

应用报告

应用报告： 297
 行业部分： 食品、制药、石油
 作者(s)： Parisa Bazazi,
 S.HoseinHejazi
 卡尔加里大学
 日期： 09/2021



方法：



液滴形状分析仪-DSA100

振荡滴模块-ODM

关键词：

界面流变学，界面张力，中内相皮克林乳液，纤维素纳米晶体

颗粒负载界面体系的界面流变学

皮克林乳液的形成与稳定性

一篇来自阿尔伯塔省卡尔加里大学（加拿大）的一篇客座文章

界面张力测量通常是用量化表面活性剂和颗粒在液-流体界面的吸附。虽然这些测试提供了关于乳液形成的有价值的信息，但它们并没有揭示颗粒-表面活性剂界面层的结构，这代表了乳液的稳定性。我们研究了纤维素纳米晶体(CNC)作为绿色生物相容性纳米颗粒，其分散对油水界面粘弹性的影响，从而影响乳状液的形成和稳定性。通过比较粘弹性数据与油水界面的共聚焦和低温扫描电镜图像，我们发现高粘弹性模量与界面上表面激活的 CNC 粒子的内联结构相关。界面流变是在油水体系中进行测量的，其中两种液体的粘度都较低，以减少体相粘性力的影响。由于高粘度油在食品、制药和石油工业中有广泛应用，为此我们开发了一个乳化图，并将我们的发现扩展到高粘度油，其中则需要界面粘弹性的知识。



背景

纤维素纳米晶体(CNCs)是一种从木材、棉花或其他植物源中提取的天然、杆状、高结晶的胶体颗粒。作为乳液稳定剂，CNCs 受到广泛的关注。在 CNC 稳定乳液中，CNCs 在界面上的吸附、其表面电荷以及它们相当大的尺寸阻止了液滴的聚结，从而形成了高稳定性的皮克林乳液。静电力和空间斥力对 CNC 稳定乳液的影响已经在文献中[1,2]得到了广泛的研究。然而，CNCs 在液-液界面上的力学性能较少受到关注。

界面粘弹性代表了界面的力学性能，可能会显著影响液-液界面的性能。利用特定变形下移动界面的响应来表征界面的强度。[3,4]

膨胀界面流变学揭示了由表面积的变化引起的两种界面性质，即弹性和粘性。这些性质对乳状液的形成和稳定性有不同的影响。界面张力(IFT)与表面积变化的程度和速度分别称为表面弹性和粘性。弹性（储存）和粘性（损失）模量是通过改变界面面积和同时测量产生的界面张力 IFT 来

获得的。界面的响应就以粘性和弹性模量的算术平均数表示 $E = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ ，其中 E 称为“表面膨胀模量”。测量的 E 有两个部分：实际 (E') and 虚拟 (E'')，分别反映了弹性和粘性部分。本研究采用 KRÜSS DSA100 的液滴振荡法 (ODM) 测量了 CNC 颗粒负载界面的界面粘弹性模量。[5]

实验部分

材料和样品制备

3 wt% CNC 分散液 (Alberta Innovate) 用作纳米颗粒分散液的原料。悬浮液中的 CNC 纳米颗粒呈杆状结晶，长度为 100-500nm，直径为 5-15nm。以临界胶束浓度 (CMC) 为 0.92 mmol/L 的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, Sigma) 作为阳离子表面活性剂。油相为庚烷 (无水, 99%, Sigma; 密度为 0.684g/cm³、粘度为 0.376 mPa·s) 和粘性矿物油样品 (Drakeol 35: 密度为 0.876g/cm³、粘度为 135 mPa·s)。制备不同浓度的 CNC-CTAB 分散液，用于乳化液制备和界面张力/流变测量。-

IFT 和流变测量

采用悬滴法 (DSA100, KRÜSS) 测量了 CNC-CTAB 分散液和油相的界面张力 IFT。将带有水相的不锈钢针头 (外径 = 1.8mm) 浸入 40mL 油样中形成水相的悬滴，并记录了样品长达 8000s 的数据。界面弹性是通过在液滴的面积上施加一个正弦扰动，并使用傅里叶变换来分析测量界面张力 IFT。通过之前的系统研究发现，液滴在 1Hz 的频率和液滴表面积 5% 振幅的条件下振荡，以确保响应结果的线

