

非离子型微乳液的热力学性质

III. 盐类和 pH 值的影响

郝 策 毕研枢 孙志刚 陈宗淇*

(青岛化工学院应用化学系, 青岛, 266042)

石 彩 云

(华中理工大学, 武昌, 430074)

以非离子型表面活性剂(Triton X-100)、十六烷、正己醇和水所组成的微乳液, 研究醇从油相向界面层转移时的体系 Gibbs 函数变化, 并从热力学关系式得出焓和熵的变化关系。本文研究水相中不同盐类和 pH 值对这些热力学函数的影响。发现这些热力学函数与盐类中阳离子价数和 pH 值都呈线性关系。

关键词: 微乳液, 非离子型表面活性剂, 热力学函数, 盐和 pH 值影响。

微乳液是两互不溶液体互溶以后形成透明液体, 属热力学稳定体系^[1]。近年来, 微乳液得到广泛应用^[2], 诸如: 药物、农药、化学反应以及三次采油等。特别是三次采油, 由于地下岩层内的水含有大量各式盐类^[3], 以及不同 pH 值。因此, 研究不同 pH 值和盐类对微乳液的物理化学性质影响有很大现实意义^[4]。微乳液具备最佳驱油性能的条件是^[5]: (1) 最低油水界面张力^[6]; (2) 高度加溶性质^[7]; (3) 最低粘度^[8]; (4) 有很快的凝结速度^[9]。而这些性质又常取决于无机盐性质^[10]。Salager 提出一个当量盐度, 把价数和浓度结合在一起^[11]。我国用碱水驱油已获得成功, 特别是表面活性剂和碱混用驱油, 活性剂用量下降两个数量级。因此人们十分注意 pH 对微乳液的影响。当然部分原因是利用原油中有机酸与碱作用生成表面活性剂的关系^[12, 13]。

磺酸盐因价廉原料易得, 是目前常用乳化剂。但离子型微乳液对 pH 值和盐类十分敏感, 而非离子型微乳液有很强抗盐能力。Bansal 的工作表明: 用聚氧乙烯类表面活性剂在盐水和油的界面能保持超低界面张力($\leq 10^{-8} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 甚至在高浓度盐($\approx 30\%$) 还能维持^[8]。虽然它具有优良抗盐性能, 但作为乳化剂来研究却很少, 这可能与非离子型表面活性剂难于提纯有关。我们曾对非离子型微乳液作过较系统研究, 发现油的性质^[14, 15]、表面活性剂结构^[16]、醇的碳原子数^[17]等对热力学函数都有影响。

本文用加溶法以非离子型表面活性剂 Triton X-100、正己醇、正十六烷和水组成微乳液, 研究水相中含有不同价数的盐类和 pH 值, 醇从油相转移到界面相的各热力学函数变化。发现阳离子价数高和 pH 值低时有利于微乳液的形成, 这有别于阴离子表面活性剂所组成的微乳液^[18]。

1991 年 10 月 4 日收到。第 II 报见高等学校化学学报, 1991, 12, 1357。本文系国家自然科学基金资助的项目。

实 验

仪器 XG-125 型分光光度计, 有恒温装置, 厦门分析仪器厂出品. OS-501 型超级恒温槽, 重庆实验设备厂出品.

试剂 Triton X-100 为 Rohm-Hass 公司出品. 辛基酚聚氧乙烯醚, $C_8H_{17}C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{10}H$, 用薄层层析法检测无同系物^[19], 按文献[19]测吸光度求得分子量与上式相符. 正十六烷为 Fluka 公司出品. 正己醇为化学纯试剂. 上述药品均用无水硫酸钠干燥后, 再真空脱水后使用. 水为两次蒸馏水.

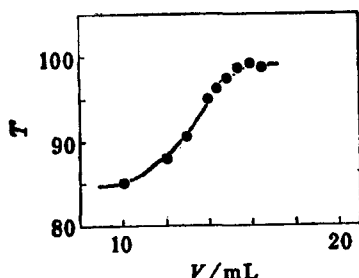


图1 醇的体积与透光度的关系

实验方法 在 100 mL 具塞锥形瓶中准确称取 0.0008 mol 表面活性剂, 加入 10 mL 正十六烷, 微微加热使其溶解, 趁热分别加入 0.36 mL 含有各种盐、或不同 pH 值的水. 充分将样品振荡, 制成粗乳状液.

