



TONY O'LENICK
Siltech L.L.C., 1625 Lakes Parkway,
Suite N., Lawrenceville, GA 30043, USA

乳化体 技术

关键词：乳化体，微乳液，水包油，油包水，斯托克斯定律，HLB，硅油乳化剂，均质，烷基聚二甲基硅氧烷共聚物，乳化测试组件

摘要：这是配方设计师赛恩斯关于有机硅聚合物 1-3 的一系列文章中的第四篇，这篇文章涉及普通乳化体系以及之后的文章会涉及硅油乳化剂的特性。尽管有种类非常多的有机硅聚合物，但是有几种特殊功能属性使硅油聚合物应用于个人护理产品 4，这些硅油的功能属性是由他们的结构赋予的，在这一系列的文章都正在检测。作为配方设计师，我们使用有机硅聚合物，（1）降低表面张力的水平是使用表面活性剂不能达到的程度，（2）提供出色的铺展性，（3）提供给头发和皮肤一种高品质的肤感并且（4）温和和无刺激性。乳化体系配方对硅油的巨大兴趣，不仅仅在于硅油乳化剂可以用于制备各类乳液形式（比如：水包油和油包水），近期的研究表明乳化剂对于乳液最初肤感的体现作用占 80%⁴，这意味着消费者的购买意向一大部分来自于乳化剂所带来的感受。

乳化是将两个互不相容的物质制备成一个相对稳定的乳化体。吸引人的乳化体是一个非常具有挑战性并且经常不尽如人意的。了解乳化体的性质和表现对制备稳定乳化体起决定性作用。乳化体的稳定性以及吸引力对配方设计师来说是独特的挑战。这篇文章会论述乳化体的性质，以及影响乳化体的因素。肯·克莱因，乳化技术的前驱者。设计了一个乳化体是两个或多个不相容物质（通常是液体），分散相/内相以液滴形态分散或悬浮在另一个连续相/外相中。肯·克莱因随后又指出一项警告，由另一位乳化技术工程师格雷汉姆·巴克 6 提出的，所有的乳化体内在都是不稳定的（微乳液除外），我们能做的只是延迟分离时间的到来。

斯托克斯定律 7

斯托克斯定律指出，导致乳液迅速破坏的几大因素

斯托克斯定律公式：

$$V = d^2(D_p)g / 18h$$

其中：

V 是沉降速率

D 是分散相颗粒粒径

D_p 是两相（内相和外相）的比重差异

g 是重力加速度

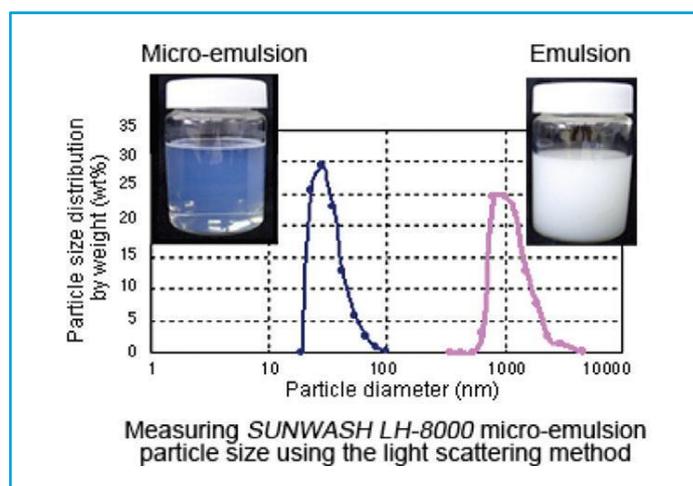
h 是外相的稠度

稳定的乳液具有非常慢的沉降速率，因此在制备稳定乳液时沉降速度接近 0。微乳液由于它的沉降速率接近 0，因此具有非常好的稳定性。

斯托克斯定律说明：

1. 乳液颗粒越大，稳定性越低(d 是公式中的分子)；
2. 内相和外相的比重差异越大，稳定性越低(D_p 是公式中的分子)；
3. 乳液在月球上比在地球上更稳定，离心力会导致分离更快(g 是公式中的分子)；
4. 增加外相稠度可以稳定乳液 (h 是公式中的分母)。

