高内相乳液的制备、性能及其在功能材料制备上的应用

李可扬², 张卓¹, 董姝丽^{1*}

1. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100

* 联系人, E-mail: shuli@sdu.edu.cn

2020-11-12 收稿, 2020-12-30 修回, 2021-01-08 接受, 2021-01-22 网络版发表

国家自然科学基金(21420102006, 21773144)资助

摘要 与传统乳液相比, 高内相乳液具有较高的内相体积分数, 分散相液滴之间相互挤压使其产生形变, 形成了被连续相液膜分隔的无规则多面体, 从而赋予高内相乳液黏度高、界面膜面积大等特点. 以高内相乳液为模板, 制备多孔功能材料时, 高内相乳液内部液滴特殊的多面体结构赋予多孔材料高比表面积、高孔隙率以及轻质量等优点. 而且, 相比于其他传统方法如微乳液法、化学腐蚀法、相分离法等, 可通过调节高内相乳液的内外相体积分数、稳定剂种类等因素, 实现精准调控材料孔隙分布、孔容量以及孔密度的目的, 因而在气体吸附、药物递送、污染物过滤等方面展现出广阔的应用前景. 本文主要介绍了近年来发展出的多种高内相乳液的种类及其相应的制备方法, 详细讨论了稳定剂的选择以及多种外界环境因素对高内相乳液稳定性的影响, 并展望了该类材料的研究前景和潜在应用, 即利用高内相乳液制备多孔功能材料, 并论述了现阶段多孔功能材料在实际应用中的优点以及局限性, 为后期的实际应用提供了有效的解决方案.

关键词 高内相乳液, 稳定剂, 乳液模板法, 多孔材料, 响应材料

高内相乳液(high internal phase emulsions, HIPEs), 又称超浓乳液或凝胶乳液, 是一类分散相体积分数在74.05%以上的乳液. 相较于传统的乳液体系, 其超高的分散相体积分数导致了分散相液滴之间相互堆积和挤压, 由互不相连的球形液滴变成了由连续相薄膜分隔开的多面体液滴. 乳液是热力学不稳定的体系, 而高内相乳液极高的内相体积分数会导致分散相液滴之间易发生聚集和破乳现象, 需要大量的表面活性物质吸附在相界面以降低界面自由能, 并形成具有较高机械强度的界面膜, 以实现体系的动力学稳定.

鉴于高内相乳液内部液滴特殊的多面体结构, 1989年Ruckenstein和Park^[1]率先开始利用高内相乳

液聚合反应进行多孔材料的制备, 并逐渐演变为较为成熟的高内相乳液模板法. 高内相乳液模板法是在乳液的连续相进行聚合反应, 之后通过洗涤、干燥等方法移除分散相来获得多孔材料^[2~4]. 相较于溶剂法、电化学法等传统的致孔方法, 利用高内相乳液模板法得到的多孔材料, 不仅具有孔径大小和分布的高可控性, 也表现出了高比表面积^[5,6]、高孔隙率^[7,8]、轻质量^[9]等诸多优异性能, 因此在功能材料制备领域备受关注. 目前, 大量关于高内相乳液以及高内相乳液模板法制备多孔材料的工作被报道, 制备的多孔材料在气体吸附^[10]、药物递送与组织工程^[11~14]、污染物处理^[15]等相关领域展现出巨大潜力.

引用格式: 李可扬, 张卓, 董姝丽. 高内相乳液的制备、性能及其在功能材料制备上的应用. 科学通报, 2021, 66: 1703–1716

Li K Y, Zhang Z, Dong S L. High internal phase emulsions and their applications in functional material preparation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1703–1716, doi: 10.1360/TB-2020-1454

1 高内相乳液

1.1 定义及与传统乳液的异同

传统乳状液由于其分散相的体积分数较小, 因而其微观形貌具有互不相连的球形乳液液滴. 而高内相乳液又称为超浓乳液, 是指一类分散相体积分数超过74.05%的超浓乳液. 与传统乳液类似, 高内相乳液是在稳定剂的存在下由连续相与分散相共同组成的多组分乳液体系, 其中连续相与分散相是互不相溶的, 且体系是亚稳态的, 具有热力学不稳定性, 即随时间的推移, 体系中的两相易通过沉降、絮凝、聚结、相转变以及熟化等方式分离, 最终发生破乳. 但与传统乳液不同的是, 高内相乳液的分散相体积分数更大(普通乳液的分散相体积分数为30%~50%). 由于其分散相体积分数较高, 分散相液滴不再是独立分散的球形, 而是被连续相液膜分隔成无规则的多面体结构^[16]. 因而, 鉴于这种特殊的内部结构, 以高内相乳液作为模板制备多孔材料, 可以展现出传统乳液模板所无法比拟的优势, 例如孔密度大、孔体积可调、界面膜面积大等特点.

1.2 分类

传统的水系高内相乳液主要是由水和油两相所组成的, 近年来随着相关研究的不断推进, 超临界流体、离子液体、低共熔溶剂等也相继被应用在高内相乳液的制备中. 下面将分别介绍几类最为常见的高内相乳液: 水包油(O/W)和油包水(W/O)型传统高内相乳液; 油包油(O/O)型高内相乳液、高内相离子液体乳液、高内相超临界流体乳液、高内相低共熔溶剂乳液新型高内相乳液.

1.2.1 水包油高内相乳液和油包水高内相乳液

当连续相是水而分散相是油时, 乳液被称为水包油(O/W)乳液, 反之, 则是油包水(W/O)乳液. 确定何种类型的高内相乳液会生成是一项相当复杂的工作, 尽管Bancroft规则已指出, 溶于水的稳定剂可诱导O/W乳状液的形成, 而使用油溶性稳定剂将形成W/O乳状液(无论水溶性还是油溶性均可通过HLB值表征), 但是此规则在一些情况下可能无效^[17]. 因为稳定剂的亲水亲油平衡不能简单地通过HLB值来反映, 应综合考虑温度和相的性质等多种因素^[18].

其中, 与W/O高内相乳液相比, O/W高内相乳液的稳定性较差, 这是因为油相的黏度通常大于水相, 因此油相液滴更易于聚集和沉淀. 为了提高体系的稳定性,

相比于传统的小分子表面活性剂作为稳定剂, O/W高内相乳液通常需要更高效的稳定剂, 如两亲性固体颗粒、小分子或高分子凝胶剂等, 它们既可以降低界面张力, 又可以通过吸附或者交联的方式形成更加牢固的界面膜.

此外, 更复杂形式的水基高内相乳液的制备也频繁被报道. 例如, 油包水包油(O/W/O)型复合高内相乳液, 其制备过程可分为两部分: 制备O/W乳液和制备W/O乳液. 值得注意的是, 不同类型的乳液制备通常需要多种稳定剂的协同作用, 而不同稳定剂的相互作用又可能严重影响稳定作用^[19]. 体系中不同的稳定剂亲疏水性不同但彼此之间又不发生相互作用, 这是形成复合高内相的前提条件. 例如, Cunha等人^[20]在复合乳液体系中同时使用了未改性的纳米纤维素和月桂酰氯改性后的纤维素作为稳定剂, 这两种表面活性物质不会影响彼此的性能. 利用改性前后纳米纤维素亲水性质的差异, 成功地稳定了高内相乳液体系中的不同相界面. 利用这种方法可以制备复合高内相乳液, 这极大扩充了高内相乳液体系结构的多样性.

