

# 医用氧化蜡的制备

段月英 丛玉凤\* 黄 玮 唐 东 白双福 赵红丽

(辽宁石油化工大学,抚顺 113001)

**摘 要** 对自制氧化蜡通过乳化法制备得到氧化蜡乳液。考察了乳化剂种类、乳化用水量、乳化温度、乳化剂用量、乳化时间和转速等因素对氧化蜡乳液密度及油含量的影响。结果表明:复配乳化剂比单一乳化剂效果好且乳化的最佳反应条件为:复配乳化剂  $m$ (单甘脂): $m$ (吐温-80)=2:3,乳化剂用量 0.5%(wt,质量分数,下同),乳化温度 85℃,乳化时间 35min,乳化用水量 84%,转速 1200r/min。将氧化蜡进行乳化得到乳白色、具有淡酯香味、分散性为二级、稳定性好、油含量低和口感好的氧化蜡乳液,且密度符合医学造影用石蜡乳液的要求。

**关键词** 氧化蜡,乳化,酯香味,医学造影

## Emulsification modification process of medical oxidized paraffin

Duan Yueying Cong Yufeng Huang Wei Tang Dong Bai Shuangfu Zhao Hongli

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

**Abstract** The oxidized wax emulsion was prepared by emulsifying homemade oxidized wax. The effects of emulsifying temperature, emulsifying time, water dosage, initiator dosage and rotating speed on the paraffin emulsion property and oil content were studied. The results showed that composite emulsifiers could provide better performance for the paraffin emulsion and stable paraffin emulsion can be prepare under the optimum condition:  $m$ (glycerolmonostearate): $m$ (Tween-80)=2:3, emulsifier dosage 0.5wt%, emulsifying temperature 85℃, emulsifying time 35min, water dosage 84wt% and stirring speed 1200r/min. The oxidized wax was emulsified to obtain an oxidized wax emulsion with milky white, ester aroma, dispersibility of two grade, good stability and low oil content density met the requirements.

**Key words** oxidized wax, emulsification, ester aroma, medical photography

医用液体石蜡属于烷烃系化合物,以水为溶剂时不易乳化<sup>[1]</sup>,随着研究的深入发现,医用液体石蜡通过氧化反应可以改变其分子基团,促使医用液体石蜡的附加值升高,可用性能增加,并拓展了其应用领域<sup>[2]</sup>。氧化蜡比医用液体石蜡具有很多优势,比如氧化蜡具有良好的稳定性、易乳化、磺化和接枝等<sup>[3]</sup>特性。氧化蜡还经常作为一种常用的化工原料中间体,可以制得许多具有特殊性能的产品<sup>[4]</sup>,其中氧化蜡较医用液体石蜡更易乳化,且制备的氧化蜡乳液分散性和稳定性较好,粒径细腻<sup>[5]</sup>,如黄玮等<sup>[6]</sup>对微晶蜡进行催化氧化后制得涂层均匀、性能优异的皮革用乳化蜡产品。陈鹏等<sup>[7]</sup>利用激光粒度分析仪测得乳液粒径可达 66.2nm。付雪等<sup>[8]</sup>对 58# 全精石蜡进行氧化改性探究乳化工艺制得稳定性良好的氧化乳液。陈尧等<sup>[9]</sup>对石蜡进行氧化改性研究,

在最佳的乳化条件下得到性能优良的氧化蜡乳液。姜易虹等<sup>[10]</sup>对乙烯蜡进行化学改性,同样制得稳定性好的氧化蜡乳液。由此可推测,采用不同的工艺,可以制备出工业所需的各类产品。由于医用液体石蜡存在油腻感强、味道差的缺点,本研究以医用自制氧化蜡为原料,并对其进行乳化得到乳白色、具有淡酯香味、分散性为二级、稳定性好、油含量低和口感好的氧化蜡乳液,且密度也符合医学造影用石蜡乳液的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

液体石蜡(医用级),商丘市亮峰卫生用品有限公司;十六醇(分析纯),沈阳市试剂有限公司;单甘脂(优级纯),杭州金鹤来食品添加剂有限公司。

**基金项目:**国家自然科学基金(21476101)

**作者简介:**段月英(1987-),女,硕士研究生,主要从事石蜡改性及石油化学品的研究。

**联系人:**丛玉凤(1965-),女,博士,教授,主要从事石油化学品的研制与开发方面研究。

精密数显恒温水浴锅(HX-6023 SYZ 型),山东荷泽华兴仪器有限公司;精密增力电动搅拌器(JJ-1 型),江苏大地自动化环保仪器厂;比重瓶(10mL)、恒温油水浴锅(W-O 型),上海申顺生物科技有限公司。

