

# 环保型船用艉轴油乳化稳定性的研究

徐超<sup>1</sup>, 李少萍<sup>1\*</sup>, 史超<sup>1</sup>, 马旭馨<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237;  
2. 中国石化润滑油有限公司上海研究院, 上海 200080)

**摘要:**为了考察乳化剂和助乳化剂对环保型船用艉轴油乳化稳定性的影响, 分别以乳状液的储存时间、离心析水量和乳液的平均粒径及其粒径分布作为乳状液稳定性的评价指标, 研究了乳化剂种类、HLB 值、乳化剂质量分数、助乳化剂种类以及助乳化剂质量分数对环保型艉轴油乳化稳定性的影响。结果表明: 在环保型船用艉轴油体系中, 乳化剂 Span 80 和 Tween 80 复配效果最好, 且最佳 HLB 值为 6。添加助乳化剂 Hypermer B246 能进一步增强乳状液的稳定性。提高乳化剂和助乳化剂的质量分数均可增加乳状液的储存时间, 降低乳状液的离心析水量和平均粒径, 从而提高乳状液的稳定性。

**关键词:** 环保型; 多元醇酯; 艉轴油; 非离子乳化剂; 平均粒径

中图分类号: U677.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0127-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.029

## Emulsifying properties of environmental-friendly marine stern tube oil

XU Chao<sup>1</sup>, LI Shao-ping<sup>1\*</sup>, SHI Chao<sup>1</sup>, MA Xu-xin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Research Institute, Sinopec Lubricant Co., Ltd., Shanghai 200080, China)

**Abstract:** In order to study the influences of emulsifier and co-emulsifier on the emulsion stability of environmental-friendly marine stern shaft oil (EFMSTO), taking storage stability, centrifugal stability, average droplet size and droplet size distributions of emulsion as evaluating indexes, the influences of emulsifier types, Hydrophile-Lipophilic Balance (HLB) value, dosage of emulsifier, types of co-emulsifier and dosage of co-emulsifier on the emulsion stability of EFMSTO are studied. The results indicate that the properties of emulsion formulated with Span 80 (sorbitan mononoleate) and Tween 80 (sorbitan polyoxyethylene mononoleate) are the best, and the optimum HLB value is 6. Meanwhile, using co-emulsifier Hypermer B246 can further improve the stability of emulsion. Moreover, increasing the mass fractions of emulsifier and co-emulsifiers both can prolong storage duration of EFMSTO emulsion and decrease centrifugal yield of water and average droplet size, thus improve its stability.

**Key words:** environmental-friendly; polyol ester; marine stern tube oil; non-ionic emulsifier; average droplet size

随着环保要求的日益严格, 船用艉轴油除了满足艉轴管润滑和冷却的基本要求外, 还必须安全环保<sup>[1]</sup>。乳化型船用艉轴油的作用在于当发生泄漏、溅射等工况时, 由于艉轴油含有乳化剂等表面活性剂, 可以迅速将艉轴油乳化分散成小液滴, 从而增大液滴与微生物之间的接触面积, 有利于提高泄露油的降解速率, 从而加速水体的净化过程<sup>[2]</sup>。此外, 当海水进入艉轴时, 由于艉轴油具有出色的乳化性能, 形成稳定乳状液的同时能保持良好的抗磨、抗氧化防腐性等性能, 使得艉轴能够正常工作, 提高船舶的续航能力。

目前, 国内还没有研发出环保型船用艉轴油产品, 艉轴油的研发都是以矿物油为基础油<sup>[3-4]</sup>, 旨在提高艉轴油的润滑性和乳化性, 并没有考虑生物降

解、生物毒性等因素<sup>[5-6]</sup>。国外 Castorl 公司已经研发出 Biostat 系列环保型船用艉轴油<sup>[7]</sup>, Biostat 系列润滑油在水中能形成乳状液, 但出于自身利益需要, 对其油品的乳化性能方面并没有做更多详细的描述。笔者通过选择合适的乳化剂和助乳化剂, 以乳状液储存稳定天数、离心析水量、平均粒径和粒径分布为乳液稳定性的评价标准, 为环保型船用艉轴油乳化配方的筛选以及乳化稳定性的比较提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

