

文章编号:1671-9352(2025)10-0141-09 DOI:10.6040/j.issn.1671-9352.0.2025.062

表面活性剂和纳米颗粒稳定的双重乳液凝胶

蒋晓倩¹, 孙秀萍², 宋爱新^{1*}

(1.山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 山东 济南 250100; 2.山东海化集团有限公司, 山东 潍坊 262737)

摘要:为获得稳定的乳液结构,进一步发挥其在活性物质封装及输运中的作用,通过两步乳化法制备水包油包水($W_1/O/W_2$)型双重乳液,并将其进行凝胶化得到乳液凝胶。以辛酸癸酸甘油酯(ODO)为油相,聚甘油蓖麻醇酸酯(PGPR)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)原位修饰的纳米二氧化硅颗粒分别作为 W_1/O 、 O/W_2 乳液的界面稳定剂,考察乳化剂用量及油水比例对乳液类型、微观结构及稳定性的影响,确定制备稳定的 W_1/O 及 O/W_2 乳液的最佳配比。在此基础上,将一步乳化得到的 W_1/O 乳液作为分散相, W_2 作为连续相,进一步乳化制备水包油包水($W_1/O/W_2$)型双重乳液。通过在外水相(W_2)中添加结冷胶,构筑结构稳定的乳液凝胶体系,其在室温放置60 d后,乳液微观结构未发现明显变化。本研究通过将外水相凝胶化获得稳定性良好的双重乳液凝胶体系,为活性物质封装和缓释等载体体系的应用开发提供有益的参考。

关键词:双重乳液;乳液凝胶;稳定性;原位修饰

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

引用格式:蒋晓倩,孙秀萍,宋爱新,等.表面活性剂和纳米颗粒稳定的双重乳液凝胶[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):141-149.

Double emulsion gels stabilized by surfactants and nanoparticles

JIANG Xiaoqian¹, SUN Xiuping², SONG Aixin^{1*}

(1. Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China; 2. Shandong Haihua Group Co., Ltd., Weifang 262737, Shandong, China)

Abstract: In order to obtain the stable emulsion structures to further improve the performance in encapsulation and transport for active substances, a water-in-oil-in-water ($W_1/O/W_2$) type double emulsion was successfully constructed by a two-step emulsification method, and the emulsion gel was obtained through a gelation process. The polyglycerol polycricinoleate (PGPR) and silica nanoparticles modified with hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) were respectively used as stabilizers for W_1/O and O/W_2 emulsions, and octyl and decyl glycerate (ODO) was used as the oil phase. The effect of emulsifier dosage and oil-water ratio on the emulsion type, droplet microstructure and emulsion stability were investigated to obtain the optimal conditions for preparing stable W_1/O and O/W_2 emulsions. On this basis, the W_1/O emulsion from single-step emulsification was used as the dispersed phase with W_2 as the continuous phase for the preparation of stable water-in-oil-in-water ($W_1/O/W_2$) double emulsions. The emulsion gels with excellent stability were obtained by introducing Gellan gum (GG) into the outer water phase, with no observed microstructural change after kept for 60 days at room temperature. In this study, the stable double emulsion gel system formed by gelation of the external aqueous phase were hopefully helpful for the applications in encapsulation and release of active substances using emulsions as carriers.

Key words: double emulsions; emulsion gel; stability; modification

0 引言

双重乳液由于其特殊的“两膜三相”的多室结构,在食品、医药、化妆品等方面有重要应用^[1-2]。乳液凝胶是一种具有凝胶状网络结构的半固体乳液体系,它主要通过聚集乳液液滴或凝胶连续相将液体状乳液转

收稿日期:2025-03-07;网络出版时间:2025-09-30 11:05:52

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22372090);山东省自然科学基金项目(ZR2023QB154)

第一作者:蒋晓倩(1999—),女,硕士研究生,研究方向为胶体与界面化学. E-mail:202232260@mail.sdu.edu.cn

*通信作者:宋爱新(1974—),女,教授,研究方向为胶体与界面化学. E-mail:songaixin@sdu.edu.cn

化为凝胶状乳液^[3-4]。双重乳液凝胶这样的复合系统可以提供双重乳液和水凝胶的优点,既能够同时包封疏水和亲水成分,又具有良好的稳定性^[5-6]。

双重乳液的两个油/水界面需采用不同的乳化剂^[7]。对于传统表面活性剂稳定的 W/O/W 双重乳液,疏水乳化剂稳定内部界面,亲水乳化剂稳定外部界面。但两种乳化剂在界面处经常会发生相互作用,使形成的双重乳液不稳定。固体颗粒可以不可逆地吸附在油/水界面上而显著提高乳液的稳定性^[8],因此颗粒-表面活性剂组合可以增强双重乳液稳定性,避免上述问题的产生。即将双重乳液外部界面或内部界面的乳化剂更换为不同润湿性的颗粒,从而获得表面活性剂和颗粒稳定的双重乳液^[9-10]。

对于固定类型的颗粒,通常需要对其进行较为复杂地处理以改变颗粒的润湿性。这一过程通常需要采用化学合成反应,且需要控制反应条件,操作较为繁琐。近年来,无机纳米颗粒与表面活性剂通过协同作用稳定乳液受到广泛关注^[11]。无机纳米颗粒可以通过静电作用吸附带相反电荷的表面活性剂,表面活性剂的疏水尾链暴露在外,从而改变了颗粒表面的润湿性^[12-14],并能通过改变表面活性剂浓度来调节颗粒表面润湿性能,操作简单快速,节约成本。

双重乳液的制备方法包括一步乳化法^[15-16]和两步乳化法^[17]。一步乳化法操作简单,但重现性差;两步法虽然第二步乳化过程可能会导致第一步乳化形成的液滴遭到破坏,且需要在较温和的条件进行,但因为其操作过程具有可控性和较好的复现性,是制备双重乳液最常用的方法。

本文通过采用两步乳化法制备颗粒和表面活性剂共同稳定的双重乳液。探究乳液形成的最佳条件,通过静电吸附调控颗粒表面润湿性,避免传统化学改性颗粒的复杂操作,解决传统双重乳液中表面活性剂相互干扰导致的界面失稳问题。并通过使外水相凝胶化进一步获得更加稳定的双重乳液凝胶体系,丰富活性物质封装与缓释功能体系的研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