### 1.2 实验方法

以液体石蜡为原料得到氧化蜡。采用复配乳化剂单甘脂与吐温-80 的质量比为 2:3。以氧化蜡乳液为体系,其中氧化蜡为 16%(wt,质量分数,下同),乳化水为 84%,乳化剂(乳化剂质量占氧化蜡和乳化水总质量的百分数)为 0.3%,将称取的氧化蜡、助剂和乳化剂,置于恒温水浴中加热至反应所需的乳化温度,然后将熔融的氧化蜡缓慢滴加到水中,恒温下反应,将转速调至 1100r/min,搅拌 35min,冷却至 25℃,得到氧化蜡乳液。

### 1.3 产物的性能测试

依据国家标准(GB/T 11543—2008),在 25℃下测定氧化蜡乳液的稳定性和分散性,根据标准规定一级形成的乳液均匀性最好,五级有明显的两相分离,六级两相完全分离,均匀性最差;按照国家标准(GB/T 2540—81)进行氧化蜡乳液的密度测定,本实验在 25℃下测定实验数据;按照国家标准(GB/T 3554—2008)进行氧化蜡乳液油含量的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂的筛选

液体石蜡属于烷烃系列化合物,与水互不相溶且表面活性张力较大,不易乳化易氧化,氧化蜡主要是含羰基类的酯类化合物,极易乳化。因此,选择合适复配比例的乳化剂很容易制备出性能稳定、油含量低、密度小和口感好的氧化蜡乳液。乳化剂的选择常以亲水-亲油平衡(*HLB*)为依据,当 *HLB* = 3~8 时,可作为 W/O 型的乳化剂,当 *HLB* = 8~18 时,可作为 O/W 型乳液的乳化剂<sup>[11]</sup>。本实验需制备性能稳定的 O/W 型石蜡乳液。在复配乳化剂质量比为 1:1、氧化蜡为 20%,乳化水为 80%,乳化剂为 0.3%,乳化温度 80℃,乳化时间 40min,转速 1100r/min 条件下进行实验,结果见表 1。

由表可知,采用单一乳化剂制备的氧化蜡乳液,离心稳定性和分散性较差,油含量高而复配乳化剂的乳化效果优于单一乳化剂。这是因为复配乳化剂采用油溶性和水溶性的乳化剂进行复配,其中疏水基和亲水基间具有较强的协同作用,使体系界面膜厚度增加,易形成乳液因此选择复配乳化剂单甘脂

与吐温-80 进行复配。

表 1 乳化剂的种类对乳化效果的影响

| 乳化剂                | <i>HLB</i> 值 | 稳定性<br>(30d) | 分散性 | 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/<br>% |
|--------------------|--------------|--------------|-----|------------------------------|-----------|
| 司班-80              | 4.30         | 分层           | 五级  | 0.9682                       | 75        |
| 吐温-80              | 15.00        | 分层           | 五级  | 0.9612                       | 76        |
| 烷基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10) | 14.50        | 分层           | 五级  | 0.9735                       | 76        |
| 单甘脂                | 3.80         | 分层           | 五级  | 0.9597                       | 77        |
| 司班-80+吐温-80        | 8.86         | 未分层          | 四级  | 0.9582                       | 45        |
| 单甘脂+吐温-80          | 9.40         | 未分层          | 二级  | 0.9512                       | 40        |

### 2.2 复配乳化剂的乳化效果考察

实验将单甘脂与吐温-80 复配,其中氧化蜡为 20%,乳化水为 80%,乳化剂为 0.3%、乳化温度 80℃、乳化时间 40min、转速 1100r/min 的条件下进行实验,考察复配乳化后氧化蜡乳液的效果,结果见表 2。

