

水 /OP-正己醇 环己烷微乳液性能及 Fe_3O_4 粒子制备*

Properties of $\text{H}_2\text{O}/\text{OP-Hexanol}/\text{Cyclohexane}$ Microemulsions and Preparation of Fe_3O_4 Minute Particle

刘 峥^{1,2}, 邹自明³Liu Zheng^{1,2}, Zou Ziming³

(1. 桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004; 2. 湘潭大学化学学院, 湖南湘潭 411105; 3. 桂林工学院电子与计算机系桂林, 广西桂林 541004)

(1. Dept. of Material and Chemical Engi., Guilin Institute of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China; 2. Coll. of Chemistry, Xiangtan Univ., Xiangtan, Hunan, 411105, China; 3. Dept. of Electronics and Comp. Sci., Guilin Institute of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 利用水 /OP-正己醇 环己烷微乳液作为反相胶束微反应器, 通过调节微反应器中的溶水量, 制备微米级的 Fe_3O_4 , 并考察水 /OP-正己醇 环己烷微乳液的性能。结果得到, 微乳液法制备 Fe_3O_4 的最佳工艺条件为: 表面活性剂 OP 与助表面活性剂环己醇之比为 3: 2, 水相为 $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 2: 1$ 的水溶液, 乳化温度为 30°C 。该微乳液法制备 Fe_3O_4 的工艺设备简单, 制得的粒子粒径较小, 且可以通过调节溶水量来改变微液滴反应场的大小, 进而控制产物微粒的大小, 是制备性能良好 Fe_3O_4 微粒较好的体系。

关键词: W/O 微乳液 性能 Fe_3O_4

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)01-0046-04

Abstract Fe_3O_4 minute particles were prepared by utilizing $\text{H}_2\text{O}/\text{OP-Hexanol}/\text{Cyclohexane}$ microemulsions and through regulating amount of water dissolved in reverse micell microreactor, and investigated performance of $\text{H}_2\text{O}/\text{OP-Hexanol}/\text{Cyclohexane}$ microemulsions. The result was got, the best process conditions of preparing Fe_3O_4 minute particles by microemulsions were the proportion of surface-active agent OP and helping the surface-active agent Hexanol was 3: 2, containing Fe^{2+} and Fe^{3+} aqueous solution regarded as aqueous phase, proportion of them for 2: 1, emulsification temperature was 30°C . The craft equipment of preparing Fe_3O_4 minute particles by microemulsions is simple, reverse micell microreactor can be changed through regulating the amount of water dissolved, and then can control the size of the particle, this is a better system of performance of preparing good Fe_3O_4 particle.

Key words W/O microemulsions, properties, Fe_3O_4

反相胶束微反应器制备纳米级粒子的方法, 随着近年来由于纳米技术的兴起而受重视, 由于它能以油水 (W/O) 反相微乳液胶束中的水池或微液滴这个微小空间为反应场, 使反应物在反应场中反应生成微粒, 且可以通过调节溶水量来改变反应场的大小进而控制产物微粒的大小^[1]。 Fe_3O_4 的制备有很多种, 如: 共沉淀法、氧化沉淀法、微乳液法、溶胶凝胶法、机械

球磨法^[2]。 Fe_3O_4 粒子具有优异的磁性和表面活性, 在磁记录材料、生物技术以及催化等领域具有广泛的应用前景。在这些应用领域中, 有时需要用到微米级的 Fe_3O_4 , 如在磁流变液材料的制备中, 一般要求粒子尺寸范围为 0.5~ 20 μm 的球形金属及铁氧化物磁性材料^[3]。本文利用水 /OP-正己醇 环己烷微乳液作为反相胶束微反应器, 通过调节微反应器中的溶水量, 制备了微米级的 Fe_3O_4 , 并考察了水 /OP-正己醇 环己烷微乳液的性能。