性。测量是在染色的油相和水相中进行的，随后这些样品用于乳化测试。

结果

界面粘弹性

随着液滴体积 (表面积) 的变化，纯 CNC 分散液的 IFT 保持不变 (图 1a)。相比之下，纯 CTAB 溶液的 IFT 随正弦变化而周期变化 (图 1b)。对于可溶性表面活性剂，例如 CTAB 和表面改性 CNC 颗粒，一旦表面积改变，表面活性剂和颗粒在体相与界面之间的交换，直至达到平衡表面张力。因此，在这些体系中，表面张力不是恒定的，而是取决于面积的变化程度和速度，以及表面活性剂向界面的吸附/脱附的速率。与纯 CTAB 溶液 (~ 0.5 mN/m) 相比，CNC-CTAB 分散相溶液 (~ 1 mN/m) 中的 IFT 变化幅度显著增加的，如图 1c 所示。表面活性剂 (CTAB 分子) 比表面改性的 CNC 颗粒更小。因此，它们可能具有较高的吸附-脱附速率，对表面积变化的响应速度更快。图 1d 显示了 CNC 浓度范围内的界面弹性模量 (红色左轴) 和粘性模量 (蓝色右轴)，其中 CTAB 浓度为 0.05 (圆圈符号)、0.10 (三角形符号) 和 0.50 (正方形符号)。在所有测试浓度中，界面粘性模量明显小于弹性模量。界面弹性模量增强的幅度取决于 CNC 和 CTAB 的浓度。图 1d 表示在 CNC 阈值浓度 (0.5 wt%) 时，此时 CNC-CTAB 系统的弹性模量显著增加。与表面活性剂溶液的粘弹性相比，CNC-CTAB 颗粒存在时的粘弹性增加，可能是由于界面上吸附的 CNC-CTAB 颗粒尺寸更大。

