

单甘油脂类泡沫的稳定机理

胡耀强¹, 燕永利^{1,2}, 屈撑囤², 张宁生²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安石油大学化学化工学院, 710065, 西安)

摘要: 对单甘油脂类表面活性剂单硬脂酸甘油酯(GMS)及单月桂酸甘油酯(GML)的发泡性能及泡沫稳定性进行研究,同时用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)及 α -烯基磺酸钠(AOS)做对比实验. 采用黏度仪和偏光显微镜分析溶液及泡沫相态的流变行为和微观结构,来探讨发泡性能及泡沫稳定性机理. 结果显示,溶液浓度是主要影响因素,当 $w(\text{GMS})$ 为0.1%~10%时,发泡体积存在一个最大值,在同一浓度时其泡沫稳定时间长于GML. 当 $w(\text{GMS})$ 达到4%时,其泡沫半衰期达到20 d以上. 比较微观结构发现,溶液中超过临界胶束浓度(CMC)后形成的聚集体(层状液晶)具有减缓排液速率、增强Gibbs-Marangoni效应及使泡沫粒径均一化等特性,共同作用增加了泡沫稳定性.

关键词: 单硬脂酸甘油酯;单月桂酸甘油酯;排液;层状液晶;泡沫稳定性

中图分类号: O648.24 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)08-0130-05

Stability Mechanism of Mono-Glycerol Ester Foams

HU Yaoqiang¹, YAN Yongli^{1,2}, QU Chengtun², ZHANG Ningsheng²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Glycerol monostearate (GMS) and glycerol monolaurate (GML) were investigated by viscometer and microscope. The results show that foams of GMS gets more steady than GML at the same concentration, the survival time of GMS/4% (mass fraction) foams persists over 20 days. The concentration of surfactant is the main factor for the survival time. Once the concentration exceeds the critical micelle concentration (CMC), a great deal of lamellar liquid crystal (LLC) displaying the cross figure is discovered in the GMS solution, conversely, the extremely small amount in the GML, so the LLC may increase the foams stability. Furthermore, the same experiment was conducted to exhibit the identical conclusion by sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and α -olefin sulfonate(AOS). Three important factors enhance the stability of foams via slowing down the drainage speed of liquid films, increasing the Gibbs-Marangoni mechanism, and equalizing the bubble size.

Keywords: glycerol monostearate; glycerol monolaurate; drainage; lamellar liquid crystal; foam stability

泡沫是一种通过表面活性剂稳定的气液混合物,属于不稳定体系^[1],被广泛应用于生产生活的众多领域,如洗涤、食品加工、化妆品、个人和家庭防护用品,以及矿石浮选、消防和油气田开发等^[2-4]. 近年来,泡沫又被作为金属多孔材料产品生

产来开发利用^[5]. 泡沫稳定性是应用中一个关键因素,其稳定时间有非常大的跨度,从几分钟到数月不等. 泡沫破裂主要经历液膜排液、气泡合并两个过程,而其破裂机理还不十分清楚^[6]. 影响泡沫稳定性的因素也是多样的,研究者应用的研究工具和方法

也不尽相同^[7-9].

单硬脂酸甘油酯(GMS)和单月桂酸甘油脂(GML)是两种常见的单甘脂类添加剂,被广泛用作食品、药品工业的乳化剂和分散剂^[10-12],其发泡性能及泡沫稳定性未见报道. 本文借助 GMS 及 GML 进行发泡实验,通过对体系黏度、流变性及泡沫微观结构的分析来探讨影响泡沫稳定性的机理,为工业应用提供理论指导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GMS、GML 由浙江物美化学品有限公司生产,质量分数均为 99%,实验中溶液配制采用的是去离子水.

Olympus BH-2 型光学显微镜,由日本 Olympus 公司生产;Haake RV-30 型旋转黏度计,由德国 Haake 公司生产;GJ-3S 型数显高速搅拌机,由青岛海通达仪器厂生产.

