

• 研究论文 •

微量量热法研究阴离子表面活性剂在 DMA/长链醇体系中 CMC 和热力学函数

张洪林^a 孔哲^a 闫咏梅^a 李干佐^{*b} 于丽^b 李真^b

(^a 曲阜师范大学化学科学学院 曲阜 273165)

(^b 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

摘要 在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/长链醇非水溶液体系中, 利用微量量热仪, 研究阴离子表面活性剂十二烷基羧酸钠(SLA)、十二烷基硫酸钠(SDS)的临界胶束浓度(CMC)和热力学函数. 本文在十二烷基羧酸钠, 十二烷基硫酸钠的 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液中, 分别加入长链醇(庚醇、辛醇、壬醇、癸醇), 测定体系的热功率-时间曲线. 借助热力学理论, 由测得曲线, 进一步得到临界胶束浓度和热力学函数(ΔH_m^\ominus , ΔG_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus). 讨论了温度、醇的碳原子数目、醇的浓度与热力学参数之间的关系. 结果表明, 对十二烷基羧酸钠或十二烷基硫酸钠的 DMA 溶液, 在含有相同浓度的各种醇的体系中, CMC, ΔH_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus 的值随着温度的升高而增加, 而 ΔG_m^\ominus 的值随着温度的升高而降低. 在相同温度及相同浓度的醇体系中, CMC, ΔH_m^\ominus , ΔG_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus 的值都随着醇中碳原子数目的增加而降低. 在相同温度及相同醇的体系中, CMC, ΔG_m^\ominus 的值随着醇的浓度的增加而增大, 而 ΔH_m^\ominus , ΔS_m^\ominus 的值随着醇的浓度的增加而减少.

关键词 微量量热法; *N,N*-二甲基乙酰胺; 十二烷基羧酸钠; 十二烷基硫酸钠; 长链醇; 临界胶束浓度; 热力学函数

Studies on the CMC and the Thermodynamic Function of the Anionic Surfactants in the DMA/Long-chain Alcohol Systems Using a Microcalorimetric Method

ZHANG, Hong-Lin^a KONG, Zhe^a YAN, Yong-Mei^a

LI, Gan-Zuo^{*b} YU, Li^b LI, Zhen^b

(^a College of Chemical Science, Qufu Normal University, Qufu 273165)

(^b Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The critical micelle concentration (CMC) and thermodynamic function of anionic surfactant sodium laurate (SLA) and sodium dodecyl sulfate (SDS) in the *N,N*-dimethylacetamide (DMA)/long-chain alcohol systems were studied using titration microcalorimetric method. The power-time curves of SLA and SDS with the presence of long-chain alcohol (*n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-nonanol and *n*-decanol) in DMA system were determined. Then, from the curves, the CMC and thermodynamic functions (ΔH_m^\ominus , ΔG_m^\ominus and ΔS_m^\ominus) were obtained by thermodynamic theory. The relationships between temperature, alcohol's carbon number, concentration and thermodynamic properties were discussed. For SLA or SDS in DMA solution, under the same concentration of alcohol, the values of CMC, ΔH_m^\ominus and ΔS_m^\ominus increase, while the values of ΔG_m^\ominus decrease with the increment of the temperature. Under the same condition of identical temperature and alcohol's concentration, the values of CMC, ΔH_m^\ominus , ΔG_m^\ominus and ΔS_m^\ominus decrease with the increment of the alcohol's carbon number. In the presence of the same kind of alcohol, the values of CMC and ΔG_m^\ominus increase,

* E-mail: coliw@sdu.edu.cn

Received August 9, 2006; revised November 24, 2006; accepted January 17, 2007.

国家自然科学基金(No. 30370945)和山东省自然科学基金(No. Y2006B13)资助项目.

but the values of ΔH_m^\ominus and ΔS_m^\ominus decrease with the concentration increasing in alcohol series at the same temperature.

Keywords microcalorimetric method; *N,N*-dimethylacetamide; sodium laurate; sodium dodecyl sulfate; long-chain alcohol; CMC; thermodynamic function

对于表面活性剂在水溶液中的性质, 国内外学者已做了大量的研究工作^[1-4], 对其性质的认识和了解已经比较深入. 但是对非水溶液中表面活性剂的物理化学性质的研究还远远不够^[5-6]. 目前关于非水介质中胶束和微乳液, 因实际应用越来越受到人们重视, 特别是农药微乳液. 在农药中有数以百计的原药, 既不溶于二甲苯, 又不溶于水, 它们以粉剂或可湿性粉剂进行使用, 其杀虫效率低又污染环境. 例如阿维菌素、脞虫脒、甲基阿维盐和噻虫嗪等高效农药只能溶于极性有机溶剂, 然后才能开展它们的微乳液配方体系研究. 这里就涉及到表面活性剂与极性溶剂之间的关系.

