

天然山茶油皂液的制备工艺研究

陈勇¹,程宁²,卢凯玲¹,杨育兵¹,王荃宇¹,于松庆¹

(1. 广西科技大学鹿山学院,食品与化学工程系,广西柳州 545000; 2. 广西大学化学化工学院,南宁 530000)

摘要:利用天然山茶油为主要原料,以聚乙二醇为催化剂,乙醇为增溶剂,与氢氧化钾进行皂化制备天然山茶油皂液。通过单因素实验和正交实验优化天然山茶油皂液的制备工艺条件,并考察了产品的表面张力、临界胶束浓度、发泡性及乳化性。结果表明:制备天然山茶油皂液的最佳工艺条件为反应温度 90 ℃、反应时间 6 h、碱液(1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液)添加量 60 mL(10 g 山茶油),在最佳工艺条件下皂化率可达到 85.24%;产品的临界胶束浓度为 0.95 g/L,最低表面张力为 21.07 mN/m,5 min 内泡沫高度由 14.54 cm 降至 13.97 cm,泡沫稳定性为 96.08%,乳化分水时间为 5.06 min,表明山茶油皂液具有优良表面活化性能。

关键词:天然山茶油;皂液;制备;工艺

中图分类号:TQ645.1;TQ648.5 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)06-0054-04

Preparation of natural oil – tea camellia seed oil soap solution

CHEN Yong¹, CHENG Ning², LU Kailing¹, YANG Yubing¹,
WANG Quanyu¹, YU Songqing¹

(1. Department of Food and Chemical Engineering, Lushan College, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545000, Guangxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China)

Abstract: Natural oil – tea camellia seed oil soap solution was prepared by oil – tea camellia seed oil and potassium hydroxide, with polyethylene glycol as catalyst and ethanol as solvent. The preparation conditions of natural oil – tea camellia seed oil soap solution were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The physicochemical indexes of the product such as surface tension, critical micelle concentration, foaming properties and emulsifying ability were investigated. The results showed that the optimal conditions for preparing oil – tea camellia seed oil soap solution were obtained as follows: reaction temperature 90 ℃, reaction time 6 h and dosage of alkali (1 mol/L potassium hydroxide solution in ethanol) solution 60 mL(10 g oil – tea camellia seed oil). Under these conditions, the saponification rate reached 85.24%. The critical micelle concentration, the minimum surface tension and emulsification water separation time of the product were 0.95 g/L, 21.07 mN/m and 5.06 min respectively. The foam height decreased from 14.54 cm at 0 min to 13.97 cm in 5 min with the foam stability of 96.08%. The results of physicochemical performance indicated that the oil – tea camellia seed oil soap solution had excellent surface activation properties.

Key words: oil – tea camellia seed oil; soap solution; preparation; process

收稿日期:2019-08-26;修回日期:2020-01-16

基金项目:广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目(2020KY60019);广西科技大学鹿山学院科研创新团队项目(2018LSTD02);广西壮族自治区大学生创新创业训练计划项目(201813639066)

作者简介:陈勇(1986),男,讲师,硕士,研究方向为化工材料与食品保鲜(E-mail)chenyong2009biye@163.com。

化妆品的生产和应用具有悠久的历史。20世纪以来,随着科学技术的进步,特别是化学工业的飞速发展,化妆品得到了跨跃式的发展^[1-2]。表面活性剂是化妆品成分中不可或缺的原料^[3-5]。由橄榄油、脂肪酸等制成的表面活性剂在清洁类化妆品中应用广泛,其因清洁作用强、抗硬水能力良好、售价

低等特点而深受市场青睐。随着社会经济的发展,近年来人们对化妆品提出了新的要求,纯天然、无刺激、无过敏、良好水溶性等成了人们关注的焦点。

我国是世界上主要的山茶油生产基地^[6]。山茶油中含有大量的油酸,其脂肪酸组成与被称为“液体黄金”的橄榄油非常接近,享有“东方橄榄油”的美誉,而且山茶油中还含有茶多酚、山茶苷和山茶皂苷等独特成分,所以又被称为“长寿油”“东方神油”等。与橄榄油相比,山茶油中的皂化物含量相对较多,不皂化物含量少^[6-7]。

