



乳状液科学与技术基础

梁文平 著



科学出版社
Science Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

乳状液科学与技术基础

梁文平 著

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书从乳状液科学及其相关的技术基础理论和实用工艺的角度,对乳状液的研究现状进行了系统地分析和讨论。试图运用当代胶体与界面科学的理论来阐明乳状液的形成、稳定、破坏的基本原理,揭示和总结乳状液体系的特征和规律,为乳状液在国民经济中的应用提供理论指导。

全书共十二章,全面系统地介绍了乳状液的形成和乳状液的物理化学,深入分析了乳状液的各种破坏过程,包括沉降与分层、聚结、絮凝、奥氏熟化、变型的机理和影响因素,提出了防止乳状液破坏的可行方法,讨论了评估乳状液体系物理稳定性的标准和实验方法。

本书适合于从事石油、化工、食品、日用品、化妆品、医药、农药、化学等领域的人员以及相关专业的高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

乳状液科学与技术基础/梁文平著. -北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-009422-0

I. 乳… II. 梁… III. 乳状液 IV. O648.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 037945 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年11月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年11月第一次印刷 印张:8 3/4

印数:1—2 000 字数:227 000

定价:26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

乳状液是一类重要的分散体系,在能源、化工、食品、医药、农药、化妆品等领域有广泛的应用。国内从事与乳状液有关的研究和技术工作的人员众多,但近年来关于乳状液的基础理论专著却很少。这一方面是由于乳状液体系繁多、组成复杂,难以做系统地研究,另一方面由于乳状液应用性强,人们往往强调其实用性和商业性,而缺乏对乳状液在分子水平上的认识和与生态环境协调发展的意识。面对 21 世纪可持续发展对胶体化学研究者和乳状液相关工业提出的新的挑战,如绿色食品、绿色涂料、绿色农药及制剂和绿色化学,人们逐渐意识到:只有运用现代科学技术来认识世界,才能实现经济的可持续发展。为了促进我国乳状液科学与技术的基础研究和实际应用,提升我国乳状液相关工业在国际上的竞争力,满足广大科技人员和有关高等院校师生的需要,作者将从最近八年多(1989~1998)在英国学习和研究中积累的有关乳状液方面的资料和学习体会编著成《乳状液科学与技术基础》一书。

在本书的写作过程中,受到了北京大学马季铭教授、山东大学杨孔章教授、中国科学院感光化学研究所江龙研究员、唐季安研究员的热情支持,并提出了许多很有价值的意见和富有创造性的建议。中国科学院分子科学中心胶体与界面科学开放实验室的李冰冰、吴一天同志对本书的图表绘制做了大量的工作。科学出版社积极支持本书的出版工作,并代理申请“国家科学技术学术著作出版基金”。国家科学技术学术著作出版基金对《乳状液科学与技术基础》一书的出版予以资助。作者一并在此表示衷心的感谢。

本书涉及诸多研究领域和复杂体系,由于编者水平有限,如有错误和疏漏,敬请批评指正。

梁文平

2001 年春于北京

· i ·

1996/13

目 录

绪论	1
第一章 乳状液简介	10
第一节 乳状液的定义和分类	10
第二节 乳状液破坏的基本过程简介	11
一、乳状液的分层和沉降	11
二、乳状液的絮凝	12
三、乳状液的奥氏熟化	13
四、乳状液的相变	13
第三节 乳状液发展和应用现状	14
第二章 乳状液体系的物理化学	17
第一节 液/液界面	17
第二节 表面活性剂和高分子在液/液界面上的吸附	18
一、表面活性剂的吸附	18
二、高分子的吸附	21
第三节 乳状液形成和破坏的热力学	23
第四节 乳状液液滴之间的相互作用及其组合	27
一、范德华相互作用	27
二、带电双电层静电相互作用	29
三、空间位阻相互作用	32
四、各种相互作用的组合	36
第三章 乳状液的形成	40
第一节 乳化剂的分类	40
第二节 液-液界面的宏观性质	42
第三节 液滴的形成	46
一、膜的形成	48

