

文章编号:1000-582X(2007)03-0109-04

CTAB 反相微乳液体系稳定性的影响因素*

侯长军^{1,2}, 范小花^{1,2}, 唐一科³, 霍丹群⁴, 刁显珍^{1,2}, 董亮^{1,2}, 范璞⁵

(重庆大学 1. 化学化工学院; 2. 光电技术及系统教育部重点实验室;
3. 机械传动国家重点实验室; 4. 生物工程学院, 重庆 400030;
5. 中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621000)

摘要: 研究温度、pH 值和盐浓度对 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)/正丁醇/正辛烷/水(或钨酸钠溶液)反相微乳液体系稳定性的影响, 并绘制了该反相微乳体系的拟三元相图. 实验结果表明: 表面活性剂与助表面活性剂的配比对该微乳液的稳定性有显著影响, 当 CTAB 与正丁醇质量比为 2:3 时, 体系有较大的反相微乳液稳定区; 该微乳液体系对温度变化不敏感; pH 值为 1~7 范围内时, 该体系具有较好的 pH 值稳定性; 钨酸钠溶液浓度在 0.05~0.08 g/mL 时, 盐浓度对整个微乳区影响不大. 结果表明: 该反相微乳液体系可作为微型反应器用于纳米粒子的制备.

关键词: 反相微乳液; 稳定性; 拟三元相图; 影响因素

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

反相微乳液即油包水(W/O)微乳液, 是指粒径纳米级的水滴高度分散在连续油相中所形成的热力学稳定体系. 用 W/O 微乳液制取纳米粒子具有反应易控、颗粒粒度小且均匀、粒径可控、粒子不易团聚等优点. 近年来, 人们运用 W/O 微乳液制备出多种纳米材料^[1-4]. 但是不同微乳液体系的稳定组成范围不同, 因此任一体系在用于制备纳米粒子前都需对其稳定性进行研究^[5]. 对于一个可用来进行纳米材料制备的优良 W/O 微乳液体系, 要求具有稳定范围宽, 对温度、盐浓度和 pH 值变化不敏感等特点^[6]. 笔者研究的目的是考察 CTAB/正丁醇/正辛烷/水 W/O 微乳液体系能够稳定存在的组成范围, 以及温度、pH 值和电解质浓度对该微乳液稳定区域的影响, 为用微乳液法制备纳米粒子奠定了基础.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)为表面活性剂, 由中国医药集团上海化学试剂公司提供, 正辛烷、正

丁醇、盐酸、氨水、钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯, 所用水相由二次去离子水配成. DDS-12A 电导率仪(上海鹏顺科学仪器有限公司).

1.2 实验内容

1.2.1 微乳液组成的确定

在 25 °C 恒温下, 将不同组成的 CTAB 和正丁醇的混合液与正辛烷按一定比例混合均匀, 然后用二次去离子水进行滴定, 用电导率法观测微乳液的相变情况. 由所得数据绘制 CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系在不同比例下的 W/O 微乳液相区拟三元相图, 判断 CTAB 与正丁醇的组成比对该体系稳定性的影响.

1.2.2 微乳液稳定性

将 CTAB 和正丁醇的质量比为 2:3 的混合液与正辛烷按一定的比例混合均匀, 然后用二次去离子水及其所配溶液在不同温度、不同 pH 值和不同钨酸钠浓度下进行滴定, 用电导率法观测微乳液的相变情况, 由所得实验数据绘制拟三元相图, 并以此确定温度、pH 值、电解质浓度对该 W/O 微乳液稳定区域的影响.

* 收稿日期: 2006-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10376045); 重庆市自然科学基金资助项目(8418)

作者简介: 侯长军(1965-), 男, 重庆大学副教授, 博士, 主要从事氢敏传感器的研究, 电话(Tel.): 023-65105915;

E-mail: houcj@cqu.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 HLB 值对微乳液稳定区域的影响

选择 CTAB 与正丁醇的质量比分别为 1:3、1:2、2:3、1:1, 在 25 °C 下配制 CTAB/正丁醇/正辛烷/水四元体系微乳液. 各比例下的 W/O 微乳液稳定相区的拟三元相图如图 1 所示.