粒径大小一定程度上取决于乳化剂的选择，浓度和在制备过程中的添加时期。微乳液具有非常小的粒径，是一个很稳定的乳化体 (图 1)。

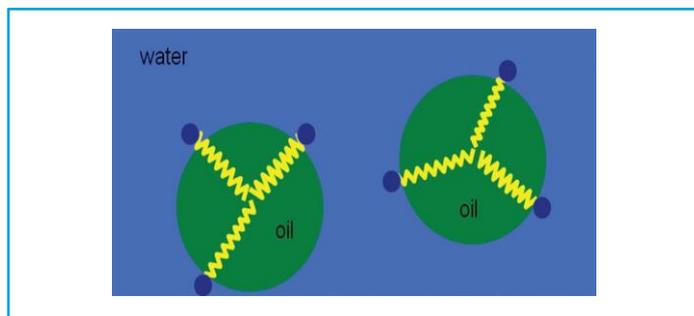


不可溶的相

制作乳化体的首要要求是准备至少两个不相容的物质。因为如果这两个物质是可相容的，最终会形成一个溶液。溶液是透明的，能够是两个甚至更多的可相容液体以任意比例混合。

我们通常理解的不相容的两相是水相和油相。在通常演讲中会将水和油相比喻为两个人，他们是不能相互混合的。我们大家都很熟悉色拉酱调料中的油是分离在水上方的。在两相中具有非常小的自由能使他们各自分离开来。水分子之间具有氢键，氢键能够使水油液滴分离。

乳化剂使用它亲水端和疏水端和特性防止油相从水相中分离出来（油滴是悬浮在水相中的）。图 2 显示了表面活性剂的乳化作用模型。



疏水物质(油相):

疏水的字面意思就很清晰表明是不喜欢水的。当我们说一个物质是疏水时，并不能简单就定义不溶于水的，事实上有很多的化合物是具有一定范围极性的，因此疏水物质在制备乳化体时不能同样对待。

为什么这点很重要？因为乳化油脂需要的 HLB 值是不同的。极性油脂通常需要 HLB 值大约是 5，非极性油脂大约是 3，异十六烷大约是 2。在制作乳化体时，没有测试乳化剂是有勇无谋的。花费点时间在实验室评估 HLB 值能够更高效的制作乳化体系

氢键和自由能:

化学家们从物理化学中发现一个体系会以最低能量形式存在或者随意状态存在。时间证明了热力学定律，因此我们认定乳化体是一个相对稳定的状态。最好的产品需要给予足够的时间才会分离或恢复到最低自由能状态。其实乳化化学家的方法就是尽可能的减少乳化体的自由能和最低自由能的差距，从而使乳化体稳定时间最大化。

| Class | Definitions |
|-----------------|---|
| Water insoluble | Extremely non-polar (isohexadecane) Non polar (Hydrocarbons) Slightly polar (High molecular weight esters) Polar (Triglycerides) |

首先当油浮在水上时的状态相对于油在水中的状态是有序的，这种现象显示出经常被忽略的水的氢键作用。水和很多物质不同，相对于它的分子量来说它具有非常高的沸点（水沸点 100 度分子量为 18，而甲醇沸点 30 度分子量为 32），水还具有非常高的表面张力 76dyne/cm²，并且水在冻结时体积增大。我们都非常熟悉当我们把一瓶室温下的水放入冰箱冷冻时瓶子会被炸裂。这些性质都与水分子间的氢键有关。实际上，水和生命息息相关也是由于这些独特的性能。打乱氢键需要很多的能量。就算是简单的将水油混合均匀都需要强有力的摇晃或搅拌，这个能量就是用于破坏氢键。稳定的乳液就是将氢键破坏到最小化，这可以通过多种方式实现。

乳化体类型

传统的非离子型表面活性剂

由于 HLB 值理论的发展，使得现在制备乳化体在选择表面活性剂时变得简单和更加的系统。50 年前该理论由格里芬提出，之后由英国化学工业公司进一步发展。对于配方设计师来说是非常有用的助力。