辛癸酸甘油酯(ODO, ≥98%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、尼罗红(≥95%)、纳米二氧化硅(99.5%,直径(30±5) nm)、聚甘油蓖麻醇酸酯(PGPR)、结冷胶(GG,低酰型,约500 kDa)均购自上海麦克林生化科技有限公司;其他所有化学试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水(电阻率:18.25 MΩ·cm)。

XHF-DF 型高速分散器,宁波新芝生物科技股份有限公司;DMi8 型倒置荧光显微镜,德国徕卡公司;SCIENTZ-650E 型超声波细胞破碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;TCS SP8 型超高分辨激光共聚焦显微镜,德国徕卡公司;Zetasizer Pro 马尔文纳米粒度仪,上海思百吉仪器系统有限公司;Techcomp-UV2600 紫外-可见分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司;KQ-250DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DDSJ-308F 型电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;VORTEX 2 型涡旋混匀仪,广州艾卡仪器设备有限公司;BHS-2 型数显恒温水浴锅,江阴市保利科研器械有限公司;1-16 型非冷冻微离心机, Sigma Laborzentrifugen 公司;RS6000 型哈克流变仪,德国赛默飞有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油包水(W₁/O)初级乳液的制备及条件优化

采用超纯水作为内水相(W₁),辛癸酸甘油酯(ODO)作为油相。称取一定量的疏水乳化剂 PGPR(占乳液总质量的1%、3%、5%、7%、10%)溶于 ODO 中,室温下涡旋 2 min,使其充分溶解。根据油水质量比(7:3、6:4、5.5:4.5、5:5、4:6、3:7)称取不同质量的水滴加至含有 PGPR 的 ODO 中,使用高速分散器在 13 000 r/min 下均质 2 min,制得 W₁/O 初级乳液。并对乳液类型、乳液微观结构、放置稳定性进行考察,以确定制备 W₁/O 初级乳液的最佳条件。

1.2.2 水包油(O/W₂)乳液的制备及条件优化

在进行第二步乳化之前,先探究 O/W 乳液的最佳制备条件。采用 ODO 作为油相,SiO₂ 和 CTAB 的分散液作为外水相(W₂)。

SiO₂ 分散液的制备:称取适量 SiO₂ 加入去离子水中,用细胞破碎仪在 350 W 下超声(开关各 3 s 进行交替)30 min,使 SiO₂ 分散于水中。并对制得的 SiO₂ 分散液进行粒径、zeta 电位以及透射电子显微镜(TEM)测试和表征。

外水相(W_2):在不同浓度的 SiO_2 分散液(占外水相质量的 0.5%、1%、1.5%、2%)中加入不同量的 CTAB(最终浓度为 0.6、1.0、2.0、3.0 mmol/L),搅拌过夜使两者充分混合。

水包油(O/ W_2)乳液的制备:在外水相中加入油相,使用高速分散器在 8 000 r/min 均质 2 min 制得 O/ W 乳液。根据乳液稳定性筛选出合适配比后,改变水油质量比(7:3、6:4、5:5、4:6、3:7),确定最佳油水比。

1.2.3 水包油包水(W_1 /O/ W_2)双重乳液的制备

根据上述 W_1 /O 和 O/ W_2 最佳配比制备双重乳液。称取一定量 PGPR 溶于 ODO,并加入去离子水,13 000 r/min 均质 2 min 制备 W_1 /O。另取小玻璃瓶称取配制好的外水相(W_2),加入初级乳液 W_1 /O,8 000 r/min 均质 2 min 制得 W_1 /O/ W_2 双重乳液。

1.2.4 双重乳液凝胶的制备

在外水相(W_2)中加入不同质量分数的结冷胶(0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%),在 80 °C 下将其充分溶解,并根据 1.2.3 制备过程制备双重乳液凝胶,其中 W_1 /O 乳液需在 80 °C 下预热 5 min。

1.2.5 乳液微观结构观察

荧光显微镜观察微观结构:制备乳液时采用尼罗红染油相,取少量配制好的乳液滴于载玻片上,在荧光显微镜下观察,视野中红色为油相,黑色为水相。为提高乳液观察效果,将乳液用外相稀释。观察时移取约 10 μL 乳液滴在载玻片上,先在 5 倍物镜下找到视野,之后置于 40 倍物镜下观察其微观结构。

激光共聚焦显微镜(CLSM)观察:采用尼罗红和荧光素钠分别对油相和水相染色,取少量配制好的乳液滴于载玻片上,用激光束扫描时,产生不同颜色的荧光区域,视野中红色为油相,绿色为水相。

1.2.6 乳液粒径分布和 zeta 电位测量

采用 Zetasizer Pro 马尔文纳米粒度仪测量乳液液滴大小分布和 zeta 电位。实验温度 25 °C,每个样品至少测量 3 次。每次测量前,样品需用外相进行相应稀释(即 W/O 乳液采用 ODO 稀释,O/W 乳液采用水稀释),并在光学系统中稳定 120 s。用多分散指数(PDI)来表示粒径分布宽度。

1.2.7 界面张力

检测油/水间界面张力,控制实验温度 25 °C,根据样品信息选择合适的程序(上悬滴或下悬滴),并注意控制生成液滴为梨形,使其符合拉普拉斯方程,保持整个测试过程中不同样品液滴体积基本一致。

1.2.8 接触角

在 25 °C 下,测量 CTAB 改性 SiO_2 颗粒的接触角。其中改性 SiO_2 颗粒由不同浓度 SiO_2 和 CTAB 的混合分散液经离心、洗涤、烘干和压片制得,并在每次测量前浸入 ODO 中平衡 30 min。

1.2.9 凝胶流变性能测试

实验温度 25 °C,使用锥板传感系统(C35/1°,Ti L07116)测量。首先固定频率 1 Hz,在 0.01~10 Pa 范围内进行应力扫描,确定线性黏弹区,之后在线性黏弹区内选定应力进行频率扫描,频率范围 0.01~10 Hz。

