

天然油脂乙氧基化物稳定高内相乳液影响因素的研究

陈倩, 台秀梅, 马艳君, 白艳云, 郭凌霄

(中国日用化学研究院有限公司, 太原 030001)

摘要:以棕榈仁油乙氧基化物(SOE-N-60)为表面活性剂稳定高内相乳液(HIPEs)。通过对乳液外观、微观结构、粒径分布、黏度和流变学测试,研究了油相体积分数、SOE-N-60添加量对HIPEs性能的影响,同时对其稳定性进行考察。结果表明:SOE-N-60添加量为0.6%~1.5%(油相体积分数为83%)、油相体积分数为74%~86%(SOE-N-60添加量为1.0%)时可形成稳定的HIPEs,此时乳液液滴内部形成紧密堆积的网络结构,乳液粒径变小,具有弹性凝胶性质,并展现出很好的黏弹性和触变性,且随着油相体积分数和SOE-N-60添加量的增大,乳液黏弹性逐渐增强,同时HIPEs在 $(-5 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下贮存24 h时均具有良好的稳定性。

关键词:棕榈仁油乙氧基化物;高内相乳液;稳定性

中图分类号:TQ423.2;O648.2+3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)06-0053-06

Influence factors of natural oil ethoxylates stabilized high internal phase emulsions

CHEN Qian, TAI Xiumei, MA Yanjun, BAI Yanyun, GUO Lingxiao

(China Research Institute of Daily Chemical, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Using the palm kernel oil ethoxylates (SOE-N-60) as emulsifier, high internal phase emulsions (HIPEs) were prepared. The effects of the oil phase volume fraction and SDE-N-60 amount on the properties of HIPEs were discussed by detecting the emulsion appearance, microstructure, particle size distribution, viscosity and rheology, the stability of HIPEs was also studied. The results showed that the stable HIPEs could be formed when the SOE-N-60 amount was 0.6% - 1.5% (oil phase volume fraction 83%) and the oil phase volume fraction was 74% - 86% (SOE-N-60 amount 1.0%), and under these conditions, the compact packed network structure formed inside the emulsion droplets with smaller particle size, and the emulsion had elastic gel properties and good viscoelasticity and thixotropy. As the increase of oil phase volume fraction and SOE-N-60 amount, the viscoelasticity of the emulsion increased gradually. Meanwhile, HIPEs had good stability when stored at $(-5 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ and $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ for 24 h.

Key words: palm kernel oil ethoxylates(SOE-N-60); high internal phase emulsion; stability

高内相乳液(High internal phase emulsions, HIPEs)通常被定义为内相体积分数超过74%的乳液^[1],HIPEs因具有较大的表面积和类固体的流变性而在食品^[2-4]、化妆品^[5-7]、组织工程^[8]、医

药^[9-10]等领域具有广泛的应用。传统的高内相乳液一般选择只能溶于连续相的表面活性剂,且用量很大,通常为5%~50%^[11-12]。此外,并不是所有的表面活性剂都可以形成稳定的高内相乳液,如Zou等^[13]使用Span85作为单一乳化剂无法制备内相体积分数为75%的高内相乳液。并且近年来传统乳化剂中小分子表面活性剂也存在很多安全问题^[14]。因此,寻找绿色、具有良好环境安全性和生物相容性的表面活性剂制备高内相乳液已成为研究热点。

棕榈仁油乙氧基化物(SOE-N-60)作为一种新型的酯-醚型非离子表面活性剂,是由棕榈仁油和环氧乙烷在催化剂的作用下进一步合成的,其亲水

收稿日期:2020-09-01;修回日期:2021-04-02

基金项目:山西省自然科学基金项目(201901D111469);伽蓝研究生基金(JALA2018)