用滴定管将正己醇滴入上述粗乳状液中, 同时测定其透光度, 得出最大透光度所对应的滴入醇的体积, 即为该体系形成微乳液时所需醇的量, 见图 1. 当体系的透光度达到最大值而又稍有下降时, 再加入正十六烷, 继续滴入正己醇, 重复以上步骤, 可得一系列的点, 即体系中不同含量的油所对应的醇量, 见图 2, 3.

结 果 和 讨 论

醇由油相转移到界面相时, 其标准 Gibbs 函数变化 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$ 可表示如下^[20]:

$$\Delta G_{s \rightarrow i}^0 = -RT \ln(X_a^i / X_a^s) \quad (1)$$

式中 X_a^i , X_a^s 分别为醇在界面相(i)和油相(s)中的摩尔分数. 在最大吸光度时, 令 n_a , n_e 和 n_o 分别为醇、表面活性剂和油的量, 以摩尔表示, 在平衡时可得:

$$n_a = n_a^i + n_a^w + n_a^s$$

式中 n_a^i , n_a^w , n_a^s 分别为界面相、水相和油相中醇的量, 令:

$$K = n_a^s / n_o$$

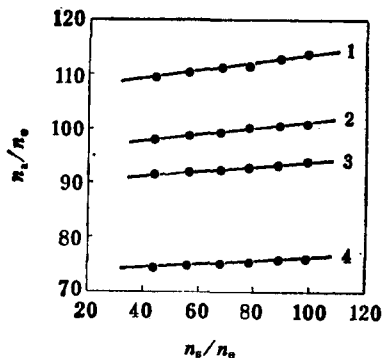


图2 TritonX-100、正十六烷、正己醇和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LaCl}_3$ 水溶液体系的 n_a/n_o - n_s/n_o 关系图

温度($^{\circ}\text{C}$): 1—20.3; 2—25; 3—30; 4—35

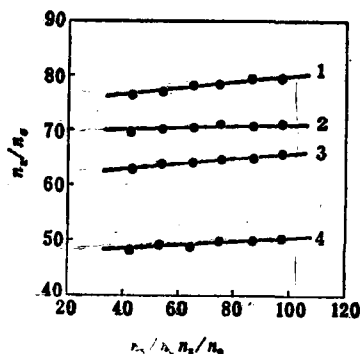


图3 TritonX-100、正己醇、正十六烷和 pH=2.5 的水相体系的 n_a/n_o - n_s/n_o 关系图

温度($^{\circ}\text{C}$): 1—25; 2—30; 3—35; 4—40

即醇在油中的量与油的量之比为一常数, n_o 为油相的量. 从上面两个关系式可得^[21,14]:

$$n_a/n_e = (n_a^i + n_a^w)/n_e + K(n_o/n_e) \quad (2)$$

若以 n_a/n_e 和 n_o/n_e 作图, 我们发现在各种盐类存在下, 以及不同 pH 值条件下均为一条直线, 这里仅选用两个例子, 见图 2 和图 3. 说明 Birdi 等^[21]人的加溶设想与本实验的实际情况相符.

通过图 2、3 中的直线, 求得各种条件下的斜率(S)和截距(I), 式(1)可改写为^[21]:

$$\Delta G_{s \rightarrow i}^0 = -RT \ln \left[\frac{I(S+1)}{S(I+1)} \right] \quad (3)$$

将实验数据代入式(3), 可得不同条件下的 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$ 数值, 得图 4 和图 5. 图中可见盐类的阳离子价数(Z)高、pH 值的减少和体系温度的升高均有利于微乳液的生成和稳定.

