

新型膜材料 P(MMA-co-AA)/MMT 的 制备与表征

顾 瑾 杨慧昌 张 林^a 陈欢林^a

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800号 214122)

^a(浙江大学材料与化学工程学院 杭州市 310027)

摘 要 通过乳液聚合反应合成了一种的新型渗透汽化膜材料-聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸/蒙脱土 [P(MMA-co-AA)/MMT], 由该材料制得的渗透汽化膜可用于渗透汽化分离二甲苯。通过 x 光衍射和透射电镜 TEM 分析, 表明该聚合材料里蒙脱土片层存剥离型状态存在。通过 TGA 热重分析, 在甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物中添加蒙脱土, 可以提高聚合材料的热稳定性。并通过渗透汽化实验, 发现该纳米复合材料成功应用于渗透汽化分离二甲苯异构体。发现随着膜材料中蒙脱土含量的增加, 渗透汽化分离性能能不断提高。

关键词 纳米复合材料, 蒙脱土, 渗透汽化, 聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)/蒙脱土。

中图分类号: O 434 13 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)06-1049-04

1 前言

聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料是目前新兴的一种复合材料, 其可以实现无机填料和聚合物在纳米尺度上的复合, 由于其纳米尺度效应和强的界面粘结, 因此可以预期此类复合材料具有优异的力学性能和耐热性, 并且材料的阻隔性及耐候性均有所提高^[1-3]。近两年, 有人将该纳米复合材料用于渗透汽化分离有机物/水中, 有的还将该纳米复合材料用于燃料电池和氢燃料电池的制备^[4], 但是将该材料用于渗透汽化分离二甲苯异构体, 研究还是比较少。在目前, 用于渗透汽化分离二甲苯的渗透汽化膜有有机膜, 主要是沸石膜, 有机膜^[5], 而对有机/无机杂化渗透汽化膜研究得还是比较少。本文选用了热稳定性好的甲基丙烯酸甲酯和成膜性好的丙烯酸作为基质, 以蒙脱土片层为载体, 合成出了聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料, 并将该材料用于渗透汽化分离二甲苯异构体。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA, 化学纯), 上海化学试剂采购供应五联化工厂; 丙烯酸(AA, 化学纯), 国药集团化学试剂有限公司; 钠基蒙脱土(Na⁺-MMT) 浙江丰虹粘土有限公司, 纯度 98%; 硝酸银(AgNO₃, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸钾(K₂S₂O₈, 分析纯), 宜兴第二化学试剂厂; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS, 化学纯), 广东汕头市西陇化工厂; 四氢呋喃(THF, 化学纯), 国药集团化学试剂有限公司。

联系人, 手机: (0)15951562557; E-mail: yanghc1112@126.com

作者简介: 顾瑾(1959—), 女, 浙江省宁波市人, 硕士研究生, 主要从事膜技术与应用工作。

收稿日期: 2008-05-26; 接受日期: 2008-06-27

GC-950 气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司);D-MAX-RA 型 12 千瓦转靶 X 射线衍射仪(日本理学电器公司);TecnaiG 220 高分辨透射电镜 TEM (美国 FEI 公司)。

2.2 有机蒙脱土的制备

称取一定量的钠基蒙脱土在水中高速搅拌 1h, 再称取一定量十六烷基三甲基溴化铵, 在 80 的水浴中用浓盐酸溶解, 并将该溶液逐滴加入到蒙脱土水分散液中, 继续在 80 的水浴中搅拌 24h, 冷却, 抽滤, 不断用蒸馏水洗涤, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 检验, 直至过滤液中不存在 Br^- 为止, 在 90 的条件下真空干燥, 研磨并过 80 目筛子, 得到有机化的蒙脱土^[6]。

2.3 乳液聚合 P(MMA-co-AA)/MMT 复合材料

分别称取甲基丙烯酸甲酯 20g 和丙烯酸 10g 置于 1000mL 的三口烧瓶中, 再称取一定量的有机蒙脱土和一定量的十二烷基硫酸钠, 用 250mL 水溶解于该烧瓶中, 并将烧瓶放入 80 的水浴中, 在氮气保护下, 转速为 $250 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 0.5h, 再加入引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 聚合, 继续搅拌反应 12h, 抽滤, 在 90 下真空干燥, 研磨并过 80 目筛子, 得到白色粉末。

2.4 表征

用 D-MAX-RA 型 12 千瓦转靶 X 射线衍射仪(日本理学电器公司)连续记谱扫描, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描范围 2° — 80° ; 扫描速度 $0.02^\circ/\text{min}$; 将制备好的复合材料研粉后用超声波分散在无水乙醇中, 然后用 TecnaiG 220 高分辨透射电镜 TEM (美国 FEI 公司)扫描无机粒子在聚合物中的形貌分布。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