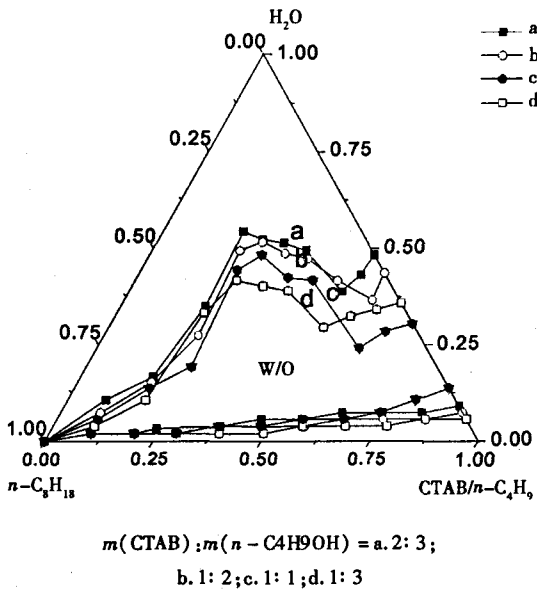


图 1 不同组成比下 CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系 W/O 微乳液相图(25 °C)

表面活性剂 CTAB 与助表面活性剂正丁醇质量比的不同对微乳液稳定区域的影响,实际上是由体系 HLB 值的变化带来的. 加入助表面活性剂后体系 HLB 值的计算公式为^[7]: $HLB = HLB_1 \times W_1 + HLB_2 \times W_2$, 其中 HLB_1 、 HLB_2 分别为组分 1 和组分 2 的 HLB 值, W_1 、 W_2 分别为组分 1 和组分 2 的质量分数. 本实验中, CTAB 的 HLB 值为 15.9, 正丁醇的 HLB 值为 6.9. 由上式算出的不同质量比的 CTAB ~ 正丁醇的 HLB 值如表 1.

表 1 不同 CTAB ~ 正丁醇质量比的 HLB 理论计算值

$m(\text{CTAB}) : m(n - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$	1:3	1:2	2:3	1:1
HLB 值	9.2	9.9	10.5	11.4

由图 1 和表 1 可知, 当 CTAB 与正丁醇的质量比为 2:3, 即体系 HLB 值为 10.5 时, 该体系 W/O 微乳液稳定区域最大. 这说明在此比例下界面膜的稳定性很高.

醇在微乳液的形成中, 特别是离子型表面活性剂微乳液的形成中起了非常重要的作用. 随着醇在乳化剂中含量的增大, 它能和表面活性剂形成混合膜, 这种混合膜比表面活性剂所形成的膜更加致密且具有一定

的刚性, 它能降低微乳液的界面张力, 使界面强度增加, 有利于稳定体系的形成; 但当醇的含量过高时, 部分醇游离在有机相中, 这将降低界面膜的强度, 因此不利于稳定体系的形成. 所以醇的含量要适当.

2.2 温度对微乳液稳定区域的影响

选择 CTAB 与正丁醇的质量比为 2:3 时的体系来考察温度对稳定区域的影响. 水浴温度分别为 25 °C、35 °C、45 °C 时 CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系的 W/O 微乳液稳定区域如图 2 所示. 由图 2 可知, 不同温度下

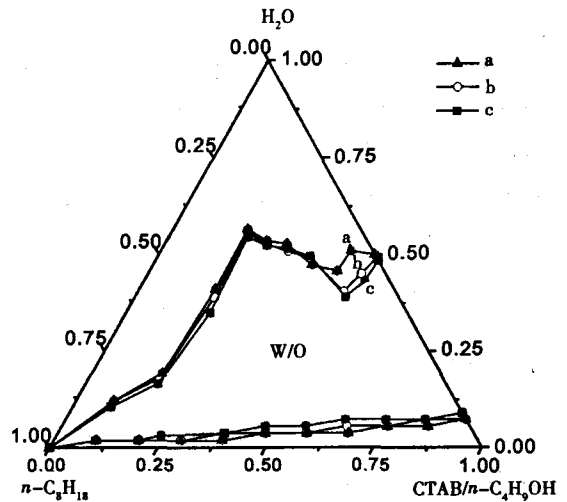
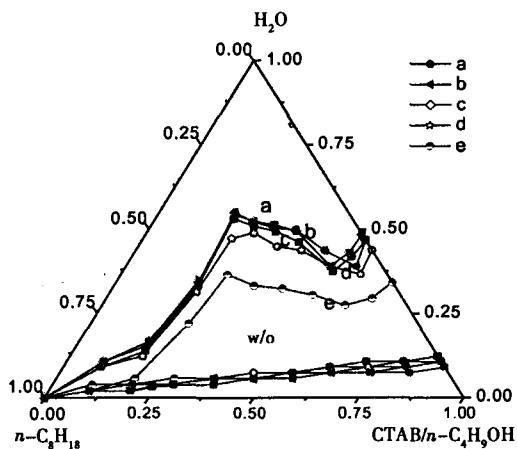


