

焦学瞬 贺明波 主编

乳状液与乳化技术新应用

——专用乳液化学品的制备及应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

乳状液与乳化技术新应用

——专用乳液化学品的制备及应用

焦学瞬 贺明波 主编

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

乳状液与乳化技术新应用——专用乳液化学品的制备及应用/焦学瞬, 贺明波主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 10

ISBN 7-5025-7766-1

I. 乳… II. ①焦… ②贺… III. ①乳浊液 ②乳化新技术应用 IV. TQ427.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 123324 号

乳状液与乳化技术新应用

——专用乳液化学品的制备及应用

焦学瞬 贺明波 主编

责任编辑: 李晓红

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘 虹

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市海波装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 413 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7766-1

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

本书编写人员名单

主编 焦学瞬 贺明波

参编 牛云垠 时 蕾 刘超锋 张远清

前　　言

本书系统介绍了乳状液和乳化技术以及乳化技术在工业中的应用。在书中列举了许多例子具体说明乳状液产品的名称、种类、性质、制备工艺、产品配方、应用效果及检验方法等。本书反映了乳状液的最新成就，它对乳状液的研究和开发利用十分有用。

在工业、农业等领域，很多产品在应用时都是以乳状液或分散体形式存在。通过实践，作者深感乳化技术的重要性。为了满足高等院校、广大科技人员和工业生产部门的迫切要求，我们编著了本书。本书介绍了乳状液的基本理论知识，并介绍了乳状液在化工、食品、轻工、石油化工、医药、农业、纺织、印染、环保、塑料、涂料、高新技术等各个领域的应用，理论联系实际、内容新颖，具有较高的参考价值。

参加本书编著的有牛云垠（第一篇第一章和第二篇第六章）、时蕾（第二篇第七、九、十章）、刘超峰（第二篇第十一、十二、十四章）、贺明波（第一篇第三章、第四章第九节、第二篇第五、十三、十五、十六章）、焦学瞬（第一篇第二、四章和第二篇第八、十七章），全书由焦学瞬统编定稿。另外，张远清也参加了部分章节的编写工作，李慧参加了本书的文字校正和整理工作。该书的出版得到了郑州市华鳞化工有限公司贺明波厂长的大力支持。

本书涉及化学、化工、轻工、食品等诸多学科和行业，若有不当和错误之处，敬请读者批评指正。

编　者
2005. 10

目 录

第一篇 乳状液和乳化技术

第一章 乳状液和微乳液	3
第一节 概述	3
第二节 乳状液的类型与形成	4
第三节 增溶作用	8
第四节 微乳液	15
第二章 乳状液的不稳定性和稳定性	39
第一节 关于乳状液的失稳理论	39
第二节 乳状液的不稳定性	44
第三节 乳状液的稳定作用	46
第四节 影响乳状液稳定性的因素	50
第三章 乳状液的物理特性和流变性	53
第一节 乳状液的物理特性	53
第二节 乳状液的流变性	56
第四章 乳化与破乳技术	57
第一节 乳化剂的选择	57
第二节 HLB 值	58
第三节 相转变温度法 (PIT) 和乳液转相点法 (EIP)	67
第四节 乳化机械	87
第五节 低内相比乳状液	88
第六节 高内相比乳状液	89
第七节 乳状液稳定性实验	89
第八节 乳状液的制造要点	90
第九节 破乳技术	92

