

液体石蜡乳液制备及其性能研究

杨明明 李成浩 孙志高* 刘旻瑞 朱明贵 李翠敏 李娟

(苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏省建筑智慧节能重点实验室,苏州 215009)

摘要 利用高速搅拌和超声乳化法,制备了液体石蜡乳液。研究了表面活性剂的组成、用量和温度等因素对乳液性能的影响。结果表明:添加0.5%的油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵混合表面活性剂制备的乳液为O/W型,乳液久置不分层,稀释分散性为一级,无漂油现象,稳定性良好。乳液的表面张力平均值为24.50mN/m,D50平均粒径为1.56 μ m。

关键词 液体石蜡,乳液,表面活性剂,性能

Preparation and property of liquid paraffin wax emulsion

Yang Mingming Li Chenghao Sun Zhigao Liu Minrui Zhu Minggui Li Cuimin Li Juan

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009)

Abstract Liquid paraffin wax emulsion was prepared by high-speed stirring and ultrasonic wave. The effects of surfactant content, HLB value and temperature on the property of emulsion were studied. The results showed that O/W emulsion was obtained by adding 0.5mass% compound surfactants, which included 50mol% sodium oleate and 50mol% cetyl trimethyl ammonium bromide. The emulsion was stable for long time. The dispersibility and dilution of emulsion was first-grade. Floating oil was not found. The surface tension and D50 particle size of emulsion were 24.50mN/m and 1.56 μ m, respectively.

Key words liquid paraffin wax, emulsion, surfactant, performance

石蜡是一种内聚力较强的油性有机物,不溶于水,不能皂化。石蜡按其状态可分为液体石蜡、固体石蜡和微晶蜡三大类。液体石蜡是一种重要的化工原料,广泛作为农药、油漆、润滑油、皮革和化肥等产品的添加剂^[1-3]。由液体石蜡制备的乳液广泛用于油田开采、储能、造纸、环境保护和金属增光剂等领域^[2-4]。乳液制备过程中寻找合适的表面活性剂是关键,表面活性剂会影响到乳液的类型、稳定性和粒径分布等方面^[4-14]。由乳液制备的冰浆具有冰粒不粘附壁面、呈颗粒状、蓄冷能力强、流动性好和释冷速度快等优点,乳液在储能方面的应用成为国内外学者关注的研究热点^[14-15]。

稳定性良好且无漂油现象乳液的制备是乳液应用的前提。本研究以液体石蜡为油相,制备液体石

蜡乳液,作为新型的冰蓄冷储能介质。探讨了表面活性剂的种类、用量、HLB值和乳化温度对液体石蜡乳液性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

液体石蜡(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;油酸钠(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯),上海山浦化工有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯)、司班-80(Span-80,分析纯),无锡市晶科化工有限公司;亮蓝FCF(化学纯),天津大茂化学试剂厂;蒸馏水,自制。

数控超声波仪(KQ-100型,频率40KHz,功率

基金项目:江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA480001);江苏省自然科学基金(BK2012602);江苏省住建厅科技项目(2016ZD134和2015ZD832);江苏省研究生科研创新计划项目(KYLX15-1309)

作者简介:杨明明(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为储能技术。

联系人:孙志高(1966-),男,博士,教授,主要从事节能与储能技术研究。

100W), 昆山超声仪器有限公司; 电子天平 (BSA224S 型, 精度为 $\pm 0.1\text{mg}$), 赛多利斯公司; 数显高速分散均质机 (XFJ-300S 型, 转速范围为 $3000\sim 150000\text{r/min}$), 上海鑫械实业有限公司; 激光粒度分析仪 (HPP5001 型, 测量范围 $0.6\sim 6000\text{nm}$), 英国马尔文公司; 表面张力测定仪 (测量范围 $0\sim 180^\circ$, 精确度 0.1°), 美国 Rame-Hart 公司; 电导率仪 (HQ40D 型, 测量范围 $0\sim 1000\mu\text{S/cm}$, 温度范围 $0\sim 50^\circ\text{C}$), 美国 HACH 公司。

