

综 述

微乳液在无机材料制备中的应用

王德举 刘仲能

上海石油化工研究院 (上海 201208)

摘 要 对微乳液的结构特征及制备作了概括性的介绍。微乳液作为反应介质主要由于表面活性剂的分散乳化作用,综述了微乳液在无机材料制备中的应用。

关键词 微乳液 表面活性剂 无机材料

中图分类号 TQ 314.255

表面活性剂也称乳化剂,由亲水基团与疏水基团构成,所以具有双亲性。表面活性剂或某些高分子嵌段聚合物在溶液中可以形成多种组织良好的集合体,如水溶胶束、微乳液、囊泡状及层状等结构。乳状液是在表面活性剂存在条件下一种液体以液滴形式分散在另一与其不相溶的液体中的液液分散体系。微乳液则是由水相(水溶液)、油相(有机溶剂)、表面活性剂和助表面活性剂组成的透明或半透明的,热力学上稳定分散的液体组成的宏观均匀而微观上不均匀的液体混合物,具有低粘度、各向同性等性质。微乳液将连续介质分散成为微小空间,这种微小空间粒度细小、大小均一、稳定性高,一般可以稳定存在几个月,它包括油包水型(W/O)、水包油型(O/W)以及双连续相三种。

微乳液的应用十分广泛,它们在石油、化妆品、医药、高分子、纺织、造纸、印刷等领域都发挥着重要的作用,特别是农药、医学、化妆品、金属冷却液、液体洗涤剂、油田开采助剂、印染助剂等精细化工领域。不仅如此,利用微乳液和其他一些基本的化学方法,如沉淀法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)和水热合成法等结合在无机材料的制备方面也有广阔的用途。

1 微乳液的形成与结构

微乳液是由水、油和表面活性剂等至少三成分所形成的系统,宏观上呈均匀相。Schulman 等把有机溶剂、水、表面活性剂混合均匀,然后向乳液中滴加醇,最先制备了微乳液。把有机溶剂、短链醇、乳化剂预先混合微乳化体系,向其中加入水,体系会在瞬间变成透明。这一一直被人们认为是微乳液的基本制备方法。微乳液的形成不需要外加功,主要依靠体系

中各组分的匹配。决定微乳液稳定性因素主要有表面活性剂的种类以及与油、水的比例。表面活性剂分子由亲水基团和亲油基团组成,因而可以使互不相溶的油相和水相转变为相当稳定难以分层的乳液。分子中亲水、亲油基团用亲水亲油平衡值(HLB)来衡量,它以非离子表面活性剂中亲水性最大的聚氧乙烯二醇基的 HLB 定为 20,将疏水性最大的饱和烷基的 HLB 定为 0,亲水性越大,HLB 越大。从大量实验资料来看,一般对于 W/O 型乳液,乳化剂的 HLB 要求为 3.5~6;对于 O/W 型乳液,乳化剂的 HLB 要求为 8~18。常用的配制微乳液的乳化剂也有多种,包括阴离子型的表面活性剂、阳离子型的表面活性剂、非离子型的表面活性剂包括许多高分子嵌段聚合物。一般在体系中加入短链醇可以改善油水两相的性质,调节表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB),使表面活性剂在油/水界面上有较大的吸附量,提高表面活性,称为助表面活性剂。另外还能增强界面膜的流动性,使界面膜的弯曲更加容易,有利于微乳液的形成。表面活性剂在水中浓度的增大达到某一特定值临界胶束浓度(CMC)之前,水相表面张力降低很快,在此之后,水相表面张力降低突然变得缓慢。在配制微乳液过程中,常把临界胶束浓度作为乳化剂用量的一个依据,在高于 CMC 的水溶液中,微乳液与表面活性剂单体共存,后者的浓度仍约保持于 CMC。表面活性剂在形成微乳液过程中起到分散作用和稳定作用。乳化剂可以大大降低水的表面张力,使油相易于分散在水中或水易于分散于油相中,形成细小的液滴,另外还可以在液滴表面形成保护层,其所带电荷阻止了液滴之间的凝聚,形成稳定的乳液。