作者简介:陈倩(1995),女,硕士研究生,研究方向为表面活性剂物理化学(E-mail)17865603496@163.com。

通信作者:台秀梅,正高级工程师,博士(E-mail)ttxmgh@163.com。

亲油平衡值(HLB)为12,具有良好的乳化性、生物降解性和环境相容性等优点^[15]。本文以SOE-N-60为单一乳化剂制备HIPEs,通过光学显微镜和流变学分析,表征了HIPEs的微观结构和黏弹性,探究了油相体积分数和SOE-N-60添加量对高内相乳液形成的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

棕榈仁油乙氧基化物(SOE-N-60,EO平均加合数为60),工业级,中轻日化科技有限公司;金龙鱼大豆油,益海嘉里食品营销有限公司;实验用水均为去离子水。

1.1.2 仪器与设备

MICCRA D4均质乳化机,德国Micra公司;Lx POL偏光显微镜,美国Lamomed公司;NDJ-8S数字旋转黏度计,上海地学仪器研究所;Kinexus高级旋转流变仪,英国Malvern公司。

1.2 实验方法

1.2.1 HIPEs的制备

准确称取一定质量的SOE-N-60以及一定体积的去离子水与大豆油,倒入螺口玻璃瓶中,使用MICCRA D4均质乳化机以10 000 r/min转速均质10 min得到高内相乳液。测定不同油相体积分数和SOE-N-60添加量下乳液的微观形态、黏度、粒度分布及流变学行为。

1.2.2 乳液表征

1.2.2.1 微观形态测试

高内相乳液的显微形貌通过Lx POL偏光显微镜观察(目镜10×,物镜40×),将制备的高内相乳液滴在载玻片上铺平后盖上盖玻片,进行拍照记录。

1.2.2.2 乳液黏度测试

在(25±1)℃下,将制备的高内相乳液用NDJ-8S数字旋转黏度计进行测定,根据乳液黏度选择合适的转子进行测量。

1.2.2.3 乳液液滴粒度分布统计

使用Nano Measurer1.2统计软件对高内相乳液光学显微镜图片中液滴粒径进行统计,得到乳液液滴粒度分布图。

1.2.2.4 乳液的流变学行为测试

采用Kinexus高级旋转流变仪表征乳液的流变学特性,测试过程中保持恒温(25±1)℃。

(1)应变扫描:设置应变范围为0.1%~100%,固定频率为1 Hz。

(2)频率扫描:根据应变扫描结果,选择在线性黏弹区域内的应变,固定应变为0.32%,频率范围

为0.1~10 Hz。

(3)触变:设置剪切速率分别为0.1、10、0.1 s⁻¹,记录乳液黏度变化。

1.2.2.5 HIPEs稳定性测试

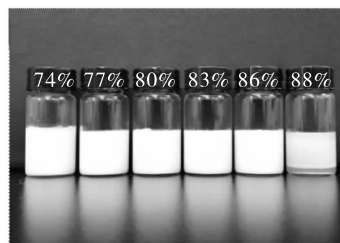
参照GB/T 29665—2013《护肤乳液》中对耐热稳定性的要求,将制备的HIPEs分别放置于(-5±1)℃、(25±1)℃、(40±1)℃条件下静置24 h,恢复至室温后观察乳液外观及微观结构。

