用混合乳化剂制备不同粒径的乳状液

戴乐蓉 姜海莲 李外郎

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

关键词: 乳状液, 自发乳化

乳状液按其颗粒大小可分为普通乳状液 (约 $1 \sim 10 \mu\text{m}$), 微小乳状液 ($0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$), 微乳状液 ($0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$). 其中微小乳状液比普通乳状液颗粒小, 分散均匀, 稳定性好, 比微乳状液所需乳化剂的用量要低得多, 在实际应用中很有前景. 但有关微小乳状液的研究工作做得很少^[1-4]. 在乳化过程中, 若不需外界做功, 靠乳化剂的自身作用, 使两种不相混溶的液体自动混合, 生成乳状液称为自发乳化, 无需专门的乳化设备即可方便地制备出乳状液. 目前自发乳化所得的乳状液颗粒都较大, 稳定性较差^[5-7]. 若将微小乳状液的制备与其自发形成的条件结合起来研究, 在理论与实际应用上皆很有意义. 本工作使用多种混合表面活性剂制备不同粒径的乳状液, 以研究表面活性剂的类型、浓度、醇的链长和二者的混合对比对乳化结果的影响, 以寻找通过自发乳化制得微小乳状液的条件, 探讨乳化作用的规律.

1 实验方法与试剂

1.1 O/W 型乳状液的制备 在熔点温度以上, 将醇以一定的摩尔比加入表面活性剂水溶液中, 搅拌混合半小时, 制得混合乳化剂水溶液, 再将油相在搅拌下加入其中, 后超声分散数分钟.

1.2 自发乳化 取 0.5 毫升含有表面活性剂的油溶液, 加水冲稀至 10 毫升, 得到 O/W 型乳状液.

1.3 试剂: 十二烷基硫酸钠 (SDS), 溴代十二烷基三甲胺 (DTAB), 溴代十六烷基三甲胺 (CTAB), 脂肪醇聚氧乙烯醚 ($\text{R}(\text{EO})_{12}$), 烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯盐 (RE608), 壬基酚聚氧乙烯 (2) 醚 ($\text{NP}(\text{EO})_2$), 正戊醇 (C_5OH), 正辛醇 (C_8OH), 正十二醇 (C_{12}OH), 正十六醇 (C_{16}OH).

2 结果与讨论

2.1 不同粒度乳状液的制备

实验中用 SDS, RE608, DTAB, CTAB, $\text{R}(\text{EO})_{12}$ 与脂肪醇作为混合乳化剂, 以煤油、甲苯与豆油为油相制备乳状液, 其结果见表 1 和图 1. 它表明:

1992-08-18 收到初稿, 1993-02-23 收到修改稿. 联系人: 戴乐蓉.

1) 在较低的乳化剂浓度下, 上述表面活性剂皆可制备出小粒度的乳状液. 若固定乳化剂浓度, 所得乳状液的颗粒大小随着油相体积分数增加而变大, 油相体积分数超过 20%, 颗粒大小接近或超过 $1\mu\text{m}$.

2) 若使用单一表面活性剂, 比相同条件下混合乳化剂所得的乳状液颗粒要大, 稳定性也差. 作为混合乳化剂组分之一的醇加入后, 使乳状液颗粒变小, 乳状液稳定性提高.

3) 醇的链长及其与表面活性剂的对比对乳状液的颗粒大小皆有影响. 图 1 中曲线表明了变化关系. 对煤油体系, $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ R(EO)}_{12}$ 与醇的比例为 1:3 时, 比 1:1 时的颗粒小; 对甲苯体系则不明显. 参照表 1 的数据, 可大致看出, 欲制备小颗粒乳状液, 醇与表面活性剂的比例应随醇的碳链增长而下降. 前人工作认为表面活性剂必须与高碳醇 (C_{12}OH 以上) 共同使用, 并在混合乳化剂中有液晶形成才能制备出微小乳状液 [3]. 本实验表明, 中碳醇 C_5OH 及 C_8OH 也可制备出微小乳状液. 若体系中有适量的液晶生成, 更易制备出小颗粒的液滴, 如图 1 中甲苯体系 $\text{R(EO)}_{12}:\text{C}_{12}\text{OH}(1:3)$ 的情况.