由于表面活性剂的非水溶液体系比较复杂, 除了表面活性剂具有离子型、非离子型、两性表面活性剂外, 非水溶剂也有极性很强易于形成氢键的溶剂, 有极性强但不形成氢键的溶剂, 还有芳香族稍有极性溶剂和脂肪族烷烃非极性溶剂等. 对表面活性剂水溶液体系性质的研究, 可以用常规的测定密度、电导、粘度、界面张力等方法. 由于表面活性剂在非水溶液中胶束的聚集数很小, 一般不大于 $10^{[7]}$, 以及在临界胶束浓度(CMC)附近物理化学性质变化不明显, 用上述常规的测定方法难以确定 CMC. 但是在 CMC 附近, 热效应有明显的变化, 可以用微量热仪来测定这种热量变化, 以确定 CMC 和胶束生成热, 在此基础上根据热力学理论, 可以计算得到 ΔG_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus .

本文采用微量热仪研究了两种阴离子表面活性剂(SLA 和 SDS)在 DMA/长链醇(庚醇、辛醇、壬醇、癸醇)溶液中 CMC 和热力学函数的变化规律. 应用微量热仪研究这方面内容, 未见文献报道.

1 实验部分

1.1 实验仪器

本实验采用热活性检测仪(2277-Thermal Activity Monitor, 瑞典的 Thermometric AB 公司生产). 该仪器热稳定性能好, 可检测出 10^{-6} °C 的温度变化, 恒温器的工作范围在 10~90 °C 之间, 温度可维持在 $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C 不变. 该仪器灵敏度高, 检测极限为 0.15 μ W, 24 h 基线漂移不大于 0.2 μ W. 热活性检测系统有 4 个独立的操作单元, 滴定单元是其中之一, 该单元包括 4 mL 不锈钢

安瓶、注射器、搅拌器部分. 在不锈钢安瓶中放入一种液体, 在注射器中放入另一种液体, 当预热达平衡时, 把注射器中的溶液按一定速度滴入不锈钢安瓶中的溶液中, 然后进行搅拌, 仪器自动记录这一过程的热效应, 得到热功率-时间曲线.

1.2 试剂

表面活性剂: 十二烷基羧酸钠(SLA)、十二烷基硫酸钠(SDS); 助表面活性剂: 正庚醇、正辛醇、正壬醇, 正癸醇, 以上试剂由上海化学试剂公司提供, 均为分析纯.

非水溶剂: *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA), 分析纯, 由天津克密欧化学试剂开发中心提供.

称取一定质量的 SLA 或 SDS 和一定质量的醇, 用 DMA 溶解后用容量瓶定容, 配成含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SLA 或 SDS 和不同浓度(0.1, 0.5, 1.0, 1.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)醇类(正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇)的 DMA 溶液, 作为滴定液.

1.3 实验方法

实验在 4 mL 不锈钢滴定安瓶单元中进行, 取 2 mL DMA 于安瓶中, 在滴定单元的连杆上绕细塑料管, 管中盛 0.5 mL 滴定液, 预热 1 h, 等温度恒定后, 打开搅拌系统, 使转速为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 用蠕动泵把滴定液以 $0.02 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴入安瓶中, 仪器记录体系的热功率-时间曲线, 滴定结束停泵, 当记录笔返回基线后即认为实验结束.

2 结果与讨论

2.1 胶束类型的确定

为确定在极性溶剂(DMA)中, 两种表面活性剂的胶束属于何种类型, 对上述体系分别以水和 DMA 为溶剂, 测定两种溶液的电导值, 结果见表 1.

一般认为, 溶剂对于表面活性剂作用可划分为三类^[8]: (1)表面活性剂在其中疏水作用是可能的, 即 O/W 型胶束; (2)表面活性剂在其中形成反相胶束, 即 W/O 型胶束; (3)表面活性剂在其中不可能形成胶束.

若属于第一类, 表面活性剂与溶剂分子之间形成氢键, 类似于水溶液. 从表 1 可知, 两种表面活性剂在 DMA 中形成胶束, 其电导率接近水溶液中胶束, 它们

表 1 在含有 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 辛醇的 DMA 溶液中 SLA 和 SDS 的电导率(303 K)

Table 1 Specific conductance of SLA and SDS in DMA in the presence of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ octanol at 303 K

Surfactant	$\kappa/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	
	H ₂ O	DMA/octanol ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	2.06	0.88
$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SLA	645	54.8
$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS	669	239.0

与 DMA 之间能形成氢键, 因此该体系的胶束属于 O/W 型. 两种水溶液胶束的电导率数量级与其它表面活性剂在水溶液中胶束值^[9,10]相近, 而在极性溶剂中胶束的电导率未见文献报道.

2.2 临界胶束浓度的确定

分别测定了 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SLA 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS 并含有不同浓度(0.1, 0.5, 1.0, 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)醇类(正庚醇, 正辛醇, 正壬醇, 正癸醇)的 DMA 溶液在不同温度和不同浓度的醇存在时的热功率-时间曲线. 每个体系测三次, 曲线基本相同, 然后取平均值. 结果见图 1, 2.

