

亚微级费托蜡乳液的制备及其 乳化机理研究

刘晨光, 林雄超, 王彩红, 郭小萌
(中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘要:以60[#]费托蜡为原料,利用剂在油中法,以Span、Tween系列作为主乳化剂复配,探究了乳化剂种类、乳化温度、搅拌速率、滴加速度和乳化剂含量对所制备的费托蜡乳液性能的影响。结果表明,在乳化温度为80℃、搅拌速率为900 r/min、水相滴加速度为1 mL/min和乳化时间为30 min的条件下,制备出高稳定性和高分散性的亚微级费托蜡乳液,其乳液平均粒径控制在200 nm左右,蜡质量分数为35.71%,黏度在2~5 mPa·s。同时,通过对乳化剂进行适当选择以及助乳化剂的合理掺杂,在保证乳液其他性能不受较大波动的情况下减少乳化剂的用量。

关键词:蜡乳液;费托蜡;EIP;亚微乳液;乳化蜡

中图分类号:TS743

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0157-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.032

Preparation of submicron Fischer-Tropsch wax emulsion and study on its emulsification mechanism

LIU Chen-guang, LIN Xiong-chao, WANG Cai-hong, GUO Xiao-meng
(China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Taking 60[#] Fischer-Tropsch wax as raw material, Span and Tween series as main emulsifiers, Fischer-Tropsch wax emulsion is prepared via the agent-in-oil method. The influences of the types of emulsifiers, emulsification temperature, stirring rate, dripping speed and emulsifier content on the performance of the prepared emulsion are explored. It is found that a submicron Fischer-Tropsch wax emulsion with high stability and high dispersibility is obtained when emulsification temperature is at 80℃, stirring rate is 900 r·min⁻¹, water phase is dropped at a speed of 1 mL·min⁻¹ and emulsification spends 30 min. The average particle size of the emulsion is controlled at about 200 nm, the wax content is 35.71%, and the viscosity is 2-5 mPa·s. Through appropriate selection of emulsifiers and reasonable doping of co-emulsifiers, the using amount of emulsifiers can be reduced to a certain extent while ensuring that other properties of the emulsion are not subject to large fluctuations.

Key words: wax emulsion; Fischer-Tropsch wax; EIP; submicron emulsion; emulsifying wax

以煤为原料,采用费托合成方法得到硫、氮质量分数很低的粗蜡,再通过二次加工,费托合成粗蜡可转化成多种附加值较高的产品。其中,以费托蜡为原料对其进行热熔乳化可获得高度分散的费托蜡乳液。相比普通石蜡乳液,费托蜡乳液由于在原料上采用高碳数且碳数分布更窄的蜡组分^[1],使其在不同使用环境下的性能得以提升,如作为相变储能材料能有效降低过冷现象^[2];作为皮革的顶层涂饰剂,使皮革光泽柔和自然,提高皮革表面的耐摩擦能力;作为水性涂料的添加剂,可进一步提高涂膜的抗划伤性能、表面疏水性能以及抗粘防污性能,使涂膜更加爽滑等^[3]。

目前,我国已开展了在皮革、涂料、油墨、农业、

造纸、木材等方面的乳化蜡研究,但是与国外相比,我国乳化蜡的研究与生产还处于起步阶段,主要表现在品种少、质量差、规模小、不能满足各行各业生产的需要,多数乳化蜡品种仍然依靠进口。开发适用范围广、用途多、无毒环保的多功能乳化蜡产品,国家资源结构可以得到优化,更易提高石蜡的类产品效益,具有重要的经济效益和社会效益^[4-5]。

1 实验部分

1.1 实验原理

亚微级蜡乳液属于热力学不稳定体系,相对于微乳液而言,他们形成所需的表面活性剂浓度要低得多,仅能产生一个动力稳定的界面膜来使内相和

收稿日期:2021-02-01;修回日期:2021-11-17

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB060030303);“越崎青年学者”资助项目(2017QN14)

作者简介:刘晨光(1996-),男,硕士研究生,研究方向为新材料科学与技术,383375801@qq.com;林雄超(1982-),男,博士,副教授,研究方向为能源化工及材料,通讯联系人,linxiongchao@163.com。