二、平坦界面的扰动和破裂	49
三、旋转液珠的破坏	51
四、乳化剂在液滴形成过程中的基本作用	53
第四节 乳化剂的选择	54
一、亲水-亲油平衡值概念 (HLB)	55
二、相转变温度概念 (PIT)	58
三、黏附能比概念 (CER)	60
第五节 使用固体颗粒制备和稳定乳状液	62
一、颗粒浓度的影响	65
二、颗粒润湿性的影响	67
三、颗粒大小的影响	69
四、颗粒之间相互作用的影响	71
五、颗粒混合物的影响	71
六、pH 和电解质的影响	72
第四章 乳状液的分层和沉降	79
第一节 乳状液分层/沉降速率	81
第二节 乳状液浮层和沉降层的性质	84
第三节 乳状液分层和沉降的防止	85
一、油相和连续相密度匹配	85
二、使用增稠剂	86
三、控制乳状液的絮凝	90
四、耗散絮凝	90
第五章 乳状液的絮凝	93
第一节 静电稳定乳状液的絮凝	93
一、快速絮凝	93
二、慢速絮凝	95
第二节 空间稳定乳状液的絮凝	97
第三节 消除或减少絮凝的一般方法	102
第六章 乳状液的奥氏熟化、聚结、破坏和变形	105
第一节 奥氏熟化	105

第二节 聚结·····	108
一、液膜的受力情况·····	108
二、液膜的排液和膜的破裂·····	110
三、液膜排液和破裂的动态学·····	112
四、液滴之间的聚结速率·····	115
五、乳状液聚结的阻止方法·····	118
第三节 破乳·····	121
一、机械破乳法·····	122
二、化学破乳法·····	123
第四节 变型·····	123
第七章 乳状液流变学·····	127
第一节 引论·····	127
第二节 界面流变学·····	131
一、界面流变学的基本方程·····	132
二、界面流变性能测量的基本原理·····	134
三、界面流变学与乳状液稳定性之间的关系·····	138
第三节 乳状液体体系相流变学的研究·····	142
一、W/O 和 O/W 乳状液的黏度-体积分数关系·····	143
二、浓 O/W 和 W/O 乳状液的黏弹性能·····	147
三、弱絮凝乳状液的黏弹性能·····	154
第八章 乳状液特性及其长期物理稳定性的评估·····	159
第一节 界面特性·····	159
一、界面张力·····	159
二、界面压(铺展单分子层)法·····	167
三、界面弹性·····	168
四、界面黏度·····	168
第二节 体相特性·····	171
一、絮凝速率·····	171
二、聚结·····	173
三、乳状液的流变学·····	175

第九章 多乳状液	184
第一节 多乳状液的定义和分类.....	184
第二节 多乳状液的制备方法.....	186
第三节 多乳状液物理化学特性.....	188
一、多乳状液的稳定性和破坏的模式.....	188
二、多乳状液稳定性的评估.....	190
三、多乳状液液滴结构及其分布.....	191
四、多乳状液的流变性能.....	192
第四节 多乳状液的应用.....	192
第十章 悬乳状液	195
第一节 悬乳状液的定义与特征.....	195
第二节 悬乳状液的破坏过程.....	197
一、悬乳状液体系中的异相絮凝.....	197
二、悬乳状液体系中的晶体增长.....	200
三、乳状液的不稳定性.....	200
四、悬乳状液的沉降和分层行为.....	201
第三节 悬乳状液的流变特性.....	204
第四节 悬乳状液的应用.....	208
第十一章 微乳状液	211
第一节 微乳状液形成和稳定性理论.....	212
一、混合膜理论.....	212
二、加溶理论.....	213
三、热力学理论.....	217
第二节 决定形成 W/O 或者 O/W 微乳状液的因素.....	220
第三节 微乳状液的表征.....	222
一、散射法.....	222
二、电导法.....	228
三、黏度法.....	231
四、核磁共振方法.....	233
第四节 微乳状液的制备技术.....	234