1.2.2 油包油型高内相乳液

油包油型高内相乳液的连续相和分散相都由有机物构成, 由于完全不相溶的两类有机物非常少见, 因此关于油包油型高内相乳液的相关报道很少^[21].

该类乳液体系的优点在于, 其无水环境使得某些对水敏感的小分子有机化合物或聚合物单体可以在乳液体系中稳定存在, 并且根据内外相的溶剂特性, O/O乳液可应用的温度范围显著扩大(凝固点可以低于0°C, 沸点可以高于100°C), 因而可作为反应介质, 应用于多种高/低温有机反应中, 拓宽了高内相乳液聚合反应以及其他可发生在乳液中的反应的范围.

油包油乳液的一项重要应用就是实现在某些水溶性差/与水反应的活性物质的封装, 稳定两相界面的稳定剂常常可以在发生自组装后作为封装活性物质的载体. Meng等人^[21]利用丙酮/聚二甲基硅氧烷型油包油乳液的乳化过程, 实现了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)对草酸的封装. 在此过程中, ABS作为乳液的稳定剂, 完成两相的乳化, 之后蒸干作为分散相的草酸-丙酮溶液中的丙酮, 从而实现了草酸的封装(图1). 通过这一过程得到的草酸-ABS微囊可以有效延缓氯化铵-亚硝酸钠的放热反应, 在石油工业中有着重要作用.

油包油界面稳定剂的选择对于这类乳液的制备至关重要. 用于稳定油/油界面的稳定剂不仅需要在两种

图1 (网络版彩色)通过丙酮/聚二甲基硅氧烷乳液溶剂蒸发法实现ABS对草酸的微封装^[21]

Figure 1 (Color online) Microencapsulation of OA with ABS via Ac/PDMS emulsion solvent evaporation^[21]

有机溶剂中的溶解度差异巨大, 其自身的结构和用量也会显著地影响乳液性质. Yadav等人^[22]利用纤维素纳米氧化石墨烯型碳量子点作为高内相乳液的稳定剂, 制备得到一种十六烷/ ϵ -己内酯油包油高内相乳液. 纤维素纳米氧化石墨烯在稳定易于破乳的油包油高内相乳液体系的同时, 其用量也会显著影响聚合反应后多孔材料的孔径和孔隙率, 并增强多孔材料对油的吸附能力. 以这种油包油高内相乳液作为模板制备的多孔材料, 相比于其他使用传统稳定剂制备的可吸油乳液模板材料, 其更好的抗压能力和可重复使用能力决定了其在工业和环保等领域将有更佳的表现.

1.2.3 高内相离子液体乳液

内相由离子液体(ionic liquids, ILs)构成的高内相乳液称为高内相离子液体乳液. 离子液体是指一类在室温下呈液态的有机盐, 可以溶解多种化合物, 因此非常适合用作溶剂. 与水 and 传统有机溶剂相比, 离子液体通常具有高电导率、低饱和蒸汽压和高黏度, 这也赋予了高内相离子液体乳液以上述特殊的性能, 使其能够在更严苛的条件下进行乳液聚合反应. 基于离子液体中阴/阳离子高度的选择性, 因而可以简单通过选择合适的离子液体类型来对高内相乳液的性质进行有效

调控, 这将极大地丰富高内相乳液的体系多样性和功能性.

Li等人^[23]使用镍-1,4-二羧基苯(Ni-BDC)完成了离子液体/水两个不相溶相的乳化, 且采用这种金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)材料作为稳定剂有助于高内相乳液的形成. 这种金属有机框架材料具有很好的亲水性, 即在离子液体/水乳液体系中, 当分散相(离子液体相)所占体积分数低于50%时, 除去吸附乳液界面的Ni-BDC, 仍有大量的Ni-BDC溶于水相中, 随着离子液体相体积分数的不断增加, 分散相液滴数也在不断增加, 使得水相中的Ni-BDC在界面处发生吸附与组装, 有效防止离子液体液滴的聚集, 从而使得高内相乳液的稳定性大大增加(图2).

1.2.4 高内相超临界流体乳液

内相是超临界流体的高内相乳液称为高内相超临界流体乳液.

超临界流体(supercritical fluids, SCFs)是指在高于临界点温度和压力区域下的流体. 在临界点附近, 流体的物理特性(例如密度、黏度、溶解度、热容和介电常数)将发生很大变化. 超临界二氧化碳被广泛用于制备SCF/W型高内相乳液. Butler等人^[24,25]开发了一种基

图2 (网络版彩色)利用Ni-BDC金属有机框架材料稳定高内相乳液的形成机理。(a)常规的离子液体/水乳液;(b)高内相离子液体乳液;(c)水/离子液体乳液^[23]

Figure 2 (Color online) Illustration of the formation mechanism of the HIPEs stabilized by Ni-BDC. (a) Normal ILs/W emulsions; (b) high internal-ILs-phase emulsions; (c) W/ILs emulsions^[23]

于超临界CO₂流体制备多孔材料的方法,利用在超临界CO₂流体中溶解度高的氟代烷基/氟代醚基表面活性剂,制备得到了动力学稳定的高内相乳液。在乳液聚合反应发生后移去二氧化碳,进而得到多孔材料(图3)。相对于油包水/水包油型乳液模板法,这种基于超临界流体的方法发泡简单,简化了聚合反应后去除模板的过程,且不需要使用任何挥发性有机溶剂,具有很高的实用价值,目前已被许多工作大量采用。

1.2.5 高内相低共熔溶剂乳液

内相是低共熔溶剂的高内相乳液称为高内相低共熔溶剂乳液。

低共熔溶剂被称为“离子液体类似物”,不仅具备离子液体蒸汽压低、离子导电导热性良好等优点,且价格低廉、原材料绿色环保以及制备过程简单,成为具有高度研究价值的21世纪新型绿色溶剂。低共熔溶剂是Smith等人^[26]于2001年首次提出的,是指由一定化学计量比的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)组合而成的两组分或三组分低共熔混合物,其凝固点显著低于各个组分纯物质的熔点。由于合成低共熔溶剂的原料成本低、来源丰富,加上低共熔溶剂固有的环境稳定性,使其在大规模工

图3 通过超临界流体乳液模板制备多孔材料。外相是水溶液,内液滴相是超临界CO₂^[24]

Figure 3 Preparation of a porous material via SCF emulsion templating. External phase is an aqueous solution; internal droplet phase is scCO₂^[24]