1.2.10 抗氧化活性测定

样品的抗氧化活性通过 DPPH 的清除率测定。准确称取适量 DPPH,加入无水乙醇,将其配成 0.2 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液(现配现用)。在试管中加入 3.0 mL DPPH 溶液和不同量样品,其中对照组加入等质量的乙醇溶液,摇匀,避光静置 30 min,之后用紫外-可见分光光度计测量上清液在波长 517 nm 的吸光度。DPPH 自由基清除率(y)为

$$y = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中: A_0 表示对照组 DPPH 乙醇溶液的吸光度; A_1 表示含活性成分的双重乳液或双重乳液凝胶与 DPPH 作用后的吸光度; A_2 表示双重乳液或双重乳液凝胶与 DPPH 作用后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 油包水(W_1 /O)初级乳液的制备条件优化

2.1.1 油水比例对乳液类型及稳定性的影响

对油水比进行探究。首先固定表面活性剂 PGPR 用量为 5%,改变油水比例,按 1.2.1 实验步骤制备

乳液。配制 1 d 的乳液外观呈现均一的乳白色,室温下放置 7 d 后,含水量 60%、70% 的乳液下层有水析出。为判断乳液类型,将制备的乳液滴入水相、油相,测乳液电导率或将油相染色在荧光显微镜下观察。结果如图 1 所示,油水质量比为 7:3、6:4、5.5:4.5 形成的乳液能分散在油相中,而在水中团聚,其荧光显微照片红色为连续的油相,乳液电导率接近零,均说明形成了 W/O 乳液。而油水质量比 5:5、4:6、3:7 形成的乳液现象则相反,形成了 O/W 乳液。即油相含量越高越倾向于形成 W/O 乳液,水相含量越高越倾向于形成 O/W 乳液。结合乳液的稳定性,确定油水比 6:4 时乳化效果最好。因此采用该比例配制 W_1/O 初级乳液。

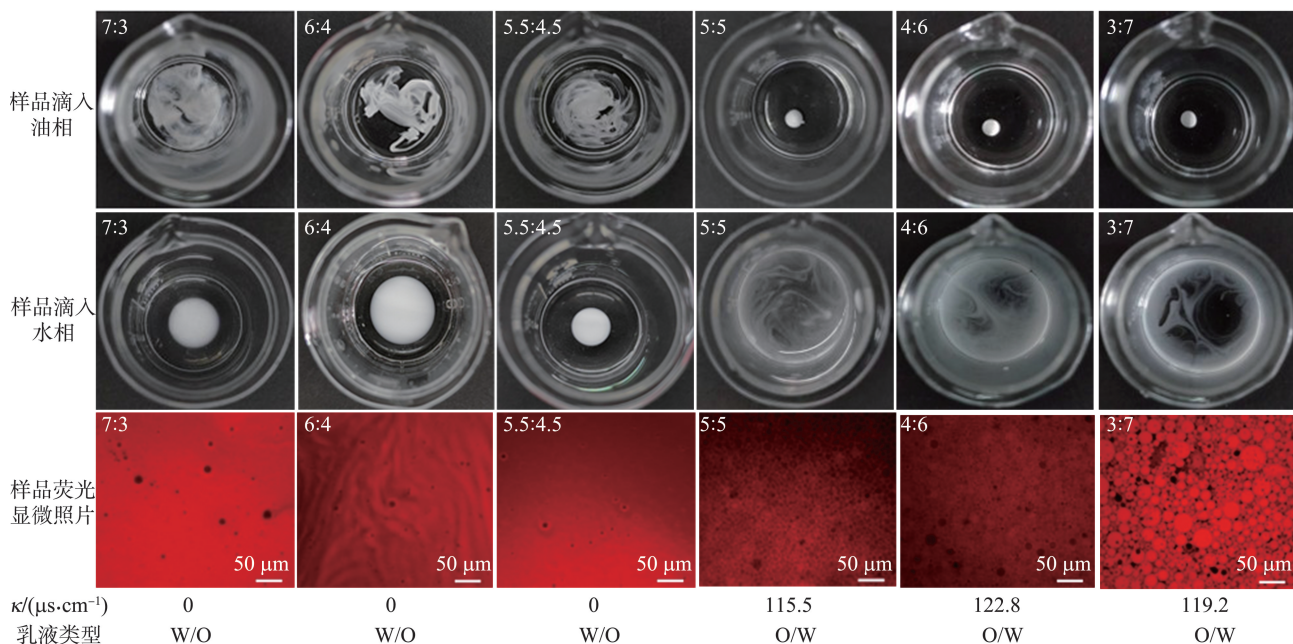


图 1 不同油水比例形成的乳液

Fig.1 Emulsion formed by different oil-water ratios

2.1.2 PGPR 用量对乳液稳定性影响

乳化剂的用量对乳液的形成与稳定十分重要。根据 2.1.1 节的结果,固定油水质量比 6:4,探究 PGPR 用量对 W_1/O 乳液稳定性的影响。新配制乳液均呈乳白色,无分层现象。含 1%、3% PGPR 的样品放置 7 d 后乳液分层。当 PGPR 用量高于 5% 时,7 d 后仍能保持均一稳定的状态。对乳液粒径进行观察,发现 PGPR 用量越高,乳液液滴越小(图 2(a)),乳液稳定性越高。乳化剂在界面上的吸附能显著降低界面张力,使形成乳液液滴所需的能量减少。图 2(b) 显示,1% 的 PGPR 可将油/水界面张力由 22 mN/m 降至 5 mN/m 左右。继续增大 PGPR 浓度,油/水界面张力继续下降,但下降幅度不大。选择 5% PGPR 稳定 W_1/O 乳液。