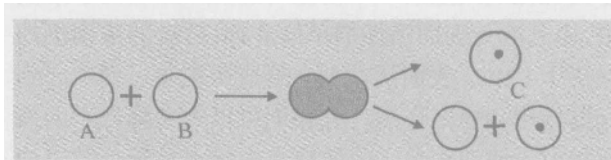
2 无机材料制备中的应用

在自然界中的生物体,一些无机物如碳酸钙、二氧化硅以及羟基磷灰石可以生长出特定的形貌,这启发人们用生物矿化的观点去认识材料的许多性质。表面活性剂或高分子聚合物的聚集体已经被人们视作仿生合成非常重要的工具,虽然它们的溶液浓度一般很低,但其结构单元的局部浓度是很高的,这样在溶液中,由于憎水或亲水作用驱使高分子聚合物或表面活性剂自组装成胶束、微乳液以及囊泡状等结构可以提供各种不同的微观结构,用作结构调控的模板,是一类引起人们兴趣的自组装体系,其目的之一就是使目标产物具有新的材料特性。利用微乳液作为化学反应介质来制备无机材料引起了科研工作者的广泛兴趣。

2.1 无机纳米颗粒的制备

纳米材料是近年来受到广泛关注的一种新兴功能材料。当物质颗粒尺寸小到纳米级时,物质的性质如表面积、表面能、表面结合能、表面原子数量等均会发生突变,使纳米材料具有一系列新异的物理化学性质和优于传统材料的形貌结构性能。设计纳米尺寸物质的结构以及控制其形貌可以产生具有优异光、电、磁、光化学、电化学性质和良好的机械性能的新材料,在目前仍是一个很具有挑战意义的课题。表面活性剂或高分子聚合物所形成的油包水(W/O)微乳液中提供的水相微小空间可作为微型反应器以控制生成物的几何形状、尺寸大小,是制备纳米材料很好的工具。目前已有很多研究报道了利用微乳液来制备纳米颗粒^[1]。

当两种微乳液混合反应时一般认为其反应机理是:溶有反应物A、B的两种含不同反应物的水核进行物质相互交换或者相互溶合,A、B发生反应,产生晶核,然后粒子逐渐长大,形成纳米颗粒产物C。



而向微乳液中直接引入反应物如水溶液或者气相物质,反应物则穿过微乳液界面膜进入水核内,与另一反应物作用,产生晶核并长大。微乳液的液滴尺寸以及液滴之间的交换速率是决定纳米颗粒性质的重要参数。在很多关于纳米颗粒形成的研究文章中,

微乳液的液滴半径被认为是颗粒最终尺寸的几何控制因素。实际上,在反应过程中当反应介质达到过饱和状态,此时成核反应变得非常迅速会产生不溶性的产物,同时伴有晶核的生长,这导致过饱和状态迅速下降到临界值以下,在这之后成核反应不再发生,只有颗粒的继续长大。若成核时间相对于生长时间较短,那么它们的生长时间相对一致,则可以获得单分散性良好的颗粒。纳米微粒形成后,体系可能直接分为两相,形成的纳米产物沉淀下来,或者需要进一步分离如离心,可得到预期的纳米微粒。乳化剂的用量、结构,共乳化剂的应用,盐浓度以及水相、油相的比例等,对微乳液中液滴的半径、乳液的稳定性都有重要影响。利用微乳液制备金属纳米颗粒有很多的报道,另外还包括金属的氧化物、硫化物、硼化物、氯化物及其碳酸盐等。

利用微乳液法制备的颗粒尺寸比较小,分布比较均匀,它们在催化中有潜在的用途。很多研究对用该方法制备的纳米金属颗粒的催化性能进行了研究^[2]。除了在加氢、异构化等方面,微乳液法制备的纳米无机材料在催化燃烧、催化氧化还原、电化学催化以及光催化等方面都有潜在应用价值。

2.2 无机多孔材料

微乳液制备纳米颗粒主要应用了油包水(W/O)微乳液,显示了表面活性剂以其特殊的结构及在溶液中特殊的集聚形式在当今的无机新材料中有着重要的应用前景。表面活性剂作为模板(结构导向作用)以及其与无机物种间的相互作用可以制备许多介孔分子筛材料^[3]。胶束由于表面活性剂使用量的不同可以从球型变化到棒状进一步形成六方、立方乃至层状液晶结构。在溶液中适量溶入非极性有机物(如1,3,5-三甲苯等),则该分子将沿疏水作用力梯度进入表面活性剂的胶束中,使胶束体积扩张,形成增溶现象。利用形成的微乳液液晶模板,无机物种进入合成体系在W/O界面进行反应,形成一种表面包裹无机物种的胶束有序结构,除去表面活性剂后就可能获得孔道发达的介孔分子筛。介孔分子筛是一类具有高比表面、孔径在纳米尺度且可调变的一类新材料,可在吸附分离、催化等领域具有广泛的应用。以高分子共聚物P123和溶胀剂1,3,5-三甲苯形成的微乳液为模板,可以形成具有大小为24~42 nm的球形空室的泡沫结构,空室的大小可以通过调节溶胀剂的用量来进行调变^[4]。而直接在O/W

