

# 膜法制备乳状液研究进展

吴俊 景文珩 邢卫红 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏南京 210009)

**摘要:**膜法制乳是靠膜两侧的压差使分散相通过微孔膜,以小液滴的形式分散在连续相中而形成乳状液的方法。与转-定体系、高压均化等传统方法相比,该法液滴尺寸均一、节能、剪应力小,可应用于化妆品、食品、医药等领域,其中一些应用已经工业化。液滴从膜孔中形成和分离依赖于各种过程参数(如过膜压差、膜表面连续相的剪切应力)、膜材料和结构。很多实验研究集中在膜乳化过程参数的影响上,膜乳化过程的机理尚需进一步完善。

**关键词:**膜乳化;过程参数;应用

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)04-0019-04

## Research progress in membrane emulsification technology

WU Jun, JING Wen-heng, XING Wei-hong, XU Nan-ping

(Research Center of Membrane Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** In the membrane emulsification process, the dispersed phase permeates through the microporous membrane and distributes in continuous phase under the pressure driving force. In comparison with the conventional methods, such as rotor-stator systems and high-pressure homogenizers, the technique is highly attractive due to its simplicity, potentially lower energy demands, resulting narrow droplet-size distributions and lower wall shear stress. The application of membrane emulsification has extended to various fields, such as the cosmetics, pharmacy and food industries, and some applications of this technology are now being commercially realized. Droplet formation and detachment from membrane pores depend on various process parameters (e. g. transmembrane pressure, shear stress of the continuous phase acting on the membrane surface), membrane material and structure. Many experimental studies focus on the investigations of process parameters. However, the physical mechanisms of droplet formation are still under investigation so as to better elucidate the roles of operation parameters, and finally model the process.

**Key words:** membrane emulsification; process parameter; application

乳状液在食品、化妆品、医药等许多领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。传统制备乳状液的方法有胶体磨、转-定体系、高压均化等,通过高能层流或紊流将内相分裂为液滴而分散,这些方法普遍存在能耗大、效率低,制得的乳液粒径较大、颗粒分布范围广、易聚合、不稳定等缺点<sup>[2]</sup>。近十几年来,一种新型制乳技术——膜法制乳越来越为人们所关注,与传统方法不同,小液滴直接在多孔膜表面形成,过程能耗较低,体系中膜表面及孔内的应力较小,液滴大小分布窄,尤其适合剪切敏感物质、规整材料的制备<sup>[3]</sup>和抗癌药物释放<sup>[4]</sup>。

## 1 膜乳化过程

在膜乳化过程中,连续相在膜表面流动,分散相在压力作用下通过微孔膜的膜孔在膜表面形成液滴。当液滴的直径达到某一值时就从膜表面分离进

入连续相。溶解在连续相里的乳化剂分子将吸附到液滴界面上,一方面降低表面张力,从而促进液滴从膜表面分离;另一方面还可以阻止液滴的聚并、粗化。根据所用膜与油或水的亲和特性,膜乳化可制得水包油型或油包水型乳状液。

膜乳化实验装置分为分置式<sup>[5]</sup>和一体式<sup>[6]</sup>两种。分置式膜乳化实验装置中,连续相或乳状液在管内侧循环,作为分散相的油储存在一容器内,该容器与一压缩氮气系统相连,容器内的油经膜孔被压入正在循环的连续相中;一体式膜乳化实验装置中,膜组件浸没在连续相中,连续相或乳状液被放置在烧杯中并用磁力搅拌器搅拌以防乳状液分层,分散相储存在与压缩氮气相连的储罐中,在足够的氮气压力下分散相经膜孔压至连续相形成乳滴。一体式膜乳化装置结构紧凑,而分置式膜乳化装置便于放大。

收稿日期:2003-11-21;修回日期:2004-02-23

作者简介:吴俊(1971-),女,博士生,讲师;徐南平(1961-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事无机膜的制备、表征、应用和膜催化反应研究,通讯联系人,025-3587171, npxu@njut.edu.cn。

## 2 膜乳化理论

作用于液滴的过程参数的影响可以通过关联作用于体系的力进行估算。液滴所受的主要力<sup>[7]</sup>有： $F_\gamma$ —界面张力，表示黏附于膜孔口边缘的分散相的影响，是液滴形成过程中的关键力； $F_{SP}$ —静压力，归因于膜表面分散相和连续相之间的压差； $F_D$ —黏性曳力，由于与膜表面平行的连续相流过液滴时产生的； $F_L$ —动态升力，由液滴附近连续相不对称的速度分布剖面引起的； $F_B$ —浮力，归因于相间的密度差； $F_I$ —惯性力，与从膜孔口处流出的流体相关联。