一、亲水-亲油平衡 (HLB) 法	234
二、相转变温度 (PIT) 体系	235
三、黏合能比率 (CER) 法	235
第五节 微乳状液在制备纳米颗粒中的应用	235
一、从 W/O 微乳状液合成纳米颗粒	235
二、从 O/W 微乳状液合成有机纳米颗粒	239
三、从微乳状液制备纳米颗粒的应用与展望	241
第十二章 乳状液检测和分析技术	246
第一节 乳状液类型的鉴定技术	246
一、染料法	246
二、稀释法	246
三、电导法	247
四、荧光法	247
五、润湿滤纸法	247
六、其他方法	248
第二节 乳状液组分的分析技术	248
一、乳状液组分测定的破坏性分析技术	248
二、乳状液组分测定的非破坏性分析技术	254
主要参考书和综述文章	267

绪 论

本书从基础理论和实用工艺的角度对乳状液科学及其相关技术、乳状液的研究现状进行分析与讨论。全书共分十二章,试图从科学理论来系统地阐明乳状液形成、稳定、破坏的基本原理,用以指导实际中的乳状液研究工作。

本书首先在第一章中对经典的乳状液体系及其相应的破坏过程做了一般性的介绍。乳状液的破坏过程包括了乳状液的分层、沉降、絮凝、熟化、聚结和反相等。由于上述破乳过程可以是相继发生,也可以是在同一时刻共存,因此关于这些过程的基础理论及实际应用等方面的研究就变得复杂和困难起来。尽管如此,乳状液体系在工业方面的应用在近年来仍然得到了巨大的发展。乳状液体系最广泛的用途是在食品工业中,其次是在化妆品工业、采油工业、农用化学品工业以及制药工业方面。传统上乳状液也被用于油漆涂料工业、道路建设(沥青乳液)和洗涤日用化学工业等方面。而所谓微乳液则是指一类与普通乳状液既有密切联系而又有明显区别的一类液-液分散体系。

第二章将从液-液界面的基础出发,介绍乳状液体系的物理化学,并讨论了表面活性剂和大分子化合物在液-液界面上的吸附及其在界面上的紧密分布和定向排列对乳状液稳定性的重要作用。而后描述乳状液形成和破坏的热力学,分析了乳化过程这一热力学非自发过程,并对如何通过设置能垒来减少絮凝和聚并过程进行了阐述。乳状液液滴之间的相互作用可由三部分组成:范德华吸引力、双电层之间的排斥力和由于吸附表面活性剂或大分子而形成的空间位阻效应。把这三类相互作用力结合起来,就可形成三种能量-分子间距的曲线,并由此来解释乳状液体系的稳定性和不稳定性。

第三章介绍了乳状液的形成,其中把乳化剂作为第三组分加入油/水体系中作为稳定乳状液的必要成分来讨论。乳化剂通常是由离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两亲正负离子表面活性剂和高分子表面活性剂或者聚电解质组成。制备一个稳定的乳状液通常需要两种或两种以上的乳化剂复配使用才能达到好的效果。乳化过程是一个复杂过程,通常此过程同时还伴随着诸如絮凝、聚结、多乳状液的形成及相变等过程。由于需要非常专门而复杂的技术和仪器来跟踪和监视这些过程,加之这一反应过程本身又进行得很快,因此这方面的科学研究进展相对较慢。不论是界面的宏观性质,还是各种微观界面现象都需要进一步地理解和认识。在这一研究课题中,还需要了解在动力学及平衡态条件下,热力学参量如界面张力(界面压力)、表面活性剂或大分子化合物的吸附等知识。界面流变学如界面黏度和界面的黏弹性对乳化过程的影响也是有待进一步研究的工作。从本体溶液中形成液滴,可以通过施加机械能而使其界面发生变形来形成。对这一过程的理解仍需更多地研究。

