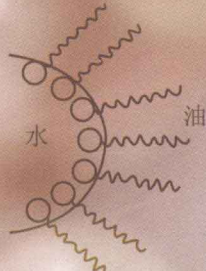
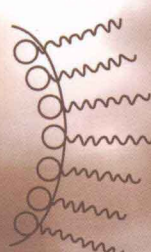
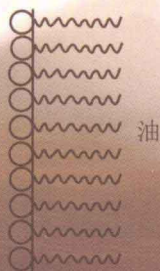
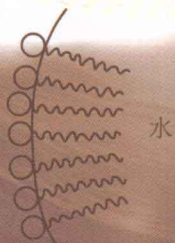
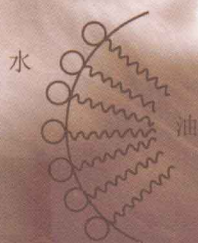


RUHUA  
YU  
WEIRUHUA  
JISHU

# 乳化与 微乳化技术

王 军 主编

杨许召 副主编



化学工业出版社

RUHUA  
YU  
WEIRUHUA  
JISHU

# 乳化与 微乳化技术

王 军 主编      杨许召 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

# 前 言

乳状液和微乳液都是由油、水和表面活性剂组成的分散体系。乳状液是不透明的热力学不稳定体系，而微乳液是一种各向同性的热力学稳定体系。近几年出现的纳米乳液兼具了乳状液和微乳液的性质，它外观透明，相似于微乳液，而稳定性与乳状液相似，属热力学不稳定体系。在表面活性剂的存在下，通过乳化与微乳化技术能够实现油/水分散体系的形成，不仅可以形成工农业实际应用的产品，如乳化农药、化妆品、皮革加脂剂、机械切削油、乳化柴油、地板抛光蜡液等，改进人们的生活质量、促进工农业生产，更多的是这些乳化与微乳化技术在国家支柱产业和高新技术领域以及对环境保护的广泛应用，极大地扩大了乳化与微乳化技术的应用领域，如三次采油、生物医药的制备分离、新型功能材料的开发，促进了这些高新技术的快速发展。无论从学术研究还是应用研究，乳化与微乳化技术一直是研究的热点之一。

全书共分 10 章。第 1 章介绍了乳化剂的概念、结构、基本分类、主要品种以及 HLB 值的计算和测定方法；第 2 章简要介绍了乳状液和微乳液的分类、构型理论和基本性能；第 3 章从乳化剂、设备和制备工艺方面介绍了乳状液、纳米乳液和微乳液的制备方法；第 4 章重点介绍了乳状液和微乳液的结构表征技术和乳状液稳定性评价方法；第 5 章详细介绍了乳状液和纳米乳液的不稳定性以及破乳技术；第 6 章重点介绍了乳化与微乳化技术在纳米材料和多孔材料等功能材料制备中的应用；第 7 章介绍了乳化与微乳化技术在生物工程、医药技术和生命科学中的应用；第 8 章介绍了乳化与微乳化技术在色谱分离和废水处理中的应用；第 9 章叙述了乳化与微乳化技术在原油开采、煤炭工业和清洁燃油等技术领域中的应用；第 10 章介绍了乳化与微乳化技术在食品和化妆品工业中的应用。

本书由四位同志共同编写，其中第 1 章由王军和张娜娜编写；第 2~5 章由王军编写；第 7 章和第 8 章由曹云丽编写；第 6 章、第 9 章和第 10 章由杨许召编写；全书由王军教授统编定稿。

本书在编写过程中，参阅了国内外众多乳状液和微乳液研究的专著和文献，在此谨向这些专著和文献的作者表示感谢。本书在编写过程中得到了国家自然科学基金和郑州市科技创新团队项目的支持，同时，化学工业出版社给予了大力支持和帮助，在此表示诚挚的谢意和敬意。

乳状液、微乳液、特别是纳米乳液的科学和技术发展迅速，并且它们涉及众多学科。作者尽可能地使本书系统、完整和新颖，但受资料来源和我们的水平所限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

**编 者**

**2011.9 于郑州轻工业学院**

# 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| <b>第 1 章 乳化剂和 HLB 值</b>         | 1  |
| 1.1 分散体系、乳状液和微乳液                | 1  |
| 1.2 界面、表面活性和表面活性剂               | 2  |
| 1.3 乳化剂的结构与分类                   | 3  |
| 1.3.1 乳化剂的结构                    | 3  |
| 1.3.2 乳化剂的分类                    | 4  |
| 1.4 乳化剂的主要品种                    | 7  |
| 1.4.1 阴离子表面活性剂                  | 7  |
| 1.4.2 阳离子表面活性剂                  | 10 |
| 1.4.3 两性表面活性剂                   | 12 |
| 1.4.4 非离子表面活性剂                  | 13 |
| 1.5 乳化剂的 HLB 值                  | 15 |
| 1.5.1 HLB 值的计算和测定               | 16 |
| 1.5.2 混合乳化剂 HLB 值的计算            | 21 |
| 参考文献                            | 22 |
| <b>第 2 章 乳状液和微乳液的类型、性质和形成理论</b> | 23 |
| 2.1 乳状液和微乳液的类型                  | 23 |
| 2.1.1 乳状液的类型                    | 23 |
| 2.1.2 微乳液的类型                    | 24 |
| 2.2 乳状液和微乳液的构型理论                | 26 |
| 2.2.1 乳状液的类型理论                  | 26 |
| 2.2.2 微乳液的结构理论                  | 31 |
| 2.3 乳状液和微乳液的性质                  | 35 |
| 2.3.1 乳状液的性质                    | 35 |
| 2.3.2 微乳液的性质                    | 38 |
| 2.3.3 纳米乳液的性质                   | 39 |
| 2.3.4 微乳液与乳状液的性质差异              | 39 |
| 2.3.5 微乳液与纳米乳液的性质差异             | 41 |
| 2.4 乳状液和微乳液形成机理和稳定性因素           | 41 |
| 2.4.1 乳状液形成机理和稳定性因素             | 41 |