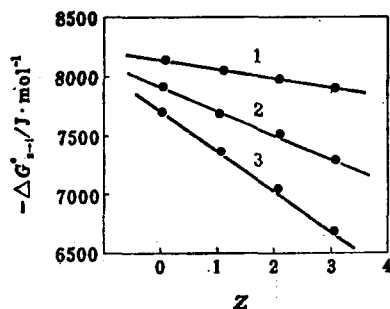


图 4 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$ 与阳离子价数(Z)的关系图
温度($^{\circ}\text{C}$): 1—30; 2—25; 3—20 $Z=0$ 为纯水

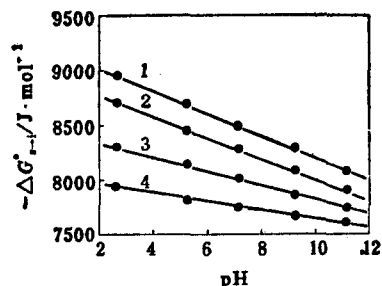


图 5 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$ 与水相 pH 值的关系图
温度($^{\circ}\text{C}$): 1—40; 2—35; 3—30; 4—25

从两图的 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$ 与盐类的阳离子价数和 pH 值的关系看, 均呈直线关系, 因此可表示如下:

$$\begin{aligned} \Delta G_{s \rightarrow i}^0 &= -8124 + 70.5Z (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) & (30^{\circ}\text{C}) \\ \Delta G_{s \rightarrow i}^0 &= -8868 + 84.5 \text{pH} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) & (35^{\circ}\text{C}) \end{aligned} \quad (4)$$

为求得其它热力学函数, 利用公式:

$$\Delta G_{s \rightarrow i}^0/T = \Delta H_{s \rightarrow i}^0/T - \Delta S_{s \rightarrow i}^0$$

将不同温度下的 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$, 用 $\Delta G_{s \rightarrow i}^0/T$ 对 $1/T$ 作图, 从图中直线的斜率和截距, 即可得 $\Delta H_{s \rightarrow i}^0$ 和 $\Delta S_{s \rightarrow i}^0$ 的数值(参见表 1,2), 再将 $\Delta H_{s \rightarrow i}^0$ 和 $\Delta S_{s \rightarrow i}^0$ 与盐类的阳离子价数 Z 和 pH 值作图, 得图 6 和图 7. 由于都是直线, 可以得到下列经验式:

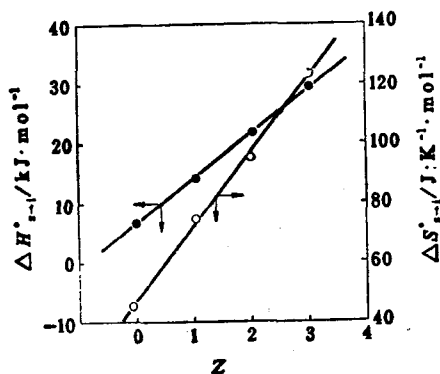


图 6 $\Delta H_{s \rightarrow i}^0$, $\Delta S_{s \rightarrow i}^0$ 与盐类阴离子价数(Z)的关系图

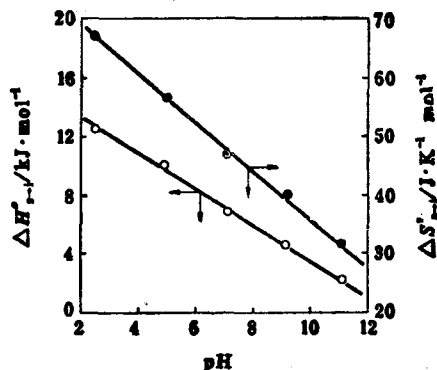


图 7 $\Delta H_{s \rightarrow i}^0$, $\Delta S_{s \rightarrow i}^0$ 与水相 pH 值的关系图

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{s \rightarrow i}^0 &= 5884 + 7755Z \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 \Delta S_{s \rightarrow i}^0 &= 46.02 + 25.4Z \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 \Delta H_{s \rightarrow i}^0 &= 14780 - 1193 \text{ pH} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 \Delta S_{s \rightarrow i}^0 &= 76 - 4.1 \text{ pH} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned} \tag{5}$$

以上实验表明: 以 Triton X-100、正己醇、十六烷和水所组成的微乳液, 在 pH 值愈低以及盐类中阳离子价数愈高, 愈容易形成微乳液, 甚至在酸性较强的情况下也是如此, 这是以非离子型表面活性剂所制成微乳液的一个特点。