第二篇 乳状液应用新技术

第五章 食品用乳化剂和乳状液	101
第一节 食品乳化剂产品及其化学性质	101
第二节 食品乳化剂的应用	105

第三节	粉状乳化剂	106
第四节	人造奶油	108
第五节	乳制品	112
第六章	沥青乳状液	117
第一节	在道路建设和铺路中的阳离子型沥青乳状液	117
第二节	快裂沥青乳状液	121
第三节	源于煤氧化的羧酸盐乳化剂	122
第四节	阴离子沥青浆料密封体	123
第七章	在乳状液炸药中的应用	125
第一节	含有硝基丙烷的炸药乳液成分	125
第二节	油包水型乳状液炸药用乳化剂	126
第三节	油相含疏松蜡或烃燃料的乳状液炸药	127
第四节	通过一步乳化和捏合制备炸药乳状液	128
第五节	二聚酸甘油酯乳化剂	129
第六节	含有特殊稳定剂的乳状液炸药	130
第七节	含有特定的弱酸盐或缩合磷酸盐的乳状液炸药	134
第八节	胶态炸药乳状液	135
第九节	用氯酸盐作为敏感剂的炸药乳状液	137
第八章	在石油工业中的应用	139
第一节	概述	139
第二节	燃料乳状液	142
第三节	含煤石油燃料	146
第四节	用于油回收的聚合物微乳液	147
第五节	由改进的硅氧烷乳化剂配制的钻井用乳状液	149
第六节	供烃的输送用乳状液	150
第七节	水驱法二次采油	152
第九章	农用化学品乳状液	159
第一节	概述	159
第二节	农用化学品配方发展趋势	166
第三节	应用	170
第十章	在化妆品中的应用	177
第一节	低刺激性表面活性剂	177
第二节	化妆品用乳化剂	188
第三节	若干化妆品制法	192

第十一章 高分子乳状液	199
第一节 涂料	199
第二节 黏合剂	208
第三节 水处理剂	212
第十二章 纺织加工用乳状液	220
第一节 表面活性剂在纺织加工中的应用概述	220
第二节 抗水斥油性的氟烃基聚合物和氯化溶剂乳状液	224
第三节 抗水斥油乳状液-烷基氢化聚硅氧烷乳状液	225
第四节 烷基酚-缩水甘油表面活性剂用作溶剂乳化剂	227
第五节 提供阻燃特性的乳状液	229
第六节 聚酯纤维用润滑乳状液	233
第七节 处理纺织品的其他乳状液	235
第八节 织物加工处理液	242
第十三章 洗涤用品	245
第一节 洗涤剂中的表面活性剂	245
第二节 粉状和粒状洗涤剂	269
第三节 液体洗涤剂	272
第十四章 餐具洗涤剂	277
第一节 洗碟清洁剂	277
第二节 洗碗机用洗涤剂	278
第十五章 其他用品清洁剂	285
第一节 食品烤箱清洁剂	285
第二节 地毯清洁剂	287
第三节 硬表面及其他清洁剂	289
第十六章 在金属清洗及其他领域中的应用	296
第一节 能转移水的物质	296
第二节 三氯三氟乙烷的稳定性	297
第三节 二硫代氨基甲酸酯-硫𬭩盐酸性阻化剂	297
第四节 对金属无腐蚀性的清洗剂	299
第五节 用于探测表面裂纹的染料渗透剂	300
第六节 金属/金属氧化物涂层的均匀氧化作用	301
第七节 清洁钢铁表面的矿物油水基乳状液	302
第八节 在其他领域中的应用	303
第十七章 乳液聚合	311
第一节 表面活性剂和乳液聚合	311

第二节 聚合表面活性剂	318
第三节 乳液聚合应用实例	324
附录	330
附录一 一些乳化剂的 HLB 值	330
附录二 乳化各种油脂、酯和蜡类等油相所需的 HLB 值	333
附录三 各种工业制品所需 HLB 值	335
参考文献	337

第一篇

乳状液和乳化技术

- 第一章 乳状液和微乳液
- 第二章 乳状液的不稳定性和稳定性
- 第三章 乳状液的物理特性和流变性
- 第四章 乳化与破乳技术

第一章

乳状液和微乳液

第一节 概述

一、乳状液的定义

Clayton 是这样定义乳状液的：乳状液是一个包含两液体相的体系，其中一相是以液滴分散在另一相中，分散成小液滴的液体，称为分散相，而包容这些小液滴的液体称为连续相或分散媒质，这两种溶液必须是不互溶或几乎不互溶的。这两种液体有时也称为内相和外相，当一种液体是水而另一种是不溶于水的液体或“油”时，形成乳状液理论上是可能的，这取决于是否是油分散在水中，O/W；或者相反，W/O。