图 2 不同温度下 CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系

的微乳液稳定区域大小接近, 即 W/O 微乳液体系稳定区域受温度影响较小. 表明体系在此温度范围内有很好的热稳定性. 这与一般离子型表面活性剂受温度的影响不大相一致. 这可能是因为对于离子型表面活性剂, 温度升高一方面使表面活性剂在界面上的面积扩大, 极性头基间的静电排斥力减小, A_{hb} (表面活性剂亲水基之间的内聚能) 增大 ($-A_{hb}$ 减小), 使得 R 比增大; 另一方面使反离子束缚系数减小, 使得 A_{cw} (表面活性剂与水相相互作用) 有所增加, R 比趋向于减小. 所以, 双重作用的结果使得体系对温度的变化不敏感. 这也说明利用该体系制备纳米粒子时, 允许有较大的温度变化.

2.3 pH 值对微乳液稳定区域的影响

以 pH 值为 0.5、1、2、5、7 的水溶液作水相配制微乳液来考察 pH 值对此微乳液体系 W/O 稳定区域的影响. 图 3 为 25 °C, CTAB 与正丁醇质量比为 2:3 时, CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系 W/O 微乳液相区在不同 pH 值时的拟三元相图. 从图中可看出, 此微乳液体系在 pH 值为 1~7 范围内几乎不受 pH 影响, 呈现出



(CTAB) : $m(n - C_4H_9OH) = 2:3$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$]

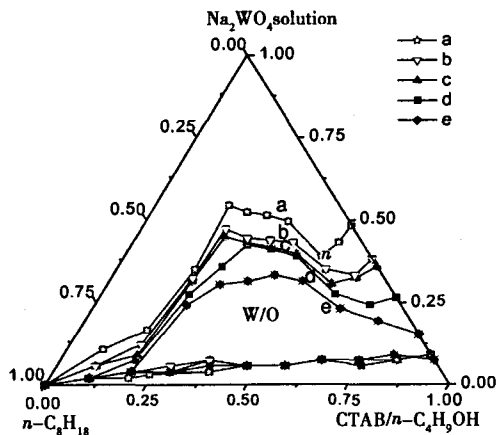
pH = a. 7 ; b. 5 ; c. 2 ; d. 1 ; e. 0.5

图3 不同pH值下CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系 W/O 微乳液相图

较好的pH稳定性,但当pH值 < 1 时,水的增溶量下降,微乳区域缩小,这可能是因为大量的氢离子和氯离子起到了高浓度电解质压缩双电层的作用,削弱了CTAB表面活性离子头之间的排斥力,从而使离子头靠得更紧,减少增溶水的空间,导致溶水量下降.从R比理论考虑,就是pH值减小导致 $[A_{cw} - A_{hh}]$ 减小,使得C区(界面区或双亲区)亲水性下降,R比增大,促使体系发生 I (各向同性胶团溶液) \rightarrow III (三相共存区) \rightarrow II (各向同性反胶团溶液) 各相间的转变.因此,W/O 稳定区域缩小.这也说明利用该体系制备纳米粒子时,pH值不宜太低.

2.4 电解质浓度对微乳液稳定区域的影响

选用 0.05 g/mL、0.06 g/mL、0.08 g/mL 和 0.10 g/mL 的钨酸钠溶液代替纯水相配制微乳液来考察电解质浓度对微乳液稳定区域的影响.结果如图4所示,实验中采用温度为 25 $^\circ\text{C}$,CTAB 与正丁醇质量比为 2:3.由图4可知,加入电解质后的微乳液稳定区域比不加入电解质的微乳液稳定区域要小,并且电解质浓度越大,微乳液稳定区域越小.这可能是因为对于离子型表面活性剂,由于其电离,C区表面活性剂的亲水基是带有电荷的,即C区水侧形成带电的扩散双电层,离子头之间存在静电排斥力,使 A_{hh} 为负值^[8],一方面,若加入额外的反离子,则将压缩双电层,使静电排斥力降低,表面活性剂内聚能 A_{hh} 增大($[-A_{hh}]$ 减小);另一方面,由于加入大量反离子,离子型表面活性剂的电离平衡受到影响,促进形成中性分子,从而使单位面积上的电荷数减少,导致表面活性剂与水相的相互作用能 A_{cw} 减小.这两种影响都使表面活性剂的亲



[$m(\text{CTAB}) : m(n - C_4H_9OH) = 2:3$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$]

$a_2\text{WO}_4$)/(g · mL⁻¹) = a. 0 ; b. 0.05 ; c. 0.06 ; d. 0.08 ; e. 0.

