



表面活性剂的功能与应用

主讲教师：任洁

广东职业技术学院



乳化作用

● 乳化剂的定义

● 乳状液的类型

● 乳状液的鉴别

● 影响乳状液类型的主要因素

● 影响乳状液稳定性的因素

● 乳化剂及其选择依据

● 乳化剂的破乳

Small text block in the top left corner.





01

乳化剂的定义

乳状液的定义



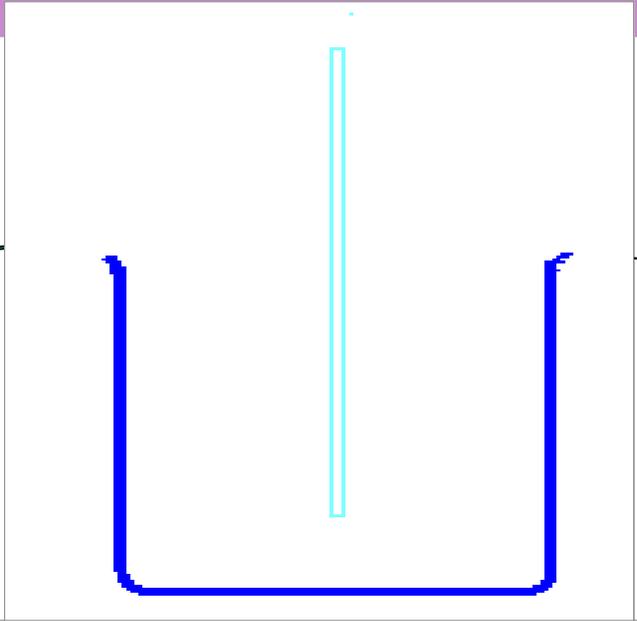
- ❖ 一种或多种液体以微滴状分散到另一种不相混溶的液体中所形成的多相分散体系，称为乳状液。这种形成乳状液的过程称为乳化。
- ❖ 乳化剂能降低液滴的表面张力、在已经乳化的微粒表面形成复杂的膜、并在乳化的颗粒之间建立相互排斥的屏障，以阻止它们的合并或联合的物质。

液滴大小	大滴	$> 1\mu\text{m}$	$0.1-1\mu\text{m}$	$0.05-0.1\mu\text{m}$	$< 0.05\mu\text{m}$
外观	可分辨的两相	白色乳状液	蓝白色乳状液	灰色半透明液	透明液