1.2 实验过程

1.2.1 泡沫制备 GMS、GML 初步实验发现,在考察的 0~60 ℃内,GMS 在 60 ℃时发泡性能良好,GML 在 20 ℃时发泡性能最佳,故确定 GMS 在 60 ℃进行发泡实验,GML 在 20 ℃进行. 两者各配制质量分数为 0.1%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%和 10.0%溶液各一份,经搅拌初步溶解后高速搅拌,转速控制在 8 000 r/min,3 min 后形成泡沫.同时,选用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)及 α -烯基磺酸钠(AOS)在 20 ℃常温下进行对比实验.

1.2.2 稳定性评价 将 1.2.1 中生成的泡沫转入自制排液量筒中,排出 50 mL 水的时间确定为半衰期,以此评价泡沫稳定性.

1.2.3 流变性测试 GMS、GML 水溶液及泡沫流

变性采用 Haake RV-30 型旋转黏度计(转筒)进行测定,剪切速率范围 0~400 s⁻¹,测试温度对应 1.2.1 中泡沫制备实验温度.

1.2.4 微观结构 采用 Olympus BH-2 型显微镜,在平场光和偏振光下观察并拍照.

2 结果与讨论

2.1 GMS 及 GML 发泡性能及稳定性评价.

表 1 显示,在质量分数为 0.1%~10%的实验区间内,GMS 泡沫体积在 170~500 mL 之间,含气率(体积分数)为 41%~76%,表明 GMS 在 60 ℃时发泡性能良好. 泡沫体积随溶液质量分数同向变化,质量分数为 2%时体积可达 500 mL,之后出现一个稳定区间,伴随微量调整,总体发泡量略小于 SDBS 及 AOS. 半衰期显示 GMS 泡沫稳定性能良好, w (GMS)为 0.5%可稳定 2.5 h, w (GMS)增加到 4%时,20 d 内未见明显排液和泡沫破裂现象发生,说明浓度增大对泡沫体积及稳定性有促进作用,其稳定性远远大于 SDBS 及 AOS. GML 在 20 ℃时发泡性能较差, w (GML)为 5%时泡沫体积仅为 190 mL,比同浓度 GMS 减少 290 mL. 泡沫稳定性也差,质量分数为 10%时半衰期仅为 67 s,其稳定性也明显小于 SDBS 和 AOS.

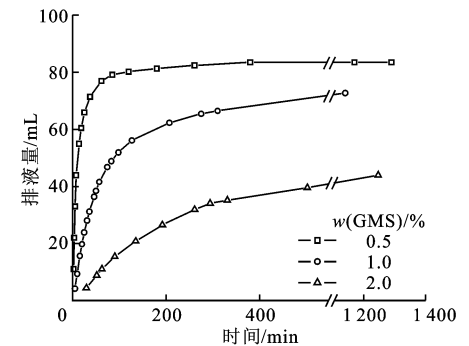
图 1 中 GMS、GML 泡沫排液规律显示(在两个月实验时间内,质量分数为 3%以上 GMS 泡沫未见排液现象,质量分数小于 3%的 GML 未见有明显的泡沫产生,故图中未显示),浓度增加能显著减缓排液速率,并减少总排液量. 同时,GML 排液速率明显大于 GMS,泡沫稳定性差,证明排液速率与稳定性成正比.