HLB 方法¹⁰

HLB 亲水亲油平衡值,是化学分子中油溶和水溶部分的比率,该方法最开始是由乙氧基产品发展起来的。表一根据水溶的程度列出了表面活性剂 HLB 相对应值。这些值被分配在一定的尺度标里,从 0-20 的范畴。我们通常会用碳氢化合物来定义分子中的油溶部分,另外还有脂肪,油脂和烷烃类也属于通常所说的油溶部分。

| Solubility in Water | HLB Value | Description |
|---------------------------------------|-----------|-------------------------|
| Insoluble | 4 - 5 | water in oil emulsifier |
| Poorly dispersible (milky appearance) | 6 - 9 | wetting agent |
| Translucent to clear | 10 - 12 | detergent |
| Very soluble | 13 - 18 | oil in water Emulsifier |

在目前的 HLB 理论方法中有两种基本的乳化体系，就是水包油和油包水。其中不连续相将被另一相乳化。班克罗夫特假设当两相与表面活性剂混合时，会形成第三相像一层膜一样存在两相的界面上。他还推测乳化剂溶解在其中越多的那一相将成为连续相。连续相不需要在数量上很多，有些乳化体不连续相反而有更大的百分含量，有一个简单的测试方法，如果乳化体可以被水稀释，那么它的连续相就是水。

HLB 方法可以使我们更好的组织整理凌乱的信息，能够有效的最优化我们的乳液制备。如果继续去追寻理论概念是非常复杂的，HLB 给了我们一个很好的评估乳化体的开始，当然还有很多其他因素也需要考量。

HLB 的计算:

HLB 方法最基本的计算方法如下:

$$\text{HLB} = \frac{\% \text{ Hydrophile by weight of molecule}}{5}$$

Example Oleyl alcohol 5 E.O.

$$\frac{\text{M.W. Hydrophile (5) (44) = 220}}{\text{Total M.W of molecule}} = 45.0 \%$$

HLB = 45% / 5 = 9.0 HLB = 9.0

HLB 的应用

可以预知乳化给定原料的大概的 HLB 值，可以更高效评估哪个表面活性剂或者哪些表面活性剂的搭配最适合。可以利用 HLB 通过表面活性剂的平均含量估算出混合物。

这些评估方法是无法替代实践实验的，这一点要认识清楚。通常配方中的油相都是一个混合物（不止一个成分），因此实验测试是非常必要的。

对于一些没有在 HLB 值列表中的成分，需要使用特定的乳化剂混合物去测试这些未知油。这样可以使配方设计师计算出乳化这些未知油的 HLB 值。乳化体的外观取决于不连续相的粒径大小。

| HLB NEEDED TO EMULSIFY | | | |
|------------------------|----|----------------------|----|
| Acetophenone | 14 | Lanolin | 12 |
| Acid, Lauric | 16 | Lauryl amine | 12 |
| Acid, Oleic | 17 | Mineral spirits | 10 |
| Beeswax | 9 | Nonylphenol | 14 |
| Benzene | 15 | Orthodichlorobenzene | 13 |
| Butyl Stearate | 11 | Pine oil | 16 |
| Carbon Tetrachloride | 16 | Toluene | 15 |
| Castor oil | 14 | Xylene | 14 |
| Chlorobenzene | 13 | Kerosene | 14 |
| Cottonseed oil | 6 | Cyclohexane | 15 |
| Petrolatum | 7 | Chloronated paraffin | 8 |

分散颗粒尺寸
(纳米)

| Size | Appearance |
|------------|-------------|
| > 1 | White |
| 0.1 -1.0 | Blue White |
| 0.05 - 0.1 | Translucent |
| < 0.05 | Transparent |