1 实验部分

收稿日期: 2004-07-06

修回日期: 2004-08-18

作者简介: 刘 峥 (1962-), 女, 江西兴国人, 教授, 在职博士, 从事功能材料制备与应用研究。

* 广西自然科学基金 (桂科自 0342047) 资助项目。

1.1 试剂与仪器

环己烷, OP 乳化剂, 正己醇, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , 氮气, 氨气。

722型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产); JB-4A 磁力搅拌器(上海理达仪器厂生产); THZ-82 恒温水浴振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造公司生产); DDS-11D 型电导率仪(上海雷磁仪器厂生产); LS-POP(III) 激光粒度仪(珠海 OMEC 公司生产); H-600 透射电镜(日本日立公司生产); RT-3P 微量热天平(上海天平技术服务公司生产)

1.2 Fe_3O_4 微米粒子的制备

加 20 ml 环己烷于 50 ml 三口烧瓶中, 在室温磁力搅拌下, 加 4.76 ml OP 乳化剂, 1.9 ml 正己醇, 搅拌均匀, 在 N_2 气保护下, 加入一定量的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 混合水溶液 ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 2 : 1$), 搅拌 30 min 后, 通 NH_3 气反应至 pH 值等于 9, 再反应 1 h, 利用磁场分离出磁性颗粒, 用蒸馏水洗涤磁性颗粒, 洗涤至洗涤液的 pH 值等于 7, 真空干燥得棕黑色 Fe_3O_4 粒子。

1.3 微乳液相关参数的确定^[3,4]

在室温磁力搅拌和 N_2 保护下, 向环己烷加入乳化剂、助乳化剂和铁盐混合水溶液, 搅拌 30 min 后, 得透明稳定的反相微乳液。

微乳液体系所涉及的几个参数有: 乳化剂的含量 $P = \text{乳化剂} / \text{环己烷}$ (质量比); 体系溶水量 $R = \text{水} / \text{乳化剂}$ (摩尔比); 助乳化剂与主乳化剂的比例 $m = \text{助乳化剂} / \text{主乳化剂}$ (质量比); 水油比 $Q = \text{水} / \text{油}$ (质量比)。利用 722 型分光光度计, 测定波长 $\lambda = 300\text{nm}$ 下乳液透光率随 P 值、 R 值变化曲线, 采用 DDS-11A 型电导率仪, 测定电导率 K 随 R 值的变化曲线, 以确定体系优化相关参数; 采用 LS-POP(III) 激光粒度仪测定 Fe_3O_4 粒子粒径; 采用透射电镜和微量热天平对微粒进行表征。

2 结果与分析

2.1 微乳液最佳制备条件的确定

2.1.1 P 值、 Q 值的确定

在不同 Q 值 ($Q = 0.06, 0.07, 0.08$) 下, 测定体系在 300nm 下的透光率 T 随含量较小时, 微乳液透明度相对较高, 随乳化剂含量升高, 在 P 值为 30% 左右时, 在所选 Q 值范围内, 有较高的透光率, 并且在所选 Q 值范围内, P 值一般不能小于 25%, 否则得不到性能良好的微乳液。但 P 值也不能太高, 这是因为 P 值过高时, 会使乳液有较大的粘度, 使其不具有真正微乳液的结构。要得到较好的微乳液, Q 值必须小

于 0.09, P 值应控制为 25% ~ 60%。

从图 2 可知, 在 P 值较小时, 不能形成较好的微乳液, 水分子以较大的粒径分布在环己烷中, 其 (电导率 K) 较大, 随 P 值的增大, 水的总含量降低使 K 降低, 当 P 增大到形成微乳液时, K 值达到最小值。另外从图 2 可知, 在一定的 P 值下, K 随 Q 的增大而增大, 这是因为含水量增大的缘故。

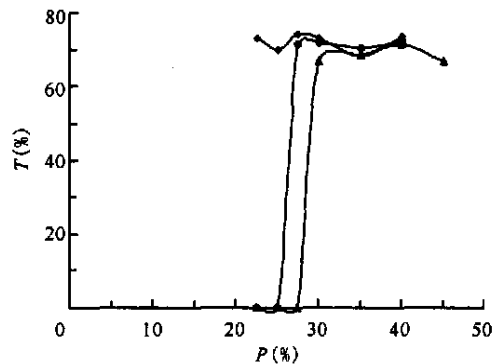


图 1 体系透光率与乳化剂含量的关系

Fig. 1 Variation of transmittance with surfactant content P

-◆-: $Q = 0.06$; -●-: $Q = 0.07$; -▲-: $Q = 0.08$
-◆-: $Q = 0.06$; -●-: $Q = 0.07$; -▲-: $Q = 0.08$.