2.2 流变性

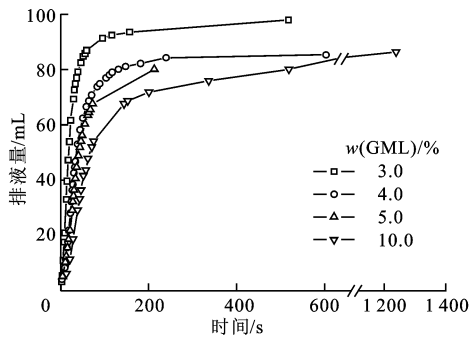
胶体分散体系的流变特性是微观结构和相互作

表 1 GMS、GML 发泡体积及泡沫半衰期

$w/\%$	发泡体积/mL				半衰期/min			
	GMS	GML	SDBS	AOS	GMS	GML	SDBS	AOS
0.1	170		400	400			6.5	7.4
0.5	450		400	540	150		6.5	7.4
1.0	450		500	570	378		5.9	7.1
2.0	500		530	550	1 140		6.5	7.5
3.0	480	130	570	570	10 080	0.317	6.1	7.5
4.0	500	150	570	580	28 800	0.567	6.7	8.5
5.0	480	190	570	530	>86 400	0.683	6.9	8.4
10.0	480	410	440	550	>86 400	1.117	19.8	10.4



(a)GMS



(b)GML

图 1 GMS、GML 的泡沫排水曲线

用力的宏观体现^[13].

鉴于 GML 和 SDBS 及 AOS 的半衰期相近,都远小于 GMS,故只选取 GML 及 GMS 进行流变性实验.表 2 显示,GMS 及 GML 溶液及泡沫黏度随浓度增加而增加, $w(\text{GMS})$ 为 1%~3%、4%~5% 时的黏度增加量更明显,分别为 86.0 mPa·s 和 442 mPa·s,这和表 1 中泡沫的半衰期变化规律一致,但不同于发泡量变化, $w(\text{GMS})$ 大于 2% 以后没有对发泡量产生明显影响,只增加其稳定性. GML 溶液和泡沫黏度要远小于同浓度的 GMS 值,这和其泡沫稳定性是一致的,可以定性地说明黏度增大可以提高泡沫稳定性.

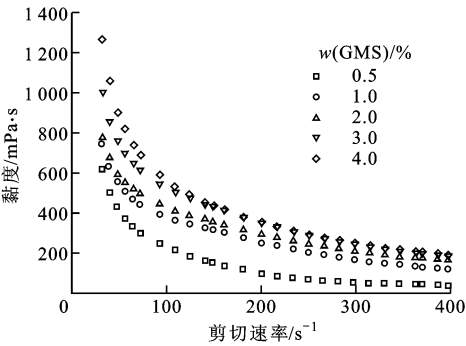
由于表 2 显示 GML 黏度较小,图 2 中仅对 GMS 溶液及泡沫进行流变性测定,来深入研究发泡性能及稳定性与流变性之间的关系.

图 2 显示,各浓度的 GMS 溶液及泡沫属于非牛顿流体,呈现塑性或 Herschel-Bulkley 流变模式,存在切稀现象^[13].图 2a 显示在各剪切速率下,泡沫质量分数处于 0.5%~2.0% 之间的黏度增加明显大于 2.0%~4.0% 之间的增加.在相同剪切速率下,质量分数为 2.0% 以上时黏度增量较小.图 2b 显示溶液黏度也存在同样的规律,但各剪切速

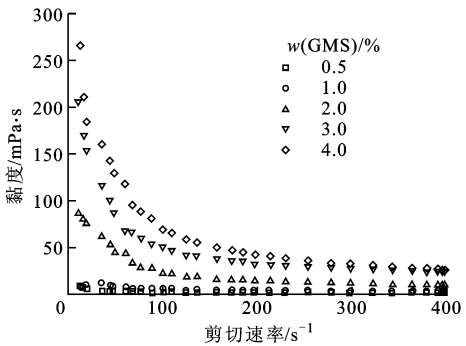
表 2 GMS 和 GML 泡沫及溶液黏度

$w/\%$	黏度/mPa·s			
	GMS 溶液	GMS 泡沫	GML 溶液	GML 泡沫
0.5	0.637	324	0.526	
1.0	5.13	370	3.23	
2.0	36.90	577	4.33	
3.0	91.10	654	4.23	190
4.0	108.00	709	6.78	318
5.0	550.00	772	21.90	346
10.0	670.00	818	67.50	414

注:表 2 中均是在剪切速率 50 s^{-1} 下的黏度.