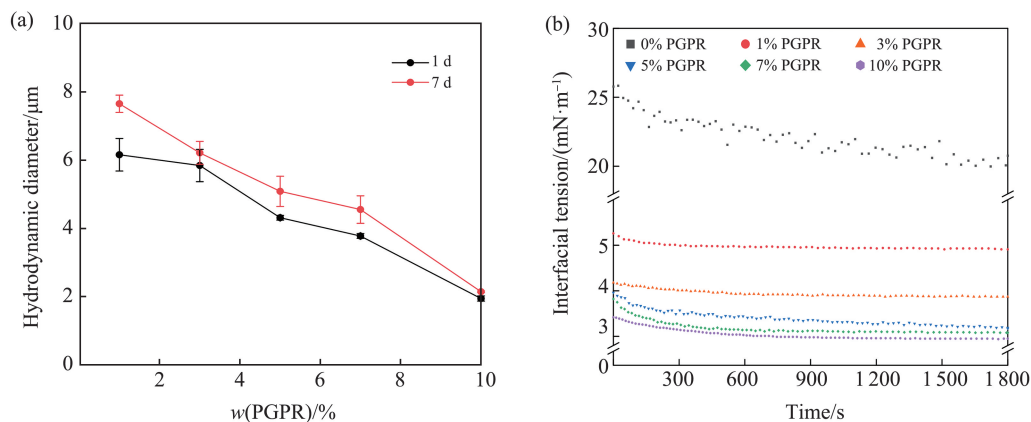


图 2 PGPR 用量对乳液液滴直径和油/水界面张力的影响: (a) 乳液液滴直径随 PGPR 用量的变化; (b) 不同 PGPR 含量时的油/水界面张力

Fig.2 Effect of PGPR content on the droplet size of emulsions and the oil-water interfacial tension: (a) diameter of emulsion droplet varied with the amount of PGPR; (b) oil / water interfacial tension at different PGPR contents

2.1.3 温度对乳液稳定性影响

W_1/O 初乳在不同温度下放置 30 min 外观无明显变化(图 3),从图 3(b)微观图中可以看出乳液在 80 °C 下液滴大小和分布基本与 25 °C 相同,具有一定的热稳定性,因此后续可进行预热处理。

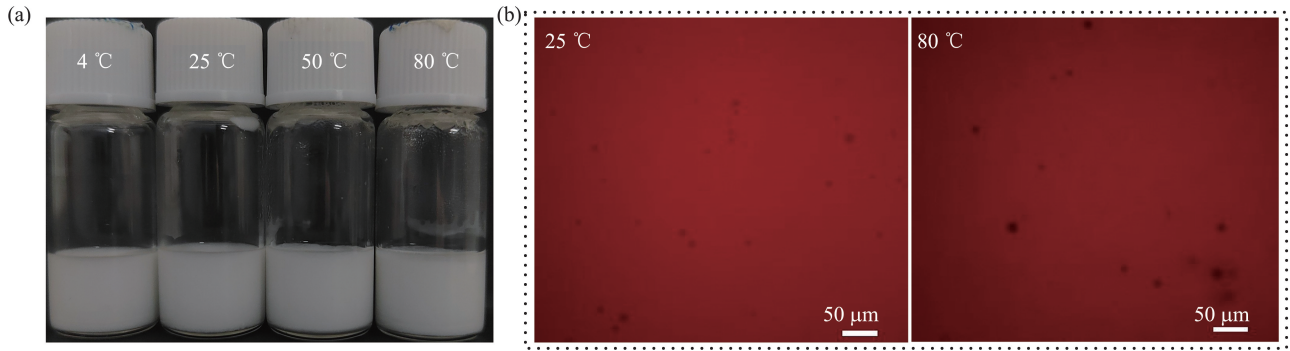


图 3 W_1/O 乳液在不同温度下放置 30 min 后的外观和微观形貌: (a) 样品外观图; (b) 样品显微镜照片
Fig.3 Appearance and microscopic morphology of W_1/O emulsion at different temperatures (after 30 min): (a) sample appearance; (b) sample micrograph

2.2 水包油 (O/W_2) 乳液的制备条件优化

2.2.1 SiO_2 和 CTAB 配比对 O/W_2 乳液稳定性的影响

SiO_2 颗粒对水润湿性过强,且在水中易团聚,其在油/水界面的接触角约为 27°(图 4),不能稳定油/水界面形成乳液。阳离子表面活性剂 CTAB 作稳定剂时,在浓度低于 3.0 mmol/L 时,也不能获得稳定的 O/W 型乳状液。将二者混合使用,固定油水质量比为 6:4,改变 SiO_2 和 CTAB 配比,在 2% SiO_2 和 2 mmol/L CTAB、2% SiO_2 和 3 mmol/L CTAB 复配使用时,测得其接触角分别为 94.8°和 107.8°,乳化效果较好。图 5(a)是不同 CTAB 浓度下,CTAB- SiO_2 分散液的 zeta 电位以及与油相 ODO 界面张力变化情况。可以看到,CTAB- SiO_2 分散液与 ODO 的界面张力高于 CTAB 水溶液与 ODO 的界面张力,这是由于分散液中部分 CTAB 被吸附到颗粒表面,导致分散液中 CTAB 浓度下降,因此分散液降低油/水界面张力的能力下降。图 5(b)中,zeta 数据结果表明,荷负电的 SiO_2 颗粒降低了 CTAB 溶液的 zeta 值,说明 CTAB 在颗粒表面发生了吸附,中和了 SiO_2 颗粒表面的负电荷。因此实验中 CTAB 是通过吸附在 SiO_2 颗粒表面,对其原位改性改变了颗粒表面的润湿性,以利于更好地稳定油/水界面。

