

醇的链长对 Triton X-100 微乳液的调控

汪志银^a 朱 慧^b 王兆伦^c 曲叙平^b 杨宇翔^{b,d,*} 陈娅如^b

(^a 浙江林学院理学院 临安; ^b 华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237;

^c 温州大学应用技术学院 温州; ^d 南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

摘 要 研究了醇对 Triton X-100(TX-100) 环己烷-水体系形成微乳液的影响。考察了纳米 SiO_2 制备中破乳温度和粒径分布, 并利用 TEM 对其进行了研究。结果表明, 当醇的链长不同时, 界面膜的强度也不同, 其中正辛醇的链长最匹配 TX-100 界面膜的强度最大, 产生最多的胶束数, 纳米 SiO_2 分散性最佳; 己醇其次, 戊醇再次; 月桂醇的链长超过 TX-100 最多, 因而界面膜的强度最低, 纳米 SiO_2 分散性最差。而异构醇体系易形成 U 体系, 故产生的胶束数少, 纳米 SiO_2 易团聚。

关键词 醇的链长; TX-100 W/O 微乳液; 纳米 SiO_2 ; 胶束数

中图分类号: O 647. 2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)10-1081-04

众所周知, 有很多因素对微乳液的形成及微乳液的结构起决定作用, 例如, 油的链长、表面活性剂种类及其链长、亲水基团的大小以及表面活性剂和助表面活性剂(CO-S)的种类及其比例等。前人^[1~3]分别以 CTAB、SDS、AEO₉、Brij 97、Brij 76、BO-TX10 为表面活性剂, 通过三元相图, 研究了不同链长的醇对上述表面活性剂形成乳液的影响, 但以 TX-100 为表面活性剂, 不同链长的醇对形成乳液的作用的系统研究, 国内外文献报道很少。本文选用 TX-100 为表面活性剂, 按一定配比分别加入环己烷、水、CO-S、硅酸乙酯形成微乳液, 少量氨水作为正硅酸乙酯水解的水相和催化剂, CO-S 选用不同链长的正构醇和带有支链的异构醇, 准确测定该微乳液的破乳温度, 以破乳温度的高低来衡量微乳液体系的稳定性, 一般破乳温度越高, 所形成的微乳区越大, 体系越稳定^[2]。本文还采用 TEM、激光粒度仪测定了各种 CO-S 体系所制备的纳米 SiO_2 , 通过对粒径分布的测定, 说明醇的链长对形成纳米 SiO_2 分散性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

TX-100(化学纯); 环己烷、氨水、无水乙醇、正戊醇、正己醇、正辛醇、2-乙基-1-己醇、月桂醇、正硅酸乙酯(TEOS)、丙酮均为分析纯试剂。

日本 JEOL JEM-100CX 型透射电子显微镜; 英国 Malvern Zetasizer nano ZS 动态激光粒度仪测定样品的粒径分布。

1.2 W/O 微乳液的配制

取 3 mL TX-100 溶于 30 mL 环己烷中, 加入 $V(\text{氨水})/V(\text{水})=1/1$ 混合液 1 mL, 磁力搅拌, 体系混浊, 然后以 $K[n(\text{TX-100})/n(\text{CO-S})]$ 约为 3/4 分别加入各种 CO-S 如, 乙醇、正戊醇、正己醇、正辛醇、2-乙基-1-己醇、月桂醇各 1 mL, 继续搅拌, 直至体系均匀澄清。为了便于比较不同链长助剂的影响, 我们使其中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TX-100})$ 的摩尔比和 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 的摩尔比均控制在 7.8 且反应都是在室温 20 °C 下进行。

1.3 纳米 SiO_2 的制备

向上述微乳液中滴加 1 mL TEOS, 反应在进行 1 h 后可以看到整个体系略显蓝色乳光, 说明 TEOS 已经开始水解, 继续搅拌 24 h 后, 在密闭条件下陈化 2 d, 然后, 将该微乳液于恒温槽中加热若干分钟, 加入丙酮破乳, 离心洗涤数次, 得到白色沉淀, 置于真空干燥箱中干燥 6 h 即可得纳米 SiO_2 。

2005-11-26 收稿, 2006-06-20 修回

国家自然科学基金资助项目(20577010)

