

F127 反相微乳液中纳米 AgCl 粒子的可控合成和 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜的研究

吴礼光* 项 雯 杜春慧

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 在大分子 F127 为表面活性剂的反相微乳液体系中, 合成 AgCl 纳米粒子。然后通过聚合制备 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜, 用于苯/环己烷混合物的渗透汽化分离。利用电导率仪、紫外可见光谱及透射电镜研究微乳液的增溶水量(ω)对微乳液结构、胶束中 AgCl 粒子的生成和形貌的影响。结果表明: 合成的 AgCl 粒子粒径小于 10 nm; 增加微乳液的 ω , 生成的 AgCl 粒子变大。聚合后制备的 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜中, AgCl 粒子能保持较好的分散性。50wt% 苯/环己烷混合物的渗透汽化结果表明, 在合适的 ω 下, 所制备的 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜能克服常规高分子膜的 trade-off 现象, 表现出较好的分离性能。

关键词: F127; 反相微乳液; AgCl 纳米粒子; 有机-无机杂化膜; 渗透汽化

中图分类号: O614.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0061-05

Synthesis of AgCl Nanoparticles in F127 Microemulsion and Study of AgCl/F127-PMMA Organic/Inorganic Hybrid Membranes

WU Li-Guang* XIANG Wen DU Chun-Hui

(College of Environment Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Nanoparticles of AgCl were synthesized in water-in-oil microemulsion using poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymers(F127) as a surfactant. And then AgCl/F127-PMMA organic/inorganic hybrid membranes were prepared for separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation. The effect of ω on the structure of microemulsion and morphology of AgCl nanoparticles were studied by conductivity meter, ultraviolet-visible spectrum and transmission electron microscopy (TEM). The results shown that the mean diameters of AgCl nanoparticles are small (1~10 nm). The sizes of AgCl nanoparticles increased with ω . AgCl nanoparticles maintained well dispersion in AgCl/F127-PMMA organic/inorganic hybrid membranes. The results of pervaporation indicated that the hybrid membrane has well separation performance, which could overcome the trade-off phenomenon of polymer membranes.

Key words: F127; water-in-oil microemulsion; AgCl nanoparticles; organic-inorganic hybrid membranes; pervaporation

随着膜技术在资源、能源以及环保等领域的广泛应用, 如何进一步提高膜的分离性能成为目前膜制备等技术的研究重点。如 Cabasso 等^[1]利用有机物的改性、加入交联剂等方法制备的 PPN(聚磷酸)/AC

(醋酸)复合膜对苯/环己烷有较高的分离因子。但是该方法过程复杂, 且用到大量有毒有害物质, 会对环境造成很大污染。有机-无机杂化膜由于其对一些特定的有机物优异的分离性能而引起人们的广泛关

收稿日期: 2010-07-27。收修改稿日期: 2010-09-14。

国家自然科学基金(No.20876144; No.2087614 和 No.21076190)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wulig64@yahoo.com.cn, Tel: 0571-88071024-7017; 会员登记号: S060017423M。

注^[2-4],如利用 Ag⁺离子与烯烃和芳烃之间的配位作用,固载 AgCl 的有机-无机杂化膜能有效地分离多种烯烃/烷烃^[5-6]。

近年来研究有机/无机杂化膜的制备方法的报道很多^[7-9],其中最具潜力的就是利用可聚合单体作为油相(如可聚合的甲基丙烯酸甲酯, MMA)形成的反相微乳液制备纳米 AgCl 粒子,而后聚合得到 AgCl-聚合物的有机-无机杂化材料^[10-11]。该方法可以简便地改变反相微乳液的条件来调控 AgCl 纳米粒子的形貌,从而得到不同性能的有机-无机杂化材料。但目前的研究中多采用小分子的表面活性剂作为乳化剂,如琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT),这些小分子表面活性剂在后期的聚合成膜的过程中会被蒸发去除,这样就破坏了反相微乳液的结构,失去了对胶束中纳米粒子的保护,使得聚合过程中 AgCl 粒子团聚而生成大粒子,甚至失去原来的纳米级尺寸变为微米级尺寸^[12],这种无机大粒子的存在会极大破坏膜的性能。因此如何保持纳米粒子在后期聚合成膜过程中的稳定性,成为反相微乳液制备有机-无机杂化膜的关键,但目前尚未见此方面系统的研究报道。