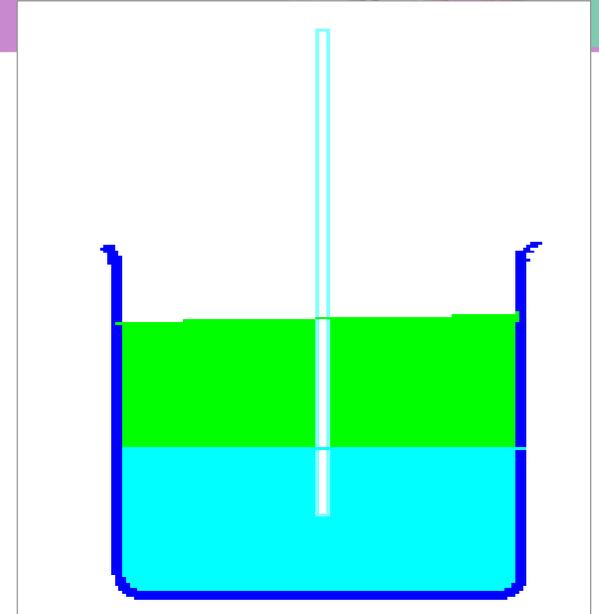


乳化现象

水

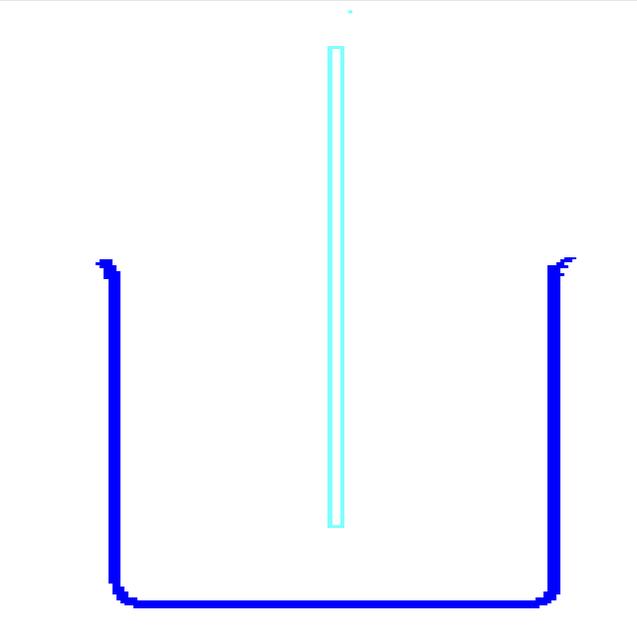


油



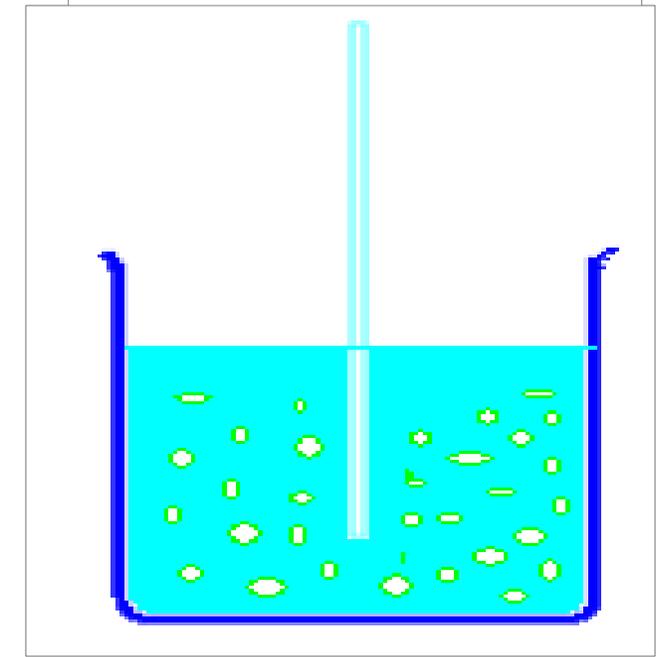
乳化剂

水



油

乳状液

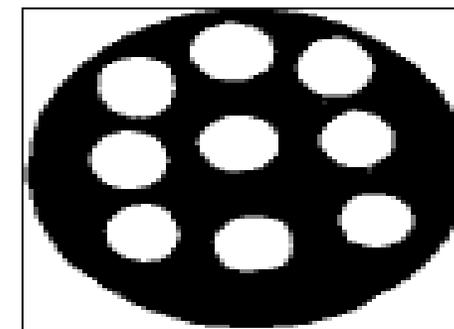




分散相（内相、不连续相）

分散介质（外相、连续相）

水相 / 油相



- ❖ 不连续相 / 内相 / 分散相的定义：乳状液中以液珠形式存在的那个相。
- ❖ 连续相 / 外相 / 分散介质的定义：用来溶解液珠的相。



02

乳状液的类型

乳状液的类型

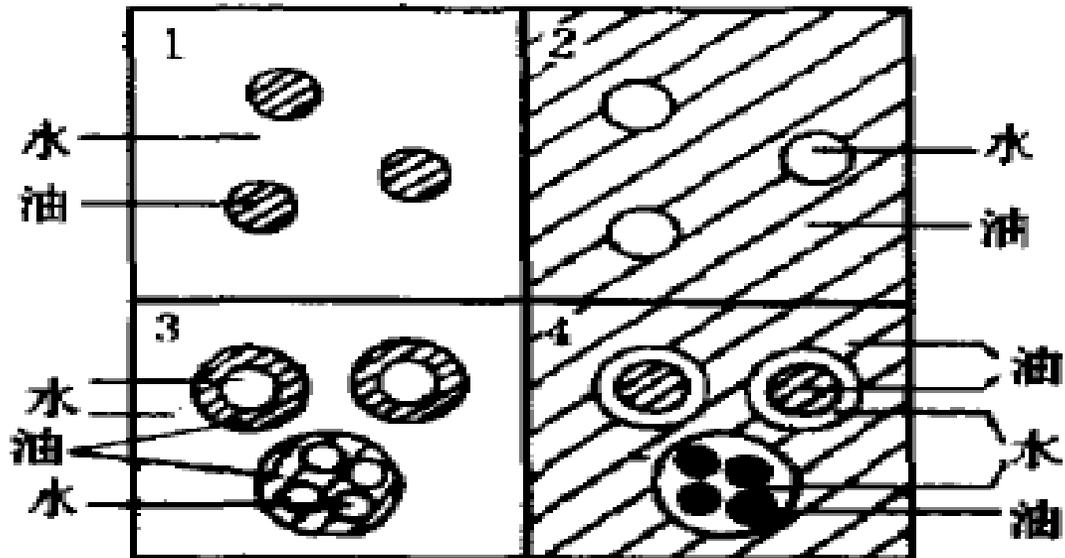


- 一、水包油 O/W
- 二、油包水 W/O
- 三、套圈型（多重结构）

多数的保湿润肤霜

奶油、多数冷霜

集 O/W、W/O 型肤感于一体，提高水溶性活性成分的稳定性、内相活性成分具有缓释作用。



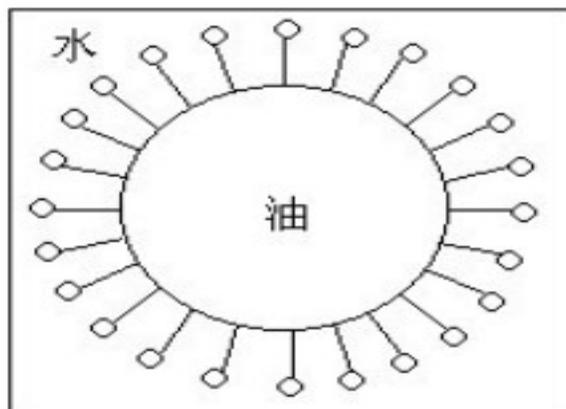


- ❖ 一、水包油型

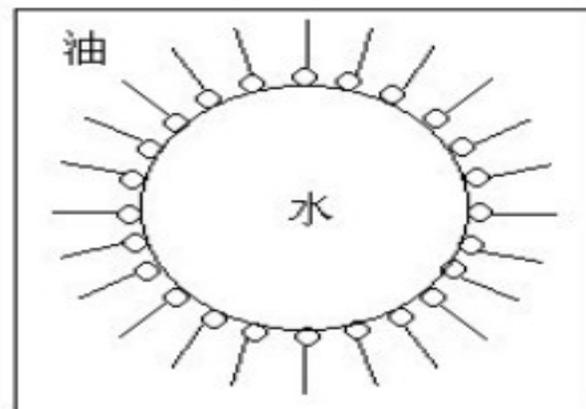
以 O/W 表示，分散相为油，连续相为水，如牛奶、润肤霜。

- ❖ 二、油包水型

以 W/O 表示，分散相为水，连续相为油，原油、奶油、冷霜。



水包油型 (O/W)



油包水型 (W/O)