山茶油应用文献报道内容较多涉及山茶油及其提取物制备工艺研究,以及将山茶油提取物应用于化妆品和肥皂中的配伍研究,如关智谋^[8]用山茶油优化微乳液配方,李杨^[9]将茶皂素添加皂基中制备肥皂。而关于利用天然山茶油作为原料制备山茶油皂液的文献报道较少。目前在化妆品产品追求绿色天然背景下,利用天然山茶油的护肤功效研制山茶油皂液具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

新鲜山茶油,不饱和脂肪酸含量为89.59%,湖南湘纯农业科技有限公司;硬脂酸钠、十二烷基硫酸钠(K12),分析纯,西陇科学股份有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、十二烷基苯磺酸钠(ABS),化学纯,上海凯赛化工有限公司;椰油酰基甘氨酸钾、月桂醇磺基琥珀酸单酯钠二乙醇胺,化学纯,湖北信康医药化工有限公司;聚乙二醇、氢氧化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;邻苯二甲酸氢钾,分析纯,天津市光复科技发展有限公司;盐酸、95%乙醇、酚酞,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

HH-1 电动机械搅拌器、恒温水浴槽,常州澳华仪器有限公司;BQZY-1 全自动表面张力仪,上海平轩科学仪器有限公司;2151 罗氏泡沫仪,上海银泽仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 天然山茶油皂液的制备

利用天然山茶油为原料,以乙醇为增溶剂,聚乙二醇为催化剂,与氢氧化钾进行皂化反应,制备天然山茶油皂液。称取10 g山茶油于三口烧瓶中,加热到80~97℃,作为A相。另取适量1 mol/L氢氧化钾乙醇溶液(根据GB/T 601—2016配制)于另一只烧瓶中,作为B相,加热到80~97℃。在300 r/min的搅拌速度下,将B相加入到A相中,并加入0.05 g聚乙二醇,将混合液在80~97℃进行恒温水浴,不断回流反应,并以300 r/min的转速不断搅拌,使体

系均匀,多余的游离碱用十八烷酸中和至pH为9~10。将样品降至室温,即可制得天然山茶油皂液。每组实验重复3次。

1.2.2 皂化值和皂化率的测定

皂化值参照GB/T 5534—2008进行测定,皂化率按下式计算。

$$S_R = \frac{m_0}{S_N} \times 100\%$$

式中: S_R 为皂化率; S_N 为山茶油皂化值(KOH),mg/g; m_0 为该皂化反应条件下每克山茶油消耗的碱量(KOH),mg/g。

1.2.3 产品理化性能测试

表面张力和临界胶束浓度分别参照GB/T 22237—2008和GB/T 11276—2007进行测定。采用铂金环法,利用表面张力仪测定产品表面张力。利用产品表面张力与其质量浓度的对数作图,得出曲线,将曲线转折点两侧作趋势线并延长相交一点,由此相交点计算的质量浓度(c)即为产品的临界胶束浓度(cmc 值)。

