

离子液体微乳液合成纳米 AgCl 及 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜性能调控

丁龙飞 王 挺 吴礼光*

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 在以离子液体氯化-1-十二烷基甲基咪唑($C_{12}mimCl$)为表面活性剂, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)与苯乙烯(St)混合物为油相介质的反相微乳液中合成 AgCl 纳米粒子, 进而采用微乳液原位聚合法制备 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜。通过紫外可见光谱和透射电镜分析了微乳液组成(油相介质组成和增容水量 ω)对纳米 AgCl 粒子形貌的影响。结合扫描电镜和苯、环己烷的溶胀实验探讨了微乳液组成对杂化膜性能的调控作用。结果发现, 微乳液油相介质中 St/MMA 体积比增大有利于在微乳液和杂化膜中获得更多纳米 AgCl 粒子, 增加了杂化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\omega,b}$)与苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,h/c}$)。在 St/MMA 体积比为 1:3 时杂化膜的 $A_{\omega,b}$ 和 $\alpha_{s,h/c}$ 分别达到 $330 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 19.21; 但过多苯乙烯加入油相介质, 其苯环中 π 键会破坏水核中 AgCl 粒子的稳定性而引起粒子团聚, 从而降低了杂化膜的 $A_{\omega,b}$ 和 $\alpha_{s,h/c}$ 。反相微乳液中合成的纳米 AgCl 粒子量随 ω 增大而增多、粒径增大, 杂化膜的 $A_{\omega,b}$ 和 $\alpha_{s,h/c}$ 随 ω 的增加而增大。但过高的 ω 导致微乳液中出现 AgCl 大粒子, 从而引起杂化膜的 $A_{\omega,b}$ 和 $\alpha_{s,h/c}$ 下降。

关键词: 氯化-1-十二烷基甲基咪唑; 微乳液; 纳米 AgCl 粒子; 杂化膜; 溶胀吸附性能

中图分类号: O614.4; TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0323-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.002

Synthesis of AgCl Nanoparticles in Ionic Liquid Microemulsion and Regulation of AgCl/poly(MMA-co-St) Hybrid Membranes

DING Long-Fei WANG Ting WU Li-Guang*

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

Abstract: To obtain high performance membranes of polymer-silver salt complexes for the separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons, a novel preparation method of AgCl/polymer hybrid membranes has been reported. AgCl nanoparticles were first synthesized in a water-in-oil (W/O) microemulsion, AgCl/polymer hybrid membranes are subsequently prepared via microemulsion *in-situ* polymerization. In the preparation of AgCl/polymer hybrid membranes, the composition of the microemulsion could not only affect the morphology of AgCl nanoparticles, but also regulate the performance of the hybrid membranes. In this paper, AgCl nanoparticles were synthesized in W/O microemulsion using the ionic liquid 1-dodecyl-3-methyl imidazolium chloride ($C_{12}mimCl$) as the surfactant and methyl methacrylate-styrene (MMA-St) mixture as the oil phase. Aqueous $AgNO_3$ solution was added to the microemulsion as the source of Ag^+ ions. Then, AgCl/poly (MMA-co-St) hybrid membranes were prepared by microemulsion *in situ* polymerization. The influence of the ratio of St to MMA in the oil phase and molar ratio of water to surfactant (ω) on the morphology of AgCl nanoparticles in the microemulsion were characterized by UV-visible spectroscopy (UV-Vis) and transmission electron microscopy (TEM). The scanning electron microscopy (SEM) and the swelling-sorption experiments of the hybrid membranes were employed to explore the relationship

收稿日期: 2013-06-18。收修改稿日期: 2013-09-25。

国家自然科学基金(No.20876144, 21076190 and 21376218)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wulig64@mail.zjgsu.edu.cn; 会员登记号: S060017423M。

between the composition of the microemulsion and the membrane performance. The results showed that the increase in the ratio of St to MMA in the oil phase depressed the polarity of the oil phase, which led to the formation of more AgCl nanoparticles with good dispersion in the hybrid membrane. And these increased significantly the equilibrium swelling-sorption degree in benzene ($A_{\infty,b}$) and the swelling-sorption selectivity of benzene to cyclohexane ($\alpha_{s,b/c}$) of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membranes. While the ratio of St to MMA in the oil phase was 1:3, $A_{\infty,b}$ and $\alpha_{s,b/c}$ reached 330 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and 19.21. When excess styrene was added to the oil phase, the stability of W/O microemulsion was reduced and large AgCl particles generated in the microemulsion, which significantly decreased $A_{\infty,b}$ and $\alpha_{s,b/c}$ of AgCl/poly (MMA-co-St) hybrid membranes. The increase of ω resulted in the formation of more AgCl nanoparticles in the microemulsion, which enhanced $A_{\infty,b}$ and $\alpha_{s,b/c}$ of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membranes. When ω was more than 5, $A_{\infty,b}$ and $\alpha_{s,b/c}$ of AgCl/poly (MMA-co-St) hybrid membranes decreased because of the aggregation of AgCl particles.