本文作者采用了分子量较大的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO, F127)三嵌段共聚物作为表面活性剂,由于其不需在聚合成膜过程中除去,因此仍能保持 AgCl 纳米粒子在后期聚合等过程中的小颗粒等形貌。在此基础上设计了不同制备条件实验,以期能得到 AgCl 形貌随着条件的变化规律,及其有机/无机杂化膜性能的调控规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

F127(SIGMA 公司),平均分子量 12600Da,结构式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{100}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_{70}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{120}$; 甲基丙烯酸甲酯(MMA),用 NaOH 溶液(5%)洗涤,然后用去离子水洗至中性,干燥,再进行减压蒸馏;硝酸银,氯化钠,均为分析纯试剂。

数字电导率仪(DDS-307),上海精密科学有限公司;紫外-可见分光光度(UV-2450),日本岛津公司;透射电镜(JEM-1230),日本 JEOL 公司;扫描电子显微镜(Hitachi S-4700),日本日立公司;气相色谱仪(GC-950),上海海欣色谱仪器有限公司。

1.2 微乳液的制备与电导率的测定

在恒定温度下将 F127 溶于纯化后的 MMA 中

配成一定浓度的溶液,在超声波下逐步加入定量的水或一定浓度的 NaCl(或 AgNO_3)水溶液,每次滴加完毕后超声振荡直至溶液充分溶解,再测定微乳液的电导率。

1.3 纳米 AgCl 粒子的制备及表征

取等量的 F127/MMA/($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$)微乳液和 F127/MMA/($\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$)微乳液混合,超声振荡 30 min,制得包含有纳米 AgCl 胶束的微乳液。

通过紫外分光光度计和透射电子显微镜分析纳米 AgCl 粒子的形成和形貌。

1.4 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的制备及表征

在制备包含纳米 AgCl 胶束的微乳液中加入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN,单体量的 0.5%),置于 60~65 °C 水浴锅中搅拌反应,当体系达到一定粘度以后即制得铸膜液。将配好的铸膜液静置脱泡后,将其倾倒在水平放置的洁净的玻璃板上,再以一块玻璃板小心盖于其上(用夹在中间的铜丝控制膜的厚度)继续在 60 °C 条件下反应 12 h,揭开玻璃板,即可制得 AgCl/PMMA 杂化膜。

由于 SEM 中的电子束和渗透汽化中的压力操作会对杂化膜的结构造成破坏,因此采用聚砜膜(截留分子量为 30000)作为支撑制备复合膜。将配好的铸膜液静置脱泡后,将其倾倒在聚砜上,继续在 60 °C 条件下反应 12 h,可制得复合膜。通过扫描电子显微镜(SEM)分析杂化膜的形貌。通过扫描电镜测得复合膜中杂化层(分离层)的厚度大约为 25 μm 。

1.5 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的渗透汽化测试

先配制适当浓度的料液(苯/环己烷),再将面积为 19.6 cm^2 的复合膜(装在测试池中)。然后打开料液泵、真空泵和恒温水浴,让装置运行 1 h 后,在冷阱中加入液氮收集透过组分。称量收集物质量,并用气相色谱仪(GC-950)分析渗透液和进料液组成。

评价渗透汽化膜的性能指标主要有膜的渗透通量和选择性,渗透通量 $J/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 是指在单位时间内、渗透物透过单位膜面积的质量,选择性可由分离系数 α 来描述: $\alpha(A/B) = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$, Y_A 、 Y_B 分别为渗透物中组分 A 与 B 的质量分数; X_A 、 X_B 分别为料液中组分 A 与 B 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 增溶水量对微乳液结构及稳定性的影响

