

正己烷/海水微乳液形成的相图研究*

陈国华 江 澎 陈 颖 纪 红

(青岛海洋大学化学系, 青岛 266003)

提 要 用相图方法研究正己烷(代表轻质油)/海水微乳液的形成。体系相图由水(或人工海水, 盐度分别为 0, 13.696, 30.070 和 41.118)/油(正己烷)/表面活性剂(AS, CTAB 及 BRIJ35)/助表面活性剂(正丁醇)在 40℃ 时构成。分别研究表面活性剂类型, 油及醇含量和海水盐度对微乳液形成的影响。结果表明: 醇与表面活性剂的摩尔浓度比值大于 1 时, 最适宜于形成微乳液; 形成微乳液区的面积随正己烷含量增加而减少; 含离子型表面活性剂的体系中, 微乳液区的面积随海水盐度的增加而减小, 而含非离子型表面活性剂(BRIJ35)体系中的微乳液区面积与海水盐度值无关; 对三种表面活性剂体系其微乳液区总面积依次为 AS > CTAB > BRIJ35, 符合 Bansal 的碳原子数相关性规律; 在含有 AS 或 BRIJ35 体系, 当含油量小于 25% 时可形成 W/O 至 O/W 型连续变化微乳液区, 而相应 CTAB 体系主要形成 O/W 和 W/O 型两个不连续微乳液区。当含油量大于 50% 时, 三种表面活性剂体系主要形成 W/O 型微乳液。

关键词 正己烷 微乳液 海水 相图 表面活性剂

各种油类与海水在混合过程中, 由于各种自然的、合成的表面活性剂的作用将发生乳化过程, 形成的乳状液形态及性质对海洋污染状况有重要的影响。有关油-海水乳状液的形成与行为在国内外已有不少研究, 然而对油-海水微乳液的形成与行为有关的研究报道甚少(陈国华等, 1994)。本文首次用相图方法研究以轻质油为代表的正己烷在 3 种表面活性剂[阴离子型的十二烷基磺酸钠(AS), 阳离子型的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和非离子型的聚氧乙烯(23)月桂醇醚(BRIJ35)]和 3 种盐度人工海水中, 以正丁醇为助表面活性剂, 形成微乳液的形态变化规律与组成的关系。由于微乳液形成使油-水间有极大增溶性, 同时具有超低界面张力, 对于清洗剂、消油剂、海底三次采油等研究均有指导意义。

1 材料与方 法

所用试剂有十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(化学纯, 上海计划生育科学研究所), 十二烷基磺酸钠(AS)(化学纯, 上海白鹤化工厂), 聚氧乙烯(23)月桂醇醚(BRIJ35)(化学纯, SERVA, FeinBiochemica, Heidelberg/New York), 正丁醇(化学纯, 淄博化学试剂厂), 正己烷(优级纯, 杭州炼油厂), 二次蒸馏水($S = 0$); 人工海水, 用蒸馏水配

* 国家自然科学基金及国家海洋局科技发展基金联合资助, 49070272 号。陈国华, 男, 出生于 1938 年 2 月, 教授。

山东大学化学系李干佐教授对本实验提供宝贵的帮助, 谨志谢忱。

收稿日期: 1993 年 9 月 25 日, 接受日期: 1994 年 7 月 18 日。

制,含 NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, KCl, KBr, MgCl₂, CaCl₂, H₃BO₃ 和 SrCl₂, 皆为化学纯或分析纯试剂 (Riley et al., 1965), 其盐度值用 WD-1 型盐度计测定, 分别为 13.696, 30.070 和 41.118。所用设备有全自动电子天平 (Sartrius, 西德), 精度 ±0.01 mg; 恒温水浴(带循环水泵), 控温 40±1℃; 电磁搅拌器; 柱形称量瓶 (20 ml)。

在 5 组洁净干燥的柱形称量瓶中, 按一定比例加入表面活性剂, 正丁醇和正己烷, 依次称重, 3 者总重量控制在 1 g 左右, 其中含正己烷分别为 10%, 25%, 50%, 75% 和 90%。然后加入搅拌用小磁子, 再称重, 将称量瓶恒温后, 在不断搅拌下用细滴管小心滴加海水, 同时观察瓶中溶液状态变化, 形成微乳液时呈无色透明状, 用肉眼很易区分。记录瓶中液体由浊变清或由清变浊时加入海水重量, 直至无清浊变化为止。用纯水及 3 种人工海水 ($S=0, 13.696, 30.070$ 和 41.118) 分别进行实验。