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| 2.4.2 微乳液的形成机理·····                  | 48        |
| 参考文献·····                            | 50        |
| <b>第3章 乳状液和微乳液的制备技术</b> ·····        | <b>52</b> |
| 3.1 乳状液的制备技术·····                    | 52        |
| 3.1.1 乳化剂·····                       | 52        |
| 3.1.2 乳化设备·····                      | 57        |
| 3.1.3 乳化工艺·····                      | 60        |
| 3.2 纳米乳液的制备技术·····                   | 63        |
| 3.2.1 乳化剂的选择·····                    | 63        |
| 3.2.2 纳米乳液的制备方法·····                 | 63        |
| 3.3 微乳液的制备技术·····                    | 69        |
| 3.3.1 表面活性剂和助表面活性剂的选择·····           | 69        |
| 3.3.2 制备方法·····                      | 71        |
| 参考文献·····                            | 72        |
| <b>第4章 乳状液和微乳液的结构与稳定性的表征技术</b> ····· | <b>73</b> |
| 4.1 乳状液和微乳液的结构表征技术·····              | 73        |
| 4.1.1 核磁共振法·····                     | 74        |
| 4.1.2 电导法·····                       | 76        |
| 4.1.3 光散射法·····                      | 77        |
| 4.1.4 分子光谱法·····                     | 79        |
| 4.1.5 电子自旋共振 (ESR) 法·····            | 80        |
| 4.1.6 电子显微镜法·····                    | 80        |
| 4.1.7 差示扫描量热法·····                   | 82        |
| 4.1.8 黏度法·····                       | 83        |
| 4.1.9 偏光显微镜法·····                    | 84        |
| 4.1.10 高速离心法·····                    | 84        |
| 4.2 乳状液类型的快速测定方法·····                | 85        |
| 4.2.1 染料法·····                       | 85        |
| 4.2.2 稀释法·····                       | 85        |
| 4.2.3 电导法·····                       | 85        |
| 4.2.4 滤纸法·····                       | 86        |
| 4.2.5 荧光法·····                       | 86        |
| 4.3 乳状液稳定性表征方法·····                  | 86        |
| 4.3.1 液珠直径分布曲线法·····                 | 86        |
| 4.3.2 液珠数目法·····                     | 87        |
| 4.3.3 透光度法·····                      | 87        |

|                                                |            |
|------------------------------------------------|------------|
| 4.3.4 分相体积法 .....                              | 87         |
| 4.3.5 油滴聚并速率测定法 .....                          | 88         |
| 4.3.6 冷冻/熔化试验法 .....                           | 88         |
| 4.3.7 老化法 .....                                | 89         |
| 参考文献 .....                                     | 89         |
| <b>第5章 乳状液和微乳液的破乳 .....</b>                    | <b>90</b>  |
| 5.1 乳状液和微乳液的不稳定性 .....                         | 90         |
| 5.1.1 乳状液的不稳定性 .....                           | 90         |
| 5.1.2 纳米乳液的不稳定性 .....                          | 93         |
| 5.1.3 微乳液的不稳定性 .....                           | 94         |
| 5.2 乳状液和微乳液的破乳方法 .....                         | 94         |
| 5.2.1 化学破乳法 .....                              | 94         |
| 5.2.2 物理破乳法 .....                              | 97         |
| 参考文献 .....                                     | 101        |
| <b>第6章 乳化与微乳化技术在功能材料制备中的应用 .....</b>           | <b>102</b> |
| 6.1 乳化与微乳化技术在多孔材料制备中的应用 .....                  | 102        |
| 6.1.1 乳化与微乳化技术在无机多孔材料制备中的应用 .....              | 104        |
| 6.1.2 乳化与微乳化技术在聚合物多孔材料制备中的应用 .....             | 108        |
| 6.2 乳化与微乳化技术在纳米材料制备中的应用 .....                  | 117        |
| 6.2.1 乳化与微乳化技术在纳米催化剂制备中的应用 .....               | 118        |
| 6.2.2 乳化与微乳化技术在纳米气敏材料制备中的应用 .....              | 128        |
| 参考文献 .....                                     | 133        |
| <b>第7章 乳化与微乳化技术在生物医药中的应用 .....</b>             | <b>137</b> |
| 7.1 乳化与微乳化技术在生物工程中的应用 .....                    | 137        |
| 7.1.1 合成微细颗粒的反应介质 .....                        | 137        |
| 7.1.2 酶催化反应介质 .....                            | 142        |
| 7.2 乳化与微乳化技术在医药技术中的应用 .....                    | 143        |
| 7.2.1 自乳化释药系统 (SEDDS) 和自微乳化释药系统 (SMEDDS) ..... | 143        |
| 7.2.2 乳化与微乳化技术在中药研制中的应用 .....                  | 147        |
| 7.3 乳化与微乳化技术在生命科学中的应用 .....                    | 147        |
| 参考文献 .....                                     | 150        |
| <b>第8章 乳化与微乳化技术在萃取分离中的应用 .....</b>             | <b>153</b> |
| 8.1 乳化技术在萃取分离中的应用 .....                        | 153        |
| 8.1.1 乳状液 (ELM) 膜传质机理 .....                    | 154        |
| 8.1.2 乳状液 (ELM) 萃取分离过程步骤 .....                 | 155        |
| 8.1.3 在废水处理中的应用 .....                          | 156        |

