

# 十二烷基硫酸钠在NaCl/NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中的胶束化行为

程文婷, 翟颖, 李倩倩, 程芳琴

(山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030031)

**摘要** 在对NaCl和NH<sub>4</sub>Cl型农药废盐的回收处理中,常采用表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)胶束和乙醇对盐的结晶分离进行调控,因此研究SDS在废盐体系中的胶束化行为对实现此过程的精准调控至关重要.其中,SDS在废盐体系中的临界胶束浓度(CMC)是其胶束化行为的重要参数.本文在293.15~323.15 K温度范围内,采用表面张力法测定了SDS在NaCl-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 4种体系中的CMC,研究了温度、盐溶液浓度和乙醇的含量对SDS胶束行为的影响.结果表明,不添加乙醇时,在两种盐溶液中SDS的CMC值均随温度的升高而增大,而同一温度下SDS的CMC值随盐浓度的升高而减小;添加乙醇后,SDS在NH<sub>4</sub>Cl溶液中的CMC值明显增大,而在NaCl溶液中呈先减小后增大的趋势.通过质量作用模型计算了SDS胶束化行为标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta G_m^\ominus$ )、标准摩尔焓变( $\Delta H_m^\ominus$ )和标准摩尔熵变( $\Delta S_m^\ominus$ ) 3个标准热力学参数.由计算结果可知,SDS的胶束化行为均是自发进行且为放热过程.在NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,乙醇的添加先促进后抑制SDS胶束的形成;而在NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,乙醇的添加始终抑制SDS胶束的形成.

**关键词** 十二烷基硫酸钠; 临界胶束浓度; 表面张力; 热力学参数

中图分类号 O648; TQ021.2 文献标志码 A doi: 10.7503/ejcu20240421

## Micellar Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate in NaCl/NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O Solution

CHENG Wenting\*, ZHAI Ying, LI Qianqian, CHENG Fangqin

(Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030031, China)

**Abstract** In the recycling treatment of NaCl and NH<sub>4</sub>Cl type pesticide waste salts, the crystalline separation of the salts is often regulated by the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) micelles and ethanol, so the study of the micellization behaviour of SDS in the waste salt system is crucial to achieve the precise regulation of this process. Among them, the critical micelle concentration (CMC) of SDS in waste salt system is an important parameter for its micellization behaviour. The critical micellar concentration values of SDS in four systems, NaCl-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O, were determined using the surface tension method in the temperature range of 293.15—323.15 K. The effects of temperature, salt solution concentration and ethanol content on the micellar behavior of SDS were studied. The results showed that the CMC values of SDS in both salt solutions increased with the increase of temperature without adding ethanol, while the CMC values of SDS decreased with the increase of salt concentration at the same temperature. After the addition of ethanol, the CMC values of SDS in NH<sub>4</sub>Cl solution increased significantly, while it showed a tendency to decrease first and then increase in NaCl solution. Three standard thermodynamic parameters for the micellar behavior of SDS were calculated by mass action model; standard molar Gibbs

收稿日期: 2024-09-09. 网络首发日期: 2025-01-17.

联系人简介: 程文婷, 女, 博士, 副教授, 主要从事废盐资源化利用、镁基功能材料制备等方面的研究. E-mail: wtcheng@sxu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFC3901305)和国家自然科学基金青年项目(批准号: 22208198)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFC3901305) and the National Natural Science Foundation of China Youth Project(No.22208198).

free energy changes ( $\Delta G_m^\oplus$ ), standard molar enthalpy change ( $\Delta H_m^\oplus$ ) and standard molar entropy change ( $\Delta S_m^\oplus$ ). From the calculation results, it is clear that the micellar behaviors of SDS are all spontaneous and exothermic. In the NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system, the addition of ethanol first promotes and then inhibits the formation of SDS micelles. While in the NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system, the addition of ethanol always inhibits the formation of SDS micelles.

**Keywords** Sodium dodecyl sulfate; Critical micellar concentration; Surface tension; Thermodynamic parameter

近年来,随着农药及相关行业的迅猛发展,农药废盐的年产生量达到600万吨,预计到2025年将达到1000万吨左右<sup>[1]</sup>.其中,NaCl和NH<sub>4</sub>Cl型废盐是农药废盐的两种主要类别,对它们的回收处理是实现农药废盐资源化的重要途径<sup>[2]</sup>.在NaCl和NH<sub>4</sub>Cl型废盐的回收处理过程中,结晶分离是影响最终产品质量的关键环节<sup>[3]</sup>.研究人员常通过表面活性剂胶束以及有机醇类的极性和增溶作用调控盐类的结晶分离过程,以实现最终晶体产品纯度、粒径和形貌等的优化<sup>[4]</sup>.

十二烷基硫酸钠(SDS)是一种性能优良的阴离子型表面活性剂<sup>[5]</sup>.当SDS浓度较低时,SDS分子以单体形式存在,而当SDS浓度较高时,这些SDS分子会自发聚集形成疏水基团向内、亲水基团向外的自组装结构<sup>[6]</sup>.这种自组装结构包括胶束、囊泡、液晶和其它聚集体等,其中胶束是调控晶体形貌和尺寸的重要模板剂<sup>[7]</sup>.临界胶束浓度(CMC)作为表面活性剂胶束化行为的一个重要参数,是指表面活性剂分子在溶液中缔合形成胶束的最低浓度,即界定表面活性剂分子以单体或胶束形式存在的浓度参数<sup>[8]</sup>.如,Wei等<sup>[9]</sup>以CaCl<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为原料合成CaCO<sub>3</sub>,在此过程中加入SDS调控CaCO<sub>3</sub>的晶相和形貌,研究发现,当SDS浓度小于CMC(5 mmol/L)时,CaCO<sub>3</sub>的晶相和形貌均无明显变化,而当SDS浓度达到5 mmol/L时可得到中空微球CaCO<sub>3</sub>晶体.李平等<sup>[10]</sup>在Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaOH-SDS结晶体系中,采用SDS作为模板剂来制备ZnO微晶,研究发现,当SDS浓度小于CMC(0.1 mol/L)时可得到棒状ZnO微晶,而当SDS浓度大于0.1 mol/L时,棒状微晶会转变为孪生螺帽状ZnO晶体.因此,研究SDS在废盐体系中的胶束化行为是实现NaCl和NH<sub>4</sub>Cl可控结晶分离的关键,而首要条件是获得SDS在废盐体系中的CMC数据.

