乳化体系对薰衣草香料液体纳米胶囊形成能力的影响

刘璇^{1,2}, 冯羽¹, 林名钦², 纪红兵^{1,2*}

1. 中山大学化学学院, 精细化工研究院, 广州 510275

2. 中山大学惠州研究院, 惠州 516081

*通讯作者, E-mail: jhb@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2018-12-14; 接受日期: 2019-01-29; 网络版发表日期: 2019-04-01

国家自然科学基金(编号: 21808249)、国家杰出青年科学基金(编号: 21425627)和国家重点研发计划(编号: 2016YFA0200300)资助项目

摘要 本文以壳聚糖为壁材、以薰衣草香料为芯材, 考察了乳化体系对薰衣草香料液体纳米胶囊形成能力的影响. 本文所选用的乳化剂包括: Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、Tween-85、CO-40及Span-80. 首先, 分别以Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、Tween-85及CO-40为乳化剂制备薰衣草香料液体纳米胶囊并绘制相关伪三元相图, 考察了乳化剂结构对液体纳米胶囊形成能力的影响. 随后将Tween-60与Span-80复配, 考察乳化体系的亲水亲油平衡值(HLB值)对液体纳米胶囊形成能力的影响. 另外还考察了三种助乳化剂: 乙醇、1,2-丙二醇及正丁醇以及乳化剂与助乳化剂质量比(K_m 值)对液体纳米胶囊形成能力的影响. 最后, 借助动态光散射技术(DLS)、电导率等表征手段, 研究了乳化体系与芯材的质量比(S:O)对所制备的薰衣草香料纳米胶囊的粒径及其粒径分布、透光率以及结构类型的影响. 结果表明, 以CO-40与Span-80复配作为乳化剂, 1,2-丙二醇为助乳化剂, K_m 值为3, S:O值大于7:3时, 可以制得可无限稀释的粒径约为10 nm、低分散且透明的薰衣草香料液体纳米胶囊.

关键词 微乳化技术, 乳化剂结构, 乳化体系, 伪三元相图, 液体纳米胶囊

1 引言

天然香料是芳香日化用品中最重要的组成成分, 但是易挥发、留香时间短且化学性质不稳定的特点制约了其在日化行业中的应用. 纳微胶囊技术可以改变天然香料的存在状态、保护其中的敏感性成分、控制其释放速度、隔离不同组分、掩蔽其不良味道及色泽, 还能降低所需添加剂的添加量及其毒副作用^[1]. 现

阶段常用的天然香料纳微胶囊化的方法主要包括凝聚法^[2]、共结晶法、分子络合法^[3,4]与界面聚合^[5,6]等化学方法和物理化学方法, 以及喷雾干燥^[7]、喷雾冷冻、流化床等物理方法. 由纳微胶囊技术制备的固体粉末产品, 其芯材包埋率高、稳定性好, 且能在一定程度上掩盖一些芯材的特殊气味, 但固体粉末的物理形态制约了其在液体产品中的应用.

为了拓展天然香料纳微胶囊在液体产品中的应

引用格式: Liu X, Feng Y, Lin M, Ji H. Effects of emulsifying systems on preparation of lavender flavor liquid nanocapsules. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 637–647, doi: 10.1360/N032018-00261

用,许多研究者引入了微乳化技术来对天然香料进行包覆。微乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂所构成的具有光学透明性和热力学稳定性的液体^[8~10]。与传统乳液相比,微乳具有粒径小(1~100 nm)、外观透明、稳定性好和制备简单等特点^[11]。Kim等^[12]分别以蔗糖十二烷酸酯和丙二醇为表面活性剂和助表面活性剂成功制备了粒径为9.7 nm的水包油型(O/W型)茶树香料微乳,该微乳可在室温下至储存三个月。宋欢等^[13]以Tween-80为表面活性剂、无水乙醇和丙二醇为助表面活性剂成功制备了具有良好耐盐性和离心稳定性的花椒香料微乳。Feng等^[14]以EL-35为表面活性剂,乙醇为助表面活性剂实现了对维生素E的包裹。Takahashi等^[15]利用微乳化技术改善了生物活性物质在水中溶解度低的问题,并提高了其在使用过程中的吸收性。另外,微乳化技术还被用于包裹二氧化钛、氧化锌等纳米粒子,用于防晒产品中^[16]。