2 结果和讨论

2.1 制作四元体系拟三元相图

对 5 种正己烷含量(10%, 25%, 50%, 75% 和 90%), 纯水及 3 种盐度人工海水, 3 种表面活性剂进行分组实验, 结果可绘制成 60 幅纯水或海水/[正丁醇 (n) + 正己烷(O)]/[表面活性剂 (Su) + 正己烷 (O)] 拟三元相图(参见图 1 a—图 1 c)。其中阴影区为透明微乳液区, 由各相图上微乳液区面积可计算出在不同正己烷含量条件下, 分层微乳液区面积与百分数以及各种表面活性剂微乳液区的总面积百分数, 计算结果列表 1。

2.2 制作四元体系相图

根据各表面活性剂体系拟三元相图可绘制海水/正己烷/正丁醇/表面活性剂四元体系相图, 已绘制出由海水顶角至含正己烷 10%, 25%, 50%, 75%, 90% 5 个截面图。根据几何原理, 可算出, 对边长为 1 的正四面体 5 个三角截面积分别为 0.433, 0.379, 0.207, 0.112 和 0.0680。见图 2。

2.3 根据拟三元相图分析得出主要规律

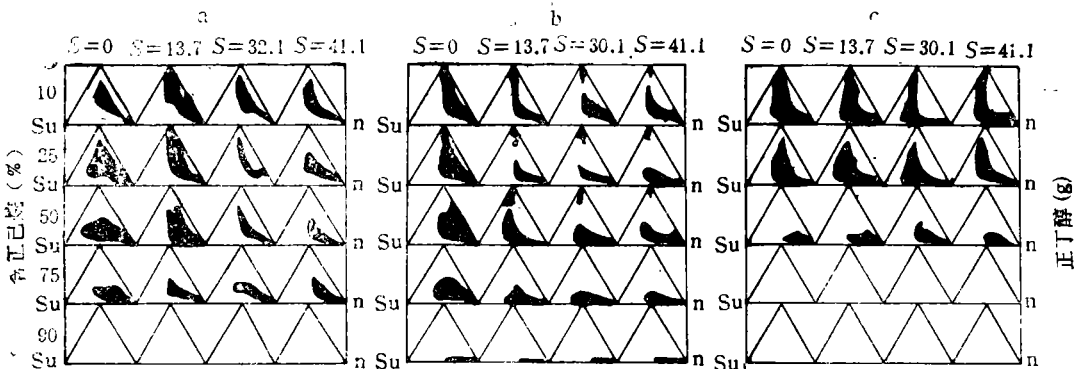


图 1 表面活性剂 (Su) + 正己烷 (O)/(正己烷 + 正丁醇(n))/纯水或海水 (S) 拟三元相图($t = 40^{\circ}\text{C}$)

Fig. 1 The pseudoternary phase diagram for the system of (Su + n-hexane)/(n-hexane + n-butanol)/water or seawater (at 40°C)

a. Su = AS; b. Su = CTAB; c. Su = BRIJ35.

表 1 正己烷/表面活性剂/正丁醇/纯水或海水体系微乳液区面积百分数(40℃)

Tab. 1 The fraction of microemulsions area of the pseudoternary phase diagram for the system of n-hexane/AS (or CTAB, or BRIJ 35)/n-butanol/water or seawater (at 40℃)

表面活性剂	正己烷含量 (%)	盐 度				平均微乳液区面积(%)
		0	13.696	30.070	41.118	
AS	10	35.43	22.69	15.54	14.76	22.10
	25	30.29	20.57	9.91	10.73	17.86
	50	15.87	11.83	6.38	6.21	10.07
	75	5.34	4.01	3.14	2.59	3.77
	90	0	0	0	0	0
	平均微乳液区面积百分数	17.39	11.82	6.99	6.86	10.76
CTAB	10	28.20	19.97	18.67	12.59	18.61
	25	21.33	10.67	9.09	11.55	13.16
	50	11.96	10.30	8.68	8.59	9.88
	75	6.30	5.80	3.83	2.11	4.51
	90	2.41	2.32	2.22	1.54	2.12
	平均微乳液区面积百分数	14.04	9.81	7.50	7.28	9.66
BRIJ35	10	30.22	29.29	20.51	21.36	25.35
	25	22.06	21.21	20.95	18.30	20.63
	50	5.06	5.02	5.53	5.92	5.38
	75	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0
	平均微乳液区面积百分数	11.47	11.10	9.40	9.12	10.27

2.3.1 正己烷/AS/正丁醇/纯水或海水体系 本文所得含纯水体系相图与李干佐等(1986)图 1 a 基本吻合,即含正己烷 10% 时,从水顶角向醇顶角延伸的是 O/W 型微乳液,双连续结构微乳液和 W/O 型微乳液三者连续变化的微乳液区。

在含正己烷 25% 时, O/W 型微乳液区收缩,微乳液区脱离水顶角意味着微乳液最大含水量减小(约为 78%),同时向表面活性剂顶角扩展,主要是双连续结构微乳液和 W/O 型微乳液组成。在含正己烷 50% 时微乳液区逐渐远离水顶角,即最大含水量进一步减小,并继续稍稍向表面活性剂顶角延伸,主要为 W/O 型微乳液。在含正己烷 90% 时未观察到有任何类型微乳液出现。