发泡性参照GB/T 7462—1994,采用Ross-miles法,利用罗氏泡沫仪进行测定。

把产品配制成一定质量分数的溶液,采用分水时间法^[10]测定乳化性。

2 结果与讨论

2.1 皂化反应单因素实验

2.1.1 反应时间对皂化反应的影响

在10 g山茶油中添加1 mol/L氢氧化钾乙醇溶液50 mL、反应温度90℃的条件下,考察反应时间对皂化反应的影响,结果见图1。

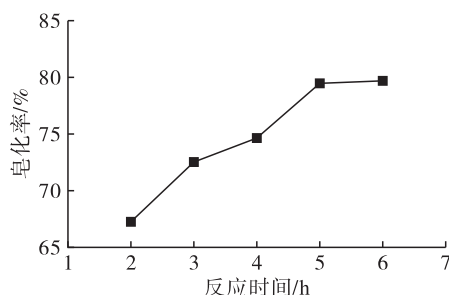


图1 反应时间对皂化反应的影响

由图1可知,随着皂化反应时间的延长,山茶油皂化率呈上升趋势。反应进行至4 h时,皂化率达到74.63%,反应至5 h时,皂化率达到峰值,为79.45%,继续延长反应时间,皂化率的变化幅度趋缓,表明在反应时间达到5 h时,皂化反应基本完全。因此,选择5 h为最佳的反应时间。

2.1.2 反应温度对皂化反应的影响

在10 g山茶油中添加1 mol/L氢氧化钾乙醇溶

液 50 mL、反应时间 6 h 的条件下,考察反应温度对皂化反应的影响,结果见图 2。

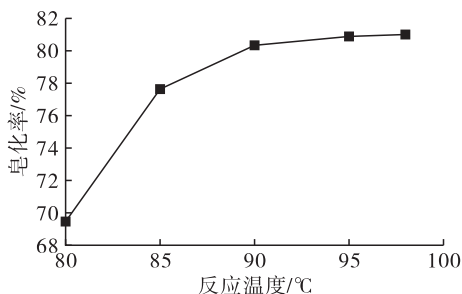


图 2 反应温度对皂化反应的影响

由图 2 可知,山茶油的皂化率随着反应温度的升高而增加。在 85 °C 时,山茶油的皂化率为 77.63%,90 °C 时,皂化率达到 80.33%,在此温度变化阶段,山茶油的皂化率上升速度较快,主要原因是温度升高,降低了皂化体系的黏度,使得山茶油分散更加均匀,与氢氧化钾接触更加充分。之后,继续升高反应温度,皂化率增加缓慢。从效率和成本综合考虑,选择 90 °C 为最佳的反应温度。

2.1.3 碱液添加量对皂化反应的影响

在反应温度 80 °C、反应时间 6 h 的条件下,考察碱液(1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液)添加量对皂化反应的影响,结果见图 3。

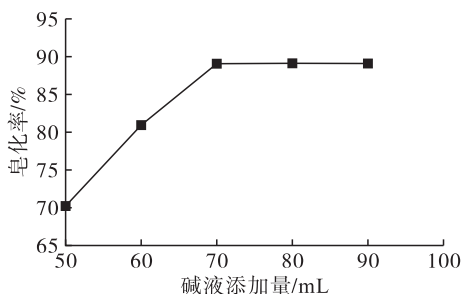


图 3 碱液添加量对皂化反应的影响

由图 3 可知,随着碱液添加量的增加,山茶油的皂化率呈逐渐增加的趋势。在碱液添加量为 50 mL 时,山茶油的皂化率为 70.15%;当碱液添加量增至 70 mL 时,皂化率为 89.06%,达到了峰值,随后皂化率趋于稳定,说明在碱液添加量为 70 mL 时,皂化反应充分,反应完全。因此,选择 70 mL 为最佳的碱液添加量(山茶油用量为 10 g)。

2.2 皂化反应正交实验

在单因素实验的基础上,以反应温度、反应时间、碱液添加量为因素,皂化率为指标,进行三因素三水平正交实验,进一步优化山茶油皂化工艺条件,正交实验设计及结果见表 1。由表 1 可知,反应温度是影响皂化反应的主要因素,其次是反应时间,碱液添加量的影响最小。最佳反应条件为反应温度

90 °C、反应时间 6 h,而碱液添加量实验因素各水平平均值相差较小,加之该因素对实验的影响较弱,从效率和成本考虑,选择 60 mL 为该因素最佳水平,即山茶油皂化反应最佳工艺条件为反应温度 90 °C、反应时间 6 h、碱液(1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液)添加量 60 mL,在最佳工艺条件下皂化率为 85.24%。