微乳液的制备需要表面活性剂^[17]和助表面活性剂^[18]的参与,以降低界面张力和提高界面流动性,从而促进微乳的形成。另外,助表面活性剂的参与还可降低体系的黏度和结晶相形成的可能性,进一步提高微乳的稳定性^[19]。研究表明,表面活性剂和助表面活性剂的分子结构对其自身的微乳形成能力和微乳的粒径有很大影响。例如,Fanun^[20]以不同碳链长度的蔗糖酯为表面活性剂制备苯甲醛微乳时,发现相图中微乳区的面积随着表面活性剂碳链长度的增长而减小。

因此,本文基于微乳化技术,在固定壁材及芯材的前提下,借助伪三元相图,系统性地研究了表面活性剂和助表面活性剂的结构及乳化体系组成对微乳即本文所需制备的液体纳米胶囊形成能力的影响,其中,以伪三元相图中自微乳化区(ME区)的面积来衡量液体纳米胶囊的形成能力。

我们首先通过乳化法测定薰衣草香料被乳化所需要的亲水亲油平衡值(RHLB值),然后以壳聚糖为壁材、以Tween系列及CO-40这些常见的商用O/W型乳化剂与1,2-丙二醇分别混合用作乳化体系,通过微乳化法对薰衣草香料进行包覆并绘制相关伪三元相图,通过比较各液体纳米胶囊的ME区面积,考察了乳化剂结构对液体纳米胶囊形成能力的影响。随后,考察了乳化体系HLB值、助乳化剂结构以及乳化剂与助乳化剂的质量比(K_m 值)等因素对液体纳米胶囊形成能力的影响。最后,通过动态光散射法对薰衣草香料液体纳米胶

囊的粒径进行表征,并通过电导法、黏度法以及差示扫描量热法来确定所制备的液体纳米胶囊的结构类型,以获得液体纳米胶囊制备的最优乳化体系。

2 实验部分

2.1 实验试剂

壳聚糖(工业级)购于南通兴成生物制品厂,薰衣草香料(化妆品级)购于惠州市绿亚生物科技有限公司,Tween-20(分析纯)、Tween-40(分析纯)、Tween-60(分析纯)、Tween-80(分析纯)、Tween-85(分析纯)、Span-80(分析纯)均购于上海麦克林生化科技有限公司,CO-40(分析纯)购于德国巴斯夫(BASF)公司,1,2-丙二醇(分析纯)、正丁醇(分析纯)、无水乙醇(分析纯)及冰乙酸(分析纯)均购于天津市大茂化学试剂厂。所有实验均使用去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 液体纳米胶囊伪三元相图的绘制

将乳化剂(一种或两种)与1,2-丙二醇(助乳化剂)混合均匀用作乳化体系(乳化剂与助乳化剂的质量比记为 K_m),与薰衣草香料以乳化剂:油相(S:O)=1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2和9:1的质量比于30℃下混合20 min。随后在磁力搅拌下将1%的壳聚糖水溶液逐滴滴入上述混合溶液中,每滴加一滴壳聚糖水溶液时,观察30 s,当混合溶液由澄清变为浑浊或由浑浊变为澄清且搅拌30 min保持该状态不变时,记录此时的壳聚糖水溶液添加量,即为微乳液形成的临界值。以1%的壳聚糖水溶液含量作为X轴,薰衣草香料含量为Y轴,混合乳化体系含量为Z轴,分别计算临界值时三个组分的质量百分含量,用Origin 8.5绘制薰衣草香料液体纳米胶囊伪三元相图,采用Auto CAD (2004)计算液体纳米胶囊自微乳化区(ME区)面积占总面积的百分比。

2.2.2 薰衣草香料RHLB值的测定

薰衣草香料的RHLB值由乳化法来测定:将Tween-60(HLB=15)与Span-80(HLB=4.3)复配成不同HLB值的混合乳化剂后,与等体积的去离子水以及薰衣草香料混合,测定各分散体系的粒径及粒径分布。粒径及粒径分布最小处即为薰衣草香料的RHLB值。

2.2.3 乳化剂种类对纳米胶囊形成能力的影响

分别以常见的商用乳化剂Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-80、Tween-85以及CO-40为乳化剂,以1%的壳聚糖水溶液为壁材、薰衣草香料为芯材,按照2.2.1小节的方法,制备不同乳化剂下的薰衣草香料液体纳米胶囊,并绘制相关伪三元相图.通过比较不同乳化剂下的伪三元相图中ME区的面积,考察乳化剂种类对液体纳米胶囊形成能力的影响.