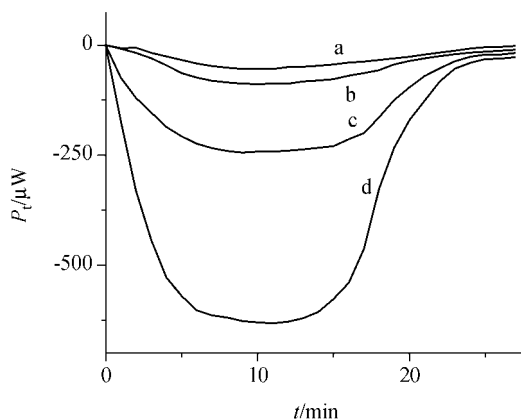


图 1 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二烷基羧酸钠含有不同浓度的壬醇的 DMA 体系, 在 308 K 时的热功率-时间曲线

Figure 1 The power-time curves of the $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SLA in DMA solution containing *n*-nonanol of different concentration at 308 K

(a) 0.1; (b) 0.5; (c) 1.0; (d) $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

根据曲线上的转折点所对应的体积, 可以获得临界胶束浓度^[11]. 其数据分别列于表 2 和 3.

分别对 SLA 和 SDS, 作 CMC-*T*, CMC-*n*(醇的烷基碳数)和 CMC-*c* 曲线, 曲线见图 3.

从图 3 的曲线可以看出, 临界胶束浓度在相同醇及相同浓度的 DMA 的体系中, 随着温度的升高而增加; 在相同浓度的醇及相同温度的体系中, 随着醇中碳原子数目的增加而减少; 在相同温度及相同醇的体系中, 随

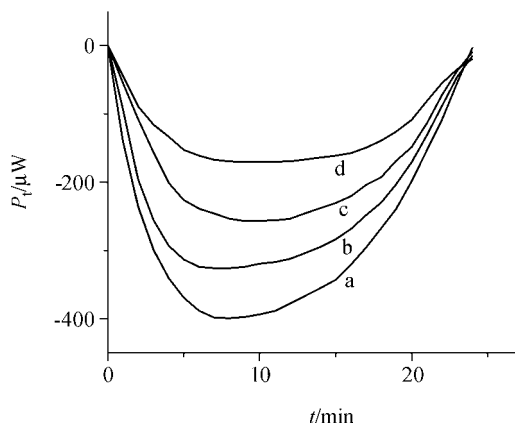


图 2 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二烷基硫酸钠含有 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的壬醇的 DMA 体系, 在不同温度时的热功率-时间曲线

Figure 2 The power-time curves of the $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS in DMA solution containing $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *n*-nonanol at different temperature

(a) 298; (b) 303; (c) 308; (d) 313 K

着醇的浓度的增加而增加.

对于上述得到的规律, 可以从下式^[12]得到解释:

$$\ln \text{CMC} = \ln \frac{1000}{N_0 V} - 1 - \frac{n_i w}{RT} - \frac{E_{el}}{RT} = A_1 - \frac{n_i w}{RT} + \frac{e\Psi}{RT} \quad (1)$$

式中, N_0 为阿佛加德罗常数; V 为一个分子的体积; n_i 为直链烷烃的碳数; w 为一个 CH_2 的内聚能; E_{el} 为一个一价离子基团的电能; e 为电荷常数; Ψ 为离子电势; $e\Psi$ 为一个一价表面活性剂离子从溶液内迁到胶束状态所需的能量.

从上式可知, 表面活性剂 CMC 值随温度变化情况受两个方面的综合效应. 一方面, 温度升高削弱亲水基的水合作用, 有利胶束形成, 则 CMC 降低. 另一方面, 温度升高又引起疏水基团周围冰山结构破坏, 不利于胶束形成, 则 CMC 值升高. 从实验事实来看, 温度对后者影响大于前者, 为此, 温度升高使 CMC 值升高. 随着醇的烷基碳数增加, 体系的疏水作用增加($n_i w$ 值增加), 则 CMC 值降低. 对于本体系处于相同温度的相同醇时, 醇的浓度增加使 CMC 值增加, 其原因可能有两个. 第一, 我们研究体系 *N,N*-二甲基乙酰胺分子的极性比长链醇分子极性大, 因此随着醇的浓度增加, 体系的极性降低, 使离子基团的电性斥力加强, 则不利于胶束形成, CMC 值增加. 第二, 从我们对苯甲醇在 SDC 胶束水溶液中的增溶位置研究^[13]看, 苯甲醇增溶在胶束的“栅栏”层, 主要分布在 SDC 烃链的与 $\alpha\text{-CH}_2$ 相邻的 5 个亚甲基链的位置以及与表面活性剂形成的混合界面膜中. 当 $(c_{\text{苯甲醇}}/c_{\text{苯甲醇}} + c_{\text{SDC}})$ 为 0.77 时, 可以进入胶束内核. 为此在本体系中, 随着醇浓度增加, 由于醇被增溶, 胶束尺寸变