业生产中应用成为可能。

以氯化胆碱(ChCl)和尿素(U)按1:2摩尔比配置的典型低共熔溶剂(ChCl-U)极性很强,无法与非极性有机溶剂混溶。利用这个特点,在2014年,研究者首次利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)有效实现有机溶剂环己烷在低共熔溶剂中的增溶,并提出了低共熔溶剂乳液这个概念^[27]。由此可见,利用低共熔溶剂制备高内相乳液过程中,稳定剂的选择尤为重要。除了SDS的稳定作用,氯化胆碱与尿素之间多重的氢键作用赋予了低共熔溶剂高黏度,有助于乳液稳定性的提高。通过表面张力、动态光散射以及密度黏度等测试,进一步证实了表面活性剂的聚集组装以及低共熔溶剂包油乳液的形成。

低共熔溶剂高内相乳液不仅兼具了低共熔溶剂的多种优良理化性质,且低共熔溶剂中的多重氢键作用使得低共熔溶剂高内相乳液具有更高的稳定性。为了验证低共熔溶剂作为发生聚合反应乳液连续相的可行性,Quintanar等人^[28]利用SDS作为稳定剂,形成了ChCl-U低共熔溶剂/水乳液,并使用过硫酸铵作为引发剂,完成了乳液中的苯乙烯聚合反应。在这项工作中,低共熔溶剂表现出了对高内相乳液形成的促进作用:与向乳液内相中添加电解质的效果相似,低共熔溶剂可以降低表面活性剂的浊点,因此作为内相的低共熔溶剂液滴将更快地被稳定。

2 高内相乳液的制备

2.1 稳定剂的选择

稳定剂的选择和设计始终是高内相乳液制备的关键。近年来,大量而系统的研究致力于设计及开发高效、环境友好且兼具功能性的稳定剂,结合温度、pH、电解质种类及浓度等影响因素的调控,深入探究了高内相乳液的稳定机制、微观结构和宏观性能之间的内在联系,并取得了一系列重要进展。

2.1.1 表面活性剂

传统的小分子表面活性剂凭借其亲水亲油特性能够吸附在油-水界面处并定向排列和聚集,形成一层稳定的界面膜,从而大大降低界面张力,并降低系统的界面能,最终保护分散相液滴在相互碰撞时不易聚结,实现高内相乳液的稳定。在乳液的制备过程中,表面活性剂必须仅溶于连续相中,否则会引起相翻转^[29]。作为传统的高内相乳液稳定剂,对表面活性剂稳定高内相乳液的研究已经相当成熟,但是创新性的研究进展仍在不断地被提出。

兼具通用性和高效性的表面活性剂一直都是研究的重点。众所周知,使用单一的表面活性剂很难稳定复合型的高内相乳液,因为在这种体系中,两个界面的曲率是相反的,几乎不可能用某一种具有固定HLB值的表面活性剂来稳定。然而,Li等人^[30]使用一类新型的表面活性剂:12-丙烯酸-氧-9-十八烯酸(AOA)铵成功稳定高内部水相双乳状液(W/O/W)。在相转化时,表面活性剂在两个界面上的重新分布是确保复合乳液得到稳定的关键,这对表面活性剂在界面上的重新分布这一过程的动力学提出了更高的要求。在这项研究中,由于两个界面需要同时稳定,并且多余表面活性剂倾向于溶解在油相中,因此表面活性剂需求量相对更大。

开发具有超高的稳定乳液能力的表面活性剂目前仍备受关注。根据Mork等人^[31]的工作,具有聚(环氧丁烷)/聚(环氧乙烷)(BO/EO)嵌段共聚物主链的表面活性剂在制备W/O型高内相乳液时,通过EO片段在水相中的水合作用形成阻油空间(excluded volume),从而表现出极高的稳定效率,且这种表面活性剂具有很高的机械稳定性,可以避免奥斯特瓦尔德熟化的发生。这类表面活性剂在一个非常低的浓度范围内就可稳定高内相乳液体系(乳液总重量的0.006wt%)。使用这种表面活性剂可以提高高内相乳液体系的耐盐性,并在很宽的温度范围内保持稳定性。

尽管使用表面活性剂稳定高内相乳液的策略已经相当成熟,但是目前的策略仍存在不足之处,如由于液膜存在排液效应,界面膜需满足一定强度才能更好地稳定乳液。这就大大提高了表面活性剂需求量,大剂量表面活性剂的使用大大提高了高内相乳液体系的毒性,且容易造成环境污染问题。这也使得开发新型乳液稳定剂的要求日益迫切。

2.1.2 固体颗粒

由固体颗粒稳定的乳液称为Pickering乳液。与传统的表面活性剂稳定的乳液相比,固体颗粒无法大幅度地降低界面张力,但固体颗粒能够吸附在油-水界面形成的界面膜,且具有很强的刚性,足以有效抑制液膜的排液性能,阻止液滴的聚并,从而在保证乳液凝胶动力学稳定性的同时,极大降低了体系的起泡率及毒性。同样,当使用Pickering高内相乳液制备聚合高内相乳液多孔材料时,聚集在孔壁上的颗粒使得官能团的引入更为便捷,这对于材料的进一步功能化至关重要^[32-34]。

Pickering稳定剂的形貌和几何形状会影响其在界面处的吸附行为,并进一步影响乳液的稳定性,传统的Pickering稳定剂通常是球形的超细固体颗粒。但某些新型的Pickering稳定剂有着特殊的形状,能够更高效地稳定高内相乳液^[35-37]。根据Zhang等人^[38]的工作,蠕虫状聚合物纳米聚集体通过在油水界面形成黏弹性层(viscoelastic layer),获得了相对于球形Pickering粒子更好的效果,可以在相对较低的浓度(0.2wt%~2.0wt%)下稳定O/W型高内相乳液(内相高达84%(体积百分比))。

使用复合颗粒作为稳定剂,可以大幅提升乳液的稳定程度。根据Zhou等人^[39]的工作,麦醇溶蛋白-壳聚糖复合颗粒(GCCP)可以使高内相乳液的内相质量分数稳定在90%以上。该颗粒还可以促进相互连接的孔结构形成,从而使得聚合高内相乳液多孔材料具有较高的孔隙率(超过90%)。由复合粒子形成的刚性界面膜也可以优化材料的机械强度^[40]。

根据Wu等人^[41]和Schwuger等人^[42]的工作,由于不同的稳定机制,表面活性剂和Pickering粒子对聚合高内相乳液多孔材料孔洞的形成具有拮抗作用。使用表面活性剂稳定的聚合高内相乳液多孔材料的孔洞尺寸较小,但孔洞尺寸偏差较小;使用Pickering粒子则相反,材料的孔洞尺寸偏大,但同时尺寸的偏差也更大。且Pickering粒子稳定的乳液具有更高的稳定性,而表面活性剂将导致相互连接的孔洞形成^[43]。由此得到启发,使用表面活性剂/Pickering颗粒混合物并调节组分比例,

或将简化制备得到具有均一性和互连孔洞的聚高内相乳液多孔材料。

相比于传统的表面活性剂, 尽管固体颗粒作为稳定剂时能够大大降低体系的起泡率及毒性, 但当分散相体积分数接近74%时, 体系不可避免地易发生相反转, 从而使高内相乳液结构遭到破坏。