|            |                                                            |     |
|------------|------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1.4      | 在医药化工中的应用 .....                                            | 159 |
| 8.1.5      | 在天然产物提取与分离中的应用 .....                                       | 160 |
| 8.2        | 微乳化技术在萃取分离中的应用 .....                                       | 162 |
| 8.2.1      | 胶团微乳相在萃取技术中的应用 .....                                       | 162 |
| 8.2.2      | 反胶团微乳相在萃取技术中的应用 .....                                      | 163 |
| 8.2.3      | 超临界 CO <sub>2</sub> (scCO <sub>2</sub> ) 微乳在萃取技术中的应用 ..... | 166 |
| 8.3        | 微乳化技术在色谱技术中的应用 .....                                       | 169 |
| 8.3.1      | 微乳化技术在薄层色谱技术中的应用 .....                                     | 169 |
| 8.3.2      | 微乳化技术在液相色谱中的应用 .....                                       | 170 |
| 8.3.3      | 微乳化技术在毛细管电动色谱中的应用 .....                                    | 171 |
| 参考文献 ..... |                                                            | 173 |

## 第9章 乳化与微乳化技术在能源工业中的应用..... 178

|            |                             |     |
|------------|-----------------------------|-----|
| 9.1        | 乳化与微乳化技术在原油生产中的应用 .....     | 178 |
| 9.1.1      | 乳化技术在原油生产中的应用 .....         | 178 |
| 9.1.2      | 微乳化技术在原油生产中的应用 .....        | 185 |
| 9.2        | 乳化与微乳化技术在清洁燃料油中的应用 .....    | 187 |
| 9.2.1      | 乳化与微乳化技术在清洁汽油中的应用 .....     | 188 |
| 9.2.2      | 乳化与微乳化技术在清洁柴油中的应用 .....     | 194 |
| 9.3        | 乳化与微乳化技术在煤炭工业中的应用 .....     | 201 |
| 9.3.1      | 乳化与微乳化技术在煤焦油脱水中的应用 .....    | 201 |
| 9.3.2      | 乳化与微乳化技术在煤焦油配制燃料油中的应用 ..... | 203 |
| 参考文献 ..... |                             | 204 |

## 第10章 乳化与微乳化技术在其他领域中的应用..... 206

|            |                          |     |
|------------|--------------------------|-----|
| 10.1       | 乳化与微乳化技术在食品领域中的应用 .....  | 206 |
| 10.1.1     | 乳化技术在食品领域中的应用 .....      | 206 |
| 10.1.2     | 微乳化技术在食品领域中的应用 .....     | 212 |
| 10.2       | 乳化与微乳化技术在化妆品领域中的应用 ..... | 216 |
| 10.2.1     | 乳化技术在化妆品领域中的应用 .....     | 216 |
| 10.2.2     | 微乳化技术在化妆品领域中的应用 .....    | 225 |
| 参考文献 ..... |                          | 227 |



# 第 1 章

## 乳化剂和 HLB 值

在油和水形成的分散体系中，由于界面张力和界面能的存在，使体系处于热力学不稳定体系，为了提高分散体系的稳定性，通常需要加入第三组分——乳化剂。

### 1.1 分散体系、乳状液和微乳液

一种物质（称为分散相）的粒子分散到另一种物质（称为分散介质）中所形成的体系叫做分散体系。分散体系在现实中大量存在，按照分散相和分散介质的存在状态不同，可以分成 8 类（表 1-1）。

表 1-1 分散体系的状态

| 序号 | 分散相 | 分散介质 | 实 例            |
|----|-----|------|----------------|
| 1  | 气体  | 液体   | 泡沫             |
| 2  | 液体  | 液体   | 油在水中形成的乳状液或微乳液 |
| 3  | 固体  | 液体   | 黏土在水中形成悬浊液     |
| 4  | 液体  | 气体   | 云、雾            |
| 5  | 固体  | 气体   | 烟、尘            |
| 6  | 气体  | 固体   | 泡沫塑料           |
| 7  | 液体  | 固体   | 珍珠             |
| 8  | 固体  | 固体   | 合金、有色玻璃        |