这些力的相对值随着液滴尺寸的增加而变化。对于较小的微米级液滴而言，惯性力和浮力依次大约分别为黏性曳力及表面张力的 1/9、1/6，因此在力平衡模型中可以被忽略。若为 200  $\mu\text{m}$  的大液滴，浮力影响变得更加重要。假设液滴通过膜孔时有很大变形，球体与固体壁接触时可用因数  $k_x = 1.7$  进行修正。

$$F_D + F_B = F_\gamma \quad (1)$$

$$F_D = k_x 6\pi \cdot R_d^2 \cdot \tau_w \quad (2)$$

$$F_B = \frac{4}{3} \pi \cdot R_d^3 \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (3)$$

$$F_\gamma = 2\pi\gamma \cdot R_p \quad (4)$$

Schröder 等<sup>[8]</sup>在操作条件下，仅仅考虑了界面张力、相间压差的动态影响及连续相曳力，这些力被定义为：

$$F_\gamma = \pi \cdot D_{\text{neck}} \cdot \gamma(t) \quad (5)$$

$$F_D = \frac{3}{2} \pi \cdot D_d^2 \cdot \tau_w \quad (6)$$

$$F_{SP} = (p_{\text{dis}} - p_{\text{cts}}) \cdot A_{\text{neck}} = \frac{4 \cdot \gamma(t)}{D_d} \cdot \frac{\pi D_{\text{neck}}^2}{4} = F_\gamma \frac{D_{\text{neck}}}{D_d} \quad (7)$$

他们认为不同乳化剂的动力学界面张力可由破裂膜理论在  $10^{-2}$  s 到  $10^1$  s 范围内测定，这涵盖了引用文献中液滴形成时间的所有范围。王志等<sup>[9]</sup>利用上述模型作为出发点，考虑了在计算壁面剪应力和乳化剂的扩散时不同连续相黏度的影响。但上述模型都无法与实验数据很好吻合。

Schröder 等<sup>[8]</sup>提出液滴形成时间与乳化剂及过膜压差有关。液滴形成时间  $t_f$  可由单个液滴的体积与透过单个膜孔的体积流率的比值求得，即

$$t_f = \frac{V_{\text{dr}}}{V_p} = \frac{(\pi/6) d_{4,3}^3}{(\pi/4) d_p^2 J_d / \epsilon k} = \frac{2\epsilon k d_{4,3}^3}{3d_p^2 J_d} \quad (8)$$

式中： $d_{4,3}$  为体积加权平均液滴直径； $d_p$  为膜孔径； $\epsilon$  为膜的孔隙率； $J_d$  为分散相通量；因数  $k$  为参与液

滴形成的膜孔数与所有膜孔数的比值， $k = \frac{N_{p,d}}{N_{p,0}} = \frac{J_d}{J_0}$ 。

## 3 膜乳化过程的影响因素

在膜乳化过程中，分散相压过膜孔，进入到沿膜表面流动的连续相中，而此表面是液滴形成的地方。液滴从膜孔中形成和分离依赖于各种过程参数（如过膜压差、膜表面连续相的剪切应力）、膜材料和结构<sup>[10]</sup>。乳化过程的结果可由平均液滴直径和分散相通量描述。在其他参数中，膜孔径、分散相压力及乳化剂吸附动力学等影响乳化结果。

### 3.1 膜孔径分布、孔隙率及膜表面类型

一般制乳用膜为玻璃膜、陶瓷膜、高分子膜等。目前大多利用玻璃膜如微孔玻璃膜、Shirasu 多孔玻璃膜等制乳，认为玻璃膜有圆柱形、内连、均匀的微孔，孔径分布窄（约为  $\pm 15\%$ ）。另外，也使用氧化铝膜或涂渍氧化钛、氧化锆的复合氧化铝膜，因为经过涂渍，膜孔尺寸变小，分布变窄。以上提及的膜公称直径不尽相同，大致范围为 0.05 ~ 14  $\mu\text{m}$ ，并且在应用压力下不易变形、压实。