表 1 正十六烷、盐水、正己醇和 Triton X-100 体系的标准热力学函数表

盐 水	$\Delta G_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta H_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
	$t=20^\circ\text{C}$	$t=25^\circ\text{C}$	$t=30^\circ\text{C}$	$t=35^\circ\text{C}$		
纯 水	-7674	-7884	-8121	-8336	5608	45
0.1 mol·dm ⁻³ NaCl	-7335	-7675	-8054		14271	73.62
0.1 mol·dm ⁻³ BaCl ₂	-7062	-7519	-7994		20962	95.5
0.1 mol·dm ⁻³ LaCl ₃	-6677	-7274	-7906	-8475	20228	122.4

表 2 正十六烷、水、正己醇和 Triton X-100 体系的标准热力学函数表

pH	$\Delta G_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta H_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{s \rightarrow i}^0 \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
	$t=25^\circ\text{C}$	$t=30^\circ\text{C}$	$t=35^\circ\text{C}$	$t=40^\circ\text{C}$		
2.5	-7944	-8259	-8662	-8923	12082	67
4.9	-7855	-8141	-8428	-8664	8972	56
7.0	-7884	-8121	-8336	-8447	5800	45
9.0	-7674	-7892	-8079	-8285	4349	40
11.0	-7618	-7773	-7928	-8081	1588	31

Qutubuddin 等^[18]用油酸和 2-戊醇所制成的微乳液表明: 在 0.1 mol·dm⁻³ 的 NaOH 溶液内, 不论是何种盐类, 或者是什么样的浓度, 均可得到最大的加溶量, 也即是最稳定的微乳液。在 NaOH 溶液浓度更高, 或者在酸性情况下, 加溶量会很快下降, 对微乳液的稳定是不利的。

我们认为 Qutubuddin 等人的工作^[18]仅是使 NaOH 保证油酸的皂化作用完全, 对于离子型的微乳液而言, 过多的酸或碱均不利于微乳液的生成和稳定。而非离子型的乳化剂辛基酚聚氧乙烯醚是具有氧乙烯基团的, 氧乙烯基团的舒展有利于微乳液的稳定和形成。在基团上的氧要有足够的 H₃O⁺ 提供, 才能生成稳定的氢键, 这样不仅使氧乙烯基团有足够的伸展, 还可加强与醇分子中 OH 基团结合, 保证了微乳液的液膜有足够的强度, 也提高了水的加溶量。因此 pH 值愈低所形成的微乳液也就愈稳定。

关于氧乙烯链段在酸性溶液中能增强与其它化合物之间的缔合作用已被很多实验所证实。例如: 聚丙烯酸^[22]、聚乙烯吡咯烷酮^[23]等, 甚至还能与尿素^[24]、硫脲^[25]等缔合, 这种缔合的摩尔比是 1:1, 也可以是一比几的缔合, 大都是以化学计量式关系存在^[26], 这说明氢键在其中起主要作用。我们还可以用红外光谱的吸收谱线来说明, 像聚氧乙烯醚生成配合物以后, 从 1095 cm⁻¹ 移到 1070 cm⁻¹。

电解质与氧乙烯链之间作用的研究十分引人注目。例如无水甲醇对聚氧乙烯是不溶的, 加入少量的 KI (或其它卤化物) 就会变成良溶剂^[23], 这是氧乙烯链上的金属离子联结了部分非水溶剂。这种氧乙烯链与阳离子之间相互作用, 相当于“冠醚”配合物^[27]。Saito^[28]曾比较不

同阳离子与氧乙烯链之间作用,得出价数愈高,结合力愈强,影响愈大的结论.若都是氯化物的盐类,则: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+}$.

