

综述

# 复合型乳液拓扑结构调控及其应用研究进展

郭永顺<sup>1</sup>, 贾康乐<sup>2\*</sup>, 黄淋佳<sup>2\*</sup>, 麦裕良<sup>2</sup>, 文武<sup>2</sup>, 方岩雄<sup>1\*</sup>

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省石油与精细化工研究院 广东省工业表面活性剂重点实验室, 广东 广州 510665)

**摘要:** 复合型乳液由于内相拥有多种不相溶的组分且可作为模板制备各向异性材料而备受关注, 其特殊的结构和性能已成为科学研究热点, 如何利用复合型乳液相行为及拓扑结构进行简单可控和批量化制备是该研究方向中的重点和难点。该文着重阐述了近期国内外对复合型乳液拓扑结构的调控方法, 主要有微流体法、相分离法、一步高速剪切法及刺激响应调控等方法, 并说明了不同调控方法的优势及弊端。目前关于该方面的综述侧重于阐述单个方法的研究进展并没有对不同方法的对比。利用简单、无污染、智能且能大批量制备的方法来调控复合型乳液是今后发展趋势。介绍了复合型乳液拓扑结构的调控在光学透镜、传感器、材料及生物医药等方面的应用。

**关键词:** 复合型乳液; 拓扑结构; 刺激响应

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-5214(2020)05-0865-11

## Research progress on the regulation and application of complex emulsion topological structure

GUO Yongshun<sup>1</sup>, JIA Kangle<sup>2\*</sup>, HUANG Linjia<sup>2\*</sup>, MAI Yuliang<sup>2</sup>, WEN Wu<sup>2</sup>, FANG Yanxiong<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Industrial Surfactant, Guangdong Research Institute of Petrochemical and Fine Chemical Engineering, Guangzhou 510665, Guangdong, China)

**Abstract:** Complex emulsion has attracted much attention due to its incompatible components and being used as a template to prepare anisotropic materials. It has become a new hotspot of research for its special structure and properties. How to achieve complex emulsion phase behavior and topological structure in simple control and mass production is the key and difficult point in this research direction. In this paper, the methods of controlling the topological structure of complex emulsions at home and abroad are discussed, including microfluidic method, phase separation method, one-step high-speed shearing method and stimuli-responsive regulation method. Moreover, the advantages and disadvantages of different control methods are explained. However, the current reviews on this aspect focus on explaining the research progress of a single method and there is no comparison between different methods. It is a developing trend that the method of controlling the topological structure is simple, pollution-free, intelligent and mass-produced. The application of complex emulsions with different topological structure in optical lenses, sensors, materials and biomedicine is introduced.

**Key words:** complex emulsion; topological structure; stimuli response

复合型乳液是一类由多种不相混溶的内相所构成的粗分散体系, 主要包含多重乳液<sup>[1]</sup>、Janus 乳液<sup>[2]</sup>

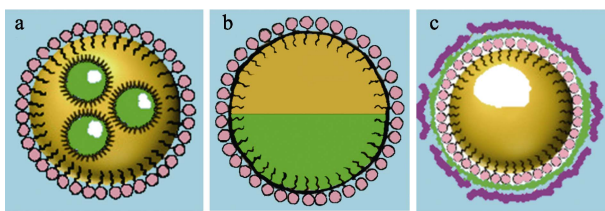
和多层乳液<sup>[3]</sup>(见图 1)。多重乳液在结构上具有多室结构, 即 W/O 型和 O/W 型乳液可以同时存在于

收稿日期: 2019-08-26; 定用日期: 2019-11-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190818

基金项目: 国家自然科学基金(21802025); 广东省科学院专项项目(2019GDASYL-0302016); 广州市科技计划项目(201804020004)

作者简介: 郭永顺(1995—), 男, 硕士生。联系人: 贾康乐(1987—), 男, 硕士生导师, E-mail: jiakangle2008@126.com; 黄淋佳(1968—), 男, 教授级高工, 硕士生导师, E-mail: huanglinjia@sina.com; 方岩雄(1964—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: fangyx@gdut.edu.cn。

同一体系中,以 W/O/W 型和 O/W/O 型复合乳液最为常见;Janus 乳液是由具有不同的化学和物理性质的两种油相半球组成,从而使得 Janus 液滴的拓扑结构具有各向异性;而多层乳液的液滴是由多层离子型表面活性剂和带相反电荷的聚电解质层包裹而成。近些年来,复合型乳液因其独特的结构特征,在食品、药物传递、化妆品、光学透镜、生物分析及材料领域展现出良好的应用前景<sup>[4-9]</sup>,并越来越受到研究者的重视,是当前乳液领域的主要研究方向之一。特别在材料领域,因复合型乳液的模板作用,已成为各向异性材料制备的主要方法,通过改变体系成分含量,可实现各向异性材料拓扑结构的调控,从而表现出许多特殊的性能。如,通过模板作用制备的 Janus 粒子,极易进行各向异性修饰,在界面上具有强的吸附特性,并且还具有较强的聚集行为,易发生自组装,从而进一步组装成具有多层次复杂结构的大聚集体或新型功能材料,这些特征使其在表面活性剂、药物运输、界面修饰、电子纸、传感器及油水分离等领域有着广泛的应用前景<sup>[10-14]</sup>。但是,通过精细的设备或者改变体系内各成分含量来调控复合型乳液拓扑结构,并进一步制备各向异性材料,大多存在反应过程繁琐、操作麻烦且不能大批量制备等问题。该文综述了近十几年来关于复合型乳液拓扑结构的调控方法,对比了各种方法的优势及弊端,讨论了复合型乳液的不同拓扑结构在相关领域的应用,并对该领域今后的发展方向提出了展望。



a—多重乳液; b—Janus 乳液; c—多层乳液

图 1 复合型乳液的主要类型

Fig. 1 Main types of complex emulsions

## 1 复合乳液拓扑结构的调控方法

### 1.1 微流体法

微流体法是调控复合型乳液拓扑结构的经典方法,也是目前构建复合型乳液较为成熟的方法。该方法是指通过两个通道将两种不同化学组分的流体同时注入到含有表面活性剂的水流体中,由于这两种流体不相溶,在表面活性剂的作用下在通道边缘形成一个单独的复合型液滴。该方法具有高度的灵活性和可控性,在医疗行业<sup>[15]</sup>、药物制备<sup>[16]</sup>、各向异性聚合物颗粒<sup>[17]</sup>等领域都有很好的应用前景。

哈佛大学 WEITZ 课题组<sup>[18-20]</sup>在复合乳液拓扑结构的调控方面作了大量贡献。早在 2005 年就利用同轴微毛细管将 3 种不相混溶的流体相互分离并在汇合处一步乳化形成液滴(见图 2),当 3 种流体的流速发生改变,双重乳液的液滴尺寸以及内相液滴的数量都会发生相应的变化,通过将挥发性流体作为中间相并随后将其蒸发,能得到相应结构的聚合物<sup>[21]</sup>。

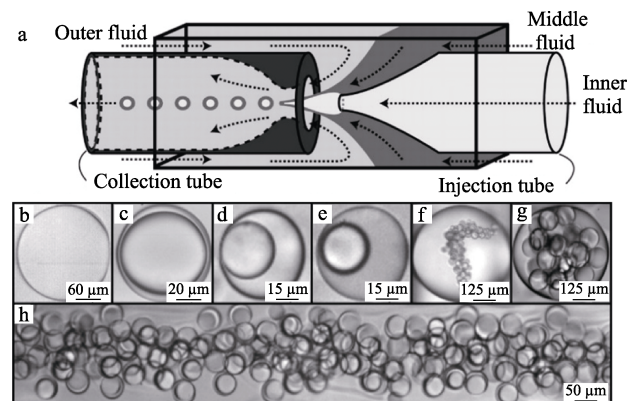


图 2 a—同轴微毛细管流体装置的示意图; b~e—仅含有一个内部液滴的双重乳液; f~g—含有许多液滴的双重乳液; h—双乳液滴<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Schematic of the coaxial microcapillary fluidic device (a); double emulsions containing only one internal droplet (b~e); double emulsions containing many internal drops (f~g); double emulsion drops (h)<sup>[21]</sup>

在早期使用微流体法调控复合乳液的拓扑结构时,对于制备更高级的复合乳液仍然是个难题。为此,WEITZ 课题组<sup>[22]</sup>又对毛细管微流体装置进行了改进,将乳化流程分为两个步骤进行。首先通过圆柱形通道将最内层流体乳化形成液滴,随后通过方形毛细管将液滴注入外部流体中,再次乳化成高度单分散的液滴。由于乳化步骤是分开进行的,通过对设备尺寸和流体流速的控制,能够精确控制液滴的数量,最终达到对乳液拓扑结构调控的目的。