通常在给定的操作条件下，乳状液的液滴尺寸与膜孔尺寸线性相关，即  $d_d = x d_p$ ，但其中因数  $x$  的数值差别较大，在 2 ~ 10 之间，一般认为是膜的类型及几何形状的差异造成的。若孔径分布足够窄，就可以得到单分散的乳滴；若有粗孔存在，可能导致乳滴的双峰分布<sup>[11]</sup>。

通常膜孔不应被分散相浸润，这就意味着亲水性膜适合制备水包油乳液，疏水性膜适合制备油包水乳液。Nakashima 等<sup>[12]</sup>发现，使用疏水性微孔玻璃膜制备水包油乳液，与亲水性微孔玻璃膜相比，制得的乳滴尺寸较大且为多分散体系。在荷正电膜表面使用十二烷基硫酸钠(SDS)作为乳化剂也得到了相似的结论，SDS 吸附在膜表面提供了膜的疏水性。

亲水性膜可以通过膜表面化学修饰的方法变为疏水性膜。在每次清洗循环后重复表面处理是必要的。Katoh 等<sup>[13]</sup>提出把亲水性膜预浸在油相中以获得疏水性。将膜预浸在溶液或表面活性剂或乳化剂中可以提高分散相的通量<sup>[14]</sup>，减小界面张力。

膜的孔隙率也很重要，因为它决定了相邻孔间的距离，距离增加，孔隙率下降。在高孔隙率下，孔越接近，在膜表面乳滴分离前其聚并的可能性越大。另一方面，若孔隙率太低，则分散相通量很小，影响乳化产品的产量。

在单孔乳滴成形方面也有一些研究。Matsumoto

等<sup>[15]</sup>用硅微电路板、Williams等<sup>[11]</sup>用单毛细管玻璃膜通过显微镜视频系统就地观察了单个乳滴形成过程。

### 3.2 连续相流速

乳滴在膜表面分离形成是在流动连续相影响之下,一般经典错流速度介于0.8~8 m/s之间。它的影响常常用剪应力表示。随着膜面错流速度的增加,乳滴尺寸急剧下降至某一值后几乎不受流速的约束<sup>[16-17]</sup>。在较小的壁面剪切力下,乳滴尺寸发生最大变化。因此流速可以被用于控制液滴大小。

Schröder等<sup>[16]</sup>用 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜制备水包油乳液,他们发现,膜的标称孔径越小,最小液滴直径越小,要求达到这一直径的剪应力也越小。在较小剪应力下,由于膜表面液滴的聚并导致了乳滴急剧增加,粒径分布变得更广。Muschiolik等<sup>[18]</sup>发现,用0.5 μm的微孔玻璃膜制乳,当壁面剪应力由0.3 Pa增至1.5 Pa时,乳滴尺寸减至原来的一半。

### 3.3 乳化剂

在乳液形成过程中,乳化剂起到两方面的作用。首先,降低了油、水相间的界面张力,这便于液滴的破裂,就膜而言降低了最小乳化压力。Schröder等<sup>[16]</sup>提出:界面张力是在膜孔中形成一个液滴的必要力之一,他们发现,平衡界面张力越高,制得的乳滴越大。其次,乳化剂使液滴稳定,阻止其聚集、合并,这主要取决于乳化剂的类型和浓度。

Schröder等<sup>[14]</sup>考虑了动力学界面张力对乳滴形成的影响。他们发现,乳化剂分子在新形成的界面上吸附越快,乳滴越小。他们用SDS和Tween20作乳化剂进行实验,结果发现,由于SDS的吸附快而Tween20的吸附慢,所以制得的液滴尺寸相差6倍。

Katoh等<sup>[13]</sup>研究了连续水相包裹分散相(玉米油+煤油)的乳状液中不同乳化剂(SDS、蔗糖酯、聚甘油酯、铬酐酸钠等)的影响。当界面张力降至最小值,在乳化剂蔗糖酯质量分数为3%或铬酐酸钠质量分数为1.5%时可制得单分散乳状液。然而,在铬酐酸钠与其他乳化剂之间,得到的结论却不同,后者的液滴尺寸随乳化剂浓度的增加维持恒定,而铬酐酸钠的液滴尺寸随乳化剂浓度的增加而下降。包德才<sup>[19]</sup>用膜乳化法制备了单分散水包油乳状液,讨论了乳化剂的种类与浓度对粒子界面状态的影响。当乳化剂聚甘油酯脂肪酸酯的浓度增加时,乳化剂分子组成的粒子界面水合层变厚,粒子间距离变大,沉降速度减慢。