2.1.3 胶凝剂

值得一提的是, 以双亲型小分子或高分子胶凝剂作为稳定剂可有效地突破上述局限。该类胶凝稳定剂可依靠其本身的弱相互作用(如氢键、静电、范德华力、 π - π 堆积等), 自组装形成纤维网络结构并包裹于分散相液滴外部, 进而有效抑制液滴发生聚并而分相, 同时乳液的黏度也大大提升, 液滴聚集的可能性降低, 最终促使高内相乳液的稳定性显著提升。与传统表面活性剂相比, 胶凝剂能够以较低的剂量高效稳定高内相乳液, 降低了体系的起泡率与毒性; 与Pickering颗粒相比, 乳液体系的分散相体积分数不再受74%的限制, 相翻转发生的可能性大大降低。同时, 多数天然大分子胶凝剂具有良好的生物相容性与生物可降解性, 从而能够实现高内相乳液在食品、医药等领域的应用^[44]。

低分子量胶凝剂(LMWG), 如胆甾醇衍生物、三萜皂苷、甘草酸等, 凭借其本身富含的羟基、羧酸、苯环等多种官能团, 通过氢键、静电作用以及 π - π 堆积等非共价相互作用胶凝成三维网络, 从而制备高内相乳液^[45]。2020年, 江南大学崔正刚课题组^[46]利用松香衍生物合成了一种具有小分子胶凝功能的新型表面活性剂。从化学结构来看, 该表面活性剂引入了来自松香的脱氢枞酸作为疏水基, 其不仅具有表面活性, 且是一种高效的小分子胶凝剂, 其临界胶凝浓度仅为0.18wt%。在分散相水溶液中可通过分子间的氢键、 π - π 堆积等非共价相互作用自组装形成直径约为10 nm的左手螺旋纤维, 通过升温-降温过程进而交联成三维网络结构, 可制备以多种油相如各种烃类和天然油脂等为分散相的高内相乳液。

利用低分子量胶凝剂形成三维组装体是稳定高内相乳液的基础, 而利用同一种胶凝剂在内外相中形成不同形态的组装体, 这是一种全新的构筑高内相乳液的方法。例如, Ono等人^[47]的工作表明, 一类葡萄糖基修饰的低分子量胶凝剂在连续相和分散相通过不同的组装方式自组装, 分别形成形态不同的纳米纤维, 通过胶凝油水界面起到稳定高内相乳液的作用。除此之外, 研究表明这类胶凝剂可以独立稳定高内相乳液, 而无

需与表面活性剂协同作用。这类新型的稳定剂为稳定高内相乳液提供了全新的思路。

2.2 制备策略

制备乳液的过程需要在互不相溶的两种液体之间形成大的界面面积。影响乳液制备的因素也有很多, 主要包括机械特性、原料特性和操作特性。其中机械特性主要包括制备装置的种类、装置材料的特性、搅拌强度、搅拌器的直径等; 原料特性包括连续相与分散相的组成以及稳定剂的种类等; 而操作特性主要指原料的添加和混合方式、乳化时间、乳化温度、加热速率、冷却速率等。

一步法和两步法是最为传统的制备高内相乳液的方法。目前, 一步法发展日趋成熟, 已经成为使用最为广泛的方法。在使用一步法制备高内相乳液时, 首先将分散相添加到连续相中, 同时在外加能量的条件下(如搅拌、超声、涡旋等)使体系的两相充分混合, 控制混合速率进而成功制备高内相乳液。这种方法简单易操作且十分有效^[48]。

在使用两步法制备高内相乳液时, 首先将单体和引发剂加热混合, 完成单体的预聚合, 之后在不断搅拌的条件下将预聚合的单体逐滴加入到含乳化剂的溶液中, 逐步产生凝胶状乳液, 慢速离心, 控制温度以及混合速度以形成更多的多面体液滴, 从而得到内相体积比更高的高内相乳液^[49]。

除了这两种传统方法, 新的制备方法也在不断的创新和开发中。经过验证, 一种全新的两步策略可以成功地制备O/W型高内相乳液: 首先, 将水油两相进行混合(预乳化过程), 在形成油相体积分数为66%的乳液(低于高内相乳液的标准)之后, 向乳液中逐滴加入油相, 以扩大油相所占的比例。使用这种方法制备的高内相乳液的内相体积分数高达88%。尽管使用该方法制备的乳液在pH 6时便会由于乳液稳定剂的聚集导致分散相液滴破裂而破乳^[50], 但这项研究仍为高内相乳液的制备策略提供了一个全新的思路。

3 影响高内相乳液稳定性的因素

3.1 相的性质

在高内相乳液的制备过程中, 两相必须是不互溶的。而溶解在相中的有机物单体将会极大地影响两相的互溶情况, 例如, 如果在油相中加入极性相对较高的有机

单体,则将难以形成高内相乳液^[51]。两相的体积比也是影响稳定性的重要因素,内相的体积分数越大,相翻转越容易发生,制备稳定的高内相乳液也更为困难。与传统乳液相比,高内相乳液中液滴的不规则多面体形状和较薄的连续相分隔液膜意味着液滴更容易聚并融合,这意味着制备内相体积分数更高的乳液更具挑战性,因而在制备过程中需要选择高效的稳定剂,需要优化环境参数如温度、pH、电解质种类及浓度等影响因素。

3.2 温度

在制备高内相乳液时,温度控制也是必不可少的。从物理化学的角度来看,黏度、蒸汽压和溶解度都是温度的状态函数,分子的热运动也与温度有关。温度的剧烈变化可能会导致乳液的黏度发生剧烈变化,进而影响乳液稳定性导致破乳。Das等人^[52]研究了温度这一因素对内相体积分数为0.74~0.92的高内相乳液黏度的影响,观察到高内相乳液黏度随温度的变化趋势与乳液连续相黏度随温度的变化趋势一致,说明了温度对高内相乳液黏度的影响主要是通过改变乳液连续相黏度来实现的。

3.3 稳定剂

上文已经提到了稳定高内相乳液所使用的稳定剂的主要类型,包括表面活性剂、固体颗粒以及小分子或高分子胶凝剂。传统表面活性剂凭借其两亲性在油-水界面吸附形成一层界面膜,从而保护分散相液滴相互碰撞时不易聚结,但由于液膜存在排液效应,界面膜需满足一定强度才能更好地稳定乳液,这就大大提高了表面活性剂需求量,加大了体系的毒性。相比之下,利用固体颗粒吸附在油-水界面形成的界面膜具有很强的刚性,能有效抑制液膜的排液性能,阻止液滴的聚并,从而在保证乳液凝胶动力学稳定性的同时,极大降低了体系的起泡率及毒性。而以双亲型小分子或高分子胶凝剂作为稳定剂,其需求量少且毒性小,同时分散相体积分数不受74%的限制。这主要是因为该类胶凝稳定剂可依靠其本身的弱相互作用(如氢键、静电、范德华力、 π - π 堆积等)自组装形成纤维网络结构并包裹于分散相液滴外部,进而有效抑制液滴发生聚并而分相,最终促使乳液凝胶的稳定性显著提升。由此,可以归纳得出结论,为稳定高内相乳液,稳定剂不仅需要显著降低界面能和界面张力,而且还需要通过吸附聚集或交联等方式,形成牢固稳定的界面膜,以防止液滴聚

