

文章编号:1673-1689(2007)04-0016-06

亲脂性乳化剂的性质和用量对 W/O/W 型复合乳状液稳定性的影响

魏慧贤^{1,2}, 钟芳², 麻建国²

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 教育部食品科学与安全重点实验室, 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了亲脂性表面活性剂的性质和用量对 W/O/W 型复合乳状液稳定性的影响, 采用两种类型的亲脂性表面活性剂: 新型的聚合型高分子表面活性剂聚氧乙烯(30)二聚羟基硬脂酸酯(Arlacel P135)和传统的小分子表面活性剂 Span80 和 Tween80 的混合物(质量比 9:1, HLB=5.4)制备复乳。采用离心保留率、光学显微镜和黏度等方法评价初乳和复乳的稳定性。结果表明, 与小分子表面活性剂 Span80 和 Tween80 的混合物相比, 大分子聚合表面活性剂 Arlacel P135 可以显著地提高复合乳状液的稳定性, 在优化的条件下复乳的稳定性可以达到 2 000 r/min 离心 15 min 不分层。

关键词: W/O/W 型复乳; 小分子亲脂性表面活性剂; 大分子亲脂性表面活性剂; 稳定性

中图分类号: TS 202

文献标识码: A

Influences of Nature and Concentration of Lipophilic Emulsifier on Stability of W/O/W Multiple Emulsions

WEI Hui-xian^{1,2}, ZHONG Fang¹, MA Jian-guo¹

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, the influences of type and concentration of the lipophilic emulsifier on the W/O/W multiple emulsion's stability were investigated. Two types of lipophilic emulsifier: macromolecular surfactant PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P135), mixture of small molecular surfactant Span80 and Tween80 (weight ratio=9:1) were used as lipophilic emulsifier to prepare multiple emulsion. Centrifugal creaming volume, light microscopy and viscosity were used to estimate the emulsion's stability. The results presented have indicated that macromolecular surfactant Arlacel P135 significantly improve the multiple emulsion's stability compared to that of the mixture of Span80 and Tween80.

Key words: W/O/W multiple emulsion; small molecular surfactant; macromolecular surfactant; mixture; stability

收稿日期: 2006-05-20.

基金项目: 无锡市科技局社会发展项目(CS030011); 江南大学青年基金项目(2005LQN007).

作者简介: 魏慧贤(1971-), 女, 山东淄博人, 食品科学博士研究生, 讲师.

通讯作者: 麻建国(1956-), 男, 苗族, 贵州松桃人, 教授, 理学博士, 博导. 主要从事食品胶体领域研究. Email:

fzhong@nanjin.edu.cn

复合乳状液又称为“多重乳状液”或“乳中之乳”,即一种乳状液的分散相液滴中又包含另外一种更小的液滴,一般有 O/W/O 和 W/O/W 两种类型。复乳体系是多相体系,以 W/O/W 型为例,具有内水相、油相、外水相三相,并在相界面处有内油水界面膜和外油水界面膜,即具有所谓的“两膜三相”结构,这样可以将一些性质不同的物质分别溶解在不同的相中,起到隔离、保护、缓释、控释、靶向释放等效果,故复乳在药剂学、食品、化妆品、膜分离、乳胶漆等许多领域有广阔的应用前景^[1-2]。

复乳本质上是热力学不稳定体系,其失稳的途径主要有^[3]:(1)絮凝、聚结和分层;(2)内水珠的奥氏熟化或相互聚结;(3)油膜破裂和聚结成油滴,内外水相合并;(4)在复乳的物理状态维持稳定的情况下,内外水相的物质透过油膜而相互传递。复乳的不稳定性限制了其在各个领域的广泛应用。所以提高复乳的稳定性成为近年来研究热点,国内外很多学者从不同的角度进行了很多研究工作^[4-9],主要集中在提高复乳的稳定性和内容物的控制释放,最新的进展包括使用聚合型的乳化剂提高内界面的覆盖率和更好地锁定分散相。聚合物乳化剂一般为多功能化合物,除作为乳化剂外,还可能具有调理、成膜、增稠和调节流变性等作用。