### 3.4 乳化压力和分散相通量

乳化过程压力对分散相通量有影响。Rayner等<sup>[7]</sup>给出了某些情况下描述分散相通量和有效过膜压差的公式。

在其他参数相同的条件下,对于小标称孔径的膜,需要较高的乳化压力。对于用孔径为0.2、0.5、0.8 μm的膜制备水包油乳状液,一般过膜压差介于20~500 kPa之间。依照Darcy定律,随着过膜压差的增加,分散相通量增大<sup>[12]</sup>。若背离了Darcy定律,产生低应用压力,则是膜孔没有全部打开的缘故。过高的乳化压力会导致油的喷射和大液滴的出现,过低的乳化压力使乳化时间变长。Williams等<sup>[11]</sup>提出,适宜的膜乳化压力是最小膜压的2~10倍。

以上的不少研究讨论了制备单分散相乳液的适宜条件。用平均孔径为0.2 μm亲水性膜制得的水包油乳状液,分散油相的通量范围约为2~20 L/(m<sup>2</sup>·h);0.8 μm膜通量更高,达40 L/(m<sup>2</sup>·h);用1.0 μm及0.5 μm的亲水性膜制备油水包乳状液,对应的分散相通量分别是2300 L/(m<sup>2</sup>·h)和200 L/(m<sup>2</sup>·h)<sup>[11]</sup>,这些膜都被预浸在油相中以获得疏水性,可粗略地控制乳液的聚并。

对于膜乳化过程,提高分散相通量是很重要的,但经常必须付出液滴尺寸增加的代价。Schröder等<sup>[14]</sup>指出,这种增加主要依赖于乳化剂类型,与液滴形成时间吸附静力学关系不大。若与降低界面张力的时间相比,形成时间很长,则界面张力动力学对液滴尺寸的影响微乎其微或无影响,在通量增加的情况下液滴尺寸保持不变。

### 3.5 温度和黏度

对于乳化过程而言,温度是一个重要的影响参数,不仅对分散相和连续相的黏度,而且对乳化剂的性质如相转移温度及溶解度有影响。关于温度对膜乳化过程的影响至今还未有系统的研究。若制备水包油乳状液,实验操作条件明显高于室温(65℃),较高的温度使油相更具流动性,乳化剂易于溶解。对于油水包乳状液,加热连续相使黏度显著下降,油相更易于循环。

Katoh等<sup>[13]</sup>研究了水包油食品乳状液的制备过程,他们发现连续相黏度的变化导致了平均乳滴直径的变化,通量很低。Asano等<sup>[20]</sup>采用亲水性微孔玻璃膜制备了不同粒径单分散水包油乳状液,研究了制乳过程中黏度的变化,结果发现平均液滴直径和乳液黏度是相互关联的。当分散液滴尺寸减小,液滴总面积增加,乳液黏度增加。

### 3.6 pH 值的影响

通常, pH 值是另一制约因素。膜表面性质受 pH 值的制约。若在给定 pH 值下, 表面无净电荷, 即为等电点。Huisman 等<sup>[21]</sup>测定了 pH 值在 5.2 和 8 之间的一系列陶瓷膜的等电点。pH 值高于或低于这些等电点, 膜分别带负电或正电荷。膜所带电荷对吸附何种表面活性剂影响很大, 它可使亲水性膜具有了疏水性。

## 4 应用

膜乳化技术适合于制备各种单重乳液和复合乳液。膜乳化在生产低热量的食品工业中已工业规模应用, 如生产含有 75% (体积分数) 以上分散水相的人造奶油<sup>[22]</sup>(油包水乳液), 在聚合物工业的应用已达中等规模<sup>[23]</sup>。但目前的膜乳化技术还大多用于小规模生产的、需精确控制性能的高品质产品(液滴或颗粒)<sup>[24]</sup>中, 如电子、医疗保健、功能食品、分析目的等。这些应用包括用于药物递送体系, 例如由 Higashi 等<sup>[4]</sup>用膜乳化制备了稳定的水包油包水型药物复合乳液, 用于治疗肝癌的动脉注射化学疗法已通过临床测试; 用于表面封固技术的焊接剂颗粒, 在高温下用于固体可食用油胶囊化作为药物或营养物的固体微载体, 用于高效液相色谱的二氧化硅粉末, 单分散聚合物微球体等。这些用膜乳化制备的微球体可用于分析栏的填充物、酶载体、液晶显示器空间晶阵、调色剂核心颗粒。

