

doi:10.3969/j.issn.1000-9760.2014.04.002

## 微乳液结构及其应用

杜中玉<sup>1</sup> 许 瑞<sup>2</sup> 孔令栋<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 济宁医学院基础学院, 山东 济宁 272067; <sup>2</sup> 济宁市兖州区实验高级中学, 兖州 272100)



杜中玉, 男, 汉族, 1981 年 3 月出生于山东省临沂市, 2013 年毕业于兰州大学化学化工学院, 物理化学专业, 获得理学博士学位, 硕博求学期间, 师从沈伟国教授。博士期间对微乳液中纳米材料的制备以及实验过程的动力学和热力学进行了研究, 同时对微乳液中的酶催化反应也进行了一些探讨, 特别是对临界态的反应动力学进行了深入的研究, 其主要贡献为建立了三波长法对临界态化学反应动力学的测量方法以及临界态时一级或假一级可逆反应数据的处理方法, 得到了国内外同行的一致好评, 其研究成果已发表在 J

Phys Chem A 和 J Chem Phys 杂志。

**摘 要** 根据连续相的不同和 Winsor 系统分类法分别对微乳液进行了分类; 并进一步对形成微乳液的机理和微乳液中水池的动力学进行了详细阐述, 并对微乳液在石油化工、精细化工、材料科学、有机合成、生物技术等领域的应用作了综述。

**关键词** 微乳液; 分类; 形成机理; 水池动力学; 应用

**中图分类号:** TQ027.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9760(2014)08-235-05

## Structure and application of microemulsions

DU Zhong-yu, XU Rui, KONG Ling-dong

(Academy of Basic Medicine, Jining Medical University, Jining 272067, China)

**Abstract:** Microemulsions were classified by different continuous phase and Winsor method, respectively. Then, the formation mechanism of the microemulsions and the dynamics of water pool in microemulsions were described carefully. Finally, the application of microemulsions in the fields of the petroleum and chemical, fine chemical, materials science, organic synthesis, and biotechnology were introduced.

**Key words:** Microemulsions; classification; Formation mechanism; Dynamics of water pool; Application

微乳液最初由 Schulman 和 Hoar<sup>[1]</sup> 提出, 用来描述在乳状液中加入中等长度链长的醇而得到的一种透明或半透明的体系, 该体系的液滴粒径大小通常在 10 ~ 100nm 之间。在很长时间内, 这种体系被称之为增溶的胶团或溶胀的胶团。但是微乳液最好的定义之一是 1985 年时 Shash<sup>[2]</sup> 给出的: “微乳液是两种互不相溶的液体在表面活性剂界面的作用下生成的热力学稳定的、各向同性的和透明的分散体系”。微乳液在一定条件下可以自发形成, 对于一些简单的含水体系, 微乳液的形成依赖于表面活性剂的结构和类型。对于一些比较单一烃链的离子型表面活性剂, 如十二烷基磺酸钠

(SDS), 需在助表面活性剂(如中等链长的脂肪醇)的存在下才能形成微乳液。但是对于一些双链的离子型的表面活性剂(如丁二酸(双 2-乙基己基)磺酸钠, AOT)和一些非离子表面活性剂却不需要在助表面活性剂即可形成微乳液。20 世纪, 澳大利亚家庭主妇用水/松节油/皂片/桉树油的混合物来洗涤羊毛是对微乳液最初的应用。在 20 世纪 70 年代, 伴随着世界石油危机的到来, 微乳液得到了更大的发展。当时, 人们发现微乳液体系能够提高采油量, 利用三次采油技术可以获得更高的利润。目前, 微乳液在其他领域也有广泛应用, 如在农业, 化妆品业以及机械切削液、上光蜡等微乳液