表 2 复配乳化剂的乳化效果

| <i>m</i> (单甘脂):<br><i>m</i> (吐温-80) | <i>HLB</i> 值 | 稳定性<br>(30d) | 分散性 | 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/<br>% |
|-------------------------------------|--------------|--------------|-----|------------------------------|-----------|
| 1:1                                 | 9.40         | 未分层          | 五级  | 0.9672                       | 36        |
| 1:2                                 | 11.26        | 未分层          | 三级  | 0.9435                       | 28        |
| 1:3                                 | 12.00        | 未分层          | 三级  | 0.9556                       | 26        |
| 1:4                                 | 12.76        | 未分层          | 三级  | 0.9645                       | 23        |
| 2:1                                 | 7.53         | 未分层          | 五级  | 0.9697                       | 32        |
| 2:3                                 | 10.52        | 未分层          | 一级  | 0.9323                       | 15        |
| 3:1                                 | 6.60         | 分层           | 五级  | 0.9703                       | 38        |
| 3:2                                 | 8.28         | 分层           | 五级  | 0.9515                       | 41        |
| 3:4                                 | 11.42        | 未分层          | 二级  | 0.9360                       | 18        |
| 4:1                                 | 6.04         | 分层           | 五级  | 0.9712                       | 36        |
| 4:3                                 | 8.60         | 分层           | 五级  | 0.9678                       | 29        |
| 4:5                                 | 10.02        | 未分层          | 三级  | 0.9428                       | 21        |
| 5:1                                 | 5.66         | 分层           | 五级  | 0.9832                       | 38        |

由表可知,单甘脂与吐温-80 的配比不同,*HLB* 值不同,制备出的氧化蜡乳液的稳定性、分散性、密度和油含量相差很大;当 *HLB* = 10.52 时,乳液未分层且分散性为一级,密度为 0.9323,油含量为 15%为最小,考虑到自身实验所需的条件和预期的目的,应选择 *m*(单甘脂):*m*(吐温-80)为 2:3 为最好。

### 2.3 乳化用水量对氧化蜡乳液性能的影响

当乳化用水量过少时,氧化蜡量多形成的乳液,其离心稳定性和静止稳定性较差,而且油含量很高的乳液的口感极差。当乳化用水量过多时,氧化蜡乳液的稳定性和分散性也不好,在复配乳化剂 $m$ (单甘脂): $m$ (吐温-80)为 2:3,乳化剂为 0.3%,乳化温度 80℃,乳化时间 40min,转速 1100r/min 的实验条件下探究乳化用水量对氧化蜡乳液性能的影响,结果见表 3。

表 3 乳化用水量对氧化蜡乳液性能的影响

| 乳化用水量/% | 稳定性 | 分散性 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/% |
|---------|-----|-----|--------------------------|-------|
| 72      | 分层  | 四级  | 0.9521                   | 20    |
| 76      | 不分层 | 三级  | 0.9317                   | 14    |
| 80      | 不分层 | 一级  | 0.8934                   | 10    |
| 84      | 不分层 | 一级  | 0.8901                   | 8     |
| 88      | 分层  | 五级  | 0.9602                   | 9     |

由表可知,当乳化用水量过少时,氧化蜡乳液的离心稳定性和分散性都差而且油含量高,这是因为蜡太多在乳化时形成了泡沫和蜡中油含量本身高且没有彻底乳化造成的;当乳化用水量过多时,氧化蜡乳液的稳定性降低,分散性也不好,密度也渐渐变大,因此会出现两相分层,水的密度和氧化蜡密度都较大,导致体系密度增大;且当乳化用水量为 84% 时,氧化蜡乳状液的离心稳定性和分散性好,且密度也相对小,油含量低此时形成的氧化蜡乳液口感好,符合医用氧化蜡乳液的要求。因此选择乳化用水量为 84% 较好。

### 2.4 乳化温度对氧化蜡乳液性能的影响

乳化温度高有利于乳化作用以及分子的热运动,但乳化温度过高会导致溶剂水的挥发,乳化温度过低溶剂与氧化蜡易分层。在复配乳化剂 $w$ (单甘脂): $w$ (吐温-80)为 2:3,乳化剂为 0.3%,乳化水为 84%,乳化时间 40min,转速 1100r/min 的实验条件下探究乳化温度对氧化蜡乳液性能的影响,结果见表 4。

表 4 乳化温度对氧化蜡乳液性能的影响

| 乳化温度/℃ | 稳定性 | 分散性 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/% |
|--------|-----|-----|--------------------------|-------|
| 70     | 分层  | 五级  | 0.9610                   | 12    |
| 75     | 不分层 | 三级  | 0.9556                   | 10    |
| 80     | 不分层 | 一级  | 0.9475                   | 9     |
| 85     | 不分层 | 二级  | 0.9334                   | 7     |
| 90     | 不分层 | 三级  | 0.9489                   | 16    |