(a)泡沫的黏度曲线



(b)溶液的黏度曲线

图 2 GMS 的流变性

率时的黏度值远小于泡沫值. 这和 GMS 发泡性能及稳定性相一致,说明黏度的提高减小了液膜排水速率,增加了泡沫稳定性.

2.3 泡沫及溶液微观结构

研究溶液及泡沫的相态结构对于理解泡沫稳定性具有更直观的价值.

图 3a 显示气泡间的 Plateau 区域被大量固态物质填充,这是 GMS 浓度大于临界胶束浓度(CMC)后,通过分子有序排列形成的有序分子组合体(OMA)^[14].图 3b 中呈现大量十字花样特征的图

纹,可以确定为层状液晶^[13]。图 3c 在偏振光下大部分显示为暗场,说明没有形成明显的液晶相,同时其溶液图片(图 3d)中未出现类似 GMS 溶液(图 3b)中的十字花样特征图纹结构。同样在图 3e 和图 3f 中也未发现明显的液晶相存在。由此说明,Plateau 区域内的层状液晶是 GMS 泡沫高稳定性的主要因素。

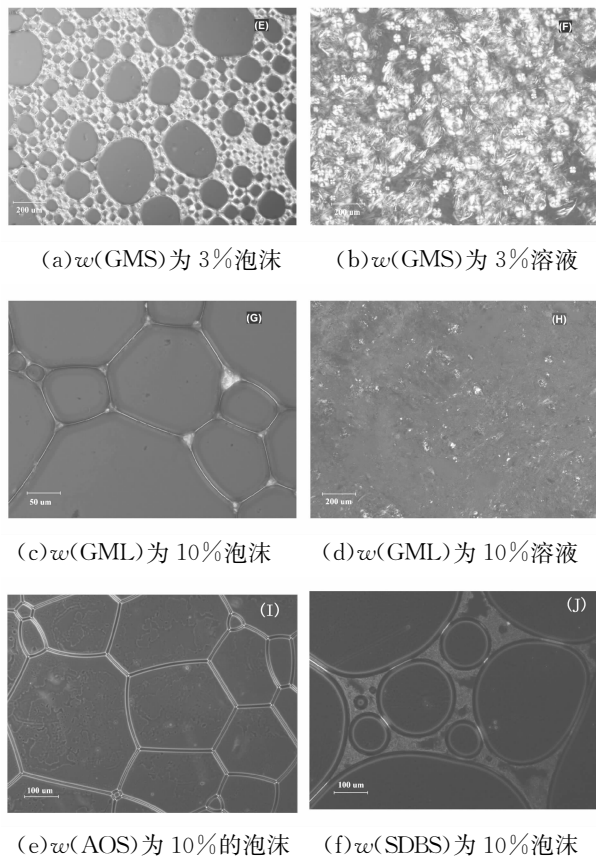


图 3 GMS 和 GML 的偏振光显微镜照片

泡沫破裂分为两步^[7,9,15]:①气泡表面液膜在重力和压力共同作用下的排水过程;②液膜变薄后 Plateau 区域压力不平衡导致气泡之间的合并、破裂。其中,液膜排水过程控制着泡沫稳定时间。液晶存在于气泡间的 Plateau 区域时可产生多种作用共同提高了泡沫稳定性。首先,液晶吸附在气泡液膜上增强了其强度,同时增加了连续相的黏度。其次,液晶的高度有序性产生大的排列密度,降低了气泡的排水速率和气体扩散速率^[13],同时增加了 Gibbs-Marangoni 效应,可以及时恢复变薄液膜处的厚度而保持区域压力平衡。再次,液晶相富集在 Plateau 区域,增加了区域面积和曲率半径,减小了 Laplace 压力,同时减少了气泡之间的接触几率。以上效果共同作用促使 GMS 泡沫体系的高稳定性。