基础油: 季戊四醇异构硬脂酸酯 (Priolube 3987)、三羟甲基丙烷油酸酯 (Priolube 1427), Croda

收稿日期: 2017-02-14

作者简介: 徐超 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事润滑油与添加剂的研究工作, Syrupxu@163.com; 李少萍 (1962-), 博士, 副教授, 主要从事石油化工方面的研究工作, 通讯联系人, 021-64251934, spli@ecust.edu.cn。

公司生产,其理化性质如表 1 所示。

表 1 基础油的理化性质

项目	Priolube 3987	Priolube 1427	标准方法
闪点/°C	308	300	GB/T 3536
倾点/°C	-29	-49	GB/T 3535
密度(15°C)/(kg·m <sup>-3</sup> )	920	900	GB/T 1884
运动黏度(40°C)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	144	48	GB/T 265
黏度指数	141	187	GB/T 2541
生物降解性能力	73.0	79.9	OECD 301B
急性毒性试验,LC <sub>50</sub> (半数致死浓度)	>100	10000	GB/T 27861

添加剂:复合剂、抗磨剂、极压剂和防锈剂,莱茵化学公司生产,其理化性质如表 2 所示。

表 2 添加剂的主要理化性质

项目	复合剂	极压剂	抗磨剂	防锈剂	测试方法
运动黏度(40°C)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	280	—	640	1050	GB/T 265
密度(15°C)/(kg·m <sup>-3</sup> )	998	910	1000	895	GB/T 1884
闪点/°C	178	135	160	—	GB/T 3536
w(N)/%	1.6	2.5	—	3.4	
w(S)/%	0.7	—	15	—	
w(P)/%	0.1	4.9	—	4.6	

乳化剂:失水山梨醇单油酸酯(Span 80, HLB = 4.3)、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween 80, HLB = 15.0)、聚氧乙烯失水山梨醇硬脂酸酯(Tween 60, HLB = 14.9)、聚氧乙烯(50)失水山梨醇六油酸酯(Atlas 1096, HLB = 11.4)、聚氧乙烯(40)失水山梨醇六油酸酯(Atlas 1086, HLB = 10.2)、Hypermer B246(专利产品, HLB = 6.0)、Hypermer B261(专利产品, HLB = 8.0)、Hypermer A70(专利产品, HLB = 6.0),Croda 公司生产。

合成海水按照 GB/T 11143—2008 中所述方法进行配制。

### 1.2 复合乳化剂的制备

采用亲油性乳化剂和亲水性乳化剂复配成一系列具有不同 HLB 值的混合乳化剂。复合乳化剂的 HLB 值计算式为<sup>[8]</sup>:

$$HLB_{混} = (W_1 \cdot HLB_1 + W_2 \cdot HLB_2 + \dots + W_i \cdot HLB_i) / (W_1 + W_2 + \dots + W_i)$$

其中:HLB<sub>i</sub> 表示第 i 个乳化剂的 HLB 值;W<sub>i</sub> 表示第 i 个乳化剂的质量分数, %。

### 1.3 艉轴油的制备和乳化

将基础油 Priolube 3987、基础油 Priolube 1427、复合剂、抗磨剂、极压剂、防锈剂和乳化剂按照一定的比例加入到烧杯中,在 60°C 水浴温度下搅拌 40 min,即为艉轴油。称取 45 g 艉轴油和 5 g 合成海水于茄形烧瓶中,在 25°C 恒温水浴中搅拌乳化,搅拌器转速为 400 r/min,乳化时间为 20 min,乳化结束得到环保型船用艉轴油的乳状液。

### 1.4 乳状液稳定性评价方法

(1)静置储存法:将乳状液转移到具塞广口瓶中,管口密封静置于设定的考察温度 25°C 下,记录油水分层所需的天数。

(2)离心沉降法:在设定转速为 2 000 r/min 的 TDL80-2B 型台式离心机中测定乳状液在半径为 5 cm 的离心管中析出水的体积随时间的变化情况。