图4 不同盐浓度下CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系 W/O 微乳液相图

水性减小,R比增大,从而使其形成W/O微乳液稳定区域的能力减弱.但是从图4也可以看出,当钨酸钠溶液的浓度在0.05~0.08 g/mL时,仍有较大的W/O微乳液稳定区.

3 结论

通过对CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系的稳定性影响因素分析,可得出如下结论:

- 1) 当 $m(\text{CTAB}) : m(\text{正丁醇}) = 2:3$ 时,体系有最大的W/O微乳液稳定区域.
- 2) 当温度为 25~45 $^\circ\text{C}$ 之间时,温度对整个微乳液稳定区域基本上无影响.
- 3) 当pH值为 1~7 范围内,该体系具有较好的pH值稳定性.
- 4) 当钨酸钠溶液浓度为 0.05~0.08 g/mL 时,盐浓度对整个微乳区影响不大.

综上所述,CTAB/正丁醇/正辛烷/水体系可作为一种较好的反应介质,用于纳米粒子的制备.

参考文献:

[1] LEE M S, PARK S S, LEE G D, et al. Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity [J]. Catalysis Today, 2005, 101:283-290.

[2] LI Z H, ZHANG J L, DU J M, et al. Preparation of silica microrods with nano-sized pores in ionic liquid microemulsions [J]. Colloids and Surfaces A, 2006, 280(3):132-137.

[3] CHRISTO K, DAFINA M. Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed micelles [J]. Chemi-

- cal Engineering and Processing, 2005, 44(1): 115-119.
- [4] PITHAN C, SHIRATORI Y, DORNSEIFFER J, et al. Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline (K_x, Na_x) NbO_3 powders [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 280(1-2): 191-200.
- [5] 周海安, 史鸿鑫, 项菊萍, 等. W/O 微乳液体系稳定条件与纳米镍的制备 [J]. 工业催化, 2005, 13(5): 46-49.
- [6] 王敏, 王玉军, 朱慎林. 制备纳米 $BaSO_4$ 的 W/O 微乳液体系组成及稳定性 [J]. 化工学报, 2003, 54(10): 1450-1454.
- [7] 吴长英, 王长龙, 聂基兰. CTAB ~ $n-C_4H_9OH/c-C_6H_{12}/H_2O$ 体系 W/O 微乳液稳定性研究 [J]. 江西科学, 2004, 22(2): 84-87.
- [8] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 202.

Influence Factors of Stability for CTAB Reverse Microemulsion System

*HOU Chang-jun^{1,2}, FAN Xiao-hua^{1,2}, TANG Yi-ke³, HUO Dan-qun⁴,
DIAO Xian-zhen^{1,2}, DONG Liang^{1,2}, FAN ying⁵*

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Key Laboratory of Opto-electrical Technology and System Under the State Ministry of Education, Chongqing University Chongqing 400030, China;
3. State Key Laboratory of Mechanical Transmission, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
4. College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
5. Institute of Structural Mechanics, CAEP, Mianyang 621000, China)

Abstract: Quasi-ternary phase diagrams in quaternary reverse microemulsion systems of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), *n*-butanol, *n*-octane and water (or Na_2WO_4 solution) are studied. The influences of temperature, ratio of surfactant to surfactant, pH value and salinity for stability of the systems are investigated. It is found that the ratio of surfactant to surfactant is a significant factor for stability of the microemulsions system. When the mass ratio of CTAB to *n*-butanol is 2: 3, this W/O microemulsion system has extensive and stable microemulsion phase regions, which is not changed with pH value between 1 and 7, also not changed with salinity (Na_2WO_4 solution) between 0.05 and 0.08 g/ml, and this system is insensitive for temperatures. It is demonstrated that the system could be used as microreactors for preparing nano-particles.

Key words: reverse microemulsions; stability; quasi-ternary phase diagram; influencing factors

(编辑 张小强)