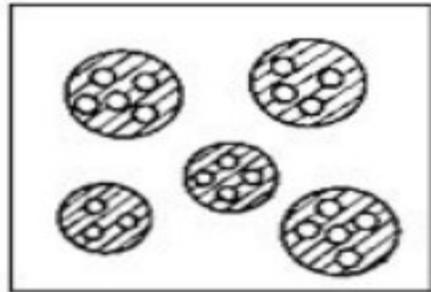


❖ 三、套圈型（多重乳状液）

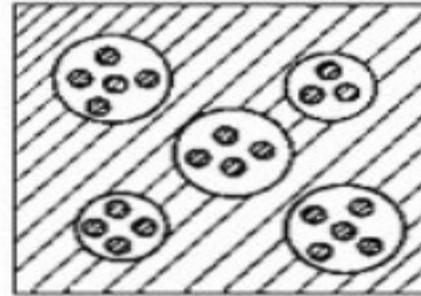
以 W/O/W 或 O/W/O 表示，

W/O/W 是含有分散水珠的油相悬浮于水相中。

O/W/O 是含有分散油珠的水相悬浮于油相中。



a.W/O/W型



b.O/W/O型



03

三 乳状液的鉴别



乳状液的鉴别



稀释法：与外相溶液混溶

染料法：水溶性染料，整体染色（O/W）；油溶性染料，整体染色（W/O）

电导法：O/W > W/O

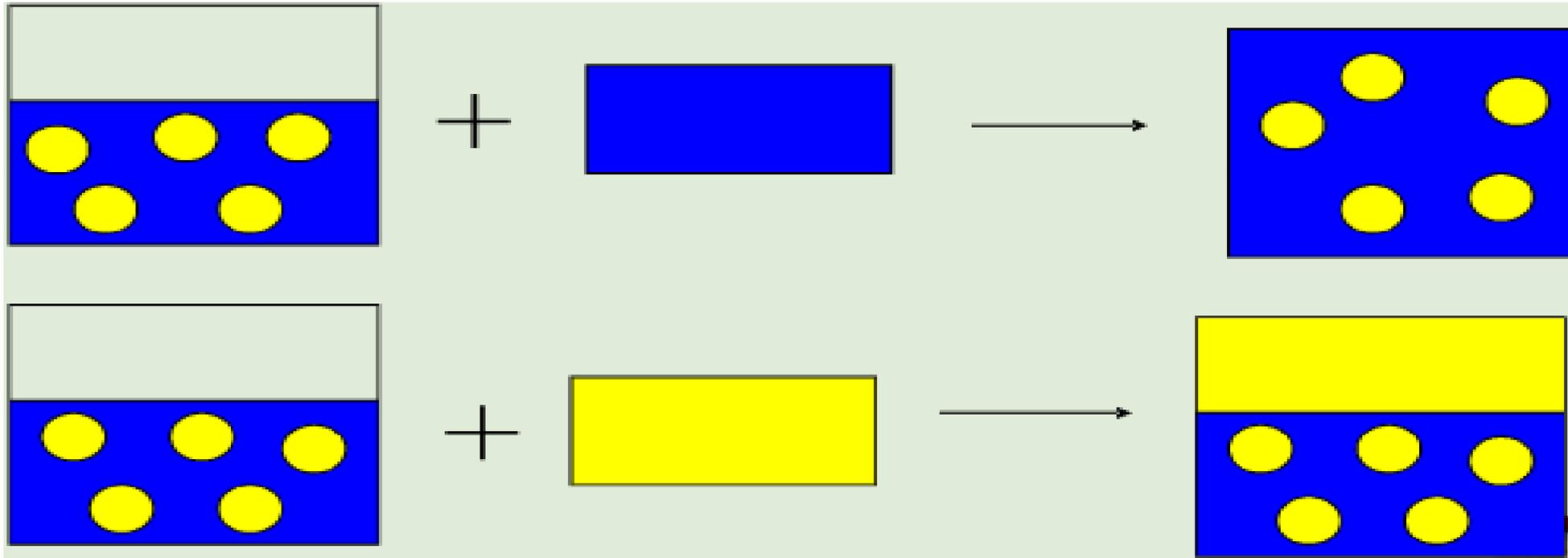
滤纸湿润法：液体铺展，留下液滴（O/W）



一、稀释法



利用乳状液能够与其外相液体相溶的特点。所以，能够和乳状液相混溶的液体与其外相相同。

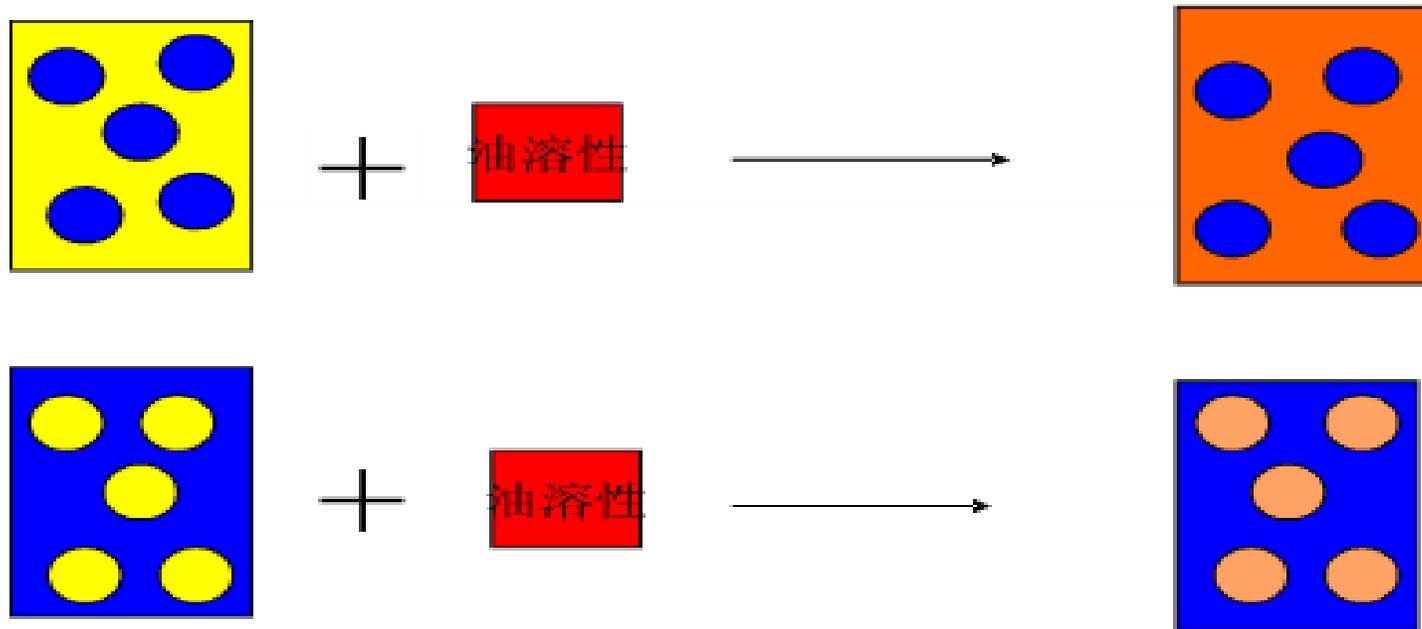




二、染色法



将少量油溶性染料加入乳状液中充分混合，搅拌。若整体带颜色，并且色泽较深，则为 W/O ；若色泽较浅，并且只有液珠带颜色，则为 O/W 型。



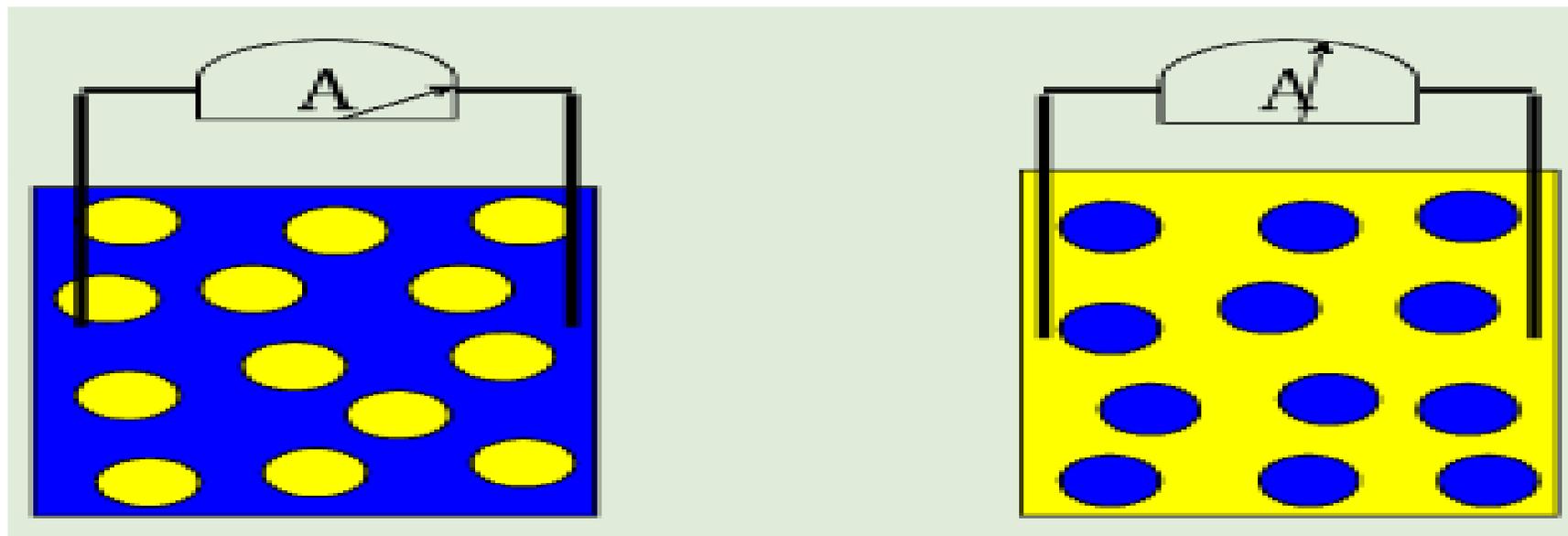


三、电导法



导电性好的则为 O/W 型乳状液；导电性差的为 W/O 型乳状液

。

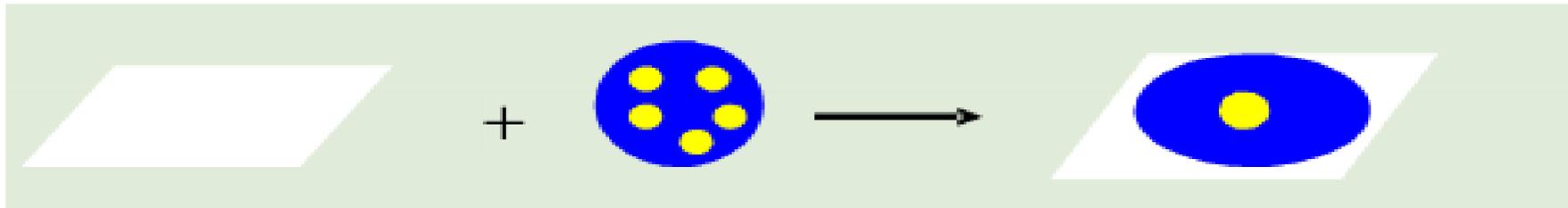