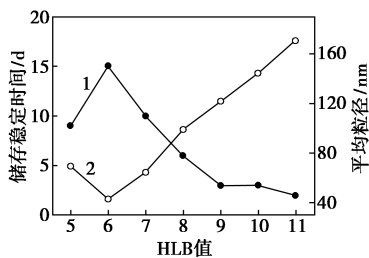
### 1.5 乳状液粒径的测定

称取 45 g 艉轴油和 5 g 合成海水于烧杯中,将 SGC 200 型高速乳化机的搅拌头插入装有油水的烧杯中,调整剪切速度为 3 000 r/min,乳化时间 5 min。乳化结束后立即在动态光散射仪 Nano ZS 上测乳液的平均粒径和粒径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油-水体系的最佳 HLB 值

乳化剂的 HLB 值是影响乳状液稳定性的一个重要因素。当乳化剂的 HLB 值与乳化体系相近时,有利于乳状液的稳定<sup>[9]</sup>。采用 Span 80 与 Tween 80 复配,在复配乳化剂质量分数为 2% 下,考察 HLB 值对乳状液稳定性的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,当 Span 80 与 Tween 80 复配 HLB 值为 6 时,乳状液的储存稳定时间最长,液滴的平均粒径最小,说明乳状液在此 HLB 值下最稳定,乳化效果最好。因此,环保型船用艉轴油-水体系的最佳 HLB 值为 6。



1—储存稳定时间;2—平均粒径

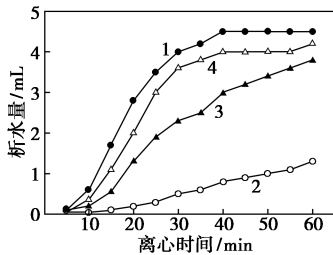
图 1 复配乳化剂的 HLB 值与储存稳定时间和平均粒径的关系

## 2.2 乳化剂种类对环保型船用艉轴油乳液稳定性的影响

用 Span 80 与 Tween 60、Tween 80、Atlas 1096 和 Atlas 1086 复配出 *HLB* 均为 6 的混合乳化剂。在复配乳化剂质量分数为 2% 时,考察 Span 80 与不同种类亲水型乳化剂复配对乳状液稳定性的影响,结果如表 3、图 2、图 3 所示。

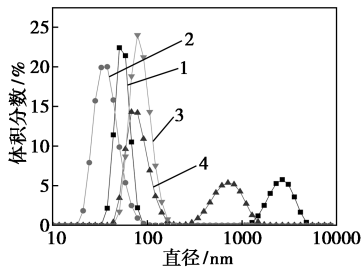
表 3 不同乳化剂种类实验结果

亲水性 乳化剂	质量 分数/%	油品 外观	储存稳定 天数/d	平均 粒径/nm
Tween 60	0.16	清澈	4	152.5
Tween 80	0.16	清澈	15	43.27
Atlas 1096	0.24	清澈	6	90.01
Atlas 1086	0.29	雾状	3	150.1



1—Tween 60; 2—Tween 80; 3—Atlas 1096; 4—Atlas 1086

图 2 不同乳化剂复配对乳液离心稳定性的影响



1—Tween 60; 2—Tween 80; 3—Atlas 1096; 4—Atlas 1086

图 3 不同乳化剂复配时乳液粒径分布

由表 3 和图 2 可以看出,当 Span 80 与 Tween 80 复配时,乳状液储存稳定时间最长,为 15 d;液滴的平均粒径最小,为 43.27 nm。并且在相同离心时间下,其对应的乳状液离心析水量最少。

由图 3 可以看出,Span 80 与 Tween 80 作为复配乳化剂时,乳液粒径集中分布在 10~100 nm,而 Span 80 与 Atlas 1096 复配形成的乳液粒径分布在 40~300 nm,而 Span 80 与 Tween 60 和 Atlas 1086 复配时,其乳状液粒径分布不均匀,出现 2 个峰,说明在乳状液粒径测量的时间内,液滴之间由于聚并作