Key words: $\text{C}_{12}\text{mimCl}$; ionic liquid microemulsion; AgCl nanoparticles; hybrid membrane; swelling-sorption performance

由于高效、低能耗等优势,膜分离技术在石油化工^[1]、环境^[2-3]等领域取得了令人瞩目的成果,各种新型膜材料的制备及应用研究得到了广泛的关注^[4-6]。其中,固载促进传递膜能够有效地分离烃类物质称为新型膜材料的研究热点之一^[7-8]。基于 Ag^+ 与烯烃、芳香烃的络合作用,国内外很多学者利用 AgNO_3 为代表的 Ag 盐进行固载促进传递膜及其芳香烃分离等研究^[9-11]。但 Ag 盐与聚合物膜的结合作用较弱,在应用过程中 Ag^+ 易流失而导致膜性能的降低。针对此问题,研究者又制备了稳定性更好的包含纳米 AgCl、AgBr 粒子等的有机-无机杂化膜,这种杂化膜的性能与其包含的纳米粒子的粒径、在膜中的分散性以及含量直接相关。因此,如何控制纳米粒子的形貌以及含量成为调控杂化膜性能的关键问题。

纳米技术的发展提供了很多新型调控粒子形貌的手段,其中反相微乳液体系作为最早的微反应器调控制备技术已经得到了广泛的应用^[12-14]。在利用反相微乳液制备无机纳米粒子的过程中,微乳液的结构对无机纳米粒子的形成与形貌有重要的影响^[15-17]。微乳液的结构主要依赖于表面活性剂的分子结构和浓度、增容水量(ω ,微乳液体系中水与表面活性剂的物质的量数之比)、水相中盐浓度(微乳液中盐的物质的量数与水的体积之比)等。除此之外,油相的极性对反相微乳液中胶束表面上表面活性剂的聚集状态有较大的影响,从而影响微乳液的结构和无机纳米粒子的形成与结构。研究发现利用极性单体(如 MMA)作为油相的微乳液结构有别与烃类(如异辛烷^[18])作为油相的微乳液。

在前期的工作中^[19]作者以 MMA 为油相,利用多

种不同结构的表面活性剂构筑的反相微乳液制备纳米 AgCl 粒子,系统的研究了表面活性剂的浓度、水相中盐浓度等对纳米 AgCl 粒子的形成与形貌的影响。前期工作中作者发现聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)由于自身固有的特性和性质,决定了 AgCl/PMMA 杂化膜分离性能难以有很大的突破,即使微乳液中形成了非常多的 AgCl 纳米粒子。针对这一问题,作者根据相似相溶的原则选择与芳香烃有相似结构单元的物质如苯乙烯^[20]作油相。但如果以单一苯乙烯作油相介质形成微乳液制备 AgCl 纳米粒子,苯乙烯中苯环的 π 键与 Ag^+ 形成配位作用,从而导致微乳液的稳定性降低,能形成形貌可控的 AgCl 纳米粒子的范围太窄。结合前期工作和文献报道^[19,21-22],MMA 作油相的反相微乳液能有效调控纳米 AgCl 粒子结构与形貌;苯乙烯作油相不仅能改变油相介质的极性,从而调控 AgCl 纳米粒子的形貌,另外,和 PMMA 相比聚苯乙烯对芳香烃、不饱和烃的溶胀吸附量也有很大的提高。因此,本文选用 MMA 与 St 混合物为油相,以离子液体 $\text{C}_{12}\text{minCl}$ 为表面活性剂,形成的反相微乳液中合成纳米 AgCl 粒子,进而采用微乳液原位聚合法制备 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜。并通过改变微乳液组成以期实现对 AgCl 纳米粒子以及杂化膜性能的调控。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化-1-十二烷基-3-甲基咪唑($\text{C}_{12}\text{minCl}$),上海捷化学有限公司,纯度 99%;甲基丙烯酸甲酯(MMA),成都科龙化工有限公司,使用前用 5%的