2.2.4 乳化体系HLB值对纳米胶囊形成能力的影响

将Tween-60与Span-80复配成HLB值分别为8、9、10、11、12、13、14、15的乳化体系,以薰衣草香料为芯材、1%的壳聚糖水溶液为壁材,按照2.2.1小节的方法制备不同乳化体系HLB值下的薰衣草香料液体纳米胶囊,并绘制相关伪三元相图.通过比较液体纳米胶囊伪三元相图中ME区面积,确定乳化体系HLB值对液体纳米胶囊形成能力的影响.

2.2.5 助乳化剂种类对纳米胶囊形成能力的影响

以CO-40/Span-80为乳化剂,并分别以无水乙醇、1,2-丙二醇、正丁醇为助乳化剂,固定 K_m 值为3,薰衣草香料为油相、1%的壳聚糖水溶液为水相,按照2.2.1小节的方法,绘制相关伪三元相图,通过比较伪三元相图中ME区的面积,确定乳化剂种类对薰衣草香料液体纳米胶囊形成能力的影响.

2.2.6 K_m 值对纳米胶囊形成能力的影响

将乳化剂与1,2-丙二醇按 $K_m=1、2、3、4$ 的值混合作乳化体系,以薰衣草香料为芯材、1%的壳聚糖水溶液为壁材,按照2.2.1小节的方法制备不同 K_m 值下的薰衣草香料液体纳米胶囊,并绘制相关伪三元相图.通过比较液体纳米胶囊伪三元相图中ME区的面积,确定 K_m 值对液体纳米胶囊形成能力的影响.

2.2.7 薰衣草香料液体纳米胶囊的表征

基于薰衣草香料液体纳米胶囊制备的最优条件,本研究继续测定了不同S:O的自微乳化体系经过滴水法稀释得到的液体纳米胶囊粒径及粒径分布、透明度,并通过测定透明液体纳米胶囊的电导率、黏度、

冷却曲线进一步探究了不同含水量液体纳米胶囊的结构类型.

液体纳米胶囊粒径及其粒径分布.使用粒度分析仪(Nano-Zs 90, 马尔文, 英国)测定液体纳米胶囊粒径及粒径分布,散射角为 90° ,温度为 25°C ,平衡2 min,重复实验三次.

液体纳米胶囊透光度测定.将CO-40、Span-80与1,2-丙二醇按 K_m 值为3混合作乳化体系,随后与薰衣草香料按S:O=8:2、7:3、6:4及5:5的质量比进行混合,最后向上述混合溶液中逐滴加入1%的壳聚糖水溶液,用紫外分光光度计(UV-2600, 岛津, 日本)于450 nm波长处测量滴加过程中液体纳米胶囊透光度的变化,用以确定液体纳米胶囊的粒径范围.

液体纳米胶囊结构类型测定. (1) 电导法. 配制S:O=9:1、8:2及7:3的乳化体系及薰衣草香料混合溶液,向混合溶液中逐滴加入1%的壳聚糖水溶液,用电导率测试笔(CT-3031, 深圳市科迪达电子有限公司)测量滴加过程中液体纳米胶囊电导率的变化,用以确定液体纳米胶囊的结构类型(O/W、W/O或B.C.). (2) 黏度法. 配制S:O=7:3的乳化体系及薰衣草香料混合溶液,向混合溶液中逐滴加入1%的壳聚糖水溶液,制成含水量分别为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%的薰衣草香料液体纳米胶囊,用旋转黏度计(NDJ-5S, 上海地学仪器研究所)测量液体纳米胶囊黏度,并记录黏度随着配方中含水量增大而发生的变化,用以确定液体纳米胶囊结构类型(O/W、W/O或B.C.). (3) 差示扫描量热法. 按上述方法配制S:O=7:3的乳化体系及薰衣草香料混合溶液,向混合溶液中逐滴加入1%的壳聚糖水溶液,制成薰衣草香料液体纳米胶囊,采用差示扫描量热法(DSC214, Netzsch公司, 德国)考察液体纳米胶囊在 $-60\sim 30^\circ\text{C}$ 的冷却曲线,测定壳聚糖水溶液在纳米胶囊中的状态,据此获得液体纳米胶囊的结构类型.

3 结果与讨论

3.1 薰衣草香料RHLB值的测定

以Tween-60 (HLB=15)与Span-80 (HLB=4.3)复配HLB值分别为8、10、12、14、15的混合乳化剂将薰衣草香料在去离子水中分散,测得各组分散体系的粒径分布如图1所示.