四、滤纸润湿法



在滤纸上滴一滴乳状液，若液体能够迅速展开，并在中心留下一个油滴，则为 O/W 型乳状液；若液滴不展开，则为 W/O 型乳状液。



苯、甲苯 和环乙烷等易在滤纸上铺展的油性物质形成的乳状液不适用

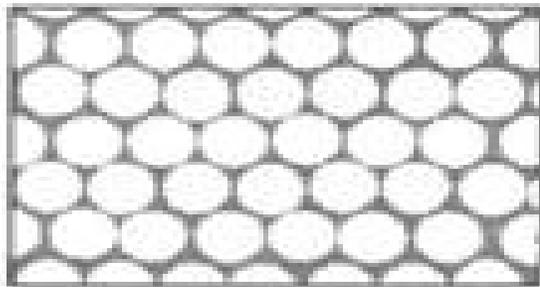


04

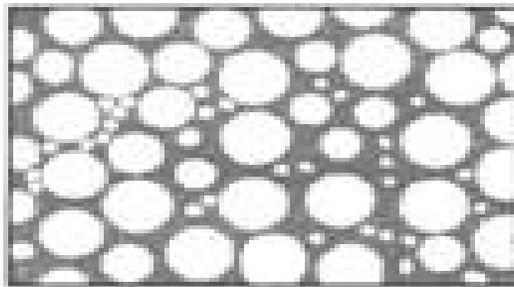
三影响乳状液类型的主要因素



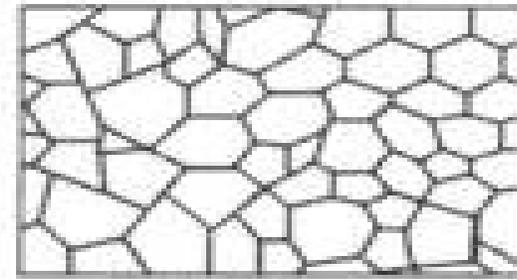
一、相体积



(a) 均匀液珠密堆积乳状液



(b) 不均匀液珠密堆积乳状液



(c) 非球形液珠密堆积乳状液(不稳定)

相体积理论是从几何学的角度出发，由 ostwald 提出来的，其观点为：假设乳液的液珠是大小相同的圆球且圆球为刚性，在最密堆积时，液珠的相体积分数只能占总体积的 74.02 %，若液珠的相体积分数大于 74.02 %，乳液就会发生变型或破坏。



相体积 (25.98%—74.02%)

油相体积 $> 74.02\%$, 形成 W/O

油相体积 $< 25.98\%$, 形成 O/W

油相体积 25.98%—74.02% , 二者均可形成

实际情况下, 分散相的液珠是大小不均匀, 且在高浓度时可能呈多面体型, 体积分数有可能大大超过 74.02% , 如石蜡油 - 水体系中, 油体积分数可高达 99% , 而仍保持 O/W 型乳液