在上述分散体系的形成中，分散相的粒径对分散体系的性质和外观有显著的影响，可按照分散相粒径或分散的程度来进行分类（图 1-1）。

分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据，所以通常按分散程度的不同把分散体系分成以下三类。

粗分散体系：颗粒大小 $>1\times 10^{-7}\text{m}$ ，特性：粒子不能通过滤纸，不扩散，不渗析，在显微镜下可以看见。

胶体分散体系（溶液）：颗粒大小， $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{m}$ ，特性：粒子能通过滤纸，扩散极慢，在普通显微镜下看不见，在超显微镜下可以看见。

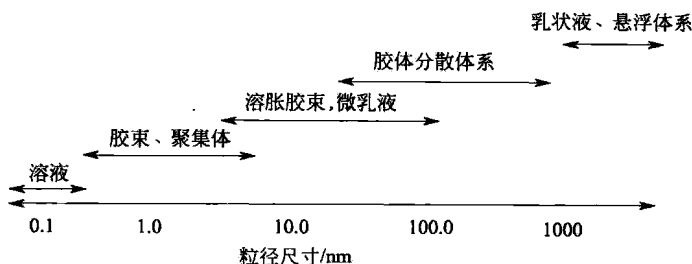


图 1-1 分散体系尺寸示意图

分子分散体系（溶液）：颗粒大小 $<1\times 10^{-9}\text{ m}$ ，特性：粒子能通过滤纸，扩散很快，能渗透，在超显微镜下也看不见。

与本书相关的液/液分散体系，按照分散相也可以对应形成上述三类。如同为液体的乙醇分散到水中时，乙醇和水互溶，乙醇以分子状态与水分子接触，这时乙醇分子的质点或粒径小于 $1\text{ nm}$ ，是完全透明的热力学稳定体系，属于分子分散体系；当将互不相溶的油和水进行分散时，如果油的量大于水的量时，在机械力的作用下油将以较大液滴（一般液滴 $\geq 1\mu\text{ m}$ ）的形式分散于水中，形成的分散体系外观上不透明，热力学上不稳定，这种分散属于粗分散，人们将这种分散体系称为乳化液；当油以小于 $100\text{ nm}$ 分散于水中时，此时体系呈透明状，属于胶体化学的范畴。因为这种油/水分散体系的液滴直径小，被称为微乳液。但由于油与水的互不相溶，后面两种分散体系都需要第三种物质——表面活性剂来提高其存放稳定性。

由此可见，乳状液是由油、水和表面活性剂组成，油（或水）以液滴状分散于水（或油）所形成的不透明、热力学不稳定体系。而微乳液是由油、水、表面活性剂和助表面活性剂组成的透明、各向同性、热力学稳定体系。

## 1.2 界面、表面活性和表面活性剂

界面是指两相之间的极薄的边界层，或指物质相与相之间的分界面。如油和水常互不相溶，油水混在一起分为两层，其中间的分界面即油水界面。严格地讲，界面不是一个简单的几何面，界面有一定的厚度，约为几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质不同，是由相邻的两个体相的性质决定的。

按气、液、固三种聚集状态或三相的组合方式，可将宏观界面分成如下五种类型：固-气界面；固-液界面；固-固界面；液-气界面；液-液界面。气体与气体可以完全混合，所以气体间不存在界面。习惯上又将固-气及液-气界面叫做固体及液体的表面，因此表面可以定义为有一相为气相的界面。气体与液体间的界面是各类界面中最简单的一类，它的化学组成最简单，而且具有物理的和化学的均匀性。

纯液体表面上的分子比内部分子具有更高的能量，所以就有尽可能减少表面

积,使能量降低的趋势。洒在地面上的水银及荷叶上的水滴都呈球形,便是这个缘故。说明一般液体的表面都存在着收缩力,在它的作用下,水滴有使表面积变得最小即成球状的趋势,这种收缩表面的力叫做表面张力。

溶液与纯液体不同,它含有溶剂和溶质两种不同的分子。将各种物质分别溶解于水中,测定不同浓度下水溶液的表面张力,结果如图1-2所示。

图中曲线1是表面张力随溶质浓度增大而稍有提高,且近于直线,如氯化钠、硫酸钠、氢氧化钾、硝酸钾、氯化铵等无机盐类,以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物溶于水时为此情况,此类物质无表面活性,称为非表面活性物质;曲线2是表面张力随溶质浓度增大而逐渐下降,绝大部分醇、醛、脂肪酸等有机化合物溶于水时为此情况;曲线3是表面张力在低浓度时随溶质浓度增大而急剧下降,至一定程度后便缓慢下来或不再下降,有时溶质中含有

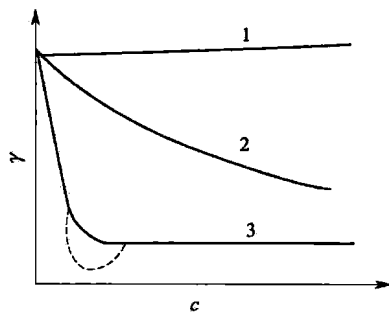


图1-2 不同物质水溶液的表面张力

某些杂质时,可能出现表面张力最低值(曲线3虚线所示)现象,如肥皂、高级脂肪醇硫酸盐或磺酸盐、烷基苯磺酸盐等的水溶液均属这种类型。我们把这种能够降低溶剂表面张力的性质称为表面活性。但第2类和第3类物质的表面活性又很不相同,通常将第3类物质称为表面活性剂,即在水中加入很少量时就能显著降低水的表面张力,改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、发泡、增溶等作用。