图1 不同HLB值下薰衣草香料分散体系的粒径及其粒径分布

Figure 1 Particle diameters and PDI of lavender flavor dispersions prepared by emulsifiers with different HLB.

从图1中可以看出, 当混合乳化剂HLB值等于14时, 粒径分布最窄; 当HLB值越远离14, 粒径分布越宽, 说明当HLB值等于14是分散体系稳定性最高, 所以薰衣草香料的RHLB值为14.

3.2 乳化剂种类对液体纳米胶囊形成能力的影响

本文首先选择了几种常用的水包油型乳化剂(表1)来制备薰衣草香料液体纳米胶囊, 并借助伪三元相图考察乳化剂结构对液体纳米胶囊形成能力的影响, 结果如图2所示.

对于Tween系列乳化剂来说, Tween-60制备的液体纳米胶囊ME区面积最大, 即形成透明液体纳米胶囊的能力最强. 根据几何排列理论可知, 亲水基与本体溶液中的水形成水化层, 而油相分子则通过嵌入的方式穿插在疏水链中. 乳化剂在界面上的几何填充, 用填充系数 $P=V/a \cdot l_c$ 来表示, 其中, V 表示乳化剂疏水链体积, a 表示亲水基横截面积, l_c 表示疏水链长度. 因各乳化剂的填充系数不同, 将会出现如下情况(图3): (1) 当 $P=1$ 时, 界面不会优先弯曲向任何一侧, 此时出现双连续型结构(B.C.); (2) 当 $P>1$ 时, 界面优先弯曲向油侧, 此时出现油包水型(W/O)纳米胶囊; (3) 当 $P<1$ 时, 界面优先弯曲向水侧, 此时出现水包油型纳米胶囊.

Tween-20、Tween-40都具有1条亲水链, 总长度为

图2 乳化剂种类对液体纳米胶囊形成能力的影响. (a) CO-40; (b) Tween-85; (c) Tween-80; (d) Tween-60; (e) Tween-40; (f) Tween-20 (网络版彩图)

Figure 2 Effects of emulsifiers on fabrication of liquid nanocapsules. (a) CO-40; (b) Tween-85; (c) Tween-80; (d) Tween-60; (e) Tween-40; (f) Tween-20 (color online).

表 1 乳化剂的结构

Table 1 Structures of emulsifiers

名称	HLB值	疏水链长	疏水链数	亲水链数	亲水单元
CO-40	14.3	20	3	3	40
Tween-85	11	18	3	4	20
Tween-80	14.9	18	1	4	20
Tween-60	15	18	1	4	20
Tween-40	15.6	16	1	1	20
Tween-20	16.7	12	1	1	20

图 3 填充系数与纳米胶囊结构关系示意图

Figure 3 Relationship between values of P and structures of nanocapsules.

20个亲水单元, 因此它们的极性头面积 a 基本相同, 但 Tween-20和Tween-40分子疏水链长分别为12和16, 根据几何排列理论, 堆积系数 P 越小越易形成纳米胶囊, 因而Tween-40较Tween-20形成纳米胶囊能力更强. 而 Tween-60、Tween-80和Tween-85的疏水链长, 亲水链数和亲水单元一样, 但Tween-85的疏水链数为3, 即烷基链体积较大, 因而相比之下纳米胶囊形成能力低. Tween-80形成的透明纳米胶囊区面积比Tween-60的小, 这是由于Tween-80的疏水链比Tween-60多一个双键, 弯曲形成界面膜的能力较弱, 导致形成透明纳米胶囊的能力也相对较低. CO-40形成的ME区面积与 Tween系列有较大差异, 因为它有3条亲水链, 总长度为40个亲水单元, 极性头面积 a 远远大于Tween系列, 同时它的疏水链长也高于Tween系列, 因此在所有表面活性剂中CO-40形成透明纳米胶囊能力最强, ME区面积最大.

3.3 乳化体系HLB值对液体纳米胶囊形成能力的影响

随后, 我们将Tween-60与Span-80复配成不同HLB值的混合乳化体系, 考察乳化体系HLB值对液体纳米

胶囊形成能力的影响, 结果如图4所示.

