏水段从水介质中沉淀出来而亲水段仍保持完全舒展。胶束间相互作用的几率取决于有机溶剂强制从无序到有序的相转变(通常与六方相上层结构形成有关)的累积蒸发。继而, 后来的挥发导致了含亲水链段仍然舒展的六角形态的基本生成, 水完全挥发之后基体被瓦解, 在疏水链段上留下了明确的毛孔。

对多变的嵌段聚合物(通常是在聚苯乙烯基础上并且和甲基丙烯酸甲酯)组成的动力学稳定体系的应用方面, 可以指出控制乳化作用和形成膜的整个进程的参数。含水胶束的大小明显取决于加水的量和分子量即疏水部分的分子链长度, 相反, 亲水段长度的变化不与直径变化直接相关。类似地, 可以观察到嵌入到疏水段间的自组装液滴的规整独立性。链段越大, 形成的多空膜越规整, 在含电离嵌段的共聚物中, 水介质的 pH 值也会影响胶束尺寸和孔的大小。

即使是肿胀充水的胶束也有亚微尺寸, 规整类型的最终孔的直径放大 20 倍后可被观察到, 即几十个微米的范围。这可以胶束的部分熔融来解释, 而不去管在某些情况下, 膜成型过程中, 液滴尺寸会根据操作体系的湿度增长。在这里, 有必要提到在铸造过程中小部分的水可能引入到共聚物溶液中。溶剂蒸发的潜热将水蒸气冷凝引入到随时间增长的小滴中, 因而引起了可逆的乳化。我们将其认为在普通方法中的变化, 用这种策略, 很好的微米级蜂巢结构可以得到(见图 6), 即从聚苯乙烯-*b*-低噻吩得到。最近, Hayakawa 及同事同样能够通过 TEM 和飞行时间次级离子谱图证明乳液模板多孔结构的化学成分, 可看到膜表面的不同组成与嵌段聚合物的结构相形态相符。

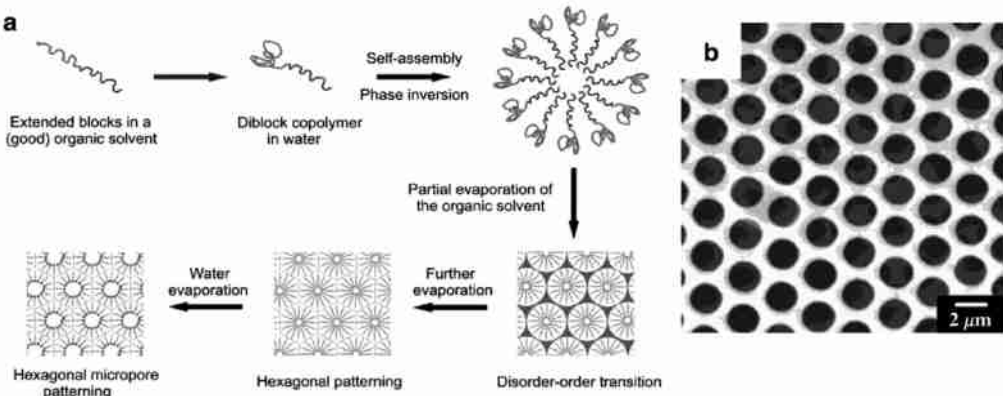


图 6 示意图为反胶团和两亲嵌段共聚物的微孔膜的形成(a)和一个由聚苯乙烯二低聚噻吩产生微孔结构的例子(b)^[5]

Figure 6 Schematic illustration of the formation of reverse micelles and a microporous membrane from an amphiphilic diblock copolymer (a), and an example of the resulting microporous structure from a polystyrene-*b*-oligothiophene (b)

2.2.2 制备单分散乳液 最近发展了一种基于低剪切力的应用的新颖技术^[7]。受此控制, 液滴的分散可以很好控制, 乳液最终形态只取决于液滴扩散状况。利用此技术, 我们可以强迫分散相穿过具有均一孔的一层膜渗入到连续相中, 即膜乳化。当连续相在膜的切线方向流动时, 分散相被垂直压向膜。这种技术成功应用于食品胶体中。微孔乳化是另一种可制作单分散乳液平均液滴直径在 10~100 μm 范围的技术。Saito 等已能够制作靠蛋白质如牛血清蛋白、β-乳球蛋白, 血清蛋白和黄豆粉稳定的具有突出单分散性的乳液(见图 7)。尽管与传统乳液相比, 产率还是相当低, 这种高分散性仍使得这种乳化过程非常适合于单分散乳液应用方面的基础研究。