## 1.3 乳化剂的结构与分类

表面活性剂有许多应用功能,如去污、发泡、乳化、分散、润湿等,对应于这些应用性质,也可以把表面活性剂称为去污剂、发泡剂、乳化剂、分散剂和润湿剂等。本书主要是介绍表面活性剂在乳化方面的应用,故在本书中将表面活性剂和乳化剂不加区别,混合使用。

### 1.3.1 乳化剂的结构

乳化剂是指有助于乳状液的形成、提高乳状液稳定性的一类助剂。它是表面活性剂在乳状液制备中应用性能的一种体现,其化学结构就是表面活性剂的化学结构,分子结构包括长链疏水基团和亲水性离子基团或极性基团两个部分。由于它的分子中既有亲油基又有亲水基,所以也称双亲分子。但不一定具有两亲结构的分子都是表面活性剂。比如乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、丙酸钠( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ )和丁酸钠( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ )等分子中的碳氢链都比较短,这些盐都能完全溶于水,几乎无疏水性,虽然分子中含有亲油基,但不能称为表面活性剂。另外,如果

分子中的碳氢链太长,当碳原子数增大到一定程度时,物质就变得不能溶于水,这种情况下也无表面活性可言,其中的碳原子数应在8~20之间,这时两亲分子才具有表面活性,才能称之为表面活性剂。

(1) 疏水基 表面活性剂的疏水基主要为烃类,来自油脂化学制品或石油化学制品,烃类有饱和烃和不饱和烃,饱和烃包括直链烷烃、支链烷烃和环烷烃,其碳原子数大都在8~20范围内;不饱和烃包括脂肪族和芳香族,双键和三键有弱亲水基作用,有助于降低分子的结晶性。其他疏水基还有脂肪醇,烷基酚,含氟或含硅以及其他元素的原子团,含萜类的松香化合物,高分子聚氧丙烯化合物等。

(2) 亲水基 表面活性剂的亲水基种类很多,有离子型(阴、阳、两性)及非离子型两大类,主要的亲水基有以下几种:

|           |                                                                                                  |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 磺酸盐       | $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$                                                                      |
| 硫酸酯盐      | $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$                                                                     |
| 羧酸盐       | $\text{RCOO}^- \text{M}^+$                                                                       |
| 磷酸酯盐      | $\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$                                                                     |
| 胺盐        | $\text{R}_x \text{H}_y \text{N}^+ \text{X}^- \quad (x=1\sim3, y=3\sim1)$                         |
| 季铵盐       | $\text{R}_4 \text{N}^+ \text{X}^-$                                                               |
| 甜菜碱       | $\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$                                           |
| 磺基甜菜碱     | $\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SO}_3^-$                              |
| 聚氧乙烯(POE) | $\text{ROCH}_2 \text{CH}_2 (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n \text{OH}$                               |
| 蔗糖        | $\text{ROC}_6 \text{H}_7 \text{O}(\text{OH})_3 - \text{O} - \text{C}_6 \text{H}_7 (\text{OH})_4$ |

表面活性剂作为乳化剂使用时,表面活性剂必须具备如下性能特点。

① 表面活性剂有良好的表面活性和低的表面张力,更趋向于吸附在界面而不是溶解在体相中,对油相或水相过大的溶解度都不合适。

② 表面活性剂自身或与吸附在界面的其他表面活性剂共同在界面形成吸附膜,此膜是压缩膜,即如在O/W型乳状液中吸附表面的表面活性剂疏水基强烈相互作用。

③ 表面活性剂的迁移速度足够快,以便在乳状液制备时新界面产生后表面活性剂快速吸附在界面上,保证低的界面张力。

### 1.3.2 乳化剂的分类

乳化剂是乳状液制备和稳定中必不可少的助剂,其种类很多。

(1) 按其化学组成和来源大致可以分为四大类。

① 合成表面活性剂 是指通过化学合成获得的、用于乳化的表面活性剂,如常用的阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。这类乳化剂因为结构的变化使得种类繁多,同时性能调控范围比较大,可适合各种乳化体系的应用。

按表面活性剂分子在水中是否离解分类,分为阴离子、阳离子、非离子和两性四大类(图1-3)。此方法的优点是反映出化学结构与性能的一些关系,但与实际使用性能关系不明确。