由表可知,当乳化温度在 75~85℃ 时,形成的氧化蜡乳液稳定性和分散性较好,密度相对小,油含量降低;但当乳化温度达 90℃ 以后时,此时乳化温度将近达到溶剂水的蒸发温度,于是水在三口烧瓶中不断变成气体,降低了与氧化蜡表面的接触;同时,乳化剂分子在高温下运动过于剧烈,甚至出现膏状乳液效果变差;当温度为 85℃ 时,乳液稳定性和分散性好,乳液的密度相对较小,油含量低,此时形成的氧化蜡乳液口感极佳,满足实验要求,综合以上因素,因此最佳乳化温度选择 85℃。

### 2.5 乳化剂用量对氧化蜡乳液性能的影响

由实验可知复配乳化剂比单一乳化剂效果好,而且复配乳化剂相对用量小、成本低、资源消耗小,乳化剂在乳化过程中起着诱导、引发的作用所以选择适量的乳化剂很重要。在复配乳化剂 $m$ (单甘脂): $m$ (吐温-80)为 2:3,乳化水为 84%,乳化温度 85℃,乳化时间 40min,转速 1100r/min 的实验条件下探究乳化剂用量对氧化蜡乳液性能的影响,结果见表 5。

表 5 乳化剂用量对氧化蜡乳液性能的影响

| 乳化剂用量/% | 稳定性 | 分散性 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/% |
|---------|-----|-----|--------------------------|-------|
| 0.1     | 未分层 | 四级  | 0.9423                   | 13    |
| 0.3     | 未分层 | 二级  | 0.9364                   | 8     |
| 0.5     | 未分层 | 一级  | 0.9278                   | 6     |
| 0.7     | 未分层 | 三级  | 0.9412                   | 11    |
| 0.9     | 未分层 | 四级  | 0.9488                   | 15    |

由表可见,乳化剂对乳化效果的影响不是很显著,当乳化剂在 0.3%~0.7% 范围内增加时,氧化蜡乳液的离心稳定性和分散性都很强,密度也相对较小,当乳化剂用量达 0.9% 时,密度忽然变大,氧化蜡乳液的分散性和离心稳定性开始下降,因为过多的乳化剂会在水中形成微乳液滴,增强了油相物质在水相中的溶解而且会产生大量气泡,带来后续消泡问题。故选择最佳乳化剂用量为 0.5%。

### 2.6 乳化时间对氧化蜡乳液性能的影响

乳化时间对氧化蜡乳液性能的影响很显著,在合适的时间里才能制备出实验所需的产品。在复配乳化剂 $w$ (单甘脂): $w$ (吐温-80)为 2:3,乳化水为 84%,乳化温度 85℃,乳化剂为 0.5%,转速 1100 r/min 的实验条件下探究乳化时间对乳液性能的影响,结果见表 6。

由表可知,乳化时间为 30min 时,离心后出现分层现象,乳液密度变大,油含量很高,这是因为乳

表 6 乳化时间对氧化蜡乳液性能的影响

| 乳化时间/min | 稳定性(30d) | 分散性 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/% |
|----------|----------|-----|--------------------------|-------|
| 30       | 分层       | 五级  | 0.9435                   | 10    |
| 35       | 不分层      | 一级  | 0.9293                   | 8     |
| 40       | 不分层      | 二级  | 0.9368                   | 9     |
| 45       | 不分层      | 三级  | 0.9452                   | 12    |
| 50       | 分层       | 四级  | 0.9513                   | 14    |

化剂与氧化蜡接触时间太短还没有完全反应,乳化效果没有达到最佳,随着乳化时间的延长,乳化效果越来越好但当乳化时间超过 50min 后,氧化蜡乳液稳定性下降,密度变大,油含量上升,这是因为氧化蜡乳液中的小颗粒在不断搅拌下会团聚,时间越长聚集越多而且会产生很多泡沫影响乳液效果。在乳化时间为 35min 时,氧化蜡乳液的稳定性和分散性都很好,而且密度小,油含量低,此时氧化蜡乳液的口感最佳,因此选择乳化时间为 35min 为最佳。

## 2.7 转速对氧化蜡乳液性能的影响

转速对氧化蜡乳液性能的影响在一定范围内不大,为了制备出粒径细小,符合医用蜡乳液的要求。在复配乳化剂  $w(\text{单甘脂}):w(\text{吐温-80})$  为 2:3,乳化水为 84%,乳化温度 85℃,乳化剂为 0.5%,乳化时间 35min 的实验条件下探究转速对氧化蜡乳液性能的影响,结果见表 7。