外相分开。因此,要使费托蜡高度分散于水中形成均匀、稳定的费托蜡乳液,对乳化工艺参数的选择和控制在尤为重要。

乳化工艺决定乳液的类型进而影响乳液稳定性。本实验采用剂在油中法,利用转相乳化法的相转变优势,再结合 Stokes 方程理论分析:

$$V = \Delta\rho \cdot d^2 \cdot g / 18\eta$$

式中: V 为分层速率, m/s ; $\Delta\rho$ 为两相密度差, kg/m^3 ; d 为乳粒直径, m ; g 为重力加速度, m/s^2 ; η 为外相黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

试图通过降低蜡颗粒尺度和控制乳液黏度来探索亚微级稳定费托蜡乳液的乳化工艺流程。

1.2 仪器及药品

实验所用原料为 60# 费托蜡,山西潞安集团生产;仪器和试剂分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验所需仪器

名称	型号	生产厂家
蠕动泵	BT300-1F	LongerPump
恒温磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
激光粒度仪	Mastersizer 3000	英国马尔文仪器有限公司
旋转粘度计	NDJ-5S	德卡精密量仪(深圳)有限公司
高速离心机	TD4Z-WS	长沙维尔康湘鹰离心机有限公司

表 2 实验所用试剂

化学名称	纯度	浊点/物理状态	油中溶解性	水中溶解性	HLB 值
Span-80	化学纯	液	溶	不溶	4.3
Tween-80	化学纯	液	不溶	溶	15.0
Tween-60	化学纯	液	不溶	溶	14.9
正丁醇	化学纯	液	溶	微溶	—

1.3 实验方法

1.3.1 前期准备

结合相关文献和乳化理论^[6-12],选用 Span 和 Tween 系列乳化剂作为主乳化剂进行复配,乳化方式选用低能乳化法,水相以滴加的方式进入体系,乳化时间控制在 30 min。

1.3.2 制备方法

(1)称取 10 g 费托蜡颗粒及一定质量的 span-80、tween-80,将三者置于乳化容器内,在设定温度下加热熔融,开启搅拌,待三者充分混合,达到实验设定温度。

(2)称取 30 g 蒸馏水于烧杯中,将其置于同温

度下共热,待其达到乳化设定温度。

(3)设定注射泵的滴加速度,开始滴加,滴加完毕后自然冷却。

1.4 性能测试

1.4.1 乳液稳定性的测定

按照 GB 11543—89 进行离心稳定性测试,将体积为 V_T 的蜡乳液注入离心试管中,离心分离 15 min。测量离心后乳液部分的体积 V_0 ,以 $[(V_T - V_0)/V_T] \times 100\%$ 表示乳液的离心稳定性,该值越小说明乳液稳定性越好^[13-14]。

1.4.2 乳液粒径的测定

测定乳液粒度分布,测量范围在 0.1~1 000 μm 。

1.4.3 乳液分散性

分散性分析参照农乳的测定方法,一共 5 个等级,1 级最好,5 级最差^[15]。

1.4.4 乳液黏度的测定

测定常温下费托蜡乳液的黏度,取 3 次测量的平均值作为黏度的测定结果。

2 结果与讨论

2.1 HLB 对乳液性能的影响

当 HLB 值处于 8~13 时,一般作为 O/W 型乳化剂。复配乳化剂的 HLB 值的计算式为:

$$HLB = X_a(HLB)_a + X_b(HLB)_b$$

式中: X_a 、 X_b 分别为 A、B 表面活性剂在混合表面活性剂中所占的质量分数; $(HLB)_a$ 、 $(HLB)_b$ 分别为表面活性剂 A 和 B 的亲水亲油平衡值。

实验初步设定乳化温度为 75℃、搅拌速度为 900 r/min、滴加速度为 2 mL/min、乳蜡质量比为 3:10,选定 S80 和 T80 复配,考察不同 HLB 值乳化剂对费托蜡乳化效果的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同 HLB 值乳化结果

