

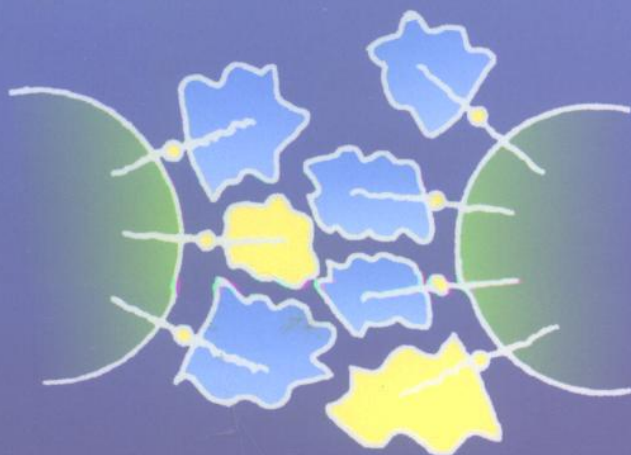
G N X R H J Y R Z Y

功能性 乳化剂与乳状液

梁治齐 李金华 编

LIANGZHIQI LIJINHUA BIAN

GONGNENGXING RUHUAJI YU
RUZHUANGYE



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

TQ432.92

01

00013066

功能性乳化剂与乳状液

梁治齐 李金华 编

4488/05



 中国轻工业出版社



C0489263

图书在版编目(CIP)数据

功能性乳化剂与乳状液/梁治齐,李金华编. —北京:
中国轻工业出版社,2000.4
ISBN 7-5019-1963-1

I.功… II.①梁…②李… III.乳化剂—基本知识
IV.TQ540.4

中国版本图书馆CIP数据核字 (2000) 第10110号

责任编辑:李颖 劳国强 责任终审:滕炎福 封面设计:张歌明
版式设计:智苏亚 责任校对:燕杰 责任监印:徐肇华

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷:中国人民警官大学印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2000年4月第1版 2000年4月第1次印刷

开 本:850×1168 1/32 印张:13.125

字 数:339千字 印数:1—3000

书 号:ISBN 7-5019-1963-1/TQ·113 定价:35.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

乳状液是一种或几种液体以液珠形式分散在另一不相混溶的液体中构成的具有相当稳定度的多相分散体系。在日常生活和工业生产中有着广泛的用途。牛奶、奶油、冰淇淋等食品,雪花膏、洗面奶等化妆品以及乳胶漆,敌敌畏乳油,金属切削液及乳状炸药等都是乳状液,而要配制性能稳定的乳状液离不开乳化剂和乳化设备的重要作用。

本书共分十六章。第一章介绍有关乳状液的基础知识;第二章详细介绍乳化剂的结构、性能及发展动态;第三章介绍各种乳状液制备方法以及使用的相关设备;第四章专门讨论乳状液稳定性的问题;第五章介绍乳液聚合的基本原理及主要生产工艺;从第六章到十六章分别介绍了乳化剂和乳状液在食品、化妆品、纺织、建筑、金属机械、造纸、医药、农药、炸药、石油及文化用品等行业的应用情况。由于在各个行业中乳状液有着不同的使用目的和要求,使用的乳化剂也不完全相同,因此称它们为功能性乳化剂与乳状液。

在编写过程中力求做到理论联系实际,文字通俗易懂,内容深入浅出。由于本书着重于实用性,因此对理论大都只作简单介绍。本书中凡成分、含量等以%表示的,一般均指质量分数。

全书由梁治齐主编,李金华先生做了部分工作。在编写过程中,得到北京理工大学松全才教授、熊楚才教授,北京联合大学商务学院黄亚声教授、蔡炳珍、胡静仪、王树兰、任淑梅老师以及张薇娜老师的大力帮助,北京矿冶研究院的栾和林高工鼎力相助,在此一并表示衷心感谢。在编写过程中参考了多位作者的著作,在此向作者表示真诚的谢意。