都有着广泛的应用。微乳也在药物微胶囊化方面也拥有独特的优点<sup>[3]</sup>,微乳液的研究已成为了热门课题。

## 1 微乳液的分类

微乳液由液滴、表面活性剂以及连续相 3 部分组成,根据连续相不同可以把微乳液分为 3 种基本类型(见图 1)。

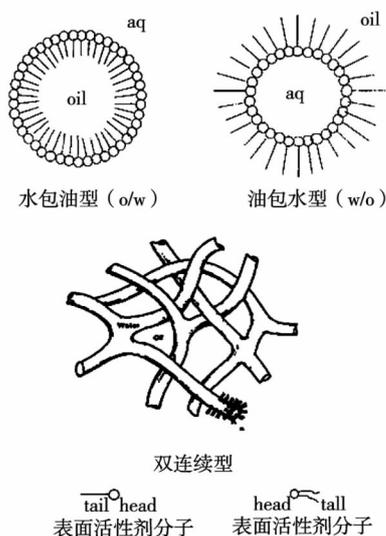


图 1 微乳液分类示意图

1) 表面活性剂包裹的油滴均匀存在于连续的水相中,称之为水包油型(O/W)微乳液,微乳液中油相的体积分数一般小于 0.2。

2) 表面活性剂包裹的水滴均匀的存在于连续的油相中,称之为油包水型(W/O)微乳液,微乳液中油相的体积分数一般大于 0.8。

3) 油形成油珠链组成油连续相,同时水也形成水珠链组成水连续相。油链网与水链网相互贯穿、缠绕,形成油、水的双连续结构,这种结构称之为双连续型微乳液,该型微乳液同时具有 W/O 和 O/W 两种结构特征,微乳液中油水比例几乎相等。微乳液是一种复杂的多组分体系,除了存在单相微乳液外,还存在多相体系,如两相、三相体系。这些体系可以通过 Winsor 系统分类法进行分类(见图 2),图中一相、两相和三相区分别用  $1\phi$ 、 $2\phi$  和  $3\phi$  进行表示。

Winsor I 型体系是 O/W 微乳液和过量的油相平衡的体系,一般油的密度小于水的密度,在该类型微乳液中过剩的油位于上层,而微乳液位于下层,因此还称之为下相微乳。

Winsor II 型体系是 W/O 微乳液和过量的水相平衡的体系,在该类型微乳液中过剩的水位于下层,而微乳液位于上层,还称之为上相微乳。

Winsor III 型体系是双连续型和过量的油、水相平衡的体系,在该类型微乳液中上层是油,中层为微乳液,下层为水相,还称之为中相微乳。

Winsor IV 型体系是单相体系,可能是 W/O 型、O/W 型或双连续型微乳液。

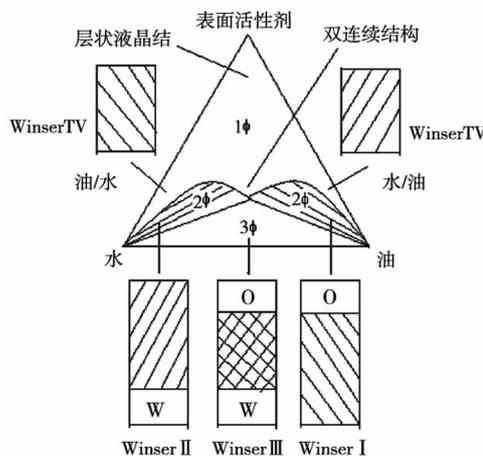


图 2 微乳液广义 Winsor 分类示意图

## 2 微乳液的形成

微乳液是一个具有极大液液界面面积的体系,并且其形成是自发的,不需要外界提供能量,而且是热力学稳定体系,解释这些现象主要有以下几种理论。

### 2.1 瞬时负界面张力说(混合膜理论)

Schulman 和 Prince 等在早期微乳研究工作中提出瞬时负界面张力形成机理。他们认为油/水界面张力约为 30~50 mN/m,在表面活性剂的存在下水/油界面张力会降低至约 20 mN/m,当加入助表面活性剂时,如中碳醇类,由于产生混合吸附膜,界面张力进一步下降至超低,以致形成瞬时负界面张力( $\gamma < 0$ )。负界面张力导致在界面面积增加时体系的吉布斯自由能反而减小,从而自发形成微乳液,所以微乳液在热力学上是稳定的。