此外,WEITZ 课题组<sup>[20]</sup>还尝试使用  $\theta$  形锥形毛细管和圆形毛细管相结合的方式调控复合乳液的拓扑结构,将两种不混溶的油相通过  $\theta$  形毛细管相互独立地通入圆形毛细管中,然后乳化形成液滴。当  $\theta$  形毛细管内的流体流速发生变化时,液滴的大小和形状也会发生变化。利用乳液的模板效应,选用能进行光聚合的单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)作为聚合相,氟烃油(FC-77)作为油相,此外,还将亲水性二氧化硅颗粒掺入 ETPTA 中,将液滴在 UV 光下诱导 ETPTA 聚合,调控得到表面由凸面亲水和凹面疏水组成的新月形状的固体颗粒。

清华大学的徐建鸿课题组<sup>[7,23-32]</sup>利用微流体法在复合型乳液的拓扑结构设计和调控等方面也进行了大量的研究。2012 年, 该课题组<sup>[33]</sup>利用微流体方法, 调控得到了单分散的水包油包气 (G/O/W) 和油包水包气 (G/W/O) 的双乳液。通过对内相组分和流体流量的控制, 可以调控得到内相组分不同但拓扑结构一致的双乳液。与此同时, 该课题组还开发一种数学模型用于对双乳液拓扑结构和尺寸进行调控。

同年, 该课题组<sup>[34]</sup>对此调控体系进行了改进, 消除了双通道内的流体汇合时所产生的相互干扰, 确保了内相和中间相的流动独立性, 制备得到具有高气体体积分数的 G/O/W 乳液, 并且调节油相和水相的流速以得到不同油层厚度的复合乳液。该课题组<sup>[35]</sup>还利用去离子水为内部水相, 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体 (ETPTA) 为内部油相, 以及混有表面活性剂脱水山梨醇油酸酯 (Span80) 的液体石蜡为外部油相, 成功制备出 W/O 型 Janus 乳液。通过对拓扑结构理论分析模型和液体理化性质的研究发现, 改变两种不相溶内相的流速比会使乳液拓扑结构发生变化。并且, 当流体在毛细管汇合处形成 Janus 乳液时, 由于 Span80 在液体石蜡中的浓度不同, 会使得三相界面张力发生变化, 从而形成不同拓扑结构的 Janus 乳液。

另外, 该课题组<sup>[36]</sup>对三相复合乳液的拓扑结构进行了系统的研究。结果发现, 除了利用微流体装置精确调控复合乳液的拓扑结构之外, 通过对液滴所处环境的溶液进行替换, 液滴内部两相界面张力会发生改变, 导致复合乳液能够在 4 种拓扑结构之间实现可逆的变化 (见图 3)。

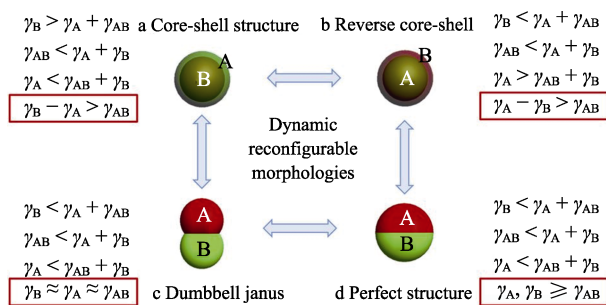


图 3 4 种复合乳液的拓扑结构及其界面关系的变化过程<sup>[36]</sup>  
Fig. 3 Transformation process between four complex emulsions topological structure and their interface relationships<sup>[36]</sup>

考虑到流体在毛细管道内流动时会受到黏性和剪切应力的干扰, MIDDELBERG 课题组<sup>[37]</sup>以葵花籽油、乙醇和水混合物为分散相, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液为连续相, 先将三元分散相从垂直通道引入, 而含有 SDS 的连续水相则从平行主通道流过。由于乙醇可以快速地由油相扩散到连续水相,

一旦分散相渗透到主通道中, 油相中的乙醇就转移到连续水相, 然后在 T 结处剪切形成 W/O/W 型双重乳液。通过改变表面活性剂的浓度和油相的组成, 最终实现复合乳液拓扑结构的调控。

目前, 利用微流体技术构建 Janus 乳液并调控其拓扑结构已较为成熟, 该技术能够对复合型乳液的液滴尺寸分布、拓扑结构以及组成成分进行精细调控, 这有助于制备表面结构更为精密的材料, 可进一步提高复合型乳液在高端智能领域的应用。但微流体技术存在装置复杂、制备效率低、难以大规模制备复合乳液等问题, 这些弊端限制了其在实际生活中的应用。

## 1.2 相分离法

除了使用微流体法对复合乳液拓扑结构进行调控之外<sup>[38-39]</sup>, 相分离法也是调控的常用方法。其主要是通过刺激诱导相分离和质量转移诱导相分离使含有多个成分的均相液滴发生相分离形成微分散相小液滴, 这些小液滴发生聚集, 最终将初始的普通乳液重塑成拓扑结构更复杂的复合型乳液。

### 1.2.1 刺激诱导相分离

刺激诱导相分离指的是通过对体系进行热、光或 pH 处理, 使体系中两个或多个组分的溶解度等性质发生变化, 最终实现调控复合乳液拓扑结构的目标。2014 年, CHEONG 课题组<sup>[40]</sup>设计了一种基于螺吡喃衍生物 (SPO)、N-异丙基和荧光基团聚合而成的无规共聚物, 利用无规共聚物、表面活性剂 Span80 和添加剂 2,2-二乙氧基苯乙酮 (DEAP) 在 W/O 液滴中的共同作用, 在紫外光下诱导液滴发生相分离以调控得到不同拓扑结构的复合乳液。研究发现, 在紫外线照射下, 无规共聚物中的 SPO 基团能发生螺-部花青异构化产生氢键受体, 而 DEAP 则会裂解成含有氢键供体的衍生物, 两者发生氢键作用导致共聚物的亲水性降低, 从而发生相分离, 而 Span80 能加速 W/O 液滴中的相分离以得到 Janus 液滴 (见图 4)。此外, 通过控制紫外光的开闭以及照射时间, 可以得到不同拓扑结构的复合乳液。光是一种较为易得的资源, 以光为刺激源诱导相分离调控复合乳液的拓扑结构具有无污染、效率高、响应快且操作简单等优点。

温度的高低会影响各种化学成分在体系内的物理化学性质, 因此, 可在不同温度下构建不同拓扑结构的复合型乳液。2015 年, SWAGE 课题组<sup>[41]</sup>将在常温下具有最低共熔点 ( $T_C$ ) 的正己烷 (H) 和全氟正己烷 (F) 作为分散相, 氟碳表面活性剂 Zonyl FS-300 水溶液为连续相, 在高于  $T_C$  时对体系进行乳化, 然后冷却到  $T_C$  以下诱导液滴发生相分离以产生不同拓扑结构的复合乳液 (见图 5)。

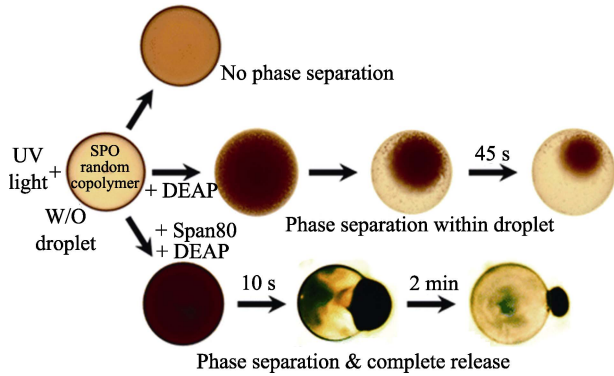


图 4 在紫外光照射下, W/O 液滴中的无规共聚物相分离图像<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Image of the phase separation of random copolymer in the W/O droplet under UV<sup>[40]</sup>

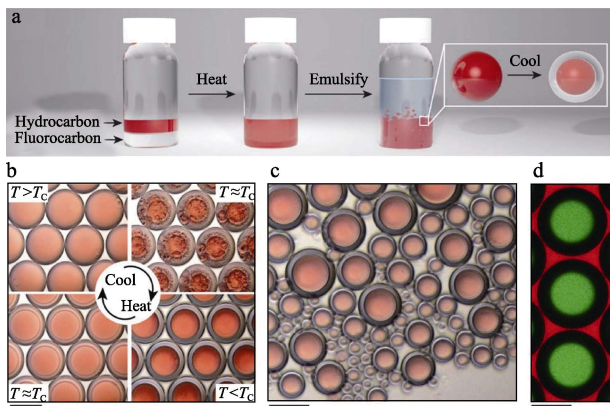


图 5 a—复合乳液的调控过程; b—温度控制相分离以调控复合乳液结构; c—振荡制备复合乳液; d—H/F/W 双乳液液滴的横向共聚焦截面<sup>[41]</sup>