在反相微乳液中,增溶水量(ω ,微乳液体系中水与表面活性剂的物质的量之比),是反映反相微乳液

体系的微观结构与胶束(水核)大小的重要参数, 同时它也直接影响了微反应器中形成的粒子的形貌。对增溶水量 ω 的研究有助于获得反相微乳液体系中反胶束微观结构信息, 而通过对不同增溶水量下微乳液体系的电导率考察, 可以获得微乳液结构动态变化信息, 直观地反映和衡量微乳液的稳定性。

图 1 为水相中 NaCl 和 AgNO₃ 的浓度 (c_{NaCl} 和 c_{AgNO_3} , 微乳液体系中 NaCl 或 AgNO₃ 的物质的量与水的体积之比) 为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同 c_{F127} (微乳液体系中 F127 的物质的量与 MMA 的体积之比) 下, 增溶水量 ω 对 F127/MMA/(H₂O+NaCl) 和 F127/MMA/(H₂O+AgNO₃) 反相微乳液体系电导率的影响 (体系温度为 30°C)。

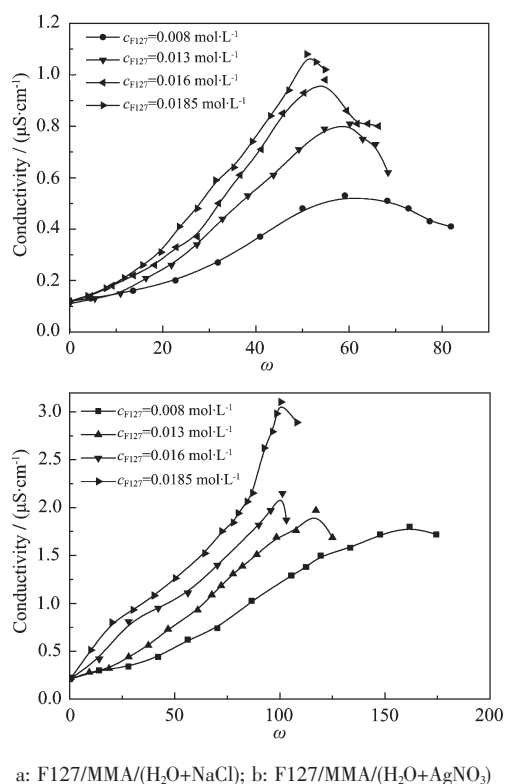


图 1 不同 c_{F127} 下 ω 对 F127/MMA/(H₂O+盐) 反相微乳液体系的电导率的影响

Fig.1 Effect of ω on the conductivity of F127/MMA/(H₂O+salt) microemulsions at different c_{F127}

由图 1 可以看出, 在 c_{F127} 一定时, F127/MMA/(H₂O+NaCl) 和 F127/MMA/(H₂O+AgNO₃) 反相微乳液体系的电导率都随 ω 的增加先增大, 然后减小。微乳液体系电导率达到最大值所对应的增溶水量 ω 即为最大增溶水量 ω_{max} 。当体系中的 $\omega > \omega_{\text{max}}$ 时, 实验中可以观察到微乳液体系开始变浑浊, 此时体系中油包水结构被破坏, 油相和水相分离, 因此体系的电

导率也开始下降。

对比图 1 中的各条曲线还可以看出, 在不同的 c_{F127} 下, 两种反相微乳液体系中的增溶水量 ω 变化对其电导率的影响趋势均相似。随着 c_{F127} 的增大, F127/MMA/(H₂O+盐) 反相微乳液体系的最大增溶水量 ω_{max} 有所下降。

2.2 微乳液中纳米 AgCl 粒子的形成与形貌分析

2.2.1 ω 对纳米 AgCl 粒子形成的影响

由于反相微乳液中胶束大小与增溶水量 ω 密切相关, 而胶束的大小限制了纳米颗粒的生长^[13], 因此可以通过调节 ω 来调控 AgCl 的形成与形貌。图 2 是不同 ω 下, 反相微乳液体系中制备的纳米 AgCl 粒子的紫外可见吸收光谱图。