CMC值的常用测定方法有表面张力法<sup>[11]</sup>、电导率法<sup>[11]</sup>和紫外吸收分光光谱法<sup>[12]</sup>等.其中,表面张力法因其不受表面活性剂的类型、是否存在无机盐以及浓度高低等因素的限制而被广泛使用<sup>[13]</sup>.Khan等<sup>[14]</sup>通过表面张力分析研究了甘油与NaCl对SDS胶束行为的影响.舒梦等<sup>[15]</sup>探讨了温度、NaCl和乙醇等对SDS的临界胶束浓度的影响.但大多研究只是针对在单个盐类、单一体系中SDS的CMC测定,在两种及以上盐类和醇类混合溶液中SDS的CMC数据并不完整.此外,表面活性剂胶束形成过程的热力学计算是确定这一过程性质、驱动力和稳定性的重要依据<sup>[16]</sup>.若要进一步探究SDS胶束化行为的驱动力和机理,对标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta G_m^\oplus$ )、标准摩尔焓变( $\Delta H_m^\oplus$ )和标准摩尔熵变( $\Delta S_m^\oplus$ )等热力学参数的计算至关重要<sup>[17]</sup>.

因此,本文通过表面张力法测定了293.15~323.15 K温度范围内SDS在NaCl/NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH体系中的CMC值.采用质量作用模型计算了SDS在NaCl-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O及NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 4种体系中胶束化过程的 $\Delta G_m^\oplus$ ,  $\Delta H_m^\oplus$ 和 $\Delta S_m^\oplus$ ,并由此对SDS胶束化过程的驱动力和机理进行了分析.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

NaCl(纯度≥99.5%)、NH<sub>4</sub>Cl(纯度≥99.5%)和无水乙醇(纯度≥99.7%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS,纯度≥99.5%),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水(电导率<0.1 μS/cm).

Kruss K100型表面张力仪,德国Kruss科学仪器有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 临界胶束浓度值的测定 采用表面张力法<sup>[18]</sup>来测定SDS的临界胶束浓度.用去离子水配制

$10^{-6}$ ~ $0.01$  mol/L 的 SDS 溶液, 向其中加入不同浓度的 NaCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和乙醇, 形成 SDS-NaCl- $\text{H}_2\text{O}$ , SDS- $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , SDS-NaCl- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  和 SDS- $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  4 种体系. 将它们放置于磁力搅拌器上搅拌 3 h 后静置过夜. 采用表面张力仪测定不同体系中不同浓度 SDS 的表面张力值, 将表面张力值与浓度对数  $\lg c$  作图, 图中两条直线的相交点浓度即为此体系中 SDS 的临界胶束浓度 (CMC). 实验中每一个样品的 CMC 值均重复分析 3 次并取其平均值, 以保证数据的准确性. 图 1 为 SDS 在  $0.1$  mol/L NaCl 溶液中表面张力与浓度对数的关系图, 转折点两侧延长线相交于浓度对数为  $-3.119$  mol/L 处, 从而得出 SDS 在  $0.1$  mol/L NaCl 溶液中的 CMC 值为  $0.759$  mmol/L.

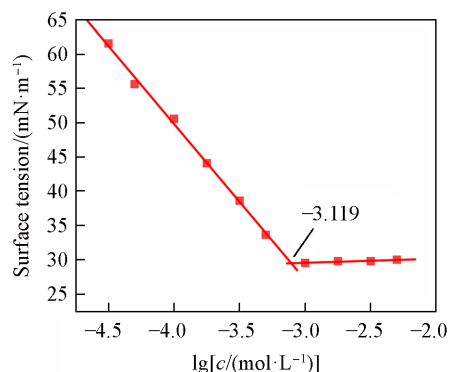


Fig. 1 Plot of SDS surface tension vs. logarithm of concentration in  $0.1$  mol/L NaCl solution at  $293.15$  K

1.2.2 热力学参数的计算 表面活性剂的胶束化热力学研究包括计算分析吉布斯自由能、熵和焓等热力学参数的变化, 并通过这些参数的变化探究胶束结构及其相互作用等<sup>[19]</sup>. 由于热力学参数的绝对值很难被测量和计算, 因此常通过计算模型来分析它们的变化趋势, 如相分离模型<sup>[8]</sup>和质量作用模型<sup>[20]</sup>. 在相分离模型中, 当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度时, 假定体系中会生成一个新的分离相 (胶束), 采用两相平衡的热力学方法对胶束化过程进行模拟计算<sup>[8]</sup>. 质量作用模型假设胶束体系为表面活性剂单体与含有固定数目单体的聚集体之间的平衡, 将胶束看作缔合过程产生的新物种, 采用化学反应平衡的热力学方法来对胶束化过程进行模拟计算<sup>[20]</sup>. 其中, 相分离模型适用于描述聚集数较大的胶束体系, 而质量作用模型更适用于描述聚集数较小的胶束体系<sup>[21]</sup>.

根据本文所研究的体系特点, 选用质量作用模型对 SDS 胶束化过程的热力学参数进行计算和分析. 在质量作用模型中, SDS 胶束化的  $\Delta G_m^\ominus$ ,  $\Delta H_m^\ominus$  和  $\Delta S_m^\ominus$  的计算方程如下式. 其中, 可以通过反离子解离度对 SDS 胶束化过程进行评价. 当采用表面张力法计算其热力学参数时, 假定 SDS 分子完全解离, 因此解离度取值为  $1$ <sup>[22]</sup>.

$$\Delta G_m^\ominus = RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (1)$$

$$\Delta H_m^\ominus = -RT^2 \frac{d(\ln X_{\text{CMC}})}{dT} \quad (2)$$

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

式中:  $R$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 为摩尔气体常数;  $T$  (K) 为热力学温度;  $X_{\text{CMC}}$  为以摩尔分数表示的 CMC 值;  $d(\ln X_{\text{CMC}})/dT$  为  $\ln X_{\text{CMC}}$  关于温度  $T$  函数曲线的斜率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SDS 在 NaCl- $\text{H}_2\text{O}$ 体系中的 CMC 值

在  $293.15$ ~ $323.15$  K 温度范围内测量了 SDS 在 NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  体系中的 CMC 值, 结果见图 2 和表 1. 其中, NaCl 的浓度范围为  $0$ ~ $1.0$  mol/L. 由图 2 和表 1 可知, 在同一浓度的 NaCl 溶液中, SDS 的 CMC 值均随温度的升高有小幅增大, 说明温度的升高对 SDS 胶束的形成有抑制作用<sup>[23]</sup>. 在同一温度下, SDS 的 CMC 值均随 NaCl 溶液浓度的升高而大幅减小, 说明 NaCl 溶液浓度的增加对 SDS 胶束的形成具有明显的促进作用<sup>[24]</sup>.