通讯联系人: 杨宇翔, 博士, 教授; E-mail: yuxiang@online.sh.cn 研究方向: 纳米材料, 配位化学

2 结果与讨论

2 1 醇的链长对微乳液稳定性的影响

TX-100为聚氧乙烯化的非离子表面活性剂,通常形成 W/O 型微乳液。本文中采取 TX-100/CO-S/环己烷-水配制的微乳液。根据微乳液的伪相模型^[4],W/O 型微乳液由连续相,“水池”及界面膜组成;“水池”内含有少量 CO-S 油连续相内含有的一些 CO-S 与少量水,界面膜由表面活性剂与 CO-S 组成,界面膜上的 CO-S 与表面活性剂的极性基团朝向“水池”。CO-S 往往用作改变表面活性剂在油中形成的界面膜的强度与弹性,对 TX-100 表面张力、所产生的胶束数皆有显著的影响^[5]。作为 CO-S 对于中等链长的醇(含碳为 4~8),醇的链越长,所产生的胶束数逐渐增加^[1];而长链醇(含碳≥12)由于在水溶液中溶解度低,导致在微乳液界面定向排列比例降低,难以形成稳定的 W/O 型微乳液^[2]。

为了比较各种 CO-S 对微乳液稳定性的影响,我们在制备纳米 SiO₂的过程中,分别观察了各种 CO-S 在丙酮破乳时所需的温度,并将 TheMERCK INDEX^[7]中各种醇的溶解度,同列于表 1。从表 1 可知,正辛醇的破乳温度最高,说明正辛醇形成的体系最稳定;其次正己醇、正戊醇、月桂醇依次降低,一方面是醇的链长的影响,另一方面是由于其中一些醇在水中溶解度大,使它们在表面活性剂形成的膜上的量减少,导致界面膜的强度减弱,破乳温度降低。实验中还选用乙醇做 CO-S 由于乙醇与水互溶,它进入水相,残留在表面活性剂形成的膜上的量大幅度减少,使界面膜的强度也大大降低,从而不能形成微乳液。月桂醇是含有 12 个碳并带有极性基团的长链正构醇,在 TX-100 微乳液界面由于 TX-100 吸附作紧密定向排列。在吸附时,月桂醇分子可能与 TX-100 争夺表面^[8],使 TX-100 表面张力大幅度降低,界面膜的强度也随之降低,导致微乳液的稳定性变差,破乳温度降低。

表 1 CO-S 的溶解度与破乳温度关系

Table 1 The relationship between the solubility of the cosurfactant and the emulsion breaking temperature

	Octanol	Hexanol	Pentanol	2-ethylhexanol	Dodecanol
Solubility(g · mL ⁻¹ (H ₂ O))	~0	5.9×10 ⁻³	2.7×10 ⁻²	7.9×10 ⁻⁴	~0
Emulsion breaking t/℃	80	70	60	rt	rd

由于微乳体系表面活性剂的胶束数不仅取决于醇在水中的溶解度,更重要的与醇本身的结构有关,直链醇所产生的胶束数明显高于其异构体支链醇^[1],几乎达到支链醇的 2 倍;正辛醇的异构体 2-乙基-1-己醇导致 TX-100 在“水池”中所产生的胶束数明显要比正辛醇低,故使表面张力下降。因此需要较大的表面活性剂浓度,使微乳液再次形成,维持表面张力不变。再者,2-乙基-1-己醇自身被从“水池”挤到油相,导致 TX-100 在油相中溶解度相对减小。使得作为支链醇的 2-乙基-1-己醇形成 U 体系(即:W/O 区域和 O/W 区域相重叠的双连续相微乳液体系)^[2]的趋向很大,因此 2-乙基-1-己醇体系稳定性远小于正辛醇,所以破乳温度最低。

2 2 醇的链长对形成纳米 SiO₂分散性的影响

为了研究醇的链长对纳米 SiO₂分散性的影响,采用 TEM 和动态激光粒度仪分别观察和测定不同链长 CO-S 作用下生成的纳米 SiO₂的形貌、粒度分布,结果见图 1。从图 1 可见,正辛醇(图 1c)和正己醇(图 1b)体系中的 SiO₂呈分散性较好的球体,它们对应的粒度分布只有 1 个主峰(图略),分别位于 11.7~255 nm 和 18.2~220.2 nm,少量颗粒发生团聚,这 2 个体系制得的 SiO₂平均粒径分别为 54.5 和 57.7 nm。正戊醇有 2 个主峰(图略),分别位于 24.4~141.8 nm 和 230.5~6439 nm,主要是部分颗粒发生团聚引起的,平均粒径明显变大,约为 108 nm,与 TEM 图(图 1a)相吻合。月桂醇有 3 个峰(图略),中间 50.8~220.2 nm 为主峰,平均粒径为 146.9 nm,说明也发生了团聚,所对应的电镜图(图 1e)也说明了这一点;而 2-乙基-1-己醇出现 4 个峰(图略),粒径分布范围非常宽,平均粒径为 199.8 nm,结合 TEM 图(图 1d),说明该体系中样品团聚最严重。