本研究的目的是考察新型的大分子亲脂性乳化剂 Arlacel P135 与传统的小分子亲脂性乳化剂对复乳的稳定性的影响规律的异同。Arlacel P135, INCI 命名为 PEG-30 Dipolyhydroxystearate (聚氧乙烯(30)二聚羟基硬脂酸酯),是 A-B-A 型嵌段共聚物,相对分子质量约为 5 000。本研究以传统的小分子表面活性剂 Span80 和 Tween80 按 9:1 的质量比复配的混合物作为参比,考察这种新型的大分子聚合型乳化剂对 W/O/W 型复乳的稳定性的影响。之所以选择 Span80 和 Tween80 混合物的复配质量比为 9:1 是因为我们在以前的研究中发现用 Span80 和 Tween80 复配作为亲脂性乳化剂制备复乳时,Span80 和 Tween80 的最优质量配比是 9:1,在这一配比下所制备复乳稳定性最好。

1 材料与方 法

1.1 仪器与材料

均质机:FJ-200 高速分散均质机,转速 300~23 000 r/min,上海标本模型厂生产;粘度仪:NDJ-79 型旋转式粘度仪,同济大学机电厂生产;离心机:80-2 型离心沉淀机,江苏常州国华仪器厂生产;显微镜:Angel AQ-2010C 高倍相差显微镜。

液体石蜡:国药集团化学试剂有限公司产品;Arlacel P135:美国 ICI 公司生产;Tween80 和 Span80,国药集团化学试剂有限公司提供;胰岛素注射液:徐州万邦生化制药厂产品。以上试剂均为化学纯。

1.2 方法

1.2.1 复乳的制备 复乳的制备采用两步乳化法^[7]。

初乳制备条件:亲脂性乳化剂加入到液体石蜡中,在 50 ℃ 条件下溶解;内水相为 4 U/mL 的胰岛素水溶液,预热到 30 ℃;用 10 000 r/min 的转速(FJ-200 高速分散均质机,上海标本模型厂)搅拌油相,并将内水相缓慢加入到油相中,内水相与油相的质量比为 1:1,搅拌 7 min,制得初乳;

复乳的制备条件:亲水性乳化剂(Span80:Tween80 质量比为 2:1,HLB=7.5)在外水相中的质量分数为 10%,在 60 ℃ 水浴中溶解,用 3 000 r/min 的转速搅拌并缓慢加入初乳,初乳与外水相的质量比为 1:1,搅拌 5 min,制得复乳。

1.2.2 初乳和复乳性质和稳定性的评价

1) 黏度的测定 用 NDJ-79 型旋转式粘度仪在 20 ℃ 下测定初乳和复乳的黏度,其中初乳用中号铜转筒,复乳用大号铜转筒。

2) 显微结构的观察

初乳显微结构的观察:初乳用液体石蜡稀释 10 倍后制备玻璃片,在 Angel AQ-2010C 高倍相差显微镜(安琪精密仪器有限公司)上观察其微观结构,使用 40 倍物镜,并拍摄其显微相片。

复乳显微结构的观察:取少量复乳制备玻璃片,在 Angel AQ-2010C 高倍相差显微镜上观察其微观结构,40 倍物镜,并拍摄其显微相片。

3) 初乳和复乳稳定性的测定

初乳和复乳的稳定性用离心后的乳层保留率表示。初乳的乳层保留率的测定方法是取少量样品置于刻度离心管中,在离心沉淀机(80-2 型离心沉淀机,江苏常州国华仪器厂)中以 4 000 r/min 的转速离心 15 min,读取离心管中的总物料体积及顶部析出的油相的体积,用以下方程式(式 1)计算乳层保留率:

$$\text{乳层保留率} = \frac{\text{总体积} - \text{油相体积}}{\text{总体积}} \times 100\% \quad (1)$$

复乳的乳层保留率的测定方法与上同,只不过其离心分层分出的是水层,离心条件为 2 000 r/min 的转速下离心 15 min,相应的计算公式为:

$$\text{乳层保留率} = \frac{\text{总体积} - \text{水相体积}}{\text{总体积}} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 Arlacel P135 和 Span80、Tween80 复配混合物对复乳稳定性的影响的比较研究 分别以 Span80 和 Tween80 混合物(质量比 9:1, HLB=5.4)和以 Arlacel P135 作为亲脂性乳化剂,在不同的用量下制备复乳,亲脂性乳化剂在油相中的质量百分浓度见表 1 和表 2,按 1.2.1 及 1.2.2 的方法制备复乳并考察这两种乳化剂对复乳稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 Span80、Tween80 复配混合物的用量对复乳稳定性的影响