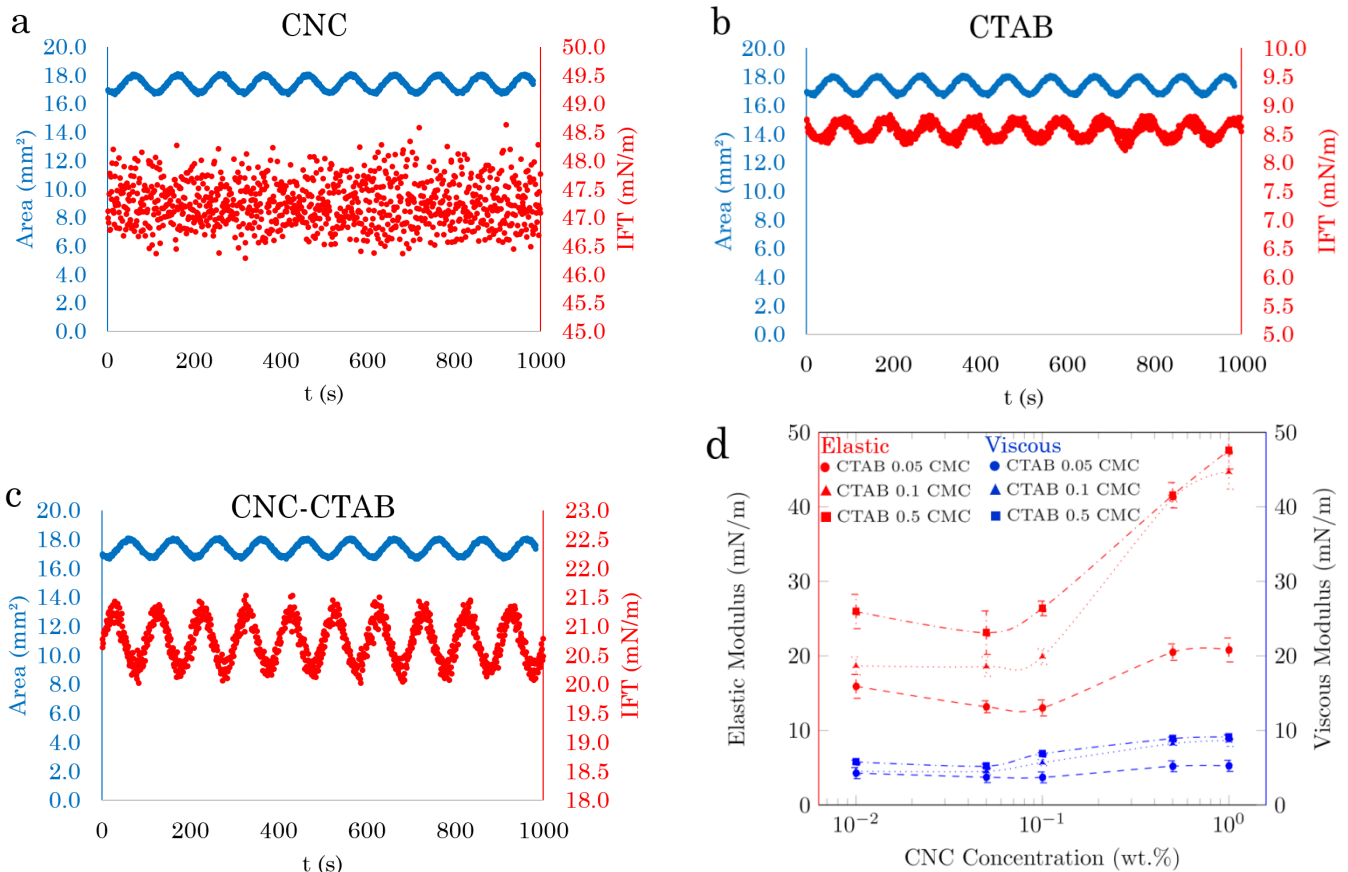


图 1 : (a)纯 CNC 分散液(0.5 wt.%)、(b)纯 CTAB 溶液(0.5 CMC)和(c)CNC-CTAB(0.5 wt.%, 0.5 CMC)色散在正弦形变过程中 IFT 的变化。(d)CNC-CTAB 分散液的弹性和粘性模量。虚线只是引导拟合线。

乳液形成

由相同体积的油相和水相进行摇晃或磁性搅拌制备好 46 – 50 mN/m 乳液，生成水包油(O/W)乳液，其稳定性取决于 CNC-CTAB 浓度。由于这些体系的高表面张力(46 – 50 mN/m)，去离子水和 CNC 分散液不能通过低能乳化技术形成乳液。CTAB 溶液可乳化油，但乳液只能稳定约 20 分钟。生成稳定乳液的最小 CNC 和 CTAB 浓度分别为 0.50wt.%和 0.10 倍临界胶束浓度 (CMC)。图 2 展示了在 CNC-CTAB 浓度平面上乳液的形成和稳定/不稳定乳液区。在 (0.5wt.%、0.1 CMC)、(1wt.%、0.1CMC)、(0.5wt.%、0.5CMC) 和 (1wt.%、0.5CMC) 下生成的乳液稳定 6 个月以上。与 CNC-CTAB 分散液(图 1d)相比，这四种分散液具有较高的界面弹性模量 (在 ~ 40 – 50 mN/m 的范围内)。

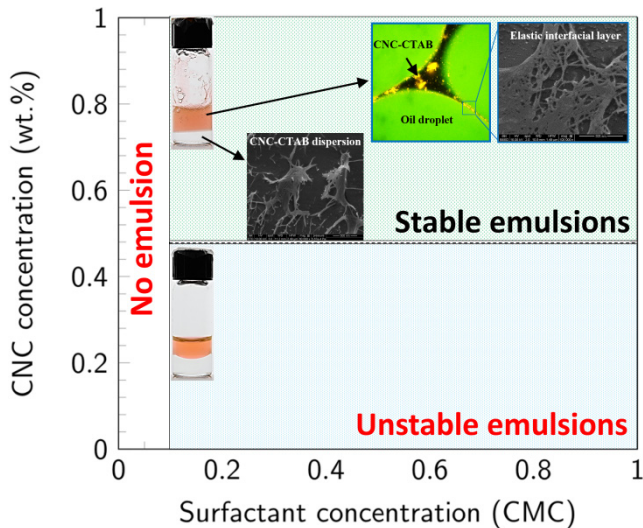


图 2 : 乳液形成和稳定性图

中内相乳液

中内相乳液(MIPE)是通过在初始稳定的乳液中添加连续体积的油而产生的。图 3 显示了在(CNC 1.00wt.%+CTAB 0.10CMC)与油水体积比在 1、2、3 和 4 时制备的乳液的共聚焦显微图。油相颗粒和 CNC 颗粒分别用绿色和橙色表示。共聚焦图像显示，在油滴表面存在 CNC 颗粒。