表 1 正交实验设计及结果

实验号	反应温度/°C	反应时间/h	碱液添加量/mL	皂化率/%
1	85	4	80	78.42
2	85	5	60	77.25
3	85	6	70	78.12
4	90	4	70	81.37
5	90	5	80	80.28
6	90	6	60	85.24
7	95	4	60	71.92
8	95	5	70	73.55
9	95	6	80	76.38
k_1	77.93	77.27	78.36	
k_2	82.30	77.03	78.14	
k_3	73.95	79.91	77.68	
R	8.35	2.88	0.68	

2.3 产品理化性能

2.3.1 表面张力及临界胶束浓度(cmc 值)

山茶油皂液质量浓度与表面张力的关系见图 4,山茶油皂液表面张力与其质量浓度对数关系见图 5。

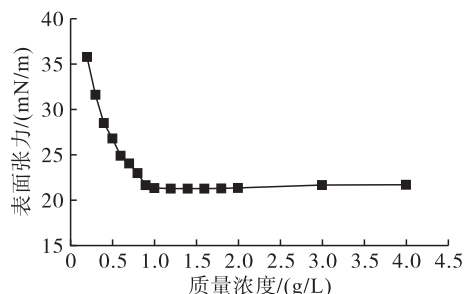


图 4 山茶油皂液质量浓度与表面张力的关系

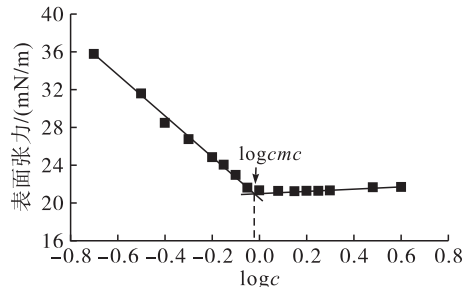


图 5 山茶油皂液表面张力与质量浓度对数关系

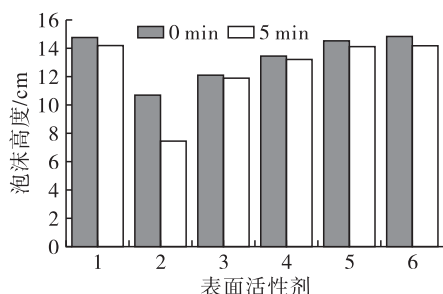
由图 4 可知,随着山茶油皂液质量浓度的增大,体系表面张力先急剧下降后趋于平缓,符合表面活性剂一般研究规律。在山茶油皂液质量浓度为 0.2 g/L 时,体系表面张力为 35.76 mN/m;当表面张力降低至 21.33 mN/m 时,趋势线出现拐点,其后随着

皂液质量浓度的增加,体系表面张力的下降速度放缓,根据相关研究资料,去离子水在 25 °C 时,表面张力为 7.2×10^{-2} N/m,说明山茶油皂液对去离子水表面张力影响较为显著。

由图 5 可知,在曲线转折点两侧作趋势线,得到相交点 $\log cmc = -0.02$,此时体系表面张力为 21.07 mN/m,计算得出其临界胶束浓度为 0.95 g/L,远低于辛烷基磺酸钠和月桂酸钾的临界胶束浓度 (32.55 g/L 和 26.04 g/L)^[11-12],说明山茶油皂液与常用的表面活性剂相比,更容易改变表面特性以及具有更强的润湿、乳化、增溶等能力。