4) 乳化剂的浓度增加, 乳状液颗粒大小略有降低, 但不明显. 相应地, 乳状液的稳定性却有较大的提高.

5) 油相的性质亦有影响, 本实验中所选用的乳化剂能制得甲苯与煤油的微小乳状液, 而对豆油则未得到.

在混合乳化剂中加入醇, 其作用可自界面张力 γ 与液滴寿命 t 的测定结果看出 (见图 2(A) 与 (B)) 不同链长的醇加入离子型表面活性剂 SDS 体系中, 二者分子在油-水界面上形成混合膜, 使体系界面张力降得更低. 混合膜的定向紧密排列, 提高了膜强度, 因而油滴寿命比 SDS 单独存在时高许多倍. 在非离子活性剂 R(EO)_{12} 体系中, 醇的加入对界面张力无明显影响, 但醇与 R(EO)_{12} 分子的相互作用仍能使界面膜牢固, 液滴寿命也有明显地增加.

表 1 各种混合乳化剂的乳化作用
Table 1 Emulsification of various mixed emulsifiers

	Emulsifiers	Oil phase	$100\times\phi$	d/min	T/min	Stability
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SDS}:\text{C}_5\text{OH}(1:7)$	K	14	0.33	10	II
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SDS}:\text{C}_8\text{OH}(1:5)$	K	14	0.37	10	II
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{DTAB}:\text{C}_8\text{OH}(1:5)$	K	14	0.59	10	I
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{DTAB}:\text{C}_{12}\text{OH}(1:3)$	K	5	0.73	5	II
		K	15	0.82	5	II
		K	20	0.90	5	II
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{RE608}:\text{C}_5\text{OH}(1:7)$	K	17	0.43	15	II
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{R(EO)}_{12}:\text{C}_8\text{OH}(1:3)$	K	6	0.66	10	I
$0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{R(EO)}_{12}:\text{C}_{12}\text{OH}(1:3)$	K	17	0.37(1)	10	II
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CTAB}:\text{C}_{16}\text{OH}(1:3)$	T	20	0.30	10	III
$0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{RE608}:\text{C}_{16}\text{OH}(1:3)$	T	17	0.41	5	II
$0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{R(EO)}_{12}:\text{C}_{16}\text{OH}(1:1)$	T	17	0.32(1)	15	II
$0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{RE608}:\text{C}_8\text{OH}(1:3)$	O	5	1.09(1)	10	I

note: ϕ -volume fraction of oil phase, d -Droplet size, T -time of ultrasonic dispersion,
K-kerosen, T-toluene, O-soybean oil. I -stable, II -more stable, III -very stable
(1) After 30 days

2.2 自发乳化

自发乳化是依靠表面活性剂(醇或油溶性表面活性剂)将水溶性表面活性剂溶解或分散于油中,当上述体系与水混合时,借助水溶性表面活性剂的扩散和凝析分相作用,将油带入水中,自动分散形成O/W型乳状液。本文所列出的表面活性剂中,仅有R(EO)₁₂与RE608与醇混合后,才能溶于煤油中,加水后能自发乳化,制得O/W型乳状液。其颗粒大小如表2所示。其中所得乳状液的颗粒大小与混合乳化剂的用量及其在油中的浓度有关,浓度大时,颗粒较小。反之,颗粒较大。在R(EO)₁₂、RE608与ROH的混合乳化剂体系中,煤油-水的界面张力很低,约为0.03~0.2 mN·m⁻¹。在表面活性剂扩散的扰动过程中,煤油极易被分散,自发形成O/W型乳状液,但油珠皆大于1 μm。若在R(EO)₁₂与醇的混合乳化剂中加入油溶性乳化剂NP(EO)₂,可自发形成微小乳状液,同时乳状液稳定性亦有很大提高。实验中发现, NP(EO)₂的加入,能使水溶性的表面活性剂在煤油中的溶解度增加,向该体系加水时,先形成透明的W/O型微乳,当水量增多时即发生自发乳化,体系反相形成乳白色的O/W型微小乳状液,有时中间还有液晶相出现的过渡现象。这对了解自发乳化形成微小乳状液的机制提供了很有意思的线索,此现象尚需进一步研究。