2 2 1 颗粒的分散性与团聚 微乳法中影响颗粒团聚的主要因素是界面膜的强度。聚氧乙烯化的非离子表面活性剂 TX-100[C₈H₁₇—C₆H₄O—(CH₂CH₂O)₉—H] 在油中的结构式如 Scheme 1 所示。式可

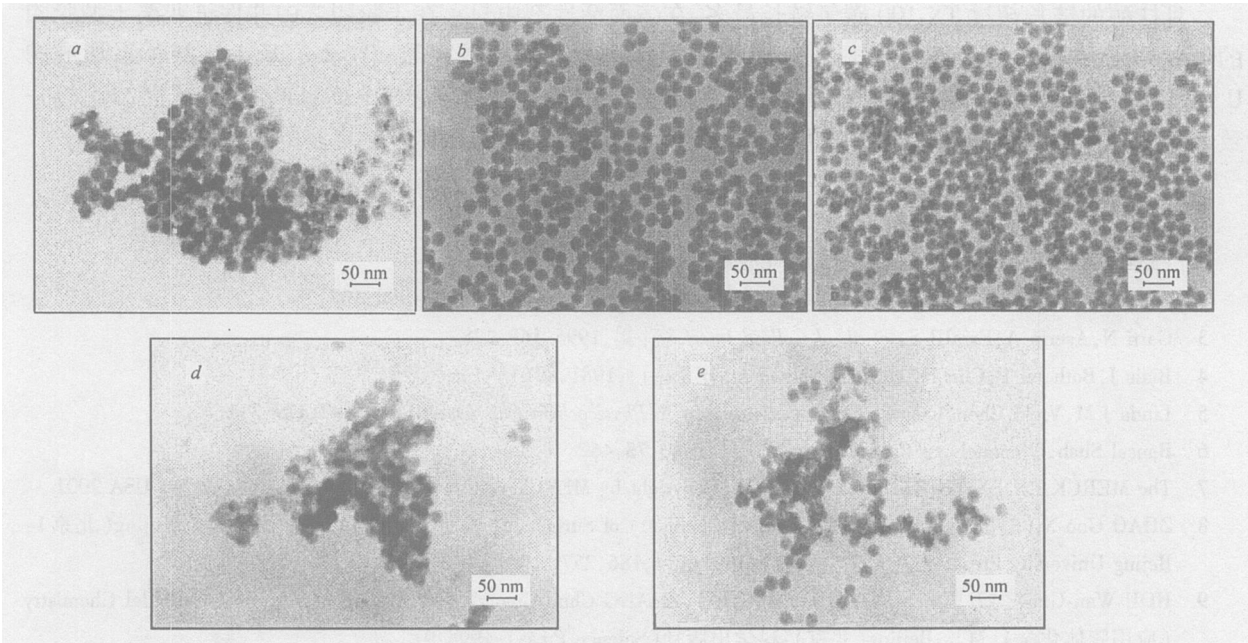
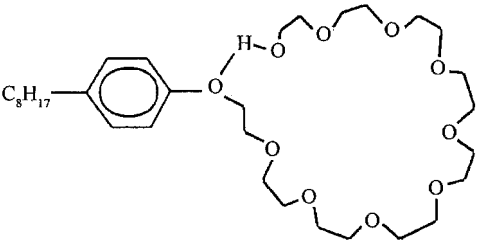


图 1 不同链长助表面活性剂作用下生成的纳米 SiO_2 电镜图

Fig 1 TEM images of nanosilica in the presence of different cosurfactant
a 1-pentanol b 1-hexanol c 1-octanol d 2-ethyl-1-hexanol e 1-dodecanol

见,其表面是一层相当厚的聚氧乙烯链“外壳”,自身就可形成“球形”胶团^[8],水分子与聚氧乙烯链的醚键结合,进入 TX-100 右端的“栅栏”中,形成“水池”,故每个表面活性剂分子可形成胶束,醇以自缔合形式吸附在界面膜上^[11],交织在界面膜的周围,膜越强,“水池”越难交融,致使颗粒不团聚。正辛醇的链长最接近于表面活性剂 TX-100 碳氢链长。由“链长匹配兼容”理论^[3]可知,该体系的胶束排列最紧密,因而界面膜强度最大。因此,界面膜强度决定于醇的链长。醇的链长越短,使表面活性剂之间存在空隙,界面空隙越大,界面强度越小;但醇的链长超过 TX-100 碳氢链长越多,界面空隙也会变大,界面强度越小。



Scheme 1 The structure of TX-100 in oil

正辛醇体系界面膜强度最大,因此增溶量最大,使 TEOS 及前驱体水解形成的核可能插入表面活性分子“栅栏”中,甚至可能更深地进入表面活性剂的胶团内核^[8],“水池”更难交融,水解形成的纳米 SiO_2 核不容易靠近,进而也就阻止了化学键及氢键的形成,防止了颗粒之间彼此靠近产生团聚。