NaOH 溶液洗涤至颜色近无色,然后用去离子水洗涤至中性,再经 Al_2O_3 干燥后减压蒸馏提纯;苯乙烯(St),成都科龙化工有限公司,使用前将苯乙烯通过 Al_2O_3 分离柱,进行过滤提纯;丙烯酰胺(AM),成都科龙化工试剂有限公司,分析纯;正己醇($n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}$),飞世尔实验器材(上海)有限公司,分析纯;硝酸银(AgNO_3),成都科龙化工试剂有限公司,分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),上海试四赫维化工有限公司,使用前在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下溶于甲醇,抽滤掉杂质,重结晶后干燥;氢氧化钠(NaOH),成都科龙化工试剂有限公司,分析纯;去离子水,实验室自制,电阻率为 $15\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。紫外分光光度计(TU-1901),北京普析通用仪器有限责任公司;高频超声振荡仪(KQ-200TDE),昆山市超声仪器有限公司;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。

1.2 AgCl 纳米粒子制备

AgCl 纳米粒子制备过程参照文献^[19]进行。将 $3.5\text{ mmol C}_{12}\text{minCl}$ (1.0 g) 溶于 10 mL 的 St 与 MMA 的混合物(不同体积比)中,在超声波下(超声频率为 100 Hz ,超声温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$)滴加浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 水溶液 $130\text{ }\mu\text{L}$ ($\omega=2.1$),滴加完毕后超声 1 h ,直至形成均一稳定的微乳液体系,即得到含有 AgCl 纳米粒子的微乳液。

改变 ω 调控 AgCl 粒子制备过程时,保持 St 与 MMA 混合物体积比为 $1:3$,控制 AgNO_3 的加入量为 0.013 mmol ,仅改变加入水量,其他条件如上所述。

1.3 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜制备

在制成的微乳液中加入 0.05 g 偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的超声器中超声搅拌聚合反应。当体系达到 $300\text{ MPa}\cdot\text{s}$ 后制得铸膜液,制得铸膜液静置 10 min 后,将其倾倒在干净的玻璃板上,用两端缠有铜丝的刮膜板进行刮膜。制得的膜放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱放置 12 h ,即得到 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的均相 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜。

1.4 杂化膜溶胀实验

制备好的杂化膜剪成小块置于真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h ,精确称量后分别放入 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的苯(或环己烷)中,每隔一段时间取出溶胀的杂化膜,用滤纸快速吸干膜面,称量。根据下式计算杂化膜在苯(或环己烷)中的吸附溶胀量 A_τ 。

$$A_\tau = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 1000 (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$$

式中, m_1 为杂化膜干膜重量 (g); m_2 为杂化膜溶胀 τ 时间后的重量 (g)。

根据下式计算杂化膜的平衡溶胀吸附选择性。

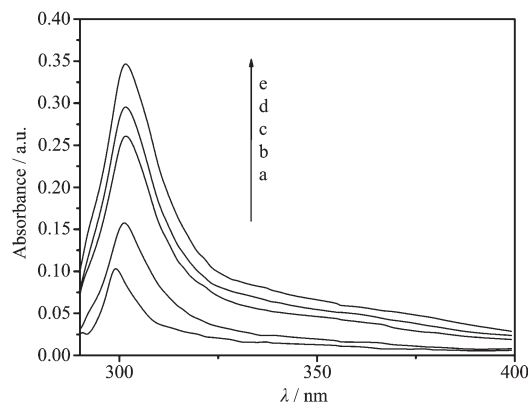
$$\alpha_{s,l/c} = \frac{A_{\infty,b}}{A_{\infty,c}}$$

式中, $A_{\infty,b}$ 为杂化膜在苯中的平衡溶胀吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $A_{\infty,c}$ 为杂化膜在环己烷中的平衡溶胀吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $\alpha_{s,l/c}$ 为杂化膜的苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性。

2 结果与讨论

2.1 油相介质组成对 AgCl 纳米粒子的影响

在前期工作基础上,作者选择水相中 AgNO_3 浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{C}_{12}\text{minCl}$ 浓度为 $0.35\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 ω 为 2.1 ,系统地考察了油相介质,也就是 St 与 MMA 的体积比对 $\text{C}_{12}\text{minCl}/(\text{MMA}+\text{St})/\text{H}_2\text{O}$ 反相微乳液中纳米 AgCl 粒子形成的影响。图 1 是不同 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比的反相微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子的紫外-可见光谱图。



$V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}=(a) 0; (b) 1:4; (c) 1:3; (d) 1:2; (e) 1:1$

图 1 不同 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比的反相微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子的紫外-可见光谱图

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of AgCl nanoparticles in the microemulsion at different ratio of $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$

由图 1 可知,光谱图中 5 条吸收曲线均在 300 nm 处出现了共振吸收峰,这表明 5 个反相微乳液体系中均产生了 AgCl^[23]。对比图中 5 条吸收曲线可知,随着油相介质中 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比例的提高,AgCl 的共振吸收峰强度明显增强,说明体系中 AgCl 纳米粒子数量增多或者粒子粒径增大。