Becher 则如下定义乳状液：乳状液是多相体系，至少由一种不溶的液体以微滴的形式均匀地分散在另一类型的液体中，微滴的直径通常超过 $0.1\mu\text{m}$ ，这种体系拥有最低稳定性，通过加入表面活性剂或固体微粒可以提高这种体系稳定性。

IUPAC 定义如下：乳状液是一种溶液的液滴在另一种不能完全溶解的溶液中的分散液，油的小液滴分散在水中形成的乳状液标记为 O/W，水的液滴分散在油中形成的乳状液记为 W/O，乳状液中液滴的大小常常超过胶体分子大小的极限。

对于给定的水、油和表面活性剂的亲水-亲油溶液，有三相（水、表面活性剂、油）共存。当水和油的量减少时，只有 W/D 和 O/D 两相存在，在这种情况下，乳状液类型或连续相不只是简单的 O/W 或 W/O 型。表面活性剂常常占很大的体积分数，或许是一个双连续相。乳状液的类型往往是 W/D 或 O/D 型，当液体晶相分离代替表面活性剂时，会存在多种类型的乳状液。

二、增溶作用的定义

在给定的介质中有促使溶质溶解的作用称为增溶作用，增溶作用可导致胶体溶液的微粒与不溶解物混合在一起。

三、微乳液的定义

当 Schulman 制微乳液时深入研究了乳状液，发现乳状液滴的大小为 $0.5\sim4\mu\text{m}$ ，这可以在光学显微镜下看到。它们散射白光，也就是说，它们像牛奶一样是不透明的，静止时呈分散状态。而微乳液静止时长期不分离，是透明或半透明的，其微粒的直径小于 $1/4\lambda$ ，即小于 140nm ，因为这些 W/O 型和 O/W 型液体没有光学上的双折射现象，Schulman 认为分散相是以球形液滴的形式存在的。他早先测量这些液滴的大小，用低角度 X 射线散射、光散射和沉积的速度，在 1958 年观察 O/W 型醇酸树脂乳状液的液滴中球形金属结构的电子微图像显示，液滴直径大小在 $7.5\sim120\text{nm}$ 之间，他把微乳液描述为稳定的分散液。

因此，狭义地说，微乳液被认为是由水、油、亲水亲油物质组成的一个均相系统，具有热力学稳定性和光学各向同性的“大膨胀胶束”。广义地说，它是具有相当稳定性的分散液，也就是说是透明或半透明的。

四、HLB 定义、HLB 值、HLB 温度（相转变温度）

乳状液中表面活性剂的 HLB（亲水亲油平衡）是许多研究乳状液的科学者使用的概念。在这个系统中，表面活性剂的 HLB 随温度、油的类型以及在水中和油中的添加剂的类型和数量等而变化。

HLB 值：HLB 值即亲水亲油平衡值。在大量实验的基础上，Griffin 得出每一种表面活性剂的 HLB 值，根据 Griffin 的定义，可知，HLB 值不是温度、压力、溶液中盐浓度和油的类型等不同因素的函数。因此，需要根据油的 HLB 值选择乳化剂，它与油的物理性质、温度、两相之间的添加剂等因素有关。

HLB 温度：与 HLB 对比，HLB 温度（或 PIT，乳状液的相转变温度）是非离子表面活性剂亲水亲油平衡时的特性。乳状液的固有特性，混合乳化剂和混合油在添加剂溶剂中的影响等都可由 PIT 反映出来，并以自身的性质进行自动调整，这说明在界面上乳化剂 HLB 的变化。