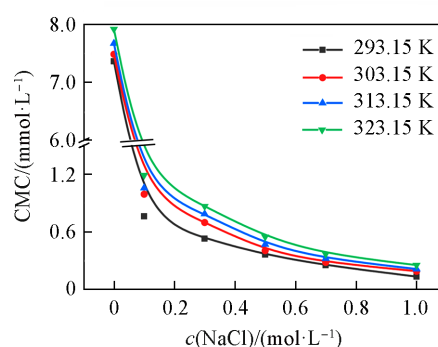


Fig. 2 CMC values of SDS in NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  system

Table 1 CMC values and thermodynamic parameters of SDS in the NaCl-H<sub>2</sub>O system

T/K	c(NaCl)/(mol·L <sup>-1</sup> )	ρ/(kg·m <sup>-3</sup> )	CMC/(mmol·L <sup>-1</sup> )	ΔG <sub>m</sub> <sup>‡</sup> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>m</sub> <sup>‡</sup> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sub>m</sub> <sup>‡</sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
293.15	0	0.998	7.358	-21.761	-1.079	70.550
	0.1	1.005	0.759	-27.297	-8.359	64.600
	0.3	1.011	0.529	-28.177	-9.903	62.337
	0.5	1.018	0.363	-29.095	-10.846	62.251
	0.7	1.024	0.251	-29.994	-11.760	62.199
	1.0	1.038	0.135	-31.505	-13.289	62.139
303.15	0	0.996	7.483	-22.460	-1.559	68.949
	0.1	1.003	0.850	-27.943	-10.406	57.847
	0.3	1.009	0.608	-28.787	-11.446	57.205
	0.5	1.016	0.398	-29.855	-12.699	56.594
	0.7	1.022	0.278	-30.760	-13.745	56.125
	1.0	1.036	0.168	-32.029	-15.419	54.792
313.15	0	0.992	7.671	-23.137	-2.250	66.698
	0.1	0.999	1.034	-28.354	-13.094	48.733
	0.3	1.005	0.726	-29.275	-14.170	48.236
	0.5	1.012	0.439	-30.585	-15.580	47.914
	0.7	1.018	0.312	-31.474	-16.974	46.302
	1.0	1.032	0.213	-32.468	-18.825	43.565
323.15	0	0.988	7.918	-23.790	-3.247	63.572
	0.1	0.995	1.188	-28.887	-16.765	37.511
	0.3	1.001	0.865	-29.739	-17.972	36.415
	0.5	1.008	0.548	-30.966	-20.064	33.735
	0.7	1.014	0.369	-32.028	-21.201	33.504
	1.0	1.028	0.254	-33.031	-22.417	32.847

## 2.2 SDS在NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O体系中的CMC值

在293.15~323.15 K温度范围内测量了SDS在NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O体系中的CMC值,结果见图3和表2.其中, NH<sub>4</sub>Cl的浓度范围为0~1.0 mol/L. 如图3和表2所示,在同一浓度的NH<sub>4</sub>Cl溶液中, SDS的CMC值均随温度的升高而小幅增大,说明温度的升高对SDS胶束的形成有抑制作用<sup>[23]</sup>. 在同一温度下, SDS的CMC值随NH<sub>4</sub>Cl溶液浓度的升高而明显减小,说明NH<sub>4</sub>Cl浓度的增加对SDS胶束的形成也具有明显的促进作用<sup>[24]</sup>.

通过对比表1和表2、图2和图3可以看到,在NaCl-H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O两种体系中,温度的升高均抑制了SDS胶束的形成,这是由于温度的升高可使SDS分子热运动更加剧烈,从而降低了SDS胶束结构的稳定性和规则性<sup>[25]</sup>. 在同一温度下,两个体系中盐溶液浓度的升高均使SDS的CMC值明显减小,其中NH<sub>4</sub>Cl减小的幅度大于NaCl. 如在303.15 K的温度下, NH<sub>4</sub>Cl和NaCl浓度分别从0 mol/L升高到1.0 mol/L时, SDS的CMC值从7.483 mmol/L分别下降到0.042和0.168 mmol/L. 表明两种无机盐的加入均可促进SDS的胶束化行为,且NH<sub>4</sub>Cl的促进作用比NaCl更强<sup>[26]</sup>.

对于SDS阴离子表面活性剂,其负电头基C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>之间静电排斥力的强弱决定了SDS分子形成胶束的难易程度<sup>[27]</sup>. SDS分别在NaCl和NH<sub>4</sub>Cl溶液中的胶束的示意图如Scheme 1所示. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>的加入均会与SDS的负电头基C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>发生缔合作用而减弱它们之间的静电排斥作用,从而使得SDS分子更易形成胶束,所以两种盐溶液浓度的升高均使SDS的CMC值减小<sup>[24]</sup>. 相比于Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与SDS负电头基

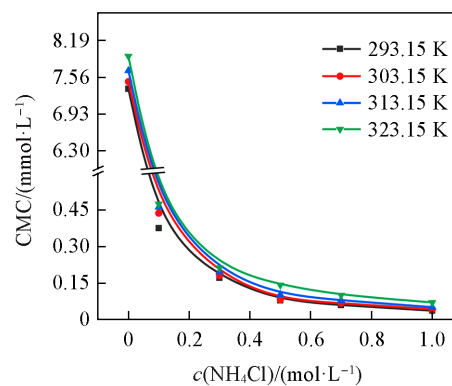
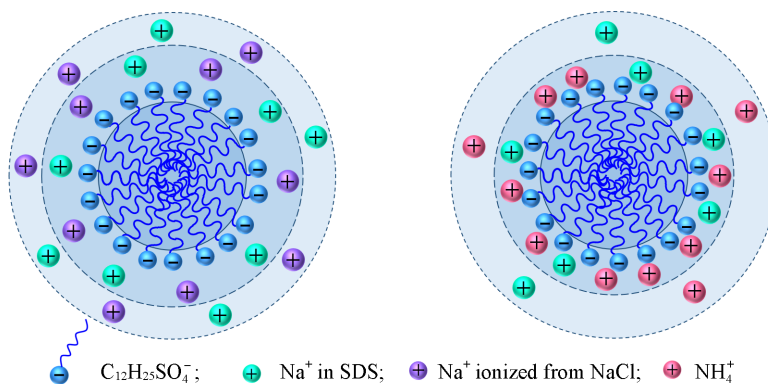