Fig. 5 (a) Control process of complex emulsion; (b) temperature-controlled phase separation can be used to control the structure of complex emulsion; (c) emulsions made by bulk emulsification; (d) lateral confocal cross-section of H/F/W double-emulsion droplets<sup>[41]</sup>

进一步研究发现, 可以将相同的原理应用到两个内相以上的复合型乳液, 并对其拓扑结构进行调控。该研究是利用两种分散相具有  $T_c$  的性质来构建复合型乳液, 为复合型乳液的简单制备和调控提供了一种新的方法。

### 1.2.2 质量转移诱导相分离

质量转移诱导相分离指的是通过蒸发或萃取多组分均相液滴中的溶剂, 或者是液滴内的溶剂通过界面与周围环境中的非溶剂发生相互交换, 导致液滴的组分浓度逐渐发生变化, 从而诱导相分离以实现乳液拓扑结构的调控。LEE 课题组<sup>[42]</sup>利用分离剂在连续相和分散相的界面处发生扩散, 诱导分散相内的液滴发生相分离, 从而调控复合乳液(见图 6)。通过改变分散相中单体的浓度, 能够改变液滴的黏度, 相分离速率也会发生相应的变化, 从而调控得到不同拓扑结构的复合乳液。

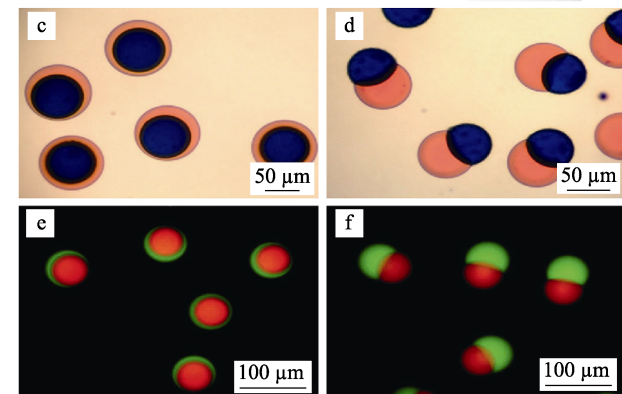
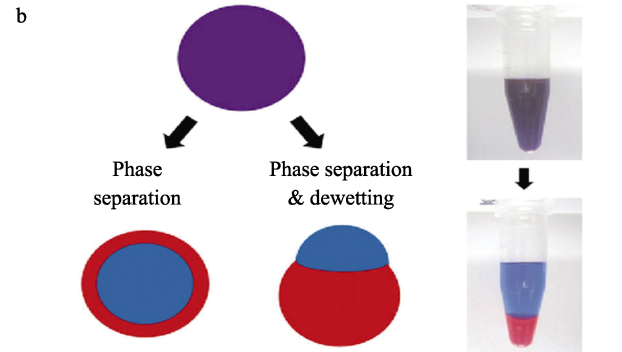
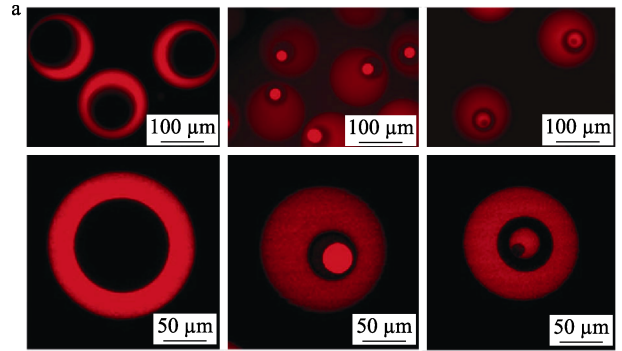


图 6 a—多重乳液的荧光图像和相应的共聚焦图像; b—相分离示意图; c、d—双乳液和 Janus 乳液的明视场图像; e、f—双相乳液和 Janus 乳液的荧光图像<sup>[42]</sup>

Fig. 6 (a) Fluorescence image and corresponding confocal images of multiple emulsions; (b) phase separation diagram; (c,d) bright-field images of the double emulsion and the Janus emulsion; (e,f) fluorescence images of the double emulsion and the Janus emulsion<sup>[42]</sup>

GAI 课题组<sup>[43]</sup>以全氟烷 (FC-40) 为连续相, 水、辛醇和乙醇的混合溶液为分散相, 利用乙醇的蒸发诱导液滴发生相分离从而得到 Janus 液滴(见图 7)。通过改变不混溶相的体积比可调控得到不同拓扑结构的复合乳液。这种调控途径为制备化学成分和拓扑结构不同的复合型乳液提供了一个很好的思路。利用相同原理, CHEN 课题组<sup>[44]</sup>将两种不混溶的聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 和甘油溶解在互溶剂乙醇中, 随着乙醇的蒸发, 其浓度开始降低从而诱导液滴发生相分离。通过控制溶剂乙醇的蒸发速度, 能够改变液滴尺寸以得到不同拓扑结构的复合乳液。

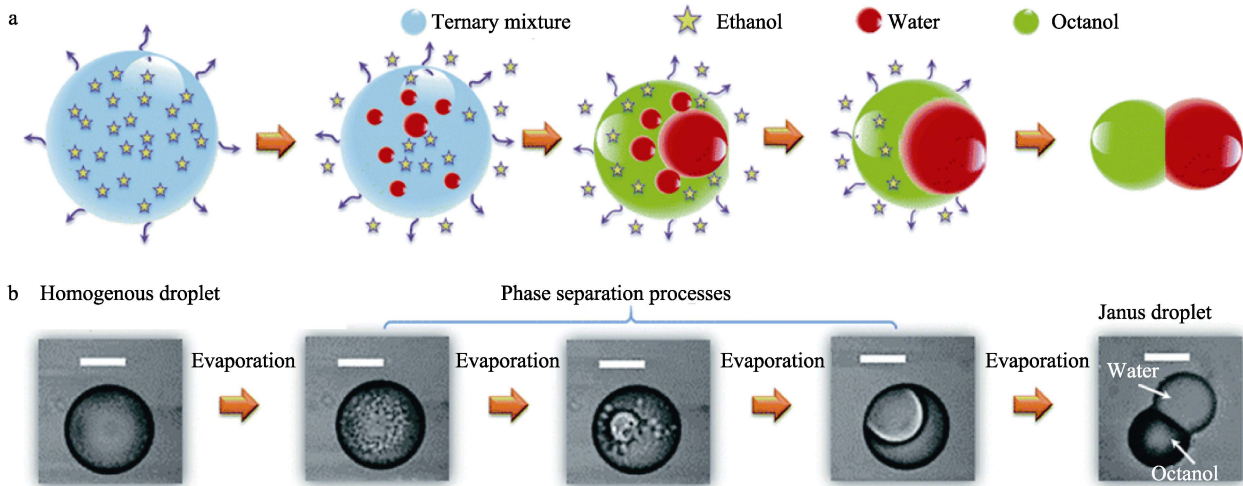


图 7 a—共溶剂蒸发驱动的液-液相分离方法示意图; b—Janus 液滴演变过程的实际显微镜照片<sup>[43]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic of the co-solvent evaporation driven liquid-liquid phase separation processes; (b) actual micrographs of the droplet evolution processes<sup>[43]</sup>

相较于微流体法, 相分离法不需要更为复杂的仪器和繁琐的操作过程, 通过向体系中引入刺激响应基因或共溶剂, 控制刺激源的作用时间及共溶剂的扩散或挥发, 利用在此过程中物理化学性质发生的变化调控复合型乳液的拓扑结构。但该方法需要体系具有特定的分子结构, 例如: 刺激诱导相分离方法, 体系内的分子不但需要具有外界刺激响应的基团, 还需要刺激作用后其物理化学性质发生较大改变足以引起相分离。所以, 该方法需要在特定的条件下才可实现。

### 1.3 一步高速剪切法

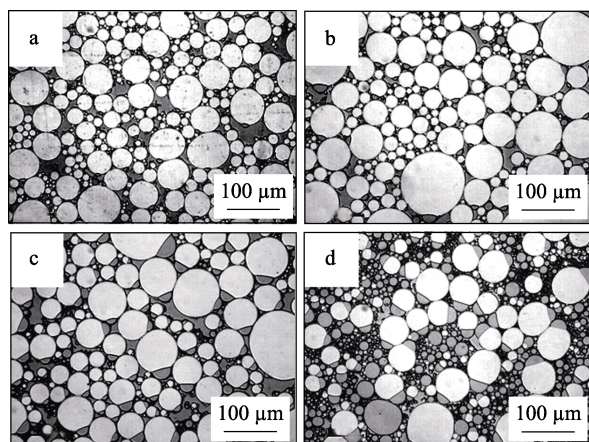
微流体法和相分离法能够对复合乳液的拓扑结构进行精细调控, 尤其微流体法可以制备近乎完美的乳液。但以上两种方法所需求的体系环境更为复杂且不能大批量制备, 这限制了复合乳液的进一步应用。因此, 一步高速剪切法凭借其操作简便且能大规模制备复合型乳液的优点而备受关注。