平均液滴大小随着油水体积比从 1-4 而增加。随着油量的增加，界面上 CNC-CTAB 颗粒的覆盖范围减小，从而形成油滴较大的乳液。

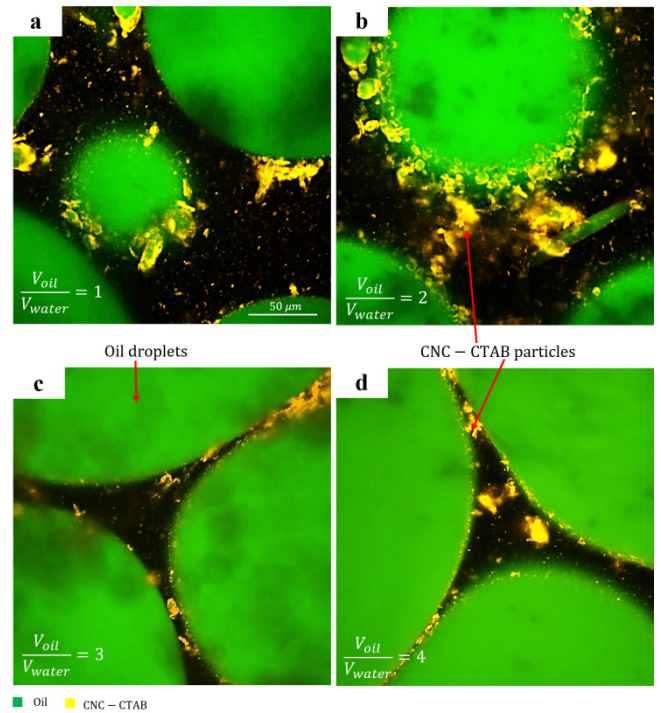


图 3 : 中内相乳液的共聚焦图像和表面改性 CNC 颗粒在界面上的分布。

CNC-CTAB 稳定的粘性油水界面

我们用 CNC-CTAB 分散液和高粘度矿物油样品(粘度为 135 mPa·s)进行了低能乳化实验。与庚烷体系类似，乳液不是用纯 CNC 分散液生成的，而用纯 CTAB 溶液生成的乳液只能稳定不到一个小时。与庚烷体系一致，用 CNC ≥ 0.5 wt.% 和 CTAB ≥ 0.1 CMC 分散液与粘性矿物油可以形成稳定乳液。图 4a 显示，用这些分散液生成的乳液高度稳定，12 小时后乳液体积减少小于 10%。与庚烷情况相似，摇晃产生的矿物油滴的平均半径为 200 μm。图 4b 显示了油水体积比 (1、2、3、4) 和 CNC 1.00wt.%-CTAB 0.50 CMC 分散液产生的中内相乳液的液滴尺寸分布和平均液滴尺寸。虽然油相密度、粘度和极性可能会影响油水界面性质，但 CNC-CTAB 分散液可以与庚烷形成稳定乳液，也可与高粘度矿物油产生稳定的乳液，两种乳液都具有接近的稳定性和平均液滴尺寸。生成稳定乳液的分散液在庚烷-水界面的界面粘弹性达到最大值。因此，有人可能认为，庚烷-水界面的界面性质也可以推断产生稳定的高粘度油乳液所需的条件，在这些条件下，直接测量界面膨胀弹性是不可行的。事实上，较高的液体体相粘度可能会影响界面对振荡的响应，因此，在高粘度油系统中精确测量界面粘弹性似乎具有挑战性。