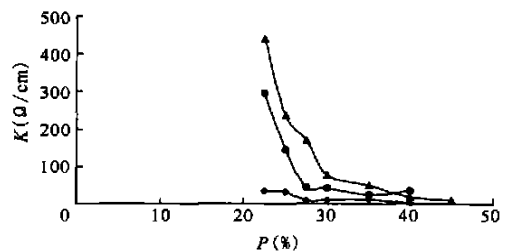


图 2 体系电导率与乳化剂含量的关系

Fig. 2 Variation of electric conductance with surfactant content P

-◆-: $Q = 0.06$; -●-: $Q = 0.07$; -▲-: $Q = 0.08$

2.1.2 R 值的影响

控制 P 值为 30%, 改变 R 值, 乳液透明度列入表 1。由表 1 可知, 随 R 的增加, 透明度逐渐降低。这是因为 R 值增大, 体系含水量增加, 微乳液稳定性下降。

2.1.3 m 值的影响

控制 P 值为 30%, 分别取 R 值为 6.3, 8.8, 10.1, 10.5, 11.5, 12.5, 乳液透明度列入表 2。由表 2 可知, 在 m 为 1:3 和 2:3 时可使乳液在 R 值较大时, 也有较好的透明度, 可见助表面活性剂的加入, 可大大提高体系的溶水量。这可能是助表面活性剂——正己醇结构中的碳氢链较乳化剂 OP 的短, 当界面醇量增加时, 碳氢链间的空隙增大, 界面强度下降, 使其有较好的溶水量; 同时乳化剂用量虽不能过大 (因粘度过大), 而使用助表面活性剂可使其粘度减小。

表 1 微乳液稳定性与 R 值关系

Table 1 Variation of stability of microemulsions with water content R

R	现象 Phenomena	R	现象 Phenomena	R	现象 Phenomena
6.3	很透明 Very transparent	8.8	很透明 Very transparent	10.1	较透明 Better transparent
10.5	较透明 Better transparent	11.5	分层 Divide layer	12.5	分层 Divide layer
15	分层 Divide layer				

表 2 微乳液稳定性与 m 值关系

Table 2 Variation of stability of microemulsions with water content m

R	1:3	2:3	1:1	3:2	3:1
6.3	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent
8.8	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较不透明 Worse transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent
10.1	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较不透明 Worse transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent
11.5	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较不透明 Worse transparent	较不透明 Worse transparent	较不透明 Worse transparent
12.5	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较不透明 Worse transparent	较不透明 Worse transparent	较不透明 Worse transparent

2.1.4 乳化温度的影响

R 值为 6.3 8.8 10.1 10.5 11.5 12.5, T 为 30°C、40°C、50°C、60°C 时,乳液透明度见表 3 由表 3 可知,随温度的增加,可使 R 值较大的乳液透明度增加,即温度的升高可使溶水量增加

2.2 Fe₃O₄ 微米粒子最佳制备条件的确定

2.2.1 Fe²⁺ : Fe³⁺ 配比对 Fe₃O₄ 粒径的影响

控制 P 值为 30%、m 值为 1:3, Q 值为 0.08, 仅改变 Fe²⁺ : Fe³⁺ 配比为 1:2 1:1 2:1 3:1 4:1, 按 1.2 方法制备 Fe₃O₄ 微米粒子,用 LS-POP(III) 激光粒度仪测定 Fe₃O₄ 粒子粒径的结果如图 3 所示。由图 3 所知, Fe²⁺ : Fe³⁺ 配比对其粒径有影响, Fe²⁺ : Fe³⁺ 为 2:1 时,粒径较小