3 结 论

通过对单甘油酯类非离子表面活性剂 GMS 及 GML 泡沫体系的研究,结果显示:GMS 可以形成高度稳定性的泡沫体系,其发泡能力远大于同类的 GML 及典型的表面活性剂 SDBS 和 AOS,质量分数为 4% 的 GMS 泡沫体系可以稳定 20 d 以上。从微观结构发现,表面活性剂自聚形成的层状液晶是 GMS 泡沫体系高稳定性的关键。液晶吸附在气泡间的 Plateau 区域或分散在连续相中增大了体系的黏度,黏度的增加增强了液膜的强度,减小了排水速率,同时使 Gibbs-Marangoni 效应增大,共同作用减小了泡沫的合并破裂几率,显著提高了泡沫稳定性。通过对 GMS、GML 以及 SDBS 和 AOS 泡沫体系的研究,加深了对其稳定性机理的认识。

参考文献:

- [1] MURUGANATHAN R M, KRASTEV R, MÜLLER H J, et al. Foam films stabilized with dodecyl maltoside, 2: film stability and gas permeability [J]. *Langmuir*, 2006, 22(19): 7981-7985.
- [2] AVEYARD R, BINKS B P, FLETCHER P D I, et al. Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles [J]. *Adv in Colloid Interface Sci*, 1994, 48(4): 93-120.
- [3] PUGH R J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming [J]. *Adv in Colloid Interface Sci*, 1996, 64(2): 67.
- [4] 沈林华,王树众,陆友莲,等. 泡沫压裂液的两相欧拉颗粒流数值模拟[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(1): 96-100.
- [5] SHEN Linhua, WANG Shuzhong, LU Youlian, et al. Two-phase fluid numerical simulation on foam fracturing fluid with gas phase being treated as granular[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2007, 41(1): 96-100.
- [6] 卢天健, DUPREIAIN D J, DOWLING A P. 多孔泡沫材料的声吸收特性[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(9): 1003-1011.
- [7] LU Tianjian, DUPREIAIN D J, DOWLING A P. Absorption of sound in cellular foams[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2007, 41(9): 1003-1011.
- [8] SHRESTHA L K, ACHARYA D P, SHARMA S C, et al. Aqueous foam stabilized by dispersed surfactant solid and lamellar liquid crystalline phase [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301(1): 274-281.

- [7] SHRESTHA L K, ARAMAKI K, KATO H, et al. Foaming properties of monoglycerol fatty acid esters in nonpolar oil systems[J]. *Langmuir*, 2006, 22(20): 8337-8345.
- [8] ALARGOVA R G, WARHADPANDE D S, PAUNOV V N, et al. Foam superstabilization by polymer microrods [J]. *Langmuir*, 2004, 20(24):10371-10374.
- [9] HEUSER J, MOLLER J, SPENDEL W, et al. Aqueous foam drainage characterized by terahertz spectroscopy[J]. *Langmuir*, 2008, 24(20):11414-11421.
- [10] KAUR L, SINGH J, SINGH N. Effect of glycerol monostearate on the physico-chemical, thermal, rheological and noodle making properties of corn and potato starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(5): 839-849.
- [11] 马清仪,陈洪,杜毅,等. 酶法合成月桂酸单甘油酯[J]. *过程工程学报*,2004,4(1):37-42.
MA Yiqing, CHEN Hong, DU Yi, et al. Enzymatic synthesis of decanoic acid monoglycerides [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2004,4(1):37-42.
- [12] HENRY C. Monoglycerides: the universal emulsifier [J]. *Cereal Foods World*,1995, 40 (10):734.
- [13] 燕永利,何飞,张家明,等. 单一非离子表面活性剂制备胶质气体泡沫的稳定性[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(10): 2044-2048.
YAN Yongli, HE Fei, ZHANG Jiaming, et al. Stability of colloidal gas aphrons prepared solely by nonionic surfactant[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(10): 2044-2048.
- [14] 肖进新,赵振国. 表面活性剂原理[M]. 北京, 化学工业出版社, 2003: 116.
- [15] Carrier V, Colin A. Coalescence in draining foams [J]. *Langmuir*, 2003, 19(11): 4535-4538.

(编辑 杜秀杰)