Fig. 3 CMC values of SDS in NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O system

Table 2 CMC values and thermodynamic parameters of SDS in the  $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  system

$T/\text{K}$	$c(\text{NH}_4\text{Cl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\text{CMC}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta G_m^\ddagger/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^\ddagger/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^\ddagger/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
293.15	0	0.998	7.358	-21.761	-1.079	70.550
	0.1	0.985	0.375	-29.013	-3.908	85.639
	0.3	0.988	0.171	-30.931	-6.166	84.478
	0.5	0.990	0.078	-32.833	-7.695	85.752
	0.7	0.993	0.059	-33.510	-9.467	82.018
	1.0	1.009	0.037	-34.687	-10.546	82.350
303.15	0	0.996	7.483	-22.460	-1.559	68.949
	0.1	0.983	0.398	-29.855	-5.257	81.143
	0.3	0.986	0.181	-31.844	-7.320	80.898
	0.5	0.989	0.087	-33.682	-10.399	76.803
	0.7	0.991	0.068	-34.320	-11.056	76.740
	1.0	1.007	0.042	-35.523	-12.897	74.635
313.15	0	0.992	7.671	-23.137	-2.250	66.698
	0.1	0.981	0.432	-30.629	-7.060	75.263
	0.3	0.984	0.196	-32.687	-10.737	70.092
	0.5	0.986	0.103	-34.364	-16.648	56.573
	0.7	0.988	0.079	-35.043	-17.651	55.539
	1.0	1.004	0.051	-36.174	-21.116	48.085
323.15	0	0.988	7.918	-23.790	-3.247	63.572
	0.1	0.979	0.475	-31.351	-9.463	67.733
	0.3	0.982	0.213	-33.506	-12.476	65.077
	0.5	0.984	0.142	-34.592	-19.422	46.945
	0.7	0.986	0.100	-35.528	-20.507	46.483
	1.0	1.003	0.071	-36.475	-27.600	27.464



Scheme 1 Schematic representation of SDS micelles in  $\text{NaCl}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solutions

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ 之间的缔合作用更强, 即  $\text{NH}_4^+$  更易与 SDS 负电头基  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  形成强电子对, 因此,  $\text{NH}_4^+$  对 SDS 负电头基  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  的屏蔽作用大于  $\text{Na}^+$ , SDS 在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中 CMC 值的降幅更大<sup>[26]</sup>.

### 2.3 SDS 在 $\text{NaCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 体系中的 CMC 值

在 293.15~323.15 K 温度范围内测量了 SDS 在  $\text{NaCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系中的 CMC 值(图4). 其中, 乙醇的体积分数  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  为 0~30%,  $\text{NaCl}$  溶液浓度范围为 0.3~1.0 mol/L. 由图4可知, 在同一温度和  $\text{NaCl}$  浓度下, SDS 的 CMC 值随乙醇含量的增大呈先减小后增大的趋势, 且在乙醇含量为 10% 时为最小值; 在同一乙醇含量下, SDS 的 CMC 值随着温度的升高而小幅增大, 而随  $\text{NaCl}$  浓度的升高而明显减小.

在 293.15~323.15 K 温度范围内测量了 SDS 在  $\text{NH}_4\text{Cl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系中的 CMC 值(图5). 其中, 乙醇体积分数  $\varphi$  为 0~30%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度范围为 0.3~1.0 mol/L. 由图5可知, 在同一温度和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度

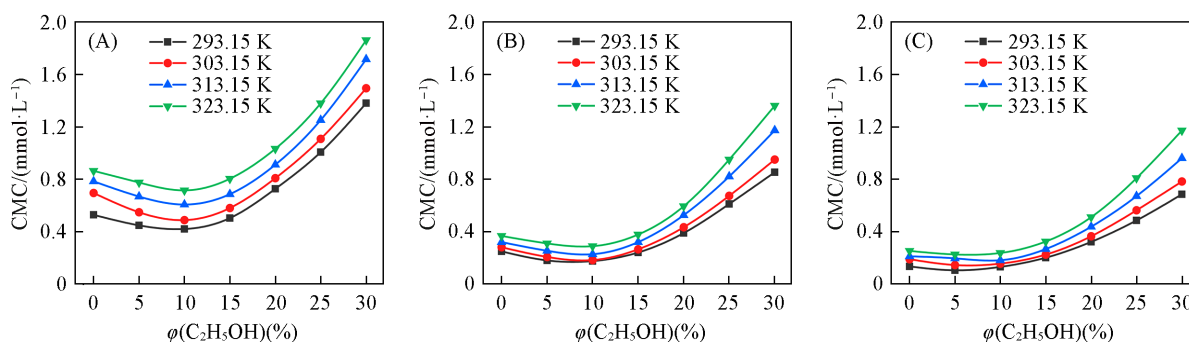


Fig.4 CMC values of SDS in the NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system

$c(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : (A) 0.3; (B) 0.7; (C) 1.0.

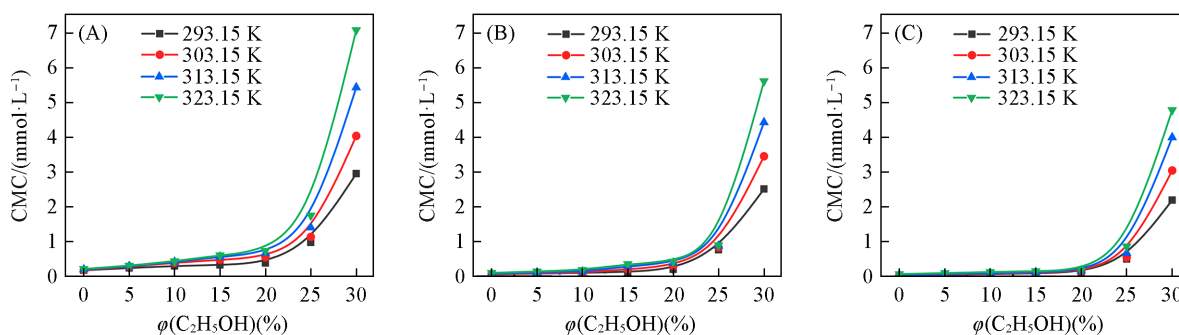


Fig.5 CMC values of SDS in the NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system

$c(\text{NH}_4\text{Cl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : (A) 0.3; (B) 0.7; (C) 1.0.