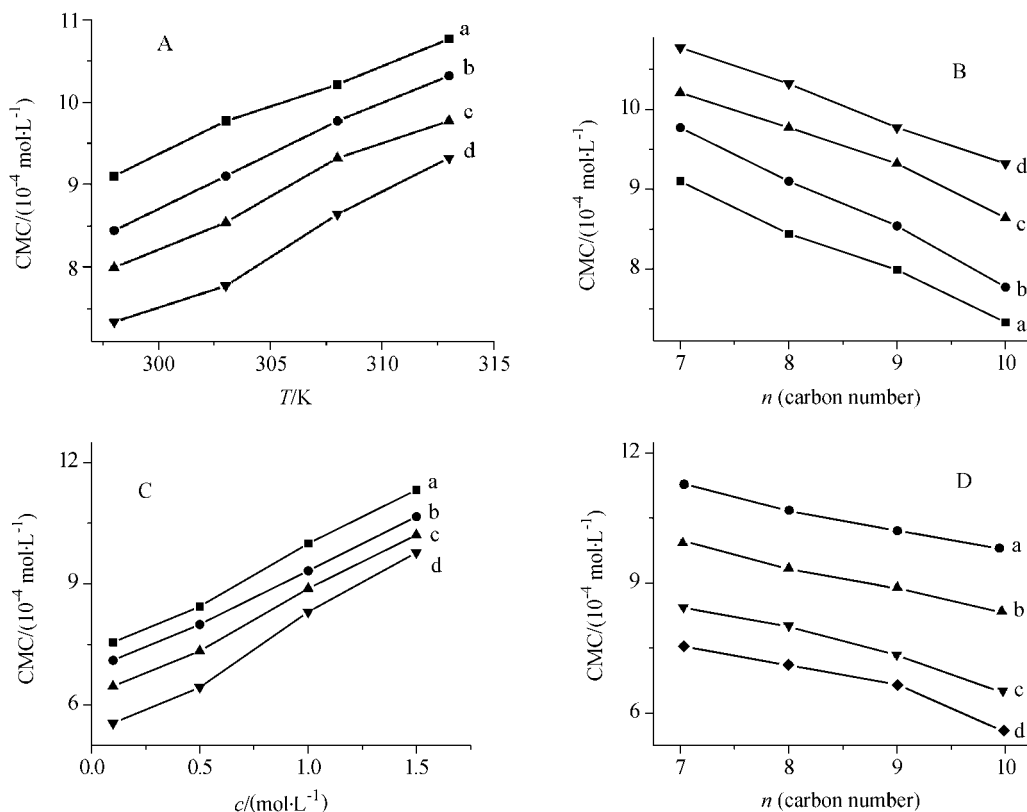


图 3 0.01mol·L⁻¹ SLA 或 SDS 在含不同醇或不同温度下的 DMA 体系中的 CMC-c, CMC-n, CMC-T 曲线

(A) 1.00 mol·L⁻¹ 的各种醇的 SLA 的 DMA 体系的 CMC-T 曲线: (a) 正庚醇, (b) 正辛醇, (c) 正壬醇, (d) 正癸醇; (B) 1.0 mol·L⁻¹ 的各种醇的 SLA 的 DMA 体系的 CMC-n 曲线: (a) 298, (b) 303, (c) 308, (d) 313 K; (C) 308 K 时含不同浓度醇的 SDS 的 DMA 体系的 CMC-c 曲线: (a) 正庚醇, (b) 正辛醇, (c) 正壬醇, (d) 正癸醇; (D) 308 K 时含不同浓度醇的 SDS 的 DMA 体系的 CMC-n 曲线: (a) 1.5, (b) 1.0, (c) 0.5, (d) 0.1 mol·L⁻¹

Figure 3 The CMC-T, CMC-n and CMC-c curves of 0.01mol·L⁻¹ SLA or SDS in DMA in the presence of different alcohol concentrations or at different temperatures

(A) The CMC-T curves of 0.01 mol·L⁻¹SLA in DMA system in the presence of 1.00 mol·L⁻¹ alcohols: (a) *n*-heptanol, (b) *n*-octanol, (c) *n*-nonanol, (d) *n*-decanol; (B) The CMC-n curves of 0.01 mol·L⁻¹ SLA in DMA system in the presence of 1.00 mol·L⁻¹ alcohols: (a) 298, (b) 303, (c) 308, (d) 313 K; (C) The CMC-c curves of 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of alcohols of different concentration at 308 K: (a) *n*-heptanol, (b) *n*-octanol, (c) *n*-nonanol, (d) *n*-decanol; (D) The CMC-n curves of 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of alcohols of different concentration at 308 K: (a) 1.5, (b) 1.0, (c) 0.5, (d) 0.1 mol·L⁻¹