当乳化体系的HLB值为14时, 可得到相对较大的ME区, 结果与薰衣草天然香料的RHLB相符, 表明当乳化剂体系HLB值越接近需乳化油相的RHLB值时, 形成透明液体纳米胶囊的能力最强, 而越远离这个值, 透明液体纳米胶囊形成能力越弱. 另外, 相同的HLB值、不同的复配乳化体系对液体纳米胶囊的形成也存在差异, 本文还将CO-40与Span-80复配成HLB为14的混合乳化剂制备薰衣草香料液体纳米胶囊, 结果如图5所示. 以CO-40与Span-80复配的乳化剂体系比 Tween-60与Span-80复配的乳化剂体系形成液体纳米胶囊能力更强.

3.4 助乳化剂种类对液体纳米胶囊形成能力的影响

在微乳液制备过程中, 助乳化剂主要起到降低表面张力、增加界面膜柔性及调节体系HLB值的作用, 是制备微乳液的重要主要组成部分. 本文在前文所选定的乳化剂体系基础上(CO-40/Span-80), 以壳聚糖为壁材、薰衣草香料为芯材, 考察了以下三种助乳化剂: 乙醇、1,2-丙二醇及正丁醇对液体纳米胶囊形成能力的影响, 结果如图6所示.

从双重膜理论来看, 助乳化剂的碳链长度越短, 界面膜在发生弯曲时的界面曲率越大, 因而越容易形成液体纳米胶囊. 因此正丁醇所制得的液体纳米胶囊ME区面积小于1,2-丙二醇. 同时, 1,2-丙二醇具有两个亲水羟基, 能提高其在水中的溶解度, 从而降低乳化剂在水中的溶解度, 使其更多地分散到界面之上, 使得界面张力进一步降低. 与乙醇相比, 进一步增强了液体纳米胶囊的形成能力. 因此, 助乳化剂的碳链越短, 亲水性越强, 液体纳米胶囊的形成能力也就越强.

3.5 K_m 值对纳米胶囊形成能力的影响

随后, 本文以CO-40和Span-80为乳化剂、1,2-丙二醇为助乳化剂, 考察了乳化剂与助乳化剂的质量比 K_m 值对液体纳米胶囊形成能力的影响, 结果如图7所示.

在透明液体纳米胶囊制备过程中, 助乳化剂起到了降低界面张力, 增加界面膜的流动性和调节乳化体系的HLB值, 使之更适合形成透明液体纳米胶囊的作用. 所以当体系中不添加助乳化剂时, 无法形成透明液体纳米胶囊, 而增加助乳化剂的量可以增强液体纳

图 4 乳化体系HLB值对液体纳米胶囊形成能力的影响. (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11, (e) 12, (f) 13, (g) 14, (h) 15 (网络版彩图)
Figure 4 Effects of HLB values of emulsifying systems on fabrication of liquid nanocapsules. (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11, (e) 12, (f) 13, (g) 14, (h) 15 (color online).

图 5 不同乳化剂复配对液体纳米胶囊形成能力的影响. (a) Tween-60; (b) CO-40 (网络版彩图)
Figure 5 Effects of different emulsifying systems on fabrication of liquid nanocapsules. (a) Tween-60; (b) CO-40 (color online).

米胶囊的形成能力, ME区面积增大. 但是当 K_m 值为4时, 液体纳米胶囊的ME区面积却有所下降. 这是由于

助乳化剂作为短链醇会增加总体疏水链长度, 导致堆积系数增大, 最终使得透明液体纳米胶囊形成能力减

图 6 助乳化剂种类对液体纳米胶囊形成能力的影响。(a) 乙醇; (b) 1,2-丙二醇; (c) 正丁醇(网络版彩图)

Figure 6 Effects of co-emulsifiers on fabrication of liquid nanocapsules. (a) Ethanol; (b) 1,2-propylene glycol; (c) butanol (color online).

图 7 乳化体系 K_m 值对液体纳米胶囊形成能力的影响。(a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 (网络版彩图)

Figure 7 Effects of K_m values of emulsifying systems on fabrication of liquid nanocapsules. (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 (color online).