由于编者水平有限,疏漏及错误在所难免,恳请批评指正。

梁治齐

1999年11月于北京

目 录

绪论	(1)
第一章 乳状液	(4)
第一节 乳状液的类型	(4)
一、有关乳状液的基本概念	(4)
二、乳状液的基本类型	(5)
第二节 乳状液的一般性质	(9)
一、质点大小及其分布	(9)
二、乳状液的电性质	(10)
三、乳状液的流变性	(12)
第二章 乳化剂	(18)
第一节 合成表面活性剂乳化剂	(18)
一、阴离子型乳化剂	(18)
二、阳离子型乳化剂	(26)
三、非离子型乳化剂	(28)
四、两性乳化剂	(33)
五、高分子乳化剂	(33)
六、特种表面活性剂乳化剂	(38)
七、生物表面活性剂乳化剂	(43)
八、可形成脂质体的合成乳化剂	(48)
九、合成乳化剂的发展方向	(53)
第二节 天然乳化剂	(56)
一、天然表面活性剂乳化剂	(56)
二、水溶性高分子乳化剂	(60)
三、固体粉末乳化剂	(63)
第三节 乳化剂的作用及其特征参数	(67)

一、乳化剂的作用	(67)
二、乳化剂的临界胶束浓度、克拉夫特点和浊点	(69)
第四节 乳化剂的选择	(72)
一、以HLB值为依据选择乳化剂	(72)
二、PIT及其他选择乳化剂的方法	(80)
三、依靠实践经验选择乳化剂	(84)
第三章 乳化技术	(85)
第一节 乳状液的制备方法	(85)
一、乳化剂的添加方法	(85)
二、利用物理化学原理制备乳状液的方法	(89)
三、低能乳化	(96)
第二节 乳化设备	(99)
一、典型的乳化设备	(99)
二、两种新的乳化设备	(105)
三、实用乳化设备	(107)
四、国外乳化设备的改进	(111)
五、典型的乳化生产工艺流程	(120)
第三节 其他类型的乳状液	(123)
一、多重乳状液	(123)
二、其他类型的乳状液	(126)
三、微乳状液	(128)
第四章 乳状液的稳定性	(130)
第一节 影响乳状液稳定的因素	(130)
一、乳状液的絮凝、聚结、分层、破乳和变型	(130)
二、DLVO理论简介	(134)
三、影响乳状液稳定的因素	(138)
四、预测乳状液稳定性的基本方法	(143)
第二节 常用的破乳方法	(145)
一、物理机械方法	(145)
二、物理化学方法	(148)

三、电力作用破乳·····	(150)
第五章 乳液聚合与聚合物乳液·····	(151)
第一节 乳液聚合·····	(151)
一、聚合反应的实施方法·····	(151)
二、乳液聚合的特点·····	(152)
三、乳液聚合的定性理论·····	(155)
四、乳液聚合体系的组成·····	(162)
五、影响乳液聚合的因素·····	(166)
六、油包水型乳液聚合的应用·····	(169)
第二节 聚合物乳液·····	(170)
一、典型聚合物乳液制备工艺·····	(170)
二、聚合物乳液的主要性能·····	(177)
第六章 食品乳化剂及其应用·····	(181)
第一节 食品乳化剂·····	(181)
一、食品乳化剂的功能·····	(181)
二、天然食品乳化剂·····	(189)
三、合成食品乳化剂·····	(193)
第二节 乳化剂在食品加工中的应用·····	(205)
一、人造奶油·····	(205)
二、蛋黄酱·····	(209)
三、仿乳制品·····	(211)
四、冰淇淋·····	(214)
五、面包·····	(216)
六、糕点·····	(220)
七、巧克力糖果·····	(222)
八、香肠·····	(224)
九、其他应用·····	(225)
第七章 化妆品乳状液·····	(228)
第一节 清洁皮肤用化妆品乳状液·····	(229)
一、皮肤·····	(229)

二、清洁皮肤用化妆品·····	(230)
三、皮肤清洁剂乳状液·····	(231)
第二节 护肤化妆品乳状液·····	(233)
一、护肤化妆品的功能与组成·····	(233)
二、护肤乳状液的类型·····	(235)
第三节 其他化妆品乳状液·····	(240)
一、发用化妆品乳状液·····	(240)
二、美容化妆品乳状液·····	(241)
第八章 纺织行业用乳状液·····	(243)
第一节 纤维油剂·····	(243)
一、纤维油剂的作用·····	(243)
二、纤维油剂的成分·····	(245)
三、纤维油剂的配制与使用·····	(247)
第二节 印花乳状液·····	(250)
一、染料印花·····	(250)
二、涂料印花·····	(254)
第三节 织物后整理乳状液·····	(261)
一、柔软整理·····	(261)
二、防水拒水整理·····	(265)
三、防污整理·····	(266)
四、抗静电整理·····	(267)
五、防霉整理·····	(268)
第四节 聚合物乳液粘合剂在纺织中的应用·····	(268)
一、静电植绒·····	(269)
二、无纺布·····	(270)
三、地毯、人造毛皮背胶·····	(271)
第九章 建筑行业用乳状液·····	(273)
第一节 乳液涂料·····	(273)
一、乳液涂料的优势·····	(273)
二、乳液涂料的成分·····	(274)

