

层状液晶中超微粒子材料 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备*

严鹏权 郭荣 黄明昌 刘正铭

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

关键词 超微粒子、层状液晶、表面活性剂、Triton X-100、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

非水溶性超微粒子材料制备的研究已有一些报道^[1-3], 而水溶性超微粒子材料的制备仍是一个难以解决的问题. 我们曾利用分子有序组合体的另一种形式——层状液晶为介质, 制备了水溶性超微粒子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. 本文以 Triton X-100/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶为介质, 制备了水溶性超微粒子材料 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1 实验部分

(1) 试剂与仪器. Triton X-100 (Aldrich公司, 分析纯), 正癸醇(分析纯), 水为二次蒸馏水, 无水乙醇(分析纯) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), X射线衍射仪(日本理学公司), 电子显微镜(日立 -600A-2), 紫外分光光度计(日本岛津 UV-240), 超声波清洗器(上海超声波仪器厂).

层状液晶单相区域的确定方法和小角 X 射线衍射测量方法参见文献[6].

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 超微粒子的制备. 以 1.2% 硫酸铜水溶液代替组分水制备层状液晶, 即有 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出. 经高速离心分离、无水乙醇充分洗涤、振荡分散后, 于电子显微镜下观察拍摄照片.

2 结果与讨论

图 1 中点划线所示的单相区域为 Triton X-100/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶单相区域. 溶剂在层状液晶中可以两种状态分布^[6], 其一是渗透进入两亲双层, 其二是在表面活性剂的极性基团之间形成溶剂层. 溶剂的渗透性增强, 存在于溶剂层的溶剂量减少, 反之亦然. 小角 X 射线测量表明, 本研究所选 Triton X-100/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶的渗透率很大, 可高达 52—55%, 而层状液晶结构中的溶剂层厚度则很小, 一般小于 3nm. 这些数据表明, 在此层状液晶中制备水溶性超微粒子是可能的.

在图 1 所示 Triton X-100/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶区域内取点, 以一系列不同浓度的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(其浓度由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的浓度折算而得)代替水, 制备层状液晶, 以偏振光显微镜观察, 确定刚开始有粒子析出时的 CuSO_4 水溶液浓度, 即在该组成层状液

1993-09-04 收稿, 1994-02-19 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

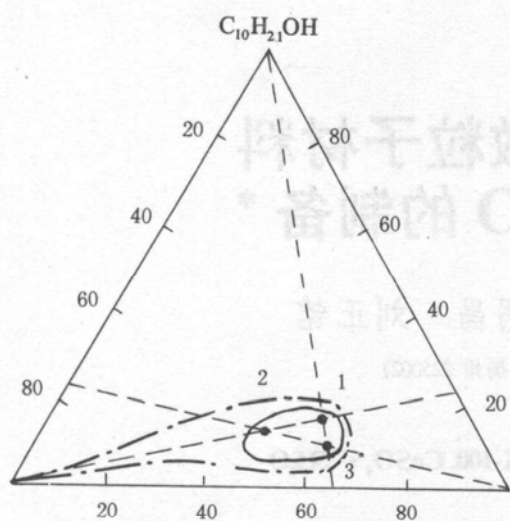


图1 层状液晶单相区域与制备超微粒子的样品位置
以 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH$ / H_2O 体系层状液晶为介质
--- 示 H_2O , ——— 示 1.2% $CuSO_4$

按图1中所示样品1—3的组成配样,即有 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 粒子析出. TEM(图2(a))表明在图1中样品1处制得的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 粒子,分布比较均匀,粒子的大小约为3nm. 与上述小角X射线衍射测量结果比较可见,所制备的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 粒子的大小受到了层状液晶溶剂水层厚度的限制.

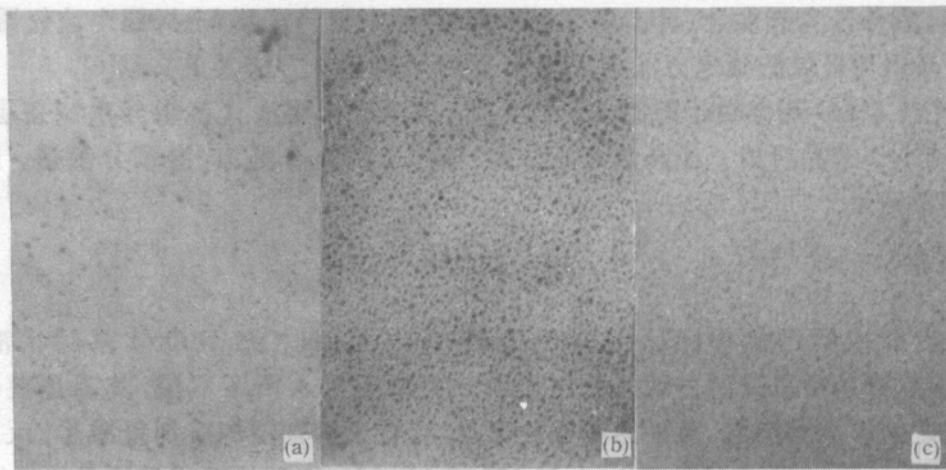


图2 TEM照片($\times 170000$)

由图3可见,图1中样品1的X射线图谱与标样完全一致,表明所制 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 超微粒子结构与纯度的可靠性.样品1的水溶液吸收曲线与标样的一致性也证明了此点.