小。所以在本文所选用的乳化体系下, K_m 值为 3 时液体纳米胶囊形成能力最大。

3.6 薰衣草香料液体纳米胶囊的性能研究

3.6.1 液体纳米胶囊的粒径及其粒径分布

在上文所筛选出的最优乳化体系的基础上, 我们测定了薰衣草香料在不同 S:O 比下制备的液体纳米胶囊的粒径及其粒径分布, 结果如图 8 所示。

液体纳米胶囊的平均粒径随 S:O 值的减小而增加, 这是由于随着乳化剂用量的减小, 单位质量的乳化剂包埋芯材的量增加, 致使液体纳米胶囊粒径变大。当 S:O=7:3 时, 液体纳米胶囊的平均粒径为 10 nm 左右; S:O 值从 7:3 减少到 6:4 时, 液体纳米胶囊液滴的粒径发生了显著的变化, 表明 S:O=7:3 已经足够接近液体纳米胶囊的临界乳化剂用量。因此, 当 S:O>7:3 时可以制备得到粒径小、分散性低、稳定的液体纳米胶囊。

图8 不同S:O下液体纳米胶囊的粒径及其粒径分布(网络版彩图)

Figure 8 Particle sizes and particle dispersity index (PDI) of liquid nanocapsules with different S/O ratios (color online).

3.6.2 液体纳米胶囊的透光度

透光度是反映液体纳米胶囊状态的一个重要表征, 一般来说液体纳米胶囊尺寸 <50 nm时, 为透明液体; $50\sim100$ nm时, 为灰色半透明液体; >100 nm时为不透明的乳白色液体。

从图9可以看到, 当S:O比为7:3和8:2时, 液体纳米胶囊透光度始终保持在80%以上, 而此时液体纳米胶囊的粒径为10 nm左右, 所以溶液为透明状态; 而当S:O比为6:4时, 液体纳米胶囊在壳聚糖溶液含量分别为20%和80%的时候体系透明度下降到20%, 所以在S:O比为6:4时不能制备可无限稀释的透明液体纳米胶囊; 当S:O比为5:5时, 水含量超过10%便不再为透明的液体。因此当薰衣草香料含量过高时, 随着胶囊尺寸的增大, 难以制得透明的液体纳米胶囊。

3.6.3 液体纳米胶囊的结构类型

液体纳米胶囊主要有O/W和W/O两种类型, 本文

图9 不同初始薰衣草香料含量所制得液体纳米胶囊的透明度(网络版彩图)

Figure 9 Transmittances of liquid nanocapsules with different S/O ratios (color online).

通过电导法、黏度法及差示扫描量热法测得了最优乳化体系所制得的薰衣草香料纳米胶囊的结构类型。

电导率对结构的变化很敏感, 可以通过测定液体纳米胶囊的电导率来区分其结构类型。通常, O/W型纳米胶囊电导率较高, 而W/O型纳米胶囊电导率则较低, 与油的电导率相似。图10为S:O比分别为9:1、8:2、7:3的液体纳米胶囊的电导率的变化规律。

与Fang等^[21]提出的微乳渗滤电导模型一致, 电导率曲线有三个较为明显的变化阶段: 第一阶段曲线由缓慢增长转至迅速增长, 体系中是W/O型纳米胶囊, 含水量较低时体系几乎不导电。而随着水相的加入, W/O型纳米胶囊逐渐增多, 粒子间的频繁碰撞形成导电链, 使体系的电导率迅速增加; 第二阶段, 曲线逐渐趋于平缓, 达到最大值, 这时体系为油水局部连续的双

图10 不同S:O比下液体纳米胶囊的电导率. (a) 9:1; (b) 8:2; (c) 7:3

Figure 10 Conductivities of liquid nanocapsules with different S/O ratios. (a) 9:1; (b) 8:2; (c) 7:3.

连续相结构, 表明W/O型纳米胶囊正向O/W型转变, 电导率增长速率明显下降; 第三阶段曲线开始呈下降趋势, 表明体系中是O/W型纳米胶囊, 含水量持续增加, 稀释了纳米胶囊浓度, 导致电导率下降. 从图10可以看出, 当水含量低于52%~50%时, 形成的纳米胶囊是W/O型; 而当水含量55%~72%时, 形成的纳米胶囊是B.C.型; 当水含量大于72%时, 形成的是O/W型纳米胶囊. 另外, 随着体系初始含油量的增加, B.C.区逐渐变小.

黏度对B.C.结构特别敏感, 因此黏度法也被广泛应用于判定自微乳化区中液体纳米胶囊结构的类型. 当体系转变为B.C.型时, 其层状结构界面刚性较大, 黏度也相应的比其他两种类型的液体纳米胶囊要大. 图11是S:O比为7:3的自微乳化体系制备液体纳米胶囊的黏度随壳聚糖水溶液含量增加的变化规律.