二、乳化剂的分子结构和性质 - 楔型理论

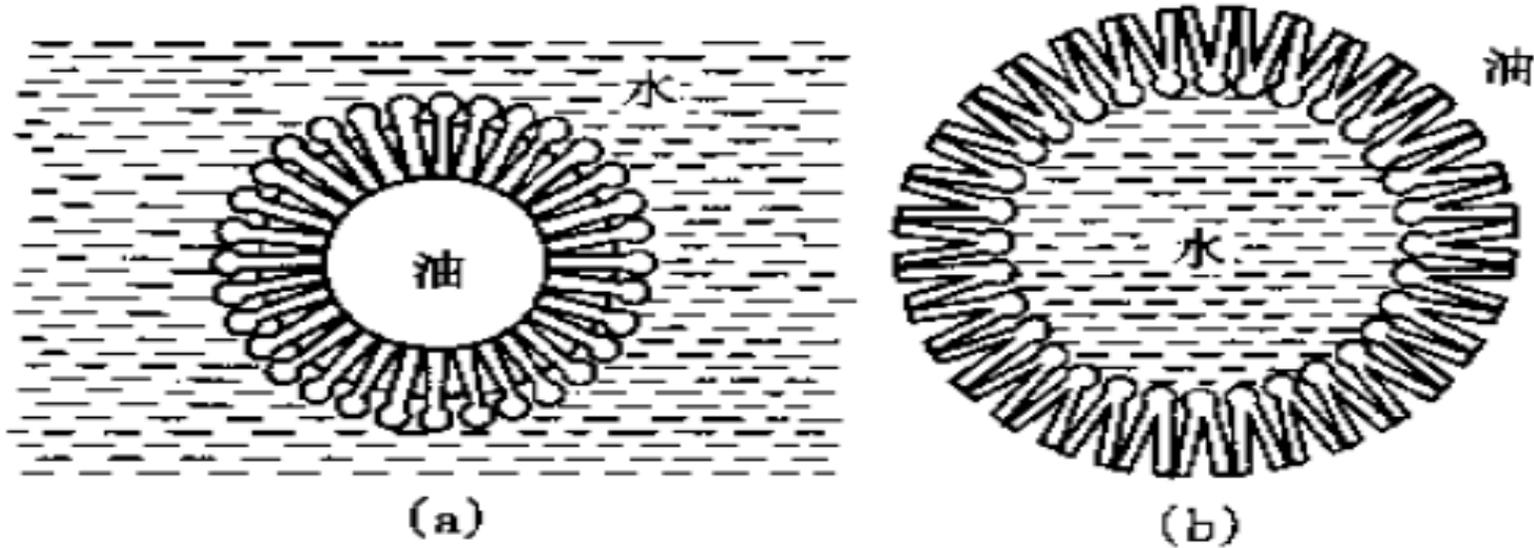


楔型理论是以乳化剂的空间结构为出发点来确定乳化液类型的。该理论认为，乳化剂的亲水基和疏水基的横截面积不相等，把乳化剂的分子看做一头大一头小的楔子，乳化剂横截面积小的一头，可以像楔子一样插入液珠表面，在油水界面上作定向排列，亲水的极性头伸入水相而亲油的碳氢链则伸入油相。



理论上，一价金属盐：S 极性头 > S 非极性，易形成 O/W 乳状液。

二价金属盐：S 极性头 < S 非极性，易形成 W/O 乳状液。



金属的稳定液示意图：一元金属皂和二元金属皂



局限性：乳化剂分子比液滴小得多，液滴的曲面近乎于平面。例外情况。

例外：羧酸钠、羧酸钾盐→ O/W 型乳液， Ag^+ 盐→ W/O 型乳液

乳化剂的性质影响：易溶于水的乳化剂有助于形成 O/W 型乳液，易溶于油有助于形成 W/O 型乳液。Bancroft 提出，油、水两相中对乳化剂溶解度大的一相将成为外相，即分散介质。

乳化剂在某相中的溶解度越大，表示二者的相容性越好，表面张力越低，体系的稳定性也较好。

❖ 三、溶解度（溶解度规则）



Bancroft 提出：油水两相中，对乳化剂溶解度大的相成为连续相。具有相当大的普遍性



四、乳化器的材质



器壁的亲水性强，易形成 O/W 型（玻璃）；器壁的亲油性强，易形成 W/O 型（塑料）。其原因是液体在器壁上需保持一层连续相，以使搅拌时不易被分散而成为液珠。

乳化剂的浓度对形成的乳液类型也起着重要作用，但当乳化剂浓度大到足以克服乳化器材质的润湿性质所带来的影响时，所形成乳液的类型只取决于乳化剂自身的性质而与器壁的亲水亲油性 - 无关。



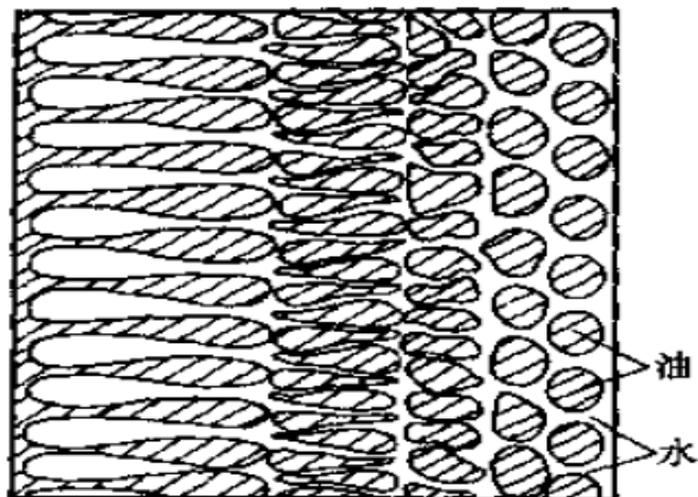
五、两相的聚结速度（聚结速度理论）



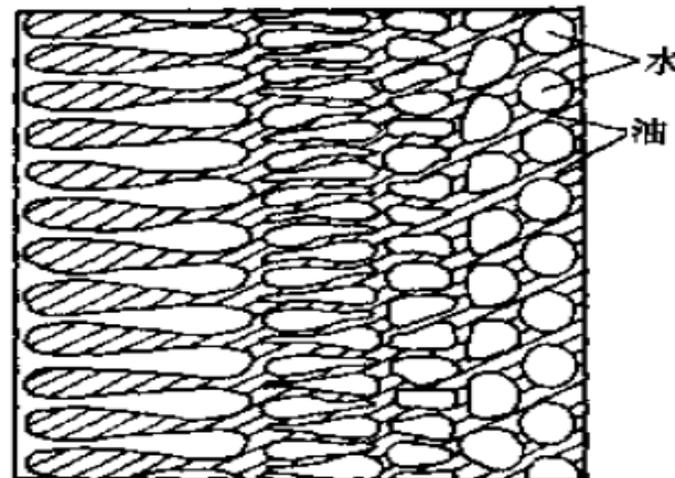
Davies 于 1957 水相都破裂成液滴

何种乳状液——两类液滴的聚结速度——乳化剂的亲水亲油性质——亲水部分构成阻碍油滴聚结的势垒

乳化剂的亲水性强——油滴的聚结速度慢——水形成连续相——形成 O/W 型



(a)



(b)



05

三影响乳状液稳定性的 因素

❖ 影响乳状液稳定性的因素



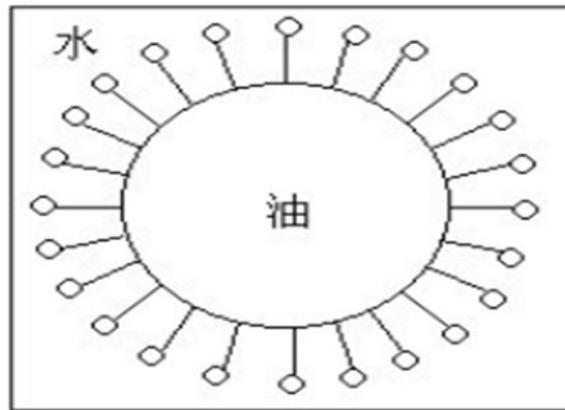
乳状液的稳定性：防止相同液滴聚结在一起导致两个液相分离的能力。

有两相界面存在是热力学不稳定体系

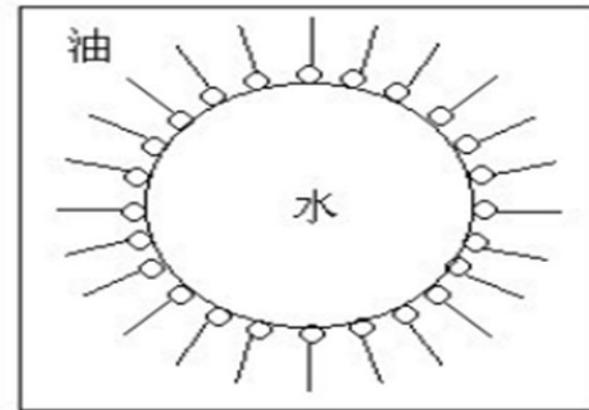
❖ 一、表面张力（界面张力）：低



低的油 - 水界面张力有助于体系的稳定，加入表面活性剂，可以降低体系界面张力。



水包油型 (O/W)