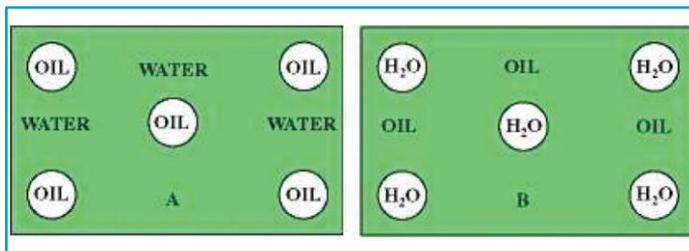
配方提示

所有的体系都基于特殊结构，在选择适当乳化剂时要相近。实验室测试是无法取代的，通过人体评估来选择乳化体的肤感和稳定性。

乳化技术

| Dispersed Phase | Continuous Phase | O/W (Oil-in-Water) Emulsion | W/O (Water-in-Oil) Emulsion |
|--|--|--|--|
| The phase that is disrupted or finely divided within the emulsion. | The phase or medium in which the dispersed phase is suspended. | An emulsion in which the oil phase is dispersed into a water phase, e.g., mayonnaise, whipped toppings, infant formulas, salad dressings, lotions. | An emulsion in which the water phase is dispersed into the oil phase, e.g., margarine, icings, some hand creams. |

下面的图形分别表示水包油 (A) 和油包水 (B) 的乳化体



I. 连续相

连续相既外相，虽然有很多乳化体连续相是重量百分比大的那一相，但是这并不是绝对的。

通常的方法是如果用水可以稀释乳化体，那么该乳化体是水连续相，是一个水包油体系。

II. 分散相

分散相分散于连续相中。同样的，分散相在配方中的重量百分比可能是多的，也可以不是。

III. 分散或乳化

关于乳化和分散的概念，前者是亚稳定状态可以被稀释及保持稳定，而后者只在稠厚的状态下稳定，借助于稠度分散在其中，如果稀释他们会分离成两相，但是可以通过再添增加稠剂使他们回复成一相。注意的是乳化体不是分散，如果使用分散通常的结果是一个不稳定的产品。高稠度物质通常都很难分离，但是在稀释之后会变得不稳定。真正的乳化体可以通过添加连续相来稀释成低粘度，而分散体会分开成两相。

稳定的乳化体取决于两方面：

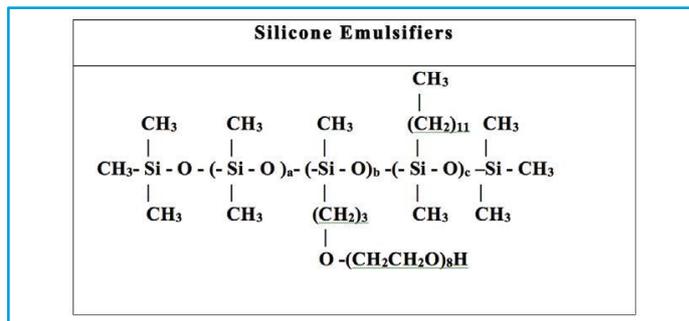
(1) 配方，(2) 工艺。制作稳定的吸引人的乳化体不仅仅是油相的选择，乳化剂的选择，工艺也同样重要。

硅油乳化剂的选择

硅油乳化剂是一个低聚物，通常在低温状态下会有相位分离的问题。这是由于如果乳化剂中各类型组的数量很低，那么会有分子不含有这些组成，这意味着你可能会得到一个分子混合物，有些可能不含有水溶性成分，然后其他是不含有烷基。这个产品冷冻时将会出现分离。如果是用圆桶包装那么分离会导致整桶乳化剂从上到下都是不均匀的。这样得到的一个批次，乳化剂的 HLB 会有很大变化，造成不稳定或不可预知的乳液。硅油乳化剂必须是均匀的并且低温稳定。为了选择一个合适的乳化剂，需要很多不同 3D HLB 物质但是结构相同。

这种一系列同一结构但具有不同 HLB 值的产品有月桂基 PEG-8 聚二甲基硅氧烷 11。他们的不同之处在于烷基，硅油和 PEG 所占的比重不同，这就造成了 3D HLB 不同。

结构式如下：



乳化剂组成

该乳化剂的 HLB 值范围从 3.2 到 9.6, 这个范围的乳化剂可以乳化很宽泛的油脂。

| Product | % PEG | % Alkyl | HLB |
|----------|-------|---------|-----|
| J208-212 | 48 | 6 | 9.6 |
| J208-412 | 39 | 13 | 7.8 |
| J208-612 | 28 | 22 | 5.6 |
| J208-812 | 16 | 32 | 3.2 |

