

# 聚丙烯酰胺/蒙脱土纳米复合物-聚乙烯醇 共混膜的制备及其渗透汽化性能

董永全<sup>1,2</sup>, 张林<sup>1</sup>, 侯同刚<sup>1</sup>, 陈欢林<sup>1</sup>, 高从塔<sup>1,3</sup>

(1. 浙江大学材料与化工学院生物工程研究所, 杭州 310027; 2. 南昌航空大学材料化学系, 南昌 330063;  
3. 国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心, 杭州 310012)

**摘要** 用原位聚合法制备聚丙烯酰胺/蒙脱土(PAM/MMT)纳米复合材料, 通过透射电镜研究了蒙脱土在聚丙烯酰胺基体中的形貌和分布. 结果表明, 蒙脱土以片层结构分布在聚合物基体中. 用超声波分散聚乙烯醇和聚丙烯酰胺-蒙脱土共混铸膜液制得共混膜, 用红外吸收光谱和扫描电镜研究了两者的相互作用和形貌. 考察了共混膜在异丙醇-水混合溶液中的溶胀吸附性能及共混比和蒙脱土含量对膜分离性能的影响, 结果显示, 聚乙烯醇膜中添加适量的蒙脱土纳米粒子可以大大改善膜的分离选择性.

**关键词** 渗透汽化; 聚丙烯酰胺/蒙脱土; 聚乙烯醇; 共混膜

**中图分类号** O632.3      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)12-2422-05

渗透汽化作为一种新的膜制备技术, 在分离恒沸、近沸混合液体或热敏性液体方面具有独特的优势, 近年来对它的研究颇多. 膜分离性能的好坏直接决定其应用过程, 因而有许多研究工作围绕着膜材料的制备展开. 用于分离有机物-水混合物的渗透汽化膜以优先透水膜居多, 最常用的膜材料是聚乙烯醇(PVA)<sup>[1]</sup>和聚丙烯酰胺<sup>[2]</sup>, PVA膜的力学强度和成膜性能好, 分离系数较高, 但膜易被水溶胀, 导致膜性能变差. 聚丙烯酰胺膜热稳定性好, 在水中有很好的溶胀性及对乙醇-水体系有良好的分离选择性, 但膜本身较脆, 耐水性较差, 易被分离体系中的水强烈溶胀导致膜性能变差. 近年来, 聚合物基粘土纳米复合材料由于其无机分散相的纳米尺寸效应及与基体间良好的界面结合, 体现出良好的机械性能、热稳定性、低溶胀性及高阻隔性能而受到广泛关注. Kim等<sup>[3]</sup>用磺酸对蒙脱土有机化处理后, 同Nafion膜共混制得了无机有机杂化膜, 用作甲醇燃料电池隔膜. 实验发现, 在保持同Nafion膜相同质子传导能力的同时, 甲醇在这种膜中的渗透性能下降了40%. Wang等<sup>[4]</sup>为了有效地改善有机物的性能, 通过单体在有机化粘土的层间缩聚, 使有机粘土剥离成纳米片状结构分散在聚酰胺基体上制得杂化膜, 考察了这种膜对乙醇-水的渗透汽化分离性能. Yeh等<sup>[5]</sup>制备了聚乙烯醇/粘土纳米复合物膜, 考察了这种膜对有机物蒸汽渗透脱水的分离性能. 李敏等<sup>[6]</sup>用DSC研究了聚乙烯与蒙脱土(MMT)负载的催化剂原位聚合得到的纳米复合材料, 结果表明, 质量分数为1%的MMT对聚乙烯的结晶作用已经十分明显. 从这些工作可以发现, 在聚合物基体中添加纳米粒子的无机颗粒, 一方面可以改善膜在分离体系中的溶胀性能, 提高膜的稳定性; 另一方面, 由于纳米粒子的尺寸效应而使得高分子膜表现出许多优异的分性能. 本文采用原位聚合方法制备了聚丙烯酰胺/蒙脱土(PAM-MMT)纳米复合材料, 再与PVA共混制膜, 考察了共混膜的溶胀性能、无机纳米粒子在聚合物中的形貌特征以及共混比和无机物含量对膜分离性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钠基蒙脱土, 浙江华特公司产品, 阳离子交换容量 100 mmol/100 g; 十六烷基三甲基溴化铵, 上海

收稿日期: 2007-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20506021)和国家“九七三”计划(批准号: 2003CB615706)资助.