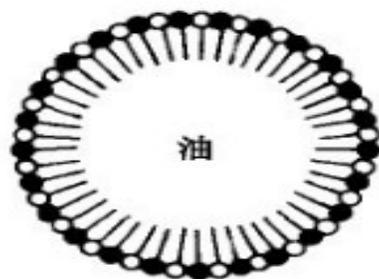


油包水型 (W/O)

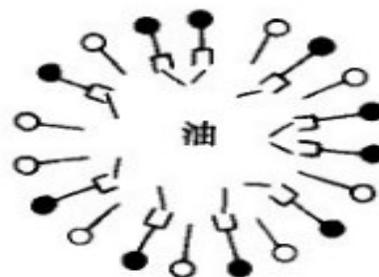
❖ 二、界面膜的性质：强



乳化剂吸附在油水界面上，亲水基伸入水中，亲油基伸入油中，定向排列在油水界面上。



成密堆积混合膜



不成密堆积混合膜

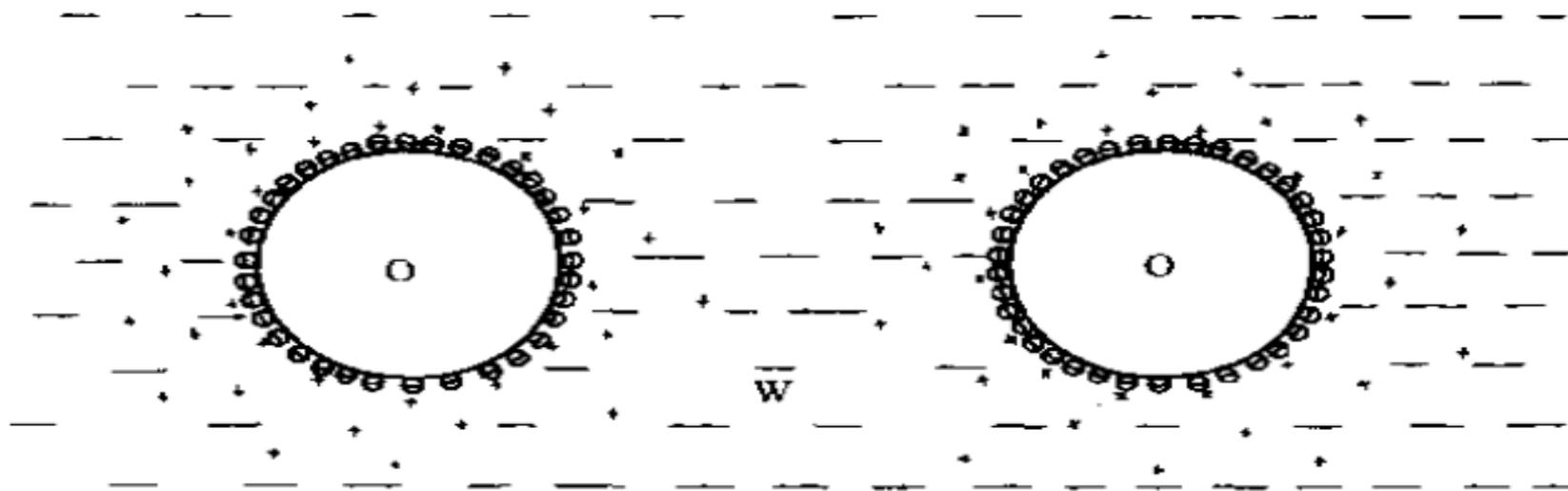
(十六烷基硫酸钠 ○ 与胆甾醇 ●) (十六烷基硫酸钠 ○ 与油醇 ●)

当使用的乳化剂中含有 O、N 等强负电性原子，能与—H、—NH₂、—COOH 中的 H 生成氢键时，能提高界面膜的粘度和强度

❖ 三、界面电荷：密度大



- 使用离子型表面活性剂，表面活性剂自身解离
- 非离子型表面活性剂，从水相中吸附离子
- 液滴与分散介质发生摩擦。介电常数大的相带正电荷



❖ 四、乳状液分散介质的黏度：粘



Stokes 沉降速度公式，液滴的运动速度

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta}$$

分散介质的 η 越大，液滴布朗运动的速度越慢，减少了液滴之间相互碰撞的概率，有利于乳状液的稳定。常加入高分子化合物或其他能溶于分散介质的增稠剂，以提高稳定性。

r —分散相液滴半径； ρ_1 —分散相密度； ρ_2 —连续相密度； η —连续相粘度

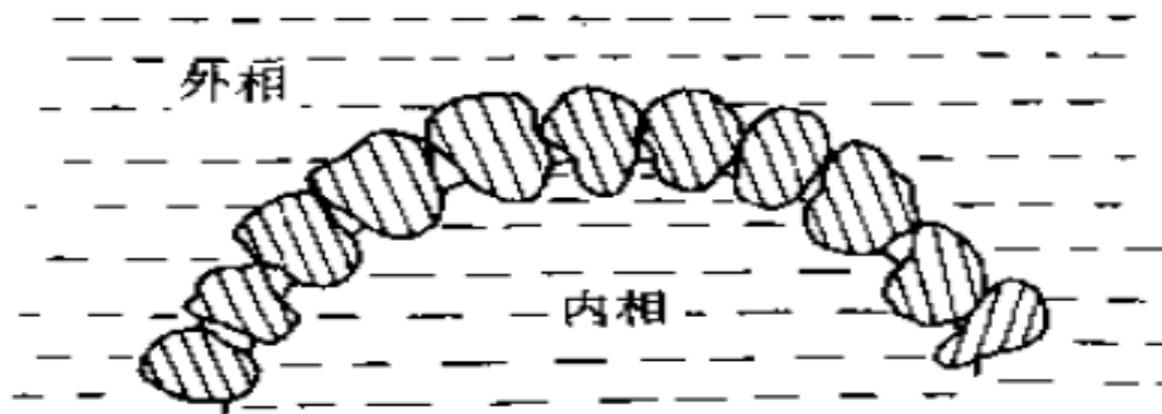
❖ 五、固体粉末的加入



固体粉末若能吸附在油 - 水界面上，则固体粉末可以起到乳化剂的作用，形成强度很好的膜，阻止液滴的聚结，起到稳定乳状液的作用。固体粉末是否可以稳定乳状液，取决于它对水、油的润湿情况。