1.2 表面活性剂的复配

将司班-80、SDBS、CTAB 和油酸钠 4 种表面活性剂进行混合复配, 其中司班-80 为非离子型, SDBS 与油酸钠为阴离子型, CTAB 为阳离子型, 表面活性剂的 HLB 值见表 1。通过表面活性剂两两复配, 以期获得合适的 HLB 值, 在复配过程中每种表面活性剂的摩尔量相等。表面活性剂混合后的 HLB 值 (HLB_{mix}) 按式(1)计算^[11]:

$$\text{HLB}_{\text{mix}} = \text{HLB}_1 \times a + \text{HLB}_2 \times b \quad (1)$$

式中, a 和 b 分别为混合表面活性剂中组分 1 和组分 2 的质量分数, %。

表 1 表面活性剂的 HLB 值

表面活性剂	司班-80	SDBS	CTAB	油酸钠
HLB	4.3	10.6	15.8	18.0

1.3 乳液的制备

将一定量蒸馏水加入到量杯中, 将复配后的表面活性剂添加到蒸馏水中, 再加入一定量的液体石蜡, 在 10000r/min 的转速下用分散均质机搅拌 10min, 然后置于 50°C 热水浴中用超声波震荡 10min, 制备得到乳液, 置于室温冷却保存。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对乳液稳定性的影响

表面活性剂是影响液体石蜡乳液特性的关键因素, 通常只有当表面活性剂的 HLB 值与液体石蜡乳液所需的 HLB 值相匹配时, 才能制得稳定的乳液。用液体石蜡为油相制备乳液所需的 HLB 值在 $8\sim 18$ 之间。按等摩尔复配的混合表面活性剂的 HLB 值见表 2, 混合表面活性剂的 HLB 值均在要求范围内。在水+液体石蜡体系中分别添加 1.5% 混合表面活性剂制成的乳液, 其稳定性情况见表 2。

表 2 混合表面活性剂的乳化效果

体系	表面活性剂	HLB	放置稳定性
1	司班-80+油酸钠	10.0	立即分层
2	SDBS+油酸钠	13.1	立即分层
3	SDBS+CTAB	13.3	3h 后分层
4	CTAB+油酸钠	16.8	1m 不分层

由表可知, CTAB 和油酸钠复配形成的表面活性剂的 HLB 值为 16.8, 对液体石蜡的乳化效果最好。复配的表面活性剂比单一表面活性剂效果好, 尤以阴、阳离子型表面活性剂的复配有最强的协同作用, 正、负表面活性离子之间产生强烈的电性相互作用, 两者在表面吸附时, 有相互促进作用, 使得乳化效果增强, CTAB+油酸钠混合表面活性剂的乳化效果也证明了这一点。

2.2 乳液类型的确定

2.2.1 染料法

根据水和油相在染料中的溶解特性, 在乳液中添加适量的染料可确定乳液的分散相和连续相。实验采用水溶性染料亮蓝 FCF, 其在水溶液中呈蓝色, 取等量染料加入油酸钠+CTAB 制备的乳液体系中, 乳液呈蓝色, 说明制备的乳液连续相为水, 石蜡为分散相, 乳液为 O/W 型(水包油型乳状液)。

2.2.2 电导法

一般来说, 如果水是连续相, 则乳液的电导率接近水的电导率; 反之, 如果油相是连续相, 则乳液的电导率相当低。在 21.6°C 下, 测得的蒸馏水电导率为 $2.3\mu\text{S/cm}$, 与文献[11]给定值相符, 说明仪器和测量方法可靠。由于表面活性剂的加入会影响水的电导率, 所以本实验通过比较由水+液体石蜡+(油酸钠+CTAB)制备的乳液和水+(油酸钠+CTAB)溶液的电导率确定乳液类型, 表面活性剂在两种体系水中的浓度相同。乳液体系与水+(油酸钠+CTAB)体系的电导率实验结果见图 1。

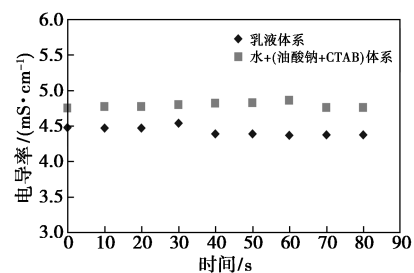


图 1 乳液体系与水+(油酸钠+CTAB)体系的电导率随时间变化情况图

由图可知,乳液体系与水+(油酸钠+CTAB)体系的电导率相差较小,说明制备的乳液体系水为连续相,分散相是石蜡,为 O/W 型乳液,与染料法测试结果一致。

2.3 表面活性剂用量和乳化温度对乳液性能的影响

表面活性剂在界面上形成一定强度的膜,形成膜的强度与表面活性剂用量有关,只有足够的表面活性剂用量才能达到最佳的乳化效果,但也不是使用量越大,乳化效果越好。CTAB 和油酸钠等摩尔复配后的混合表面活性剂用量对乳液性能的影响见表 3。