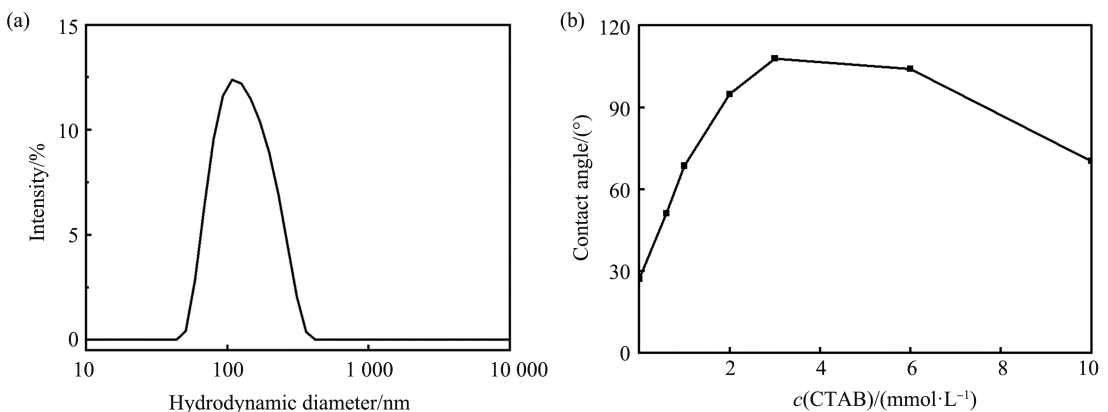


图 4 SiO_2 颗粒在水中分散情况及 SiO_2 的接触角随 CTAB 浓度的变化: (a) SiO_2 颗粒的粒径分布; (b) CTAB 原位改性 SiO_2 的接触角

Fig.4 Dispersion of SiO_2 particles in water and contact angles of SiO_2 at different CTAB concentrations: (a) particle size distribution of SiO_2 particles; (b) contact angle of SiO_2 modified in situ by CTAB

2.2.2 油水比对乳液稳定性的影响

固定 SiO_2 和 CTAB 用量,对油水比例进行考察。由图 6 可知,2% SiO_2 与 3 mmol/L CTAB 稳定的乳液稳定性较好。室温放置 7 d 后,水油质量比为 3:7、4:6 的乳液上层有油层析出,可能是油相含量过多,水相不能完全包裹油相导致乳液部分破乳。最终确定水油比质量比为 5:5,2% SiO_2 和 3 mmol/L CTAB 作为稳定剂配制 O/W_2 型乳液。

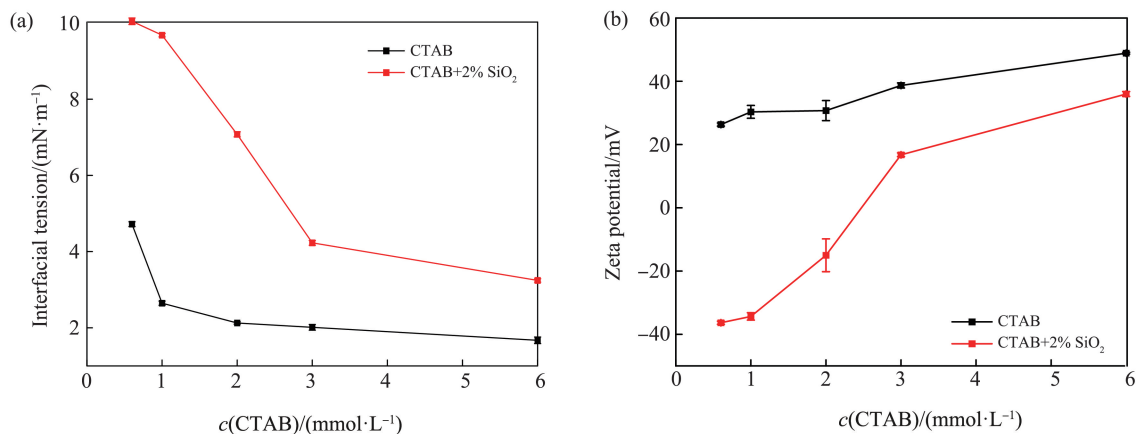


图5 CTAB水溶液、CTAB-SiO₂分散液与油相的界面张力及zeta电位随CTAB浓度的变化:(a)界面张力随CTAB浓度的变化曲线;(b)zeta电位随CTAB浓度的变化曲线

Fig.5 Variation of interfacial tension and zeta potential of CTAB aqueous solution, CTAB-SiO₂ dispersion and oil phase with CTAB concentration:(a) change curve of interfacial tension with CTAB concentration;(b) zeta potential versus CTAB concentration

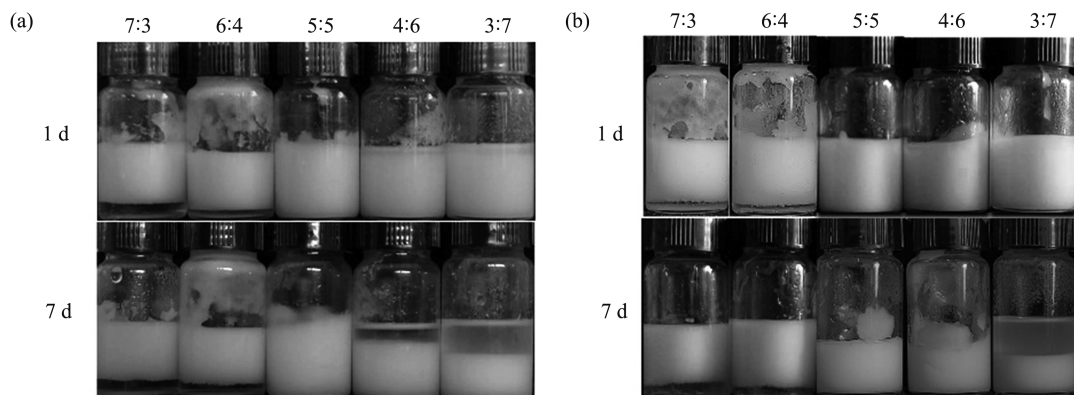


图6 水油比对O/W₂乳液稳定性影响:(a) 2% SiO₂+2 mmol/L CTAB;(b) 2% SiO₂+3 mmol/L CTAB

Fig.6 Effect of water-oil ratio on stability of O/W₂ emulsions:(a) 2% SiO₂+2 mmol/L CTAB;(b) 2% SiO₂+3 mmol/L CTAB

2.3 双重乳液和双重乳液凝胶的制备和性能

根据上述结果,得到双重乳液的最佳制备条件:PGPR用量为5%,油相与水相质量比6:4配制W₁/O型初级乳液;再以2% SiO₂和3 mmol/L CTAB的混合分散液做外水相,外水相与W₁/O型初级乳液质量比为5:5配制W₁/O/W₂型双重乳液。为验证双重乳液是否形成,使用0.001%尼罗红染油相,0.001%荧光素钠染水相,通过激光共聚焦显微镜(CLSM)观察乳液微观结构。如图7所示,油相被染成红色,水相被染成绿色,红色油滴中包裹更小的绿色水滴,证明了W₁/O/W₂双重乳液的成功制备。