联系人简介: 张林, 男, 博士, 副教授, 主要从事膜分离方面的研究. E-mail: linzhang@zju.edu.cn

化学试剂公司产品, 分析纯; 盐酸, 杭州化学试剂有限公司产品, 分析纯;  $\text{AgNO}_3$ , 北京市通广精细化工公司产品, 分析纯; 硝酸铈铵, 上海跃龙有色金属有限公司产品, 分析纯; 丙酮, 上海试剂总厂产品, 分析纯; 丙烯酰胺, 中国医药集团上海化学试剂公司产品, 化学纯; 异丙醇, 上海化学试剂公司产品, 化学纯; 聚丙烯腈超滤膜, 国家海洋局杭州水处理中心产品; 去离子水(自制).

德国 Bruker 公司 SX 型傅里叶变换红外光谱仪; HITACHI-H800 型透射电镜; 浙江大学无机材料研究所陶瓷球磨机; GC112A 型气相色谱仪.

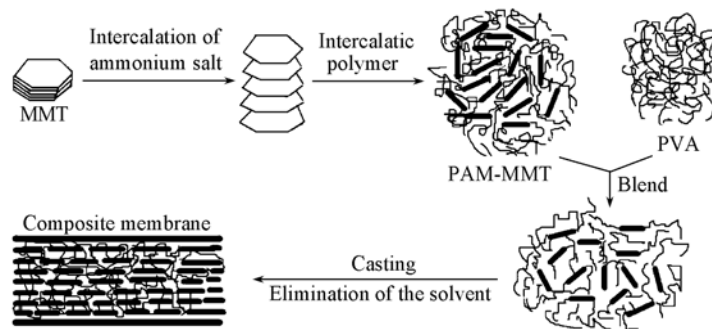
## 1.2 聚丙烯酰胺纳米复合材料的制备

在 500 mL 三口瓶中加入 10 g 蒙脱土和 250 mL 蒸馏水, 于室温下剧烈搅拌 2 h, 然后将溶液升温至 70 °C, 滴加 12 mmol/100 g 蒙脱土的十六烷基三甲基溴化铵的水溶液, 强烈搅拌反应 2 h 后, 冷却至室温, 静置 24 h 后减压抽滤, 所得沉淀物用去离子水反复洗涤至没有  $\text{Br}^-$  检出 ( $\text{AgNO}_3$  溶液检验) 为止. 将滤饼于 90 ~ 105 °C 干燥至恒重, 研磨粉碎过 200 目筛, 将得到的白色有机蒙脱土粉末密封保存.

取 10 g 丙烯酰胺放入三口烧瓶中, 再取一定量的有机化蒙脱土加入到三口烧瓶中, 加入 90 mL 去离子水, 搅拌 1 h; 抽真空, 然后充入  $\text{N}_2$  气, 重复数次, 于搅拌下升温至 75 °C, 向三口瓶中加入一定量的硝酸铈铵, 聚合反应 4 h, 用丙酮沉淀得到聚合物, 于 35 °C 真空干燥 48 h 备用.

## 1.3 共混膜的制备

按照一定浓度称取一定量的聚乙烯醇, 用去离子水于 90 °C 溶解, 然后用尼龙布过滤, 除去不溶物. 采用同样的方法配制一定浓度的聚丙烯酰胺/蒙脱土, 按照不同的比例将聚丙烯酰胺/蒙脱土溶液倒入聚乙烯醇溶液中, 混合后用超声波振荡 20 min, 静置脱泡 48 h, 将澄清的铸膜液涂布在聚丙烯腈支撑膜表面制成复合膜. 共混复合膜的制备过程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Schematic diagram of composite membrane preparation

## 1.4 膜结构分析

用 Rigaku D/max 2550PC 型 X 射线衍射仪连续记谱扫描,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 后单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围  $2^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $0.02^\circ/\text{min}$ . 将制备的复合材料研粉后用超声波分散在无水乙醇中, 然后用透射电镜观察无机粒子在聚合物中的形貌分布, 加速电压 200 kV. 使用 STE-REOSCAN250 MK3 型扫描电镜观察共混膜的表面形貌. 对制备的共混膜采用 SX 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测定红外吸收光谱.

## 1.5 膜溶胀性能测试

将质量为  $w_1$  的均质膜放入已知浓度的异丙醇-水混合溶液中, 每隔一段时间将膜取出, 迅速擦干, 称重  $w_2$ . 计算溶质(溶剂)在单位膜中的溶胀量:  $D = (w_2 - w_1)/w_1$ .