图2中照片编号(a), (b), (c)与图1中样品编号1,2,3相对应.结合图1与图2可见,无论在确定重量比 $C_{10}H_{21}OH$ /Triton X-100下增加含水量(比较样品1和2),确定 Triton X-100/1.2% $CuSO_4$ 重量比下增加 $C_{10}H_{21}OH$ (比较样品3和1),还是在确定重量比 $C_{10}H_{21}OH$ /1.2% $CuSO_4$ 重量比下增加 Triton X-100(比较样品2和3),所制得的超微粒子的尺寸与均匀

晶条件下 $CuSO_4$ 的溶解度.实验结果表明,在含水量 $\phi < 60\%$ 的 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH$ / H_2O 体系层状液晶区域内, $CuSO_4$ 的溶解度均小于1.0g/100g 溶剂. $CuSO_4$ 在纯水中的溶解度为20.7g/100g 溶剂.显然层状液晶的存在使 $CuSO_4$ 的溶解度降低了约20倍,其机理可能是在含 $CuSO_4$ 的层状液晶中, $CuSO_4$ 存在于溶剂层内,由于溶剂向两亲双层大幅度渗透,使得溶剂层内 $CuSO_4$ 过饱和而析出.

图1中实线所示区域小于虚线所示区域 Triton X-100,表明 $CuSO_4$ 的存在降低了层状液晶的稳定性,使得 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH$ / H_2O 体系层状液晶区域缩小.

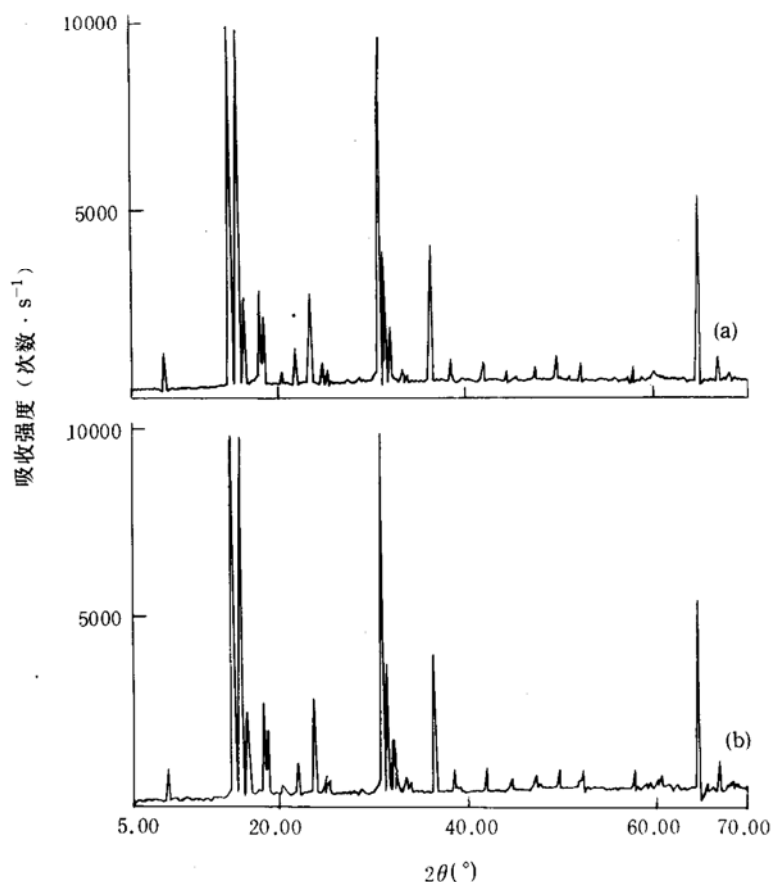


图 3 X 射线衍射图谱

(a) 标样, (b) 自制样品

度均无明显变化. 这些结果表明, 在 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH/H_2O$ 体系层状液晶中改变三组分含量对 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 超微粒子的制备均无显著影响, 其原因可能与层状液晶水层厚度随组分变化很小有关. 小角 X 射线衍射测量表明, 在确定含水量下, 如果改变重量比 $C_{10}H_{21}OH$ /Triton X-100 从 23/77—17/83, 层状液晶水层厚度只能改变 0.1—0.2nm. 若在 $\phi/(1-\phi) = 0.4—1.0$ 范围内变化含水量, 层状液晶的水层厚度只能增加 1nm. 如此小的变化不能对析出的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 超微粒子产生显著的影响.

参 考 文 献

- [1] 陈龙武、姜继森、林奋, 化学学报, 1991, 49: 529.
- [2] Matijevic, E., *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14: 20.
- [3] 杨本忠夫, 表面(日), 1984, 22: 177.
- [4] 张玉亭、王寅生、姜继森等, 科学通报, 1985, 30(15): 1160.
- [5] Kanlovietal, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 122: 78.
- [6] 郭荣, 物理化学学报, 1991, 7(6): 703.