图1 0.02mol·L⁻¹ R(EO)₁₂ 和醇体系中醇对乳状液颗粒大小 *d* 的影响

Fig.1 Effect of fatty alcohol on droplet size *d* of emulsion in 0.02mol·L⁻¹ R(EO)₁₂-ROH system

图2 ROH 的链长对煤油 / 水体系界面张力 γ 和油滴寿命 *t* 的影响

Fig.2 Effect of chain length of ROH on interfacial tension γ and lifetime *t* of oil drops in kerosene/water system

表2 自发乳化的煤油 / 水乳状液的颗粒大小

Table 2 Droplet size of kerosene/water emulsion formed by spontaneous emulsification

Mixed emulsifiers	Droplet size of emulsion (μm)		
	2%	1%	0.5%
R(EO) ₁₂ :C ₅ OH(1:3)	2.96	8.31	
R(EO) ₁₂ :C ₈ OH(1:3)	1.40	4.96	6.77
R(EO) ₁₂ :C ₁₂ OH(1:3)	3.21	7.93	8.11
RE608:C ₅ OH(1:3)	3.28	8.00	6.12
RE608:C ₈ OH(1:3)	3.14	4.28	6.50
R(EO) ₁₂ :NP(EO) ₂ :C ₅ OH(1:1:3)	0.35	7.15	8.18
R(EO) ₁₂ :NP(EO) ₂ :C ₈ OH(1:1:3)	0.43	4.82	5.60

参 考 文 献

- 1 Chou Y J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J. Dispersion Sci. Tech.*, **1980**, **1**(2): 129
- 2 Grimm W L, Min T I, El-Aasser M S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, **94**: 531
- 3 El-Aasser M S, Lack D C, Choi Y T, et al. *Colloids and Surfaces*, **1984**, **12**: 79
- 4 Brouwer W M, El-Aasse M S, Vanderhoff J W. *Colloids and Surface*, **1986**, **21**: 69
- 5 Michael J G. *Chemistry and Industry*, **1978**, **12**: 417
- 6 Lee G W J, Tadros Th F. *Colloids and Surfaces*. **1982**, **5**: 105; 117; 129
- 7 Iranloye T A, Pilpel N, Groves M J. *J. Dispersion Sci. Tech.*, **1983**, **4**(2): 109

Preparation of Emulsion of Particulate Diameters by Mixed Emulsifiers

Dai Lerong Jiang Hailian Li Wailang

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Miniemulsions were prepared using mixed emulsifiers comprising of fatty alcohols ROH ($C_5OH-C_{16}OH$) and ionic or nonionic surfactants in low concentration. As a cosurfactant, fatty alcohol served as an aid for decreasing the interfacial tension and increasing the lifetime of oil drops at the oil-water interface. The mixed emulsifier $R(EO)_{12}-NP(EO)_2-ROH$ ($R=C_5-C_8$) could spontaneously form O/W miniemulsion in kerosene-water system.

Keywords: Miniemulsion, Spontaneous emulsification

1993 年第 6 期勘误表

	误	正
第 747 页表 1	Na_2SnO_4	Na_2SnO_3
	CH_4	CH_4
第 750 页第 4 行	同图 3(2), 图 3(3)	同图 2(4), 而图 3(2) 及图 3(3)
第 750 页第 6 行	60 分钟, 3(2), 或 90 分钟, 3(3)	60 分钟 (图 3(2)). 或 90 分钟 (图 3(3)),
第 750 页第 9 行	LaO_2	La_2O_3