参 考 文 献

- [1] Robb, I. D., "Microemulsions", ed. by Robb, I. D., Plenum Press, New York/London, 1982.
- [2] Chan, K. S.; Shah, D. O., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1979**, *1*, 55.
- [3] Wasan, D.; Payatakes, A., *AIChE Symp. Ser.*, **1982**, *78*, 212.
- [4] Jonhson, B.; Wennerstron, H. L., *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *80*, 482.
- [5] Glover, G. J.; Duerto, M. C.; Merker, J. M.; Sandvik, E. L., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1979**, *3*, 183.
- [6] Reed, R. L.; Healy, R. N., in "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding" ed. by Shah, D. O.; Schechter, R. S., Academic Press, New York, **1977**, p. 383.
- [7] Noronha, J. C.; Shah, D. O., *AIChE Symp. Ser.*, **1982**, *78*, 212.
- [8] Salager, J. L.; Minana-Perez, M.; Anderez, J. M.; Gross, J. L.; Rojas, O. I.; Layrisne, I., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1983**, *4*, 161.
- [9] Anton, R. I.; Salager, J. L., *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *111*, 54.
- [10] Salager, J. L.; Morgan, J.; Shechter, R. S.; Wade, W. H.; Vasquez, E., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1979**, *19*, 107.
- [11] Anton, R. E.; Salager, J. L., *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, *140*, 75.
- [12] Chan, M.; Yen, T. F.; Canad, J., *J. Chem. Eng.*, **1982**, *60*, 305.
- [13] Ramakrishnan, T. S.; Wasan, D. T., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1983**, *23*, 602.
- [14] 陈宗淇, 陈立淇, 郝 策, 张承增, 化学学报, **1990**, *48*, 528.
- [15] 郝 策, 陈宗淇, 孙志刚, 物理化学学报, 待发表.
- [16] Hao, C. Gao, X. B.; Chen, Z. Q., "The 6th International Conf. on Surface & Colloid Sci.", Japan, **1988**, 1D01.
- [17] 郝 策, 石彩云, 陈宗淇, 肖贵世, 宋聚渭, 程德书, 高等学校化学学报, **1991**, *12*, 1357.
- [18] Qutubuddin, S.; Miller, O. A.; Fort, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, *101*, 46.
- [19] Kelly, J.; Greenwald, H. L., *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62*, 1096.
- [20] Bansal, V. K.; Shah, D. O.; Connel, J. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *75*, 462.
- [21] Birdi, K. S., *Colloid Polymer Sci.*, **1982**, *260*, 628.
- [22] Chatterjee, S. K.; Sethi, K. R., *J. Polymer Sci., Polym Chem. Ed.*, **1983**, *21*, 1045.
- [23] Baily, F. E.; Lundberg, R. D.; Callard, R. W., *J. Polymer Sci. Part A*, **1964**, *2*, 845; *J. Polymer Sci. Part A-1*, **1966**, *4*, 1563.
- [24] Barker, G. E.; Ronsanto, J. H., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **1955**, *32*, 249.
- [25] Baily, E. F.; France, H. G., *J. Polymer Sci.*, **1961**, *49*, 397.
- [26] Liu, K. J., *Macromolecules*, **1968**, *1*, 308; **1969**, *2*, 235.
- [27] Pederson, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017.
- [28] Saito, S.; Taniguchi, T.; Matsuyama, H., *Colloid Polymer Sci.*, **1976**, *254*, 882.

Thermodynamics of Microemulsion on the Nonionic Microemulsion

III. Effects of Brine and pH

Hao, Ce Bi, Yan-Shu Sun, Zhi-Gang Chen, Zong-Qi*

(Department of Applied Chemistry, Institute of Chemical Technology, Qingdao, 266042)

Shi, Cai-Yun

(Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074)

Abstract

This paper studied the microemulsion of TritonX-100, Hexadecane, brine (water), hexanol system. $\Delta G_{s \rightarrow i}^0$, the variation of the standard Gibbs function for alcohol (cosurfactant) migrating from the oil phase to the interfacial phase, was determined and discussed. $\Delta S_{s \rightarrow i}^0$, $\Delta H_{s \rightarrow i}^0$, the variation of the standard entropy and standard enthalpy respectively, were calculated accordingly through the thermodynamic relations and the various temperatures. The result showed that there exist linear relationship between the above thermodynamic functions and the cationic valence and pH of the brine. Based upon the above results, analysis and discussion on the stability and structure of the microemulsion were given.