FRIBERG 教授是 Janus 乳液概念的提出者, 该课题组<sup>[45-50]</sup>利用一步高速剪切法在复合乳液拓扑结构的调控方面做了许多奠基性的工作。在早期的工作中, 该课题组通过改变表面活性剂的浓度和种类对复合乳液拓扑结构进行调控。研究发现, 当表面活性剂浓度增大时, 体系的拓扑结构会从多重乳液变成  $(O_1+O_2)/W$  型 Janus 乳液<sup>[51]</sup>。而改变表面活性剂的种类能够改变乳液体系中两相的界面张力, 因为相界面间的界面张力会影响界面曲率, 从而实现对液滴拓扑结构的调控<sup>[52]</sup>。

基于以上研究, 该课题组<sup>[53]</sup>对液滴的拓扑结构进行理论计算, 得到了体系内界面张力与 Janus 乳液拓扑结构的关系。结果表明, 表面活性剂的类型和浓度会影响体系内任意两相的界面张力, 而 Janus 液滴内两相界面间的夹角会受两相的界面张力影

响, 最终调控 Janus 乳液的拓扑结构。与此同时, 该课题组<sup>[54]</sup>还对 Janus 乳液的拓扑结构与体系热力学稳定性之间的关系进行了研究, 通过对界面自由能的计算可以发现, 当表面活性剂的浓度增大后, Janus 液滴的总界面自由能是小于单个液滴的, 从而得到在热力学稳定性方面较优的 Janus 乳液。

扬州大学 GUO 课题组<sup>[55-57]</sup>在复合型乳液拓扑结构的调控方面做了大量开创性工作。2011 年, 该课题组和美国的 FRIBERG 教授合作通过一步高速剪切法制备出高内相体积比的 Janus 乳液, 并在此基础上调控得到拓扑结构更复杂的多重乳液<sup>[2,58-59]</sup>。2014 年, 该课题组<sup>[60]</sup>以可聚合的单体二丙烯酸三丙酯 (TP) 与硅油 (SO) 为内部油相, 吐温 80 为连续相, 通过改变内部油相的质量分数 (见图 8)、表面活性剂的浓度以及乳化过程中搅拌的速度, 可以调控得到不同拓扑结构的 Janus 乳液。



a—9.7%; b—12.5; c—26.9%; d—44.7%

图 8 改变内部油相质量分数制备得到 Janus 乳液的显微镜图片<sup>[60]</sup>

Fig. 8 Microscopy images of Janus emulsions prepared by changing the mass fraction of internal oil phase<sup>[60]</sup>

该课题组<sup>[61]</sup>以两种不混溶的碳酸钠和乙醇为内相, 植物油 (VO) 为连续相制备出  $(W_1 + W_2) / O$  型反相 Janus 乳液。由于碳酸钠会水解产生弱酸诱导 VO 内脂肪酸去质子化, 水相和油相间的界面张力值更低, 乳液的拓扑结构会更稳定, 通过改变液滴内相的组成来对反相 Janus 乳液的拓扑结构进行调节。

除此之外, KOETZ 课题组<sup>[48]</sup>使用吐温 80 和磷脂质为表面活性剂, 不混溶的橄榄油和 SO 为内部油相, 高能乳化振动一步得到 Janus 液滴。研究发现, 吐温 80 和磷脂质在 Janus 乳液拓扑结构的调控上具有协同作用, 能够减小液滴尺寸, 降低油相和水相间的界面张力, 使乳液体系更稳定。液滴粒径可以通过 SO 黏度来调控, 从而得到不同拓扑结构的复合型乳液。

王亚培课题组<sup>[62]</sup>以具有两亲性的聚乙二醇 (PEG) 为乳化剂, 水和氯仿为内相一步制备复合乳液。研究发现, 对于水-氯仿二元体系, 通过改变油水体积比、PEG 及其络合物的浓度, PEG 的两亲性会发生变化从而实现乳液拓扑结构的调控。当油水体积比为 1:3 时, 随着 PEG 浓度的增加会在油水界面聚集 PEG-H<sub>2</sub>O 络合物, 乳液结构从 O/W 转变为 W/O/W 型复合乳液; 当油水体积比为 3:1 时, 向 PEG 溶液中加入 I<sub>2</sub> 会得到 PEG-I<sub>2</sub> 络合物, PEG 亲脂性增强, 随着 PEG 浓度的增加, 乳液结构从 W/O 转变为 O/W/O 型复合乳液 (见图 9)。

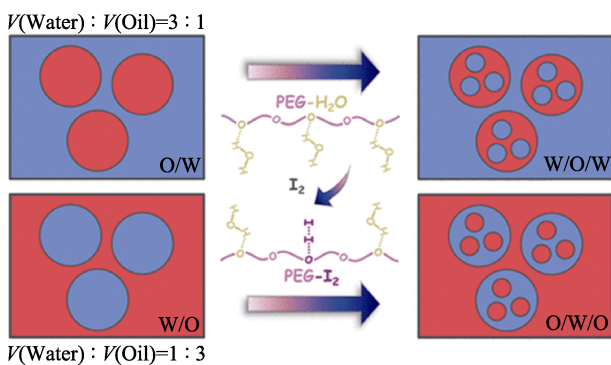


图 9 使用 PEG 和 PEG-I<sub>2</sub> 络合物作为界面乳化剂调控乳液的拓扑结构<sup>[62]</sup>

Fig. 9 Emulsion topological structure are controlled by using PEG and PEG-I<sub>2</sub> complex as interface emulsifier<sup>[62]</sup>

一步高速剪切法可通过调节内相及乳化剂的含量, 在高速剪切后制备不同结构特征的复合型乳液, 相比微流体和相分离法具有制备方法简单和可大批量制备等优点, 这为现实生活中的实际应用提供了可能, 目前已有大量的各向异性材料通过此方法制备。但是该方法的调节过程仍不便捷, 需要改变体系的成分含量才能实现, 所以开发更为简单、连续、

精细调控及大批量制备的方法显得尤为重要。

#### 1.4 刺激响应调控法

刺激响应调控法通常是指在受到外界环境刺激 (pH、温度、盐和光等) 下, 含有刺激响应基团的表面活性剂分子结构、物化性质及表面活性发生改变, 从而诱导乳液体系内两相界面张力发生变化, 最终对复合乳液拓扑结构造成影响。

2013 年, GUENOUN 课题组<sup>[63]</sup>合成了含有 pH 响应单体的二嵌段共聚胺两亲分子, 随着 pH 的增大, 乳液的拓扑结构从 O/W 型乳液到 W/O/W 型双乳液或更复杂的 O/W/O/W 型复合乳液, 再到 W/O 型乳液, 特别是在 pH=5.8 时, 乳液会表现出 W/O/W 型复合乳液。此外, 当 pH=6 时, 随着温度从 5 °C 升高到 45 °C, 水与共聚物内未离子化的甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAEMA) 之间的氢键会断裂或者减弱, 液滴亲水性会降低, 乳液拓扑结构发生变化。

HAYWARD 课题组<sup>[64]</sup>利用渗透压差异对复合乳液的拓扑结构进行调控。研究发现, 在含有两嵌段共聚物乳化的溶液中加入盐会改变两相间的渗透压, 当盐存在于油相中会产生渗透应力, 从而驱使水聚集于油相中, 从而自发形成 W/O/W 双重乳液。通过改变油相中的盐浓度, 可以调节渗透应力的大小, 从而调控得到不同拓扑结构的复合乳液。

KOETZ 课题组<sup>[65]</sup>利用 *N,N*-二乙基-2-丙烯酰胺 (DEAA) 和含有油酰基的单体 OEMA 聚合得到一种热响应共聚物, 其中含有少量的疏水油酰侧链, 以此来稳定含有橄榄油、硅油和水的 Janus 乳液。研究发现, Janus 乳液在室温下能稳定存在, 但将体系温度加热到共聚物的相转变温度时, 共聚物会发生坍塌从而导致 Janus 乳液发生破乳。该研究主要利用聚合物对温度具有刺激响应性, 当温度超过该聚合物相转变温度临界值时, 该聚合物舒展状态转变为堆积更为紧密的结构, 进一步会脱离乳液界面引起复合型乳液破乳。