2 结果与讨论

2.1 不同油相体积分数对HIPEs形成的影响

由于高内相体积分数易发生相反转,因此通过稀释法判断高内相乳液的乳液类型。经过稀释法实验证明,制备的高内相乳液均为O/W型。

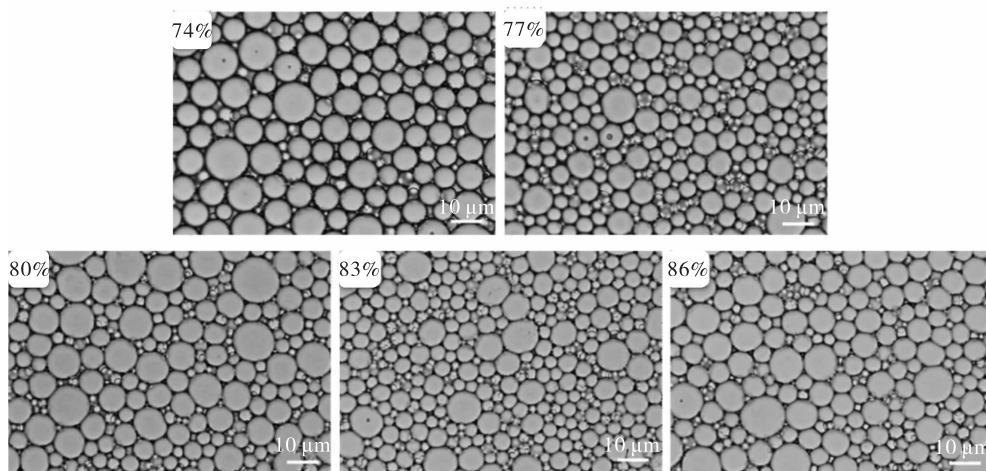
通过观察油相体积分数为74%~88%的乳液外观(见图1)发现,当油相体积分数在74%~86%时,SOE-N-60展现出优异的乳化效果,制备形成的高内相乳液外观均匀,均无漏油破乳现象。继续增大油相体积分数至88%时,乳液会发生相分离、分层。这可能是由于体系中SOE-N-60的含量不足,在油水界面排列松散,无法抵抗油滴的聚并导致的失稳油析^[16]。