三、乳液涂料的调制方法·····	(277)
四、乳液涂料在建筑中的应用·····	(277)
第二节 其他建筑用乳状液·····	(282)
一、乳液型建筑密封胶·····	(282)
二、乳液型地板上光剂·····	(283)
三、改性水泥砂浆·····	(284)
四、乳化沥青·····	(285)
第十章 金属加工用乳状液·····	(289)
第一节 金属加工润滑剂乳状液·····	(289)
一、金属加工润滑剂·····	(289)
二、金属加工润滑剂乳状液的组成·····	(290)
三、金属成型加工过程中润滑剂乳状液的作用·····	(293)
四、金属切削加工中润滑剂乳状液的应用·····	(297)
五、金属加工润滑剂乳状液废液处理·····	(299)
第二节 金属涂装用乳状液·····	(300)
一、底漆涂料乳状液·····	(301)
二、乳液腻子·····	(306)
第十一章 造纸行业用乳状液·····	(308)
第一节 制浆造纸工艺简介·····	(308)
一、纸·····	(308)
二、制浆造纸工艺·····	(309)
第二节 乳状液在造纸工艺中的应用·····	(312)
一、纸浆添加剂·····	(312)
二、涂布加工中做胶粘剂·····	(314)
三、做纸张浸渍剂·····	(318)
四、在信息记录纸上的应用·····	(319)
五、做施胶剂·····	(320)
第十二章 医用乳状液·····	(321)
第一节 医用乳化剂·····	(321)
一、阴离子乳化剂·····	(322)

二、阳离子乳化剂	(322)
三、非离子乳化剂	(322)
四、亲水高分子化合物	(323)
五、防腐剂和抗氧化剂	(325)
第二节 乳状液在医药中的应用	(326)
一、外用医药乳状液	(327)
二、口服药乳状液	(328)
三、注射用医药乳状液	(329)
四、人造血液替代品与氟表面活性剂乳化剂	(332)
第十三章 农药乳化剂	(338)
第一节 农药	(338)
一、农药的分类	(338)
二、农药的剂型	(339)
三、乳油	(341)
第二节 农药乳化剂	(344)
一、农药乳油对乳化剂的要求	(344)
二、农药乳化剂的结构	(344)
三、农药乳化剂的应用	(350)
四、农药乳化剂发展趋势	(353)
第十四章 乳化炸药	(356)
第一节 炸药	(356)
一、炸药的种类	(356)
二、炸药的性能指标	(359)
第二节 乳化炸药	(362)
一、乳化炸药的成分	(362)
二、乳化炸药的制备和性能	(368)
第十五章 乳状液在石油工业中应用	(373)
第一节 乳状液在石油运输中的应用	(373)
一、输送前的原油破乳	(373)
二、含蜡质原油的乳液管道运输	(374)

第二节 乳状液在石油工业中的其他应用	(376)
一、在钻井液中的应用	(376)
二、在油田堵水调剖剂中的应用	(378)
三、清除海上原油泄漏污染中的应用	(379)
四、乳液燃油	(380)
第十六章 乳状液的其他应用	(382)
第一节 皮革工业用乳状液	(382)
一、皮革涂饰剂	(382)
二、皮革填充剂	(388)
第二节 聚合物乳液粘合剂	(389)
一、特种聚合物乳液粘合剂	(390)
二、聚合物乳液粘合剂在其他行业中的应用	(395)
第三节 在文化用品中的应用	(398)
一、绘画用涂料	(398)
二、彩笔用油墨	(399)
三、涂改液	(400)
四、塑料橡皮	(400)
第四节 在液膜分离技术中的应用	(402)
主要参考文献	(405)