微乳液液滴表面沉积无机物种,除去油相以及乳化剂可以形成具有空心结构的无机球形颗粒^[5],颗粒大小和表面活性剂的用量有密切关系。而当乳液液滴变大,它就不会稳定存在,乳液液滴会从混合相中沉降形成阵列,以它们为模板沉积无机物种会形成具有排列整齐的大孔无机材料^[6]。

2.3 无机复合材料

前面利用微乳液制备的纳米颗粒与反应体系如果没有发生分离的情况下,可以进一步添加另一种反应物进行反应,可以形成核-壳复合结构的纳米尺寸产物^[7],如可以应用于非线性光学等方面的 AgSiO_2 、 CuSiO_2 、 CdSiO_2 以及 CdS/TiO_2 等;具有超顺磁性质的 Fe-Cu 合金纳米颗粒等。还可以利用微乳液制备负载的金属氧化物或者双金属纳米颗粒作为高效催化剂^[8]。

2.4 控制晶体形貌

控制晶体的形貌,也是目前材料制备研究的热点之一。已有报道利用微乳液制备了包括纳米线(棒)、纳米管以及星形、鱼骨形^[7-9]等各种形貌,可见微乳液法是控制晶体形貌的一种行之有效的工具。

分子筛包括沸石和磷酸盐系列是一种在复杂体系中合成的含丰富微孔的晶体,在分离、吸附、离子交换以及催化等领域有广泛应用,有人在微乳液体系中对它们的合成做了研究。在微乳液体系中合成沸石分子筛存在两种不利因素:一是反应温度较高造成微乳液不稳定;二是合成体系较高的碱度会影响表面活性剂的性质^[10]。对于一些分子筛比如磷酸盐系列反应条件相对比较温和,因此有可能利用微乳液这种独特的反应介质来研究分子筛成核和生长或者控制它们的形貌^[11]。K. Dutta 等^[12]利用一种更为稳定的阳离子表面活性剂 DODMAC 代替阴离子表面活性剂 AOT 形成微乳液对 $\text{ZnPO}_4 \cdot \text{X}$ 进行合成,认为 DODMAC 形成的微乳液提供了更适合于 $\text{ZnPO}_4 \cdot \text{X}$ 成核环境。一方面水分子通过氢键与表面活性剂铵阳离子或者钠离子头基键合嵌入水油界面的数量在 DODMAC 微乳液中要比 AOT 微乳液少得多;另一方面 DODMAC 铵阳离子在分子筛的成核过程中对模板剂 TMAOH 有促进作用。在晶体生长过程中,通过微乳液的相互融合从未成核的微乳液中得到晶体生长所需的反应物质,晶体长大后由于重力作用沉降下来。他们还通过改变体系中反应物的浓度及用量来控制反应的过饱和状态研究了晶体生长:低过

饱和状态下晶体是层状生长成为完美的立方晶体;而高过饱和状态下晶体生长是从无定型的聚集体开始的,这类似于传统的合成情况;而在中间状态,则是从晶核的聚集体开始生长的。在非离子表面活性剂形成的 W/O 微乳液中合成沸石 Silicalite-1 可以控制它的尺寸和形貌^[13],这是与成微乳液的表面活性剂和水相不同的量影响所致。而且利用 AOT 所形成的双连续相微乳液,可以生成孪晶形貌的 Silicalite-1 沸石,这是因为双连续相微乳液相互交错的管状结构形成了 Silicalite-1 晶体生长的模板。采用非离子表面活性剂和助表面活性剂(正丁醇)形成的微乳液为反应介质,制备了 AFI 结构的 $\text{AlPO}_4 \cdot 5$ 分子筛的纳米棒,这完全不同于通常水热合成的晶体形貌^[14]。之所以形成具有很大长径比的分子筛晶体,是因为浓度较高的 W/O 微乳液可以形成圆柱状的聚集体,它可以作为形成棒状材料的模板,这和制备其他材料微乳液所起的作用是类似的。这种具有特殊形貌的分子筛材料会在光学、传感以及其他高级功能材料中有潜在的应用。

