

层状液晶中 KCl 超微粒子的制备*

严鹏权 郭 荣 沈 明 朱霞石

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

摘要 利用溶剂在层状液晶中的渗透性, 和层状液晶中溶剂厚度的限定性, 在 Triton X-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶中, 以 24.0%(质量分数)KCl 水溶液代替组分水, 制备水溶性超微粒子材料 KCl, 粒径大小约为 4 ~ 6nm.

关键词: 超微粒子, 层状液晶, 表面活性剂, Trion X-100, KCl

超微粒子是极有应用价值的新型材料^[1-5], 其大小通常在 100nm 以内, 有物理和化学两种制备方法. 在化学法制备中, 主要依靠由表面活性剂生成的分子有序组合体(如胶束, 微乳液等)的大小限制了粒子生成的大小^[6].

对非水溶性超微粒子材料的制备研究已有一定深度, 而水溶性超微粒子材料的制备一直难以解决, 尽管水溶性超微粒子材料在实际工作中有着极重要的应用价值. 我们曾利用分子有序组合体的另一种形式, 即层状液晶为介质, 制备了水溶性超微粒子 [Co(NH₃)₆]Cl₃ 和 CuSO₄·5H₂O^[7,8], 本文以 Triton X-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶为介质, 制备了水溶性超微粒子材料 KCl.

1 实验部分

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), KCl (分析纯). X 射线衍射仪 (日本理学公司), 电子显微镜 (日立 600A-2), 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: 按不同组成配样, 充分振荡混合后, 置恒温水浴 (20±0.1℃) 中恒温 12 小时以上, 由偏振光显微镜 (上海光学仪器厂 59X 型) 判断为何种溶致液晶单相.

小角 X 射线衍射测量: 将试样按比例放入有盖试管中, 混合均匀后离心 20 分钟 (转速为 5000r·min⁻¹) 以驱赶气泡, 然后吸入专用毛细管 (直径为 0.7mm) 中, 用石腊密封两端后即可进行测定, 仪器为 D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司), 测定过程中使用了 Ni 滤波片, Cu 阳极靶 ($\lambda=0.1542\text{nm}$), 管压为 50kV, 管流为 180mA.

1994-01-17 收到初稿, 1994-04-28 收到修改稿. 联系人: 郭 荣. * 国家教委优秀青年教师基金资助项目

KCl 超微粒子的制备：以 24.0%(质量分数，下同)KCl 水溶液代替组分水制备层状液晶。由于溶剂在层状液晶两亲双层中的渗透，降低了 KCl 的溶解度，使 KCl 结晶析出，在高速离心机上离心分离后，再用无水乙醇充分洗涤，在超声波清洗器中振荡分散。

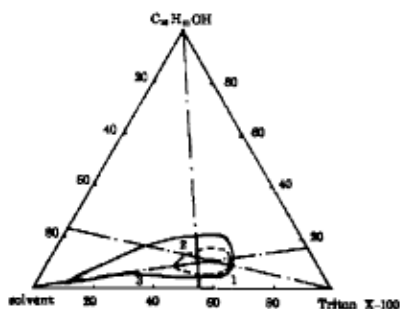


图 1 Triton X-100/C₁₀H₂₁OH /H₂O 体系部分相图

Fig.1 A partial diagram of Triton X-100/C₁₀H₂₁OH /H₂O system
Solvent: — H₂O;
----- 24.0% KCl (aq.)

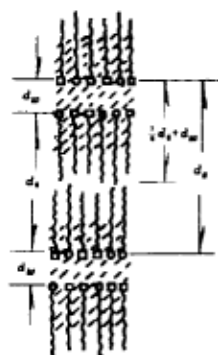


图 2 层状液晶结构示意图
Fig.2 Illustration of lamellar liquid crystal

d_e — interlayer spacing
 d_0 — thickness of amphiphilic double layer
 d_w — thickness of solvent layer