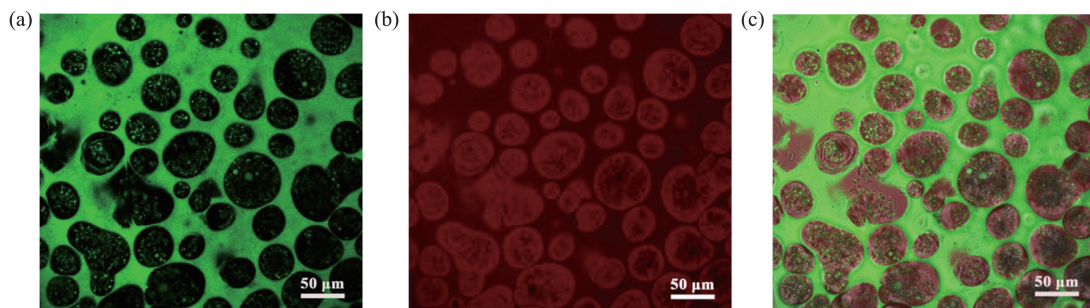


图7 W₁/O/W₂双重乳液CLSM图像:(a)波长488 nm下激发;(b)波长543 nm下激发;(c)组合图

Fig.7 CLSM images of W₁/O/W₂ double emulsions:(a) excitation at wavelength of 488 nm;(b) excitation at wavelength of 543 nm;(c) combination

为进一步增强乳液稳定性,在外水相加入胶凝剂降低乳液流动性,从而提高体系的稳定性^[18]。结冷胶是一种高分子线性多糖,有良好的生物相容性,可以用作稳定剂、增稠剂和胶凝剂等^[19],加热可将其溶于水

形成透明溶液,冷却后形成凝胶。我们在外水相加入了不同质量分数的结冷胶,探究其对双重乳液稳定性的影响。观察可知,结冷胶含量达到 0.8% 的双重乳液外观上不分层,大于 1.2% 时乳液呈倒置不流动状态。通过荧光显微镜观察(图 8),乳液凝胶微观上仍然保持 $W_1/O/W_2$ 双重结构,但外水相的胶凝使乳液的液滴尺寸略有减小。将上述乳液及其凝胶样品在 25 °C 恒温箱内储存,并定期观察体系微观结构,通过液滴微观结构的变化来说明结冷胶含量对双重乳液稳定性的影响。结果表明,15 d 后,所有乳液及凝胶样品仍保持双重结构,且粒径变化不大。30 d 后,不含结冷胶的双重乳液双重结构的液滴数量明显减少,且液滴尺寸增大;相较而言,加入结冷胶的乳液凝胶,双重结构液滴数仍较多。表明外水相凝胶化既可以使油滴固定在外水相中,同时可以防止放置过程中液滴破乳,即结冷胶的加入增强了双重乳液的稳定性。60 d 后,虽然双重乳液外观并没有水相或油相析出,但显微镜下观察发现双重结构很少,其中 0.8% 和 1.0% 结冷胶含量的乳液粒径变化不大,说明结冷胶的添加量需适中,过多或过少都会使乳液液滴尺寸不同程度地增大。合适的结冷胶用量明显提高双重乳液的稳定性,在制备 60 d 后未观察到破乳、分层等现象,表明其具有良好的储藏稳定性,有利于长期储藏。