并和融合。

由于高内相乳液高的内相体积分数,相翻转时常会出现,最终将导致反相乳液的形成。为避免这种情况,稳定剂通常应不溶于分散相。同时,稳定剂的用量应尽可能多,以维持乳液体系的动力学稳定。

3.4 电解质和其他添加物

在高内相乳液中添加电解质不仅会改变乳液的电导率,而且还会对乳液的稳定性产生较大影响。水相中加入电解质后,致使分散于水相中的粒子不稳定,出现一定的絮凝和聚沉现象,从而影响乳液的稳定性。Binks和Lumsdon^[53]深入研究了NaCl、LaCl₃以及TEAB(四乙基溴化铵)这3种盐对SiO₂颗粒稳定的O/W型乳液的影响。实验发现当溶液中不含电解质时,乳液的分层稳定性和聚结稳定性较差,而加入LaCl₃和TEAB后,颗粒处于微絮凝状态,此时乳液稳定性最高,但当絮凝程度继续增强,乳液稳定性变差。

小颗粒溶解于溶剂中并沉积在大颗粒上以使其变得更大的过程称为奥斯特瓦尔德熟化^[54]。该过程将减少颗粒数量并导致乳液的稳定性降低。添加电解质通过增加渗透压来抑制奥斯特瓦尔德熟化^[55]。

4 高内相乳液的应用

4.1 高内相乳液模板法制备多孔材料

高内相乳液模板法是制备多孔材料最重要的方法之一,其基本思路是将可聚合的单体引入乳液凝胶连续相,经聚合后除去分散相,最终制备多孔低密度聚合物材料,通过调节稳定剂的种类和浓度、分散相体积分数等,有效地调控多孔材料的结构形貌(孔隙率、孔结构)及物理性质(密度、比表面积)^[56],为化妆品、食品、色谱分析、生物组织工程等领域提供了低成本、易制备以及表面可功能化的多孔功能基质。早期,利用小分子表面活性剂作为稳定剂时,它们仅能提供一个多孔骨架,由于小分子表面活性剂易流失,而无法实现材料的表面功能化。近年来,利用功能化稳定剂代替易流失的小分子表面活性剂,可直接获得表面由功能基团表达的多孔材料,由于其具有大尺寸、高比表面积、结构化和功能化表面,进而在分离与吸附^[57-61]、生物组织工程、催化剂载体等领域具有可观应用前景。

显然,多孔材料的结构调控可以通过对乳液性质的控制来实现。Wang等人^[62]通过水包油高内相乳液模

板法制备了一种聚(苯乙烯/二乙烯基苯)泡沫材料,其超过80%的内相体积比赋予了这种多孔碳材料的高比表面积,达到了惊人的 $1520\text{ m}^2/\text{g}$. 负载尿素作为氮源并在 800°C 下完成了碳化过程后,这种材料具有很高的导电率,相对较高的比电容和良好的电容保持能力,这些性质使之在储能材料制备方面具有潜在价值. Pribyl等人^[63]利用油包水高内相乳液模板法开发了一种可用于分离放射性金属的树脂材料,尽管与传统的离子交换树脂Reillex HPQ的化学组成相似(都是二乙烯基苯交联的聚苯乙烯),但在经过聚(4-乙烯基吡啶)的表面修饰之后,多孔材料的高比表面积决定了其极高的Pu(IV)分离效率(图4). 与Reillex HPQ相比,这种功能材料克服了树脂珠表面孔洞扩散所导致的分离效率低下问题,简化了分离步骤,降低了富集回收放射性元素过程中的危险性,显示出了巨大的应用前景.

具有高催化活性的功能材料一直是研究领域的热点^[64]. 据报道, Stiermet等人^[65]首次实现了在环己烷/水高内相乳液条件下的多组分聚合(三胺反应),所得到的多孔材料内部形成了含有咪唑基的聚离子液体网络(图5). 这种多孔材料表现出了对脱羧反应和酯交换反应良好的催化活性,且重复使用后并未发现明显的催

化活性丧失. 同时,该多孔结构也决定了其在气体的捕获与分离方面具有巨大的潜在价值.

柔性可穿戴设备的进一步发展离不开新型柔性材料的开发. Yang等人^[66]设计了一种基于油包水高内相乳液模板法的材料. 在乳液聚合反应开始之前,先进行还原氧化石墨烯(rGO)在连续相中的预乳化,在聚合后得到的多孔材料中实现了不同尺寸孔洞的层次化效果(pore hierarchy),来提高该材料对外界压力的灵敏度,并增大柔性传感器的应用量程(图6). 对这种材料进行进一步开发和完善,或将实现可穿戴设备对微小触碰的精准感知,推动柔性设备的进一步发展.

4.2 刺激响应性材料

作为近年来流行的一类新功能材料,刺激响应性材料可以对外部环境的细微变化(如温度、pH等)产生快速响应,表现为材料理化性质的巨大变化. 乳液是刺激响应性材料中十分重要的一类,一些独特的高内相乳液亦可表现出刺激响应性^[67]. 刺激响应性高内相乳液可用于药物传递和释放、组织工程^[68]、催化^[69],也可用于食品和医疗方向的各种应用^[70].

通过选择或设计含有刺激响应基团的分子或组装

图4 以隐藏的含有烷氧基胺的共聚单体来实现聚(4-乙烯基吡啶)修饰的聚高内相乳液泡沫材料的合成(a),以及固化后的聚高内相乳液泡沫(b1, b2)和表面引发聚(4-乙烯基吡啶)聚合后(b3, b4)的代表性扫描电子显微镜(SEM)图像^[63]

Figure 4 Synthesis of polyHIPE foams with surface-grafted chains of P4VP via a dormant alkoxyamine-containing comonomer (a), and representative scanning electron microscopy (SEM) images of polyHIPE foams (b1, b2) after curing and after the surface-initiated polymerization (b3, b4) of P4VP^[63]

图5 (网络版彩色)通过乳液模板Radziszewski聚合合成具有相互连接的大孔的聚合离子液体材料^[65]

Figure 5 (Color online) General strategy for the synthesis of interconnected macroporous PILs via emulsion templating Radziszewski polymerization^[65]

图6 (网络版彩色)通过高内相乳液聚合制备rGO@polyHIPE泡沫的过程示意图(a)、聚合前高内相乳液的光学显微镜图(b)、小液滴模板和大液滴模板的示意图(c)、具有0.91wt% rGO的rGO@polyHIPE泡沫SEM图(d)、小孔(平均3.5 μm)(e)和大孔(平均16.1 μm)(f)的SEM图,及泡沫的超薄截面TEM表征照片(g)^[66]

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of the procedure for fabricating the rGO@polyHIPE foams via HIPE polymerization (a), optical microscopy image of the HIPEs before polymerization (b), schematic illustration of the small and big droplet templates (c), SEM images of rGO@polyHIPE foam with 0.91 wt% rGO (d). SEM images of small pores (3.5 μm on average) (e) and big pores (16.1 μm on average) (f), and ultrathin-section TEM micrograph of the foam (g)^[66]