表 2 0.01 mol·L⁻¹ SLA 和 0.01 mol·L⁻¹ SDS 在含有 1.00 mol·L⁻¹ 醇的 DMA 体系中, 在不同温度时的 CMC (10⁻⁴ mol·L⁻¹) 和热力学函数 [ΔG_m[⊖], ΔH_m[⊖]/(kJ·mol⁻¹); ΔS_m[⊖]/(J·K⁻¹·mol⁻¹)]

Table 2 The CMC (10⁻⁴ mol·L⁻¹) and the thermodynamic functions [ΔG_m[⊖], ΔH_m[⊖]/(kJ·mol⁻¹); ΔS_m[⊖]/(J·K⁻¹·mol⁻¹)] of 0.01 mol·L⁻¹ SLA and 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of 1.00 mol·L⁻¹ alcohols at different temperature

Surf. T/K	<i>n</i> -Heptanol				<i>n</i> -Octanol				<i>n</i> -Nonanol				<i>n</i> -Decanol				
	CMC	ΔG _m [⊖]	ΔH _m [⊖]	ΔS _m [⊖]	CMC	ΔG _m [⊖]	ΔH _m [⊖]	ΔS _m [⊖]	CMC	ΔG _m [⊖]	ΔH _m [⊖]	ΔS _m [⊖]	CMC	ΔG _m [⊖]	ΔH _m [⊖]	ΔS _m [⊖]	
SLA	298	9.10	-23.25	-19.96	-11.03	8.44	-23.43	-39.21	-52.95	7.99	-23.57	-90.96	-226.2	7.33	-23.78	-160.6	-459.3
	303	9.77	-23.46	-16.21	23.92	9.10	-23.64	-23.57	0.218	8.54	-23.76	-51.47	-69.73	7.77	-24.03	-84.50	-171.7
	308	10.21	-23.73	-14.10	31.27	9.77	-23.84	-18.78	16.44	9.32	-23.97	-36.93	-53.23	8.64	-24.09	-56.34	-104.7
	313	10.77	-23.98	-10.24	43.89	10.32	-24.09	-10.82	29.61	9.77	-24.23	-23.50	2.335	9.32	-24.35	-39.56	-48.58
SDS	298	8.44	-23.43	-34.15	-35.97	7.99	-23.57	-42.39	-63.16	7.10	-23.86	-92.38	-229.9	6.66	24.02	-158.4	-451.0
	303	9.32	-23.58	-27.66	-13.48	8.88	-23.70	-30.57	-22.68	7.77	-24.03	-51.83	-91.74	6.88	-24.34	-96.37	-237.7
	308	9.99	-23.79	-16.21	24.60	9.32	-23.97	-20.65	10.76	8.88	-24.09	-40.89	-54.55	8.44	-24.22	-72.03	-155.2
	313	10.66	-24.00	-12.18	37.78	10.11	-24.14	-15.07	28.98	9.55	-24.29	-38.10	-44.12	8.98	-24.45	-43.65	-61.34

表 3 0.01 mol·L⁻¹ SLA 和 0.01 mol·L⁻¹ SDS 在含有不同浓度醇的 DMA 体系中, 在 308 K 时的 CMC (10⁻⁴ mol·L⁻¹) 和热力学函数 [ΔG_m^\ominus , ΔH_m^\ominus /(kJ·mol⁻¹); ΔS_m^\ominus /(J·K⁻¹·mol⁻¹)]

Table 3 The CMC (10⁻⁴ mol·L⁻¹) and the thermodynamic functions [ΔG_m^\ominus , ΔH_m^\ominus /(kJ·mol⁻¹); ΔS_m^\ominus /(J·K⁻¹·mol⁻¹)] of 0.01 mol·L⁻¹ SLA and 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of alcohol of different concentration at 308 K