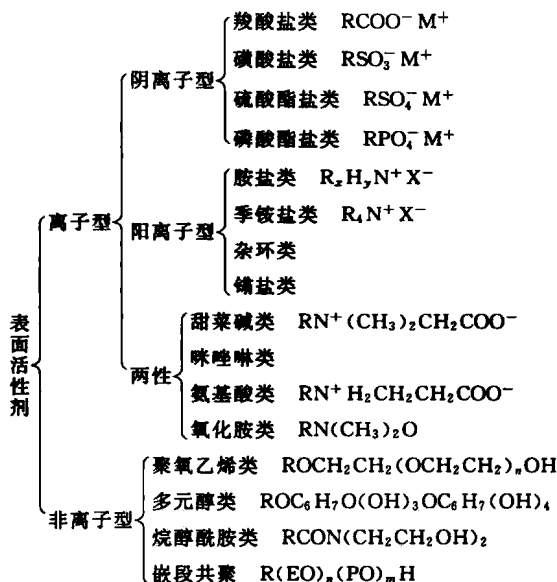


图 1-3 表面活性剂的分类

② 高聚物乳化剂 这类乳化剂的特点是相对分子质量比较大,既可以是人工合成的高分子,如聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、EO/PO 共聚物等,也可以是天然的动物胶。此类乳化剂虽然不能在表面整齐排列,降低表面张力的能力不够大,但它们能够在油/水界面吸附,既可改变界面膜的机械性质,又可增加分散相和连续相的亲合力,因而提高了乳液的稳定性。

③ 天然乳化剂 这类乳化剂主要来源于天然的动植物,可以分为以下两种。

a. 天然表面活性剂 如磷脂,自然界存在的磷脂多是  $\alpha$ -异构体的衍生物混合物,如羊毛脂;胆固醇;茶皂素;蛋白质等。

b. 水溶性胶 植物胶中的阿拉伯胶、瓜尔胶等;动物胶中的明胶;海藻得到的鹿角菜胶(又称卡拉胶)、海藻酸或盐。这些乳化剂往往分子量比较大,降低表面张力的能力比表面活性剂低,但在界面吸附后稳定乳状液。来自于天然动植物,对人体的安全性比较高。

④ 固体粉末乳化剂 许多固体粉末,如  $\text{CaCO}_3$ 、黏土、炭黑、石英、金属的碱式硫酸盐、金属氧化物以及硫化物等,可以用作乳化剂。这些固体粉末成为乳化剂的条件是它们能够在油/水界面吸附,吸附在界面上好像形成了一层“盔甲”,防止乳状液的液滴合并。

设固体-水的界面张力为  $\gamma_{sw}$ 、固体-油的界面张力为  $\gamma_{so}$ 、油-水的界面张力为

$\gamma_{wo}$ ，当在界面吸附时，这三种界面张力的相对大小决定了固体粉末在油/水界面的位置（图 1-4）：

① 若  $\gamma_{so} > \gamma_{sw} + \gamma_{wo}$ ，固体粉末将完全存在于水的体相，不会吸附在油/水界面。

② 若  $\gamma_{sw} > \gamma_{so} + \gamma_{wo}$ ，固体粉末将完全存在于油的体相，不会吸附在油/水界面。

③ 若  $\gamma_{wo} > \gamma_{sw} + \gamma_{so}$ ，或者三个张力中没有一个张力大于其他两者之和，则固体存留在油/水界面，只有此种情况才能作为乳化剂。

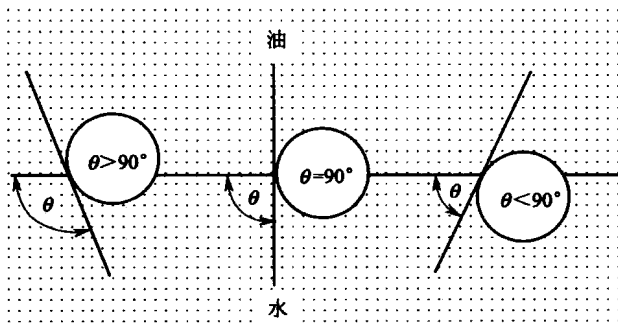


图 1-4 固体在油/水界面的吸附和接触角

当固体在油/水界面时，固体对水的接触角满足下列公式：

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{wo} \cos \theta$$

① 固体粉末乳化剂能够被水润湿，即水对固体的接触角  $\theta < 90^\circ$ ， $\cos \theta > 0$ ，则表明  $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$ ，按照能量最低原则，固体有较大的固/水界面稳定性，结果在界面上固体大部分浸入水相，形成 O/W 型乳状液。像黏土、 $\text{SiO}_2$ 、金属氧化物等属于 O/W 型乳化剂 [图 1-5(a)]。

② 若水不润湿固体表面，这时  $\theta > 90^\circ$ ， $\cos \theta < 0$ ，则表明  $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$ ，在界面上固体大部分浸入油相，形成 W/O 型乳状液。像石墨、炭黑等固体粉末属于 W/O 型