绪 论

在许多行业中都使用乳状液形式的产品,但具体目的和使用情况各不相同。如在食品工业中使用包括色拉酱等乳状液可使食品的味道、口感得到改善,有利于人体吸收,也可以提高食品的保水性能;因此,食品使用的乳化剂必须乳化稳定性好,而且必须无毒,对人体绝对安全。而霜膏乳液形式的化妆品乳状液,既克服油质化妆品过于油腻不利皮肤吸收的缺点,又克服水质化妆品润滑感差的缺点,而且使化妆品的柔软功能、保湿功能得到进一步提高;化妆品使用的乳化剂对安全性的要求特别高,不能对皮肤有任何刺激或伤害,而且最好除了有乳化功能之外还具有其他机能。医药业使用的各种软膏、避孕用膏使药剂的粘度得到调节,涂抹在皮肤表面有利保持皮肤的呼吸功能,而静脉注射用的各种O/W型药剂乳液,有利药剂在血液中的分散和人体吸收;对于医药用的乳化剂最重要的也是安全性,不能对人体有任何毒害作用,用于静脉注射用的乳化剂还必须没有溶血作用。农业中使用的杀虫剂、植物生长促进剂、除草剂、杀菌剂等乳状液起着使农药稀释的作用,可以喷洒到更大面积的农作物上同时使农药的浸透、扩散、附着等性能提高,使农药的药效得到充分发挥;由于农药使用中不可避免地要与人畜接触,因此,对农药乳化剂的安全性要求也特别高,而且在使用后最好能及时排除。乳胶漆涂料,避免了使用有毒易燃和价格昂贵的有机溶剂,因此具有安全、经济的优点,而且乳胶漆使用方便,操作简单,使用后的工具用水即可清洗干净;随着人们对环境保护意识的加强,乳胶漆将在更大范围内取代溶剂油漆,但也对乳化剂提出如何使乳胶漆干燥速度更快,使形成的漆膜耐摩擦性能更好,提高耐冻结性能,有利于冬季施工的要求。又如纺织工业使用的纺丝油剂、纺纱油剂、柔软剂及其他织物后整理剂,印花浆等乳状液都使纤维的性能大大提高。再如使用乳状燃油可使燃

料燃烧更充分而节省能源,并使排出的废气中所含炭黑及有害气体大量减少。聚合物乳液粘合剂在许多行业中都得到广泛应用并取得良好效果。在金属加工中使用的清洗剂、脱脂剂、切削加工油剂也都有乳状液形式,如使用水基切削油,既有良好的降低摩擦的润滑性能,又能把切削中产生的热量及时排除而且也避免着火的危险。把矿山炸药做成脂膏状的乳状炸药形式,由于氧化剂水溶液分散得细而均匀与油相接触紧密而充分,因而爆炸性能明显提高。在其他各种行业中,乳状液形式的产品也都得到广泛的应用,而且根据应用中发现的问题也都对乳化剂提出新的要求。有关情况在本书后面章节中将作详细介绍。

为了帮助读者对乳化剂及乳化技术的发展历史有更好的了解,下面做一简单回顾。

虽然人们对牛奶、天然橡胶乳液的了解已有很长的历史,但对乳状液及乳化技术的近代科学研究基本是从20世纪开始的,大致可划分为60年代以前,60~70年代,70~80年代和目前(1980—)几个阶段。乳化技术中使用的合成乳化剂是表面活性剂中的一个重要品种,随着表面活性剂工业的发展,合成乳化剂也得到同步发展,它的品种和发展方向基本与表面活性剂是一致的,60年代以前,广泛使用的乳化剂是肥皂及烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚等合成乳化剂,在某些行业也使用一些特殊乳化剂。如在化妆品中使用蜂蜡-硼砂,在食品工业中使用甘油单硬脂酸酯等无毒乳化剂。当时人们重视的是乳化剂的乳化性能和形成乳浊液的稳定性能,生产的乳状液是典型的油包水或水包油乳状液,采用的乳化设备主要是低功率的搅拌器和均质器。在乳化理论研究上比较重要的成果是Bancroft在1913年提出的,用以判断形成的乳状液类型的Bancroft规则和Griffin在1949年提出的亲水-亲油平衡(HLB)概念。HLB值对于选择乳化剂有实际指导意义,直到目前仍在使用。这一时期还大量使用天然高分子物质和固体粉末作乳化剂,而合成乳化剂品种不多,选择乳化剂多凭经验,随意性较大,配制的乳状液再现性较差,造成不稳定的因素也很多。