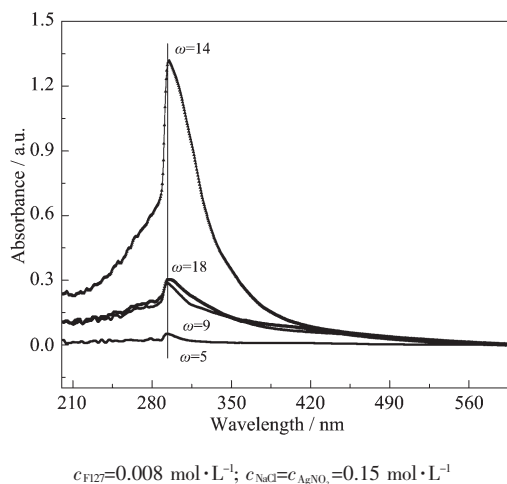


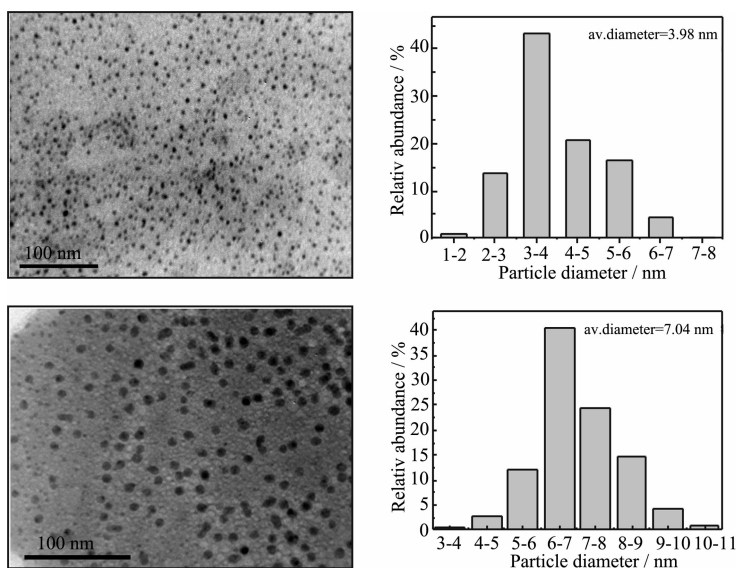
图 2 不同 ω 下的纳米 AgCl 胶束紫外可见吸收光谱图
Fig.2 UV absorption spectra of AgCl nanoparticle at different ω

从图中可以看出, 不同 ω 的微乳液体系在 292 nm 左右都存在共振吸收峰, 表明微乳液体系中形成了纳米 AgCl 粒子^[14]。而且随着 ω 的增加, 纳米 AgCl 粒子的吸收峰强度明显增强, 这就表明更多的纳米 AgCl 粒子在体系中生成^[15]。当 ω 达到一定值后, 纳米 AgCl 粒子的吸收峰强度又开始减弱。这可能是在较低的 ω 时, 反相微乳液中的水主要以结合水的形式存在于反胶束中^[16], 由于结合水的存在, 胶束中物质的交换速率与晶核的生长速率都比较低。随着 ω 增大, 胶束中物质的交换速率与晶核的生长速率升高^[17], 表现为 AgCl 粒子粒径随着 ω 增加而增大并达到最大值。此后如继续增加 ω , 就有多余的水没有被包埋在胶束中, 这部分水就会稀释反应物的浓度, 从而降低胶束之间 Ag⁺ 与 Cl⁻ 的交换速率, 导致 AgCl 粒子粒径的降低^[18-19]。

2.2.2 纳米 AgCl 粒子的 TEM 表征的及粒径分析

图 3 是在不同 ω 下反微乳液体系中制备的纳米 AgCl 粒子的透射电镜照片,及其对应的粒子粒径统计分布情况。从图中可以看出,所有的纳米 AgCl 粒子都为球形结构,平均粒径较小,粒径分布较窄。且随 ω 增大,纳米 AgCl 粒子的平均粒径变