$m(S80):$ $m(T80)$	HLB	外观	平均 粒径/ μm	分散性	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	离心 稳定性
1:3	12.33	蜡颗粒聚集成球	—	—	—	—
2:3	10.72	乳白色	0.313	三级	6	1/7
3:3	9.65	乳白色	0.321	三级	5	轻微分层
4:3	8.88	乳白色	0.665	三级	6	1/8
5:3	8.31	淡黄色乳液,颗粒感	—	—	—	—

由表 3 中可以看出,当 HLB 值处于 8.88~10.72 时,所制备的乳液较稳定,当 HLB 值偏高或偏

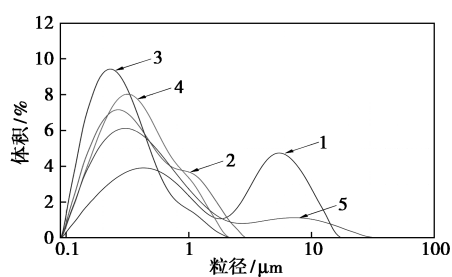
低都难以形成稳固的界面膜,进而导致乳液制作失败。其中,当 $m(S80):m(T80)=3:3$ 时,所制备的乳液细腻,稀释后泛蓝光,因此,后期实验控制复配乳化剂的 HLB 值在 9~10 之间。

2.2 乳化温度的影响

非离子型乳化剂的 HLB 值是随温度变化的,温度较高时,表面活性剂分子和水分子的热运动会加剧,他们之间形成的氢键会被破坏,亲水基的水合作用减弱,表现为 HLB 值降低,亲油性增强。因此在乳蜡比为 3:10、 $m(S80):m(T80)=3:3$ 、搅拌速率为 900 r/min、滴加速率为 2 mL/min 的条件下,探究了乳化温度对所制备乳液性能的影响,结果如表 4、图 1 所示。

表 4 不同乳化温度乳化结果

乳化温度/ °C	外观	平均 粒径/ μm	分散性	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	离心 稳定性
70	乳白色,冷却分层	0.643	四级	8	—
75	乳白色,稀释泛蓝	0.332	三级	5	轻微分层
80	乳白色,稀释泛蓝	0.264	三级	6	轻微分层
85	乳白色	0.334	三级	6	轻微分层
90	乳白色,较稠	0.387	三级	11	轻微分层



1—70°C; 2—75°C; 3—80°C; 4—85°C; 5—90°C

图 1 不同乳化温度下乳液粒径分布

由表 4 和图 1 中可以看出,70~80°C 时,随着乳化温度的升高,乳液粒径呈下降趋势,分散性及离心稳定性都有所提升。但随着乳化温度的进一步提高,乳液粒径转而呈上升趋势,黏度也随之升高。原因是较高的乳化温度虽然能在一定程度上降低表面活性剂的水合作用,促进乳化剂分子吸附于油相液滴界面,但同时也会使分子的热运动加剧,构成疏水基的碳链之间的范德华力也因此变弱,结果使得复配乳化剂分子所形成的界面膜强度降低,碰撞聚合概率增大,乳液粒径上升。

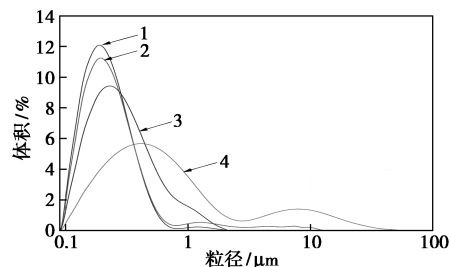
再结合实验现象可以发现,当乳化温度在 70°C 时,乳化过程中出现明显的相转变过程,体系逐渐由内而外转变成 O/W 型。而在其他乳化温度下乳液颜色都是渐变过程,均未出现明显的相界面,该现象也反映出乳化温度的升高能加快水相液滴在油相中的分散效应。通过黏度数据可以看出,在乳化时间一定的情况下,乳化温度越高,乳液黏度呈上升趋势,相应的乳液固含量也逐步增加。通过测量计算,5 个温度下所得乳液蜡质量分数分别为 32.33%、34.48%、35.71%、37.03%、38.46%,属高固含量蜡乳液。