注:SOE-N-60添加量1.0%。

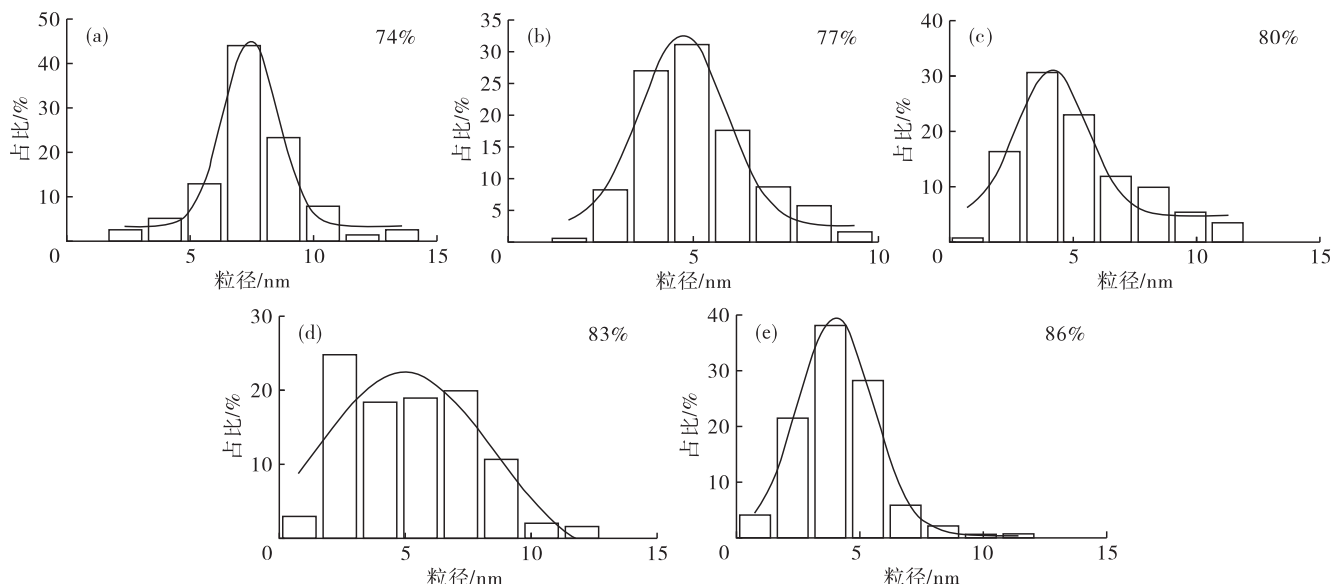
图1 不同油相体积分数乳液的外观图

图2为油相体积分数为74%~86%的HIPEs的光学显微镜图。由图2可看出,当油相体积分数为74%时,乳液液滴之间紧密堆积,但仍保持较规则的球形形状,没有发生形变。随着油相体积分数的增加,液滴之间的相互挤压程度增大,当油相体积分数增加至86%,液滴之间相互挤压而发生变形。随着油相体积分数的增大,大液滴周围出现了大量的小液滴,小液滴的数量呈逐渐增多的趋势,粒径分布结果(见图3)也证实了这一点;同时,随着油相体积分数的增加,HIPEs的黏度逐渐增大(见图4),乳液黏度由油相体积分数为74%时的1 180 mPa·s增加到油相体积分数为86%时的6 540 mPa·s,此时随着油相体积分数的增大,液滴与液滴之间的空间压缩程度增大,乳液的黏度增大。根据斯托克斯方程式描述的乳液内相的沉降速度与黏度成反比的关系可知,乳液体系的黏度越大,沉降速度越慢,稳定性越好。



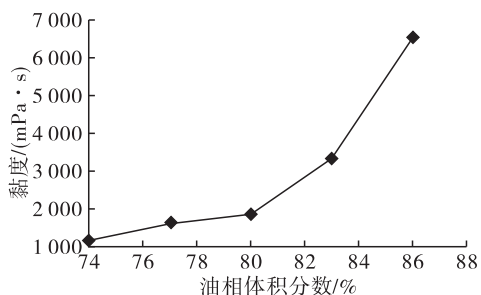
注:SOE-N-60 添加量为 1.0%。

图2 不同油相体积分数 HIPEs 的光学显微镜图



注:SOE-N-60 添加量 1.0%。

图3 不同油相体积分数 HIPEs 的粒径分布图



注:SOE-N-60 添加量 1.0%。

图4 不同油相体积分数 HIPEs 的黏度图

2.2 不同 SOE-N-60 添加量对 HIPEs 形成的影响

图5~图7分别为油相体积分数为83%时不同SOE-N-60添加量稳定的乳液外观图和 HIPEs 光学显微镜图、粒径分布图。

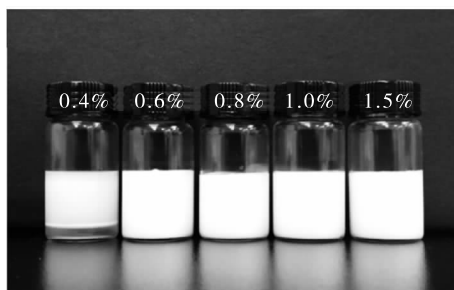


图5 不同 SOE-N-60 添加量稳定的乳液外观图

由图5可知,当SOE-N-60添加量为0.4%时,无法形成 HIPEs。增大 SOE-N-60 添加量至 0.6%~1.5%时,均可形成稳定的 HIPEs。

由图6可知,随着 SOE-N-60 添加量的增加,粒径逐渐减小。该结果与图7 粒径分布结果一致。当 SOE-N-60 添加量为 1.5%时,HIPEs 中的小液滴逐渐增多。表面活性剂添加量的增加降低了油水