以纯 MMA 为油相介质形成的微乳液中 AgCl 粒子的共振吸收峰强度较弱,且出现的轻微蓝移,这表明该体系中 AgCl 粒子数量较少,粒径也较小。反

相微乳液油相介质中加入部分 St, 油相介质的极性减弱, 导致 AgCl 粒子数量增多, 粒子分散性得到提高。为了进一步验证紫外吸收光谱的结论, 作者利用

TEM 表征了不同 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比的油相介质的反相微乳液中制备的 AgCl 纳米粒子形貌, 如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 随着微乳液油相介质中 $V_{\text{St}}/$

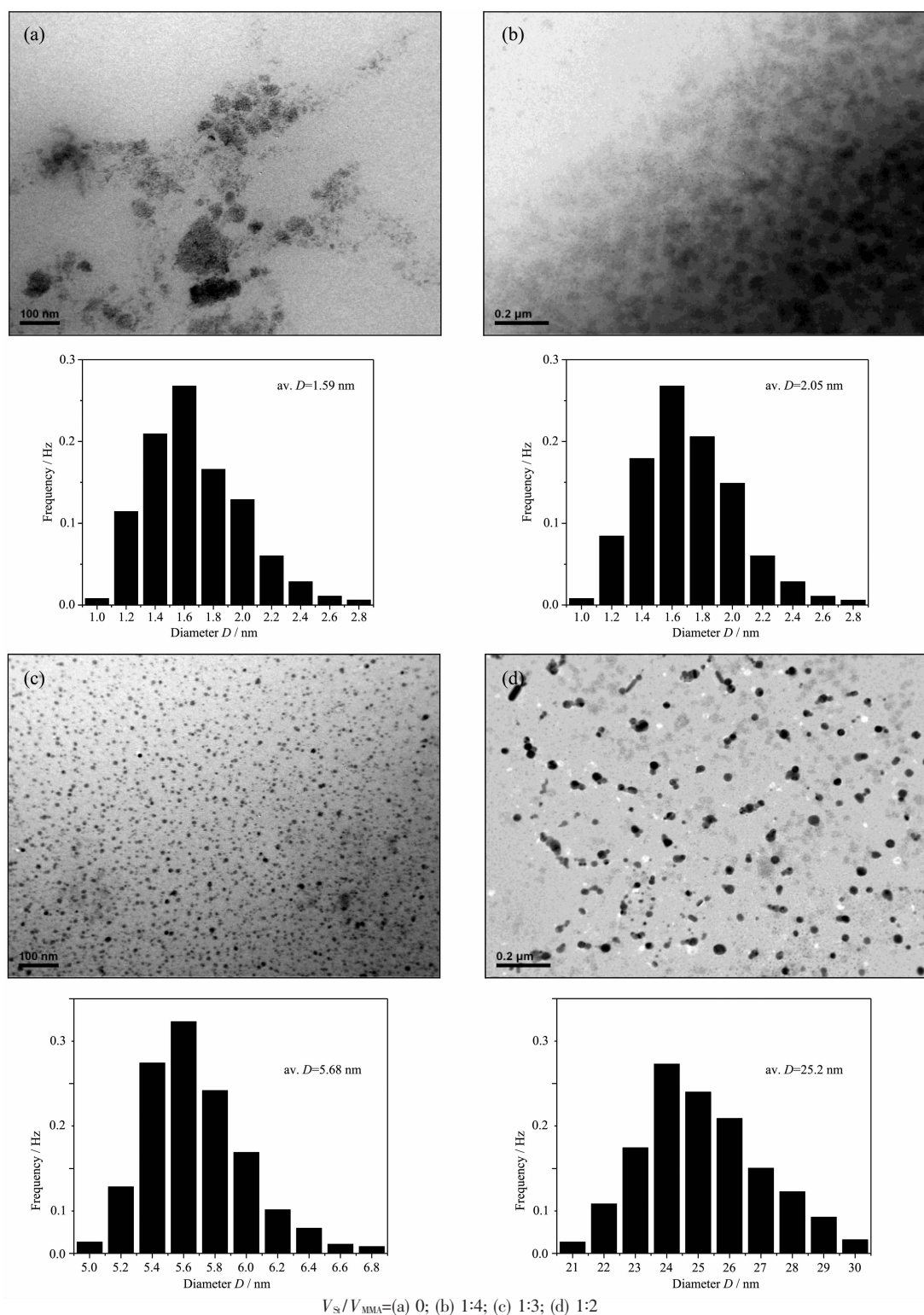


图 2 不同 St/MMA 体积比的反相微乳液中 AgCl 纳米粒子的 TEM 照片及粒径分布统计图

Fig.2 TEM images and the corresponding particles size distribution histograms of AgCl nanoparticles in the microemulsion at different ratio of $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$