从图中可以看出, 当水含量低于40%时, 自微乳化体系随着壳聚糖水溶液的加入, 黏度缓慢增加, 此时体系里形成的纳米胶囊是W/O型; 而当水含量在40%~60%范围内时, 黏度增加幅度变快, W/O型纳米胶囊正向B.C.型类液晶转化, 黏度增加明显; 而当水含量达到70%时, 黏度到达最大值, 这时体系已经完全转化为B.C.型类液晶, 且随着壳聚糖水溶液的含量增加慢慢向O/W型纳米胶囊转化, 造成黏度缓慢下降; 当壳聚糖水溶液含量大于70%时, 黏度突然大幅度下降, 这时体系已转变为O/W型.

通过黏度法对纳米胶囊结构划分区域与电导法所划分的区域具有微小的差别, 黏度法的B.C.区域位于壳聚糖水溶液含量在60%~70%, 而电导法的是在57%~72%. 因此本研究选择S:O比为7:3且壳聚糖水溶液含量分别为57%、60%、70%时制备的液体纳米胶囊测量其冷却曲线, 进一步区分液体纳米胶囊的结构类型, 结果如图12所示.

从图中可以看出, -10°C 的吸收峰为油相薰衣草香料的冷却结晶峰, 而 -40 到 -20°C 之间的吸收峰为水相壳聚糖水溶液的冷却峰. 壳聚糖水溶液含量为57%的液体纳米胶囊存在着一个较大的油相冷却峰和微小的水相冷却峰, 因此此时液体纳米胶囊的类型为W/O型; 而当壳聚糖水溶液含量为60%的液体纳米胶囊同时存在明显的油相冷却峰和水相冷却峰, 表明此时的胶囊类型为双连续型; 壳聚糖水溶液含量为70%的液体纳米胶囊有一个明显水相冷却峰和一个相对较小的油相冷却

图 11 不同壳聚糖水溶液含量液体纳米胶囊的黏度

Figure 11 Viscosities of liquid nanocapsules with different chitosan solution contents.

图 12 不同壳聚糖水溶液含量液体纳米胶囊的冷却曲线 (网络版彩图)

Figure 12 Cooling curves of liquid nanocapsules with different chitosan solution contents (color online).

峰, 表明胶囊类型为O/W型. 最后, 结合电导法与黏度法对液体纳米胶囊结构区域进行划分, 液体纳米胶囊的结构在壳聚糖水溶液含量 $\leq 57\%$ 时为W/O型, 在 57% ~ 70% 范围内为双连续相, 大于 70% 时为O/W型.

4 结论

本文以壳聚糖为壁材、薰衣草香料为芯材, 借助伪三元相图, 考察了乳化剂种类、乳化体系HLB值、助乳化剂的种类及 K_m 值等因素对薰衣草香料液体纳米胶囊形成能力的影响. 结果表明, 乳化剂结构中疏水链越长, 极性头越大、疏水链数越少, 液体纳米胶囊形

成能力越强; 而当乳化体系的HLB接近薰衣草香料的RHLB值时, 更易于液体纳米胶囊的形成; 另外, 具有较短碳链且亲水性较强的1,2-丙二醇有助于液体纳米胶囊的形成, 且最优 K_m 值为3. 综上所述, 薰衣草液体纳米胶囊制备的最优条件为: CO-40与Span-80为乳化体系, 1,2-丙二醇为助乳化剂, 乳化体系的HLB值为14, 乳化体系与助乳化剂的配比 K_m 值为3. 我们还考察了最优制备条件下所制得的薰衣草香料液体纳米胶囊的

性能. 液体纳米胶囊的平均粒径会随S:O值的减小而增加, 且当S:O $\geq$ 7:3时可以获得平均粒径在10 nm左右、分散性低、稳定的液体纳米胶囊. 另外, 不同S:O比下液体纳米胶囊的透明度也会随壳聚糖水溶液含量的变化而变化, S:O $\geq$ 7:3时能得到可无限稀释的透明液体纳米胶囊. 最后通过测定所得液体纳米胶囊的电导率、黏度及冷却曲线, 发现当壳聚糖水溶液的含量 $>70\%$ 时, 透明液体纳米胶囊的类型为O/W型.