2015 年, SWAGER 课题组<sup>[41]</sup>以正己烷 (H) 和全氟正己烷 (F) 为内部油相, 以含有刺激响应性表面活性剂和氟碳表面活性剂 Zonyl FS-300 的水溶液为连续相。研究发现, 通过改变 Zonyl FS-300 和刺激响应型表面活性剂的浓度以及刺激因素 (光和 pH) 作用体系的时间和强度, 可以实现复合乳液在 Janus 乳液和双重乳液间转变。然而, 上述乳液体系的刺激响应型表面活性剂只能依赖于单一的外部刺激条件, 调控范围有限。基于此, 董金凤课题组<sup>[66]</sup>利用双响应型表面活性剂 1-[2-(4-癸基偶氮苯-苯氧基)-乙基]-1-二乙烯三胺 (C<sub>10</sub>ANOC<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) 对复合乳液拓扑结构进行调控。该表面活性剂含有胺基及光

敏基因, 使其同时具备 pH 和光响应性, 可同时用于调控复合乳液的拓扑结构。当体系的 pH 升高, 1-[2-(4-癸基偶氮苯-苯氧基)-乙基]-1-二乙烯三胺 C<sub>10</sub>ANOC<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 的质子化程度降低, 导致复合乳液从 Janus 液滴转变成 F/H/W 型双重乳液; 当使用 UV 照射时, 含有偶氮苯基团的 C<sub>10</sub>ANOC<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 会从反式异构 (*trans*) 变为顺式异构 (*cis*), 油水界面张力会因此发生改变, 导致 H/F/W 型复合乳液先转变成 Janus 乳液, 最后再转变为 F/H/W 型复合乳液。当用蓝光照射时, 双重乳液则可逆恢复到 H/F/W 型复合乳液。

以上课题组利用外场因素驱动复合型乳液发生相行为的转变, 及对拓扑结构进行简单、连续及精确的智能调控, 但对复合型乳液拓扑结构的驱动过程仍不清楚。基于此, JIA 课题组<sup>[67]</sup>以氟碳表面活性剂 Zonyl FS-300 和合成的光响应性表面活性剂 2-[4-(4-丁基偶氮苯-苯氧基)-乙基]-1-三甲基溴化铵 (C<sub>4</sub>AZOC<sub>2</sub>TAB) 水溶液为连续相, 不混溶的正己烷 (H) 和全氟正己烷 (F) 为油相一步制备得到不同结构特征的复合乳液。当紫外光照射时, C<sub>4</sub>AZOC<sub>2</sub>TAB 发生顺反异构变化, 导致液滴表面局部的界面张力发生变化形成张力梯度, 从而引起马兰戈尼效应, 在液滴表面具有低表面张力的液体会向具有高表面张力的液体流动, 从而诱导复合型乳液的拓扑结构发生变化 (见图 10)。该研究解释了刺激诱导拓扑结构变化的过程及驱动调控的机理, 为构建其他刺激响应性复合型乳液提供了理论基础。

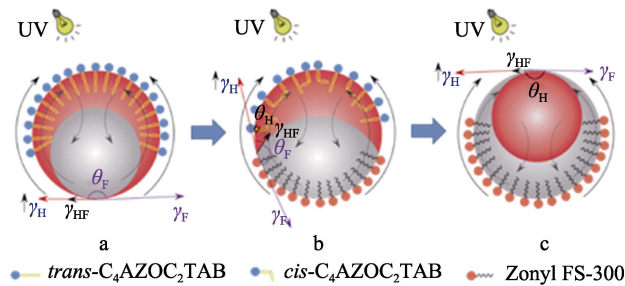


图 10 紫外光调控复合乳液拓扑结构的可能机制<sup>[67]</sup>  
Fig. 10 Possible mechanism of UV-controlled complex emulsion topological structure<sup>[67]</sup>

刺激响应调控法集合微流体、相分离及一步高速剪切法的优点, 具有简单、连续、精细及可大批量制备等特点, 尤其光响应性体系操作简便, 响应灵敏度高且无污染, 符合绿色化学和环境友好的要求。利用简单的刺激响应性的表面活性剂, 通过控制刺激因素作用的时间及程度即可以得到不同拓扑结构的复合型乳液, 这为新型材料的制备提供了一种可行的方法。

## 2 不同拓扑结构复合型乳液的应用研究

### 2.1 光学器件

#### 2.1.1 光学透镜

光学透镜是一种将光线聚合或分散的器件。迄今为止, 许多课题组都在研究如何通过不同的方法来制备操作简便、稳定性好和实际应用广的光学器件以应用于各种领域。其中, SWAGER 课题组<sup>[9]</sup>以庚烷为核相, 氟碳化合物 FC-770 为壳相, 以表面活性剂, 如十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 Zonyl FS-300 或 Capstone FS-30 的混合表面活性剂水溶液为连续相, 通过改变不同表面活性剂的配比能够调控液滴的拓扑结构在双重乳液和 Janus 乳液之间发生动态变化。此外, 内部油相的庚烷和 FC-770 体积比改变也会引起液滴内部界面曲率半径的变化, 从而导致镜头焦距的变化以获得不同的成像效果 (见图 11)。

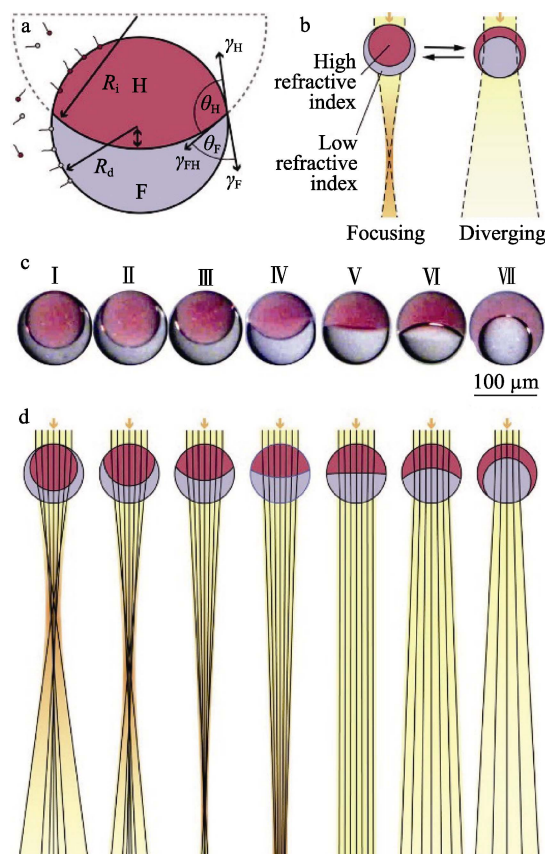


图 11 a—双相乳液液滴的几何形状; b—双乳液在聚焦和发散的拓扑结构之间切换; c—由不同界面曲率的 FC-770 (灰色) 和庚烷 (红色) 组成的液滴的侧视光学显微照片; d—液滴相应的光学模拟追踪<sup>[9]</sup>

Fig. 11 (a) Geometry of a bi-phase emulsion droplet; (b) double emulsions are expected to switch between focusing and diverging topological structure; (c) side view optical micrographs of droplets composed of FC-770 (grey) and heptane (red) with varying internal interface curvature; (d) corresponding ray-tracing simulations showing the propagation of light rays through the droplets<sup>[9]</sup>

### 2.1.2 生物传感器

生物传感器指的是对生物物质敏感并能将其浓度转换为电信号进行检测的仪器。它是由固定化的生物敏感材料为识别元件（包括酶、抗体、抗原、微生物、细胞、组织、核酸等生物活性物质）、适当的理化换能器（如氧电极、光敏管、场效应管、压电晶体等）及信号放大装置构成的分析工具或系统。

SWAGER 课题组<sup>[68]</sup>通过改变酶响应型表面活性剂的浓度来对液滴拓扑结构进行调控，由于液滴在不同拓扑结构中所产生的透射强度会发生变化，通过对光学透射强度的测量能够定量得到溶液中  $\alpha$ -淀粉酶、脂肪酶和硫酸酯酶的活性。此后，SWAGER 课题组<sup>[69]</sup>又对该体系进行进一步研究。利用马来酰亚胺修饰的聚合物聚苯乙烯-b-聚（丙烯酸）（P1-MA）为表面活性剂，由于修饰后的抗体蛋白 rcSso7d-ZNS1 能共价连接在 Janus 液滴的表面，当寨卡病毒生物标志物 Zika NS1 蛋白与抗体蛋白 rcSso7d-ZNS1 结合时，会导致 Janus 液滴发生凝集（见图 12，抗体蛋白 rcSso7d-ZNS1 为图中蓝色部分，寨卡病毒生物标志物 Zika NS1 蛋白为图中绿色四叶状），通过传感器对液滴凝集时所产生的光学信号进行收集就能对寨卡病毒进行识别和检测。