人们认为，HLB 温度和 HLB 值之间有内在联系，我们可以由表面活性剂的 HLB 温度的有关数据得出 HLB 值，反之，也可由 HLB 值得出 HLB 温度。

然而，在离子型表面活性剂存在下，HLB 不随温度发生明显变化。但是，可以通过仔细选择的助表面活性剂代替离子型表面活性剂得到这些变化。

第二节 乳状液的类型与形成

一、乳状液类型

不溶于水的化学物质加到表面活性剂溶液中存在以下几种可能情况：

(1) 油分散在水中的乳状液 (O/W) 这种液体相是由连续水相中分散着球形的油相组成。这种体系呈白色不透明状，在放置中不稳定会分层，有高的电传导性。

(2) 水分散在油中的乳状液 (W/O) 这是水相以球形分散在连续油相中。这种体系呈白色不透明状，在放置中不稳定会分层，它们有高的电传导性。

(3) 油在水/表面活性剂中的增溶 油分散在连续的溶液中。溶液像在加入油之前的情况一样，这种体系在放置中稳定不分层，它们表现出高的电传导性。

(4) 微乳液形成 油溶解或分散在水溶液中，溶液呈现透明或半透明状，溶液常带有颜色（橘红色或蓝色），这种体系在放置中稳定不分层，它们有高的电传导性。

通过各种表面活性剂，油/水/表面活性剂和非表面活性剂体系，可以形成不同类型的溶液。

二、关于水包油 (O/W) 和油包水 (W/O) 乳状液的形成

表面活性剂因其特殊的分子结构，将吸附在油/水界面上（图 1-1），当表面活性剂较多的溶在连续相中时，吸附和稳定作用最有效。对于 W/O 乳状液，水溶性表面活性剂是最有效的乳化剂；对于 O/W 乳状液，油溶性表面活性剂是最有效的乳化剂。实际上，具有不同溶解能力的混合型表面活性剂，能提高乳状液稳定性。

表面活性剂的结构与它们作为乳化剂有关，这在许多文献中已报道过。最成功的常使用的是由 Griffin (1940) 提出的亲水亲油平衡值 (HLB 值)，Griffin 提供了化学结构计算 HLB 值。

对于非离子型表面活性剂，一般最大的 HLB 值是 20，它代表了完全水溶的表面活性剂；HLB 值等于零代表了完全水不溶性的表面活性剂。因此，对于 O/W 乳状液，要使用低的 HLB 值表面活性剂；对 W/O 乳状液要使用高的 HLB 值表面活性剂。通过加入少量表面活性剂到水中，振荡，可以粗略知道它的 HLB 值（表 1-1）。

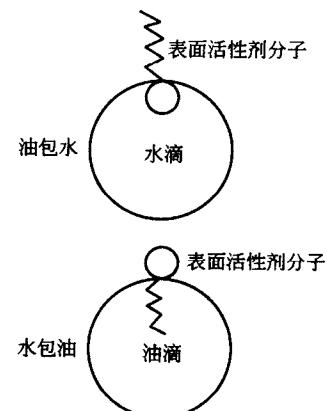


图 1-1 吸附作用

表 1-1 不同 HLB 值的表面活性剂在水中的外观

HLB 值	在水中的外观	HLB 值	在水中的外观
1~4	不溶	10~13	混浊溶液
4~7	分散不好 不稳定	13~20	透明溶液
7~9	稳定半透明 分散		

用非离子型表面活性剂（乙氧基化物）制备的乳状液，温度对它有很大的影

响，当温度提高时，由于非离子型表面活性剂水溶性变小，乳状液由 O/W 转向 W/O，这种转换发生的温度称为相转换温度（PIT）。使用 PIT 作为制备乳状液的方法，在接近 PIT 制备的乳状液可获得最小颗粒的乳液，然后冷却到一般使用的温度。

三、乳状液形成机理

乳状液的形成与破乳过程示意于图 1-2。由不相溶的两种液体生产一种乳液通常需要第三种成分——乳化剂，从乳化过程中很容易理解乳化剂的作用。本体油相被细分为大量的油滴，假设油相和油滴的界面张力 γ_{12} 是相同的，由本体油相乳液形成的自由能通过一个简单的表达式给出：

$$\Delta G = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S \quad (1-1)$$

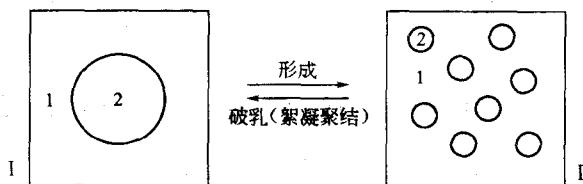


图 1-2 乳状液的形成与破乳

(1、2 代表两个不同的相)