对含海水体系,在含正己烷 10% 时 3 种盐度海水体系基本上为 O/W 型,双连续结

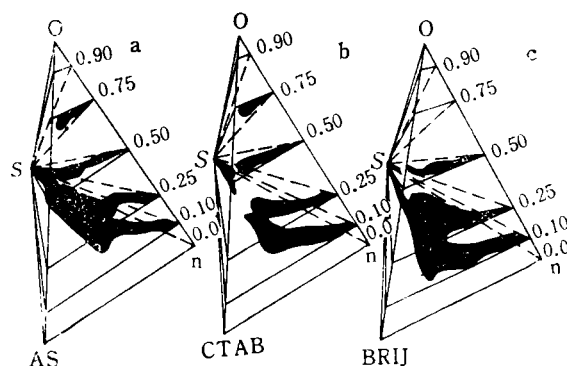


图 2 表面活性剂/正己烷/正丁醇/海水四元相图
($S = 30.070$, $t = 40^\circ\text{C}$)

Fig. 2 The quaternary phase diagram for the system of Su/n-hexane/n-butanol/seawater ($S = 30.070$, at 40°C)

构, W/O 型 3 种微乳液构成。在海水盐度 13.696 时, 微乳液区由海水顶角开始向醇顶角延伸, 靠近边线有一混浊区, 且混浊区比纯水时大。在海水盐度 30.070 和 41.118 时, 微乳液区是离海水顶角附近开始, 然后向醇顶角延伸, 呈近似弯月形, 微乳液区的最大含水量随盐度增加而减小。盐度 30.070 时微乳液最大含水量为 81%。而在盐度为 41.118 时为 71%。

在含正己烷 25% 时, 在海水盐度 13.696 和 30.070 时也是 O/W 型, 双连续结构和 W/O 型 3 种微乳液构成连续区, 由海水顶角向醇顶角延伸, 成条带状。在海水盐度 41.118 时主要为 W/O 型微乳液区。随海水盐度增加, 微乳液最大含水量也明显减小, 盐度 30.070 时为 91%, 而在盐度 41.118 时为 51%。

在含正己烷 50% 时, 微乳液区逐渐离开海水顶角, 主要为双连续结构微乳液与 W/O 型微乳液并存微乳液区。此时微乳液最大含水量随盐度变化不明显。

在含正己烷 75% 时, 主要为 W/O 型微乳液区。微乳液最大含水量与海水盐度相关关系不明显。

在含正己烷 90% 时未观察到有微乳液区出现。

由表 1 可见分层微乳液区面积随正己烷含量增加而逐渐减小。随海水盐度增加, 微乳液面积有减小趋势。这是由于随盐度增加, 离子强度增大, 压缩双电层, 降低离子型表面活性剂的解离度, 使表面活性剂在水相溶解度减小而分配到油相增多, 导致 O/W 型微乳液区面积减少。体系中正己烷含量增加, O/W 型微乳液区面积也减小, 故都使微乳液区面积减小。

2.3.2 正己烷/CTAB/正丁醇/纯水或海水体系 对含纯水体系相图, 在含正己烷 10% 及 25% 时, 皆呈现 O/W 到 W/O 型微乳液的连续变化区, 微乳液区是从水顶角一直连续地向醇顶角延伸, 靠近边线为混浊区。在体系含正己烷由 50%—90%, 随体系正己烷含量增加, O/W 型微乳液区逐渐减小, 直至剩下 W/O 型微乳液区。

对含海水体系正己烷 10%, 海水盐度为 13.696 时, 与纯水体系相图相似, 体系出现 O/W 型到 W/O 型连续变化的微乳液区。在含正己烷为 25% 和 50% 时, 体系皆呈现出两个同时存在的不连续微乳液区, O/W 型微乳液区在海水顶角附近, 而 W/O 型微乳液区在靠近底边方向向醇顶角延伸。其中 O/W 型微乳液区比较小, 而 W/O 型微乳液区较大。在体系含正己烷为 75% 时, 在与海水顶角对应的底边附近出现一个 W/O 型微乳液区。而在 90% 时, 只有一微小微乳液区 (W/O 型)。

当体系含正己烷为 10%, 25% 和 50%, 在海水盐度为 30.070 时, 皆出现两个不连续的 O/W 型和 W/O 型微乳液区, 其中 W/O 型微乳液区较大。在含正己烷为 75% 时, 剩下一个 W/O 型微乳液区。在含正己烷为 90%, 有一小 W/O 微乳液区。