表 1 为钠基蒙脱土(Na^+ -MMT)、有机蒙脱土(O-MMT)、P(MMA-co-AA)/MMT 有机/无机杂化材料 XRD 实验结果。蒙脱土 d_{001} 的位置反映晶体层间间距 d 的大小, 随着层间间距变大, 峰位间小角方向转移。 Na^+ -MMT 的 d_{001} 峰的 2θ 为 5.86° ; 根据 Bragg 方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 可以算出相应的层间距, 相应的层间距为 1.506nm; 经过十六烷基三甲基溴化铵插层改性后, 蒙脱土在层间的 Na^+ 被有机铵离子交换的同时, 晶体片层也被烷基长链撑开而使层间增大, 对应峰值移到 4.44° ; 相应的层间距为 1.988nm, 层间距从 1.506nm 增加到 1.988nm, 说明蒙脱土有机化成功。根据插层聚合的原理, 可以预计插入 MMT 片层的甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸单体分子在聚合的过程中形成大分子链旋转可增长至数百纳米, 大大超过了 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 P(MMA-co-AA) 共聚物中, 形成纳米复合材料^[7]。从表中可以看出 P(MMA-co-AA)/MMT d_{001} 峰小于 1° ; 相应的层间距增大到 9nm 左右, 可以充分说明 MMT 片层被完全剥离。

表 1 钠基蒙脱土、有机蒙脱土及有机/无机杂化材料 XRD 结果

样品	衍射峰值 ($^\circ$)	层间距 (nm)
钠基蒙脱土	5.86	1.506
有机蒙脱土	4.44	1.988
有机/无机杂化材料	< 1	8.824

3.2 TGA 分析

P(MMA-co-AA)/MMT 纳米复合材料的热失重曲线, 见图 1。从图中看出, 此类纳米复合材料的热分解温度随着蒙脱土含量的增加而提高, 当蒙脱土含量为 10% (质量分数) 时, 复合材料的热分

解温度为330 ,较纯P (MMA-co-AA) 提高了30 。这是因为一方面聚合物基体和蒙脱土片层之间存在强的相互作用, 蒙脱土片层起到交联点的作用; 另一方面蒙脱土片层优良的阻隔性能也有利于复合材料热稳定性的提高。该纳米复合材料热稳定性的提高, 具有一定的实际应用价值。在渗透汽化过程中, 蒙脱土片层可以起到交联剂的作用, 减少渗透汽化膜有效组分的流失, 从而可以适当提高渗透汽化的操作温度, 提高渗透通量。

3 3 TEM 分析

蒙脱土在聚合物基体中的形貌分布如图 2 所示。从图中可以看出, 蒙脱土在引发剂 $K_2S_2O_8$ 引发聚合情况下, 剥离成片层结构分散在聚合物基体当中, 形成了纳米复合材料。但是仍有少量未剥离开的或剥离以后又团聚在一起的蒙脱土粒子, 从而在聚合物基体中形成团聚现象。

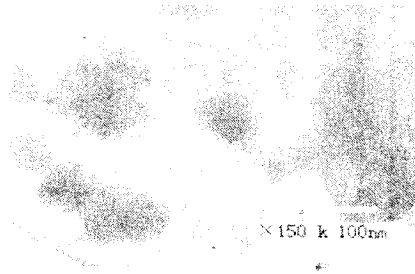


图 2 TEM 分析MMT 片层在P (MMA-co-AA) 基体中的形态

3 4 渗透汽化分离对二甲苯/邻二甲苯

图 3 反映了蒙脱土含量对渗透汽化性能的影响。当聚合物材料中不含有蒙脱土时, 该渗透汽化膜具是有一定的分离效果, 分离因子为 1.122, 渗透通量为 $0.4742 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当蒙脱土含量小于 6wt% 时, 渗透通量随着蒙脱土含量的增加而减小, 分离因子随着蒙脱土含量的增加而增加; 当蒙脱土含量为 10wt% 时, 分离因子反而降低为 1.104, 与其相对应的渗透通量下降到 $0.2826 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 当蒙脱土含量超过 10wt% 时, 成膜性较差。从上述数据可以分析出, 由于对二甲苯分子和邻二甲苯分子直径大小不一样, 从而在渗透汽化膜中受到的扩散阻力不同, 从而可以起到分离二甲苯的作用。由于蒙脱土片层对二甲苯通过渗透汽化膜具有一定的阻碍作用, 所以当蒙脱土含量增加时, 分离因子 α_p 会增加, 而渗透通量会大幅度下降。但是当蒙脱土含量超过 6wt% 时, 也就是无机粒子加入量过大时, 对二甲苯和邻二甲苯分子均难以透过膜, 导致选择性降低。