Surf.	Concentration of alcohol/(mol·L ⁻¹)	<i>n</i> -Heptanol				<i>n</i> -Octanol				<i>n</i> -Nonanol				<i>n</i> -Decanol			
		CMC	ΔG_m^\ominus	ΔH_m^\ominus	ΔS_m^\ominus	CMC	ΔG_m^\ominus	ΔH_m^\ominus	ΔS_m^\ominus	CMC	ΔG_m^\ominus	ΔH_m^\ominus	ΔS_m^\ominus	CMC	ΔG_m^\ominus	ΔH_m^\ominus	ΔS_m^\ominus
SLA	0.1	7.10	-24.66	-2.45	72.11	6.66	-24.83	-3.26	70.02	6.22	-25.00	-7.40	57.14	5.55	-25.29	-8.21	55.46
	0.5	8.88	-24.09	-4.23	64.48	8.44	-24.22	-6.56	57.33	7.99	-24.36	-16.96	24.02	7.33	-24.58	-26.97	-7.760
	1.0	10.21	-23.73	-14.10	31.27	9.77	-23.84	-18.78	16.44	9.32	-23.97	-40.36	-53.23	8.88	-24.09	-56.34	-104.7
	1.5	11.32	-23.47	-29.26	-18.82	10.88	-23.57	-40.46	-54.84	10.43	-23.68	-90.64	-217.4	9.99	-23.79	-136.97	-367.5
SDS	0.1	7.55	-24.50	-0.86	76.76	7.10	-24.66	-1.24	76.04	6.46	-24.83	-3.18	70.28	5.55	-25.29	-4.88	66.27
	0.5	8.44	-24.22	-4.70	63.35	7.99	-24.36	-9.12	49.48	7.33	-24.59	-14.59	32.44	6.44	-24.91	-18.17	21.89
	1.0	9.99	-23.79	-16.21	24.60	9.32	-23.97	-20.65	10.76	8.88	-24.09	-40.89	-54.55	8.30	-24.22	-72.03	-155.2
	1.5	11.32	-23.47	-36.16	-41.21	10.66	-23.62	-47.65	-47.46	10.21	-23.73	-90.57	-247.6	9.77	-23.84	-135.5	-362.4

大, 必然使 CMC 值上升.

2.3 胶束标准形成焓、自由能及熵的计算

对 0.01 mol·L⁻¹ SLA 和 0.01 mol·L⁻¹ SDS 在含有不同浓度(0.1, 0.5, 1.0, 1.5 mol·L⁻¹)醇(正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇)的 DMA 体系中, 以及在不同温度下, 测定了热功率-时间曲线, 根据曲线上的面积, 求得了反向胶束形成过程的热效应, 每个过程测三次, 曲线基本相同, 然后取平均值. 根据热效应和临界胶束浓度的数据, 得到了形成焓 ΔH_m^\ominus . 根据热力学理论, 从 Eq. 2^[4]:

$$\Delta G_m^\ominus = RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (2)$$

可以计算出 ΔG_m^\ominus , 又根据 Eq. 3:

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T \Delta S_m^\ominus \quad (3)$$

计算出 ΔS_m^\ominus . 所得数据见表 2, 3.

2.4 胶束形成标准热力学函数所得规律性

胶束的热力学函数, 主要取决于表面活性剂在 DMA 溶剂中的疏水作用, 温度升高, 分子运动加剧, 削弱了分子之间的疏水作用, 为此胶束形成焓(ΔH_m^\ominus)随着温度升高, 绝对值降低. 这与表 2 的数据相符. 在相同温度时, 由于长链醇的疏水性大于 DMA, 随着醇浓度的增加, 表面活性剂的疏水作用加强. 因此 ΔH_m^\ominus 的绝对值随着醇浓度的增加而增大, 符合表 3 的数据.

然后对 SLA 和 SDS 的胶束体系, 分别作 ΔH_m^\ominus -*T*, ΔH_m^\ominus -*n* 和 ΔH_m^\ominus -*c* 图, 见图 4~7.

从图 4~7 的曲线可以看出, 形成焓(ΔH_m^\ominus)在相同醇及相同浓度的体系中, 随着温度的升高而增加; 在相同浓度的醇及相同温度的体系中, 随着醇中碳原子数目的增加而减少; 在相同温度及相同醇的体系中, 随着醇的浓度的增加而减少.

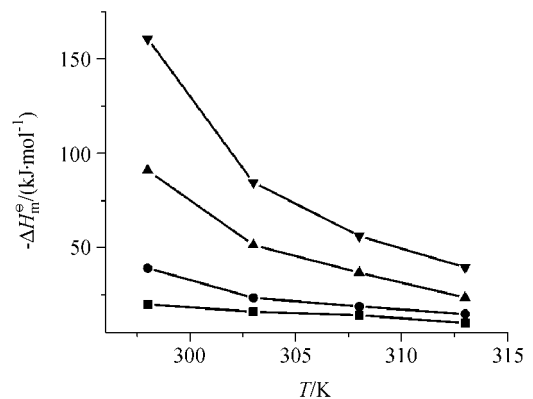


图 4 0.01 mol·L⁻¹ SLA 在含有 1.00 mol·L⁻¹ 不同醇的 DMA 体系中, 在不同温度时的 ΔH_m^\ominus -*T* 曲线

■正庚醇; ●正辛醇; ▲正壬醇; ▼正癸醇

Figure 4 The ΔH_m^\ominus -*T* curves of 0.01 mol·L⁻¹ SLA in DMA system in the presence of 1.00 mol·L⁻¹ alcohols at different temperature