3 展望

尽管微乳液法结合化学合成制备新型无机材料是一种实际有效的方法,但是该方法仍然没有大规模利用,研究也大多数局限在实验室之中。在制备无机材料中微乳液的作用机理、对反应物的影响以及如何选配适合的微乳液体系,仍是需要进一步探索和研究的。可以说,利用微乳液制备新型无机材料从某种程度上讲就是表面活性剂的组装艺术,因而选择合适的表面活性剂配制合适的微乳液反应体系,合成具有特殊组成结构和优越性质的无机材料是一个重要发展方向。因此,应进一步探索与研究微乳液的性质及形成条件,配制合适的体系进行无机材料的合成,这仍是具有挑战性的工作之一,期望不久的将来微乳液技术将日趋成熟,在无机材料制备中有更广阔的应用。

参考文献

- 1 Holmberg K. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274: 355-364.
- 2 Eriksson S, Nylen U, Rojast S, et al Applied Catalysis A: General, 2004, 265: 207-219.
- 3 Ciesla U, Schüth F. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27: 131-149.
- 4 Schmidt-Winkel P, Margolese D, Ying J Y, et al. Chemistry

of Materials, 2000, 12(3): 686-696

5 Teng F, Tian Zhijian, Xiong Guoxing, et al. Catalysis Today, 2004, 93-95: 651-657

6 Imhof A, Pine D J. Advanced Materials, 1998, 10(9): 697-610

7 Chen Deliang, Gao Lian. Journal of Crystal Growth, 2004, 262(1-4): 554-560

8 Gao Lei, Wang Enbo, et al. Solid State Communications, 2004, 130(5): 309-312

9 Zhang Xu, Xie Yi, Fen Xu, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274(1): 118-121

10 Castagnola M, J Dutta P, K M. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 34: 61-65

11 Castagnola M, J Dutta P, K M. Microporous Mater, 1998, 20: 149

12 Castagnola M, J Dutta P, K M. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 34: 61-65

13 Seungju Lee, Daniel F. Shantz. Chemical Communications, 2004: 680-681

14 Lin J C, Dipre J T, Yates M Z. Chemistry of Materials, 2003, 15: 2764-2773

收稿日期 2005 年 1 月

Applications of Microemulsion in the Preparation of Inorganic Materials

Wang Deju Liu Zhongneng

Abstract: The structure characteristics and the preparation of the microemulsion were introduced generally. The microemulsion to be regarded as the reaction medium is mainly because of the scattered emulsification function of the surfactant. The applications of the microemulsion in the preparation of the inorganic materials were summarized.

Keywords: Microemulsion; Surfactant; Inorganic material

BP 宣布旗下石化公司启用新标识 ——亿诺化学正式成立

BP 集团最近宣布,旗下独立运营的全球烯烃及衍生产品公司将正式命名为亿诺化学(INNOVENE)。

亿诺化学(INNOVENE)于2005年4月1日正式成为BP集团旗下的独资子公司。BP集团计划在2005年下半年出售该公司。出售方式可能采用首发上市,但具体方式将根据必要的审批要求和市场条件决定。

亿诺化学(INNOVENE)的主要生产设施将包括苏格兰的Grangemouth、法国的Lavrea、德国科隆以及美国的Lima Chocolate Bayou和Green Lake。上海赛科石油化工有限公司是与中国石油化工有限公司、中国石化上海石油化工有限公司共同投

资的合资企业,是迄今为止中国最大规模的综合石化企业,将在未来几月内全面投产。

亿诺化学(INNOVENE)主要生产烯烃(乙烯和丙烯)及其衍生产品如聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈、线性-烯烃、聚-烯烃和溶剂,同时也包括由位于Grangemouth和Lavrea的炼油厂所生产的汽油、柴油和其他精炼产品。这些化学产品可广泛地用于制造品种丰富的塑料制品,包括食品和饮料容器及包装、塑料管、汽车零部件和各类模具。

即将于2005年4月成为BP集团内独立实体的亿诺化学(INNOVENE)拥有资产逾90亿美元,第三方销售额达150亿美元。

新公司总部位于芝加哥,全球共设有26个主要业务网点,员工总数达8500多名。

公司首席执行官拉尔夫·亚历山大(Ralph Alexander)表示:“亿诺化学(INNOVENE)在独立经营的同时,将秉承BP集团的优良传统。新公司名称的启用代表了我们挑战自我、锐意革新的精神。与BP集团一样,我们是名副其实的全球化企业,并主要在亚洲、北美和欧洲市场开展业务。”

公司是在对分布各地的员工、客户和业内分析人士进行访谈和调研后最终推出了亿诺化学(INNOVENE)这一名称。成立后,亿诺化学(INNOVENE)将凭借1500多万吨石化产品的年产量一举成为全球五大石化企业之一,并跻身《财富》150强企业行列。

(Roger Zhang)