2.2.2 含水量对 Fe₃O₄ 粒子粒径的影响

改变水油比 Q 值为 0.02 0.05 0.06 0.07 0.08 0.0832, 其它条件不变,制备 Fe₃O₄ 微米粒子,用 LS-POP(III) 激光粒度仪测定其粒径的结果如图 4

表 3 温度对微乳液稳定性的影响

Table 3 Effect of emulsifying temperature on stability of microemulsions

R	30°C	40°C	50°C	60°C
6.3	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent
8.8	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent	很透明 Very transparent
10.1	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent
11.5	分层 Divide layer	分层 Divide layer	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent
12.5	分层 Divide layer	分层 Divide layer	较透明 Better transparent	较透明 Better transparent

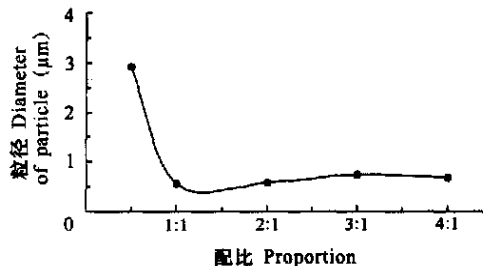


图 3 Fe²⁺ : Fe³⁺ 配比对 Fe₃O₄ 粒径的影响

Fig. 3 Effect of Fe²⁺ : Fe³⁺ ratio to diameter of Fe₃O₄ particle 所示,由图 4 知,在微乳液范围内, Fe₃O₄ 粒子粒径随体系含水量增加而增大,这是因为体系含水量较小时,油水 (W/O) 反相微乳液胶束中的水池或微液滴—空间反应场较小,进而所得产物微粒的粒径较小

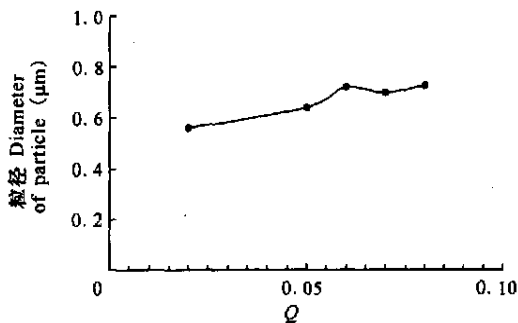


图 4 Q 值对 Fe₃O₄ 粒子粒径的影响

Fig. 4 Effect of content Q to diameter of Fe₃O₄ particle

2.3 Fe₃O₄ 粒子的表征

2.3.1 TG 和 DTG

图 5 为 Fe₃O₄ 的 TG 和 DTG 结果,从图 5 可知,在 100°C 处有一失重峰,这一失重峰应为 Fe₃O₄ 微粒表面吸附水引起

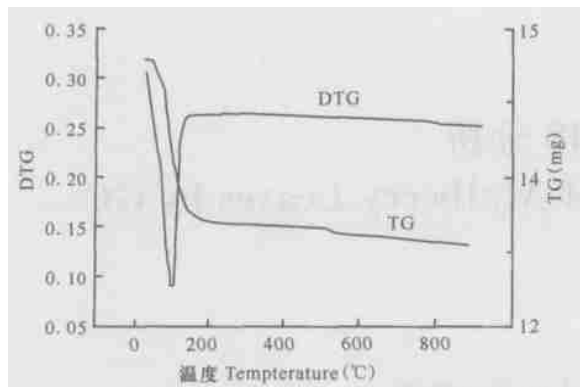


图 5 样品的 TG和 DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG of the sample

