

陶瓷膜乳化法制备油包水乳状液的初步研究*

吴俊^{1,2}, 景文珩¹, 邢卫红¹, 徐南平¹

(1. 南京工业大学 膜科学技术研究所, 江苏 南京 210009 2. 盐城工学院 化工系, 江苏 盐城 224003)

摘 要:以亲水性氧化锆膜为乳化媒介, 煤油为连续相, 纯净水为分散相, 在有表面活性剂存在的条件下, 采用一体式陶瓷外膜乳化装置直接制备 W/O 乳液。比较了不同种类表面活性剂对乳化效果的影响, 研究了表面活性剂对界面张力的影响。结果表明: 用亲水性陶瓷外膜直接乳化法制得的 W/O 乳液均一、稳定, 在转速为 490 rpm, 操作压力为 0.1 MPa, 表面活性剂浓度为 1×10^{-4} mol/L 的条件下, 在分散水相中加入阳离子表面活性剂 CTAB 制备 W/O 乳液效果最好, 乳液粒径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右, 阴离子表面活性剂 SDS 制乳效果其次, 非离子表面活性剂 OP 最差; 当水中加入的表面活性剂 CTAB、SDS、OP 浓度皆为 1×10^{-4} mol/L 时, 对应的水-煤油界面张力分别降至 12.03 mN/m、23.28 mN/m、24.64 mN/m。

关键词: 陶瓷膜; 膜乳化; W/O 乳状液; 表面活性剂; 界面张力

中图分类号: TQ027.3

文献标识码: A

文章编号: 1671-532X(2004)04-0001-04

膜乳化法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^[1]。与转-定体系、高压均化等传统制乳方法相比, 液滴尺寸均一、节能、剪应力小, 可应用于食品、医药、聚合物工业等领域^[2,3]。

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(micro-porous glass membrane)、Shirasu 多孔玻璃膜(Shirasu porous glass membrane)等制乳, 认为玻璃膜有圆柱形、内连、均匀的微孔, 孔径分布窄, 但极低的通量制约了其工业化应用。通常膜孔不应被分散相浸润, 这就意味着亲水性陶瓷膜适合制备水包油乳液, 但由于有大孔的存在, 陶瓷膜制乳效果也不甚理想, 一些学者对陶瓷膜制备水包油乳液作了初步研究^[4-7]。

本文利用南京工业大学膜科学技术研究所自行设计的一体化陶瓷外膜乳化装置, 采用亲水性氧化锆膜制备油包水乳状液, 考察不同种类表面活性剂(阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及非离子表面活性剂)对制备油包水乳液效果的影响。

测定了不同种类表面活性剂对界面张力的影响, 为膜法制备单分散油包水乳状液提供一些基础数据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

实验选用水-煤油体系为研究对象。主要试剂有: 山梨醇单油酸酯(SPAN80)、CP; 十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)、AR; 十二烷基硫酸钠(SDS)、CP; 辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP 乳化剂)、CP。

1.2 实验装置和方法

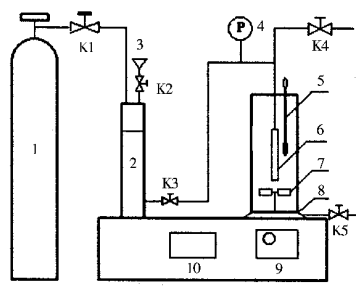
实验采用南京工业大学膜科学技术研究所生产的 ZrO_2 陶瓷管式外膜元件, 长度为 90 mm, 外径为 12 mm, 有效膜面积为 0.003 m^2 , 膜的平均孔径为 $0.16 \mu\text{m}$ 。

实验流程如图 1 所示, 膜组件浸没在连续相中, 连续相或乳状液被放置在储罐中并用搅拌器搅拌以使乳滴从膜表面剥离且防止乳状液分层, 分散相储存在与压缩氮气相连的压力容器中, 在足够的氮气压力下分散相经膜孔压至连续相形成