### 2.2 构型熵理论

Runchenstein 认为,微乳液形成过程的吉布斯自由能变化有两个部分组成:1)液液界面面积的增加引起体系的吉布斯自由能增加;2)大量微小液滴的分散引起了体系熵(又称之为构型熵)的增加,从而引起体系的吉布斯自由能降低。因此,只要后者的值大于前者,则微乳液的形成过程就是自发

的。

$$\Delta G = n4\pi r^2 \gamma_{1,2} - T\Delta S \quad (1)$$

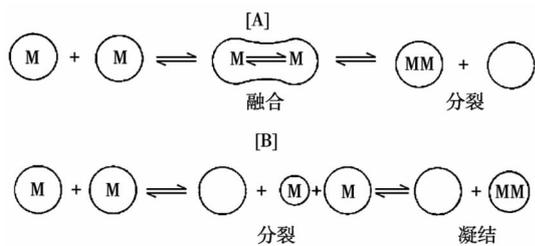
$$\Delta S = -nk \left[ \ln \varphi + \left( \frac{1}{\varphi} - 1 \right) \ln(1 - \varphi) \right] \quad (2)$$

其中,  $n$  为分散液滴的滴数;  $r$  为分散液滴的半径;  $\gamma_{1,2}$  为界面张力;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $\varphi$  为分散相在微乳液中所占的体积。

关于微乳液的形成过程还有很多理论模型,如增容理论,双重膜理论,几何排列理论,R 值理论等。这些理论虽然各不相同,但都能解释一些现象,说明一些问题。它们对微乳液所达成的共识为:微乳液是一种各向同性的热力学稳定体系,同时又是分子异相体系,水相和油相在亚微水平上是分离的,并显示出各自本体的特征。

### 3 微乳液中水池融合的动力学行为

微乳液中的水池是持续运动的,并且会不断地发生碰撞,甚至会发生瞬间的融合和分离。这种行为和水池的大小、微乳液的类型以及外部环境密切相关。对油包水型微乳液,通过电导法测量其电导率已证明了微乳液中水池动力学行为的存在,其中水池的融合过程可以通过时间分辨荧光淬灭法进行监测。实验证明,在油包水型微乳液中,通过水池的相互融合可以进行物质的交换、传递以及化学反应。例如,将含有氯化钡和含有硫酸钠的两种微乳液进行混合,就会立即生成硫酸钡;将稍微显色或无色的含有硫酸铜的微乳液和无色的含有铁氰化钾的微乳液混合立即会有稳定的褐色铁氰化铜生成。这些反应都证明在油包水微乳液中水池之间有一个融合又分离的过程,并且在此过程中发生了物质的交换和传递。一般认为,微乳液水池中物质的交换有两种形式,如图 3 所示。



A: 水池碰撞,融合,分裂,伴随着物质交换;  
B: 水池碰撞,生成碎片,然后碎片和水池再融合,引起物质交换

图 3 水池中物质交换机理

1) 水池相遇之后首先发生碰撞,然后临时的融合成一个直径的二聚体,最后再分解成两个尺寸

较小的水池,该动力学过程导致了物质的交换和转移。

2) 水池相遇之后也是首先发生碰撞,但碰撞时会伴随着一些含有物质分子的小碎片遗失,随后小碎片又会和其他水池进行融合,通过小碎片的遗失和融合来进行物质交换和转移。

Menger 等通过分析微乳液中酯的快速水解反应认为图 3 中第 1 种机理更为合理,随后通过荧光的方法证明了微乳液水池确实存在碰撞和瞬间融合的过程。

微乳液中水池溶质的交换速率可以用快速的化学反应来检测,因为在化学反应速率非常快的情况下,水池中物质的交换速率是其决速步,即反应速率的大小是受水池中溶质的交换速率控制的。通过化学反应来测量水池中溶质的交换速率必须满足以下要求<sup>[4]</sup>:

首先,反应物质必须完全被限制在水池中,即反应物不能溶解在连续的油相中,这个条件可以通过选择适当的反应物来满足,如亲水性的反应物或带电的反应物。其次,水池间溶质交换速率为化学反应的决速步,即化学反应的速率要大于水池中溶质的交换速率。

如果反应物 A 和 B 只存在于水池中,其反应机理有两种情况,如图 4 所示。

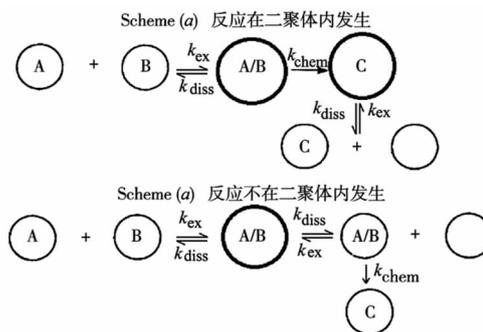


图 4 水池中化学反应的机理

其中,物质符号 A 和 B 外面的圆圈表示反应物完全被限制在水池中,大的圆圈表示为瞬间存在的二聚体,其中二聚体的存在寿命可表达为  $1/k_{diss}$ 。 $k_{ex}$  为物质 A 和物质 B 转移到同一个水池中的二级反应速率, $k_{chem}$  为化学反应的反应速率[用二级反应速率常数  $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{L}$ (水溶液)来表达],化学反应的机理取决于其反应速率常数和二聚体的分解速率常数的关系,当  $0.7/k_{diss} > 2/k_{chem} [A]_{wd}$ , 反应按照 4 图中的机理(a)进行;当  $0.7/k_{diss} < 1/$

$k_{\text{chem}}[A]_{\text{wd}}$ , 则反应按照图 4 中的机理(b)进行。其中,  $[A]_{\text{wd}}$  是单个水池中 1 个 A 分子的水浓度, 也就是说,  $[A]_{\text{wd}} = (N \times 1 \text{ 个水池中水的体积})^{-1}$ 。

#### 4 微乳液的应用

微乳液具有很多优良的性质, 因此越来越受到人们的关注。目前微乳液在石油化工、精细化工、材料科学、有机合成、生物技术等领域的研究已成为热点。

##### 4.1 三次采油

在石油原油开采过程中, 底层中岩沙表面黏附了大量的石油, 这些残留的石油不易被水润湿和带走, 所以为了提高采油率通常采用加入表面活性剂的方法驱油, 加入表面活性剂后, 可以大大的改善水和岩石表面的润湿情况, 提高水洗残油的能力, 但在此过程中表面活性剂容易被岩石所吸附, 使其在水中的浓度大大下降, 驱油效果不理想。采用微乳液驱油可以有效地降低油水界面张力, 因为在毛细管中不存在由附加压力所引起的阻力问题, 还因为微乳液与水 and 油均能混溶, 因此微乳液驱油可以大大提高采油率<sup>[5]</sup>。

##### 4.2 金属加工用微乳油

微乳液作为液压流体较碳氢油减少了易燃的危险, 并且克服了纯水液压流体黏粘度太小不能有效润滑的问题, 因此微乳液作为润滑剂有很多用途。

内燃机在使用含硫量较高的燃料时, 若使用微乳液可以有效地减轻活塞环和筒体的腐蚀, 并且即使在制冷情况下使得微乳液产生了相分离也不会破坏微乳液的润滑特性。

另外, 微乳液应用于切削液时也具有更加广泛的用途, 微乳型切削液和合成切削液相近, 均呈透明或半透明状态, 其含油量约为 5%~35%, 其乳化剂含量和油性物质的含量较乳化液高出 3~6 倍。

##### 4.3 纳米材料制备

由于微乳液法装置简单, 操作容易, 制备的纳米颗粒大小均一, 粒径大小容易控制, 因此微乳液在材料学方面受到广泛关注<sup>[6]</sup>。

其中用来制备纳米粒子的微乳液一般为 W/O 型微乳液<sup>[7]</sup>, 在 W/O 型微乳液中, 水池的大小可以通过水与表面活性剂的物质的量比进行调节, 其水池大小一般可以控制在几个或几十个纳米之间,