表 7 转速对氧化蜡乳液性能的影响

| 转速/(r·min <sup>-1</sup> ) | 稳定性(30d) | 分散性 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 油含量/% |
|---------------------------|----------|-----|--------------------------|-------|
| 1000                      | 分层       | 五级  | 0.9535                   | 10    |
| 1100                      | 不分层      | 四级  | 0.9493                   | 12    |
| 1200                      | 不分层      | 一级  | 0.9268                   | 6     |
| 1300                      | 不分层      | 三级  | 0.9352                   | 9     |
| 1400                      | 不分层      | 四级  | 0.9513                   | 14    |

由表可见,转速太小不利于反应,转速太大降低了两相接触面积影响乳化,转速在 1100~1300 r/min 范围内对氧化蜡乳液性能的影响相对恒定而且制备的氧化蜡乳液稳定性、分散性好,密度相对小,油含量低,口感佳。综合上述,应选择 1200 r/min 最为合适。

## 2.8 氧化蜡乳液的性能指标

实验采用复配乳化剂  $m(\text{单甘脂}):m(\text{吐温-80})=2:3$ ,乳化剂 0.5%,乳化用水量 84%,乳化温度 85℃,乳化时间 35min,搅拌转速 1200r/min 的条件制备氧化蜡乳液,其主要性能指标见表 8。

表 8 氧化蜡乳液的性能指标

| 项目 | 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 外观  | 颜色   | 分散性 | 稳定性(30d) | 油含量/% |
|----|--------------------------|-----|------|-----|----------|-------|
| 指标 | 0.8607                   | 乳白色 | 淡酯香味 | 二级  | 不分层      | 8     |

由表可知,实验制备的氧化蜡乳液为乳白色,具有淡酯香味,分散性和稳定性好且密度小,油含量低符合医用石蜡乳液的要求。

## 3 结论

采用复配乳化剂对氧化蜡进行乳化,制得的氧化蜡乳液呈乳白色、具有淡酯香味、分散性为二级,稳定性极好,且油含量低,密度符合要求。影响氧化蜡乳液制备的主要因素为:乳化剂种类、乳化用水量、乳化剂用量、乳化温度、乳化时间和转速,制备氧化蜡乳液的最佳条件为: $m(\text{单甘脂}):m(\text{吐温-80})=2:3$ ,转速为 1200r/min,乳化剂为 0.5%,乳化用水量为 84%,乳化温度为 85℃,乳化时间为 35min。

## 参考文献

- [1] 梁文平.乳化液科学与技术基础[M].北京:科学出版社,2001,56-68.
- [2] 陈文艺,段宁宁,李玉庆.基于正交设计法的石蜡氧化改性研究[J].应用化工,2011,40(4):609-611.
- [3] 郑立辉,盛奎龙,潘金亮.石油蜡的生产及深加工[M].北京:化学工业出版社,2008,126-180.
- [4] Ibrahimov H C, Friedrich J F, Ismailov E H, et al. Thermal and magnetic peculiarities of metal-containing carbon nano-phase formed in the reaction of fine-dispersed aluminium with dichloretha in the paraffin medium[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 2(2):196-202.
- [5] 方静,杨基和,刘英杰.石蜡氧气氧化和空气氧化动力学[J].化学反应工程与工艺,2011,27(5):432-437.
- [6] 黄玮,李长征.氧化蜡制备皮革用蜡[J].辽宁石油化工大学学报,2007,27(3):4-6.
- [7] 陈鹏,纪灵娴,王德,等.乳化条件对氧化蜡乳液颗粒粒径的影响[J].辽宁石油化工大学学报,2013,33(1):19-21.
- [8] 付雪,诸林,朱鑫庆.改性石蜡的乳化研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(2):158-163.
- [9] 陈晓,王冬美,孙彩兰,等.氧化蜡乳化工艺研究[J].当代化工,2014,43(3):337-339.
- [10] 姜易虹,魏铭,刘辉,等.丙烯酸固相接枝制备高稳定性改性聚乙烯蜡微乳液[J].化工进展,2016,35(9):2941-2944.
- [11] 赵国玺.表面活性剂物理化学[M].北京:北京大学出版社,1991,24-26.

收稿日期:2016-12-29

修稿日期:2017-02-17