用产生了大颗粒的乳滴,从而增大了油滴的沉降速率,加快了油水的分离。因而,Span 80 与 Tween 80 复配效果最好,Span 80 与 Atlas 1096 乳化效果次之,Span 80 与 Atlas 1096 和 Tween 60 复配效果不理想。

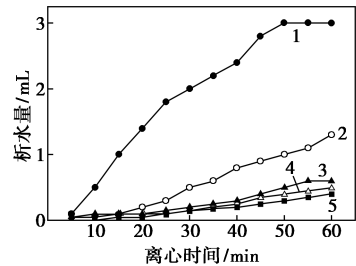
乳化剂的种类与结构对乳化液稳定性影响很大<sup>[10]</sup>,Span 80 与 Tween 80 均具有 1 条油酸链和 1 个不饱和双键,碳氢分子链间能较好地相互吸引,有利于形成低能量的油水界面,从而增强乳状液的稳定性<sup>[11]</sup>。

## 2.3 乳化剂质量分数对环保型船用艉轴油乳液稳定性的影响

在复配乳化剂为 Span 80 和 Tween 80,*HLB* 值为 6 的情况下,考察乳化剂质量分数对乳状液稳定性的影响,实验结果如表 4 及图 4 所示。

表 4 不同乳化剂含量的实验结果

乳化剂的质量分数/%	油品外观	储存稳定天数/d	平均粒径/nm
1.0	清澈	8	65.48
2.0	清澈	15	43.27
3.0	雾状	18	34.51
4.0	雾状	20	30.06
5.0	雾状	21	24.40



1—1%; 2—2%; 3—3%; 4—4%; 5—5%

图 4 不同乳化剂质量分数下乳状液离心析水量随时间的变化

从表 4 和图 4 可以看出,随着乳化剂质量分数的增加,乳状液储存天数从 8 d 增加到 21 d;平均粒径从 65.48 nm 减小到 24.40 nm;在相同离心时间下,乳状液的离心析水量逐渐变小。当乳化剂质量分数为 3%~5% 时,对乳液稳定性的提升并不明显,乳化效果趋于一种平稳的趋势。乳化剂分子主要定向吸附在油水界面上,通过降低油水界面张力,增强了界面膜的强度来保持乳状液的稳定性。随着乳化剂质量分数的增加,需要更大的相界面供乳化剂分子吸附,从而液滴会逐渐变小,当相界面上乳化剂

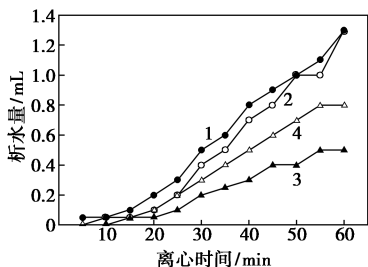
分子达到饱和时,乳状液的粒径不再减小,最终趋于一个稳定值<sup>[12]</sup>。从艇轴油的外观也可以看出,乳化剂质量分数为 1% 和 2% 时,油品清澈透明;当乳化剂质量分数超过 2% 时,油品呈雾状。因此,考虑到艇轴油的外观和实际生产,选择乳化剂质量分数为 2% 较合适。

### 2.4 助乳化剂种类对环保型船用艇轴油乳液稳定性的影响

为了进一步增强乳状液的稳定性,采用 Hypermer 系列聚合物作助乳化剂。在复配乳化剂 Span 80 与 Tween 80 质量分数为 2%, HLB 值为 6, 助乳化剂的质量分数为 0.2% 条件下,考察助乳化剂种类对乳状液稳定性的影响,结果如表 5、图 5、图 6 所示。