下, SDS的CMC值均随乙醇含量的升高而增大,且在乙醇含量为0~20%时CMC值的增长幅度较小,而在乙醇含量为20%~30%时CMC值的增长幅度较大;在同一乙醇含量下,SDS的CMC值随温度的升高有小幅增大,而随NH<sub>4</sub>Cl浓度的升高而明显减小。

#### 2.4 SDS胶束化过程的热力学计算

在293.15~323.15 K温度范围内,采用质量作用模型计算了SDS在NaCl-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 4种体系中的热力学参数值,结果列于表3和表4。由表1~表4可知,SDS在4种体系中胶束化过程的 $\Delta G_m^\ominus$ 均为负值,说明SDS胶束的形成过程均是自发进行的。在

Table 3 CMC values and thermodynamic parameters of SDS in the NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system

$T/\text{K}$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/\%$	$c(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	CMC/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta G_m^\ominus/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H_m^\ominus/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S_m^\ominus/$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
293.15	10	0.1	0.970	0.592	-27.903	-6.537	6.263
		0.3	0.971	0.421	-28.733	-7.838	6.126
		0.5	0.974	0.227	-30.239	-9.460	6.091
		0.7	0.975	0.177	-30.845	-10.174	6.060
		1.0	0.978	0.132	-31.560	-11.382	5.915
303.15	10	0.1	0.969	0.695	-28.450	-10.536	5.431
		0.3	0.970	0.489	-29.336	-12.477	5.111
		0.5	0.973	0.241	-31.119	-14.395	5.070
		0.7	0.975	0.185	-31.786	-15.205	5.027
		1.0	0.977	0.157	-32.200	-15.740	4.990
313.15	10	0.1	0.969	0.948	-28.580	-13.795	4.630
		0.3	0.969	0.608	-29.737	-15.328	4.512
		0.5	0.972	0.273	-31.821	-12.417	6.077
		0.7	0.974	0.230	-32.268	-16.542	4.924
		1.0	0.976	0.206	-32.555	-15.311	5.400

Continued

$T/K$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\%)$	$c(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	CMC/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta G_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^\oplus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
323.15	10	0.1	0.968	1.086	-29.128	-17.737	3.681
		0.3	0.969	0.716	-30.247	-18.927	3.658
		0.5	0.972	0.320	-32.411	-22.426	3.227
		0.7	0.973	0.291	-32.666	-23.389	2.998
		1.0	0.976	0.238	-33.206	-24.613	2.777
293.15	20	0.1	0.956	1.024	-18.771	-5.773	44.339
		0.3	0.960	0.728	-19.808	-7.009	43.660
		0.5	0.963	0.498	-20.923	-8.445	42.565
		0.7	0.966	0.391	-21.689	-9.281	42.325
		1.0	0.969	0.323	-22.396	-10.910	39.182
303.15	20	0.1	0.955	1.127	-19.170	-7.121	39.746
		0.3	0.958	0.809	-20.218	-8.573	38.414
		0.5	0.961	0.552	-21.377	-9.803	38.180
		0.7	0.963	0.436	-22.154	-10.636	37.995
		1.0	0.965	0.366	-22.845	-12.806	33.118
313.15	20	0.1	0.944	1.272	-19.487	-9.001	33.485
		0.3	0.948	0.912	-20.572	-9.710	34.687
		0.5	0.952	0.648	-21.665	-11.365	32.889
		0.7	0.958	0.528	-22.386	-12.637	31.131
		1.0	0.963	0.439	-23.125	-13.558	30.551
323.15	20	0.1	0.944	1.426	-19.802	-10.557	28.608
		0.3	0.947	1.034	-20.892	-11.712	28.408
		0.5	0.949	0.726	-22.051	-12.980	28.072
		0.7	0.955	0.596	-22.775	-16.939	18.062
		1.0	0.961	0.512	-23.450	-17.685	17.841
293.15	30	0.3	0.949	1.382	-18.246	-5.773	42.548
		0.5	0.953	0.994	-19.238	-7.709	39.329
		0.7	0.959	0.855	-19.782	-8.345	39.013
		1.0	0.966	0.687	-20.557	-9.903	36.345
303.15	30	0.3	0.944	1.496	-18.668	-7.213	37.789
		0.5	0.949	1.108	-19.621	-9.979	31.807
		0.7	0.950	0.952	-20.185	-10.682	31.350
		1.0	0.960	0.785	-20.922	-12.592	27.480
313.15	30	0.3	0.930	1.717	-18.925	-9.001	31.691
		0.5	0.935	1.301	-19.850	-12.099	24.751
		0.7	0.942	1.175	-20.303	-14.390	18.883
		1.0	0.948	0.963	-21.080	-15.972	16.312
323.15	30	0.3	0.921	1.863	-19.310	-11.208	25.069
		0.5	0.931	1.502	-20.097	-14.638	16.895
		0.7	0.940	1.363	-20.553	-19.343	3.742
		1.0	0.948	1.175	-21.219	-20.220	3.089

Table 4 CMC values and thermodynamic parameters of SDS in the  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  system

$T/K$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\%)$	$c(\text{NH}_4\text{Cl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	CMC/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta G_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^\oplus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
293.15	10	0.1	0.949	0.431	-20.908	-3.594	59.062
		0.3	0.955	0.297	-22.018	-5.766	55.440
		0.5	0.959	0.144	-23.976	-8.431	53.027
		0.7	0.966	0.099	-25.069	-9.695	52.443
		1.0	0.968	0.067	-26.267	-10.424	54.043