## 1.6 膜的渗透汽化性能测试

将复合膜放入膜分离评价装置中, 有效膜面积  $0.00159 \text{ m}^2$ , 膜下游抽真空, 真空度维持在 200 Pa 以下, 透过物用液氮冷凝. 用气相色谱测定进料液和透过液的组成, 并计算渗透通量和分离因子<sup>[7]</sup>.

# 2 结果与讨论

## 2.1 蒙脱土微结构表征

蒙脱土  $d_{001}$  的位置反映晶体层间距  $d$  的大小, 随着层间距变大, 峰位向小角方向转移. 图 1 为钠基蒙脱土 (Na-MMT)、有机化蒙脱土 (O-MMT) 和 PAM-MMT 的 XRD 谱图. Na-MMT 的  $d_{001}$  峰的  $2\theta$  为  $6.36^\circ$ , 对应于图 1 谱线  $b$ ; 经过十六烷基三甲基溴化铵插层改性后, 蒙脱土在层间的无机阳离子被有机铵交换的同时, 晶体片层也被烷基长链撑开而使层间距增大, 对应的峰值移到  $4.48^\circ$ , 对应于

图1谱线 *a*; 层间距从 1.412254 nm 增加到 2.002873 nm, 增大 1.4 倍. 根据插层聚合的原理, 可以预计插入 MMT 片层的丙烯酸胺单体分子在聚合过程中形成的大分子链旋转半径可增长至约数百纳米, 大大超过 MMT 的层间距, 因此单体在层间聚合后使蒙脱土层状结构剥离成纳米级的片层, 并均匀地分散在聚丙烯酰胺基体中, 形成纳米复合材料, 从而在 PAM-MMT 的谱图中检测不到  $d_{001}$  峰(图1谱线 *c* 和 *d*). 由 Bragg 方程  $\lambda = 2d\sin\theta$  可以计算出层间距, Na-MMT 的  $2\theta$  为  $6.36^\circ$ , 层间距为 1.412254 nm; O-MMT 的  $2\theta$  为  $4.48^\circ$ , 层间距为 2.002873 nm.

用透射电镜观测聚丙烯酰胺/蒙脱土中蒙脱土的分散情况(图2). 在蒙脱土的质量分数为 1.5% 的聚丙烯酰胺的电镜照片[图2(A)]中, 白色亮区是聚合物基体, 黑色暗区是分散在聚丙烯酰胺基体中的蒙脱土片层, 蒙脱土被剥离成片层结构分散在聚丙烯酰胺基体中, 其 XRD 图如图1谱线 *c* 所示, 未见蒙脱土明显的特征衍射峰. 当蒙脱土的质量分数为 5% 时, 聚合物基体中有明显的团聚现象发生[图2(B)], 较大的黑团为团聚的蒙脱土粒子. 为了改善蒙脱土纳米粒子在共混膜中的分散性能, 共混时通过超声波分散使其在聚合物基体中均匀分布.

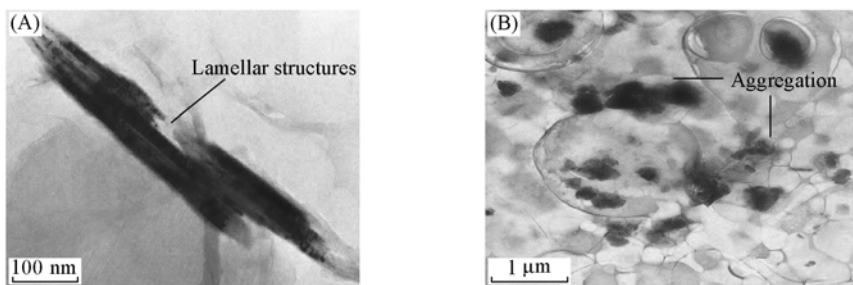


Fig. 2 TEM micrographs of MMT in the PAM

(A) PAM-MMT(1.5% MMT, mass fraction); (B) PAM-MMT(5% MMT, mass fraction).