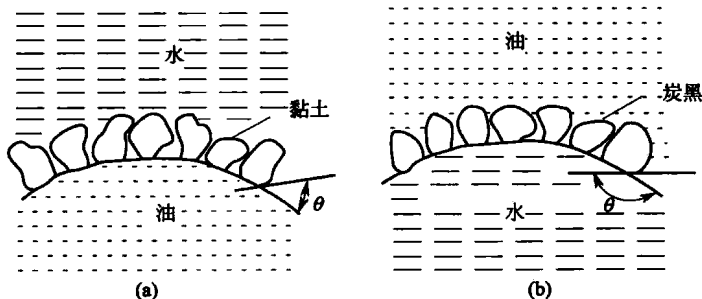


图 1-5 固体在界面吸附状态与乳状液类型

乳化剂 [图 1-5(b)]。

一般湿的粉末比干粉末乳化作用好。粉末的物理状态很重要，一般胶状或高度分散的粉末比粒状的效率高。

(2) 按其形成乳状液的类型分为两类。

① 水包油型乳化剂 这类乳化剂对水的亲和力大于对油的亲和力，通常适合的 HLB 值为 8~18，对 O/W 型乳状液有较好的稳定性。

② 油包水型乳化剂 这类乳化剂对油的亲和力大于对水的亲和力，通常适合的 HLB 值是 3~6，对 W/O 型乳状液有较好的稳定性。

表面活性剂（乳化剂）的亲水、亲油平衡值——HLB 值在乳状液的配制过程中是非常重要的。HLB 值表明了表面活性剂同时对水和油的相对吸引作用：HLB 值低表示其亲油性强；HLB 值高表示其亲水性强。HLB 值的作用在于可以预见乳化剂的性能、作用与用途，如表 1-2 所示。

表 1-2 HLB 值的范围及其应用

| HLB 值的范围 | 应用领域     | HLB 值的范围 | 应用领域     |
|----------|----------|----------|----------|
| 1.5~3.0  | 消泡剂      | 8~18     | O/W 型乳化剂 |
| 3~6      | W/O 型乳化剂 | 13~15    | 洗涤剂      |
| 7~9      | 润湿剂      | 15~18    | 增溶剂      |

## 1.4 乳化剂的主要品种

### 1.4.1 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂在水溶液中离解时生成的表面活性离子带负电荷。阴离子表面活性剂通常按照其亲水基可分为：羧酸盐型、磺酸盐型、硫酸（酯）盐型和磷酸（酯）盐型等。羧酸盐型的亲油基主要由天然油脂提供。磺酸盐型的亲油基主要由石油化学品如正构烷烃、 $\alpha$ -烯烃、直链烷基苯等提供。硫酸（酯）盐和磷酸（酯）盐型的亲油基则主要由脂肪醇提供。

阴离子表面活性剂是表面活性剂工业中发展最早、产量最大、品种最多、工业化最成熟的一类。阴离子表面活性剂中产量最大、应用最广的是磺酸盐型，其次是硫酸盐型。

(1) 羧酸盐 羧酸盐型阴离子表面活性剂的亲水基为羧基（—COO—），是典型的阴离子型表面活性剂。依亲油基与亲水基的连接方式可分为两种类型：一类是高级脂肪酸的盐类——皂类；另一类是亲油基通过中间键如酰胺键、酯键、醚键等与亲水基连接，可认为是改良型皂类。

① 高级脂肪酸盐 高级脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐、有机胺盐、锌盐、钙盐

和铝盐等统称为高级脂肪酸盐,也称为皂,化学通式为 $\text{RCOOM}$ ,其中 $\text{R}$ 为 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{19}$ 的烷基, $\text{M}$ 为 $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ 等。肥皂即属高级脂肪酸盐,从广义上讲是指油脂、蜡、松香或脂肪酸、脂肪酸甲酯与碱(有机碱或无机碱)进行皂化或中和制得的产物。

② 亲油基通过中间基与羧基链接的羧酸盐 主要是脂肪酸与氨基酸缩合的产物,如 $N$ -酰基氨基酸盐。常见的有下面几个品种。a.  $N$ -酰基谷氨酸盐: $\text{RCONHCH}(\text{COOM})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ ,主要品种有 $N$ -月桂酰基谷氨酸钠(LGS-11), $N$ -椰油酰基谷氨酸钠(CGS-11), $N$ -椰油酰基谷氨酸三乙醇胺(CGT-12), $N$ -硬脂酰基谷氨酸钠(HGS-11), $N$ -油酰基谷氨酸钠(OGS)等。b.  $N$ -酰基肌氨酸盐(Medialan): $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOM}$ ,此系列表面活性剂中较重要的有:月桂酰基肌氨酸钠、椰油酰基肌氨酸钠、十四酰基肌氨酸钠、油酰基肌氨酸钠等。c.  $N$ -酰基多缩氨基酸盐( $N$ -酰基多肽):用多肽混合物代替氨基酸与油酰氯缩合可制得 $N$ -油酰基多缩氨基酸钠,商品名为雷米邦-A(Lamepon-A),国内商品名为613洗涤剂。d. 烷基醚羧酸盐: $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOM}$ ,烷基醚羧酸盐的主要品种有脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐(AEC),烷基酚聚氧乙烯醚羧酸盐(NPC,APEC),烷醇酰胺醚羧酸盐(AMEC)。其中,研究和应用较多的是AEC。

(2) 硫酸酯盐 硫酸酯盐类主要是由脂肪醇或脂肪醇及烷基酚的乙氧基化物等羟基化合物与硫酸化试剂发生硫酸化作用,再经中和得到的一类阴离子表面活性剂。硫酸酯盐类的通式可表示为 $\text{ROSO}_3\text{M}$ ,其中 $\text{R}$ 可以是烷基、烯烃、酚醚、醇醚等。硫酸酯盐主要有以下几种。

① 脂肪醇硫酸盐(FAS) 脂肪醇硫酸盐是最常见的硫酸酯盐,它是脂肪醇的硫酸化产物,又名(伯)烷基硫酸盐。通式为 $\text{ROSO}_3\text{M}$ , $\text{M}$ 为碱金属离子或铵离子,最常用的是十二烷基硫酸钠或铵(胺)盐、油醇硫酸盐等。十二烷基硫酸钠通常简称为SDS或 $\text{K}_{12}$ 。