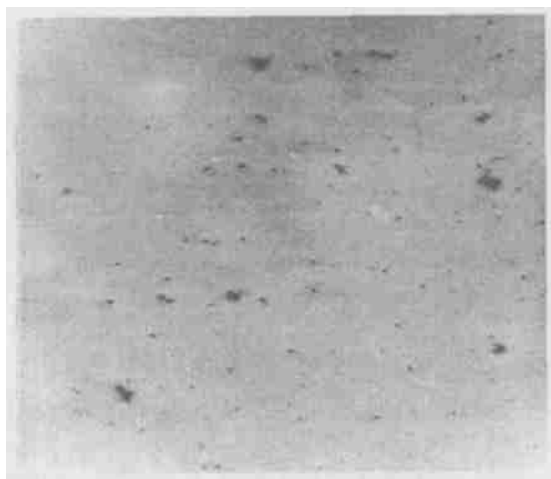


图 6 样品的透射电镜图($\times 50000$)

Fig 6 TEM photographs of the sample($\times 50000$)

2.3.2 电镜观测

图 6 为 Fe_3O_4 的透射电镜图 (放大倍数为 5 万倍)。从图 6 可知,样品微粒的粒度分布比较均匀,且分散性较好,颗粒接近于球状结构。

3 结束语

从实验中可以得出微乳液法制备 Fe_3O_4 的最佳工艺条件为:表面活性剂 OP 与助表面活性剂环己醇之比为 3:2,水相为 $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 2:1$ 的水溶液,考虑到易于操作,乳化温度控制在 $30^{\circ}C$ 为宜。

微乳液法制备 Fe_3O_4 粒子的工艺设备简单易行,制得的粒子粒径较小,且可以通过调节溶水量来改变微液滴反应场的大小,进而控制产物微粒的大小。

参考文献:

- [1] 邹涛,郭灿雄,段雪,等.强磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及其性能表征 [J].精细化工,2002,19(12): 707.
- [2] 何秋星,杨华,刘素琴,等.转相法制备高比表面积纳米 Fe_3O_4 磁性粉体 [J].精细化工,2003,20(5): 257.
- [3] 成国祥,唐懿,沈锋,等.水/Span85-Tween60 环己烷微乳液及纳米复合微粒制备 [J].天津大学学报,2000,33(3): 401.
- [4] 成国祥,张仁柏,万怡灶,等.反相胶束微反应器的特性与 Fe_3O_4 纳米微粒制备 [J].兵器材料科学与工程,1998,21(6): 27.

(责任编辑:邓大玉)

病毒的逃离变异具有持久性

细胞毒性 T 淋巴细胞 (CTLs) 是免疫系统的一种成分,它在免疫系统识别和杀死被艾滋病病毒 (HIV) 或猴免疫缺损病毒 (SIV) 感染的细胞的过程中发挥了关键作用。这些病毒通过变异让 CTLs 无法识别它们,从而得以逃脱免疫系统的探测。为了认识疫苗的有效性,一个重要的问题是要弄清这些发生变异的病毒是否具有持久性,以及它们如何具有持久性。在科学家们发现这些名为“病毒逃脱变异”的变异病毒能够感染其它猴子,而且因为 CTLs 所施加的免疫压力,这些变异病毒在被感染宿主体内具有持久性。

美国哈佛大学医学院的 Barouch 和同事分离了 SIV 的逃脱变异菌株,并用它们来感染具有相同组织型的猴子。研究人员认为这些变异的病毒不太可能“突然发作”,但它们不仅引发了疾病,而且还在组织相容性抗原 (MHC) 相匹配的猴子体内长久地存在。矛盾的现象是,这些变异病毒的持久性是因为 CTLs 在这些猴子体内的反应。SIV 的变异能够变回原来的样子,更适合于被转移到与 MHC 相匹配的猴子体内。这种变化让 CTLs 能够探测出这些病毒,但是这种识别能力又迫使病毒发生变异,这样 SIV 又再次逃脱了免疫系统。人群的多样性越复杂,识别出不同变异病毒的机会就越大,因此,新的研究表明,在组织型变化受限制的人群中, HIV-1 的逃离变异会以更快的速度积累。

(据《科学时报》)