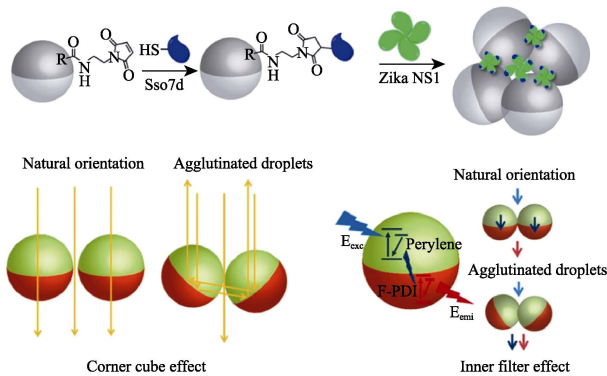


图 12 不同拓扑结构的液滴在触发时所产生的凝集情况<sup>[69]</sup>  
Fig. 12 Agglutination of droplets triggered by different topological structures<sup>[69]</sup>

### 2.2 模板效应制备各向异性粒子

由于各向异性粒子在形状、化学成分、极性和电/磁性等方面所表现出可控的不对称性，使其在界面稳定剂、催化剂以及药物运输等领域引起了人们极大的兴趣<sup>[14,70-72]</sup>。微流体技术是制备各向异性粒子的常用方法，首先在微流体装置中制备乳液液滴，然后通过热、光或者化学诱导可聚合单体固化，从而得到各向异性粒子<sup>[73-75]</sup>。NISISAKO 课题组<sup>[76]</sup>利用微流体装置制备出含有可光固化单体的三相乳液液滴，通过控制流体的流动条件，可以对复合乳液的拓扑结构和尺寸进行调控，随后通过 UV 光固化

可以得到具有两个凹面的各向异性粒子（见图 13）。

除了使用微流体装置外，郭荣课题组<sup>[77]</sup>将可光聚合的单体乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA）替代内相中的一种油相，一步剪切乳化得到不同拓扑结构的乳液液滴，随后利用模板效应，在紫外光照射下得到具有各向异性的颗粒。通过调节内部油相的体积比可以控制颗粒拓扑结构从“新月”状到“带孔月球”状的转变，而搅拌速度的改变则能将颗粒尺寸控制在微米到纳米之间（见图 14）。此后，该课题组<sup>[78]</sup>对该体系进行改进，得到拓扑形状为“雪人”状和“哑铃”状的粒子并能用作稳定 Pickering 乳液的乳化剂。

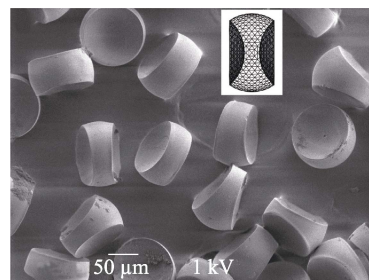


图 13 以三相乳液液滴为模板得到的双凹面粒子<sup>[76]</sup>  
Fig. 13 Biconcave particles with ternary emulsion droplets as a template<sup>[76]</sup>

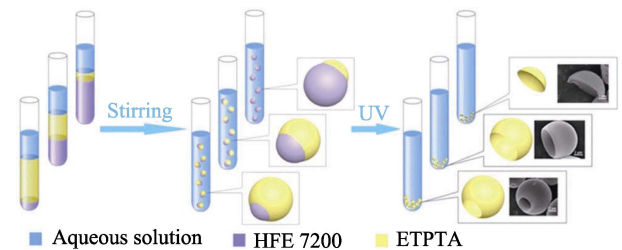


图 14 以 Janus 乳液液滴为模板制备各向异性颗粒<sup>[76]</sup>  
Fig. 14 The fabrication of anisotropic particles with Janus emulsion droplets as template<sup>[76]</sup>

KIM 课题组<sup>[79]</sup>将聚合物聚苯乙烯（PS）和聚（乳酸）（PLA）均匀溶解在有机溶剂甲苯中作为分散相，随着有机溶剂蒸发，诱导聚合物发生相分离固结形成 Janus 颗粒。姚立课题组<sup>[80]</sup>提出利用扩散诱导和磁驱动相结合的方式制备 Janus 颗粒的方法。

### 2.3 生物医学

多重乳液能够高效封装各种活性物质和递送各种生物载体，如药物、细胞和其他生物试剂等<sup>[81-83]</sup>。通过调整液滴结构、组成和尺寸可以实现生物活性物质的控制释放。为了实现有效治疗递送，药物应该被妥善封装以避免由于过早泄漏引起的副作用。此外，基于药物的物理化学性质（包括分子量、极性和生物活性），选择具有优异的生物相容性、生物降解性和高载药效率的材料和乳液模板是必要的。

KIM 课题组<sup>[84]</sup>以可生物降解的聚乳酸-co-羟基乙酸 (PLGA) 为内相, 利用 W/O/W 型多重乳液的模板效应, 调控得到 PLGA 壳的微胶囊, 用于亲水性生物活性物质的包封。通过对 PLGA 起始浓度的调节, 能够将 PLGA 壳的厚度控制在 70~150 nm, 从而控制生物活性物质的释放时间。此外, 改变溶液环境的 pH 值和渗透压也能对释放时间进行加速或者减缓。若将微胶囊植入小鼠体内, 虽然释放周期减少到一个月左右, 但是活性物质仍能在体内持续释放 (见图 15)。此外, XU 课题组<sup>[7]</sup>将磁性纳米颗粒掺入含有聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAm) 的水溶液中, 利用微流体装置制备包封亲脂类活性物质的 O/W/O 型多重乳液, 然后通过改变重力和磁力的方向, 在紫外线照射下固化得到壳体厚度不均匀的磁响应核-壳微胶囊。当温度升高超过 PNIPAm 的最低临界转变温度时, PNIPAm 会发生收缩从而在薄壳上产生间隙, 导致壳体破裂释放活性物质。通过在外施加磁场, 微胶囊可以响应磁场并在靶向位置释放药物。

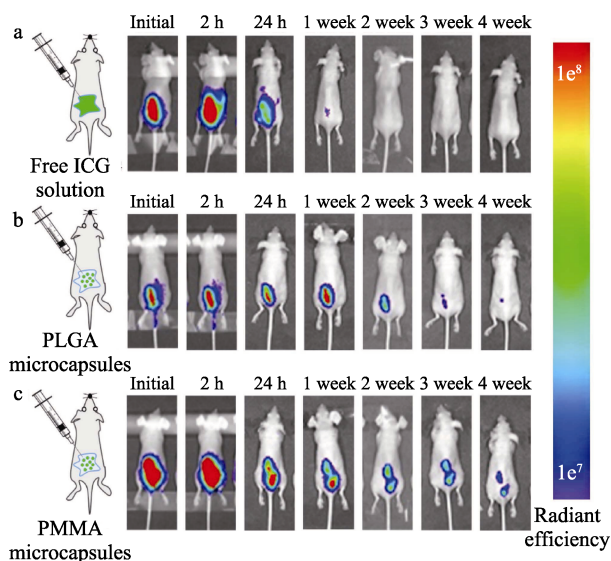


图 15 a—在无微胶囊包封下活性物质的释放时间; b、c—在有微胶囊包封下活性物质的释放时间<sup>[84]</sup>

Fig. 15 (a) Release time of the active substance without microencapsulation; (b,c) release time of the active substance under microencapsulation<sup>[84]</sup>

### 3 结论与展望

复合型乳液因其独特的结构特征, 在材料、食品、医药及生物分析等领域具有重要用途, 是目前乳液研究领域一个重要研究方向。通过调节复合型乳液的拓扑结构, 有助于赋予该乳液更加智能的功能, 目前调控的主流方法, 例如微流体法、相分离法和一步高能剪切法, 具有各自的优点, 可在特定

的用途选用不同的方法, 但这些方法仍存在调控仪器复杂、过程繁琐且不能大批量制备等问题, 进一步限制了其在实际生活中的用途。为了克服这些弊端, 目前国内外多个课题组开始致力于刺激响应性复合型乳液体系的开发和构建, 主要是利用刺激响应性表面活性剂在外界刺激因素作用时, 分子结构、物理化学性质及表面活性剂发生相应变化。当该表面活性剂用于构建复合型乳液时, 这些变化会导致乳液界面张力发生持续改变, 引起乳液界面发生张力梯度, 形成的流场可改变乳液的拓扑结构。除此之外, 多重刺激响应复合型乳液的构建, 可使该乳液更加智能化, 可同时适应不同刺激场景, 这会进一步拓宽其在更为智能、精密领域的应用。这种刺激响应调控方法具有操作简单、无污染、智能且可大批量制备等优点。但到目前为止, 关于刺激响应性尤其多重刺激响应复合型乳液的报道并不多, 对于不同刺激及多重刺激响应复合型乳液的构建及其刺激驱动过程的机理需要进一步深入研究。该领域的研究有助于丰富和发展智能复合型乳液体系, 为新型材料表面结构的可控制备提供科学依据。