60~70年代人们开始重视表面活性剂使用的安全性,加强了对无毒、生物降解性好的非离子乳化剂的研究。在食品、化妆品、医药等行业对性能虽好而生物降解性差,对人体皮肤有刺激作用的烷基酚聚氧乙烯醚的使用开始加以限制,而对脂肪醇聚氧乙烯醚,特别是无毒易生物降解的乳化剂失水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯开始大量使用。理论研究中比较重要的是篠田耕三(H.Shinoda)在1969年提出的相转变温度(PIT)概念。在这一时期各种高效的搅拌设备、胶体磨、超声波乳化器等乳化设备得到广泛应用。人们对乳化剂添加方法,自然乳化法有了更深入的研究,还提出相转变温度乳化法、非水乳化法、凝胶乳化法、低能乳化法等新制备方法。

70~80年代,随着人们对环保意识的加强,人们对乳化剂的安全性提出更高的要求,不仅关心表面活性剂对皮肤的刺激性以及对人体的毒性,而且对乳化剂的生物降解性,在自然界中的积累等环保问题也更为关心。所以,这时期使用的乳化剂更多采用天然原料(特别是植物性原料)生产,开发出磷脂类乳化剂、氢化蓖麻油系列乳化剂、糖酯类乳化剂等新型乳化剂,并对微乳状液和多重乳状液进行制备。

80年代以来,人们对乳化剂提出多功能、高效率的新要求,开发出的新型乳化剂包括氨基酸系列乳化剂、磷酸酯类乳化剂、甘油系列乳化剂、脂质体乳化剂、硅酮乳化剂、含氟乳化剂、聚醚型高分子系列乳化剂、生物乳化剂、混合型(Gemini)乳化剂等。要求乳化剂具有低刺激、高纯度、多功能的特点,因此这一时期研究出转相乳化法、D相乳化法、液晶乳化法等新乳化方法以及电毛细管乳化、硅砂多孔质玻璃(SPG)膜乳化等新设备。使用的乳化设备以高压均质器为主要特点。目前在乳状液制备中,乳化剂用量已大大降低,从而避免了由于使用乳化剂而带来的各种副作用。制备珠滴均匀、稳定性良好的乳状液更多依靠乳化设备的作用。乳状液的种类已从传统的水包油型和油包水型乳状液扩大到多重乳状液、非水乳状液、液晶乳状液、发泡乳状液、凝胶乳状液、磷脂乳状液、脂质体乳状液等多种形式。

本书将对上面提到的乳化剂、乳化设备及乳状液有关情况做一全面介绍。

第一章 乳 状 液

第一节 乳状液的类型

一、有关乳状液的基本概念

乳状液是一种或几种液体以微粒(液滴或液晶)形式分散在另一不相混溶的液体中构成具有相当稳定性的多相分散体系,由于它们外观往往呈乳状,所以称为乳状液或乳化液。形成新体系内由于两液相的界面增大,在热力学上是不稳定的。当把油和水放在一起,并通过强力搅拌可以使一种液体分散在另一种液体中,但停止搅拌很快就会分成不相混溶的两相。但如果加入第三种物质就可以使分散体系稳定性大大增加。把这种能使不相混溶的油水两相发生乳化形成稳定乳状液的物质叫乳化剂。乳化剂大多是由亲水基亲油基组成两亲结构的表面活性剂。在乳状液中以液珠形式被分散的一相叫分散相(或称内相、不连续相),另一相是连成一片的称为分散介质(或称外相、连续相),因此一般乳状液是由分散相、分散介质和乳化剂组成的。

常见的乳状液的一相是水或水溶液(水相),另一相是与水不相混溶的有机相(通称油相)。外相是水,内相为油的乳状液叫做水包油乳状液,常以O/W表示“水包油”;而把外相是油,内相是水的乳状液称为油包水乳状液,常用W/O表示“油包水”。

此外,还存在两种互不相溶的有机液体组成的油包油乳状液,但实际应用较少,在此不作介绍。水和油相在一定条件下还可以形成油包水乳状液分散在水中或水包油乳状液分散在油中形成的多重乳液(将在第三章中介绍)。但最常见的乳状液仍是油包水(W/O)和水包油(O/W)两种类型。