第一项 “ $\Delta A \gamma_{12}$ ”，是扩大界面所需的能量， $\Delta A = A_2 - A_1$ ，是界面区的增大。在没有乳化剂时， γ_{12} 是 $30\sim500\text{mN/m}$ 级别。因而为降低乳化作用所需能量，至少得将 γ_{12} 降低一个数量级。这通过在 O/W 界面吸收乳化剂而做到。乳化剂还能防止乳液因絮凝和凝聚作用而分层，这是通过产生一种能量屏障（源于静电或立体排斥）来防止絮凝，以及界面张力梯度来防止凝聚。

式中第二项 “ $-T \Delta S$ ” 是由大量液滴产生导致可能的立体构型的增长而带来的立体构型熵。该项为负，实际上有助于乳状液的形成。然而对于大乳状液， $|\Delta A \gamma_{12} - T \Delta S|$ 大得多， ΔG 为正，换句话说，乳状液形成不是一个非自发过程，必须造就一种能量屏障防止 II 状态逆转成 I 状态（絮凝和凝聚），这意味着只有动态时乳状液才是稳定的。为了使其有一个实用贮存期，必须有一个能量屏障，防止絮凝和凝聚。

乳化剂在乳状液形成和稳定性中起着重要作用。乳化过程可以被设想为在液滴周围连续相膜的形成。如果不存在表面活性剂，这层膜是不稳定的，在重力作用下很快排液直到完全。然而在表面活性剂存在时，由于产生了界面张力梯度 $d\gamma/dz$ ，这层膜可以存在一段时间，这种梯度在液面形成了切向应力或交替出现，如果液体同表面活性剂一同沿着界面流动，界面张力梯度便形成，界面张力梯度支撑着膜，防止因排液而破裂。

$$\frac{2d\gamma}{dz} = \rho_c h g \quad (1-2)$$

式中, h 为膜厚度; ρ_c 为膜密度; g 为重力加速度。

由于乳化作用, 所需能量超过热力学能量 $\Delta A \gamma_{12}$ 几个数量级, 这主要是由于必须有很大一部分能量去克服高度弯曲面的产生导致的拉普拉希压力 ΔP 。

$$\Delta P = \gamma(R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (1-3)$$

R_1 、 R_2 为主要的曲率半径, 对于半径为 r 的球形液滴, 则:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-4)$$

因此, 变形带来一个很大的 ΔP , 需要有能量来克服。这可以用来说明为什么乳化作用是一个无效率的过程, 为什么要产生很小液滴, 需要运用特殊方法, 例如, 均化器、超声波、静电混合器。

可以证实乳化剂有 5 个主要作用, 第一个也是最明显的是降低界面张力 γ , 如前面提到, 这对液滴大小有直接影响。通常来讲, 界面张力降得越低, 液滴越小。当黏力占主导时, 液滴直径同 γ 成比例。当湍流占优势时:

$$d \propto \gamma^{3/5} \quad (1-5)$$

当乳化继续时, 吸收量和连续相浓度之间便达到平衡, 有效 γ 取决于表面扩张模量 ϵ , 由式 (1-6) 给出:

$$\epsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A} = A \left(\frac{d\gamma}{dA} \right) \quad (1-6)$$

A 为界面面积 (单位面积吸收的表面活性剂摩尔数)。

表面活性剂的第 2 个作用是通过它对扩大液滴表面自由能造成影响而实现的。膨胀弹性和黏度都对扩大液滴表面的表面自由能产生影响。

表面活性剂的第 3 个作用是产生界面张力梯度。前面已讨论过, 在 10^4 Pa 数量级 (对于 $\gamma = 10 \text{ mN/m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 粒径) 压力下造成的切向应力阻碍甚至中断了液滴的内部循环, 因而促使液滴形成和破裂。