以 Span80、Tween80 复配混合物作为亲脂性乳化剂所制备的初乳和复乳的性质列与表 1。表中的结果表明,随着乳化剂用量的增加,初乳的黏度增大,离心稳定性先增加后有所降低;复乳的黏度和离心稳定性都线性增大。

初乳的黏度随乳化剂用量的增加而增加是因为乳化剂用量增加,可以帮助稳定更大的相界面面积,所以初乳乳滴粒径减小,数目增加,溶剂化效应增强,同时油相的黏度也增加,这些都使初乳的黏度增大;初乳的离心稳定性先提高后降低的原因是,对于乳状液体系来说,发生离心分层的速度与其分散相的粒径有关,根据 stocks 定律(式 3),

$$u_T = \sqrt{\frac{4d(\rho - \rho_s)\omega^2 R}{3\rho_s \zeta}} \quad (3)$$

式中, u_T 为乳滴在连续相中的沉降速率, ρ 、 ρ_s 、 ζ 、 ω 、 R 分别为连续相和分散相的密度、摩擦阻力系数、离心角速度和旋转半径,可知乳液体系的离心分层速度与分散相的粒径的平方根成正比,粒径越小,分层速度越小,所以,随着乳化剂浓度的增加,初乳的分散相粒径减小,离心稳定性提高,但是随着乳化剂浓度的继续增大,当分散相粒径太小时,决定初乳的离心稳定性的主要因素就不再是乳滴在连续相中的沉降速率,而是奥氏熟化效应。根据 Kelvin 方程(式 4),微水滴在油相中的溶解度的增大与滴径的倒数呈指数关系,

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = 1 + \frac{2\gamma V_M}{RT r} \quad (4)$$

c_∞ 水在平面的油水界面上在油中的溶解度, c_r 在半径为 r 的液滴表面上在油中的溶解度, γ : 油水界面张力, V_M : 水的摩尔体积。所以,当乳化剂用量的增加导致初乳的微水滴粒径继续降低时,分散相水滴在油相中的溶解度增大,奥氏熟化效应导致小液滴逐渐萎缩(溶解)而大液滴长大,体系的平均滴

径增大,乳滴的聚集速率和分层速率都增大,稳定性降低^[8]。从表中的数据可以看出,15%的复配乳化剂浓度所制备的初乳的离心稳定性最高,再提高其浓度反而使初乳稳定性降低。

表 1 中的数据表明复乳的黏度和稳定性都随乳化剂用量的增加而增大,是因为在乳化剂用量较少的时候,乳化剂的增加提高了初乳的稳定性从而进一步提高复乳的稳定性,当乳化剂的用量过大使得初乳的稳定性降低的时候,过量的乳化剂储存在油相中,在第二步乳化制备复乳时会吸附到外油水界面,一方面降低外油水界面的表面张力,另一方面使得复乳滴的粒径降低,数目增多,黏度增大,分层速度降低,这些因素都导致复乳稳定性的提高。

2.2 Arlacel P135 的用量对复乳稳定性的影响

以 Arlacel P135 作为亲脂性乳化剂所制备的初乳和复乳的性质列于表 2。表中的结果表明,Arlacel P135 是一种性能优良的 W/O 型表面活性剂,用它制备的初乳稳定性较好,而且几乎与用量没有什么关系,5%的质量分数即可制备较稳定的初乳,而质量分数高到 30%时也没有观察到稳定性的降低,说明奥氏熟化的影响也基本可以忽略,这主要是因为 Arlacel P135 作为一种高分子的聚合型表面活性剂,亲水亲油性比较强,体积比较大(见图 1),在水油界面吸附力较强,而且吸附后较稳定^[9],不容易解吸(见图 2),所以形成的初乳稳定性很高而且奥氏熟化的影响不明显。初乳的黏度随乳化剂用量的增加而增大主要是因为乳化剂用量的增加增大了连续相的黏度^[10]。