## 2.2 共混膜的红外光谱分析

对均质 PVA, PAM/MMT-PVA, PAM/MMT 膜进行红外光谱分析, 结果如图3所示.  $3436\text{ cm}^{-1}$  为聚丙烯酰胺 N—H 的伸缩振动吸收峰,  $1639\text{ cm}^{-1}$  为 C=O 的伸缩振动吸收峰,  $1421\text{ cm}^{-1}$  为 C—H 的面内弯曲振动峰,  $1091\text{ cm}^{-1}$  对应为 Si—O 的伸缩振动吸收峰.  $3303\text{ cm}^{-1}$  对应为聚乙烯醇中—OH 的伸缩振动吸收峰,  $2937\text{ cm}^{-1}$  对应为 C—H 的伸缩振动峰,  $1600\text{ cm}^{-1}$  为—C=C—的基伸缩振动吸收峰. 当 PVA 同 PAM-MMT 共混后, 共混膜中—N—H 和—C=C—基团对应的特征吸收峰向低波数移动, 说明聚丙烯酰胺的—CO—NH<sub>2</sub> 基同聚乙烯醇的—OH 基间产生了强烈的氢键作用.

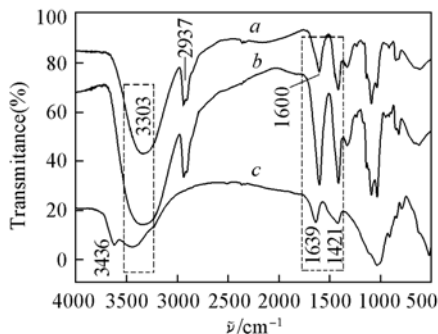


Fig. 3 FTIR spectra of the PAM/MMT membrane and its blend membrane with PVA

*a.* PVA; *b.* PAM/MMT-PVA(mass ratio 9:1); *c.* PAM/MMT.

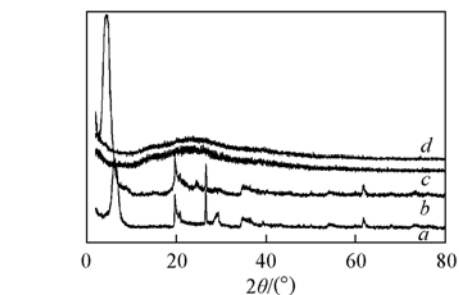


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of O-MMT (*a*), Na-MMT (*b*), PAM-MMT (1.5% MMT, mass fraction) (*c*), PAM-MMT (5% MMT, mass fraction) (*d*)

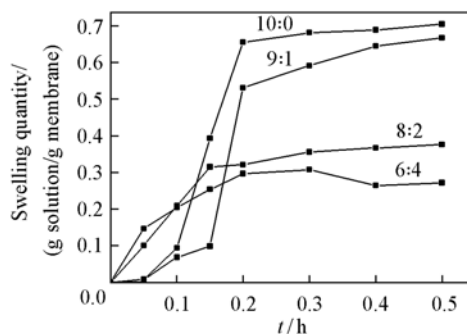
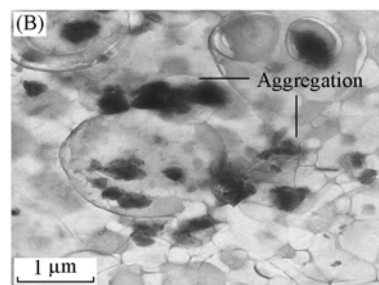


Fig. 4 Influence of immersing time on the equilibrium swelling quantity in the membrane with different blend mass ratios [ $m(\text{PVA}) : m(\text{PAM/MMT})$ ]

### 2.3 膜的溶胀吸附实验

膜的溶胀吸附曲线如图4所示. 从图4可以看出, 刚开始时膜急速溶胀, 随着时间的推移, 膜的溶胀速度有所减缓, 最后趋于平衡. 从不同共混比的膜的溶胀量来看, 当共混膜达到溶胀平衡时, 纯PVA膜的溶胀度最大, 随着PVA中PAM/MMT添加量的增加, 膜的溶胀度依次减小. 这是因为聚合物基体中添加了纳米粒子, 随着共混比的增加, 共混膜中的无机纳米粒子填充量增加, 而无机纳米粒子可以抑制聚合物膜的溶胀, 表明通过填充蒙脱土纳米粒子可以改善聚乙烯醇的溶胀性能.