乳化过程需要的能量远远超过产生界面所需的能量。这是由于在形成曲面的过程中需要克服拉普拉斯(Laplace)压力的缘故。其他一些过程,如成膜过程、平面界面的扰动和破坏以及柱面界面的扰动和破坏也需要进一步地研究。乳化剂在形成乳化液滴过程中主要起着五个作用,即:减少界面张力;影响界面膨胀黏弹性和膨胀黏度;形成界面张力梯度;减少乳化过程中的聚并;以及由瑞利、泰勒效应和开尔文效应导致界面的不稳定性。因此,如何恰当地选择乳化剂对乳化过程和乳化后形成的乳液的稳定性都是十分重要的。在此类研究中,只有一些诸如 HLB 值(亲水亲油平衡值)和 PIT(相转变温度)等经验性的规律可以用来做参考。在第三章中将介绍一个有发展前景的评估乳化剂的概念——CER 值,即黏附能比。它是将乳化剂在界面两侧对油相和水相的分子间吸引力之比(Winsor. R 概念)与 Hildebrand 稳定性参数及 Hansen 的氢键理论结合起来而得到的。此概念对乳化剂的选择提供了更好的

参数(依据)。

第四章讨论了在重力超过热运动(布朗运动)时出现的乳状液体系的分层(creaming)和沉降(sedimentation)现象。对于极稀的乳状液体系,可以用 Stokes 方程来计算乳状液分层和沉降的速率。对于较浓的乳状液体系,由于乳状液液滴之间的相互作用,分层和沉降速率成了分散相体积分数 ϕ 的函数。在对分层和沉降的理论计算中,通常只考虑流体动力学方面的作用,可用的公式只适用于体积分数 ϕ 小于或等于 0.2 的情况。在 ϕ 值比较大的场合下,只能采用经验性的公式来处理。为了防止乳状液的分层和沉降的发生,我们一方面可以采用降低分散相和被分散相之间的密度差来解决,另一方面可以通过加入增黏剂来增大介质相(连续相)的黏度来减缓分层或沉降的速率。后一种方法不仅可以增大体系的黏度,同时由于高分子增黏剂形成了一个具有弹性的网状结构可以阻止乳状液的分层和沉降。除此之外,还可以用控制絮凝和耗散絮凝(depletion flocculation)的方法来减少乳状液的分层和沉降。耗散絮凝通常是在溶液中加入自由(非吸附)的高分子聚合物使体系发生弱的絮凝来实现的。

第五章主要讨论了乳状液的絮凝问题。出现絮凝的主要原因是体系的能垒较低或者根本不存在。对于由静电稳定的乳状液的絮凝(flocculation)过程,可以用动态热力学来处理。在没有能垒存在的情况下,体系可以用 Smoluchawski 方法,即作为扩散过程来处理。在此过程中由于存在着一个很深的引力势阱,液滴在相互接触的一瞬间就发生了聚结。对于很慢的絮凝过程,Fuchs 考虑了能量存在着最大值的情况而对 Smoluchawski 理论进行了修正。在弱絮凝的情况下,即在第二极小存在时,还要考虑逆反应即解絮凝过程。在有剪切力存在下,絮凝速率的增加或减少取决于絮凝是“强”的或是“弱”的过程。对于由空间位阻稳定的乳状液体系来说,絮凝往往是在介质对吸附高分子(或表面活性剂)链的溶剂性从良溶剂变为不良溶剂,即在 θ 条件下发生的。这一过程称之为突变絮凝(incipient flocculation),是一种灾难性的絮凝过程,

