

不同类型表面活性剂微乳液 热力学性质的研究

高修功 章克昌 李干佐 隋 华

(无锡轻工大学)

(山东大学)

摘要 从不同种类表面活性剂/醇/硬脂酸甲酯(油相)/蔗糖水溶液所组成的微乳液体系的相图出发,研究它们所形成的微乳液的标准热力学函数,并得到标准自由能变化与醇的碳原子数和温度呈线性关系。

主题词 表面活性剂;热力学性质;乳浊液/微乳液

中图分类号 O647.11

0 前 言

微乳液是两种互不相溶液体在表面活性剂及助表面活性剂存在下互溶后形成的透明液体,属热力学稳定体系^[1]。近年来,微乳液在许多领域得到了广泛的应用^[2],诸如药物、农药、三次采油及微环境中的化学反应,特别是模拟酶及其超活性研究等方面引起了更为广泛的关注^[3]。Osipow 等人^[4]曾在其专利中报道过采用微乳液反应体系进行糖酯的化学合成,效果很好。我们曾对上述微乳液体系的形成进行过研究^[5],结果发现采用不同的表面活性剂,微乳液的形成难易及稳定性不同。

关于微乳液形成时醇从油相转移到微乳液液滴界面相的标准热力学函数值的计算,文献报道有两种方式:一种由 Birdi^[7]等人提出,从某个具体组成出发,加油到微乳液破坏后,再加醇使微乳液恢复,重复 4~5 次,就可计算得到。陈宗淇^[8]等人也是按照这种方法进行研究的。另一种由李干佐^[9]等人提出,从制作所研究体系的微乳液相图出发,根据其区域内组成也能得到所需的热力学函数。两者相比,前一方法所得数据会受到具体组成限制,其结果会带有一定的局限性。本文基本按照后一种方法开展研究。

本文选择 4 种表面活性剂和 4 种醇作为助表面活性剂,以硬脂酸甲酯为油相及蔗糖水溶液为水相。通过制作微乳液相图,选取有关点和组成,计算上述体系的标准热力学函数值,以及醇的碳原子数对其影响。

收稿日期:1994-11-01

1 材料与方法

1.1 仪器和药品

CS-501 型超级恒温槽, 78-1 型磁力搅拌器, 10ml 磨口比色管。蔗糖为分析纯, 硬脂酸甲酯、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、硬脂酸钠、油酸钠均为化学纯, 蔗糖酯和单甘酯为食品级。

1.2 实验方法

相图绘制: 在本研究中, 将蔗糖水溶液作为第四组分, 按一定比例分别与表面活性剂及助表面活性剂合并, 并与油构成三元相图的三个顶点。具体作法如下: 固定表面活性剂、助表面活性剂及蔗糖水溶液的总重量为 0.5g, 在某一拟三元相图中, 蔗糖水溶液的量是固定的。将所需量的蔗糖水溶液称入 10ml 磨口比色管中, 再分别按表面活性剂: 助表面活性剂 = 10:0, 9:1, 8:2, ..., 2:8, 1:9, 0:10 的比例, 分别加入到比色管中, 在恒定温度下电磁搅拌, 观察并记录状态。然后在持续恒温搅拌的情况下缓慢滴加硬脂酸甲酯, 用肉眼观察溶液由清到混或由混到清的变化, 在发生每次相变化时记录加入油的量, 根据结果绘制拟三元相图。

图 1 为所研究体系的微乳液区域图, 选取边界附近点(*), 根据其组成计算微乳液形成的标准热力学函数。

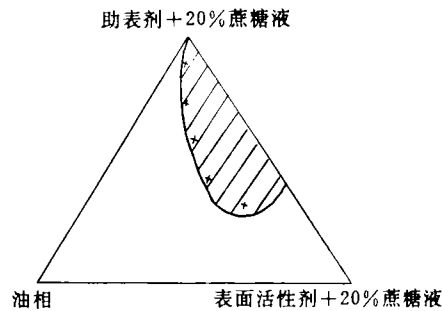


图 1 拟三元相图示意图

2 结果与讨论

微乳液由醇、油、水和表面活性剂组成, 每个微乳液粒子可分油、水和界面三相。醇在这三相的摩尔分数分别为 n_a^o, n_a^i, n_a^s 。当微乳液形成时, 醇从油相迁移到界面相的标准自由能变化^[6]为:

$$\Delta G_{o \rightarrow i}^\circ = -RT \ln(X_i/X_o) \quad (1)$$

式中 X_i 和 X_o 分别为醇在界面相(i)和油相(o)中的摩尔分数。根据质量守恒原则可得^[7,8]:

$$n_a/n_s = (n_a^i + n_a^o)/n_s + K(n_o/n_s) \quad (2)$$

式中 n_a 为醇的总摩尔数, n_s 为表面活性剂的摩尔数, n_o 为硬脂酸甲酯的摩尔数。若以 n_a/n_s 对 n_o/n_s 作图, 其斜率(S)和截距(I)分别为 $S = K, I = (n_a^i + n_a^o)/n_s$ 。已知: $K = n_a/n_o$, 则(1)式可成为^[7,8]:

$$\Delta G_{o \rightarrow i}^\circ = -RT \ln[I(S+1)/(I+1)s] \quad (3)$$

2.1 不同表面活性剂所组成的微乳液体系其热力学函数的比较

我们选用了蔗糖酯、单甘酯、油酸钠、硬脂酸钠 4 种表面活性剂进行研究, 其中前两种为

非离子型,后两种为离子型。对各种表面活性剂作 $n_a/n_s-n_o/n_s$ 图,均得一条直线(图 2),相关系数均达 99.9% 以上,即符合式(2)。从图中求得斜率和截距代入式(3),得各种表面活性剂

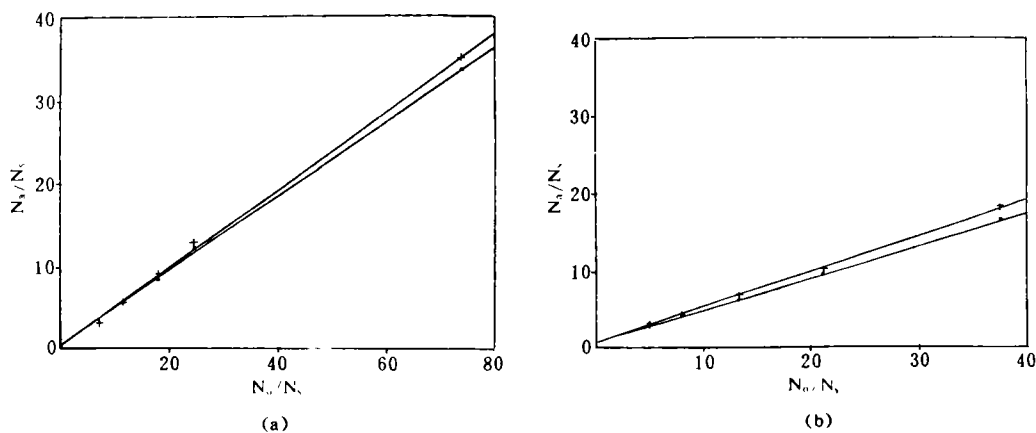


图 2 各种表面活性剂的 $n_a/n_s-n_o/n_s$ 图

—•— 蔗糖酯 —+— 单甘酯 —•— 油酸钠 —+— 硬脂酸钠

所组成的微乳液体系中醇由油相迁移到界面相的自由能变化(图 3)。可以看出,离子型表面活性剂自由能变化较非离子型表面活性剂大,由此可推断在试验范围内使用离子型表面活性剂时较之与非离子型表面活性剂微乳液易形成且稳定,而其中油酸钠又较硬脂酸钠效果好。该推论与我们以前的研究结果^[5]相一致,即从热力学上解释了我们以前的研究结果。

在以油酸钠为表面活性剂的微乳液体系中,在不同温度下作 $n_a/n_s-n_o/n_s$ 图,均得一直线(图 4),相关系数同样均高达 99.9% 以上。以上述相同的方法求得不同温度下醇由油相迁移

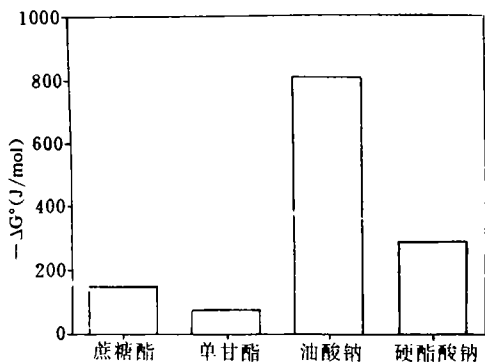


图 3 各种表面活性剂的标准自由能变化

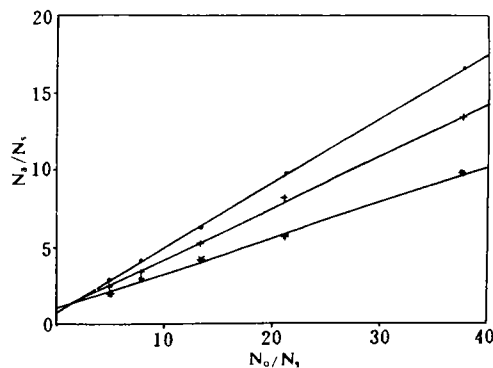


图 4 不同温度的 $n_a/n_s-n_o/n_s$ 图

—•— 40°C —+— 50°C —*— 60°C

到界面相的自由能变化,这些数据规律性很好,对温度作图发现呈较好的直线关系(图 5)。

为求得其它热力学函数,利用公式

$$\Delta G^\circ/T = \Delta H^\circ/T - \Delta S^\circ \tag{4}$$

在不同温度下,将 $\Delta G^\circ_{o \rightarrow i}/T$ 对 $1/T$ 作图,可得一直线,其斜率为 $\Delta H^\circ_{o \rightarrow i}$,截距为 $\Delta S^\circ_{o \rightarrow i}$,其

数值分别为: $\Delta H^{\circ}_{\rightarrow,1} = 24662.7 \text{ J/mol}$, $\Delta S^{\circ}_{\rightarrow,1} = 81.4 \text{ J/mol}$.