Continued

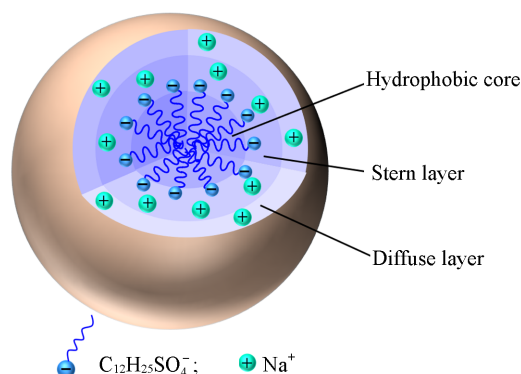
$T/K$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\%)$	$c(\text{NH}_4\text{Cl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	CMC/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta G_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_m^\oplus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^\oplus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
303.15	10	0.1	0.945	0.453	-21.494	-5.219	53.689
		0.3	0.951	0.336	-22.460	-8.901	44.727
		0.5	0.956	0.169	-24.389	-11.140	43.704
		0.7	0.963	0.109	-25.664	-12.538	43.299
		1.0	0.965	0.078	-26.751	-14.127	41.642
313.15	10	0.1	0.944	0.496	-21.967	-7.566	45.986
		0.3	0.949	0.383	-22.855	-10.631	39.034
		0.5	0.951	0.200	-24.751	-15.597	29.234
		0.7	0.963	0.136	-25.938	-20.024	18.885
		1.0	0.963	0.093	-27.188	-21.777	17.282
323.15	10	0.1	0.941	0.549	-22.393	-10.939	35.444
		0.3	0.945	0.436	-23.240	-11.669	35.807
		0.5	0.948	0.247	-24.975	-19.161	17.991
		0.7	0.960	0.164	-26.268	-23.381	8.935
		1.0	0.960	0.121	-27.349	-24.830	7.793
293.15	20	0.1	0.950	0.521	-20.417	-13.104	24.948
		0.3	0.952	0.382	-21.382	-14.132	24.731
		0.5	0.956	0.248	-22.622	-15.454	24.450
		0.7	0.956	0.202	-23.300	-16.233	24.108
		1.0	0.964	0.125	-24.712	-17.655	24.074
303.15	20	0.1	0.946	0.637	-20.607	-15.335	17.393
		0.3	0.949	0.457	-21.658	-16.702	16.346
		0.5	0.953	0.313	-22.806	-17.932	16.076
		0.7	0.954	0.260	-23.458	-18.666	15.808
		1.0	0.961	0.161	-24.923	-20.133	15.800
313.15	20	0.1	0.945	0.803	-20.682	-18.042	8.431
		0.3	0.948	0.587	-21.719	-19.143	8.226
		0.5	0.950	0.409	-22.861	-20.407	7.836
		0.7	0.952	0.326	-23.639	-21.679	6.261
		1.0	0.958	0.199	-25.181	-23.366	5.795
323.15	20	0.1	0.943	0.996	-20.765	-20.090	2.090
		0.3	0.946	0.723	-21.854	-21.323	1.645
		0.5	0.948	0.524	-22.929	-22.478	1.398
		0.7	0.950	0.424	-23.687	-23.346	1.057
		1.0	0.956	0.266	-25.214	-24.900	0.971
293.15	30	0.3	0.926	3.299	-16.102	-10.839	17.955
		0.5	0.929	2.938	-16.576	-11.432	17.547
		0.7	0.933	2.713	-16.947	-11.910	17.180
		1.0	0.935	2.418	-17.472	-12.518	16.899
303.15	30	0.3	0.926	3.846	-16.265	-12.150	13.573
		0.5	0.929	3.587	-16.638	-12.584	13.374
		0.7	0.931	3.156	-17.144	-13.142	13.202
313.15	30	0.3	0.933	2.932	-17.540	-13.753	12.491
		0.5	0.924	4.841	-16.203	-14.325	5.998
		0.7	0.928	4.157	-16.804	-14.969	5.860
		1.0	0.931	4.031	-17.073	-15.328	5.575
323.15	30	0.3	0.932	3.475	-17.720	-16.061	5.298
		0.5	0.923	6.096	-16.103	-15.888	0.665
		0.7	0.927	5.204	-16.738	-16.565	0.535
		1.0	0.928	4.818	-17.140	-17.017	0.382
		1.0	0.930	4.293	-17.719	-17.676	0.130

NaCl-H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 体系中,  $\Delta G_m^\ominus$  均随盐浓度的升高而减小, 说明盐浓度的升高增加了 SDS 胶束的稳定性, 有利于 SDS 分子自发形成胶束<sup>[28]</sup>. 在 NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系中,  $\Delta G_m^\ominus$  随乙醇浓度的增大呈先减小后增大的趋势, 进一步验证了乙醇的添加对 SDS 胶束的形成具有“先促进后抑制”的作用. 在 NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系中,  $\Delta G_m^\ominus$  随乙醇浓度的增加而小幅增大, 也进一步说明了在此体系中乙醇浓度的添加抑制了胶束的形成.

SDS 在 4 种体系中胶束化过程的  $\Delta H_m^\ominus$  均为负值, 说明 SDS 在 4 个体系中的胶束化过程均为放热过程, 即胶束形成所需能量大于破坏胶束离子相互作用力所需跨越的能量势垒<sup>[29]</sup>. SDS 在 4 种体系中胶束化过程的  $\Delta S_m^\ominus$  均为正值, 说明 SDS 形成胶束的过程是熵增过程. 这是由于 SDS 在由分子形成胶束的过程中, SDS 疏水基周围的水结构被破坏, 使得溶液中游离的自由水分子增多, 从而引起体系的无序度增加<sup>[30]</sup>. 根据吉布斯-赫姆霍兹公式  $\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$ , 在 4 种体系中 SDS 分子形成胶束的过程是由疏水作用引起的熵驱动与溶剂化效应引起的焓驱动共同来推动的<sup>[31]</sup>.