### 参考文献:

- [1] GARTI N, ASERIN A. Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1996, 65: 37-69.
- [2] HASINOVIC H, FRIBERG S E, RONG G. A one-step process to a Janus emulsion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(1): 424-426.
- [3] GUZEY D, MCCLEMENTS D J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 128-130: 227-248.
- [4] MUSCHOLIK G. Multiple emulsions for food use[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12(4/5): 213-220.
- [5] GALLARATE M, CARLOTTI M E, TROTTA M, *et al.* On the stability of ascorbic acid in emulsified systems for topical and cosmetic use[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1999, 188(2): 233-241.
- [6] WALTHER A, MULLER A H E. Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [7] GE X H, HUANG J P, XU J H, *et al.* Controlled stimulation-burst targeted release by smart decentered core-shell microcapsules in gravity and magnetic field[J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(23): 4451-4454.
- [8] ZHANG Q F, SAVAGATRUP S, KAPLONEK P, *et al.* Janus emulsions for the detection of bacteria[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(4): 309-313.
- [9] NAGELBERG S, ZARZAR L D, NICOLAS N, *et al.* Reconfigurable and responsive droplet-based compound micro-lenses[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14673.
- [10] ZHU Y, JIANG J, LIU K, *et al.* Switchable pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles hydrophobized *in situ* with a conventional cationic surfactant[J]. *Langmuir*, 2015, 31(11): 3301-3307.
- [11] LIANG F X, SHEN K, QU X Z, *et al.* Inorganic Janus nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(10): 2379-2382.
- [12] YANG Z, WEI J, SOBOLEV Y I, *et al.* Systems of mechanized and reactive droplets powered by multi-responsive surfactants[J]. *Nature*, 2018, 553: 313-318.
- [13] SUCI P A, KANG S, YOUNG M, *et al.* A streptavidin-protein cage Janus particle for polarized targeting and modular functionalization[J].

- Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(26): 9164-9165.
- [14] TU F, LEE D. Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH-responsive surfactant properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(28): 9999-10006.
- [15] VALENCIA P M, FAROKHZAD O C, KARNIK R, *et al.* Microfluidic technologies for accelerating the clinical translation of nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(10): 623-629.
- [16] HENNEQUIN Y, PANNACCI N, DE TORRES C P, *et al.* Synthesizing microcapsules with controlled geometrical and mechanical properties with microfluidic double emulsion technology[J]. Langmuir, 2009, 25(14): 7857-7861.
- [17] LAN W J, LI S W, XU J H, *et al.* A one-step microfluidic approach for controllable preparation of nanoparticle-coated patchy microparticles[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2012, 13(3): 491-498.
- [18] LEE H, CHOI C H, ABBASPOURRAD A, *et al.* Fluorocarbon oil reinforced triple emulsion drops[J]. Advanced Materials, 2016, 28(38): 8425-8430.
- [19] ABBASPOURRADA, DATTA S S, WEITZ D A. Controlling release from pH-responsive microcapsules[J]. Langmuir, 2013, 29(41): 12697-12702.
- [20] KIM S H, ABBASPOURRAD A, WEITZ D A. Amphiphilic crescent-moon-shaped microparticles formed by selective adsorption of colloids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(14): 5516-5524.
- [21] UTADA A S, LORENCEAU E, LINK D R, *et al.* Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device[J]. Science, 2005, 308(5721): 537-541.
- [22] CHU L Y, UTADA A S, SHAH R K, *et al.* Controllable monodisperse multiple emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(47): 8970-8974.
- [23] GENG Y H, GE X H, ZHANG S B, *et al.* Microfluidic preparation of flexible micro-grippers with precise delivery function[J]. Lab on a Chip, 2018, 18(13): 1838-1843.
- [24] CHEN A, GE X H, CHEN J, *et al.* Multi-functional micromotor: Microfluidic fabrication and water treatment application[J]. Lab on a Chip, 2017, 17(24): 4220-4224.
- [25] ZHANG M Y, ZHAO H, XU J H, *et al.* Controlled coalescence of two immiscible droplets for Janus emulsions in a microfluidic device[J]. RSC Advances, 2015, 5(41): 32768-32774.
- [26] XU K, GE X H, HUANG J P, *et al.* A region-selective modified capillary microfluidic device for fabricating water-oil Janus droplets and hydrophilic-hydrophobic anisotropic microparticles[J]. RSC Advances, 2015, 5(58): 46981-46988.
- [27] WANG W T, SANG F N, XU J H, *et al.* The enhancement of liquid-liquid extraction with high phase ratio by microfluidic-based hollow droplet[J]. RSC Advances, 2015, 5(100): 82056-82064.
- [28] ZHAO H, XU J H, WANG T, *et al.* A novel microfluidic approach for preparing chitosan-silica core-shell hybrid microspheres with controlled structures and their catalytic performance[J]. Lab on a Chip, 2014, 14(11): 1901-1906.
- [29] XU X M, XU J H, WU H C, *et al.* Microfluidic preparation of chitosan-poly(acrylic acid) composite microspheres with a porous surface structure[J]. RSC Advances, 2014, 4(70): 37142-37147.
- [30] XU K, TOSTADO C P, XU J H, *et al.* Direct measurement of the differential pressure during drop formation in a co-flow microfluidic device[J]. Lab on a Chip, 2014, 14(7): 1357-1366.
- [31] XU J H, GE X H, CHEN R, *et al.* Microfluidic preparation and structure evolution of double emulsions with two-phase cores[J]. RSC Advances, 2014, 4(4): 1900-1906.
- [32] WANG W T, CHEN R, XU J H, *et al.* One-step microfluidic approach for controllable production of gas-in-water-in-oil (G/W/O) double emulsions and hollow hydrogel microspheres[J]. RSC Advances, 2014, 4(32): 16444-16448.
- [33] XU J H, CHEN R, WANG Y D, *et al.* Controllable gas/liquid/liquid double emulsions in a dual-coaxial microfluidic device[J]. Lab on a Chip, 2012, 12(11): 2029-2036.
- [34] CHEN R, DONG P F, XU J H, *et al.* Controllable microfluidic production of gas-in-oil-in-water emulsions for hollow microspheres with thin polymer shells[J]. Lab on a Chip, 2012, 12(20): 3858-3860.
- [35] GE X H, HUANG J P, XU J H, *et al.* Water-oil Janus emulsions: Microfluidic synthesis and morphology design[J]. Soft Matter, 2016, 12(14): 3425-3430.
- [36] GE X H, GENG Y H, ZHANG Q C, *et al.* Four reversible and reconfigurable structures for three-phase emulsions: Extended morphologies and applications[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42738.
- [37] ZHAO C X, MIDDELBERG A P. Microfluidic mass-transfer control for the simple formation of complex multiple emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(39): 7208-7211.
- [38] ZHANG L, CAI L H, LIENEMANN P S, *et al.* One-step microfluidic fabrication of polyelectrolyte microcapsules in aqueous conditions for protein release[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(43): 13470-13474.
- [39] ONO T, YAMADA M, SUZUKI Y, *et al.* One-step synthesis of spherical/nonspherical polymeric microparticles using non-equilibrium microfluidic droplets[J]. RSC Advances, 2014, 4(26): 13557-13564.
- [40] LONE S, AHN J I, KIM M R, *et al.* Photoresponsive phase separation of a poly(NIPAAm-co-SPO-co-fluorophore) random copolymer in W/O droplet[J]. Langmuir, 2014, 30(31): 9577-9583.
- [41] ZARZAR L D, SRESHT V, SLETTEN E M, *et al.* Dynamically reconfigurable complex emulsions via tunable interfacial tensions[J]. Nature, 2015, 518(7540): 520-524.
- [42] CHOI C H, WEITZ D A, LEE C S. One step formation of controllable complex emulsions: From functional particles to simultaneous encapsulation of hydrophilic and hydrophobic agents into desired position[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2536-2541.
- [43] ZHANG Q, XU M, LIU X, *et al.* Fabrication of Janus droplets by evaporation driven liquid-liquid phase separation[J]. Chemical Communications, 2016, 52(28): 5015-5018.
- [44] MAN J, CHEN S, LIANG S, *et al.* Size-dependent phase separation in emulsion droplets[J]. Chemphyschem, 2018, 19(16): 1995-1998.
- [45] LEONARDI G R, SILVA S A M E, GUIMARAES C M, *et al.* Interfacial tension; a stabilizing factor for Janus emulsions of silicone bixa orellana oils[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(5): 1009-1014.
- [46] KOVACH I, WON J, FRIBERG S E, *et al.* Completely engulfed olive/silicone oil Janus emulsions with gelatin and chitosan[J]. Colloid and Polymer Science, 2016, 294(4): 705-713.
- [47] LEONARDI G R, SILVA S A M E, GUIMARAES C M, *et al.* An unexpected stabilization factor during destabilization of a Janus emulsion[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2015, 8: 14-16.
- [48] KOVACH I, KOETZ J, FRIBERG S E. Janus emulsions stabilized by phospholipids[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 441: 66-71.
- [49] HASINOVIC H, FRIBERG S E, KOVACH I, *et al.* Destabilization of a dual emulsion to form a Janus emulsion[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(9): 2319-2324.
- [50] HASINOVIC H, BOGGS C, FRIBERG S E, *et al.* Janus emulsions from a one-step process; optical microscopy images[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014, 35(5): 613-618.
- [51] HASINOVIC H, FRIBERG S E. One-step inversion process to a Janus emulsion with two mutually insoluble oils[J]. Langmuir, 2011, 27(11): 6584-6588.
- [52] HASINOVIC H, FRIBERG S E, KOVACH I, *et al.* Janus emulsion drops: Equilibrium calculations[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2013, 34(12): 1683-1689.
- [53] FRIBERG S E. Selective emulsion inversion in an equilibrium Janus drop. I. Unlimited space[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 416: 167-171.
- [54] LEONARDI G R, PERRECHIL F A, SILVEIRA L P, *et al.* Silicone/vegetable oil Janus emulsion: Topological stability versus interfacial tensions and relative oil volumes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 449: 31-37.
- [55] GE L L, CHENG J R, WEI D, *et al.* Anisotropic particles templated by Cerberus emulsions[J]. Langmuir, 2018, 34(25): 7386-7395.
- [56] GE L L, FRIBERG S E, GUO R. Recent studies of Janus emulsions prepared by one-step vibrational mixing[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016, 25: 58-66.
- [57] GE L L, SHAO W Q, LU S H, *et al.* Droplet topology control of Janus emulsion prepared in one-step high energy mixing[J]. Soft