表面活性剂的第 4 个作用是在乳化作用中减少絮凝。表面活性剂的吉布斯弹性稳定机理通常归结为吉布斯 Marangoni 效应, 乳化期间, 表面活性剂的吸收是不完全的。因此界面张力梯度随时间而下降, 膜随表面活性剂吸附而很快减少。 E_f 由下面等式给出:

$$E_f = \frac{2\gamma(d \ln \Gamma)}{1 + (1/2)h(d\gamma/dT)} \quad (1-7)$$

Γ 为表面盈余 (界面单位面积吸收的表面活性剂摩尔数), 吉布斯弹性在膜最薄处最高。因此, 表面活性剂将朝最高 γ 方向移动, 这种移动会使液体沿着它拖动。后者为 Marangoni 效应。最终结果是减少进一步变薄因而减少凝聚。应该指出, 可以用切向应力 dr/dz 造成的液体移动来解释 Marangoni 效应, 这种梯度使液体明显流动迫使其朝着液滴间的缝隙流动从而阻止它们靠近。也可以这么理解防止絮凝作用: 在液滴表面吸附一层表面活性剂分子, 当液滴之间相碰时, 由于液滴表面有一层“表面活性剂屏障”, 而影响液滴之间的结合。

表面活性剂的第 5 个作用是激发界面不稳定性。水平界面会由于湍流的不稳定性而发生破裂。湍动涡流由于造成 $(\rho_1 - \rho_2) U_e^2$ 级数的位置压力 (U_e 是涡流剪切应力速率, 它有可能超过拉普拉希压力 $2\gamma/R$) 会使界面破裂。当两相以不同速率 U_1 、 U_2 朝界面平行移动时, 就会增加 Kelvin-Helmholtz 不稳定性, 乳化期间或液体从一小孔中注射到另一种液体时形成分散相的圆柱线会产生界面不稳定。

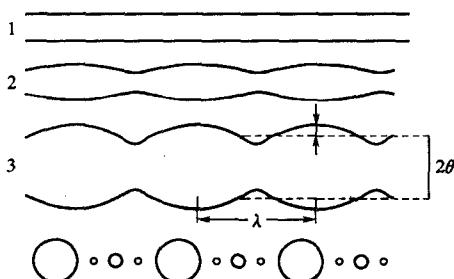


图 1-3 圆柱线的破裂形成液滴过程

经历变形后的圆柱在某种条件下变得不稳定, 这可以用图 1-3 加以说明, 表明圆柱半径处有破裂, 干扰波长 λ 超过未破裂圆柱的周围时, 圆柱变得不稳定, 这种情况下, 波长被放大直到线断裂成滴。由于弯曲部分单位面积得到的表面活性剂最少, 其 γ 值更大。界面张力梯度使得表面活性剂的存在加速了破裂过程。因此, 表面活性剂将带着液体朝曲率最大的那点移动。由图 1-3 可以清楚地看出乳液的形成为何导致了多分散体系的产生。

第三节 增溶作用

在表面活性剂水溶液中, 不溶性化合物的溶解性提高了, 这是由于该化合物溶解在表面活性剂的胶束里。不溶性化合物可增溶在胶束内部, 胶束表面(界面)。增溶作用取决于表面活性剂和被增溶的化合物的化学结构。虽然增溶效应在小于临界胶束浓度(cmc)也能发生, 但实际应用上, 增溶作用是在cmc以上, 疏水基和其他被增溶的水不溶有机化合物的量随着胶束的增大而提高。非离子型表面活性剂比离子型表面活性剂有较高程度的增溶作用。

在实际应用中, 胶束的形成、微乳液和胶束催化有很大的重要性, 如把不溶(或稍微溶解)的物质增溶到乳液体系中, 在这方面有着重要的经济效益和社会效益的两个例子包括新的医药释放体系和二次采油方法, 其他应用领域如农业化学品、食品、医药、生物技术、个人健康品等。在这里我们集中讨论有关溶液中胶束存在的几种现象, 表面活性剂结构和性质在应用中也可能发挥着重要作用。为了说明胶束性质和认识其技术工艺, 需要了解许多有关现象, 近年来最关心的是用这种方法生产出更好、更有效、更廉价的产品。

一、表面活性剂胶束的增溶作用

提高有机物质在表面活性剂水溶液中的溶解性是许多技术领域中的应用课题。更好地理解增溶作用, 对于实际应用有很大帮助。