其水池可以被看作是一个“微型反应器”或“纳米反应器”, 是制备纳米材料理想的反应器。2000 年, zarua 等在《Nature》上报到了用微乳法合成了最大比表面积, 最高甲烷催化活性的六铝酸钡。

##### 4.4 有机化学反应

在很多有机合成中经常用到水溶性的无机物和油溶性的有机物作为反应原料相互反应的现象, 但是由于二者的不相容性使得其反应效率极低。用微乳液作为反应介质能很好地解决此类反应中反应物质不相容性的问题<sup>[8]</sup>, 因此微乳液在有机合成中被广泛地应用<sup>[9]</sup>。如化学武器芥子气, 其毒性可以通过碱式水解来解除, 但是芥子气不溶于水, 不易发生碱式水解, 如果仅仅在碱性水面上进行反应, 其反应时间长达几个月。若将其碱性溶液制成微乳液, 只需几分钟, 该反应就能完成。

在微乳液的油-水界面上, 极性的反应物定向排列, 因此微乳液中有机化学反应还可以改变选择性。例如: 在水中, 硝化苯酚的邻、对位产品比例为 1:2, 而在 AOT 组成的 O/W 微乳液中, 可提高到 4:1。

##### 4.5 酶催化反应

在酶催化反应过程中, 酶只有在水溶液中才能保持其催化活性, 而酶催化反应的底物大多为油性物质, 其水溶性差, 且易使酶失活, 所以在酶催化反应中如何保持酶的活性是一个重要的问题。微乳液由于其结构特点可极好地满足酶催化反应的需求<sup>[10]</sup>, 在微乳液体系中酶存在于水相而底物存在于油相, 因此微乳液是酶催化反应极好的反应介质<sup>[11]</sup>。目前, 微乳液介质已被用于多种类型的酶促反应, 如水解反应、肽的合成反应、酯化或酯转移、立体氧化-还原反应等等。参与这些反应的酶有多种淀粉酶、水解酶和氧化还原酶, 但在微乳液体系中研究最多的是脂肪酶的催化反应。

#### 参考文献:

- [1] Hoar TP, Schulman JH. Transparent water-in-oil dispersion: The oleopathic hydro-micelle[J]. Nature, 1943, 152: 102-103.
- [2] Leung R, Hou MJ, Manohar C. In Macro-and Microemulsions [M]. Washington DC: American Chemical Society, 1985.
- [3] Kogan A, Garti N. Microemulsions as transdermal drug delivery vehicles[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2006, 123-126: 369-385.
- [4] Moulik SP, Paul BK. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions[J]. Adv Colloid Interface Sci, 1998,

78:99-195.  
 [5] Jesus A, Zmozinski A, Vieira M, et al. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry[J]. *Microchem J*, 2013, 110:227-232.  
 [6] 孟雅莉, 李臻, 陈静, 夏春谷. 离子液体微乳液体系的应用研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(12):2442-2456.  
 [7] Zhang L, Guan H, Dong Q, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by water-in-oil microemulsion[J]. *Integr Ferroelectr*, 2014, 154(1):103-109.  
 [8] Malik MA, Wani MY, Hashim MA. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials; 1st Nano Update[J]. *Arab J Chem*, 2012, 5(4):397-417.

[9] Katrin MG, Shlomo M. Organic nanoparticles from microemulsions: Formation and applications[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2012, 17(5):290-296.  
 [10] Xue L, Qiu H, Li Y, et al. A novel water-in-ionic liquid microemulsion and its interfacial effect on the activity of laccase[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2011, 82, (2):432-437.  
 [11] Papadimitriou V, Tzika ED, Pispas S, et al. Microemulsions based on virgin olive oil: A model biomimetic system for studying native oxidative enzymatic activities[J]. *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 382(1-3):232-237.