复乳的黏度随 Arlacel P135 的浓度增大而轻微增大,但稳定性却是先增大后降低,当 Arlacel P135 在油相的质量分数达到 20%复乳达到最高的稳定性,乳化剂浓度的再增加会导致复乳稳定性的急剧降低,这主要是由于乳化剂的用量过大导致初乳的粘度很大,在第二步搅拌过程中,在外水相分散效果较差,所形成的复乳滴粒径较大,以致所形成的复乳稳定性降低^[11]。

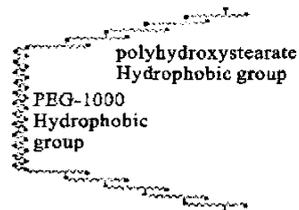


图 1 Arlacel P135 的分子结构示意图

Fig. 1 Structure of molecular of Arlacel P135

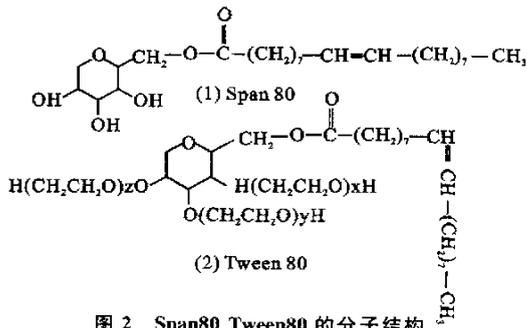


图 2 Span80 Tween80 的分子结构

Fig. 2 Structure of molecules of Span80 and Tween80

配作为亲脂性乳化剂所制备的初乳和复乳,这是由于作为聚合型乳化剂,Arlacel P135 的结构(图 1)与小分子的 Span80 和 Tween80 的结构(图 2)有显著的不同。Arlacel P135 的亲水基是线性的聚氧乙烯(30)链,比 Span80 和 Tween80 的亲水基大数倍,而亲油基团是两个固定的大体积的聚羧基硬脂酸酯长链,共同构成一个楔型结构,这种结构使得 Arlacel 更易吸附到水-油界面,并在界面上形成一个特殊的不易转动的立体空间结构,而 Span80 和 Tween80 只能在界面一般性的吸附,不存在特殊的立体空间稳定结构(见图 3),所以 Arlacel P135 所形成的 W/O 初乳要稳定得多,另外,Arlacel P135 的分子量约为 5 000,Span80 和 Tween80 的相对分子质量分别为 487 和 1364,所以 Arlacel P135 的大的乳化剂体积和相对分子质量为 W/O 乳液提供了提供额外的稳定作用。

2.3 Arlacel P135 和 Span80、Tween80 复配物对复乳稳定性的影响的比较

从表 1 和表 2 中的结果可以看出,以 Arlacel P135 作为亲脂性乳化剂制备复乳,不论是初乳还是复乳的稳定性都明显优于以 Span80 和 Tween80 复

表 1 Span80 与 Tween80 按 9:1 的质量比复配作为亲脂性乳化剂制备的初乳和复乳的性质

Tab. 1 Viscosities and stabilities of primary and multiple emulsions prepared by using blends of small molecular surfactant (Span80 and Tween80 at mass ratio of 9 : 1) as lipophilic emulsifier

实验号	亲脂性乳化剂 质量分数/%	初乳黏度/ (mPa·s)	初乳离心 保留率/%	复乳黏度/ (mPa·s)	复乳离心 保留率/%
1	1	83	59	7.5	45.3
2	5	97	63	6.8	51.1
3	10	165	76	7.6	58.0
4	15	197	77	9.2	66.1
5	20	270	72	11.4	75.0
6	25	320	73	13.5	80.2
7	30	350	69	16	81.3

表 2 以 Arlacel P135 作为亲脂性乳化剂制备的初乳和复乳的性质

Tab. 2 Viscosities and stabilities of primary and multiple emulsions prepared by using macro-molecular surfactant (Arlacel P135) as lipophilic emulsifier