CaCO_3 、 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 O/W 乳状液有稳定作用

炭黑、松香等对 W/O 乳状液有稳定作用





06

乳化剂及其选择依据



一、乳化剂分类



乳化剂主要分为表面活性剂、高分子化合物、天然化合物和固体粉末四大类。其中表面活性剂类乳化剂主要是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂，阴离子表面活性剂包括羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐及磷酸酯盐型，非离子表面活性剂包括聚氧型和Span、Tween等聚酯型表面活性剂。



二、乳化剂选择依据



❖ 1. HLB 值法 (Hydrophile-Lipophile Balance)

亲水亲油平衡值 (HLB)

表面活性剂分子中亲水和亲油基团对油或水的综合亲合力，是用来表示表面活性剂的亲水亲油性强弱的数值。

它是亲水基和疏水基之间在大小和力量上的平衡程度的量度。



HLB 值在表面活性剂的结构和应用之间建立一定的对应关系。

HLB 值范围	表面活性剂的用途	HLB 值范围	表面活性剂的用途
1~3	消泡作用	12~15	润湿作用
3~6	乳化作用 (W/O)	13~15	去污作用
7~15	渗透作用	15~18	增溶作用
8~18	乳化作用 (O/W)		



复配时乳化剂 HLB 值的确定

例：63%Span20 和 37%Tween20 混和得到的表面活性剂的 HLB 值应当为：

$$\text{HLB} = 8.6 \times 63\% + 16.7 \times 37\% = 11.6$$

方法使用方便，易于掌握，但不能表示乳化剂的效率和能力，同时没有考虑分散介质及温度等因素对乳状液温度性的影响。



1. 乳化剂与分散相的亲水性

2. 乳化剂的配伍作用

3. 乳化剂体系的特殊要求

食品、化妆品用乳化剂应无毒、无特殊气味。

冰淇淋用单硬脂酸甘油酯作乳化剂。

雪花膏等则用 Span—Tween 混合乳化剂

4. 乳化剂的制造工艺

不宜过分复杂，原料来源应丰富；

使用要方便。



❖ 2. 相转变温度法 (Phase Inversion Temperature , PIT)

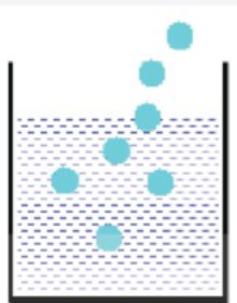
某一特定体系中，表面活性剂的亲水亲油性达到平衡时的温度。

等量的油和水加入 3~5% 的表面活性剂，配制成 O/W 型乳状液。在不断搅拌和震荡下缓慢加热升温，当乳状液由 O/W 型转变为 W/O 型时的温度即为此体系的相转变温度 (PIT)。

与乳化剂的分子结构和性质、 HLB 值有关。

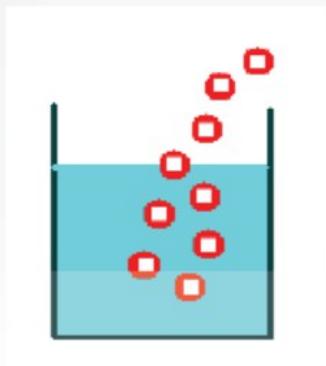


自然乳化法



W/O型

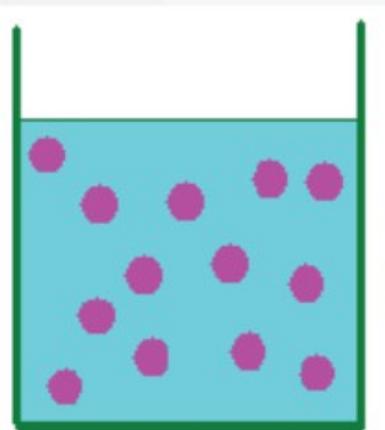
直接将水相加入
到油相中



O/W型

直接将油相加入
到水相中

PIT 转相乳化法

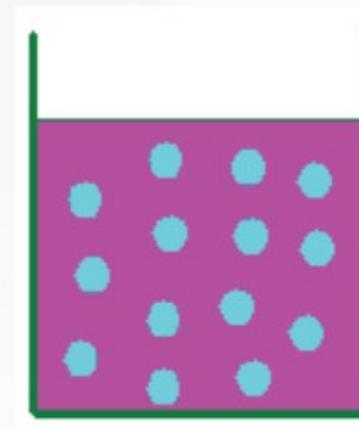


O/W型

温度升高



温度降低



W/O型



根据 PIT 可以选择乳化剂，高于 PIT 形成 W/O 型乳状液，低于 PIT 形成 O/W 型乳状液。

PIT 能直接反映油相和水相的化学性质，测定方便，用 PIT 法来选择非离子型乳化剂比 HLB 法更为方便。

通常，O/W 型乳状液在低于 PIT $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，W/O 在高于 PIT $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 时是稳定的。PIT 与 HLB 值有一定关系，一般 PIT 随 HLB 值的增加而升高。