### 2.4 共混膜形貌结构分析

不同共混比的共混膜表面形貌图见图5. 纯PVA[图5(A)]膜表面光滑平整, 未见明显的团聚或相分离现象发生; 纯PAM/MMT[图5(E)]有少量颗粒物凸出, 是由于蒙脱土无机粒子镶嵌在膜中所致. 随着PVA膜中PAM/MMT含量的增加, 共混膜表面变得不平整, 有较明显的相分离现象和团聚现象发生[图5(C)和(D)], PAM/MMT明显团聚在一起, 如图中圆形斑点所示. 两者质量比为9:1时, 膜表面平整、光滑, 未见明显的相分离现象[图5(B)].

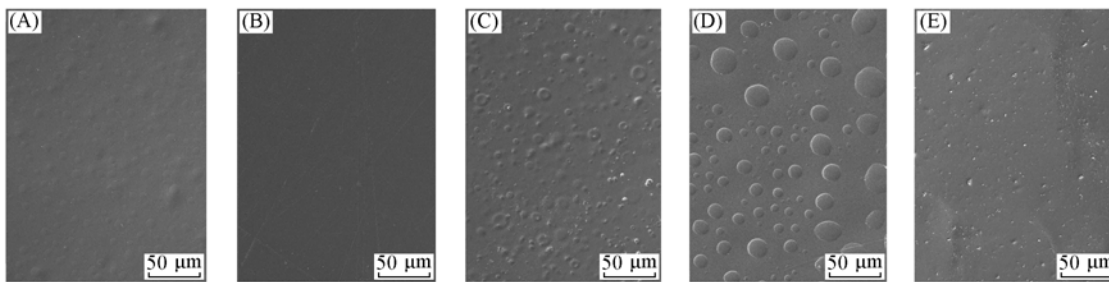


Fig. 5 SEM images of the blend membrane of PVA and PAM/MMT

(A) PVA; (B)  $m(\text{PVA}):m(\text{PAM/MMT})=9:1$ ; (C)  $m(\text{PVA}):m(\text{PAM/MMT})=8:2$ ;  
(D)  $m(\text{PVA}):m(\text{PAM/MMT})=6:4$ ; (E) PAM/MMT.

### 2.5 共混比对膜分离性能的影响

共混比对膜分离性能的影响如图6所示. 随着共混膜中PAM/MMT含量的增加, 共混膜的渗透通量逐渐降低, 而分离因子先增加后减小. 当共混膜中PAM/MMT含量为10%时, 共混膜的分离因子达到最大值; 渗透通量比纯PVA降低约20%. 这一结果可以用PAM/MMT的结构来解释, 水和异丙醇分子在纯聚乙烯醇膜中的扩散速率相差不大, 所以膜的选择性较差, 当填充适量的无机粒子后, 水和异丙醇分子大小差异导致两者在膜中的扩散速率不同, 而使膜对两者有较好的分离选择性, 分离因子增加, 然而当无机粒子加入量过大时, 水和异丙醇分子均难以透过膜, 不能分开, 导致选择性降低. 随着共混膜中PAM/MMT含量的增加, 蒙脱土片层的阻隔性能增强, 导致共混膜的渗透通量降低.

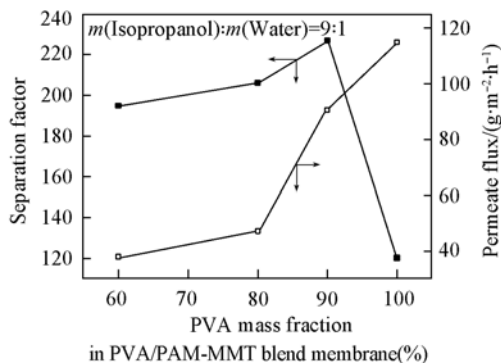


Fig. 6 Effect of blend mass ratio on separation factor and permeate flux at 55 °C

Mass fractions of PVA and PAM/MMT are 2%, respectively.

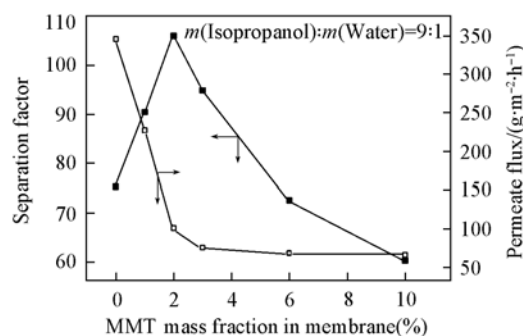


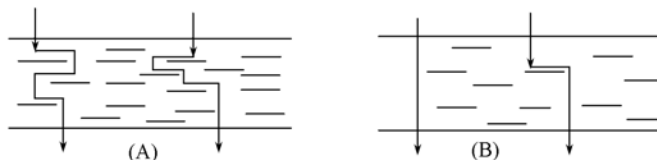
Fig. 7 Effect of MMT content in membrane on separation factor and permeate flux at 55 °C

Mass fraction of PVA is 2%.