* 收稿日期 2004-09-13

作者简介: 吴俊(1970-), 女, 江苏盐城市人, 盐城工学院讲师, 南京工业大学博士研究生。主要研究方向为膜乳化和过程。
万方数据

乳滴。



1- 氮气钢瓶 2- 压力容器 3- 进样口 4- 压力计 ;
5- 温度计 6- 管式陶瓷外膜 7- 叶轮 8- 加热器 ;
9- 转速调节器 10- 温度控制器 K1 ~ K5- 阀

图 1 一体式陶瓷外膜乳化装置简图

Fig.1 Schematic diagram of integrated emulsification apparatus

1.3 分析方法

乳状液液滴尺寸及稳定性由 Cambridge Instruments 公司生产的 Gallen III 型光学显微镜直接观测 ;表(界)面张力采用 Du Nouy 环法(芬兰 KSV 公司生产的 Sigma70 表面张力仪)测定。

2 结果与讨论

2.1 分散水相中添加不同类型表面活性剂对制备 W/O 乳状液的影响

实验条件 :连续相为含有 2 vol% SPAN80 的煤油 ,操作压力为 0.1 MPa ,转速为 490 rpm ,温度为 $23 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

乳状液存在着很大的相界面 ,体系的总表面能较高 ,这是乳状液成为热力学不稳定体系的原因 ,也是液滴发生聚并的推动力。表面活性剂的

加入降低了油 - 水界面张力 ,减少形成乳状液时所需能量 ,使乳化易于进行。在制备油包水乳状液过程中 ,当水作为分散相通过膜孔时 ,固体表面被水润湿 ,制得的 W/O 乳液液滴尺寸较大且为多分散体系 ,如图 2 所示。

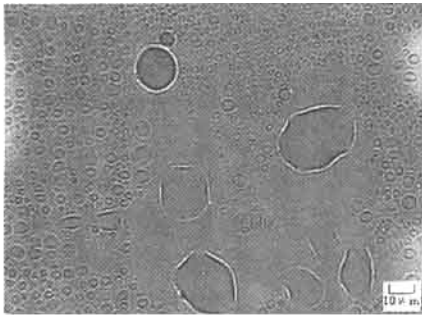


图 2 水相中不加表面活性的乳液光学显微照片

Fig.2 Microscopic photograph of the W/O emulsion using water as dispersed phase

连续相煤油中加入 SPAN80 ,水相中加入一种水溶性表面活性剂 ,两种表面活性剂复合作乳化剂使用时 ,形成更致密的和强度更高的界面膜 ,从而提高了乳液的稳定性。图 3 为水相加入阳离子表面活性剂 CTAB 制得的乳液光学显微照片 ,乳状液液滴小($1 \sim 2\mu\text{m}$ 左右)且均匀 ,由于 CTAB 的加入显著降低了液 - 液界面张力 ,另外 CTAB 在膜表面吸附导致膜表面部分疏水化 ,从而易制得均匀的 W/O 乳液。

水中加入 SDS 后 ,由于 SDS 吸附在膜表面提供了膜的疏水性 ,也比较容易制得均匀的 W/O 乳液。由图 4 可以看出 ,制得的乳液粒径在 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 左右。

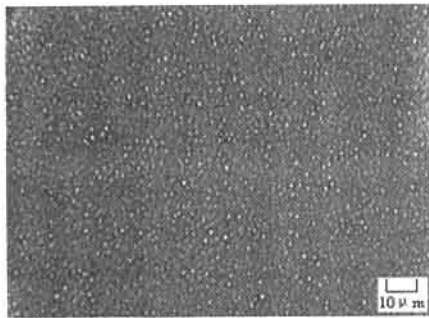


图 3 水相中添加阳离子表面活性剂 CTAB 的乳液光学显微照片

Fig.3 Microscopic photograph of the W/O emulsion

sing water containing $1 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ CTAB as dispersed phase