它将出现在一个非常狭窄的环境变化之中。在此种情况下,絮凝点往往与体系的“ θ ”点有着一定的相关性。尤其是在存在分子量很高的稳定剂的情况下,这种相关性就更加明显。但是,在使用低分子量的稳定剂或存在单一分子多点吸附的情况时,这种相关性就会被打破。这使得即使在乳状液处于比 θ 条件更差的溶剂(不良溶剂)下,乳状液也能稳定存在,即所谓增强空间稳定现象的出现。

消除絮凝有下列几种有效途径:对于由静电稳定的乳状液体系,如用离子表面活性剂制得的乳状液,可以通过增加能垒极大值 $G_{\max}$ 来减少絮凝。创造高的 $G_{\max}$ 的方法是使乳状液界面具有较高的界面电势 ζ 和有较低的电解质浓度。对于由空间位阻稳定的乳状液体系,可以用两种方法来消除絮凝:一是将界面用表面活性剂或高分子链完全覆盖,并牢固地锚定在/吸附在界面上,使其有较厚的吸附层;二是分散介质必须对稳定剂链有好的溶解性。这些条件可以通过使用 A-B, A-B-A 或 BA_n 型接枝或嵌段共聚物来很好地实现。在这里 B 是锚定在/吸附在界面上的固定链,而 A 是伸展在溶剂(连续相)中的稳定链部分。

第六章主要研究奥氏熟化(Ostwald ripening)、聚结(coalescence)、破乳(demulsification)和变型(phase inversion)过程。奥氏熟化的驱动力是由于小液珠和大液珠有不同的溶解度而造成的。小液珠由于有较高的化学势而具有较高的溶解度。表面活性剂通过减少界面张力和它对吉布斯(Gibbs)弹性($\epsilon = d\gamma/d\ln A$)的影响来减少奥氏熟化。当 $2\epsilon = \gamma$ 时,奥氏熟化可以降低很多。加入溶解度较低的油于体系中,如辛烷至癸烷也能降低奥氏熟化过程的速率。这主要是由于降低了油滴中的分子扩散所致。

聚结(聚并)是由于液滴之间的液膜变薄或者破坏的结果。人们对于这一复杂的过程的了解甚少。膜的破裂是由作用在膜上的表面力所致。Deryaguin 及其合作者引入了非连续压(disjoining pressure)—— $\pi(h)$ 的概念来解释膜的稳定性。 $\pi(h)$ 与膜表面中的垂直于膜的过剩压相平衡,它是由范德华力、静电双层排斥力及

位排斥力共同作用的结果。这些力平衡的结果将决定是否膜持续变薄从而导致膜的破裂,或者阻止这种破坏而使得膜能够稳定存在。遗憾的是,到目前为止还没有一个成熟的理论能完全解释膜的稳定和破坏的机理。Scheludko 及 Vrij 等人引入了临界膜厚度的概念有一定的理论价值。临界膜厚度与膜面积和范德华作用力有关。由于这一理论将膜视为平面来进行处理,所得到的结果与实验数据吻合的不好。因此有必要把“表面波纹/不平整性”加以考虑来对这一理论进行修正。由于膜的排液和破裂是一个动力学过程,因此可以采用类似的方法处理聚结过程。Van der Tempel 采用动力学方法首先处理了聚结过程。在一个已絮凝的乳状液体系中,聚结过程是一级反应过程,因此其速率常数可以通过将液滴的数目的对数对时间作图来获得。常见有几种方法可以用来减少或阻止乳状液的聚结:①使用混合表面活性剂以此增加吉布斯弹性和表面黏度,或者使其在油/水界面形成液晶相;②使用大分子(如蛋白质)或者合成大分子(如聚乙烯醇 PVA)。