三、乳化剂的加入方法



❖ 1. 剂在水中法

将乳化剂直接溶于水中，在激烈搅拌下将油加入。此法可直接生成 O/W 型乳状液。制得的乳状液颗粒大小不均，稳定性差。

❖ 2. 剂在油中法

将乳化剂直接溶于油中，在激烈搅拌下加入水，水以细小的水珠分散在油中，形成 W/O 型乳状液。制得的乳状液颗粒大小均匀，稳定性好。



❖ 3. 瞬间皂化法

用皂做乳化剂的乳状液可用此法制备。将脂肪酸溶于油中，碱溶于水中，然后剧烈搅拌下两项混合，界面上瞬间生成了脂肪酸盐，得到乳状液。方法简单，乳状液稳定性好。

❖ 4. 混合膜生成法

使用混合乳化剂，一个亲水，一个亲油，将亲水乳化剂溶于水中，亲油乳化剂溶于油中。剧烈搅拌下，将油水混合，两种乳化剂在界面上形成混合膜。

❖ 5. 轮流加液法

将水和油轮流加乳化剂，每次只加入少量。制备食品乳状液特别适宜。

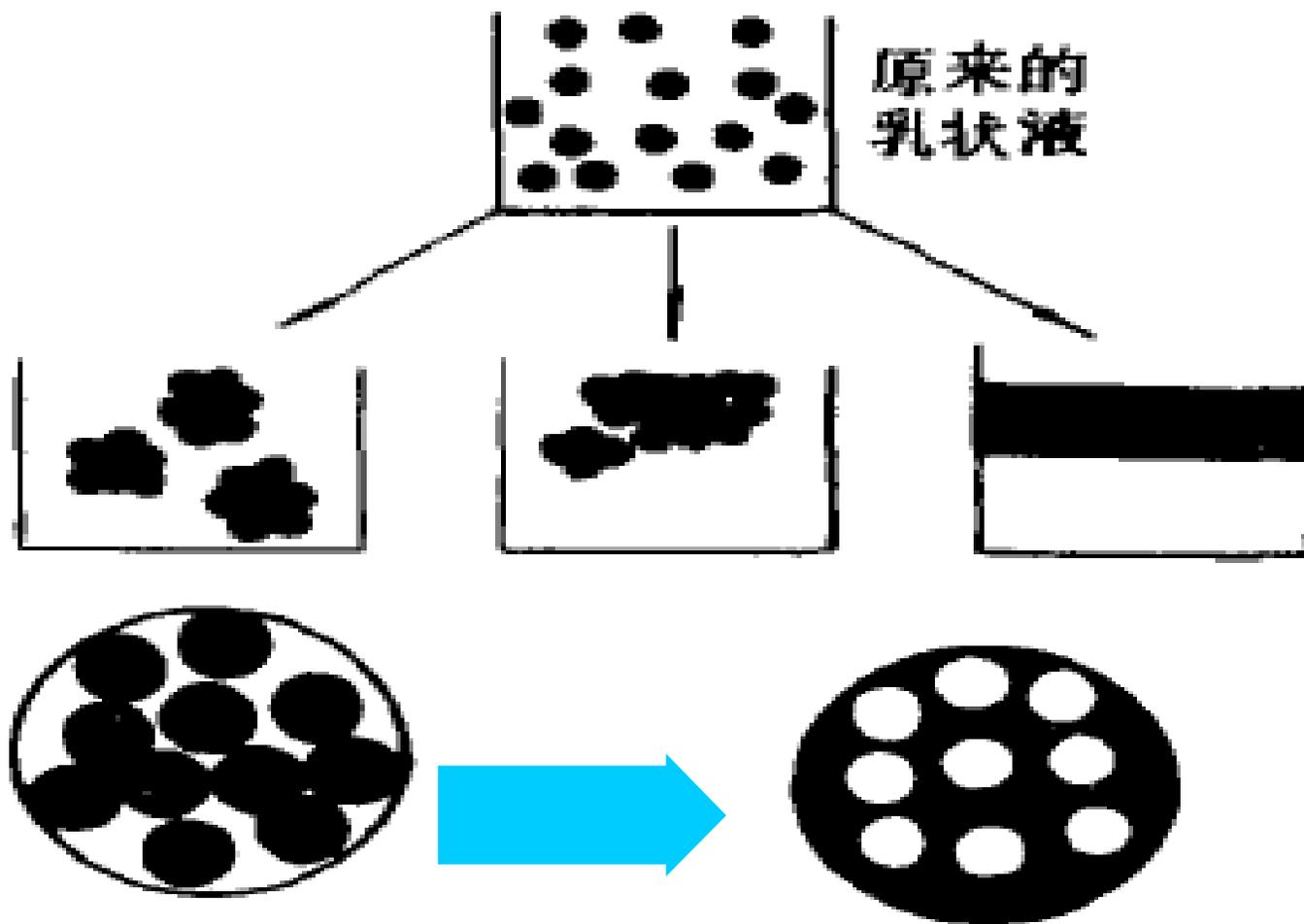


07

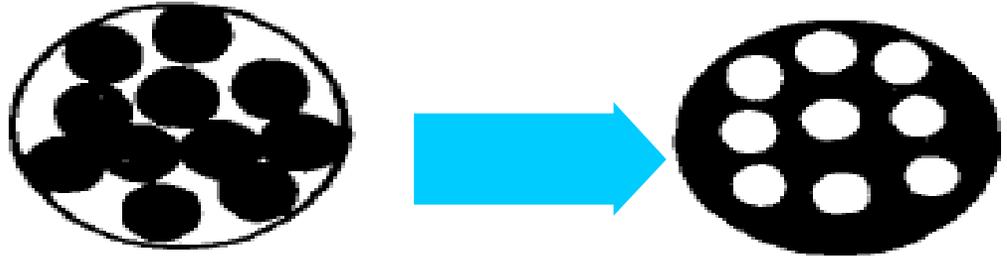
乳化剂的破乳



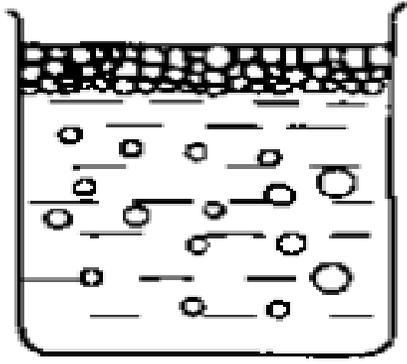
乳化剂的破乳



有两相界面存在
是热力学不稳定体系

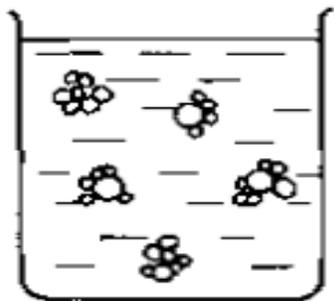


变型：指 O/W 型乳状液变成 W/O ，或 W/O 型变成 O/W ；



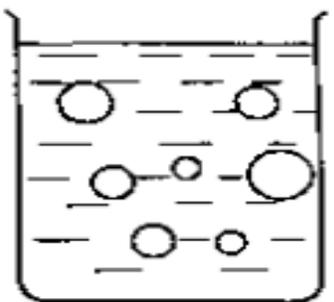
(a) 分层

分层：并不是乳状液真正破坏，形成相体积分数不相等的两个乳状液，密度差。



(b)絮凝

絮凝：液滴通过范德华吸引力聚集形成松散的絮团，可逆，破乳的前奏。



(c)聚结

聚结：絮团中的液滴，当界面膜受到破坏，液滴发生并聚，小液滴变大，不可逆，乳状液破坏的直接原因和结果。



破乳：乳状液发生油水分层，此时乳状液完全被破坏了。

❖ 一、乳状液的破坏的三种方式



(1) 分层

- 分层的定义：乳状液的分层并不是真正的破坏，而是分为两个乳状液，在一层中分散相比原来的多，在另一层则相反。

(2) 变型

- 变型的定义：在某种因素作用下，乳状液从 O/W 型变成 W/O 型，或从 W/O 变成 O/W 型。

引起变型的因素：乳化剂类型的变更、相体积的影响、温度的影响、电解质的影响。

(3) 破乳

- 破乳的定义：使稳定的乳状液的两相达到完全分离，成为不相溶的两相的过程。此时乳状液完全被破坏。

❖ 二、一般破乳的方法



物理法：

离心法

电沉积法

超声波法

过滤法

化学法：破乳剂

顶替作用

润湿作用

絮凝作用

破坏界面膜



谢谢聆听

主讲教师：任洁
广东职业技术学院