实验号	亲脂性乳化剂 质量分数/%	初乳黏度/ (mPa·s)	初乳离心 保留率/%	复乳黏度/ (mPa·s)	复乳离心 保留率/%
8	1	130	91	4.1	66.7
9	5	240	92.7	4.9	83.4
10	10	290	92.2	5.0	89.2
11	15	390	98.9	6.3	91.5
12	20	480	100	5.9	100
13	25	640	98.7	7.6	78.2
14	30	830	100	8.4	62.4

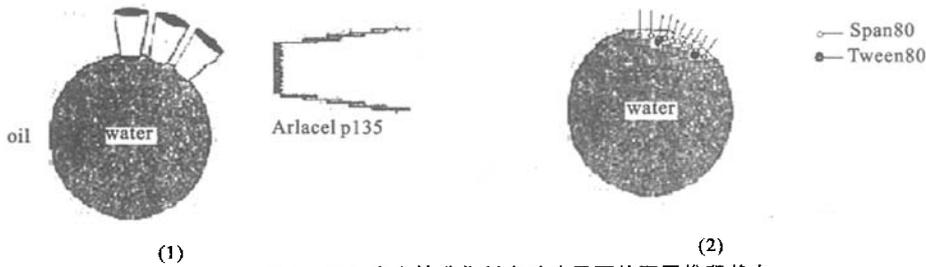


图3 两种亲脂性乳化剂在乳液界面的不同堆积状态

Fig. 3 Different arrange status of the two types of lipophilic surfactant at the water-oil interface

通过显微镜对两种乳化剂的复乳进行比较,发现两种复乳的结构明显不同(图4、5),使用 Span80 和 Tween80 作为亲脂性乳化剂所制备的复乳滴较大而且不均匀,复乳滴中的内水滴较大,可以清晰地看到。而使用 Arlachel P135 作为亲脂性乳化剂制备的复乳滴较小而且均匀,复乳滴内的内水滴也很不明显,产生这种现象的原因如前所述,Span80 和 Tween80 是小分子的乳化剂,其分子量和体积都远远小于 Arlachel P135,所以其制备得到的初乳黏度较小,平均比 Arlachel P135 作为亲脂性乳化剂制备的初乳的黏度小1~2倍(见表1表2中的黏度数据),稳定性差,在制备复乳的时候,在剪切力的作用下,初乳较容易被打散,也较容易再相互聚合,这些都增加了复乳滴粒径的不均匀性,而且内水滴的奥氏熟化效应导致内水滴较大,这些都导致复乳的稳定性降低。而 Arlachel P135 作为亲脂性乳化剂制备的初乳黏度很大,平均比 Span80 和 Tween80 作为亲脂性乳化剂所制备初乳的黏度大1倍,这样在制备复乳的时候,在剪切力的作用下可以较均匀的分散,得到比较刚性的复乳滴,而且相互间不容易再发生二次聚合,所以复乳滴粒径较均匀,而且由于 Arlachel P135 较大的相对分子质量和不易转动的立体空间结构,奥氏熟化效应也不明显,所以内水滴也较小,在显微相片中几乎难以辨别。所以 Arlachel P135 作为亲脂性乳化剂制备的复乳比 Span80 和 Tween80 作为亲脂性乳化剂制备的复乳,不论是在显微结构上,还是在宏观的稳定性上,都优于后者。

3 结 语

与 Span80 和 Tween80 复配作为亲脂性乳化剂制备的复乳相比较,使用聚合型大分子表面活性剂 Arlachel P135 作为亲脂性乳化剂制备复乳,由于 Arlachel P135 分子较大,具有体积相对较大的亲水

端和两条大的亲油聚羟基硬脂酸酯链,在乳化过程中能更容易地吸附到油水界面,并在界面上形成一个特殊的不易转动的“楔型”的立体空间结构,所以能形成稳定性显著提高的 w/o 型乳液,用这种初乳制备的复合乳状液稳定性也显著提高,但当 Arlachel P135 在油相中的浓度超过 20% 以后,由于初乳的黏度过高,在外水相中的均匀分散变得困难,所形成的复乳滴较大,复乳的稳定性反而降低。