体作为稳定剂,可以制备多种刺激响应型高内相乳液.例如,Chen等人^[71]利用CO₂响应性嵌段共聚物作为稳定剂成功制备高内相乳液.在CO₂的诱导下,嵌段共聚物中的叔胺基团发生质子化,从而直接导致了共聚物的两亲性以及界面吸附聚集行为发生改变,使得高内相乳液转变为成双重乳液.利用这种乳液的聚合反应制得的多孔材料,在充分吸收CO₂后可以重整为乳液,并在再次聚合后重新投入使用,实现材料的循环利用(图7).这项工作展现了在吸收温室气体和保护环境方

图7 (网络版彩色)除去CO₂和将多孔材料重新用于可控乳液的示意图(a),使用回收的多孔材料在不同CO₂鼓泡时间下制备的乳液的明场显微镜(b)~(d)和荧光显微镜图像(e)~(g). (b), (e) 0 s; (c), (f) 10 s; (d), (g) 60 s^[71]

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of the removal of CO₂ and the reuse of porous material for controllable emulsions (a), and bright-field microscopy (b)~(d) and fluorescence microscopy images (e)~(g) of emulsions prepared using recycled PMMA-b-PDMPMA under different CO₂ bubbling times. (b), (e) 0 s; (c), (f) 10 s; (d), (g) 60 s^[71]

面的巨大潜力。

除了CO₂响应外,还可以设计pH响应型高内相乳液。根据Chen等人^[72]的工作,一种新型的聚(*N,N*-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)核交联星形聚合物(CSS)在高内相乳液中作为pH响应型稳定剂。在使用这种聚合物作为稳定剂的水包油高内相乳液体系中,乳液的液滴大小、稳定性和流变性能等性质均受pH影响。伴随着pH升高,稳定剂CSS的酯基发生水解,从而导致聚合物链空间构型发生改变,乳液中液滴会逐渐变小,当大量加入碱时,2 min之内就会发生破乳现象。且乳液随pH的变化是可逆的,可以通过恢复pH以及施加剪切力来重新制备乳液。利用乳液模板法制备的聚合高内相乳液多孔材料具有良好的吸水性,为制备pH响应型功能多孔材料提供了一种新策略。

5 总结与展望

本文主要讨论了近年来发展出的多种高内相乳液的种类以及相应的制备策略,详细讨论了稳定剂的选择以及多种外界环境因素对高内相乳液稳定性的影响。而以高内相乳液为模板,可以简单快速地制备多功能材料,如聚合物多孔材料和刺激响应性材料等,受到了研究者的广泛关注。目前,尽管在高内相乳液的制备策略及性能开发方面已取得了显著成就,但体系构建

方式大多局限于对稳定剂进行亲疏水性的调控以及响应性基团的修饰,结合外部环境刺激,从而实现高内相乳液体系的刺激响应;又或是将可聚合单体引入乳液的内外相,制备聚合高内相乳液或多孔材料,从而改善其力学性能。但不可避免的问题在于:(1) 现有的响应性乳液凝胶材料机械性能普遍较差,而引入可聚合单体,通过聚合方式提高材料力学性能后又无法实现快速的环境响应性,因此,鉴于响应性能与力学性能之间的矛盾,乳液凝胶在工程领域的长效应用受到了极大的限制。未来,可以借鉴高强度水凝胶基于能量耗散的设计策略,例如双网络、滑环、纳米复合等方式,精心设计共价、超分子作用多种相互作用协同驱动的高内相乳液异质网络,赋予高内相乳液高动力学稳定性的同时,又能够实现材料的高强度、形状记忆、快速刺激响应等功能。(2) 现有的高内相乳液其生物相容性普遍较低。虽然目前已有少数以蛋白质、食用油、多糖等为主要成分的高内相乳液能够达到食品级要求,但大多数高内相乳液体系仍含有毒性大的有机溶剂、聚合物单体以及引发剂。未来,可以开发并采用生物相容性良好的小分子化合物、聚合物或可聚合单体,通过温和的胶凝方式,制备生物相容性良好的高内相乳液,扩展其在生物医药、组织工程领域的应用。

参考文献

- 1 Ruckenstein E, Park J S. Preparation of polymer composites. A colloidal pathway. *Chem Mater*, 1989, 1: 343–348
- 2 Youssef C, Backov R, Treguer M, et al. Preparation of remarkably tough polyHIPE materials via polymerization of oil-in-water HIPEs involving 1-vinyl-5-aminotetrazole. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2010, 48: 2942–2947
- 3 Audouin F, Heise A. Surface-initiated RAFT polymerization of NIPAM from monolithic macroporous polyHIPE. *Eur Polym J*, 2013, 49: 1073–1079
- 4 Gokmen M T, van Camp W, Colver P J, et al. Fabrication of porous “clickable” polymer beads and rods through generation of high internal phase emulsion (HIPE) droplets in a simple microfluidic device. *Macromolecules*, 2009, 42: 9289–9294
- 5 Duan C, Zou W, Du Z, et al. Fabrication of micro-mesopores in macroporous poly (formaldehyde-melamine) monoliths via reaction-induced phase separation in high internal phase emulsion template. *Polymer*, 2019, 167: 78–84
- 6 Choudhury S, Duffy E, Connolly D, et al. Graphene oxide nanoparticles and their influence on chromatographic separation using polymeric high internal phase emulsions. *Separations*, 2017, 4: 5
- 7 Foudazi R, Zhao B, Gokun P, et al. The effect of shear on the evolution of morphology in high internal phase emulsions used as templates for structural and functional polymer foams. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2: 1579–1586
- 8 Silverstein M S. The chemistry of porous polymers: The holey grail. *Isr J Chem*, 2020, 60: 140–150
- 9 Ye Qian C, Ye H, Yun Z, et al. Lightweight foams with open-cell structure prepared by pickering high internal phase emulsions. *Adv Mat Res*, 2015, 1120–1121: 148–153
- 10 Nikjoo D, Akhtar F. Structured emulsion-templated porous copolymer based on photopolymerization for carbon capture. *J CO₂ Util*, 2017, 21: 473–479
- 11 Wang C, Pei X, Tan J, et al. Thermoresponsive starch-based particle-stabilized Pickering high internal phase emulsions as nutraceutical containers