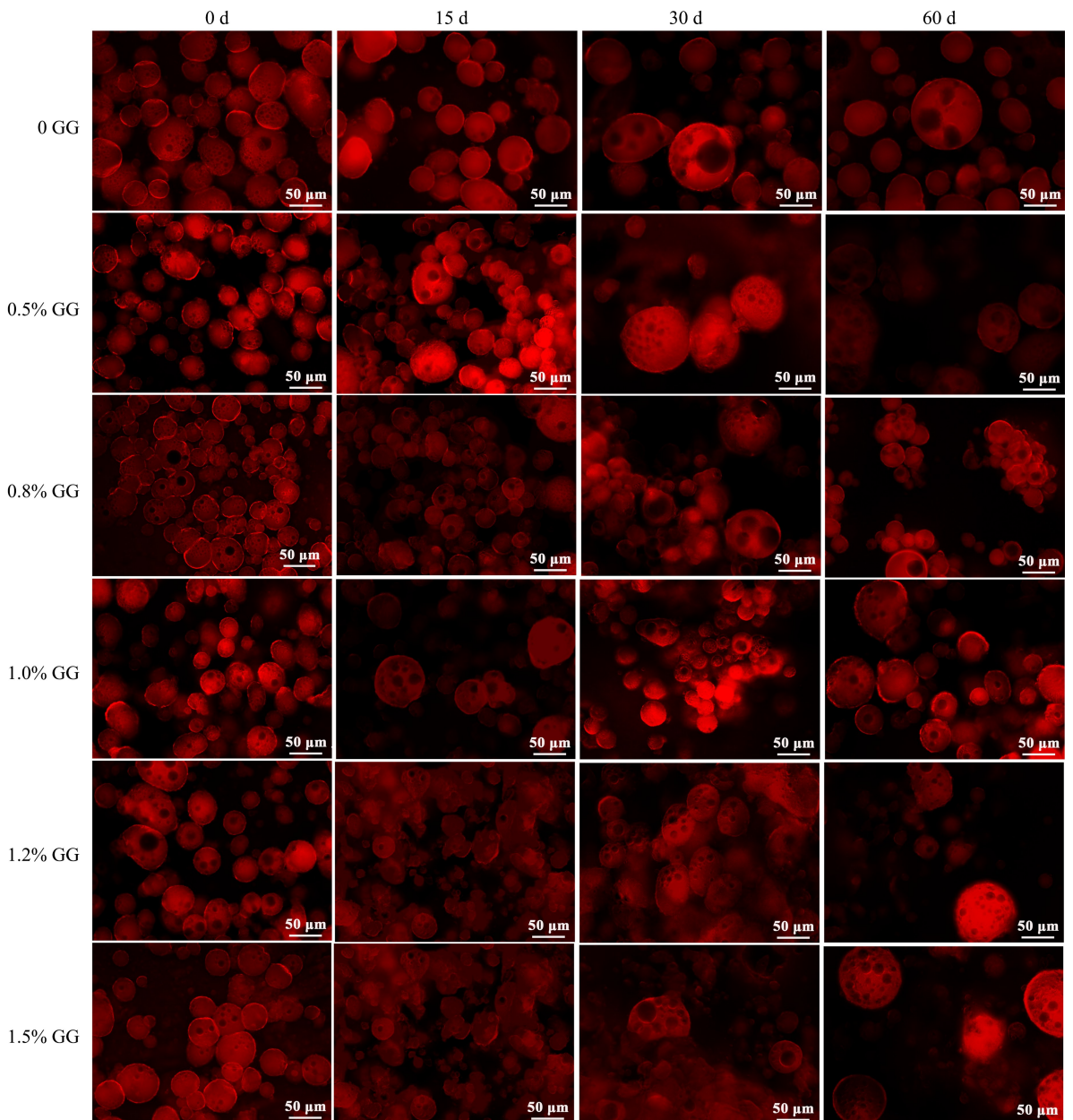


图 8 结冷胶质量分数不同的双重乳液凝胶在不同放置时间的微观结构(其中红色显示油相,黑色显示水相)

Fig.8 Microstructures of double emulsion gels with different mass fractions of gellan gum at different times (red color is oil phase and black color is water phase)

对样品的流变特性进行表征进一步考察乳液凝胶的性质。图9分别是不同结冷胶含量的乳液凝胶的应力扫描、频率扫描和稳态剪切结果。首先通过应力扫描确定乳液凝胶的线性粘弹区(图9(a)),线性粘弹区内 G' 大于 G'' ,频率扫描(图9(b))结果表明, G' 和 G'' 都不随频率的增加而变化。不同结冷胶含量的凝胶样品均表现出类固体特性,证实了凝胶网络的形成。样品的 G' 和 G'' 随浓度变化呈现先增大再减小的变化趋势,可能原因是结冷胶含量过低时,不能形成完整的三维凝胶网络结构,导致 G' 值低于双重乳液体系;而当浓度超过临界值时,结冷胶分子可能局部聚集或分子链过度缠结,表现为高浓度体系(1.2%,1.5%结冷胶)中凝胶网络的有序度降低,宏观流变参数(如 G')反而呈现下降趋势。稳态剪切结果表明,外水相结冷胶的引入可使样品粘度增加,其中0.8%和1.0%的结冷胶含量的乳液凝胶样品在不同剪切速率下粘度均较大,从而抑制乳液液滴絮凝和聚集,并通过形成三维凝胶网络阻滞了Ostwald熟化和相分离过程,从而提升双重乳液的稳定性。

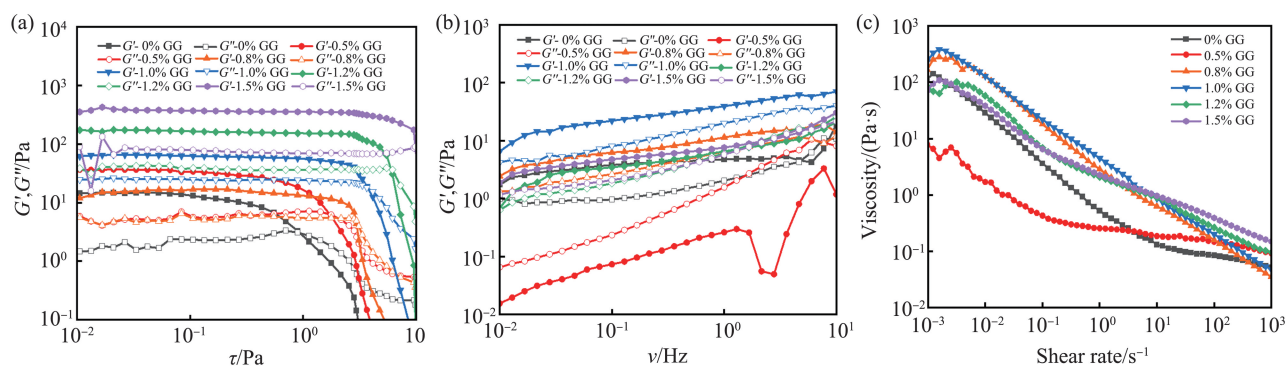


图9 双重乳液凝胶流变性能表征:(a)应力扫描;(b)频率扫描;(c)稳态剪切

Fig.9 Rheological characterization of double emulsion gels: (a) stress scanning; (b) frequency sweep; (c) steady state shear

基于双重乳液“两膜三相”的结构特点,成功构建了负载单一水溶性活性成分维生素C(VC)、单一油溶性活性成分维生素E(VE)以及VC/VE复合物的双重乳液及其凝胶体系(含1%结冷胶),并评估了其对DPPH自由基的清除能力。实验结果如图10所示,1% VC或1% VE单独作用时,对DPPH自由基的清除率约为90%,而在双重乳液及凝胶体系中,VC和VE的协同作用使其抗氧化效果提升至95%。在反应初期双重乳液体系的自由基清除速率显著高于其凝胶形式,但随着时间延长,两者的清除能力趋于一致(图10(b)),表明双重乳液凝胶体系能够实现VC和VE的缓释作用。