表 3 表面活性剂用量对乳液性能的影响

添加量/ %	乳液 类型	静置 稳定性	稀释 分散性	漂油性
0.2	O/W	分层	—	—
1.5	O/W	久置不分层	一级	无漂油现象
3.0	O/W	久置不分层	三级	内壁面处有油层浮现
4.5	O/W	久置不分层	四级	乳液表面有较多油层浮现

由表可知,表面活性剂用量为 1.5% 时,液体石蜡乳液的稳定性和稀释分散性均为最佳,无漂油现象。这是因为乳液中含有表面活性剂时,表面活性剂会在界面上形成一定强度的膜。表面活性剂用量达到一定时,界面完全被表面活性剂分子覆盖,从而阻止分散相在碰撞时聚结,提高乳液的稳定性。但表面活性剂用量继续增大时,多余的表面活性剂在连续相中形成胶束,加速了 Ostwald 熟化,从而影响了乳液的分散性,出现漂油现象。

2.4 乳化温度对乳液性能的影响

乳化温度对液体石蜡乳液也有很大影响。表面活性剂吸附在水/液体石蜡界面是一种放热过程,升高温度不利于吸附稳定。但所用的表面活性剂为碳原子数较大的离子型表面活性剂时,升高温度能增大其在水中的溶解度,有利于乳化。乳化温度对乳液性能的影响见表 4。

表 4 乳化温度对乳液性能的影响

乳化温度/℃	乳液类型	放置稳定性	稀释分散性
30	O/W	分层	五级
40	O/W	略有分层	三级
50	O/W	久置不分层	一级
60	O/W	久置不分层	一级

由表可知,温度影响乳化的进程,在 30℃ 下形成的乳液稳定性和稀释分散性均不佳;当乳化温度

达到 50℃ 时,乳液的稳定性良好,久置于常温没有发现分层现象。但在 60℃ 水浴中,在震荡过程中由于温度较高,乳液中有较多水分蒸发粘附在壁面及封盖上。综合考虑,选用 50℃ 作为乳化温度条件较好。

2.5 乳液的表面张力分析

添加 1.5% 的 CTAB+油酸钠所制乳液的表面张力测试结果见表 5。由表可知,每组的测试结果及不同组的测试结果相差不大,乳液表面张力在 24.41~24.62mN/m 之间,其平均值为 24.50mN/m。

表 5 添加 1.5% 的 CTAB+油酸钠制备的乳液表面张力测试结果

次数	组数		
	1/(mN·m ⁻¹)	2/(mN·m ⁻¹)	3/(mN·m ⁻¹)
1	24.42	24.61	24.53
2	24.43	24.62	24.51
3	24.45	24.61	24.53
4	24.44	24.58	24.52
5	24.44	24.61	24.49
6	24.45	24.61	24.50
7	24.44	24.62	24.49
8	24.47	24.60	24.48
9	24.41	24.60	24.48
10	24.42	24.61	24.46
平均值	24.44	24.61	24.50

2.6 乳液粒径分布情况分析

激光粒度分析仪测试结果见表 6,乳液粒径测定采用正态分布的方法。由表可知,粒径在 0.84~1.56μm 和 1.56~2.83μm 之间的乳液滴概率分布均为 34%,D50 的粒径为 1.56μm,最大粒径约为 4.47μm。

表 6 乳液粒径累积分布

粒径分布/%	D ₁₀	D ₁₆	D ₅₀	D ₈₄	D ₉₀	D ₉₉
粒径/μm	0.71	0.84	1.56	2.83	3.28	4.47

注: D50 为平均粒径或中位径。

3 结论

研究了不同表面活性剂复配对乳液制备的影响,探讨了表面活性剂的组成及其 HLB 值、用量和乳化温度对乳液性能的影响,得到以下结论:

(1) 阴离子表面活性剂油酸钠与阳离子表面活性剂 CTAB 按等摩尔数复配的混合表面活性剂对液体石蜡乳液效果最好。

(下转第 231 页)