### 2.6 蒙脱土含量对膜渗透汽化性能的影响

由共混膜中蒙脱土含量对质量分数为90%的异丙醇的渗透汽化脱水性能的影响(图7). 可以看

出, 蒙脱土质量分数小于 2% 时, 渗透通量降低, 分离因子增加. 这是因为共混膜中 PAM/MMT 比例的增加, 引入膜中蒙脱土含量也随之增加, 从而抑制共混膜的溶胀, 蒙脱土的加入使分子扩散通道更加曲折, 延长了单位时间内分子扩散的距离 (Scheme 2), 所以膜的渗透通量降低, 分离因子增加. 当共混膜中蒙脱土质量分数超过 2% 时, 分离因子降低, 渗透通量降低趋于平缓. 这可能是因为将过高的蒙脱土引入共混膜中, 增加了共混膜的结晶度, 导致分离因子降低和渗透通量的降低.



Scheme 2 Effect of MMT content in membranes on separation performance

(A) High MMT content membrane; (B) low MMT content membrane.

### 3 结 论

用原位聚合方法制备了聚丙烯酰胺/蒙脱土纳米复合材料, 蒙脱土被剥离成片状结构分散在聚合物基体中. 在聚乙烯醇中添加聚丙烯酰胺/蒙脱土后, 可抑制聚乙烯醇的过度溶胀. 共混膜中聚乙烯醇的—OH 和聚丙烯酰胺的—CO—NH<sub>2</sub> 之间产生了强烈的氢键作用. 共混比对共混膜的分离性能有较大的影响, 随着聚乙烯醇中聚丙烯酰胺/蒙脱土含量增加, 膜对水的分离选择性先增加后减小, 而渗透通量却一直减小. 共混膜中无机离子填充量增加, 膜的渗透通量逐渐降低, 而分离因子却先增加后减小.

### 参 考 文 献

- [1] Yeom C. K., Lee K. H. J. Membr. Sci. [J], 1996, **109**: 257—265
- [2] Ruchenstin E., Liang L. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1995, **57**(5): 605—611
- [3] Kim Y. K., Lee J. S., Rhee C. H., et al. J. Pow. Sour. [J], 2006, **162**: 180—185
- [4] Wang Y. C., Fan S. C., Lee K. R., et al. J. Membr. Sci. [J], 2004, **239**: 219—226
- [5] Yeh J. M., Yu M. Y., Liou S. J. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2003, **89**: 3632—3638
- [6] LI Min(李敏), HE Xiao-Feng(何晓峰), LIU Jing-Jiang(刘景江), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(4): 779—783
- [7] ZHOU Zhi-Jun(周志军), CHEN Huan-Lin(陈欢林), LIU Mo-E(刘茉娥), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(7): 1213—1215

## Preparation and Pervaporation Properties of Blend Membranes of Polyacrylamide/montmorillonite Nano-composite and Poly(vinyl alcohol)

DONG Yong-Quan<sup>1,2</sup>, ZHANG Lin<sup>1\*</sup>, HOU Tong-Gang<sup>1</sup>, CHEN Huan-Lin<sup>1</sup>, GAO Cong-Jie<sup>1,3</sup>

(1. Institute of Biological Engineering, College of Material Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Department of Materials Chemistry, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

3. The Development Center of Water Treatment Technology, SOA, Hangzhou 310012, China)

**Abstract** Polyacrylamide(PAM)/montmorillonite(MMT) nano-composite was prepared by *in-situ* polymerization. Morphology and dispersion of MMT within PAM were investigated by means of TEM. The results show that MMT lamellas exfoliate from PAM matrix. Blend membranes were prepared by ultrasonic dispersion of PAM/MMT and poly(vinyl alcohol)(PVA) solution. The swelling properties of blend membranes in isopropanol aqueous solution and effect of blend ratio, MMT content on separation properties were investigated. The results show that the separation properties of membrane could be improved greatly by adding proper content of MMT nano-particle in PVA.

**Keywords** Pervaporation; PAM/MMT; Poly(vinyl alcohol); Blend membrane (Ed.: W, Z)