V_{MMA} 比增大,制备的 AgCl 纳米粒子的分散性提高。以 MMA 为油相介质的微乳液中制备的 AgCl 粒子粒径明显小于以 St/MMA 混合物为油相介质的微乳液中制备的 AgCl 粒子粒径,由于过小粒径的 AgCl 粒子表面能极大,出现明显的团聚体。当油相介质中 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:4 时,微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子数量有所增加,但粒子分散性没有明显改善;当油相介质中 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:3 时,油相介质的极性明显减弱。同时,油相组分明显变化也显著微乳液滴的界面膜强度及液滴间物质速率^[24]。这都导致微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子数量较多且分散性较好;而当油相介质中 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:2 时,油相介质中存在较多的苯乙烯,此时苯乙烯中苯环的 π 键与 Ag^+ 将形成配位作用,使得反相微乳液的水核以及水核中 AgCl 粒子的稳定性变差,导致很多粒径较大的 AgCl 粒子的出现,且粒子之间有明显团聚现象。TEM 的分析结果与紫外吸收的结果是一致的。

2.2 油相介质组成对 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜性能的影响

反相微乳液中形成的 AgCl 粒子形貌对杂化膜的结构和性能有很大的影响。图 3 是不同 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比的反相微乳液聚合制备的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜表面 SEM 照片。从照片中可以看出,3 种 V_{St}

$/V_{\text{MMA}}$ 比的反相微乳液聚合制备的 AgCl/poly(MMA-co-St) 杂化膜中均包含有 AgCl 粒子 (白色小亮点)。 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:4 的反相微乳液聚合制备的杂化膜中 AgCl 粒子数量较少、粒径较大; $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:3 的杂化膜中 AgCl 粒子数量较多、粒径较小,且均匀分散;而当 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:2 时,杂化膜中 AgCl 粒子有明显的团聚发生。

$V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比对 AgCl/poly (MMA-co-St) 的杂化膜苯、环己烷平衡溶胀吸附量($A_{\infty, \text{b}}$ 、 $A_{\infty, \text{c}}$)与苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{\text{s,b/c}}$)的影响如表 1 所示。

从表 1 的数据可知,无论杂化膜中是否包含有 AgCl 粒子,由于聚苯乙烯中的苯环结构与苯分子具有一定的结合力,以 St/MMA 混合物为油相介质的反相微乳液聚合制备的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\infty, \text{b}}$)与苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{\text{s,b/c}}$)均比相同条件下的 PMMA 杂化膜要高。对于未包含有 AgCl 纳米粒子的 poly(MMA-co-St)膜,随着 St/MMA 体积比的增大,膜的 $A_{\infty, \text{b}}$ 、 $\alpha_{\text{s,b/c}}$ 略有提高。而对于包含有 AgCl 纳米粒子的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜,其 $A_{\infty, \text{b}}$ 、 $\alpha_{\text{s,b/c}}$ 均显著提高。其中,当 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:3 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜的 $A_{\infty, \text{b}}$ 、 $\alpha_{\text{s,b/c}}$ 分别到达 $330 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 19.21。结合紫外以及 TEM 等分析结果,作者认为在 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 为 1:

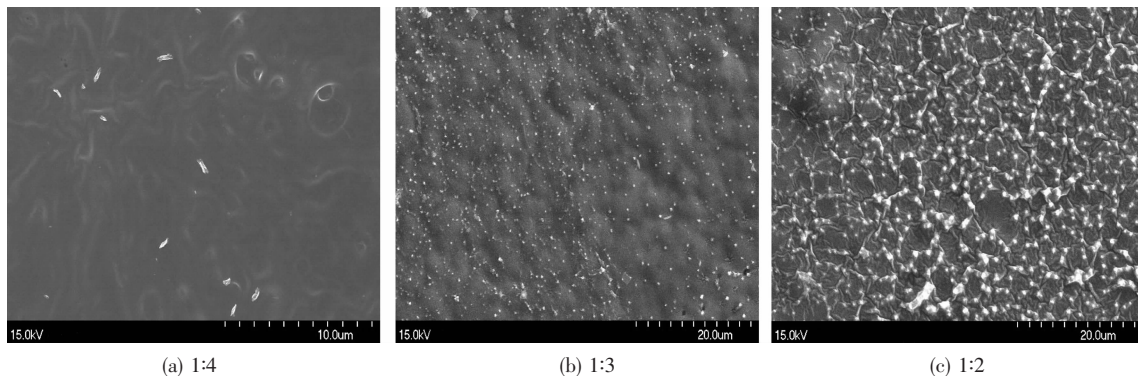


图 3 不同 St/MMA 体积比的反相微乳液聚合制备的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membranes at different ratio of St/MMA