大,粒子数减少。但是当 ω 达到 14 以后,AgCl 粒子的粒径略有下降,这与紫外可见吸收光谱的表征结果相一致。对比文献可知,利用 F127 作为表面活性剂得到的 AgCl 粒子平均粒径最小的仅为 3~4 nm,和文献中报道的利用分子量小的 AOT 作为表面活性剂得到的 AgCl 纳米粒子平均粒径相比要小^[20-21]。



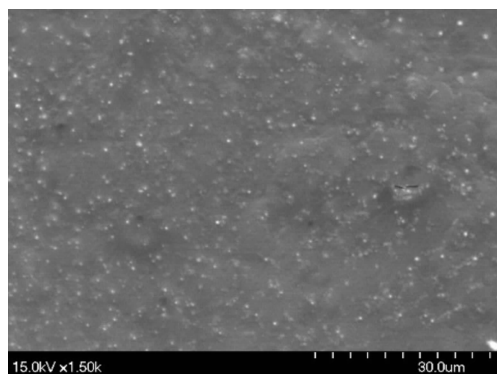
ultrasonic time 30 min, $c_{\text{NaCl}}=c_{\text{AgNO}_3}=0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\text{F127}}=0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (a) $\omega=5$; (b) $\omega=18$

图 3 不同 ω 下纳米 AgCl 粒子的透射电镜照片及其对应的粒子粒径分布图

Fig.3 TEM images and the corresponding particle size distribution at different ω

2.3 AgCl/F127-PMMA 有机-无机杂化膜的 SEM 表征以及渗透汽化性能测试

图 4 是 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜表面的扫描电镜照片,从照片中可以看出杂化膜中 AgCl 粒子(白色小亮点)呈球形,且均匀分散在杂化



$c_{\text{NaCl}}=c_{\text{AgNO}_3}=0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\omega=14$, $c_{\text{F127}}=0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 AgCl/F127-PMMA 有机-无机杂化膜表面的扫描电镜照片

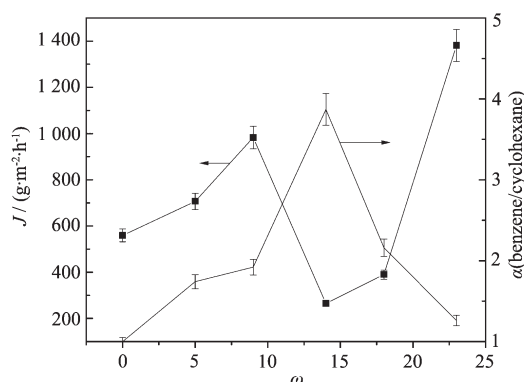
Fig.4 SEM image of AgCl/F127-PMMA hybrid membrane

膜中,没有出现明显的团聚现象,粒子的粒径远小于文献中以 AOT 为表面活性剂得到杂化膜中的粒子^[12]。对比聚合前单体中 AgCl 的 TEM 照片(图 3-a)可以发现,聚合后 AgCl 粒子粒径略有增大。这是由于聚合后 AgCl 颗粒被 F127-PMMA 包埋使得其粒径有所增大。另外在聚合前后,单体/表面活性剂和聚合物/表面活性剂之间的界面能的变化能引起少量 AgCl 的聚集,这也同样使得杂化膜中的 AgCl 粒子变化^[12]。

对于金属离子固载有机/无机杂化促进传递膜来说,小分子在膜中的传递可分为两种方式,一种是小分子通过在聚合物中的传递;另一种是小分子通过与载体(如膜中的 AgCl 粒子)相互作用发生的传递。对于性能优异的固定载体促进传递膜,后者的作用应该是占主要地位。因此,杂化膜中载体(AgCl)含量对膜的分离性能有很大影响。图 5 是 ω 对 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的渗透汽化性能的影响结果。