万方数据

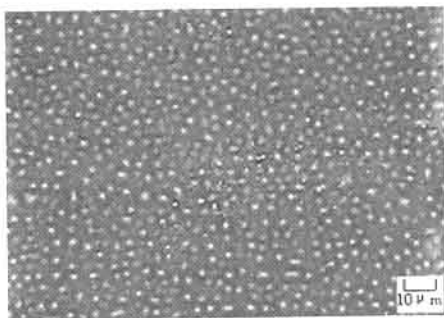


图 4 水相中添加阴离子表面活性剂 SDS 的乳液光学显微照片

Fig.4 Microscopic photograph of the W/O emulsion

using water containing $1 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ SDS as dispersed phase

与非离子表面活性剂相比,若采用离子型表面活性剂,那么在液滴表面还有带上一层电荷,使液滴之间存在静电斥力,使小液滴难以碰撞合并成大液滴,从而保持了乳状液体系的稳定。因此与 CTAB 及 SDS 相比,水相中加入 OP 制乳效果较差,如图 5 所示。

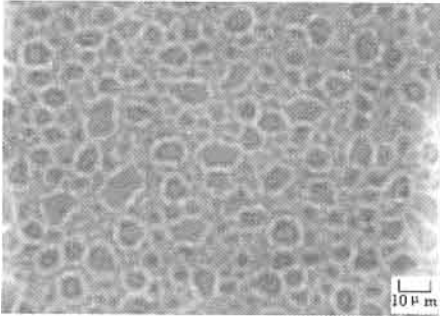


图 5 水相中添加非离子表面活性剂 OP 的乳液光学显微照片

Fig. 5 Microscopic photograph of the W/O emulsion containing 1×10^{-4} mol/l OP as dispersed phase

2.2 表面活性剂对体系界面张力的影响

在乳液的形成过程中,表面活性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。界面张力是在膜孔中形成一个液滴的必要力之一,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。由图 6、图 7、图 8 对比可知,当水加入的表面活性剂 CTAB、SDS、OP 浓度皆为 1×10^{-4} mol/L 时,对应的水-煤油界面张力分别降至 12.03 m N/m、23.28 m N/m、24.64 m N/m。故在分散水相中加入表面活性剂 CTAB 制备 W/O 乳液效果最好。

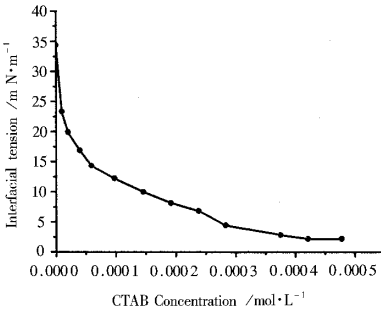


图 6 CTAB 浓度与界面张力的关系

Fig. 6 Influence of CTAB concentration on the interfacial tension

万方数据

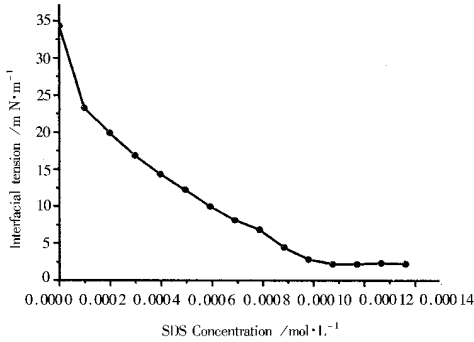


图 7 SDS 浓度与界面张力的关系

Fig. 7 Influence of SDS concentration on the interfacial tension

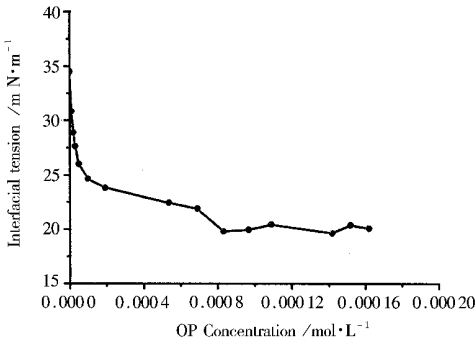


图 8 OP 浓度与界面张力的关系

Fig. 8 Influence of OP concentration on the interfacial tension

3 结论

采用一体式陶瓷外膜装置膜制备了 W/O 型乳状液,得出以下结论:

(1) 利用亲水性氧化锆膜,在有表面活性剂存在的条件下,以煤油为连续相,纯净水为分散相,制备了均一、稳定的 W/O 型乳状液;

(2) 在转速为 490 rpm,操作压力为 0.1 MPa,表面活性剂浓度为 1×10^{-4} mol/L 的条件下,在分散水相中加入阳离子表面活性剂 CTAB 制备 W/O 乳液效果最好,乳液粒径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右,阴离子表面活性剂 SDS 制乳效果其次,非离子表面活性剂 OP 最差;

(3) 当分散水相加入的表面活性剂 CTAB、SDS、OP 浓度皆为 1×10^{-4} mol/L 时,对应的水-煤油界面张力分别降至 12.03 m N/m、23.28 m N/m、24.64 m N/m。

参考文献:

- [1] Simon M. Joscelyne, Gun Trägårdh. Membrane emulsification – a literature review[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169 (1): 107 – 117.
- [2] Nakashima T, Tadao M; Shimizu M, et al. Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2000, 45(1): 47 – 56.
- [3] 吴俊, 景文珩, 邢卫红, 徐南平. 膜法制备乳状液研究进展[J]. 现代化工, 2004, 24(4): 19 – 22.
- [4] 王志, 王世昌, Schroeder V, Schubert H. 乳状液制备新工艺[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(2): 49 – 53.
- [5] Schröder V, Behrend O, Schubert H. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes[J]. Colloid Interface Sci. 202, 1998, 334 – 340.
- [6] Volker Schröder, Helmar Schubert. Production of emulsions using microporous, ceramic membranes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1999, 152: 103 – 109.
- [7] Simon M. Joscelyne, Gun Trägårdh. Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplet[J]. Journal of Food Engineering 1999 (39) 59 – 64.
- [8] Jing Wenheng, Wu Jun, Xing Weihong, Xu Nanping. Preparation of Monodispersed O/W Emulsion by Ceramic External Membrane Emulsification System – Preliminary Study on Integrated Ceramic Membrane Emulsification Reactor. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2004 (12) 574 – 576.

A Preliminary Study on Preparation of W/O Emulsions by Ceramic Membrane Emulsification Technology

WU Jun^{1, 2}, JING Wen – heng¹, XING Wei – hong¹, XU Nan – ping¹

(1. Research Center of Membrane Science and Technology, Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009, China)
(2. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract :W/O emulsions have been prepared with kerosene as the continuous phase, water as the dispersed phase, ZrO₂ ceramic membrane as the emulsifying medium by using submerged ceramic membrane emulsification apparatus. This paper studies effects of the type of emulsifier on emulsification results and the effects of emulsifier on interfacial tension. The experimental results show that monodispersed water – in – oil emulsions can be obtained with hydrophilic ceramic microporous membrane emulsification system. When stirring speed is 490rpm, transmembrane pressure is 0.1MPa, the concentration of emulsifier is 1×10^{-4} mol/L, the emulsification results with CTAB is superior to SDS and OP is the worst of the three. The droplet size is about $1 \sim 2 \mu\text{m}$ by using CTAB as emulsifier. When the concentrations of CTAB, SDS and OP are all 1×10^{-4} mol/L, the interfacial tensions are decreased to 5.78 mN/m, 23.28 mN/m, 24.64 mN/m respectively.

Keywords :ceramic membrane; membrane emulsification; W/O emulsions; surfactant; interfacial tension