表 1 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比对 AgCl/poly(MMA-co-St)的杂化膜苯、环己烷平衡溶胀吸附量($A_{\infty, \text{b}}$ 、 $A_{\infty, \text{c}}$)与苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{\text{s,b/c}}$)的影响

Table 1 $A_{\infty, \text{b}}$, $A_{\infty, \text{c}}$, $\alpha_{\text{s,b/c}}$ of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membranes at different ratio of St/MMA (30 °C)

Membranes	Membrane ($V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}=0$)		Membrane ($V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}=1:4$)		Membrane ($V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}=1:3$)		Membrane ($V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}=1:2$)	
	Without AgCl	With AgCl	Without AgCl	With AgCl	Without AgCl	With AgCl	Without AgCl	With AgCl
$A_{\infty, \text{b}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	48.78	117.14	101.90	281.67	146.41	330.14	157.48	312.93
$A_{\infty, \text{c}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	28.29	14.29	22.87	21.29	22.37	17.18	21.81	20.48
$\alpha_{\text{s,b/c}}$	1.63	8.19	4.46	13.23	6.54	19.21	7.22	15.28

Composition of W/O microemulsion: $\omega=2.1$, $C_{\text{AgNO}_3}=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{C}_{12}\text{minCl}}=0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 时, 微乳液以及杂化膜中的 AgCl 粒子数量较多、粒径较小, 导致该条件下 $A_{\infty, b}$ 、 $\alpha_{s, b/c}$ 较大。

2.3 ω 对 AgCl 纳米粒子的影响

ω 的大小是影响微乳液中水核数量多少的关键因素, 从而能够有效调控 AgCl 纳米粒子粒径^[25]。因此微乳液的 ω 变化对 AgCl 纳米粒子的形貌, 进而对杂化膜的性能都有较大影响。

在 3.2 节结果的基础上, 后续实验中选用 V_S/V_{MMA} 比为 1:3 的混合物作为油相, 进一步研究增溶水量 ω 对微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子形貌以及制备的杂化膜性能的影响, 探索 ω 对 AgCl 粒子形貌及杂化膜性能的影响规律 ($AgNO_3$ 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子液体浓度为 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

图 4 为不同 ω 的离子液体微乳液制备的 AgCl 粒子紫外-可见光谱图。从图 4 中可以看出, 随着 ω 增加, AgCl 纳米粒子的共振吸收峰强度逐渐增强, 说明微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子数量增加或者粒径增大。为了更清楚地探索 ω 对 AgCl 纳米粒子的影响规律, 作者利用 TEM 分析了不同 ω 的微乳液中 AgCl 粒子的形貌, 结果如图 5 所示。

图 5 显示, ω 在 2.1~5 的范围内, AgCl 纳米粒子粒径数目随 ω 的增大有所增大, 这是由于 ω 增大微乳液中水核数量增多所致。但 ω 达到 6 时, AgCl 纳米粒子粒径明显增大, 这可能是因为微乳液中水核数量很多, 水核间的碰撞、融合的几率大幅增加, 从而形成较大粒径 AgCl 纳米粒子。

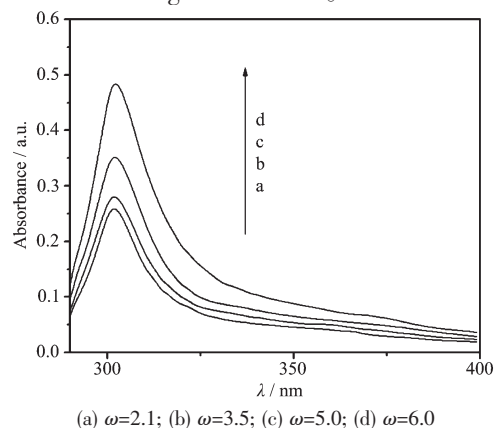


图 4 不同 ω 反相微乳液中形成的 AgCl 纳米粒子的紫外-可见光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of AgCl nanoparticles in the microemulsion at different ω