- for controlled release. *Int J Biol Macromol*, 2020, 146: 171–178
- 12 Mwangi W W, Lim H P, Low L E, et al. Food-grade Pickering emulsions for encapsulation and delivery of bioactives. *Trends Food Sci Technol*, 2020, 100: 320–332
 - 13 Akay G, Birch M A, Bokhari M A. Microcellular polyHIPE polymer supports osteoblast growth and bone formation *in vitro*. *Biomaterials*, 2004, 25: 3991–4000
 - 14 Bokhari M A, Akay G, Zhang S, et al. The enhancement of osteoblast growth and differentiation *in vitro* on a peptide hydrogel—PolyHIPE polymer hybrid material. *Biomaterials*, 2005, 26: 5198–5208
 - 15 El Naggar A M A, Noor El-Din M R, Mishrif M R, et al. Highly efficient nano-structured polymer-based membrane/sorbent for oil adsorption from O/W emulsion conducted of petroleum wastewater. *J Dispersion Sci Technol*, 2015, 36: 118–128
 - 16 Zhang H, Cooper A I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. *Soft Matter*, 2005, 1: 107–113
 - 17 Ruckenstein E. Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule. *Langmuir*, 1996, 12: 6351–6353
 - 18 Pang B, Liu H, Liu P, et al. Water-in-oil Pickering emulsions stabilized by stearylated microcrystalline cellulose. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 513: 629–637
 - 19 Bai Y, Pei X, Zhao B, et al. Multiple pickering high internal phase emulsions stabilized by modified diatomite particles via one-step emulsification process. *Chem Eng Sci*, 2020, 212: 115341
 - 20 Cunha A G, Mougel J B, Cathala B, et al. Preparation of double Pickering emulsions stabilized by chemically tailored nanocelluloses. *Langmuir*, 2014, 30: 9327–9335
 - 21 Meng F, Wang S, Wang Y, et al. Microencapsulation of oxalic acid via oil-in-oil (O/O) emulsion solvent evaporation. *Powder Technol*, 2017, 320: 405–411
 - 22 Yadav A, Erdal N B, Hakkarainen M, et al. Cellulose-derived nanographene oxide reinforced macroporous scaffolds of high internal phase emulsion-templated cross-linked poly(ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules*, 2020, 21: 589–596
 - 23 Li Z, Zhang J, Luo T, et al. High internal ionic liquid phase emulsion stabilized by metal-organic frameworks. *Soft Matter*, 2016, 12: 8841–8846
 - 24 Butler R, Davies C M, Cooper A I. Emulsion templating using high internal phase supercritical fluid emulsions. *Adv Mater*, 2001, 13: 1459–1463
 - 25 Butler R, Hopkinson I, Cooper A I. Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14473–14481
 - 26 Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev*, 2014, 114: 11060–11082
 - 27 Pal M, Rai R, Yadav A, et al. Self-aggregation of sodium dodecyl sulfate within (choline chloride + urea) deep eutectic solvent. *Langmuir*, 2014, 30: 13191–13198
 - 28 Quintanar I, Herrera-Ordóñez J, Perez-García M G, et al. Is it feasible to perform an emulsion polymerization using a deep eutectic solvent as continuous phase? *Colloid Polym Sci*, 2020, 298: 313–317
 - 29 Barbetta A, Cameron N R. Morphology and surface area of emulsion-derived (polyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-component surfactant system. *Macromolecules*, 2004, 37: 3202–3213
 - 30 Li Z, Liu H, Zeng L, et al. Preparation of high internal water-phase double emulsions stabilized by a single anionic surfactant for fabricating interconnecting porous polymer microspheres. *Langmuir*, 2014, 30: 12154–12163
 - 31 Mork S W, Rose G D, Green D P. High-performance poly(butylene oxide)/poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants for the preparation of water-in-oil high internal phase emulsions. *J Surfact Deterg*, 2001, 4: 127–134
 - 32 Shi A, Feng X, Wang Q, et al. Pickering and high internal phase Pickering emulsions stabilized by protein-based particles: A review of synthesis, application and prospective. *Food Hydrocoll*, 2020, 109: 106117
 - 33 Zhao Q, Zaaboul F, Liu Y, et al. Recent advances on protein-based Pickering high internal phase emulsions (Pickering HIPEs): Fabrication, characterization, and applications. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2020, 19: 1934–1968
 - 34 Gonzalez Ortiz D, Pochat-Bohatier C, Cambedouzou J, et al. Current trends in Pickering emulsions: Particle morphology and applications. *Engineering*, 2020, 6: 468–482
 - 35 Thompson K L, Mable C J, Cockram A, et al. Are block copolymer worms more effective Pickering emulsifiers than block copolymer spheres? *Soft Matter*, 2014, 10: 8615–8626
 - 36 Noble P F, Cayre O J, Alargova R G, et al. Fabrication of “hairy” colloidosomes with shells of polymeric microrods. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8092–8093
 - 37 Zheng Z, Wang J, Chen H, et al. Magnetic superhydrophobic polymer nanosphere cage as a framework for micellar catalysis in biphasic media. *ChemCatChem*, 2014, 6: 1626–1634
 - 38 Zhang Q, Wang C, Fu M, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by worm-like polymeric nanoaggregates. *Polym Chem*, 2017, 8: 5474–5480
 - 39 Zhou F Z, Yu X H, Zeng T, et al. Fabrication and characterization of novel water-insoluble protein porous materials derived from pickering high