(收稿日期 2014-06-15)

(上接第 234 页)

[13] Phipps RJ, Grimster NP, Gaunt MJ. Cu(II)-catalyzed direct and site-selective arylation of indoles under mild conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26):8172-8174.  
 [14] Huang GL, Sun HS, Qiu XJ, et al. Ligand-free copper-catalyzed regioselective C-2 arylation of imidazo[2,1-*b*]thiazoles[J]. *Org Lett*, 2011, 13(19):5224-5227.  
 [15] Barbero N, SanMartin R, Dominguez E. Ligand-free copper(I)-catalyzed intramolecular direct C-H functionalization of azoles[J]. *Org Biomol Chem*, 2010, 8:841-845.  
 [16] Lewis JC, Wu JY, Bergman RG, et al. Microwave-promoted rhodium-catalyzed arylation of heterocycles through C-H bond activation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(10):1589-1591.  
 [17] Berman AM, Lewis JC, Bergman RG, et al. Rh(I)-catalyzed direct arylation of pyridines and quinolines[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(45):14926-14927.  
 [18] Miyamura S, Tsurugi H, Satoh T, et al. Rhodium-catalyzed regioselective arylation of phenylazoles and related compounds with arylboron reagents via C-H bond cleavage[J]. *J Organomet Chem*, 2008, 693(14):2438-2442.  
 [19] Bedford RB, Coles SJ, Hursthouse MB, et al. The catalytic intermolecular orthoarylation of phenols[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(1):112-114.  
 [20] Bedford RB, Limmert ME. Catalytic intermolecular ortho-arylation of phenols[J]. *J Org Chem*, 2003, 68(22):8669-8682.  
 [21] Yanagisawa S, Sudo T, Noyori R, et al. Direct C-H arylation of(hetero)arenes with aryl iodides via rhodium catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(36):11748-11749.  
 [22] Zhao XD, Yu ZK. Rhodium-catalyzed regioselective C-H functionalization via decarbonylation of acid chlorides and C

-H bond activation under phosphine-free conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26):8136-8137.  
 [23] Jin W, Yu ZK, He W, et al. Efficient Rh(I)-catalyzed direct arylation and alkenylation of arene C-H bonds via decarbonylation of benzoic and cinnamic anhydrides[J]. *Org Lett*, 2009, 11(6):1317-1320.  
 [24] Canivet J, Yamaguchi J, Ban I, et al. Nickel-catalyzed biaryl coupling of heteroarenes and aryl halides/triflates[J]. *Org Lett*, 2009, 11(8):1733-1736.  
 [25] Yamamoto T, Muto K, Komiyama M, et al. Nickel-catalyzed C-H arylation of azoles with haloarenes: Scope, mechanism, and applications to the synthesis of bioactive molecules[J]. *Chem Eur J*, 2011, 17(36):10113-10122.  
 [26] Kobayashi O, Uraguchi D, Yamakawa T.  $\text{Cp}^*\text{Ni-KOt-Bu-BEt}_3$ (or  $\text{PPh}_3$ ) catalyst system for direct C-H arylation of benzene, naphthalene, and pyridine[J]. *Org Lett*, 2009, 11(12):2679-2682.  
 [27] Hachiya H, Hirano K, Satoh T, et al. Oxidative nickel-air catalysis in C-H arylation: Direct cross-coupling of azoles with arylboronic acids using air as sole oxidant[J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(11):1403-1406.  
 [28] Qu GR, Xin PY, Niu HY, et al. Nickel-catalyzed  $\text{sp}^2$  C-H bonds arylation of *N*-aromatic heterocycles with Grignard reagents at room temperature[J]. *Chem Commun*, 2011, 47:11140-11142.  
 [29] Tobisu M, Hyodo I, Chatani N. Nickel-catalyzed reaction of arylzinc reagents with *N*-aromatic heterocycles: A straightforward approach to C-H bond arylation of electron-deficient heteroaromatic compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(34):12070-12071.

(收稿日期 2014-07-1)