■ *n*-heptanol; ● *n*-octanol; ▲ *n*-nonanol; ▼ *n*-decanol

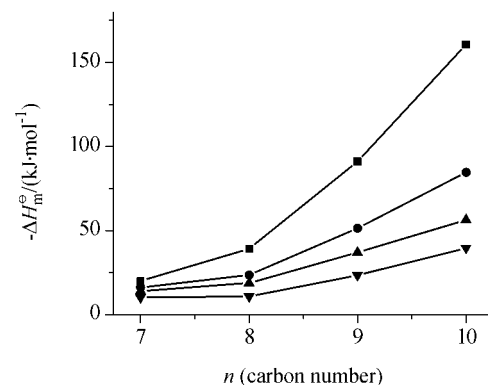


图 5 0.01 mol·L⁻¹ SLA 在含有 1.00 mol·L⁻¹ 醇的 DMA 体系中, 在不同温度时的 ΔH_m^\ominus -*n* 曲线

Figure 5 The ΔH_m^\ominus -*n* curves of 0.01 mol·L⁻¹ SLA in DMA system in the presence of 1.00 mol·L⁻¹ alcohols at different temperature

■ 298; ● 303; ▲ 308; ▼ 313 K

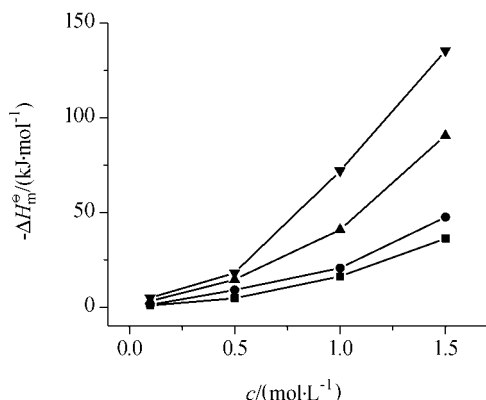


图 6 0.01 mol·L⁻¹ SDS 在含有不同浓度醇的 DMA 体系中在 308 K 时的 ΔH_m^{\ominus} - c 曲线

■ 正庚醇; ● 正辛醇; ▲ 正壬醇; ▼ 正癸醇

Figure 6 The ΔH_m^{\ominus} - c curves of 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of alcohol of different concentration at 308 K

■ *n*-heptanol; ● *n*-octanol; ▲ *n*-nonanol; ▼ *n*-decanol

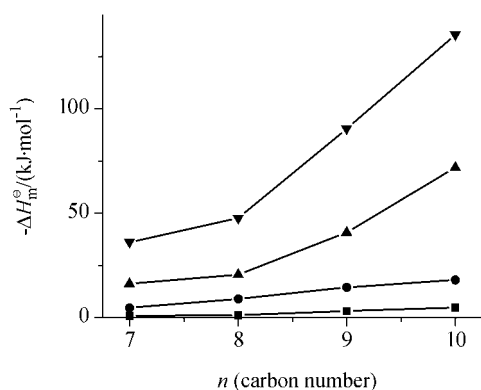


图 7 0.01 mol·L⁻¹ SDS 在含有不同浓度醇的 DMA 体系中在 308 K 时的 ΔH_m^{\ominus} - n 曲线

Figure 7 The ΔH_m^{\ominus} - n curves of 0.01 mol·L⁻¹ SDS in DMA system in the presence of alcohol of different concentration at 308 K

■ 0.1; ● 0.5; ▲ 1.0; ▼ 1.5 mol·L⁻¹

从表 2, 3 的 ΔG_m^{\ominus} 和 ΔS_m^{\ominus} 的数据可见: ΔG_m^{\ominus} 在相同醇及相同浓度的体系中, 随着温度的升高而减少; 在相同温度和相同浓度的醇的体系中, 随着醇中碳原子数目的增加而减少; 在相同醇及相同温度的体系中, 随着醇的浓度的增加而增加。 ΔS_m^{\ominus} 在相同醇及相同浓度的体系中, 随着温度的升高而增加; 在相同温度和相同浓度的醇的体系中, 随着醇中碳原子数目的增加而减少; 在相同醇及相同温度的体系中, 随着醇浓度的增加而减少。

关于温度、醇的种类和浓度对 ΔG_m^{\ominus} , ΔS_m^{\ominus} 的影响, 从 CMC 受其影响可得到解释。由于篇幅关系, 在此不再赘述。

根据上述数据, 还可以开展下列讨论:

(1) 在 DMA/正辛醇溶剂中, 胶束的形成是熵驱动, 还是焓驱动? 离子表面活性剂在水溶液中其标准条件下, ΔG_m^{\ominus} 为 $-26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, ΔH_m^{\ominus} 为 $2.0 \sim -6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T\Delta S$ 为 $29 \sim 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[15]。由此可知其胶束形成是熵驱动。在我们实验的 DMA/长链醇体系中, ΔG_m^{\ominus} 为 $-49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, ΔH_m^{\ominus} 为 $-79 \sim 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T\Delta S$ 为 $4.8 \sim 7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。显然, 这种胶束的形成属于焓驱动过程。