在形成微乳液体系中,由于月桂醇的链长超过 TX-100 碳氢链长最多,故界面膜牢固度最差,增溶量最小,使前驱体 TEOS 水解形成的核可能处在表面活性分子“栅栏”之外,“水池”容易交融,因而颗粒之间彼此易靠近产生团聚现象。由于己醇的链长也较接近于 TX-100 碳氢链长,因而结果与正辛醇相类似。但戊醇的链长较小于 TX-100 碳氢链长,导致界面空隙变大,界面强度减小,因而颗粒部分产生团聚。2-乙基-1-己醇属于带有支链的异构醇,形成 U 体系的趋向很大^[2],导致了“水池”交融的几率增大,颗粒之间彼此靠近,最终产生团聚现象。

对 5 种醇所制备的纳米 SiO_2 各照了 10 张 TEM 照片,图 1 为代表性的几张,我们比较得出,图片单位面积内颗粒数大小顺序为:辛醇>己醇>戊醇>月桂醇>2-乙基-1-己醇。这与醇和 TX-100 复配体系产生的胶束数有关^[1](见表 1)。正辛醇体系所形成的界面膜强度最大,因而产生更多的胶束数。

月桂醇的链长超过 TX-100 碳氢链长最多, 在表面活性剂中只存在于胶团之中并促进非离子型胶团的形成, 导致在微乳液界面定向排列比例降低, 因而产生较少的胶束数^[10]。2-乙基-1-己醇体系形成的 U 体系, 使油和水呈无序镶嵌的分隔结构, 因而产生的胶束数最少。这与 Panagiotis 等^[11] 研究结论相一致, 即醇的链长影响了表面活性剂的胶束数, 且直链醇比其同分异构体产生更多的胶束数。

参 考 文 献

- 1 Panagiotis L, Jacques L, Raoul Z. *J Phys Chem* [J], 1982 **86** 4 809
- 2 Sharon LW, Deane T, Simon B. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* [J], 1998 **137** 25
- 3 Garti N, Aserin A, Ezra III S. *et al J Colloid Interf Sci* [J], 1995 **169** 428
- 4 Biais J, Bohorel P, Clin B. *et al J Colloid Interf Sci* [J], 1981 **80**(1): 136
- 5 Linda JM, Vicki Chen, Gregory G W. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* [J], 1997 **129** 311
- 6 Bansal Shah O'Connell. *J Colloid Interf Sci* [J], 1980 **75** 462
- 7 The MERCK INDEX THE FIFTEENTH EDITION, Copyright by MERCK & CO., INC Whitehouse station NJ USA 2001
- 8 ZHAO Guo Xi (赵国玺), *et al The Physical Chemistry of Surfactant (表面活性剂物理化学)* [M]. Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1991: 154 186 257
- 9 HOU Wan Guo (侯万国), SUN De Jun (孙德军), ZHANG Chun Guang (张春光), *et al Applied Colloidal Chemistry (应用胶体化学)* [M]. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1998 91
- 10 ZHU Bu Yao (朱聿瑶), ZHAO Zhen Guo (赵振国). *Interface Chemistry Foundation (界面化学基础)* [M]. Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 1999 94
- 11 LI Gan Zuo (李干佐), YANG Bo (杨博), YING Yuan Chang (应元昌), *et al China Surf Deter Com (日用化学工业)* [J], 2003 **6** 43

Effect of Co-surfactant Chain Length on Triton X-100 Microemulsion

WANG Zhi Yin^a, ZHU Hui^b, WANG Zhao-Lun^c, QU Xu-Ping^b, YANG Yu-Xiang^{b, d*}, CHEN Ya-Ru^b

^(a) School of Natural Science, Zhejiang Forestry College, Lin'an;

^(b) Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;

^(c) College of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou;

^(d) State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The effect of alcohol on microemulsions composed of Triton X-100, cyclohexane, co-surfactant and water was studied by means of emulsion breaking temperature, size distribution of nanosized silica and TEM determination. It was found that interfacial film strength is closely related to the alcohol chain length, and branched isomers. In particular, the chain length of 1-octanol matches well with that of TX-100, so its interfacial film strength was highest, leading to the most number of micelle and optimum dispersion for preparing nanosized silica. For other alcohols, the chain length of 1-dodecanol exceeded the effective length of TX-100 the most, so its interfacial film strength was minimum, resulting in the worst dispersion of nanosized silica. Branched alcohol isomers formed U system easily, resulting in the decrease of the number of micelle and agglomeration of nanosized silica.

Keywords chain length, Triton X-100 W/O microemulsion, nanosized silica, micelle number