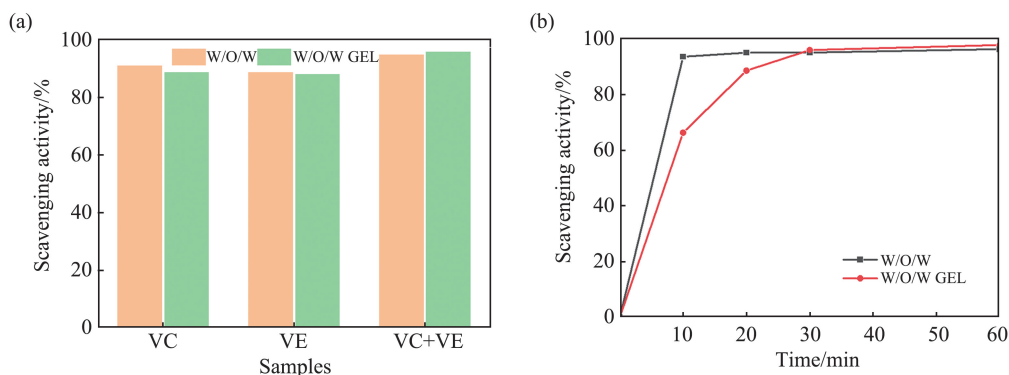


图10 双重乳液和双重乳液凝胶的抗氧化性能:(a)不同样品的DPPH清除率;(b)时间对DPPH清除率的影响

Fig.10 Antioxidant properties of double emulsions and double emulsion gels: (a) DPPH clearance of different samples; (b) effect of time on DPPH clearance

3 结论

本文通过两步法构筑了表面活性剂和颗粒稳定的双重乳液,并进一步将其转化为双重乳液凝胶。基于该体系双重乳液凝胶的结构特点和性能,本研究作为活性物质的封装与缓释应用提供了参考。具体结论如下:

(1)通过对界面稳定剂用量及油水比例的探索,成功构筑了 $W_1/O/W_2$ 型双重乳液。采用疏水乳化剂PGPR来稳定第一层油/水界面,制备了稳定的 W_1/O 型初乳,并以此作为双重乳液的分散相,以CTAB原位

改性的二氧化硅颗粒做乳化剂,制备了稳定性较好的 $W_1/O/W_2$ 型双重乳液。并通过观察其微观结构的表征发现了双重乳液典型的“两膜三相”结构特点。

(2)在外水相引入凝胶因子结冷胶,得到了稳定性优异的双重乳液凝胶,在放置 60 d 后仍可维持双重乳液的典型结构,显示出良好的储藏稳定性。与双重乳液相比,凝胶化使体系的稳定性显著提升,同时包封水溶性和油溶性活性成分,增强了活性成分的缓释效果。

参考文献:

- [1] LAMBA H, SATHISH K, SABIKHI L. Double emulsions: emerging delivery system for plant bioactives [J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(4):709-728.
- [2] KUMAR A, KAUR R, KUMAR V, et al. New insights into water-in-oil-in-water (W/O/W) double emulsions: properties, fabrication, instability mechanism, and food applications [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 128:22-37.
- [3] GUO J X, CUI L J, MENG Z. Oleogels/emulsion gels as novel saturated fat replacers in meat products: a review [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137:108313.
- [4] LIN D Q, KELLY A L, MIAO S. Preparation, structure-property relationships and applications of different emulsion gels: bulk emulsion gels, emulsion gel particles, and fluid emulsion gels [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 102:123-137.
- [5] FLAIZ L, FREIRE M, COFRADES S, et al. Comparison of simple, double and gelled double emulsions as hydroxytyrosol and n-3 fatty acid delivery systems [J]. Food Chemistry, 2016, 213:49-57.
- [6] SHU J X, MCCLEMENTS D J, LUO S J, et al. Effect of internal and external gelation on the physical properties, water distribution, and lycopene encapsulation properties of alginate-based emulsion gels [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139:108499.
- [7] ADITYA N P, ADITYA S, 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, 173:7-13.
- [8] DECARVALHO-GUIMARÃES F B, CORREA K L, DE SOUZA T P, et al. A review of Pickering emulsions: perspectives and applications [J]. Pharmaceuticals, 2022, 15(11):1413.
- [9] XIAO J, LU X X, HUANG Q R. Double emulsion derived from kafirin nanoparticles stabilized Pickering emulsion: fabrication, microstructure, stability and invitro digestion profile [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62:230-238.
- [10] SPYROPOULOS F, DUFFUS L J, SMITH P, et al. Impact of Pickering intervention on the stability of $W_1/O/W_2$ double emulsions of relevance to foods [J]. Langmuir, 2019, 35(47):15137-15150.
- [11] BINKS B P, DESFORGES A, DUFF D G. Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant [J]. Langmuir, 2007, 23(3):1098-1106.
- [12] PARIJA S, KHILAR K C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110(3):75-95.
- [13] 陈钊,蒋建中,崔正刚. 表面活性剂-纳米颗粒相互作用与智能体系的构建(II) 相反电荷表面活性剂-纳米颗粒相互作用(i):开关转移构建开关性 Pickering 乳状液和 Pickering 泡沫 [J]. 日用化学工业, 2019, 49(8):492-502.
CHEN Zhao, JIANG Jianzhong, CUI Zhenggang. Interactions between surfactants and nanoparticles and the construction of smart systems (II). Interaction of the nanoparticle with an oppositely charged ionic surfactant (i): construction of switchable Pickering emulsions and Pickering foams via switch transference [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2019, 49(8):492-502.
- [14] BINKS B P, RODRIGUES J A, FRITH W J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant [J]. Langmuir, 2007, 23(7):3626-3636.
- [15] MORAIS J M, ROCHA-FILHO P A, BURGESS D J. Influence of phase inversion on the formation and stability of one-step multiple emulsions [J]. Langmuir, 2009, 25(14):7954-7961.
- [16] CLEGG P S, TAVACOLI J W, WILDE P J. One-step production of multiple emulsions: microfluidic, polymer-stabilized and particle-stabilized approaches [J]. Soft Matter, 2016, 12(4):998-1008.
- [17] DING Shukai, SERRA C A, VANDAMME T F, et al. Double emulsions prepared by two-step emulsification: history, state-of-the-art and perspective [J]. Journal of Controlled Release, 2019, 295:31-49.
- [18] CHEN M M, LI W T, WANG W B, et al. Effects of gelation on the stability, tribological properties and time-delayed release profile of double emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131:107753.
- [19] CHEN X, MCCLEMENTS D J, ZHU Y Q, et al. Gastrointestinal fate of fluid and gelled nutraceutical emulsions: impact on proteolysis, lipolysis, and quercetin bioaccessibility [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(34):9087-9096.