这张图表显示的信息是非常有用的, 可以减轻我们制备配方时的压力。

这些分子由三部分组成, (1) 一个烷基可溶部分, (2) 一个水溶部分和 (3) 一个硅油可溶部分; 这三部分的比例是非常重要的。当你配方中油脂变化时, 那么乳化剂的 HLB 也要随之变化。

乳化体制配

使用以上四个乳化剂进行一系列的实验, 不仅可以测试乳液的稳定性同时可以测试肤感。配方如下:

乳化配方:

| Material | % |
|------------|-------|
| Water | 47.25 |
| Oil | 47.25 |
| Emulsifier | 5.00 |
| Salt | 0.5 |

工艺:

1. 称好乳化剂或将乳化剂与油相混合。
2. 搅匀, 透明。
3. 水相加入盐。
4. 将两相都加热至 50℃。
5. 将水相加入油相, 搅拌 120 秒。
6. 记录外观。

根据第一个乳化体的结果, 用乳化剂混合体重复上述步骤。

搅拌混合设备——实验室评估



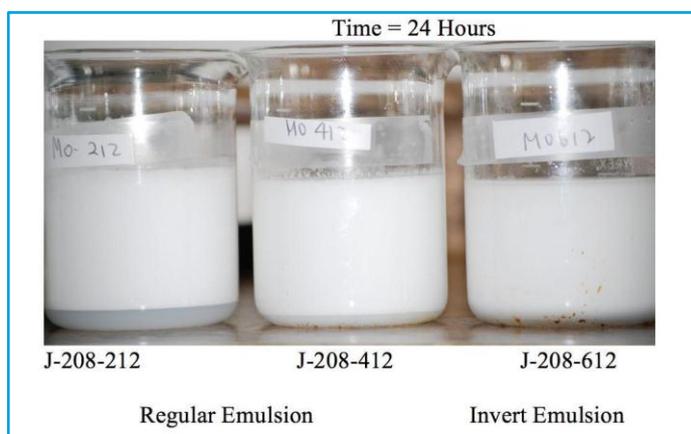
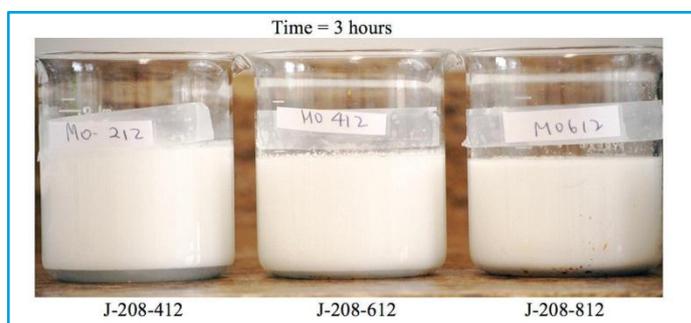
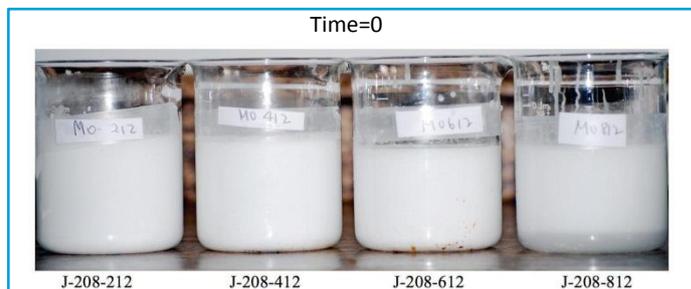
产品评估:

结果显示如下, 两个配方为乳液状, 其他的不是。

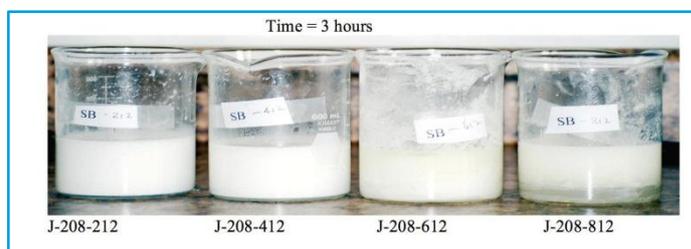
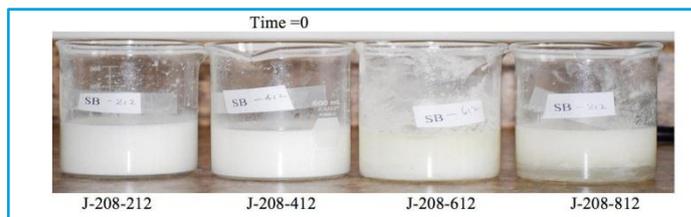
这表示乳液的 HLB 值是在 Silube 208-212 和 Silube J208-412 之间。

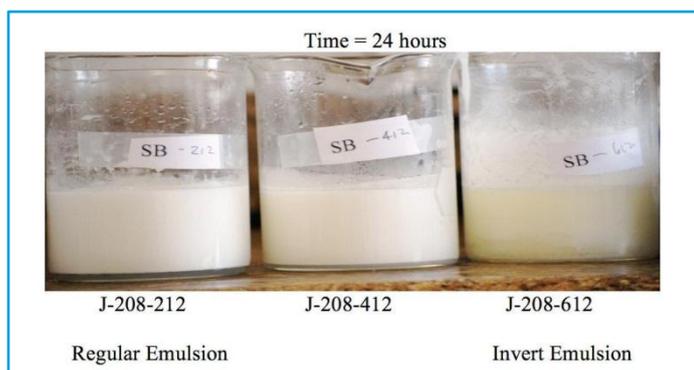
使用 Silube J208-212 和 Silube J208-412 混合重复以上配方及工艺操作直到产品最佳化, 然后使用设备均质。

矿物油(Mineral Oil)



大豆油(Soybean oil)





其他注意事项

林博士，乳化技术的专家，申明油相溶解水的能力与乳液最终的粒径大小是相反的¹²。

在林博士的开创性工作中，他讲授制作过程，将乳化剂加入油相然后加热到乳化温度并且搅拌，然后水相慢慢加入油相直到看到一个混浊的油相。

林博士的文章阐明水包油乳液中表面活性剂的作用的研究过程中，发现能够溶解到含有乳化剂的油相中的最大数量的水相和后来形成的乳液的平均粒径大小存在关联。

这个方法可以被用于：

- i. 选择乳化剂；
- ii. 判断乳化剂最适合的浓度；
- iii. 判断油相组分对乳液稳定的作用；

加工过程——恰当的步骤 均质器

均质是用来降低非连续相粒径的机械处理方法，用高压让乳液通过微小的孔，这样就可以减少平均粒径，并且增加油滴的表面面积。通过考察发现可以很大的降低分离趋势。三大因素有助于提高稳定性：同时减少水珠的直径（斯托克斯定律中的一个因素），减少水珠的粒径分布（上升速度与大部分水珠的相同，使他们在乳状液分层时没有聚集倾向）和增加水珠的密度（使他们更接近连续相）。

奥古斯特·戈兰在 1899 年的专利由三个活塞泵组成，使用压力迫使产品通过像发丝的导管。发现最终制造出的油珠的粒径尺寸比导管小 500-600 倍。均质器是由三个圆柱体正面的活塞泵组成（类似于汽车发动机）和均质阀。泵使用电机通过连杆和曲轴转动。

胶体磨

胶体磨的工作原理是液压剪切，以薄膜的形式使一小部分材料承受巨大的压力。克服了使固体粉末或液滴聚集在一起的强大的极性。胶体磨穿过晶面类似于撞击式的研磨不会损坏结晶颗粒。然而，它可以降低最终结晶大小，通过分解破坏团聚体。在乳液中也是同样的原理。当乳液的分散相颗粒越小，它需要更多的能量去克服使他们团聚的表面张力。巨大的液压剪切是必要的，并且胶体磨也是完成它的一个理想方法。