(2) 计算在胶束形成中, 每个亚甲基(CH₂)的贡献。胶束形成受到离子头的电性斥力, 又受到表面活性剂的烃链疏水作用, 即 $\Delta G_m^{\ominus} = F_{\text{hc}}^{\ominus} + F_{\text{el}}^{\ominus}$, 式中前者为疏水作用能, 后者为电性斥力能, 一般后者仅占 3%~5%, 说明疏水作用为主要因素, 并且 $\Delta G_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ 为 $2.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[16]。对于本体系, 即在含有 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正辛醇的 DMA 溶剂中, 估算 $\Delta G_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ 为 $4.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明在极性比水差的有机溶剂中, 虽然其电性斥力作用有所增加, 但是亚甲基(CH₂)的疏水作用大大增强, 为此, 其胶束形成是焓驱动。

3 结论

(1) 用微量热仪测定了非水溶液中醇存在时, 表面活性剂形成反向胶束过程的热功率-时间曲线, 从曲线上的转折点获得了临界胶束浓度(CMC)。根据曲线上的面积, 求得了胶束形成热(ΔH_m^{\ominus}), 根据热力学理论, 可获得 ΔG_m^{\ominus} 和 ΔS_m^{\ominus} , 这是一种获得 CMC 和热力学函数的新方法。

(2) SLA 和 SDS 及含有相同浓度的醇的 DMA 体系中, CMC, ΔH_m^{\ominus} 和 ΔS_m^{\ominus} 的值随着温度的升高而增加; ΔG_m^{\ominus} 的值随着温度的升高而降低。

(3) SLA 和 SDS 在相同温度及相同浓度的醇的 DMA 体系中, CMC, ΔH_m^{\ominus} , ΔG_m^{\ominus} , ΔS_m^{\ominus} 的值都随着醇中碳原子数目的增加而降低。

(4) SLA 和 SDS 在相同温度及相同浓度的醇的 DMA 体系中, CMC, ΔG_m^{\ominus} 的值随着醇浓度的增加而增大; 而 ΔH_m^{\ominus} 和 ΔS_m^{\ominus} 的值随着醇浓度的增加而减小。

(5) 两种表面活性剂在 DMA 极性溶剂中形成 O/W 型胶束, 它们的形成是焓驱动。

总之, 用滴定微量热仪可以测定非水溶液中胶束形成过程的热功率-时间曲线, 这些曲线包括了许多信息, 由此可以获得 CMC 和热力学函数(ΔH_m^{\ominus} , ΔG_m^{\ominus} , ΔS_m^{\ominus}), 这些参数对于研究非水溶液中表面活性剂的性质有着重要的理论意义和应用前景。

References

- 1 Castedo, A.; Del Castillo, J. L.; Suárez-Fillo, M. J.; Rodríguez, J. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *196*, 148.
- 2 González-Pérez, A.; Czapkiewicz, J.; Del Castillo, J. L.; Rodríguez, J. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *262*, 525.
- 3 Backlund, S.; Friman, R.; Karlsson, S. *Colloids Surf., A* **1997**, *123*, 125.
- 4 Zana, R. *Colloids Surf., A* **1997**, *123*, 27.
- 5 Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 356.
- 6 Salim Akhter, M.; Al-Alawi, S. M. *Colloids Surf., A* **2000**, *164*, 247.
- 7 Zhao, G.-X. *Physical Chemistry of Surfactant*, Beijing University Press, Beijing, **1984** (in Chinese).
(赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 北京, **1984**.)
- 8 Ray, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6511.
- 9 Chauhan, M. S.; Kumar, G.; Kumar, A.; Chauhan, S. *Colloids Surf.* **2000**, *166*, 51.
- 10 Hierrezuelo, J. M.; Aguiar, J.; Carnero Ruiz, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *294*(2), 449.
- 11 Yu, X.-F.; Wu, L.-L.; Zhang, H.-L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2002**, *19*(3), 263 (in Chinese).
(于秀芳, 吴莉莉, 张洪林, 应用化学, **2002**, *19*(3), 263.)
- 12 Zhao, G.-X. *Physical Chemistry of Surfactant (Revised Edition)*, Beijing University Press, Beijing, **1991** (in Chinese).
(赵国玺, 表面活性剂物理化学(修订版), 北京大学出版社, 北京, **1991**.)
- 13 Li, G.-Z.; Lin, Y.; Guo, C.; Hao, S.-X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1986**, *2*(2), 183 (in Chinese).
(李干佐, 林元, 郭崇, 郝树萱, 物理化学学报, **1986**, *2*(2), 183.)
- 14 Chen, Z.-Q.; Wang, G.-X.; Xu, G.-Y. *Colloids and Surface Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2001** (in Chinese).
(陈宗琪, 王光信, 徐桂英, 胶体与表面化学, 高等教育出版社, 北京, **2001**.)
- 15 Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems—Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, Chapman and Hall, London, **1983**, p. 115.
- 16 Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems—Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, Chapman and Hall, London, **1983**, p. 105.

(A0608091 ZHAO, C. H.; DONG, H. Z.)