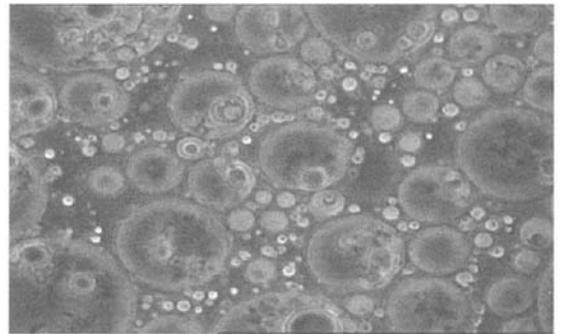


图4 用 Span80、Tween80 混合物制备的复乳的显微照片,40倍物镜

Fig. 4 Microscopy of the multiple emulsion prepared using mixture of Span80 and Tween80 (mass ratio, 9 : 1), 40×

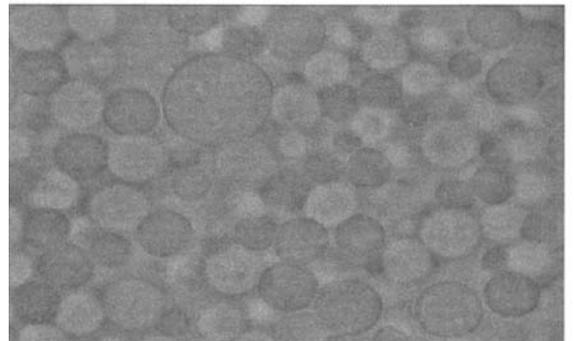


图5 用 Arlachel P135 制备的复乳的显微照片,40倍物镜

Fig. 5 Microscopy of the multiple emulsion prepared using Arlachel P135, 40×

参考文献(References):

- [1] 陆彬, 药物新剂型与新技术[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.
- [2] Nissim Garti. Double emulsions-scope, limitations and new achievements[J]. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 1997, 123:233-246.
- [3] M Kanouni, H L Bosano, N Naouli. Preparation of a stable double emulsion($w_1/o/w_2$): role of the interfacial films on the stability of the system[J]. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2002, 99:229-254.
- [4] Nissim Garti. Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications[J]. **Lebensmittel-Wissenschaft-Und-Technologie**, 1997, 30(3):222-235.
- [5] N Jager-Lezer, I Terrisse, F Bruneau, et al. Influence of lipophilic surfactant on the release kinetics of water-soluble molecules entrapped in a W/O/W multiple emulsion[J]. **Journal of Controlled Release**. 1997, 45:1-13.
- [6] 李光水, 雍国平, 许萍, 等. W/O/W多重乳状液的实验研究[J]. 食品工业科技, 2001, 22(3):25-26.
LI Guang-shui, YONG Guo-ping, XU Ping, et al. Study on W/O/W multiple emulsions[J]. **Science and Technology of Food Industry**. 2001, 22(3):25-26. (in Chinese)
- [7] Matsumoto S, Kita Y, Yonezawa D. An attempt at preparing water-in-oil-in-water multiple phase emulsions[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1976, 57(2): 353-361.
- [8] Henri L Tosana, Franxois G Gandolfo, Jean-Denis P Hidrot. Stability of $w_1/o/w_2$ multiple emulsions, Influence of ripening and interfacial interactions[J]. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**. 1998, 138:109-121.
- [9] 赵谋明, 赵强忠, 王才华, 等. 乳化剂的HLB值对搅打稀奶油搅打性能的机理研究[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(6):10-14.
ZHAO Mou-ming, ZHAO Qiang-zhong, WANG Cai-hua, et al. Effects of HLB value of emulsifiers on the whipping properties of the whipping cream and its mechanism[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2005, 24(6):10-14. (in Chinese)
- [10] 何强, 江波. 黄原胶和瓜尔豆胶的复配稳定剂对冰淇淋品质和流变性的影响[J]. 无锡轻工大学学报:食品生物技术, 2004, 23(3):46-50.
HE Qiang, JIANG Bo. Influence of xanthan gum and guar gum blends on the quality and Rheological properties of ice cream[J]. **Journal of Wuxi University of Light Industry**, 2005, 23(3):46-50. (in Chinese)
- [11] Jim Jiao, Diane J, Burgess, Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsions containing span 83 and tween 80[J]. **AAPS PharmSci**, 2003, 5(1):152-164.

(责任编辑:杨萌)