乳化体稳定性

下面因素有助于提高乳液稳定性：

1. 表面张力 - 如上所述，大部分乳化剂是两性分子化合物。他们会集中在油水界面上，降低表面张力从而使用更少的能量形成乳液。尽管添加表面活性剂时表面张力降低，界面的自由能仍然是正的，留下持续的热力学不稳定状态。

2. 电荷排斥- 乳液的稳定性通常是用排斥性电荷存在来解释的。根据 DLVO 理论，分散的粒子服从于两个独立的力量：范德华力以及静电排斥使粒子表面存在双电层。粒子表面的相互作用是这两项同时作用的结果。如果排斥力大于引力，有一种防止碰撞的能量屏障。如果这个屏障的能量超过粒子的动能，那么悬浮是稳定的。当粒子之间的距离相当小时，范德华力的负电位才会显著。在中距离时，排斥势比引力势更大。注意 DLVO 理论的应用，最初是由无机溶胶（其中的分散相组成是由亚微观的球形固相颗粒）发展，到乳液（分散相组成是吸附了乳化剂的油滴）。例如，在乳液中，用于计算被水滴界面膜的破坏凝聚、油滴变形和挤压造成的油滴冲撞界面的能量屏障的接近的方法。然而，DLVO 理论提供促进乳液稳定的静电近似值。离子型表面活性剂在水包油乳液中能够显著的有助于稳定性，因为它能够在水相和临近的油滴形成双电层。反过来，这个原理在油包水中就不是那么重要了，因为油相不能提供足够数量的反荷粒子来建立强大的电位势能。

3. 微小分裂固体的稳定 - 非常小的固相颗粒，与油滴相比，可以通过吸附在液滴周围表面形成物理屏障来稳定乳液。此外，能量被要求将固相颗粒从界面上赶走，因为水油界面在增加。硅粉，各种黏土，盐和植物细胞碎片就是例子。乳液的制造以及稳定性极大的依靠两相润湿固相颗粒的相对能力。优先润湿固相颗粒的倾向于变成连续相。如果固体和油的界面张力大于固体和水的界面张力，固体与水相的接触角小于 90 度，固相颗粒的主要部分存在于水相，那么有利于水包油乳液。如果固体和水的界面张力大于固体和油的界面张力那么相反就会发生。然而，如果固相粒子独立存在不溶于其中任意一项，那么他们没有稳定作用。另外，最稳定的乳液是当两个液体之间的接触角和固相表面接近于 90 度时。固相的表面和它的接触角可以通过调整 PH 和吸附不同的两亲分子化合物在其表面来改变。两亲分子的疏水基团的浓度和链长是非常重要的。

基于这些考虑，我们推荐，当制作乳液稳定固相颗粒时，表面活性剂应该要添加在最少润湿相（不连续相）中。并且表面活性剂的浓度需要调整到粉末和两相的接触角在 90 度上下。

结论

制作高质量乳液包含因素有，科学的选择乳化剂以及选择能达到小粒径的工艺艺术。这个过程需要不断的测试优化。当然有很多的工具可以应用使过程简单化，想要成功，实验室评估是无法取代的。

参考文献

1. 1st Article
2. 2nd Article
3. 3rd Article
4. Wichers, Johann, Taelman Marie-Claire, Wortel, Vincent, Verboom, Cock, Dedren, Chris, IFSCC Magazine Vol. 5 No. 2 2002.
5. <http://www.zenitech.com/documents/emulsions.pdf>
6. <http://www.zenitech.com/documents/emulsions.pdf>
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Stokes%27_law
8. https://www.lion-specialty-chem.co.jp/en/technology/t02/t02_02.htm
9. <http://www.educationscotland.gov.uk/highersciences/chemistry/natureschemistry/soapsandemulsions/emulsions.asp>
10. http://www.scientificspectator.com/documents/personal_care_spectator/HLB_Basics.pdf
11. U.S. Patent 7,279,503 Issued October 9, 2007.
12. T. J. Lin J Soc. Cosmetic Chem. 28 457-479 August 1977 Presented at 9th IFSCC June 1976.