2.3 滴加速度对乳液性能的影响

由前期探索发现,在不同乳化温度下水相液滴在油相中的扩散速率存在差异,通过控制水相滴加速度控制体系转相过程是否对乳液性能有影响。基于该假设,选定乳化温度为 80°C、乳蜡比为 3:10、 $m(S80):m(T80)=3:3$ 、搅拌速率为 900 r/min,在不同滴加速度下进行乳化实验,结果如表 5、图 2 所示。

表 5 不同滴加速度乳化结果

滴加速度/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	外观	平均 粒径/ μm	分散性	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	离心 稳定性
1.0	乳白色,稀释泛蓝	0.220	二级	5	不分层
1.5	乳白色,稀释泛蓝	0.235	二级	4	轻微分层
2.0	乳白色,稀释泛蓝	0.264	三级	4	轻微分层
2.5	乳白色	0.449	四级	6	1/4
3.0	浮蜡	—	—	—	—



1—1 mL/min; 2—1.5 mL/min; 3—2 mL/min; 4—2.5 mL/min

图 2 不同滴加速度下乳液粒径分布

由表 5 和图 2 可以看出,较低的滴加速度有利于乳化形成更小的蜡颗粒,并且稳定性也逐步提高。当滴加速度过高时(3 mL/min),结合实验现象发现,体系一直表现为澄清透明状,进而说明水相和油

相各自聚集,体系没有发生转相过程。究其原因,主要是由于当蠕动泵的频率加快时,每分钟水相滴加的次数增多,刚进入体系的水相液滴还未被分散完全就迎来下一水相液滴的合并聚集,形成较大的水珠,导致比表面积大幅下降,大大降低了油水两相的接触面积,使乳化效率降低,出现浮蜡现象。

2.4 乳化剂种类和乳蜡比对乳液性能的影响

一般来说,乳化剂的种类、乳蜡比对乳液的形成和稳定性有很大的影响。本着节约乳液制作成本的原则,应尽量减少乳化剂用量。因此实验选定乳化温度为 80℃、HLB 值 ≈ 9.5、搅拌速率为 900 r/min、乳化时间为 30 min,探究了不同乳化剂复配及不同乳化剂乳蜡质量比对乳液性能的影响,结果如表 6、图 3 所示。

表 6 不同乳化剂种类和乳蜡比的乳化结果

序号	复配 乳化剂	乳剂 乳蜡 质量比	外观	平均 粒径/ μm	分散性	黏度/ (mPa·s)	离心 稳定性
1	S80&T80	4:10	乳白色,稀释泛蓝光	0.205	二级	8	不分层
2		3:10	乳白色,稀释泛蓝光	0.220	二级	5	不分层
3		2:10	乳白色,冷却分层	0.323	四级	3	—
4	S80&T60	4:10	乳白色,稀释泛蓝光	0.210	二级	11	不分层
5		3:10	乳白色,稀释泛蓝光	0.226	二级	8	不分层
6		2:10	乳白色	0.294	三级	3	1/10

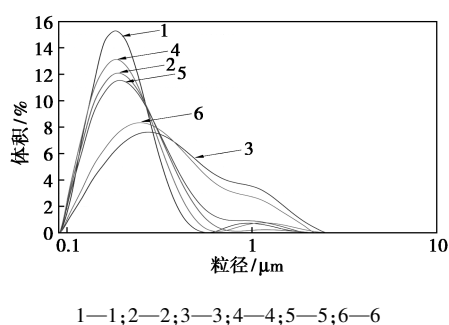


图 3 不同乳化剂种类及含量下乳液粒径分布

由表 6 和图 3 可以看出,随着乳化剂乳蜡质量比的增大,所制备的费托蜡乳液的粒径减小,乳液黏度增大,颗粒在连续相中运动速率下降,乳液的稳定性得到提高。由粒径分布图来看,当乳化剂含量较高时,乳液粒径分布较窄;当乳化剂含量较低时,粒径分布向大粒径方向迁移。