2.3.2 发泡性

图 6 为几种常用的表面活性剂分别在 0 min 和 5 min 时,初始泡沫高度和最终泡沫高度对比。



注:1. 山茶油皂液;2. 硬脂酸钠;3. K12;4. AES;5. 椰油酰基甘氨酸钾;6. 月桂醇磺基琥珀酸单酯钠二乙醇胺。

图 6 常用表面活性剂发泡性对比

由图 6 可知,山茶油皂液和月桂醇磺基琥珀酸单酯钠二乙醇胺的发泡性能表现优良。山茶油皂液的初始泡沫高度为 14.54 cm,接近月桂醇磺基琥珀酸单酯钠二乙醇胺的初始泡沫高度 14.6 cm;5 min 后,其泡沫高度降至 13.97 cm,泡沫稳定性为 96.08%,而此时月桂醇磺基琥珀酸单酯钠二乙醇胺的泡沫高度为 13.94 cm。与共同测试的其他表面活性剂相比,山茶油皂液泡沫高度最佳,泡沫的稳定性稍弱于 AES,说明该产品发泡性能和泡沫稳定性优良。

2.3.3 乳化性

根据研究,溶液破乳后析出 10 mL 水相所用的时间越长,表明该表面活性剂的乳化能力越强。选取几种常用的表面活性剂进行乳化分水时间的对比,结果见表 2。

表 2 各表面活性剂的乳化分水时间

表面活性剂	乳化分水时间/min
山茶油皂液	5.06
K12	2.33
AES	5.24
ABS	4.57

由表 2 可知,山茶油皂液的乳化分水时间仅低于 AES,优于 K12 和 ABS 两种表面活性剂,表明山茶油皂液具备优良的乳化性能。

3 结论

对天然山茶油皂液的制备工艺进行研究,得到的最佳工艺条件为反应温度 90 °C、反应时间 6 h、碱液 (1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液) 添加量 60 mL (10 g 山茶油),在此条件下皂化率可达到 85.24%,制备的山茶油皂液的表面活化性能优良。在制备过程中,反应温度对皂化反应的影响最大,其次是反应时间,所以在制备的过程中需要重点控制温度和时间。

与其他动植物油脂相比,山茶油皂液原料成本相对较高,从而限制了它的广泛应用,但其独特的成分和性能使其可用于高端化妆品中,充分发挥它的护肤性能。

参考文献:

- [1] 杨洋, 王莉, 卢剑. 我国化妆品检验技术现状及发展趋势[J]. 日用化学工业, 2013, 43(1): 68-72.
- [2] 刘玉亮, 邓静. 中国化妆品行业的现状与未来[J]. 日用化学品科学, 2016, 39(1): 1-8.
- [3] 申桂英. 化妆品原料市场现状与发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(10): 16-20.
- [4] 覃彪, 韩宇. 表面活性剂在化妆品中的应用与发展现状[J]. 化工管理, 2015(21): 12-14.
- [5] 张建民. 表面活性剂在化妆品中的应用[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(10): 43-48.
- [6] 王姝畅, 吴亚妮. 山茶油在化妆品应用中的功效研究[J]. 香料香精化妆品, 2018(1): 61-67.
- [7] 韩伟, 李想, 桑建梅, 等. 山茶籽油制备及其在化妆品中的应用[J]. 日用化学品科学, 2017, 40(8): 35-37.
- [8] 关智谋, 朱式业, 李加兴, 等. 山茶油微乳液的制备及稳定性分析[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 61-65, 69.
- [9] 李扬. 油茶茶皂素的提取及其在肥皂中的应用[J]. 粮食与油脂, 2019(10): 50-53.
- [10] CHEN H, TANG S B. Microwave-assisted synthesis and properties of sodium glycol bis-(isooctyl) sulfosuccinate[J]. J Surfactants Deterg, 2012, 15(2): 245-249.
- [11] XU J, CAO F Z, LI T, et al. Itaconic acid based surfactants: I. synthesis and characterization of sodiumn-octyl sulfoitaconate diester anionic surfactant[J]. J Surfactants Deterg, 2016, 19(2): 373-379.
- [12] BRAGA W S, SANTOS O R, LUDERS D D, et al. Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanol-D₂O mixture[J]. J Mol Liq, 2013, 187: 20-23.