界面张力,使体系的界面组成与结构发生改变,进而抑制均质过程中形成的较小液滴聚并,从而使其稳定地存在于乳液中^[17]。

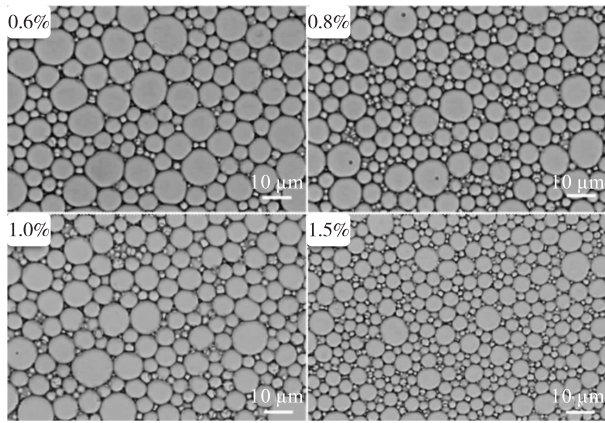


图6 不同SOE-N-60添加量稳定的HIPEs光学显微镜图

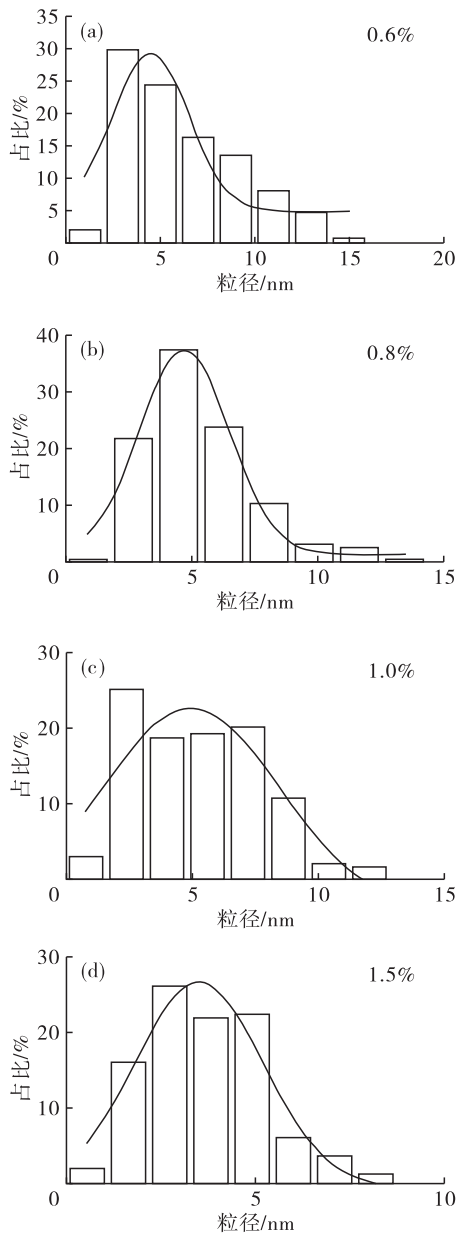
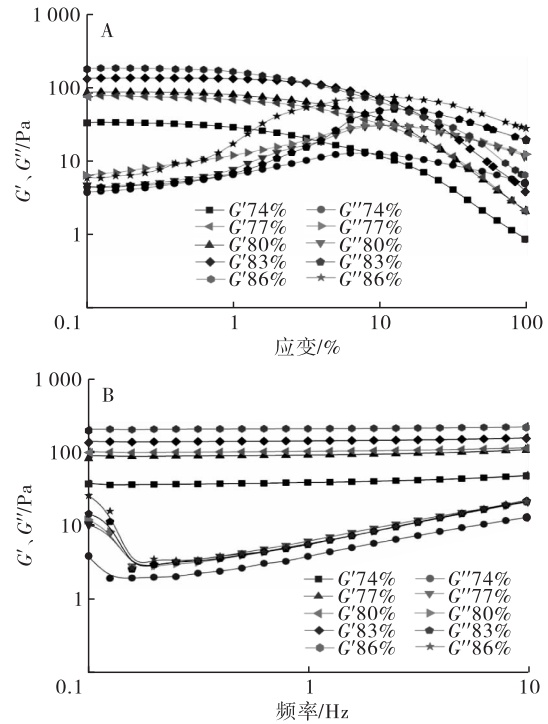