另外,当乳化剂乳蜡质量比为 2:10 时,S80 和 T80 复配的效果不如 S80 和 T60 复配的效果,前者

所制备的乳液在自然冷却过程中就开始有分层倾向,而后者能形成均一稳定的乳液。原因主要是乳化剂的结构不同导致,Tween-80 是失水山梨醇油酸单酯,Tween-60 是失水山梨醇硬脂酸单酯,由于油酸中含有双键,特别是分子构型为顺式结构时,油酸不再是直线结构,使得疏水基间不能紧密排列,界面膜强度远不如硬脂酸链与费托蜡组分和 Span-80 形成的界面膜。由于疏水链的不同,界面膜的强度产生差异,进而表现为乳液表观黏度的差异,S80&T60 所制备得到的乳液普遍比 S80&T80 所制备得到的乳液黏度偏大。

2.5 助乳化剂掺杂对乳液性能的影响

为增强乳化剂分子在油相液滴表面形成界面膜的紧密度,决定向体系中掺杂极性小分子低碳醇,选定乳化温度为 80℃、乳蜡比为 2:10、 $m(\text{span-80}) : m(\text{tween-60}) = 3:3$ 、搅拌速率为 900 r/min、滴加速度为 1 mL/min,向油相中加入不同量的正丁醇(占主乳化剂的质量分数)进行乳化研究,结果如表 7、图 4 所示。

表 7 不同质量分数助乳化剂掺杂乳化结果

正丁醇 质量分 数/%	外观	平均 粒径/ μm	分散性	黏度/ (mPa·s)	离心 稳定性
0	乳白色	0.294	三级	3	1/10
5	乳白色	0.282	三级	4	1/20
10	乳白色,稀释泛蓝光	0.271	二级	4	轻微分层
15	乳白色	0.295	三级	5	1/15
20	乳白色,冷却分层	1.084	四级	6	—

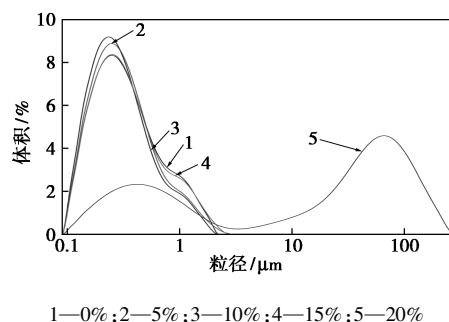


图 4 不同助乳化剂含量下乳液粒径分布

由表 7 和图 4 可以看出,随着正丁醇质量分数的增加,乳液平均粒径呈现先减小后增大的趋势,稳定性也呈现相似的规律。随着正丁醇质量分数的增加,乳液平均粒径在一定程度上先变小后变大,当正丁醇质量分数增大到 20% 时变为双峰乳液,稳定性

也急剧降低。

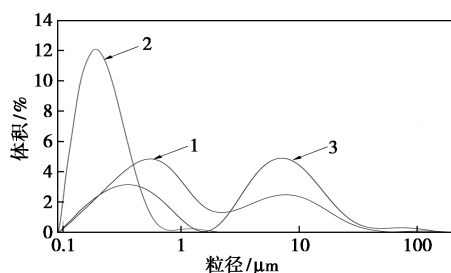
这也间接说明,掺杂少量的极性低碳醇对复合界面膜的强度有一定的增强效应,但若低碳醇的量超过特定体系的阈值,则对乳液的稳定性产生负作用,因此,助乳化剂的掺杂应严格控制用量。

2.6 搅拌速度对乳化效果的影响

搅拌速度的快慢同样影响着蜡乳液的性能。原则上亚微级蜡乳液的形成更倾向于自发进行,为了进一步探究影响蜡乳液稳定性能因素,选定乳化温度为 80℃、滴加速度为 1 mL/min、乳蜡质量比为 3:10、 $m(S80):m(T80)=3:3$ 、乳化时间为 30 min,在不同转速下进行乳化,结果如表 8、图 5 所示。

表 8 不同搅拌速度乳化结果

搅拌速度/ ($r \cdot \min^{-1}$)	外观	平均粒 径/ μm	分散性	黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	离心 稳定性
600	乳白色,较稠	0.639	四级	13	1/3
900	乳白色,稀释泛蓝光	0.220	二级	5	不分层
1200	乳白色,冷却分层	0.788	四级	8	1/4