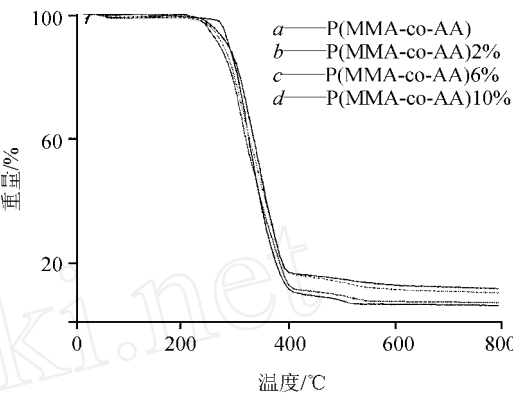


图 1 P (MMA-co-AA) /MMT 纳米复合材料热分解曲线

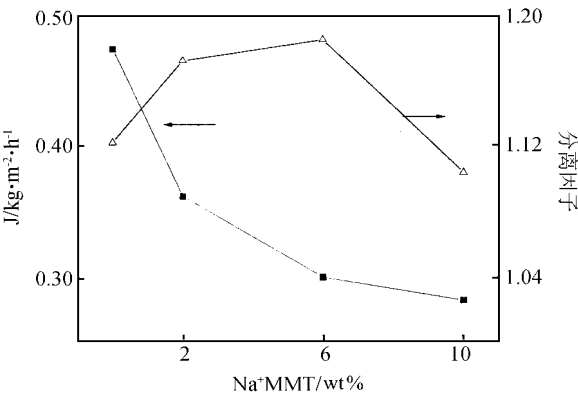
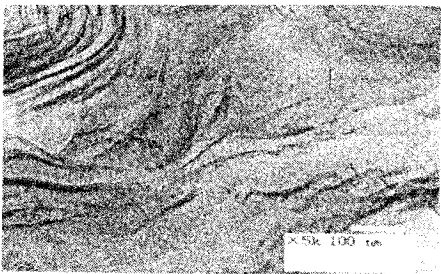


图 3 蒙脱土含量对渗透汽化性能的影响

4 结论

采用原位插层聚合方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料,通过XRD 衍射和TEM 透射电镜分析,蒙脱土被剥离成片状结构均匀地分散于聚合物基体中。该有机/无机杂化的渗透汽化膜可用于渗透汽化分离二甲苯异构体,具有很大的理论意义。但是分离因子比较低,可以通过改进纳米复合材料中无机粒子的类型,来增强分离效果。总之,这种有机/无机杂化复合材料为渗透汽化分离二甲苯异构体提供了一种新型的材料。

参考文献

- [1] Calvert P. Rough Guide to the Nanoworld[J]. *Nature*, 1996, **383**(26): 300
- [2] Leszczynska A, Njuguna J. Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, **454**(1): 1—22
- [3] Yang Y, Qian J W, Xuan L J. Preparation and Pervaporation of a Palygorskite/Polyacrylamide Inorganic-Organic Hybrid Membrane for Separating *m*-/*p*-Xylene Isomers[J]. *Desalination*, 2006, **193**(1—3): 193—201.
- [4] Liu Y F, Yen C Y, Ma C C. Preparation and Properties of High Performance Nanocomposite Proton Exchange Membrane for Fuel Cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **165**(2): 692—700
- [5] Kanazashi M, O'Brien J, Lin Y. S. Template-Free Synthesis of MFI-Type Zeolite Membranes: Permeation Characteristics and Thermal Stability Improvement of Membrane Structure[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **286**(1—2): 213—222
- [6] Wang J H, Young T H. Preparation of clay/PMMA Nanocomposites with Intercalated or Exfoliated Structure for Bone Cement Synthesis[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, **389**(6): 661—669
- [7] Dong Y Q, Zhang L, Hou T G. Preparation and Pervaporation Properties of Blend Membranes of Polyacrylamide/Montmorillonite Nano-Composite and Poly(vinyl alcohol) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, **28**(12): 2422—2426

Preparation and Application of a New Type of Membrane Materials of Poly(Methyl Methacrylate-co-Acrylic Acid)/Montmorillonite

GU Jin YANG Hui-Chang ZHANG Lin^a CHEN Huan-Lin^a

(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

^a(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract Poly (methyl methacrylate-co-acrylic acid)/montmorillonite nano-composite was prepared by in-situ polymerization, the pervaporation membrane made by this nano-composite materials can be used to xylene pervaporation. Property of and dispersion of MMT within P (MMA-co-AA) were investigated by means of XRD and TEM. The heat stability of the nano-composite materials were improved by adding MMT into the co-polymer. The effects of membrane applying to xylene pervaporation were tested. It was found that the separation properties of membrane can be improved by adding proper content of MMT into P (MMA-co-AA) matrix for *p*-/*m*-xylene mixture.

Key words Nano-Composite Materials, Montmorillonite, Pervaporation, Poly (Methyl Methacrylate-co-Acrylic Acid)/Montmorillonite