图7 不同SOE-N-60添加量稳定的HIPEs粒径分布图

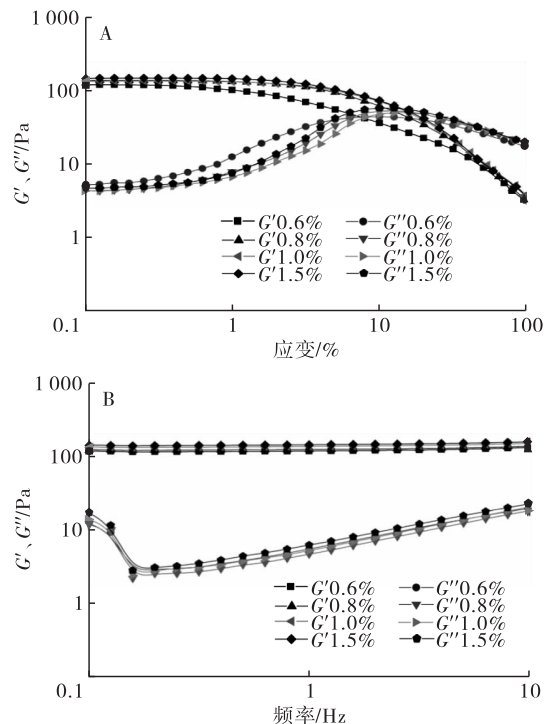
2.3 HIPEs 的流变学行为

HIPEs 由于连续相体积分数较小,往往具有较高的黏弹性,也被称为凝胶型乳液。通过动态振荡特性对不同油相体积分数和 SOE-N-60 添加量下的 HIPEs 进行频率和应变扫描,结果分别见图 8 和图 9。



注:SOE-N-60 添加量为 1.0%。

图8 不同油相体积分数 HIPEs 的应变(A)、频率(B)扫描图



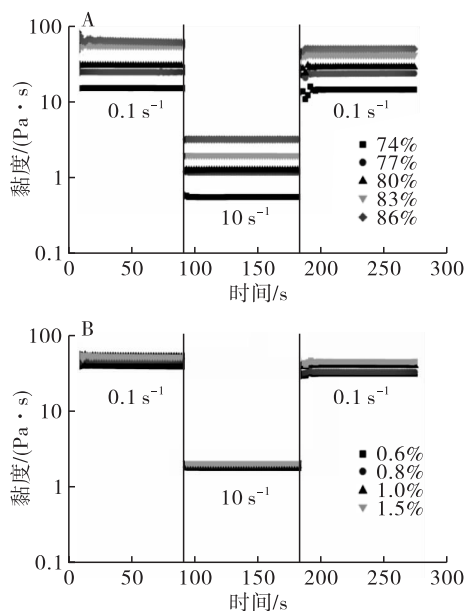
注:油相体积分数为 83%。

图9 不同SOE-N-60添加量稳定的HIPEs的应变(A)、频率(B)扫描图

由图8A和图9A可见,在低应变下,所有HIPEs

的弹性模量(G')均大于黏性模量(G''),说明 HIPEs 都形成了弹性凝胶网络结构。随着应变的增加, G'' 逐渐大于 G' ,这是由于在高应变下 HIPEs 结构被破坏。在线性黏弹区域内 HIPEs 的 G' 和 G'' 随频率变化不大(图 8B 和图 9B)。随着油相体积分数和 SOE-N-60 添加量的增大,乳液黏弹性逐渐增强。综上可看出,不同油相体积分数和不同 SOE-N-60 添加量制备的 HIPEs 均展现出良好的黏弹性。

为探究 HIPEs 在剪切时其结构的恢复能力,对不同油相体积分数和不同 SOE-N-60 添加量制备的 HIPEs 施加交替剪切速率 0.1 、 10 s^{-1} 和 0.1 s^{-1} , 观察其黏度变化,结果见图 10。