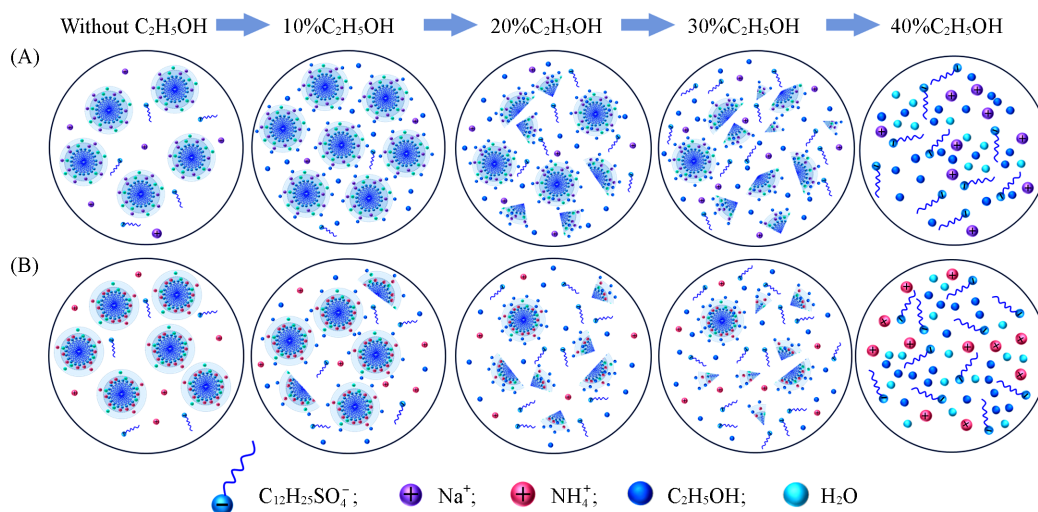
## 2.5 SDS 在盐和乙醇中的胶束化行为机制

**2.5.1 表面活性剂的胶束结构** 当溶液中的 SDS 浓度达到 CMC 时就会开始形成胶束<sup>[32]</sup>, SDS 的胶束结构如 Scheme 2 所示. 它主要由两部分组成: 一部分是疏水烷基链—C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 向内聚集形成的非极性内核; 另一部分是在内核与溶液之间的由极性基团构成的外层<sup>[8]</sup>. 胶束外层又分为斯特恩层和扩散层两部分, 斯特恩层由 SDS 阴离子的带负电基团—SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、部分带正电的反离子 Na<sup>+</sup> 和水分子构成, 扩散层由另一部分带正电的反离子 Na<sup>+</sup> 在溶液中扩散分布形成<sup>[33]</sup>. SDS 胶束中的正负带电基团互相抵消, 使得胶束整体呈电中性.



Scheme 2 SDS molecular micelle structure

**2.5.2 SDS 的胶束化行为机制** 基于以上对 SDS 分子胶束结构、CMC 值及热力学参数值的研究, SDS 在 NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系中的胶束化行为示意图如 Scheme 3 所示. 由于乙醇分子具有亲水性, 其亲水基团—OH 将通过氢键作用吸附 SDS 分子周围的水分子, 从而抑制 SDS 胶束形成<sup>[34]</sup>. 当乙醇体积分数为 0~10% 时, 由于 NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系中的乙醇分子数目较少, 强电解质



Scheme 3 Schematic representation of the micellisation behaviour of SDS in the systems

(A) NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O; (B) NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O.

NaCl对SDS胶束头基的影响作用较强<sup>[35]</sup>,因此NaCl对胶束形成的“促进作用”强于乙醇对其的“抑制作用”,胶束的数目明显增多[Scheme 3(A)];在NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,即使乙醇分子数目较少,弱电解质NH<sub>4</sub>Cl对SDS胶束形成的“促进作用”仍弱于乙醇对其的“抑制作用”,导致一部分胶束解体<sup>[26]</sup>[Scheme 3(B)].

当乙醇浓度由10%增加到20%再到30%时,乙醇分子数目的增加使其在两个体系中对SDS胶束形成的影响作用均占主导地位.乙醇分子会吸附SDS碳氢链周围的水分子形成氢键,使得SDS疏水作用减弱,从而抑制SDS胶束的形成<sup>[35]</sup>.因此,SDS的CMC值随乙醇浓度的增大而增大,SDS胶束逐渐解体,使得游离的SDS分子数目逐渐增多.

在SDS的水溶液中,与疏水碳氢链相邻的水分子会在SDS分子周围形成有序的排列,从而形成“冰山”结构<sup>[8]</sup>,使得SDS分子难以形成胶束.当乙醇浓度进一步增加到40%时,由于乙醇分子数目的大幅增多,它们一方面会通过氢键作用吸附SDS胶束周围的水分子,另一方面将进入SDS胶束内部的“栅栏层”(胶束内核和斯特恩层交界的区域),在SDS的增溶作用下吸附更多水分子<sup>[36]</sup>.吸附水分子后的乙醇分子将在SDS分子周围形成更加牢固的“冰山”结构,使得SDS的疏水尾部全部游离在溶液中,导致SDS胶束完全解体<sup>[37]</sup>.

### 3 结 论

在293.15~323.15 K温度范围内,采用表面张力法研究了SDS在NaCl-H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O, NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 4种体系中的胶束化行为和热力学性质.结果表明,在4种体系中SDS的CMC值均随温度的升高而小幅增大,在相同温度下,升高盐(NaCl和NH<sub>4</sub>Cl)溶液的浓度会使CMC值明显下降.在NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,在同一温度和NaCl浓度下,SDS的CMC值随乙醇含量的增大呈先减小后增大的趋势;在NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,在同一温度和NH<sub>4</sub>Cl浓度下,SDS的CMC值随乙醇含量的升高而增大.采用质量作用模型计算了由SDS分子形成胶束过程的 $\Delta G_m^\ddagger$ 、 $\Delta H_m^\ddagger$ 和 $\Delta S_m^\ddagger$ .结果表明,在4个体系中由SDS分子形成胶束的 $\Delta G_m^\ddagger$ 、 $\Delta H_m^\ddagger$ 均为负值而 $\Delta S_m^\ddagger$ 为正值,表明SDS的胶束化过程均是自发进行的放热过程,且由熵驱动与焓驱动共同推动.在4种体系中,盐(NaCl和NH<sub>4</sub>Cl)浓度较大时对应的 $\Delta G_m^\ddagger$ 值较小,而乙醇含量较大时对应的 $\Delta G_m^\ddagger$ 值较大,说明盐的加入可促进SDS的胶束化行为,而乙醇的加入抑制此行为,进一步验证了实验结果.盐和乙醇在体系中共存时会产生“竞争”,因此在NaCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中乙醇含量的增大“先促进后抑制”SDS胶束的形成,而在NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系中,乙醇含量的增大一直抑制SDS胶束的形成.研究结果为实现SDS对NaCl和NH<sub>4</sub>Cl型废盐分离结晶的精准调控提供了重要的基础数据和理论指导,也为其它多元复杂废盐的回收处理提供了借鉴.