2.2 脂肪醇链碳原子数的影响

分别以正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇为助表面活性剂,对它们作 $n_s/n_s - n_o/n_s$ 图,均得一直线(图略),且相关系数达 99.9% 以上,即符合式(2). 由式(3)求得各种醇从油相迁移至界面相的自由能 $\Delta G^{\circ}_{\rightarrow,1}$,可以看出这些数据亦很有规律. 将它们对醇的烃链中碳原子数 n 作图,结果发现呈直线关系(图 6). 这一结果与陈宗淇^[8] 等人及 Bansal^[10] 等人的结论一致.

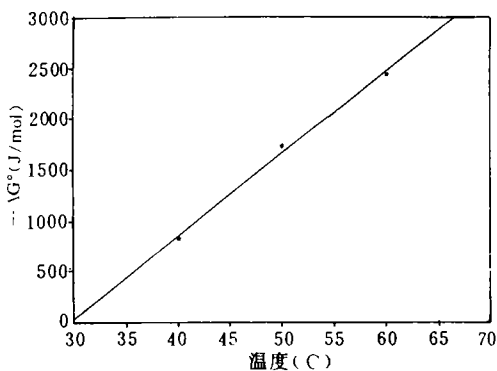


图 5 标准自由能与温度的关系

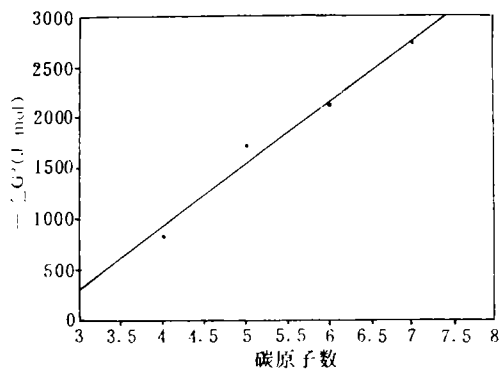


图 6 标准自由能与醇碳原子数 (n) 的关系

由图 6 可得 $-\Delta G^{\circ}_{\rightarrow,1} = -1550.2 + 616.2n$ (40°C), 即醇每增加一个碳原子,体系自由能变化约为 616.2 (J/mol) .

由以上结果可以看出:利用微乳液体系的热力学函数可以初步解释微乳液形成的难易及稳定性,由本试验获得的热力学参数可以推断:在试验范围内,采用油酸钠为表面活性剂,含有较多碳原子的醇为助表面活性剂,在较高的温度下有利于微乳液的形成与稳定. 另外,研究还发现醇的碳原子数直接与热力学函数呈线性关系,这一结果对认识微乳液的结构和稳定性十分重要.

致 谢

本研究是在山东大学胶体与界面化学开放实验室完成的,谨此谢意。

参 考 文 献

- 1 Robb I D. Microemulsions. Plenum Press. 1982
- 2 Chan K S, Shah D O. J. Dispersion Sci. Technol. 1980,1:55
- 3 Garza Ramos G, et al. Biomolecules in Organic Solvents. Gomez-Puyou A. ed, CRC Press, 1992
- 4 Osipow I. I, Rosenblatt W. U. S. Patent, 1972, 3 644 333
- 5 高修功,章克昌,李干佐等. 表面活性剂工业. 1995, (1):19
- 6 Gerbacia W E, Rosano H L. J. Colloid Interface Sci. 1973, 44:242
- 7 Birdi K S. Colloid Polymer Sci. 1982. 260, 628

- 8 陈宗淇,陈立淇,郝策等. 化学学报,1990,48:528
9 李干佐,王秀文,舒延凌等. 石油学报,1988,9:77
10 Bansal V K, Chinnaswamy K, Ramachandran C, et al. J. Colloid Interface Sci. 1979,72:524

Thermodynamic Properties of Microemulsions Composed of Different Kinds of Surfactants

Gao Xiugong Zhang Kechang Li Ganzuo Sui Hua
(Wuxi University of Light Industry) (Shandong University)

Abstract The microemulsion systems consisting of surfactants (ionic and nonionic), oil (methyl stearate), sucrose water solution and alcohol were studied thermodynamically by means of pseudo-tertiary phase diagram to determine the standard free energy for alcohol transferring from oil phase to the interfacial region. From the effects of temperature, the entropy and enthalpy were calculated. The effect of chain length of the alcohol was also described. It was found that there is a significant difference between the standard free energy of ionic and nonionic surfactants; and this thermodynamic function changes linearly with the increase of the number of carbons (n) in the alcohol.

Subject-words Surfactants; Thermodynamic properties; Emulsion / Microemulsion