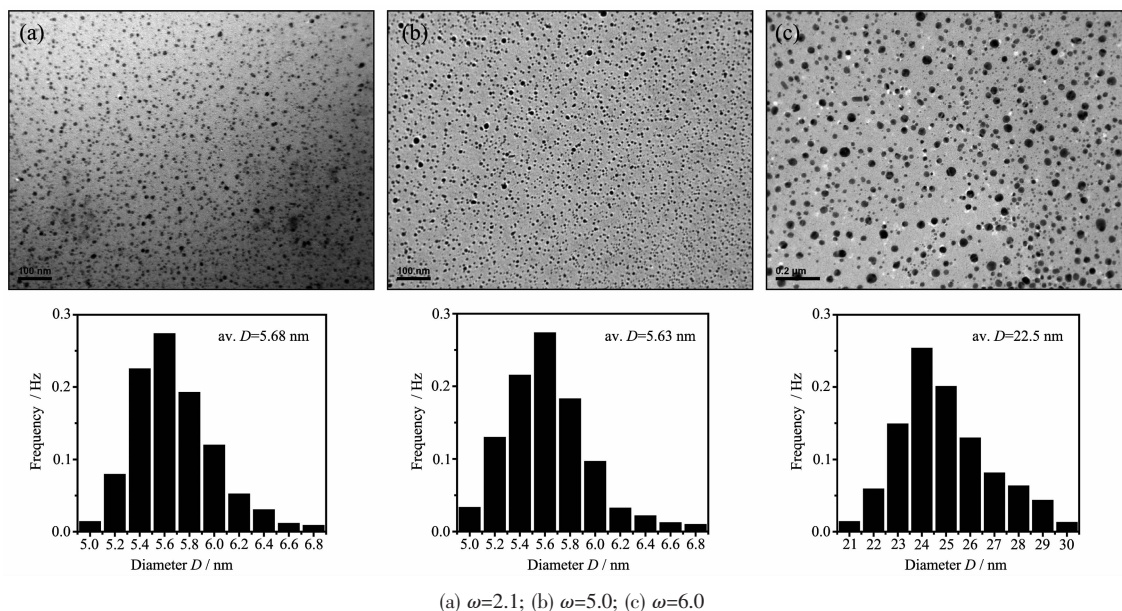


图 5 不同 ω 的微乳液中 AgCl 的 TEM 照片及粒径分布统计图

Fig.5 TEM images the corresponding particles size distribution histograms of AgCl nanoparticles in the microemulsion at different ω

2.4 ω 对 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜性能的影响

由图 6 和表 2 可知, 随着 ω 增大, 杂化膜在苯中的平衡溶胀吸附量($A_{\infty, b}$)先增大后减小, 而在环己烷中的平衡溶胀吸附量($A_{\infty, c}$)变化不大, 杂化膜的苯/

环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s, b/c}$)也表现为先增加后减少的趋势。当 $\omega=5$ 时杂化膜的 $\alpha_{s, b/c}$ 达到 26.91, 是前期工作中 AgCl/PMMA 杂化膜的 3 倍以上。结合 ω 对 AgCl 纳米粒子形貌的影响规律可知, 在 $\omega < 6$ 时, ω 增大使得 AgCl 纳米粒子数量增加, 杂

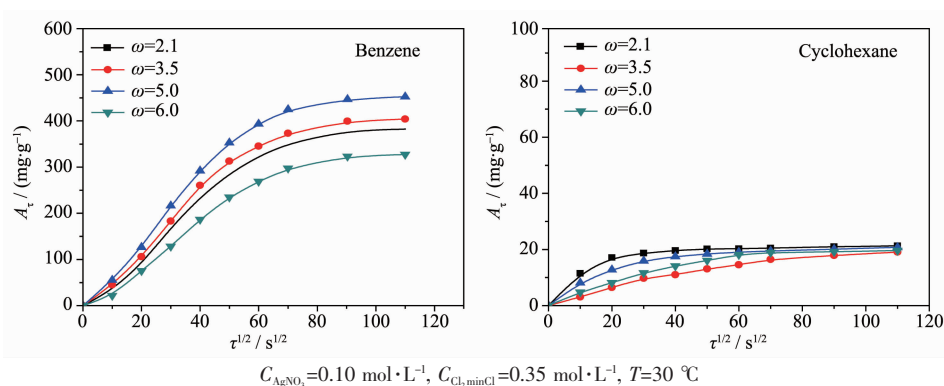


图 6 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜溶胀吸附特性

Fig.6 Effect of the ω on the swelling-sorption characteristic of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membrane

表 2 ω 对 AgCl/poly(MMA-co-St) 的杂化膜苯、环己烷平衡溶胀吸附量($A_{\infty,b}$ 、 $A_{\infty,c}$)与苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)的影响

Table 2 $A_{\infty,b}$, $A_{\infty,c}$, $\alpha_{s,b/c}$ of AgCl/poly(MMA-co-St) hybrid membranes at different ω (30 °C)

ω	0	2.1	3.5	5	6
$A_{\infty,b} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	146.41	330.14	408.45	464.67	320.56
$A_{\infty,c} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	22.37	17.18	19.78	17.27	17.17
$\alpha_{s,b/c}$	6.54	19.21	20.64	26.91	18.66

化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\infty,b}$)、苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)显著增大。当 $\omega=6$ 时,紫外吸收光谱和 TEM 都显示微乳液中出现了很多大粒径的 AgCl 纳米粒子,杂化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\infty,b}$)、苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)明显降低。