二、乳状液的基本类型

1. 乳状液类型的鉴别方法

根据油包水乳状液和水包油乳状液的不同特点,可以用下列简单方法加以鉴别。

(1) 稀释法。由于乳状液易被外相(分散介质)稀释而不容易被内相稀释,凡能与乳状液混合的液体应是乳状液的外相是同一物质。因此,可用水或“油”对乳状液作稀释试验,容易被水稀释的乳状液是O/W型乳状液,如果不易分散到水中而容易分散到“油”中则证明是W/O型乳状液。例如,牛奶可用水稀释而不能用植物油稀释,所以牛奶是O/W型乳状液。或将乳状液滴入水中,它如能在水中扩散开来则为水包油型,如浮于水面则是油包水型。

(2) 电导法。一般油类的导电性差,而水导电性较好,如对乳状液进行导电性测量,导电性好的,与水导电性相近的乳状液是O/W型;而导电性差的,与油导电性相近的即为W/O型。可用电导仪测量电导,也可用一般简单电路从灯泡的亮度测量其导电性。在乳状液中插入两电极,在回路中串联氖灯,当乳状液为水包油型则灯亮,为油包水型则灯不亮。但有的W/O型乳状液,内相(水)比例很大或油相中离子性乳化剂含量较多时也会有较好的导电性,因此这种方法不一定很准确。

(3) 染色法。当乳状液外相(连续相)被染色时整个乳状液都会显色,而内相染色时只是分散的液滴显色,所以可以通过染色的效果区分乳状液的类型。通常使用的水溶性染料是甲基蓝、甲基蓝亮蓝FCF等。油溶性染料是苏丹红Ⅲ。分别向乳状液中加入水溶性染料和油溶性染料,如果水溶性染料扩散溶解,而油溶性染料不扩散溶解则是O/W型乳状液,反之是W/O型乳状液。

(4) 滤纸润湿法。水在纸上有很好的润湿铺展性能,将乳状液滴于滤纸上,如果液体迅速铺开,中心留有一小滴油则为O/W型乳状液。如果液滴不铺展开即为W/O型乳状液。但这种方法对某些易于在滤纸上铺展的“油”(如苯、环己烷、甲苯)制成的乳状液不适用。如果

滤纸事先用 CoCl_2 溶液浸泡并烘干,滴上O/W型乳状液,外相水与氯化钴反应可变成紫色,而滴上W/O型乳状液氯化钴不变色仍为蓝色。

(5) 粘度法。由于在乳状液中加入分散相后它的粘度一般都是上升的,利用这一特点也可以鉴别乳状液的类型。如果加入水,比较其前后粘度变化,则粘度上升的是W/O型,反之为O/W型。

令光从一侧射入乳状液,乳状液粒子起透镜作用。若乳状液为水包油型则粒子起集光作用,用显微镜观察只能看到粒子的左侧轮廓光,若乳状液为油包水型则与上述情况相反,只能看到粒子右侧轮廓。

(6) 折射率法。使用光学显微镜观察测定乳状液的折射率,利用油相和水相折射率的差异也可判断乳状液的类型。

(7) 荧光法。类似于染料法,荧光染料能在紫外灯照射下产生颜色,而荧光染料一般是油溶性的,可溶于油相。根据乳状液加入荧光染料后是连续相还是分散相,在紫外灯照射下发荧光可鉴别它是W/O型还是O/W型。

2. 乳状液类型的理论研究

(1) 定性理论(Bancroft规则)。解释O/W或W/O型乳状液形成的定性理论都是以Bancroft规则为基础的,即油水两相中,对乳化剂溶解度大的一相为外相。Bancroft解释这一规则时提出:乳化剂(表面活性剂)在油-水相界面上发生吸附与取向,可能使界面两边产生不同的界面张力,即表面活性剂的亲水端与水相之间的界面张力可能与表面活性剂疏水基与油相之间的界面张力不同。在乳状液形成时,界面会倾向于向界面张力高(或较低表面压力^①)的一边弯曲以降低这一边的面积因而降低表面自由能。如果油-疏水基界面张力比水-亲水基的界面张力大(表面压力低),前者缩短引起界面膜向油相弯曲,油被水包封,因而形成O/W型乳状液,反之形成W/O型乳状液。如果选用油溶性的乳化剂,在油-亲油基间产生较低的界面张力,结果形成W/O型乳液;如果选用水溶性乳化剂,在水-亲水基间

① 表面压力=纯液体表面张力-表面活性剂溶液界面张力。界面张力大则表面压力小。