注:A. SOE-N-60 添加量为 1.0%; B. 油相体积分数为 83%。

图 10 HIPEs 的触变图

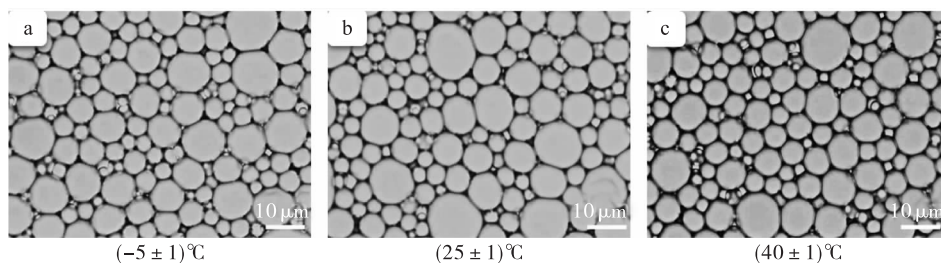


图 11 不同温度条件下贮存 24 h 后,恢复至室温 HIPEs 的光学显微镜图

3 结论

以 SOE-N-60 为乳化剂,通过一步法制备了 HIPEs;SOE-N-60 添加量为 1.0% 时,可稳定体积分数高达 74%~86% 的大豆油;油相体积分数为 83% 时,SOE-N-60 添加量为 0.6%~1.5% 均可形成 HIPEs;所形成的 HIPEs 内部结构排列紧密,且具有良好的热稳定性;流变学测试表明 HIPEs 内部形成弹性凝胶网络结构,触变实验表明由 SOE-

由图 10 可见:剪切速率由 0.1 s^{-1} 增加至 10 s^{-1} 时,乳液的黏度下降,呈现剪切变稀的特性,这可能是由于在高剪切速率下乳液液滴的排列发生变化,乳液网络结构被破坏;而剪切速率由 10 s^{-1} 降低至 0.1 s^{-1} 时,乳液黏度几乎恢复至初始状态,表明乳液结构已重新建立。通过比较第一阶段和第三阶段的黏度发现,不同油相体积分数和不同 SOE-N-60 添加量制备的 HIPEs 的恢复程度都在 80% 以上(表 1、表 2),说明由 SOE-N-60 稳定的 HIPEs 具有较好的触变恢复性能。

表 1 不同油相体积分数的 HIPEs 触变恢复程度

油相体积分数/%	74	77	80	83	86
恢复性能/%	95.5	96.4	96.3	81.6	82.1

表 2 不同 SOE-N-60 添加量的 HIPEs 触变恢复程度

SOE-N-60 添加量/%	0.6	0.8	1.0	1.5
恢复性能/%	81.5	80.1	81.6	86.0

2.4 HIPEs 的稳定性

以 0.6% SOE-N-60 稳定的内相体积分数为 83% 的 HIPEs 为例,按 1.2.2.5 方法考察 HIPEs 的稳定性。经观察不同温度下乳液外观发现,HIPEs 在不同温度下的相体积均无变化,且无分层现象。HIPEs 恢复至室温的光学显微镜图见图 11。

由图 11 可见,HIPEs 在 $(-5 \pm 1)^\circ C$ 、 $(25 \pm 1)^\circ C$ 、 $(40 \pm 1)^\circ C$ 贮存 24 h 后,乳液液滴粒径基本无变化,HIPEs 仍保持良好的内部网络结构,这将进一步拓宽 HIPEs 在日常应用中的潜力。

N-60 稳定的 HIPEs 的触变恢复程度都在 80% 以上,说明由 SOE-N-60 稳定的 HIPEs 均具有较好的触变恢复性能。

参考文献:

- [1] XU Y, TANG C, BINKS B. Ultraefficient stabilization of high internal phase emulsions by globular proteins in the presence of polyols: importance of a core-shell nanostructure [J/OL]. Food Hydrocoll, 2020, 107:

- 105968 [2020 - 09 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105968>.
- [2] LIU X, GUO J, WAN Z. Wheat gluten - stabilized high internal phase emulsions as mayonnaise replacers[J]. *Food Hydrocoll*, 2018, 77: 168 - 175.
- [3] WIJAYA W, MEEREN P, DEWETTINCK K. High internal phase emulsion (HIPE) - templated biopolymeric oleofilms containing an ultra - high concentration of edible liquid oil[J]. *Food Funct*, 2018, 9: 1993 - 1997.
- [4] JIAO B, SHI A, WANG Q, et al. High - internal - phase Pickering emulsions stabilized solely by peanut - protein - isolate microgel particles with multiple potential applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57 (30): 9274 - 9278.
- [5] LIM H, KASSIM A, HUANG N. Three - component olive oil - in - water high internal phase emulsions stabilized by palm surfactant and their moisturizing properties [J]. *J Disper Sci Technol*, 2009, 31(1): 95 - 101.
- [6] PARK C, CHO W, LEE S. Emulsion stability of cosmetic creams based on water - in - oil high internal phase emulsions[J]. *Korea - Australia Rheol J*, 2003, 15: 125 - 130.
- [7] XU Y, TANG C, LIU T. Ovalbumin as an outstanding Pickering nanostabilizer for high internal phase emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(33): 8795 - 8804.
- [8] WANG A, PATERSON T, OWEN R. Photocurable high internal phase emulsions (HIPEs) containing hydroxyapatite for additive manufacture of tissue engineering scaffolds with multi - scale porosity[J]. *M Sci Eng C Mater Bioppl*, 2016, 67: 51 - 58.
- [9] CALDERÓ G, LLINÁS M, GARCÍA - CELMA M. Studies on controlled release of hydrophilic drugs from W/O high internal phase ratio emulsions[J]. *J Pharm Sci*, 2010, 99(2): 701 - 711.
- [10] ZHOU F, ZENG T, YIN S. Development of antioxidant gliadin particle stabilized Pickering high internal phase emulsions (HIPEs) as oral delivery systems and the in vitro digest fate[J]. *Food Funct*, 2018, 9(2): 959 - 970.
- [11] IKEM V, MENNER A, BISMARCK A. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(43): 8277 - 8279.
- [12] WILLIAMS J. High internal phase water - in - oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality[J]. *Langmuir*, 1991, 7(7): 1370 - 1377.
- [13] ZOU S, YANG Y, LIU H. Synergistic stabilization and tunable structures of Pickering high internal phase emulsions by nanoparticles and surfactants [J]. *Colloid Surface A*, 2013, 436: 1 - 9.
- [14] CHASSAING B, KOREN O, GOODRICH J. Dietary emulsifiers impact the mouse gut microbiota promoting colitis and metabolic syndrome [J]. *Nature*, 2015, 519: 92 - 96.
- [15] 刘广宇, 孙永强, 李秋小. 椰子油脂乙氧基化物的合成[J]. *日用化学工业*, 2007(6): 29 - 32.
- [16] POWELL K, DAMITZ R, CHAUHAN A. Relating emulsion stability to interfacial properties for pharmaceutical emulsions stabilized by Pluronic F68 surfactant[J]. *Int J Pharm*, 2017, 521(1/2): 8 - 18.
- [17] 赵国玺, 朱瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 1 - 10.
- [18] ZHANG Q T, TU Z C, WANG H, et al. Functional properties and structure changes of soy bean protein isolate after subcritical water treatment[J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(6): 3412 - 3421.
- [19] 芦鑫, 孙强, 张丽霞, 等. 亚临界水水解脱脂高温芝麻饼粕中蛋白与糖类研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(10): 66 - 72.
- [20] 颜征. 莲房多酚的亚临界水萃取、组成及活性评价[D]. 江苏 镇江: 江苏大学, 2019.
- [13] SEREEWATTHANAWUTA I, PRAPINTIPA S, WATCHIRARUJI K, et al. Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(3): 555 - 561.
- [14] 韩富亮, 袁春龙, 郭安鹊, 等. 二喹啉甲酸(BCA)法分析蛋白多肽的原理、影响因素和优点[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(11): 202 - 207.
- [15] 芦鑫, 胡东彬, 贾聪, 等. 体外模拟消化芝麻蛋白产生多肽的抗氧化性分析[J]. *中国油脂*, 2020, 45(5): 63 - 66, 81.
- [16] BUDRAT P, SHOTIPRUK A. Enhanced recovery of phenolic compounds from bitter melon (*Momordica charantia*) by subcritical water extraction[J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 66(1): 125 - 129.

(上接第 42 页)