在某些工业应用中则需要通过增强聚结的方法来实现,例如原油的脱水、污染控制、污水处理等。那些能够降低 Gibbs-Maragoni 效应的物质如具有高表面活性的共聚物均可用来促进聚结作用。根据不同的应用目的,可以用机械的或者化学的过程来达到破乳的目的。破乳过程在许多工业,尤其是对石油工业有着重要意义。破乳主要有两种方式,一种是通过机械或物理方法,如电场法,过滤法,沉降法等;另一种方式是化学的方法,例如,加入能够吸收水分的物质,调节体系的 pH 值,添加电解质,使用某种可以溶解乳状液保护膜的溶剂等。

乳状液变型的出现可以由分散相的体积分数超过某一临界堆积分数 ϕ_c 而引起,或者由于改变环境条件所造成。例如,对于水包油型由聚氧乙烯类非离子表面活性剂稳定的乳状液,在升高温度到达乳化剂的相转变温度时或以上时,体系就会发生变型。

第七章讨论了乳状液的流变性能。乳状液的流变特性取决于分散相的体积分数、分散相的液滴大小与分布以及液滴之间的相

互作用。表面流变性(二维流变学)受到多种表面活性剂膜、大分子表面活性剂以及聚电解质的影响。界面黏度、界面弹性与乳状液的稳定性之间的相关性在许多情况下存在。用蛋白质膜稳定乳状液就是一个很好的例证。浓乳状液的黏弹性对乳状液的应用和维持长期物理稳定性至关重要。许多符合“硬球”分散模型的乳状液体系在超过临界体积分数后,其相对表观黏度迅速增大。对于浓乳状液可以用振荡黏弹仪来测定其流变参数。从振荡黏弹性测量我们可以得到复合模量 G^* , 弹性模量 G' (储存模量) 和黏性模量 G'' (损耗模量)。此三个量均为振荡频率的函数。通过控制频率的范围,可以得到 G^* , G' , G'' 与乳状液体积分数之间的函数关系,并由此研究乳状液液滴之间的相互作用。影响乳状液流变性能有多种因素,主要有乳状液内相的体积分数,分散体的黏度,液滴的大小和分布,连续相的黏度及化学组成以及乳化剂本身的性质等。

第八章介绍了表征乳状液特性和评估乳状液长期物理稳定性的一些实验方法。测量界面张力有以下几种方法:Du Nouy 环法,滴体积及滴重法,Wilhelmy 吊片法,悬滴法和躺滴法,以及旋滴法(此法用来测定超低界面张力区域)等。界面压力可以用 Langmuir 槽法来测定。该方法也可用来测定界面的膨胀弹性。测量界面黏度和弹性并非一件易事,用扭摆式黏度仪测量时不容易控制好剪切速率和振幅,而使用旋转扭力流变仪可以控制切速但测定灵敏度又不够高。

絮凝速率可以通过测量浊度及光散射(对稀乳状液)随时间的变化来得到。对于浓乳状液可以用颗粒计数器法测定。例如,用 Coulter Counter 或流动超显微镜等来计算絮凝速率。也可以用测量一个平面的液/液界面的静置时间来测聚结速率。

乳状液的流变性能可以用旋转黏度计通过测得体系的剪切应力与剪切速率之间的关系来获得。同心圆筒式、锥板式或平行平板式等几何体黏度计均可用于上述测量。对于低变形率的测量,需要用特殊的流体测量装置来进行。低变形测量可以分为两大类

型:瞬态法和静态法。在瞬态法中可以在恒定切力下测定变形量(切变)与时间的函数关系(蠕变测量),或者将切变量(相对形变)固定来测量切应力随时间的变化(切应力松弛)。在动态测量中,可以将一个具有振幅为 γ_0 的正弦振荡切应变(或者切应力 τ_0)施加于乳状液待测体系中,监测其不同频率下的响应切应变(或切应力)以及相位角的移动 δ 之间的关系,由此可以得到 G^* , G' 和 G'' 。