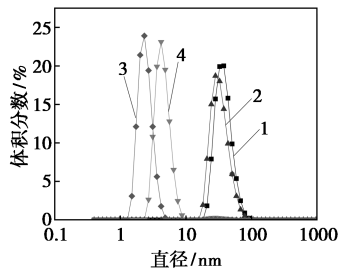
表 5 不同助乳化剂种类实验结果

助乳化剂的质量分数/%	油品外观	储存稳定天数/d	平均粒径/nm
空白	清澈	15	43.27
A70	清澈	16	39.95
B246	清澈	25	32.64
B261	清澈	20	38.03



1—空白;2—Hypermer A70;3—Hypermer B246;4—Hypermer B261

图 5 不同助乳化剂种类下乳状液离心析水量随时间的变化情况



1—空白;2—Hypermer A70;3—Hypermer B246;4—Hypermer B261

图 6 不同助乳化剂种类下乳状液粒径分布曲线

从表 5、图 5 和图 6 可以看出,助乳化剂 Hypermer A70、Hypermer B246 和 Hypermer B261 对乳状液稳定性均有不同程度的增强,其中 Hypermer

B246 对乳状液稳定性效果的提高最明显,其储存稳定时间最长,达到 25 d;乳状液粒径最小,平均粒径为 32.64 nm;在相同离心时间内,乳状液离心析水量最少。因此,助乳化剂对乳状液稳定性的提高的强弱依次为:Hypermer B246 > Hypermer B261 > Hypermer A70。

Hypermer B246 是一种聚环氧乙烷嵌段共聚物,其结构示意图和作用机理分别如图 7 和图 8 所示<sup>[13]</sup>。其作用机理为:聚环氧乙烷链(PEO)作为亲水基团进入水相形成“锚链”,聚羟基硬脂酸(PHS)作为亲油基团进入油相。Hypermer B246 这种 PHS-PEO-PHS 结构会产生强有力的空间位阻,从而防止乳状液的絮凝、聚结和熟化,有利于提高乳状液的分散性和稳定性<sup>[13-14]</sup>。

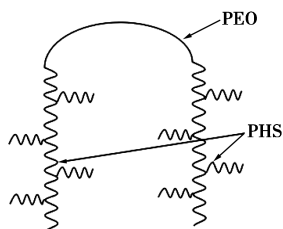


图 7 B246 结构示意图

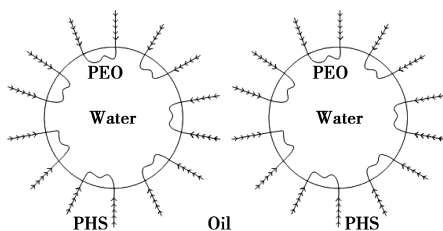


图 8 PHS-PEO-PHS 在油包水型乳状液界面示意图

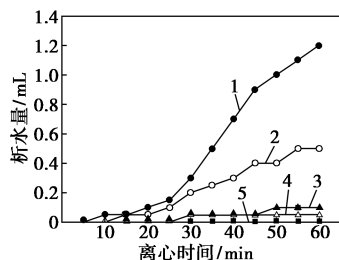
### 2.5 助乳化剂含量对环保型船用艇轴油乳液稳定性的影响

在 Span 80 和 Tween 80 复配质量分数为 2%, HLB 值为 6, 助乳化剂为 Hypermer B246 的条件下,考察 Hypermer B246 的质量分数对乳状液稳定性的影响,结果如表 6、图 9 和图 10 所示。

表 6 不同 Hypermer B246 质量分数的实验结果

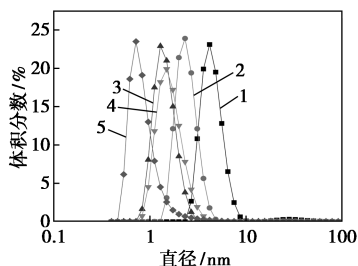
$m$ (主乳化剂): $m$ (助乳化剂)	油品外观	储存稳定 时间/d	平均粒径/ nm
20:1	清澈	18	38.03
10:1	清澈	25	32.64
5:1	清澈	38	17.04
3:1	清澈	40	13.91
2:1	清澈	45	13.65