### 参 考 文 献

- [1] Li G. X., Zeng Y. S., *China Chlor-Alkali*, **2021**, (12), 5—10(李国骁, 曾永寿, 中国氯碱, **2021**, (12), 5—10)
- [2] Wang J., Hong X. T., Fang G. M., Zhang X. G., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, 12(3), 112480—112488
- [3] Huang H. F., *China Resour. Compr. Utilization*, **2023**, 41(9), 58—60(黄和风, 中国资源综合利用, **2023**, 41(9), 58—60)
- [4] Gong L. Y., Liao G. Z., Chen Q. S., Luan H. X., Feng Y. J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2019**, 35(8), 816—828(龚铃堰, 廖广志, 陈权生, 栾和鑫, 冯玉军, 物理化学学报, **2019**, 35(8), 816—828)
- [5] Yang C., Song X. F., Sun S. Y., Sun Z., Yu J. G., *Adv. Powder Technol.*, **2013**, 24(3), 585—592
- [6] Rahima M. A., Mahbub S., Ahsan S. M., Alame M., Saha M., Shahriar I., Rana S., Halime M. A., Hoque M. A., Kumar D., Khan J. M., *J. Mol. Liq.*, **2021**, 322, 114683—115698
- [7] Antonello D. C., Pietro D. P., Gabriella S., Romina Z., Antonella F., *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids*, **2016**, 32(26), 6559—6570
- [8] Li Y. L., Fan J. X., Wang B. J., Xiang L., *University Chem.*, **2022**, 37(1), 171—177(李雅丽, 范建训, 王炳杰, 向玲, 大学化学, **2022**, 37(1), 171—177)
- [9] Wei H., Shen Q., Zhao Y., Zhou Y., Wang D. J., *J. Cryst. Growth*, **2005**, 279(3), 439—446
- [10] Li P., Lu B., Wei Y., *Inorg. Chemicals Ind.*, **2007**, 39(7), 18—19, 32(李平, 鲁彬, 魏雨, 无机盐工业, **2007**, 39(7), 18—19, 32)

- [11] Bielawska M., Chodzińska A., Jańczuk B., Zdziennicka A., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, *424*, 81—88
- [12] Wang X. H., Dai J. T., *Chemical Ind. Eng.*, **2011**, *28*(3), 37—40(王新红, 戴兢陶, 化学工业与工程, **2011**, *28*(3), 37—40)
- [13] Chen Z. J., Jiang Y., *Chin. J. Chin. Materia Medica*, **1995**, *20*(9), 546—547(陈振江, 江月, 中国中药杂志, **1995**, *20*(9), 546—547)
- [14] Khan H., Seddon J., Law R., Brooks N., Robles E., Cabral J., Ces O., *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *538*, 75—82
- [15] Shu M., Chen P. H., Jiang H. L., Shu H. Y., Wang Q., Ai P., Zhou F., *Chem. Times*, **2014**, *28*(3), 1—3, 15(舒梦, 陈萍华, 蒋华麟, 舒红英, 王芊, 艾鹏, 周芳, 化工时刊, **2014**, *28*(3), 1—3, 15)
- [16] Waters J. L., Hussain T., Parkes M. G., *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *77*, 77—81
- [17] Liang Z. H., Qiu X. D., Li J. Y., Pan H. C., Liu H., *J. Mol. Liq.*, **2024**, *398*, 124279—124287
- [18] Mohsin J. Q., Simon J. S., Ellen H. G. B., Mischa B., Daniel B., Noushine S., *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids*, **2020**, *36*(27), 7956—7964
- [19] Singh R., Gurung J., Gogoi J. A., Pulikkal A. K., *J. Mol. Liq.*, **2024**, *395*, 123807—123818
- [20] Huang X., Han Y. C., Wang Y. L., *Acta Chim. Sin.*, **2013**, *71*(6), 897—905(黄旭, 韩玉淳, 王毅琳, 化学学报, **2013**, *71*(6), 897—905)
- [21] Blandamer M. J., Cullis P. M., Soldi G. L., Engberts J. B., Kacperska A., Nico M. V., Subha M. C., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *58*(2/3), 171—209
- [22] Zheng Y. C., Lu X. B., Lai L., Yu L. W., Zheng H., Dai C. Y., *J. Mol. Liq.*, **2019**, *299*, 112108—112116
- [23] Vikrant B. W., Prajesh S. K., Vilas G. G., *J. Mol. Liq.*, **2007**, *133*(1—3), 68—76
- [24] Santos G. K. F., Neto B. L. E., Moura P. C. M., Dantas T. N. C., Neto A. A. D., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, *333*(1), 156—162
- [25] Chauhan S., Sharma K., *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *71*, 205—211
- [26] Nazima S., Debojit K. D., Kochi I., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *390*, 122978—122993
- [27] Gao J., Ren Y., Ge W., *Chinese J. Chem. Eng.*, **2009**, *17*(4), 654—660
- [28] Alam M. S., Siddiq A. M., Mythili V., Priyadharshini M., Kamely N., Mandal A. B., *J. Mol. Liq.*, **2014**, *199*, 511—517
- [29] Osman U., Nihat A., *J. Mol. Liq.*, **2022**, *352*, 118765—118773
- [30] Yu T., Li Z., Ding W., Luo S. Q., Luan H. X., Tong W., Qu G. M., Li A. J., Cheng J. C., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2010**, *26*(3), 638—642(于涛, 李钟, 丁伟, 罗石琼, 栾和鑫, 童维, 曲广森, 李安军, 程杰成, 物理化学学报, **2010**, *26*(3), 638—642)
- [31] Yan Z. N., Bai X. R., Liu R. L., Wu S. Y., Wang J. J., *J. Mol. Liq.*, **2013**, *177*, 78—84
- [32] Bhattarai A., Wilezura W. H., *Int. J. Pharm.*, **2014**, *461*, 14—21
- [33] Warszynski P., Barzyk W., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10948—10957
- [34] Sadia N., Tehreem N., Nazir M. T., Muhammad A. R., Muhammad Y., Adrian C. W., *J. Mol. Liq.*, **2022**, *348*, 118042—118057
- [35] Rafati A. A., Gharibi H., Rezaie S. M., *J. Mol. Liq.*, **2003**, *111*(1), 109—116
- [36] Mahbub S., Molla R. M., Saha M., Shahriar I., Hoque M. A., Halim M. A., Rub M. A., Khan M. A., Azum N., *J. Mol. Liq.*, **2019**, *283*, 263—275
- [37] Javadian S., Gharibi H., Sohrabi B., Bijanzadeh H., Safarpour M. A., Behjatmanesh A. R., *J. Mol. Liq.*, **2008**, *137*(1—3), 74—79

(Ed.: V, K, S)