- internal-phase emulsions stabilized by gliadin-chitosan-complex particles. *J Agric Food Chem*, 2019, 67: 3423–3431
- 40 Zhao Z, Zhang K, Liu Y, et al. Highly stretchable, shape memory organohydrogels using phase-transition microinclusions. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701695
- 41 Wu D, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers. *Chem Rev*, 2012, 112: 3959–4015
- 42 Schwuger M J, Stickdom K, Schomaecker R. Microemulsions in technical processes. *Chem Rev*, 1995, 95: 849–864
- 43 Yin D, Guan Y, Li B, et al. Antagonistic effect of particles and surfactant on pore structure of macroporous materials based on high internal phase emulsion. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2016, 506: 550–556
- 44 Chen X L. The preparation of emulsion gels stabilized by low molecule mass gelators and applications in developing low-density templates (in Chinese). Doctor Dissertation. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2016 [陈香李. 小分子凝胶剂稳定的凝胶乳液创制及其在低密度材料模板合成中的应用. 博士学位论文. 西安: 陕西师范大学, 2016]
- 45 Chen X, Liu K, He P, et al. Preparation of novel W/O gel-emulsions and their application in the preparation of low-density materials. *Langmuir*, 2012, 28: 9275–9281
- 46 Yan T, Song B, Pei X, et al. Widely adaptable oil-in-water gel emulsions stabilized by an amphiphilic hydrogelator derived from dehydroabietic acid. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 637–641
- 47 Ono F, Shinkai S, Watanabe H. High internal phase water/oil and oil/water gel emulsions formed using a glucose-based low-molecular-weight gelator. *New J Chem*, 2018, 42: 6601–6603
- 48 Ruckenstein E, Kim K J. Polymerization in gel-like emulsions. *J Appl Polym Sci*, 1988, 36: 907–923
- 49 Kim K J, Ruckenstein E. Preparation of latex carriers for controlled release by concentrated emulsion polymerization. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 441–452
- 50 Zhu Y, Huan S, Bai L, et al. High internal phase oil-in-water pickering emulsions stabilized by chitin nanofibrils: 3D structuring and solid foam. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11240–11251
- 51 Cameron N R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer*, 2005, 46: 1439–1449
- 52 Das A K, Mukesh D, Swayambunathan V, et al. Concentrated emulsions. 3. Studies on the influence of continuous-phase viscosity, volume fraction, droplet size, and temperature on emulsion viscosity. *Langmuir*, 1992, 8: 2427–2436
- 53 Binks B P, Lumsdon S O. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 3007–3016
- 54 Voorhees P W. The theory of Ostwald ripening. *J Stat Phys*, 1985, 38: 232–252
- 55 Koroleva M Y, Yurtov E V. Effect of ionic strength of dispersed phase on Ostwald ripening in water-in-oil emulsions. *Colloid J*, 2003, 65: 40–43
- 56 Preechawong J, Noulta K, Dubas S T, et al. Nanolayer film on poly(styrene/ethylene glycol dimethacrylate) high internal phase emulsion porous polymer surface as a scaffold for tissue engineering application. *J Nanomater*, 2019, 2019: 7268192
- 57 Zhu Y, Wang W, Yu H, et al. Preparation of porous adsorbent via Pickering emulsion template for water treatment: A review. *J Environ Sci*, 2020, 88: 217–236
- 58 Taylor-Pashow K M L, Pribyl J G. PolyHIPEs for separations and chemical transformations: A review. *Solvent Extr Ion Exch*, 2019, 37: 1–26
- 59 Luo J, Huang Z, Liu L, et al. Recent advances in separation applications of polymerized high internal phase emulsions. *J Sep Sci*, 2021, 44: 169–187
- 60 Alikhani M, Moghbeli M R. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies. *Chem Eng J*, 2014, 239: 93–104
- 61 Krajnc P, Leber N, Stefanec D, et al. Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media. *J Chromatogr A*, 2005, 1065: 69–73
- 62 Wang N, Yao Y, He L, et al. One-step carbonization of poly(styrene/divinylbenzene) to fabricate N-doped porous carbon for high-performance supercapacitor electrode. *J Porous Mater*, 2020, 27: 627–635
- 63 Pribyl J G, Taylor-Pashow K M L, Shehee T C, et al. High-capacity poly(4-vinylpyridine) grafted polyHIPE foams for efficient plutonium separation and purification. *ACS Omega*, 2018, 3: 8181–8189
- 64 Li W, Zhang W, Dong X, et al. Porous heterogeneous organic photocatalyst prepared by HIPE polymerization for oxidation of sulfides under visible light. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17445–17448
- 65 Stiermet P, Aqil A, Zhu X, et al. Multicomponent radziszewski emulsion polymerization toward macroporous poly(ionic liquid) catalysts. *ACS Macro Lett*, 2020, 9: 134–139
- 66 Yang L, Liu Y, Filipe C D M, et al. Development of a highly sensitive, broad-range hierarchically structured reduced graphene oxide/polyHIPE foam for pressure sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 4318–4327
- 67 Kovačič S, Jeřábek K, Krajnc P. Responsive poly(acrylic acid) and poly(N-isopropylacrylamide) monoliths by high internal phase emulsion (HIPE) templating. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 2151–2158
- 68 Kavousi F, Nikfarjam N. Highly interconnected macroporous structures made from starch nanoparticle-stabilized medium internal phase emulsion

- polymerization for use in cell culture. [Polymer](#), 2019, 180: 121744
- 69 Rodriguez A M B, Binks B P. Catalysis in Pickering emulsions. [Soft Matter](#), 2020, 16: 10221–10243
- 70 Rayner M. Current status on novel ways for stabilizing food dispersions by oleosins, particles and microgels. [Curr Opin Food Sci](#), 2015, 3: 94–109
- 71 Chen Y, Wang Z, Wang D, et al. Surfactant-free emulsions with erasable triggered phase inversions. [Langmuir](#), 2016, 32: 11039–11042
- 72 Chen Q, Cao X, Liu H, et al. pH-responsive high internal phase emulsions stabilized by core cross-linked star (CCS) polymers. [Polym Chem](#), 2013, 4: 4092–4102

Summary for “高内相乳液的制备、性能及其在功能材料制备上的应用”

High internal phase emulsions and their applications in functional material preparation

Keyang Li², Zhuo Zhang¹ & Shuli Dong^{1*}

¹ Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, China;

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

* Corresponding author, E-mail: shuli@sdu.edu.cn

High internal phase emulsions (HIPEs) are usually defined as a kind of superconcentrated emulsions, in which the minimum internal phase volume fraction reaches to 0.74. Comparing with traditional emulsions, high internal phase emulsions (HIPEs) tend to be highly viscous, solid-like emulsions because of their higher internal phase volume fraction. Thus, focusing on their microstructure, the shape of the oil droplets turned from spheres to irregular polyhedrons separated by a continuous phase film, leading to the deformation of the inner phase droplets. Obviously, the selection of suitable and effective stabilizers based on different stabilization mechanisms is vital for the emulsification process. Up to now, mainly three types of stabilizers based on dissimilar stabilization mechanisms have been successfully developed, including traditional surfactants, solid particles, and low molecular weight or macromolecular gelators. Given that the unique structural features, the wide applicability of HIPEs in pharmaceutical formulations, controlled-release deliverers, cosmetics industries, cold chain logistics and fatty food products has received considerable attentions. Moreover, owing to the characteristics of high viscosity and large interface film area, it is feasible to use high internal phase emulsion as a template to prepare porous functional materials, and the polyhedral structure of the internal droplets endows the final obtained porous material with higher specific surface area, higher porosity and lighter weight. Comparing with the other traditional methods, such as microemulsion method, chemical corrosion method, phase separation method, and so on, the parameters of porous material, including pore distribution, pore capacity and pore density can be easily and precisely controlled by altering the internal and external phase volume fraction, the type of stabilizer and other factors. Overall, the porous materials based on HIPEs template possess many advantages, including low cost, high capacity and excellent reversibility showing huge potential in gas adsorption, separation and enrichment, drug delivery and other practical fields. The present review provides the advanced progresses of preparation of HIPEs and applications in functional materials, with sophisticated porous structures and desirable environmental adaptabilities. Initially, we clearly summarize the synthesizing strategies in regard to both corresponding mechanisms and typical examples developed in recent years, including oil-in-water (O/W) HIPEs, water-in-oil (W/O) HIPEs, oil-in-oil (O/O) HIPEs, high internal phase supercritical fluid emulsions, high internal phase ionic liquid emulsion and high internal phase deep eutectic solvent emulsion. Subsequently, we also clearly discuss in detail the selection of stabilizers including traditional surfactants, solid particles, and low molecular weight or macromolecular gelators, and the influence of various external environmental factors on the stability of high internal phase emulsions (the features of phase, temperature and electrolyte). Meanwhile, we further look forward to their potential applications in functional material preparation, including the functional porous materials, flexible wearable devices and stimulus responsive material. Moreover, the limitations of the existing porous functional materials based on high internal phase emulsion are discussed, including inadequately mechanical performance and unsatisfactory biocompatibility, which will provide significant guidance for synthesizing strategies and practical application in the future. In the end, the current challenges and perspectives on the future development of functional HIPEs materials are also discussed.

high internal phase emulsion, stabilizer, emulsion template method, porous materials, responsive materials

doi: [10.1360/TB-2020-1454](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1454)