1—600 r/min; 2—900 r/min; 3—1 200 r/min

图 5 不同搅拌速度下乳液粒径分布图

从表 8 和图 5 可以看出,转子的转速过高或过低都会对乳液的性能产生负作用。结合实验现象,当转速设为 600 r/min 时,乳化过程中轻微出现 2.2 节所示的相界面层,说明水相未能得到充分的分散,以至于增加了多重乳液(W/O/W 型)的形成趋势,致使连续相水相减少,冷却完成后乳液黏度相应偏高;当转速设为 1 200 r/min 时,乳化过程中无明显现象差异,但在自然冷却过程中便开始出现分层。

乳液粒径呈现双峰分布,大粒径颗粒占比增加,也说明了较大的机械搅动带入的能量使得液滴间碰撞加剧,液滴合并的概率增加。因此,需结合实际情况适当控制搅拌速度。

3 结论

采用剂在油中法,以低能乳化的方式通过乳液

相转变制备得到亚微级费托蜡乳液,在最佳条件下,即采用 Span-80 与 Tween-80 复配,HLB 值控制在 9~10、乳蜡质量比为 3:10、乳化温度为 80℃、滴加速度为 1 mL/min、搅拌速度为 900 r/min 条件下,所制备的蜡乳液平均粒径控制在 200 nm 左右,黏度在 2~5 mPa·s,固含量在 35.71% 左右,稳定性较好,分散均匀,长久放置也不分层。

若想在一定程度上降低乳化剂质量分数,可选用 Span-80 与 Tween-60 进行复配,并掺杂一定量的正丁醇(占比主乳化剂的质量分数为 10% 左右)作为乳化助剂来提高界面膜强度,增加乳液稳定性。该亚微级费托蜡乳液可推广到皮革、涂料、油墨、农业、造纸、木材等领域。

参考文献

- [1] 王立荣,安良成.费托蜡市场分析与展望[J].合成材料老化与应用,2019,48(6):132-136.
- [2] Hagelstein G, Gschwander S. Reduction of supercooling in paraffin phase change slurry by polyvinyl alcohol[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 84: 67-75.
- [3] 赵华雄,韩卿,王利君.石蜡乳液的制备及其在表面施胶中的应用[J].造纸化学品,2009,21(5):25-27.
- [4] 徐伟池,于春梅,郭金涛,等.国内乳化蜡制备及应用进展[J].化工中间体,2013,(1):5-8.
- [5] 潘丹.特种蜡发展的机遇和瓶颈[J].石化技术,2019,26(2):176.
- [6] 晏军,于长海,梁冲,等.纳米石蜡乳液封堵材料的合成与性能评价[J].钻井液与完井液,2018,35(2):73-77.
- [7] 远方,王砚泽,郑恺,等.乳化石蜡的制备与分析[J].广东化工,2017,44(17):89-93,88.
- [8] 刘小英,俞马宏.阴离子型石蜡乳液的制备与表征[J].化学通报,2015,78(8):753-756.
- [9] 全红平,黄志宇,刘畅.高含蜡石蜡状液的研制及影响因素探讨[J].精细石油化工进展,2007,(4):43-46.
- [10] 钱晓琳,王琳.石蜡乳液的制备及性能研究[J].科技创新与应用,2018,(21):111-112.
- [11] 陈晨,汪伟,蒙治君,等.基于界面反应的液滴破裂现象制备油包水型纳米乳液[J].化工进展,2017,36(12):4628-4634.
- [12] 李凤艳,代党会,赵天波.非离子与阴离子表面活性剂复配制备石蜡微乳液[J].石油化工高等学校学报,2012,25(2):12-15.
- [13] 王林,金秀英,吴伟,等.微晶蜡和聚乙烯蜡对石蜡性能改进研究[J].当代化工,2018,47(7):1383-1386.
- [14] 王笃政,冯国琳,李仕强,等.乳化石蜡的研究及应用[J].精细石油化工进展,2012,13(6):52-55.
- [15] 冯国琳.乳化石蜡的应用进展[J].精细与专用化学品,2012,20(2):23-25,31. ■