2 结果与讨论

2.1 层状液晶区域与结构特征

图 1 中实线所示的单相区域为 Triton X-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶单相区域。图 2 则表示了层状液晶的结构示意图。通过小角 X 射线测量^[9-13]，可得到不同重量比 C₁₀H₂₁OH/Triton X-100 条件下，该层状液晶的有关结构参数 d_0 和溶剂渗透率 p (表 1) 以及层状液晶溶剂层厚度 d_w 与含水量 ϕ 之间的关系(图 3)。这些结果表明，溶剂的渗透性增强，两亲双层内的溶剂量增加，存在于溶剂层内的溶剂量减少， d_w 值减小，反之亦然。由图 3 和表 1 数据还可见，本研究所选层状液晶体系中溶剂的渗透率可高达 52 ~ 55%，而溶剂层厚度一般小于 3nm，这些数据表明在该层状液晶中制备水溶性超微粒子是可能的。

2.2 层状液晶中 KCl 超微粒子的制备

2.2.1 层状液晶对 KCl 表观溶解度的影响

在图 1 所示 Triton X-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶区域内取点，以一系列不同浓度的 KCl 水溶液代替组分水，制备层状液晶，以偏振光显微镜观察是否有粒子析出，以确定刚开始有粒子析出时的 KCl 水溶液的浓度，此浓度即为在该组成层状液晶体系中 KCl 的表观溶解度。图 4 则表示了不同重量比 C₁₀H₂₁OH/Triton X-100 下，层状液晶中含水量对 KCl 表观溶解度的影响。在 20 °C 时 KCl 在水中的溶解度为 34.0 克 /100 克溶剂，由

图 4 可见在层状液晶中 KCl 的表观溶解度降低, 并且随层状液晶中含水量的增加, 其影响减弱, KCl 表观溶解度增加. 其机理可能是在含 KCl 的层状液晶中, KCl 存在于溶剂层内, 由于溶剂向两亲双层内渗透, 使得溶剂层内的 KCl 溶液过饱和, 因而析出. 随含水量 ϕ 的增加, 层状液晶溶剂层厚度增加, 因而 KCl 的表观溶解度增加.

表 1 层状液晶的结构参数

Table 1 The structure parameters of lamellar liquid crystal

$C_{10}H_{21}OH/Triton\ X-100$ w/w	d_0/nm	p
17/83	3.60	0.527
23/77	3.55	0.547

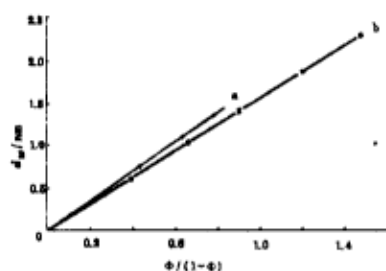


图 3 层状液晶的溶剂层厚度 d_w 与溶剂含量 ϕ 的关系

Fig.3 The relation between the solvent thickness of liquid crystal d_w and solvent content ϕ

$C_{10}H_{21}OH/Triton\ X-100$ (w/w):

a) 17/83; b) 23/77

2.2.2 KCl 水溶液 (24.0%) 对层状液晶区域的影响

图 1 中虚线表示了浓度为 24.0% 的 KCl 水溶液对 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH/H_2O$ 体系层状液晶区域的影响, 由图可见, KCl 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.

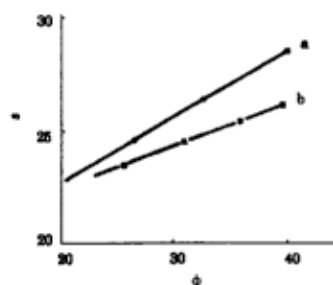


图 4 层状液晶含水量 ϕ 对 KCl 表观溶解度的影响

Fig.4 The effects of water content in the lamellar liquid crystal on the solubility of KCl

$C_{10}H_{21}OH/Triton\ X-100$ (w/w):

a) 18/82; b) 15/85

2.2.3 层状液晶中 KCl 超微粒子的制备及其表征

按图 1 中所示样品 1~3 的组成配样, 即有 KCl 粒子析出. 经高速离心机分离出粒子, 用无水乙醇充分洗涤, 再经振荡分散, 即得 KCl 超微粒子. 样品 1~3 经 TEM 测定, 它们的微粒大小分别约为 4、4、6nm, 样品 1 处制得的 KCl 粒子, 分布比较均匀.