从表6、图9和图10可以看出,随着 Hypermer B246 质量分数的增加,乳状液储存天数逐渐增加,乳状液的平均粒径逐渐变小,相同时间内离心析水量逐渐减少。由于 Hypermer B246 添加量的增加,更多的聚合物分子吸附在油水界面上,进一步增强油水界面膜的致密性,由于界面膜强度的不断增强,使得乳状液中分散相液滴之间的聚并难度加大,从而使乳状液稳定性得到大大的提高<sup>[15]</sup>。



1—20:1; 2—10:1; 3—5:1; 4—3:1; 5—2:1

图9 不同 Hypermer B246 含量下乳状液的离心析水量随时间的变化



1—20:1; 2—10:1; 3—5:1; 4—3:1; 5—2:1

图10 不同 Hypermer B246 含量下乳状液粒径分布曲线

### 3 结论

(1) 在环保型船用艉轴油体系中, Span 80-Tween 80 乳化剂组合形成的 W/O 型乳状液储存稳定性和离心稳定性最好,形成的乳液平均粒径最小。考虑到成品油的外观和经济效益,取 HLB 为 6, 乳化剂质量分数为 2% 最合适。

(2) 聚合物乳化剂能很好地增强水滴在油相中的分散性和界面膜的强度, 选取 Hypermer B246 作

为助乳化剂效果最佳,其储存稳定性和离心稳定性最长,平均粒径最小,并且随着助乳化剂质量分数的增大,乳液平均粒径逐渐减小,有利于乳状液的稳定。

### 参考文献

- [1] 孙玉彬,胡丽天,薛群基.环境友好润滑油的发展及其摩擦学研究现状[J].摩擦学报,2008,28(4):381-387.
- [2] 沈君逸,贾玉芳,赵文.原油和消油剂对鱼类毒性的研究进展[J].生物学杂志,2014,31(5):85-88.
- [3] 徐江锋.新型船用艉轴油的制备[D].上海:华东理工大学,2012.
- [4] 金球林.乳化艉轴油的研究与制备[D].上海:华东理工大学,2014.
- [5] 郑发正,孙霞,李新年.环保型润滑剂发展综述[J].润滑与密封,2004(3):124-126.
- [6] 王大璞,乌学东,张信刚,等.绿色润滑油的发展概况[J].摩擦学报,1999,19(2):181-186.
- [7] 阮国良.新VGP规则中关于换用环保润滑油要求的应对[J].航海技术,2014,(4):73-75.
- [8] 徐燕莉.表面活性剂的功能[M].北京:化学工业出版社,2000:110-114.
- [9] 张坤玲,李瑞珍,卢玉妹,等.HLB值与乳化剂的选择[J].石家庄职业技术学院学报,2004,16(6):20-22.
- [10] 田建文,张小林,赵磊,等.复配乳化剂制备乳化柴油的研究[J].南昌大学学报(工科版),2005,27(2):77-79.
- [11] Manchun S, Dass C R, Sriamornsak P. Designing nanoemulsion templates for fabrication of dextrin nanoparticles via emulsion cross-linking technique [J]. Carbohydrate Polymers, 2014(101):650-655.
- [12] 曹耿,但小凤,程昌敬,等.煤油/水体系乳状液的制备及其稳定性研究[J].西南民族大学学报(自然科学版),2014,40(2):228-232.
- [13] Tadros T. Viscoelastic properties of sterically stabilised emulsions and their stability[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015,222:692-708.
- [14] Yasin S, Luckham P F, Iqbal T, et al. Interaction forces between graphitic carbon black surfaces coated with polymers using atomic force microscopy [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014,35(8):1163-1168.
- [15] 肖娜,林梅钦.疏水缔合型聚合物浓度对SZ36-1油田油水界面性质影响研究[J].石油天然气学报(江汉石油学院学报),2009,31(5):140-142. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:hhp://www.chemmedia.com.cn/

GOTOWEB/comtribute.html.