当体系含正己烷 10%, 25% 和 50%, 海水盐度为 41.118 时, 也同样出现两个不连续的 O/W 型和 W/O 型微乳液区, 其中 W/O 型微乳液区较大。在含正己烷为 75% 时, 只出现一个 W/O 型微乳液区。在含正己烷 90%, 只出现较小面积的 W/O 型微乳液区。

该体系特征是在低盐度及低正己烷含量时为连续变化微乳液区, 而在较高盐度和含正己烷 $\leq 50\%$ 时, 一般出现不连续的两个微乳液区。

对所研究的含 CTAB 体系与含 AS 体系相似,在各种盐度条件下,分层微乳液区面积百分数,均随海水盐度增加而数值减小,同时,当体系正己烷含量增加,微乳液区面积百分数也减小。出现这些规律原因也与 AS 体系相同。

2.3.3 正己烷/BRIJ35/正丁醇/纯水或海水体系 无论纯水或海水体系,在含正己烷 10% 时皆出现从水顶角开始的 O/W 型向醇顶角延伸的 W/O 型微乳液连续变化区,呈弯弓形,与边线间隔一较大多相区。在含正己烷 25%—50% 时, O/W 型微乳液区缩小,并且微乳液最大含水量急速减小,到含正己烷 50% 时,只剩 W/O 型微乳液区。在含正己烷 75% 和 90% 未观察到有微乳液区存在。

该体系分层微乳液区面积百分数随盐度变化不如前两体系有规律;但在不同海水盐度时,微乳液区面积随体系正己烷含量增加明显减小。

另外,从上述 3 个表面活性剂微乳液相图可知,当醇/表面活性剂摩尔浓度比值 < 1 时,它们均不可能形成微乳液,这与纯水体系中研究结论一致(李干佐等, 1983)。

3 结论

3.1 AS/正己烷/正丁醇/海水体系与 BRIJ35/正己烷/正丁醇/海水体系所得微乳液区域是连续的,但 CTAB/正己烷/正丁醇/海水体系,在正己烷含量 10%—50% 的各体系,除含正己烷 10% 和海水盐度为 13.696 的体系以外,皆出现两个不连续微乳液区,在含 75% 正己烷的 AS 或 CTAB 体系及含正己烷 50% 的 BRIJ35 体系只能得到一种 W/O 型微乳液区。在含正己烷 90% 的 AS 或含正己烷 75%—90% 的 BRIJ35 体系,皆几乎不能得到微乳液。

3.2 所研究的 3 种表面活性剂体系,在各盐度条件下的分层微乳液区面积皆随正己烷含量增加而减小,含 AS 或 CTAB 离子型表面活性剂体系的微乳液区域总面积皆随海水盐度增加而减小,但非离子型 BRIJ35 体系,其微乳液区域总面积与海水盐度关系不明显。

3.3 所研究的含 AS 或 BRIJ35 的体系微乳液最大含水量随体系正己烷含量增加明显减小,而与盐度变化规律不明显。

3.4 所研究的 3 种表面活性剂体系在各海水盐度条件下微乳液区总面积依次为 $AS > CTAB > BRIJ35$,符合 Bansal 的碳数相关性规律。

3.5 所研究的 3 种表面活性剂体系在各海水盐度条件下,当醇/表面活性剂摩尔浓度比值 < 1 时,它们均不可能形成微乳液。

参 考 文 献

- 李干佐、张延良, 1986, 烃对微乳液形成的影响,石油学报, 7(2): 75—80。
李干佐、杨伟华, 1983, 醇对微乳液形成的影响,石油学报, 4(4): 63—72。
陈国华等, 1994, 苯/海水微乳液形成的相图研究,海洋环境科学, 13(2): 17—22。
Riley, J. P. and Skirow, G., eds., 1965, Chemical Oceanography, Vol. 1, Academic Press (New York, London), p. 648.

A PHASE DIAGRAM STUDY OF MICROEMULSIONS FORMED FROM n-HEXANE/SEA WATER

Chen Guohua, Jiang Peng, Chen Ying, Ji Hong

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

ABSTRACT

The system phase diagrams are constructed for water (or artificial seawater)/oil (n-hexane)/surfactant(AS or CTAB or BRIJ35)/Cosurfactant (n-butanol) at 40°C. The influence of the surfactant type, oil or alcohol content and salinity of seawater on the microemulsion formation was investigated. The results indicate that the (alcohol)/(surfactant) mole ratio > 1 is the most suitable for the microemulsion formation; the microemulsion regions diminish as the n-hexane content increases, and that these regions decrease as the salinity increases for ionic surfactant systems whereas the microemulsion region is independent of the salinity for BRIJ35 systems. The total area of microemulsions is $AS > CTAB > BRIJ35$ obeying Bancal Rule for these three surfactant systems.

Key words n-Hexane Microemulsion Seawater Phase diagram
Surfactant (AS, CTAB, BRIJ35)