图 5 表示了图 1 中样品 1 的 X 射线图谱, 显然所得的 KCl 样品的 X 射线图谱与标样完全一致, 说明所制 KCl 超微粒子结构与纯度的可靠性.

比较 TEM 测定结果与图 3 的结果可见, 以层状液晶为介质所制得的 KCl 超微粒粒子的大小与层状液晶的溶剂层厚度有关. 图 3 已表明层状液晶溶剂层厚度一般小于 3nm. 显然, 析出的 KCl 粒子的大小受到了层状液晶溶剂(水)层厚度的限制.

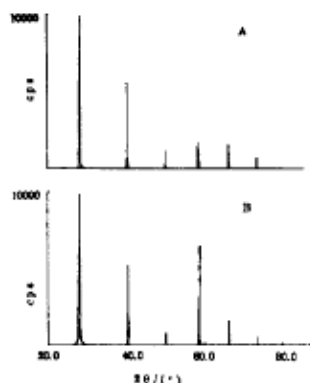


图 5 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray spectrum

- A) standard sample
B) sample made in the liquid crystal

2.2.4 层状液晶各组分含量对 KCl 超微粒子制备的影响

结合图 1 和 TEM 测定结果可见,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 3),还是在确定重量比 24.0%KCl 水溶液/Triton X-100 下改变 $C_{10}H_{21}OH$ 含量(比较样品 3 和 2)或确定重量比 $C_{10}H_{21}OH$ /24.0% KCl 溶液下改变 Triton X-100 含量(比较样品 2 和 1),所得 KCl 超微粒子大小无显著变化.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 KCl 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.

由图 3 所示结果可见,在确定含水量下,如果改变 $C_{10}H_{21}OH$ /Triton X-100 的重量比,从 23/77 ~ 17/83,层状液晶水层厚度只能改变 0.1 ~ 0.2nm.若在 $\phi/(1-\phi)=0.4 \sim 1.00$ 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所析出的 KCl 超微粒子的尺寸产生显著的影响.

参 考 文 献

- 1 陈龙武, 章萍萍, 姜继森, 周乃扶. 物理化学学报, 1990, 6:88
- 2 陈龙武, 姜继森, 林 奋. 化学学报, 1991, 49:529
- 3 Matijevic E. *Acc. Chem. Rec.*, 1981, 14:20
- 4 扬本忠夫. 表面(日), 1984, 22:177
- 5 张玉亭, 王寅生, 周乃扶等. 科学通报, 1985, 30:1160
- 6 Kanlovieta K. *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 122:78
- 7 郭 荣, 严鹏权, 刘正铭, 沈 明. 化学学报, 1994, 52:729
- 8 严鹏权, 郭 荣, 黄明昌, 刘正铭. 科学通报, 1994, 39:1289
- 9 郭 荣. 物理化学学报, 1991, 7(6): 703
- 10 Friberg S E, Guo Rong, Ward A J I. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:7247
- 11 郭 荣, Friberg S E. 生物化学与生物物理学报, 1991, 23:89
- 12 郭 荣. 高等学校化学学报, 1991, 12:1526
- 13 Friberg S E, Guo Rong. *Langmuir*, 1988, 4:796

The Preparation of Water-soluble Fine Particles KCl in the Triton X-100 /C₁₀H₂₁OH/H₂O Lamellar Liquid Crystal

Yan Pengquan Guo Rong Shen Ming Zhu Xiashi

(*Department of Chemistry, Teacher's College, Yangzhou University, Yangzhou 225002*)

Abstract Water-soluble fine KCl particle was prepared by replacing component water with 24.0% KCl aqueous solution in the Triton X-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O lamellar liquid crystal. The preparation was based on the penetration of solvent in the lamellar liquid crystal and the limitation of the change of thickness of solvation layer in the lamellar liquid crystal. The size of water-soluble fine particle KCl was about 4–6nm.

Keywords: Fine particles, Lamellar liquid crystal, Surfactant, Triton X-100, KCl