- Matter, 2014, 10(25): 4498-4505.
- [58] GE L L, LI J J, ZHONG S T, *et al.* Single, Janus, and Cerberus emulsions from the vibrational emulsification of oils with significant mutual solubility[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(5): 1012-1019.
- [59] GE L L, LI X, FRIBERG S E, *et al.* Coalescence of Janus droplets prepared by one-step vibrational mixing[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(11): 1815-1821.
- [60] GE L L, LU S H, GUO R. Janus emulsions formed with a polymerizable monomer, silicone oil, and Tween 80 aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423: 108-112.
- [61] GE L L, JIN H M, LI X, *et al.* Batch-scale preparation of reverse Janus emulsions[J]. *Langmuir*, 2019, 35(9): 3490-3497.
- [62] WANG Z, SONG J, ZHANG S, *et al.* Formulating polyethylene glycol as supramolecular emulsifiers for one-step double emulsions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(36): 9160-9169.
- [63] BESNARD L, MARCHAL F, PAREDES J F, *et al.* Multiple emulsions controlled by stimuli-responsive polymers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(20): 2844-2848.
- [64] BAE J, RUSSELL T P, HAYWARD R C. Osmotically driven formation of double emulsions stabilized by amphiphilic block copolymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8240-8245.
- [65] RAJU R R, LIEBIG F, HESS A, *et al.* Temperature-triggered reversible breakdown of polymer-stabilized olive-silicone oil Janus emulsions[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19271-19277.
- [66] WANG Z, JIA K L, LIU T Q, *et al.* pH and light reconfigured complex emulsions by stimuli-responsive surfactants[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(1): 84-91.
- [67] JIA K L, ZHANG X, ZHANG L, *et al.* Photoinduced reconfiguration of complex emulsions using a photoresponsive surfactant[J]. *Langmuir*, 2018, 34(38): 11544-11552.
- [68] ZARZAR L D, KALOW J A, HE X, *et al.* Optical visualization and quantification of enzyme activity using dynamic droplet lenses[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(15): 3821-3825.
- [69] ZHANG Q F, ZEININGER L, SUNG K J, *et al.* Emulsion agglutination assay for the detection of protein-protein interactions: An optical sensor for Zika Virus[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(1): 180-184.
- [70] LOGET G, ZIGAH D, BOUFFIER L, *et al.* Bipolar electrochemistry: From materials science to motion and beyond[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11): 2513-2523.
- [71] TU F, LEE D. One-step encapsulation and triggered release based on Janus particle-stabilized multiple emulsions[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(98): 15549-15552.
- [72] GAO W, PEI A, DONG R, *et al.* Catalytic iridium-based Janus micromotors powered by ultralow levels of chemical fuels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2276-2279.
- [73] YANG Y T, WEI J, LI X, *et al.* A side-by-side capillaries-based microfluidic system for synthesizing size- and morphology-controlled magnetic anisotropy janus beads[J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(1): 156-162.
- [74] LONE S, KIM S H, NAM S W, *et al.* Microfluidic synthesis of Janus particles by UV-directed phase separation[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2634-2636.
- [75] KHAN I U, SERRA C A, ANTON N, *et al.* Microfluidic conceived drug loaded Janus particles in side-by-side capillaries device[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 473(1): 239-249.
- [76] NISISAKO T, ANDO T, HATSUZAWA T. Capillary-assisted fabrication of biconcave polymeric microlenses from microfluidic ternary emulsion droplets[J]. *Small*, 2014, 10(24): 5116-5125.
- [77] GE L L, LU S H, HAN J, *et al.* Anisotropic particles templated by Janus emulsion[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(35): 7432-7434.
- [78] WEI D, GE L, LU S, *et al.* Janus particles templated by Janus emulsions and application as a pickering emulsifier[J]. *Langmuir*, 2017, 33(23): 5819-5828.
- [79] MIN N G, KIM B, LEE T Y, *et al.* Anisotropic microparticles created by phase separation of polymer blends confined in monodisperse emulsion drops[J]. *Langmuir*, 2015, 31(3): 937-943.
- [80] WANG X, FENG X, MA G, *et al.* Amphiphilic Janus particles generated via a combination of diffusion-induced phase separation and magnetically driven dewetting and their synergistic self-assembly[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(16): 3131-3137.
- [81] XU J H, ZHAO H, LAN W J, *et al.* A novel microfluidic approach for monodispersed chitosan microspheres with controllable structures[J]. *Advances Healthcare Materials*, 2012, 1(1): 106-111.
- [82] KLEIN A M, MAZUTIS L, AKARTUNA I, *et al.* Droplet barcoding for single-cell transcriptomics applied to embryonic stem cells[J]. *Cell*, 2015, 161(5): 1187-1201.
- [83] CHOI C H, WANG H, LEE H, *et al.* One-step generation of cell-laden microgels using double emulsion drops with a sacrificial ultra-thin oil shell[J]. *Lab on a Chip*, 2016, 16(9): 1549-1555.
- [84] LEE T Y, KU M, KIM B, *et al.* Microfluidic production of biodegradable microcapsules for sustained release of hydrophilic actives[J]. *Small*, 2017, 13(29): 1700646.

## 2020 年表面活性剂高端应用技术研讨会将于 5 月在杭州举办

表面活性剂是高端专用化学品的重要分支, 其性质独特, 应用广泛, 遍及各技术经济部门, 享有“工业味精”美称。近年来, 随着国家经济社会发展, 多元化、差异化、高性能和绿色环保要求日益成为表面活性剂发展的主流, 新产品、新技术、新应用不断涌现。为进一步推进行业高质量发展, 由中国石油和化学工业联合会的中国化工经济技术发展中心定于 2020 年 5 月 28~29 日于杭州举办“2020 年表面活性剂高端应用技术研讨会”。本次研讨将围绕表面活性剂的高端、绿色、新型及新领域运用展开, 就表面活性剂行业现状及技术发展、绿色可降解表面活性剂、新型氟硅表面活性剂及新能源领域用表面活性剂等方面进行讨论, 邀请表面活性剂产业链上下游朋友共聚杭州, 共同商讨表面活性剂发展之路!

本次会议由中国化工经济技术发展中心主办, 北京京联智悦咨询有限公司承办。

组委会联系方式:

顾青: 010-84804801; 13671225342 (同微) E-mail: 744141659@qq.com

会议链接: [https://mp.weixin.qq.com/s/Audjv7JA3H9sCPjB7Z\\_qew](https://mp.weixin.qq.com/s/Audjv7JA3H9sCPjB7Z_qew)

5 月 1 日前报名优惠, 填写调查表和回执表并返回会务组, 参会会务费可减免 200 元/人。