从图 5 可以看出:随着微乳液体系中 ω 的增加,即杂化膜中 AgCl 含量的增加,膜的渗透通量和

分离因子同时增大。当 ω 达到 14 时, 杂化膜的分离因子达到最大值, 随后又开始减小。这是因为在杂化膜中 AgCl 含量较低时, ω 增加, 纳米 AgCl 粒子含量增加, 杂化膜配位苯的能力提高, 促进传递作用越显著。此时膜中 AgCl 含量仍比较低, 因此膜的强度不会受到影响。当 ω 继续增加, 杂化膜中银盐含量超过一定程度时, 膜的结构就会受到影响, 导致分离因子急剧下降。这表明可以通过改变微乳液体系的 ω 来调控纳米 AgCl 粒子的形貌和数量, 最终获得各种不同性能的有机/无机杂化膜。



test temperature: 30 °C; feed composition: $X_{\text{benzene}}=50\text{wt}\%$

图 5 ω 对 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的渗透汽化性能的影响

Fig.5 Effect of ω on pervaporation properties of AgCl/F127-PMMA hybrid membranes

另外, 对苯/环己烷等非极性/非极性有机混合物体系的渗透汽化分离来说, 普通高分子膜都存在 trade-off 现象。而通过 F127 反相微乳液制备的包埋有 AgCl 纳米粒子的有机-无机杂化膜, 在 ω 较低时, 杂化膜显现渗透通量和分离因子同时增大的趋势, 克服了常规高分子膜的 trade-off 现象。这些特殊的现象和规律的进一步探索将是作者后续反相微乳液制备有机/无机杂化膜研究工作的重点。

3 结 论

(1) 以分子量较大的 F127 作表面活性剂、MMA 为油相的反相微乳液体系, 合成了粒径在 10 nm 以下的 AgCl 纳米粒子。通过改变微乳液体系的增溶水量可以调控 AgCl 纳米粒子形成和形貌。

(2) 随着微乳液体系中 ω 的增大, 胶束中生成的 AgCl 粒子粒径变大。

(3) AgCl 粒子均匀分散在 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜中。对比空白的 PMMA 膜, 杂化膜表

现出较好的苯/环己烷混合物的分离性能。对 50wt% 的苯/环己烷混合物体系, 在 30 °C 时, 最大分离因子可达 3.87, 渗透通量为 $265.48 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Cabasso I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1983**, **33**:313-319
- [2] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **145**:83-96
- [3] Shen J N, Wu L G, Wang D H, et al. *Desalination*, **2008**, **223**:425-437
- [4] Chung T S, Jiang L Y, Li Y, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, **32**:483-507
- [5] Teramoto M, Takeuchi N, Maki T, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2002**, **28**:117-124
- [6] ZHU Dong-Mei (朱冬妹), WANG Fei (王飞), HAN Ming (韩敏). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **12**(23):2128-2132.
- [7] Kim J H, Lee D H, Won J, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **281**:369-376
- [8] Vasudevan T, Sadananda D, Debnath A K, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**, **342**:113-120
- [9] Kang S W, Lee D H, Park J H, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **322**:281-285
- [10] QI Qiang (奚强), LI Liang (李亮), ZHAO Lei (赵雷), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng. (Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2003**, **19**(2):213-216
- [11] CAO Yong (曹勇), ZHOU Yu Ming (周钰明); SHAN Yun (单云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wu Ji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):331-336
- [12] Shen J N, Zheng X C, Ruan H M, et al. *J. Membr. Sci.*, **2007**, **304**:118-124
- [13] GUO Wen-Jing (郭文静), SUN Lei (孙磊), ZHANG Ping-Yu (张平余), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):367-372
- [14] Bagwe R P, Khilar Kartic C. *Langmuir*, **2000**, **16**:905-910.
- [15] ZHANG Wan-Zhong (张万忠), QIAO Xue-Liang (乔学亮), LUO Lang-Li (罗浪里), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**, **29**(3):789-792
- [16] Pileni M P. *Langmuir*, **1997**, **13**:3266-3276
- [17] XU Wang-Hua (徐汪华), SHENG Yu-Hua (沈玉华), XIE An-Jian (谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wu Ji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):258-262
- [18] Bagwe R P, Khilar K C. *Langmuir*, **2000**, **16**:905-910
- [19] Pileni M P. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:6961-6973
- [20] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **302**:370-373
- [21] QI Qiang (奚强), ZHAO Chun Fang (赵春芳), LI Lei (李蕾), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2003**, **16**(2):135-140