② 脂肪醇醚硫酸盐  $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{M}$ ,一般 $n=2 \sim 3$ 。主要品种有:脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵(AESA)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸三乙醇胺(TA40)、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐(APES)。

③ 仲烷基硫酸盐 仲烷基硫酸盐是 $\alpha$ -烯烃的硫酸化产物,通式为 $\text{RCH}(\text{CH}_3)\text{OSO}_3\text{M}$ 。

④ 脂肪酸衍生物的硫酸酯盐 这类含硫酸酯基的缩合产物的通式为: $\text{RCOXR}'\text{OSO}_3\text{M}$ ,其中 $\text{X}$ 是氧(属酯类)、 $\text{NH}$ 或烷基取代的 $\text{N}$ (酰胺), $\text{R}'$ 是烷基或亚烷基、羟烷基或烷氧基。这类化合物中主要有如下几种。a. 单甘酯硫酸酯盐: $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ ; b. 烷醇酰胺硫酸酯盐: $\text{RCOONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ ; c. 油酯或脂肪酸酯的硫酸酯盐,其中最具代表性的是土耳其红油,它是蓖麻油经硫酸化、中和得到的产物; d. 其他多元醇的脂肪酸偏酯硫酸酯盐。

(3) 磺酸盐 凡分子中具有 $-\text{C}-\text{SO}_3\text{M}$ 基团的阴离子表面活性剂,通称为磺



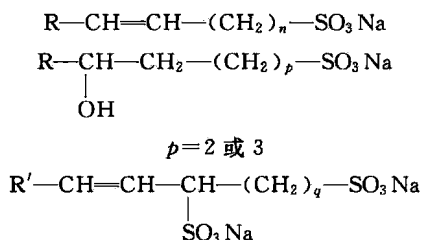
酸盐型表面活性剂。磺酸盐型阴离子表面活性剂是产量最大、应用最广的一类阴离子表面活性剂，主要品种有以下几种。

① 烷基磺酸盐  $\text{RSO}_3\text{M}$ ，M 为碱金属或碱土金属离子，R 的碳数应在  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$  范围内，以  $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{17}$  为佳。在其同系物中以十六烷基磺酸盐的性能最好。

② 烷基苯磺酸钠 包括直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 和支链烷基苯磺酸钠 (ABS) 两类。支链烷基苯磺酸钠有良好的发泡力和润湿力， $\text{C}_{14}$  的 ABS 的发泡力和润湿力高于 LAS。而去污力 LAS 稍优于 ABS，特别是在高温下洗涤时更是如此。但由于 ABS 生物降解性差，已被 LAS 所替代。

③ 烷基萘磺酸盐 最简单和最早生产的烷基萘磺酸盐是丙基萘磺酸钠。现在主要生产丁基萘磺酸盐，它的应用比丙基萘磺酸盐更广泛。丁基（或二丁基）萘磺酸钠俗称“拉开粉”。

④  $\alpha$ -烯基磺酸盐 (AOS) AOS 主要成分：64%~72% 的烯基磺酸盐 (Alkenyl Sulfonate)；21%~26% 的羟基磺酸盐 (Hydroxyl Alkyl Sulfonate)；7%~11% 的二磺酸盐。



⑤ 脂肪酸甲酯- $\alpha$ -磺酸钠盐 (MES)  $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3$ ，它是由脂肪酸甲酯磺化反应制得。

⑥ 琥珀酸酯磺酸盐 可分为单酯型  $[\text{ROCOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{COOM}]$  和双酯型  $[\text{ROCOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{COOR}]$  两大类。琥珀酸单酯磺酸盐目前的主要品种有：磺基琥珀酸单烷基酯盐 (ASS, MS)、磺基琥珀酸单脂肪醇聚氧乙烯醚酯盐 (AESS)、磺基琥珀酸烷基酚聚氧乙烯醚酯盐、磺基琥珀酸十一烯酸酰胺基乙酯盐 (NS)、磺基琥珀酸月桂酰胺基乙酯盐 (LASS)、磺基琥珀酸油酰胺基乙酯盐 (OASS)、磺基琥珀酸蓖麻油酰胺基乙酯盐、磺基琥珀酸烷醇酰胺聚氧乙烯醚酯盐等。渗透剂 OT (Aexosol OT) 是最早问世的一种琥珀酸双酯磺酸盐，是用 2-乙基己基醇作原料经上述反应制得，通常简称为 AOT。

⑦ 石油磺酸盐 是用发烟硫酸、三氧化硫处理高沸点石油馏分，然后中和而得到的混合物。另一类是用烷基苯精馏中的高沸物作为原料，经过适当的精制，来合成石油磺酸盐。

⑧ 木质素磺酸盐 是原木在造纸工业亚硫酸制浆过程中废水的主要成分。产品有木质素磺酸钙、木质素磺酸钠等。木质素磺酸盐结构复杂，一般认为它是含有愈疮木基丙基、紫丁香基丙基和对羟基丙基的多聚物的磺酸盐。相对分子质量由