第九章将介绍多乳状液(multiple emulsions)。这是一种在分散相中包含了另一相的小乳状液液滴的乳状液,其最内相往往与最外相性质相近。常见的有水包油包水(W/O/W)和油包水包油(O/W/O)型的多乳状液。多乳状液通常由两步乳化的方法来制备。以水包油包水(W/O/W)为例,可以首先选用具有低 HLB 值的表面活性剂(乳化剂 I)通过高速搅拌先制得油包水(W/O)的乳状液,然后将其在低速搅拌下加入到溶有较高 HLB 值表面活性剂(乳化剂 II)的水溶液中。生成的多乳状液的稳定性取决于所用的两种乳化剂的匹配性。稳定的多乳状液往往很难制得,尤其当内部的小液滴含有可溶性物质时更是如此。必须控制外相的活性,以防止内外相物质传递和扩散的发生。因此,多乳状液在药物制剂、化妆品以及农药制剂中作为缓释剂的应用是一个很有发展的研究和应用领域。

第十章讨论了悬乳状液(suspoemulsions)体系。这是一种由悬浮体(suspensions)和乳状液(emulsions)的混合体系,因而被称为悬乳状液。该体系集中了两种体系所有的颗粒之间、液滴之间的相互作用,同时增加了颗粒与液滴之间的相互作用,反映出二者所具有的所有不稳定因素,如絮凝、聚结、奥氏熟化、变型、沉降、分层等。因此,悬乳状液是一个相当复杂的体系,其中许多过程和相互作用不论在理论上还是在实际应用中都没有得到解决,是一个亟待研究的领域。本章将对悬乳状液的特征,体系的不稳定因素以及该体系在工业上的应用做一个简单的介绍。

第十一章介绍了微乳状液的形成和特性。微乳状液是一类具

有热力学稳定的液/液分散体。微乳状液用膨胀胶束来描述也许更恰当。阐明微乳状液的形成和稳定性的理论主要有三种。第一种是 Schulman 及其合作者的混合膜理论。该理论将界面膜视为具有表面压为 π 的二维第三相体。当表面压力等于或大于总界面张力时,膜的自发扩张出现,从而形成热力学稳定体系。第二种理论是 Shinoda 及其合作者提出的增溶效应理论。该理论把微乳状液作为膨胀胶束来看待,即把它作为普通胶束或反胶束的一种扩展衍生物。第三种理论是 Ruckenstein 和 Overbeek 提出的热力学理论。该理论考虑了在微乳形成过程中的各种热力学过程,包括表面活性剂与水的混合;助表面活性剂和油的加入;界面的膨胀与液滴的分散。以上三种理论的主要结论是:形成(超)低界面张力是必需的,它是补偿在微乳状液形成中由于分散过程中的负熵作用而对自由能的贡献。影响微乳状液类型是油包水(W/O)还是水包油(O/W)的主要因素是表面活性剂分子在界面上的几何堆积(排列)情况。常用表征微乳状液的性质有下列几种方法:散射法(光散射法和中子散射法),电导法和核磁共振法等。

第十二章介绍了测定乳状液内外相各组分的技术,主要包括乳状液内相和外相的判定(如染料法、电导法、稀释法)和分析测定化学组分的两大类(破坏性分析法和非破坏性分析法)方法。在破坏性分析法中重点介绍了滴定法、总有机碳分析法、离心法、蒸馏法、溶剂萃取法、差热扫描法等。在非破坏性分析中对电容法、电导法、微波法、辐射散射法、光谱法、超声法、密度法、黏度法等做了简单介绍。

在结语中,作者将对乳状液不稳定性方面的一些基础问题和新的信息给予评论,特别是在乳状液的分层/沉降和絮凝方面的研究进展加以评述。应该看到在乳化和聚结方面仍然缺乏一些基础性研究的知识。这一方面要求在乳化剂选择的定量研究方面下功夫;另一方面对膜的薄化和破裂过程所涉及的物理力做更多的研究。无论在基础研究还是在实际应用中,乳状液的流变学仍是一个亟待发展的领域。多乳状液在化妆品、药剂制品及农药制剂中