参考文献

- 1 Murugesan S N. *Inter J Res Pharm Biomed Sci*, 2011, 2: 474–481
- 2 Ma S, Xiao Z, Hu J, Dai S, Hui L. *Food Ind*, 2010, 5: 37–40 (in Chinese) [马双双, 肖作兵, 胡静, 戴水平, 惠琳. 食品工业, 2010, 5: 37–40]
- 3 Yuan C, Jin Z, Xu X. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32: 103–104 (in Chinese) [袁超, 金征宇, 徐学明. 食品工业科技, 2011, 32: 103–104]
- 4 Lv C, Xiao Z, Feng T. *J Food Sci Biotechnol*, 2011, 30: 843–851 (in Chinese) [吕翠翠, 肖作兵, 冯涛. 食品与生物技术学报, 2011, 30: 843–851]
- 5 Zhang M, Wang W, Zhong Y. *Textile Auxil*, 2011, 28: 31–34 (in Chinese) [张美艳, 王伟, 钟毅. 印染助剂, 2011, 28: 31–34]
- 6 Zhang T B, Xiao Z B, Hu J, Tian T, Li T. *Fine Chem*, 2014, 31: 347–353 (in Chinese) [张泰彬, 肖作兵, 胡静, 田婷, 李天奇. 精细化工, 2014, 31: 347–353]
- 7 Yang Z, Zeng Z, Xiao Z, Ji H. *Flavour Fragr J*, 2014, 29: 114–120
- 8 Hoar TP, Schulman JH. *Nature*, 1943, 152: 102–103
- 9 Schulman JH, Stoeckenius W, Prince LM. *J Phys Chem*, 1956, 63: 1677–1680
- 10 Danielsson I, Lindman B. *Colloids Surfs*, 1981, 3: 391–392
- 11 Shinoda K, Lindman B. *Langmuir*, 1987, 3: 135–149
- 12 Kim S, Ng WK, Shen S, Dong Y, Tan RBH. *Colloids Surfs A*, 2009, 348: 289–297
- 13 Song H, Han Y, Cai J. *Flavour Fragr Cosmet*, 2013, 2: 29–32 (in Chinese) [宋欢, 韩燕, 蔡君. 香料香精化妆品, 2013, 2: 29–32]
- 14 Feng JL, Wang ZW, Zhang J, Wang ZN, Liu F. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2009, 339: 1–6
- 15 Takahashi M, Matsushita H. Microemulsion preparation containing difficultly absorbable substance. European Patent, EP 0753311 A1, 1997
- 16 Li G, Li C, Zhu Y. *Chem World*, 2000, 2: 59–64 (in Chinese) [李国辉, 李春忠, 朱以华. 化学世界, 2000, 2: 59–64]
- 17 Mittal KL. *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. Boca Raton: CRC press, 1999
- 18 Lawrence MJ, Rees GD. *Adv Drug Deliv Rev*, 2000, 45: 89–121
- 19 Yaghmur A, Aserin A, Garti N. *Colloids Surfs A*, 2002, 209: 71–81
- 20 Fanun M. *J Mol Liquids*, 2008, 139: 14–22
- 21 Fang J, Venable RL. *J Colloid Interface Sci*, 1987, 116: 269–277

Effects of emulsifying systems on preparation of lavender flavor liquid nanocapsules

Xuan Liu^{1,2}, Yu Feng¹, Mingqin Lin², Hongbing Ji^{1,2*}

¹ Fine Chemical Industry Research Institute, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

² Huizhou Research Institute, Sun Yat-sen University, Huizhou 516081, China

*Corresponding author (email: jihb@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: Herein, the influences of commercial emulsifying systems properties on the performance of the lavender flavor liquid nanocapsules are studied by using chitosan as the wall material and the lavender flavor as the core material, and seven commercial emulsifiers: Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80, Tween-85, Span-80 and CO-40, are chosen to constitute the emulsifying systems. Firstly, lavender flavor nanocapsules are prepared with different emulsifiers and the corresponding pseudo-ternary phase diagrams are drawn to illustrate the effects of structures of emulsifier on performances of liquid nanocapsules. Meanwhile, nanocapsules are also prepared with emulsifying systems of different HLB values, the results show that, nanocapsules can be formed easily when the HLB value of emulsifying systems matching up with the RHLB value of lavender flavor. Finally the effect of structures of co-emulsifier and the values of K_m on performance of nanocapsules are also investigated. The results show that, by using CO-40 and Span-80 as emulsifiers, 1,2-propylene glycol as a co-emulsifier, when K_m equals to 3 and S/O value is greater than 7:3, the obtained lavender flavor liquid nanocapsules are transparency, which have a diameter of about 10 nm with low dispersion.

Keywords: microemulsion technology, structure of emulsifiers, emulsifying systems, pseudo-ternary phase diagram, liquid nanocapsules

doi: [10.1360/N032018-00261](https://doi.org/10.1360/N032018-00261)