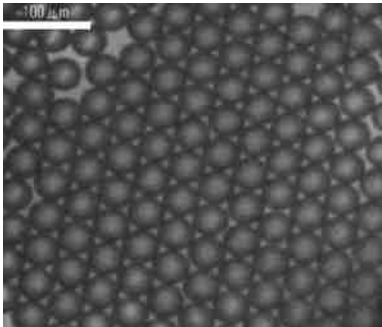


图 7 稳定的蛋白质单分散乳液采用直线通过微通道乳化技术得到^[7]

Figure 7 Protein-stabilized monodisperse emulsion fabricated using the straight-through micro-channel emulsification technique

3 无界面活性剂乳液的制备

3.1 超声乳化

声(超声)乳化, 是由 Sakai 提出的一种获得无界面活性剂乳剂的

方法^[8]。低频率($\sim 40\text{kHz}$)声 O/W 型乳化是由不稳定油水界面的表面振动和中断的油滴孔获得的。油滴的特性(如烃链长度和表面电位)与稳定的油滴所产生的超声波的关系是相当牢固确立。通过使用超高频超声波(高频率)照射得到无界面活性剂油滴的稳固是这一领域的最新成果。虽然超高频超声波不适合乳化(孔没有产生),但它们足以打破较大的水滴,形成较小的,并防止小水滴的凝聚。使用单一液滴检测技术描述无界面活性剂油滴的生长过程是另一成果。此技术,也称为荧光相关光谱(并用来描述微乳液)是基于用聚焦荧光显微镜对个别油水滴标记荧光染料并监测得到的荧光信号。在单位时间得到的水滴数量可以容易地直接测量,与光散射方法相比形成一种优势。Sakai 也简要论述了通过超声乳化照射在近临界和超临界二氧化碳介质,并去除溶解气体的无界面活性剂乳液的形成和稳定。

3.2 其它乳化方法

在真空条件下形成 O/W 型无界面活性剂乳液也已经被报道^[8]。人们发现,形成的乳液一旦不发生凝聚,即使油几乎不溶于水,而更多的可溶性油乳液接受奥斯特瓦尔德成熟。此外,重新引入溶解气体不会影响乳液稳定性。这意味着,是否存在气体只影响乳液形成的一步。无界面活性剂真空乳液的稳定归根于其表面电荷。但是,试图找出各种油的表面性能关系,以通过除气加强它们分散,还不是确凿的,并且稳定化的机制仍不清楚。然而,这些调查结果预计将在乳液领域有重大影响。

参考文献:

- [1] 焦学瞬: 天然食品乳化剂和乳状液. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 李晓, 高静, 张卫英. 福州大学学报, 2001, 29(6): 118~121.
- [3] 刘超, 成国祥. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 374~384.
- [4] 愈发全. 武汉化工学院学报, 1999, 21(2): 12~15.
- [5] Rodríguez-Abreu C, Lazzari M. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2008, 13: 198~205.
- [6] Al-Bawab A, Friberg SE. Adv Colloid Interface Sci 2006, 23~126; 313~22.
- [7] Leal-Calderon F, Thivilliers F, Schmitt V. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2007, 12: 206~212.
- [8] Solans C, Aramaki K. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008, 13: 195~197.

The Theory, Preparation and Application of Structured Emulsion

BAI Wei¹, SHEN Qing^{1,2*}

(1. Department of Polymer Materials and Engineering, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China;

2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: This paper reviewed recent progress on the structured emulsion, involving the structure, preparation, performance and application of ordinary emulsion, microemulsion and nanoemulsion. The narrative of emulsions with structured continuous phases contains three aspects, e.g. lyotropic liquid crystal, thermotropic liquid crystals as continuous phases in emulsions and emulsions with a gelled continuous phase were discussed. The application of structured emulsion was introduced by some examples relating to the structured block copolymers in the continuous phase and technologies in preparation of monodispersed emulsion.

Key words: Emulsion; Structured; Microemulsion; Nanoemulsion; Preparation; Application