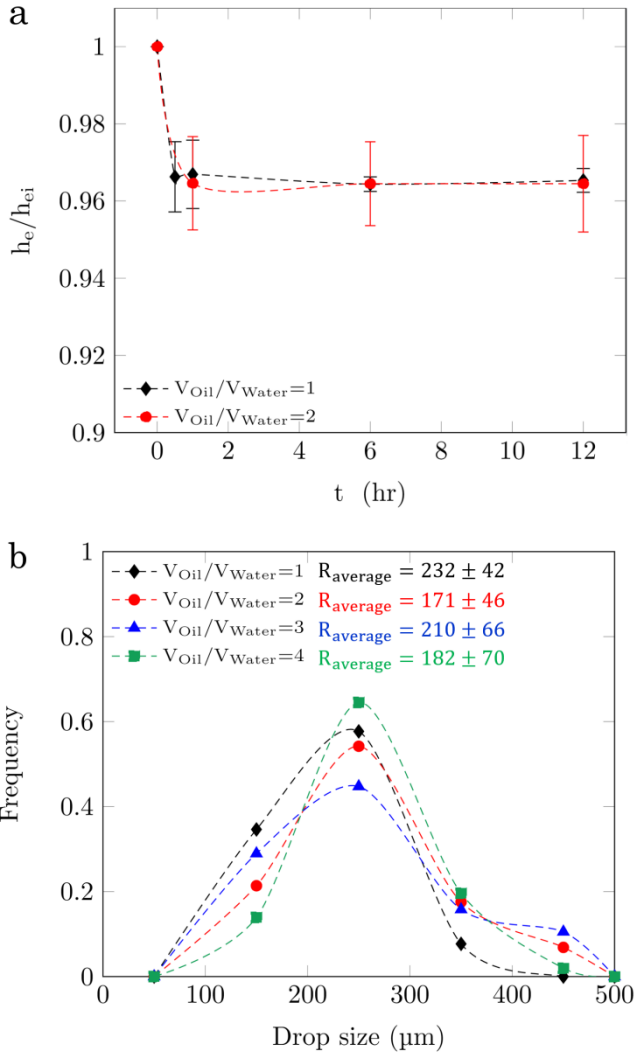


图 4: 矿物油乳化液的表征。(a)乳化液的稳定性。 $V_{oil}/V_{water}=1.0$ 和 2.0 的乳液 12 小时的标准化高度。 $h_e/h_{ei} \geq 0.95$ 表明存在稳定的乳液。误差条表示 8 个测量值的平均值的标准偏差, 包括 4 个由不同 CNC-CTAB 浓度稳定的乳液和 2 个样品重复。(b)用 CNC 1.00 wt.-%-CTAB 0.50 CMC 分散液生成的中内相乳液的平均液滴尺寸和液滴尺寸分布。

总结

在这项工作中, 我们测量了表面活化的 CNC 颗粒在庚烷-水界面的界面流变学。当界面粘弹性达到一定高度平台时, 其强度并不会通过进一步增加表面活性剂-颗粒浓度而显著增加。CNC-CTAB 高于最佳浓度时, 使用低能乳化技术就能使其与庚烷 (代表低粘度油样品) 和矿物油 (代表高粘度油样品) 产生稳定的中内相水包油乳液。因此, 界面粘弹性数据可以作为乳状液形成和稳定性的指标, 我们可以将我们的发现扩展到粘度比庚烷大三个数量级的矿物油样品。

文献

- (1) Cherhal, F.; Cousin, F.; Capron, I. Structural description of the interface of Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* 2016, 17, 496–502.
- (2) Hu, Z.; Ballinger, S.; Pelton, R.; Cranston, E. D. Surfactant- enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 439, 139–148.
- (3) Fuller, G. G.; Vermant, J. Complex fluid-fluid interfaces: rheology and structure. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2012, 3, 519–543.
- (4) Fuller, G. G. Rheology of mobile interfaces. *Rheol. Rev.* 2003, 77– 124.
- (5) Bazazi, P.; Hejazi, S. H. Cellulose Nanocrystal Laden Oil-Water Interfaces: Interfacial Viscoelasticity, Emulsion Stability, and the Dynamics of Three-Phase Contact-Lines. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2021, 60(13), 4892-4902.

我们感谢作者撰写的这篇科学文章, 并感谢他们同意在 KRÜSS 上发表它。

您可以在我们的网站上找到更多有趣的应用程序报告

<https://www.kruss-scientific.com/zh-CN/know-how/application-reports>