3 结 论

油相介质中苯乙烯(St)的加入,使其油相介质极性变弱,导致反相微乳液体系中 AgCl 纳米粒子数量增多,粒子分散性提高。但油相介质中过多苯乙烯的加入,会导致水核和水核中的 AgCl 纳米粒子稳定性变差,从而形成了较大粒径的 AgCl 粒子。油相介质的极性变弱对 AgCl 分散性改善作用和杂化膜中聚苯乙烯苯环 π 键与苯分子之间的作用,都使得杂化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\infty,b}$)、苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)得以提升。当油相介质中 $V_{\text{St}}/V_{\text{MMA}}$ 比为 1:3 时,AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜的 $\alpha_{s,b/c}$ 达到 19.21。 ω 增大使得微乳液中水核数量增加,形成了较多的 AgCl 纳米粒子,使得聚合后的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜的苯平衡溶胀吸附量($A_{\infty,b}$)、苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)得以提升。以体积比 1:3 的 St/MMA 混合物为油相,增溶水量 ω 为 5 时制得的 AgCl/poly(MMA-co-St)杂化膜,苯/环己烷的平衡溶胀吸附选择性($\alpha_{s,b/c}$)达到 26.91。但 ω 过大

将导致微乳液中形成过多的水核和 AgCl 纳米粒子,使得较小粒径的 AgCl 纳米粒子容易团聚,从而抑制杂化膜的溶胀吸附性能。

参考文献:

- [1] Khraishen M, Benyahia F, Adham S, et al. *Desalin. Water Treat.*, **2013**,**51**(7-9):1769-1775
- [2] LI Long (李龙), ZHAN Han-Hui (湛含辉). *Membr. Sci. Technol.*(膜科学与技术), **2012**,**32**(3):112-116
- [3] Ahmad J, Hagg M B. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**427**:73-84
- [4] Pan C C, Zhang B J, Yang F W, et al. *Acta Chim Sinica*, **2009**,**67**(22):2559-2565
- [5] Yan N T, Kathiraser Y, Kawi S, et al. *J. Membr. Sci.*, **2013**, **428**:78-85
- [6] Zhang X X, Wang L H, Yun Y B, et al. *Acta Chim Sinica*, **2012**,**70**(2):170-176
- [7] WU Li-Guang(吴礼光), XIANG Wen(项雯), DU Chun-Hui (杜春慧). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(1):61-65
- [8] WU Li-Guang(吴礼光), ZHOU Y(周勇), GAO Cong-Jie(高从堦). *Membr. Sci. Technol.*(膜科学与技术), **2004**,**24**(1):20-22
- [9] WANG Jian(王健), WANG Ting(王挺), WU Li-Guang(吴礼光). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(5): 989-994
- [10] LIU Yun-Quan(刘云泉), CHEN Xiao-Hua(陈小华), ZHANG

- Ke(张科). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2009**,**24**(5):993-997
- [11]GUO Wen-Jing(郭文静), SUN Lei(孙磊), ZHANG Ping-Yu(张平余). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2007**,**23**(3):367-372
- [12]Hamer M, Carballo R R, Rezzano I N, et al. *Sensor. Actuat. B*, **2010**,**145**(1):250-253
- [13]Sun B, Guo Y, Xu L, et al. *Acta Chim Sinica*, **2012**,**70**(23):2419-2424
- [14]Zhang R W, Moon K S, Lin W, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2011**,**71**(4):528-534
- [15]XU Wang-Hua(徐汪华), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(2):258-262
- [16]ZHONG Wen-Ying(钟文英), YANG Shuo(杨硕), HUANG Bin(黄斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(11):2321-2328
- [17]Guo W J, Sun L, Wu Z S, et al. *J. Inorg. Mater.*, **2008**,**23**(5):960-964
- [18]Chen Y J, Xu G Y, Yuan L S, et al. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng.*, **2006**,**273**:174-178
- [19]TENG Yan(滕燕), WANG Ting(王挺), DU Chun-Hui(杜春慧). *Acta Mater. Composi. Sin.*(复合材料学报), **2012**,**29**(6):42-49
- [20]Wang L M, Wang F J, Chen D J. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(14):2153-2156
- [21]XU Hua-Ming(徐华明), LI Dan(李聘), LIANG Ji(梁吉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(9):1354-1356
- [22]SONG Ya-Jiao(宋亚娇), SUN Jing(孙晶), ZHU Peng(朱鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(6):1171-1175
- [23]Zienkiewicz S M, Pikus S. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**265**:904-911
- [24]Sang H C, Dae W L, Min S K. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2011**, **355**:70-75
- [25]Wu L G, Wang T, Jiang Z. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**429**:95-102