## 5 结语

膜乳化过程对于制乳工业而言是相对简单、可靠的过程。乳滴尺寸很大程度上取决于膜孔径, 因此选择合适的膜孔径是至关重要的。

膜法乳化的研究尚处于初级阶段, 亟待加强膜法乳化的机理研究, 这是膜法制乳工业放大的基础; 其次需要进一步研究膜乳化过程参数如微孔膜结构(孔径、孔隙率、表面性质等)、膜材料、膜两侧的压差、分散相流速、连续相流速、体系界面张力、温度、黏度、pH 值、乳化剂等对乳状液成形及乳滴尺寸的影响, 其中有的参数对过程的影响已较为明确, 如对于同一实验体系, 乳滴尺寸随膜孔径的增加而增加, 而一些参数的影响还有待进一步深入研究, 如何提高分散相通量(它是制约膜乳化工业应用的重要因素)等。若能解决上述关键技术, 膜法制乳可望在化工、食品、医药等领域得到广泛工业应用。

## 参考文献

- [1] 贝歇尔. 乳状液理论与实践[M]. 修订本. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] 唐传核, 朱高翔.[J]. 食品与机械, 1999, 74(6): 42.
- [3] 郭本恒.[J]. 食品与机械, 1995, 49(5): 10 - 11.
- [4] Higashi S, Shimizu M, Nakashima T, *et al.* [J]. *Cancer*, 1995, 75(2): 1245 - 1254.
- [5] Joscelyne Simon M, Trägårdh Gun. [J]. *Journal of Food Engineering*, 1999, 39(1): 59 - 64.
- [6] Omi Shinzo, Matsuda Akiko, Imamura Kengo, *et al.* [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 153(1 - 3): 373 - 381.
- [7] Rayner Marilyn, Trägårdh Gun. [J]. *Desalination*, 2002, 145(1 - 3): 165 - 172.
- [8] Schröder Volker, Schubert Helmar. [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 152(1 - 2): 103 - 109.
- [9] Wang Zhi, Wang Shichang, Schröder Volker, *et al.* [J]. *Chinese J of Chem Eng*, 2000, 8(2): 108 - 112.
- [10] Joscelyne Simon M, Trägårdh Gun. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 169(1): 107 - 117.
- [11] Williams R A, Peng S J, Wheeler D A, *et al.* [J]. *Chem Eng Res Des*, 1998, 76 A (8): 902 - 910.
- [12] Nakashima T, Shimizu M, Kukizaki M. [J]. *Key Engineering Materials*, 1991, 61/62: 513 - 516.
- [13] Katoh Ryoh, Asano Y, Furuya A, *et al.* [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 113(1): 131 - 135.
- [14] Schröder V, Behrend O, Schubert H. [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 202(2): 334 - 340.
- [15] Matsumoto Y, Kawakatsu T, *et al.* [J]. *Water Research*, 1999, 33(4): 929 - 936.
- [16] Schröder V, Schubert H. Emulsification using microporous, ceramic membranes [A]. In: *Proceedings of the First European Congress on Chemical Engineering ( ECCE 1 )* [C]. Florence, Italy, 1997. 2491 - 2494.
- [17] Schröder V, Wang Z, Schubert H. Production of oil-in-water emulsions by microporous membranes [A]. In: *Proceeding of the Third International Symposium on Progress in Membrane Science and Technology, Euro-membrane 1997* [C]. University of Twente, 1997. 439.
- [18] Muschiolik G, Dröger S, Scherze I, *et al.* Protein-stabilized emulsions prepared by the micro-porous glass method [A]. In: *Dickinson E. Food Colloids: Protein, Lipids and Polysaccharides* [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. 393 - 400.
- [19] 包德才. [J]. 锦州师范学院学报, 2002, 22(2): 22 - 25.
- [20] Asano Y, Sotoyama K. [J]. *Food Chemistry*, 1999, 66(3): 327 - 331.
- [21] Huisman I H, Vellenga E, Trägårdh G, *et al.* [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 156(1): 153 - 158.
- [22] Nakashima T, Tadao M, Shimizu M, *et al.* [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2000, 45(1): 47 - 56.
- [23] Shinzo Omi. [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 109(2): 97 - 107.
- [24] Vladislavljevi G T, Schubert H. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 225(1 - 2): 15 - 23. ■