

# Study on Stability of AgCl Nanoparticles in F127 Microemulsion and AgCl/F127-PMMA Organic/Inorganic Hybrid Membranes

Wen Xiang<sup>1</sup>, Li-guang Wu<sup>1,2</sup>, Ting Wang<sup>1</sup>, Chun-hui Du<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Environ. Sci. & Eng., Zhejiang Gongshang University, Hangzhou, China, 310012

<sup>2</sup>National Engineering Research Center for Liquid Separation Membrane, Hangzhou, China, 310012

E-mail: guilinxww@yahoo.com.cn, wulg64@yahoo.com.cn, zjwwaiting@yahoo.com.cn, binbindudu@yahoo.com.cn

**Abstract:** Nanoparticles of AgCl were synthesized in water-in-oil microemulsion using Pluronic F127 as surfactant. The effect of the change of reactant salts concentration on the structure of microemulsion and morphology of AgCl nanoparticles were analyzed by conductivity meter, ultraviolet-visible spectrum and transmission electron microscopy(TEM). Then, the structure of AgCl/F127-PMMA organic-inorganic hybrid membranes were characterized by scanning electron microscopy(SEM). The results shown that the adding of reactant salts could enhance the solubilization of water in microemulsion; the mean diameters of AgCl nanoparticles are small (1-10 nm); with increase of salt concentration, AgCl nanoparticles became smaller and more. Whereas, Ag particles could form in microemulsion at high salts concentration. After polymerization of MMA, AgCl nanoparticles maintained well dispersion in AgCl/F127-PMMA organic inorganic hybrid membranes at lower salt concentration. And AgCl nanoparticles aggregated obviously in hybrid membranes at high salts concentration.

**Keywords:** F127; water-in-oil microemulsion; AgCl nanoparticles; organic-inorganic hybrid membranes

## 纳米 AgCl 粒子在 F127 反相微乳液中的稳定性和 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜的研究

项雯<sup>1</sup>, 吴礼光<sup>1,2</sup>, 王挺<sup>1</sup>, 杜春慧<sup>1</sup>

<sup>1</sup>浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州, 中国, 310012

<sup>2</sup>国家液体分离膜工程技术研究中心, 杭州, 中国, 310012

E-mail: guilinxww@yahoo.com.cn, wulg64@yahoo.com.cn, zjwwaiting@yahoo.com.cn, binbindudu@yahoo.com.cn

**摘要:** 在以三嵌段大分子 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。利用电导率仪、紫外可见光谱、透射电镜研究盐浓度变化对微乳液结构、胶束中 AgCl 粒子的生成和形貌的影响, 并利用扫描电镜表征了聚合后 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜的表面形貌。结果表明: 反相微乳液中盐的添加有助于对水的增容; 微乳液中生成的 AgCl 粒子粒径小于 10 nm; 增加微乳液体系中的盐浓度, 生成的 AgCl 粒子粒径变小, 粒子数目增多, 但盐浓度增多, 导致 Ag 粒子的生成; 低盐浓度下, 聚合后制备的有机/无机杂化膜中, AgCl 粒子能保持较好的分散性; 盐浓度增高, 膜中的粒子容易出现团聚。

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

### 1 引言

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。在有机化合物中引入无机粒子制备有机/无机杂化膜, 无机粒子作为功能基团对一些特定的有

机物优异的分性能而引起人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>, 如利用 Ag 离子与烯烃和芳烃之间的络合作用, 固载 AgCl 的有机/无机杂化膜能有效地分离多种烯烃/烷烃<sup>[4]</sup>。

近年来研究有机/无机杂化膜的制备方法的报道很多<sup>[5-7]</sup>, 其中最具潜力的就是采用微乳液法制备有机/无机杂化膜, 微乳液法得到的胶乳因具有优异的渗透性、润湿性及成膜性能, 非常适合作为功能膜材料。另一方

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (21076190 和 20876144)

通讯联系人: 吴礼光, E-mail: wulg64@yahoo.com.cn

面, 在微乳液体系中合成纳米金属颗粒, 不仅可以避免颗粒本身表面界面效应而引发的团聚现象, 而且由微乳液液滴所形成的微反应器, 能够限制颗粒的粒度, 通过调节微乳液体系的参数, 改变液滴的大小和形状, 能够可控的制得具有不同尺度及形貌的单分散颗粒, 从而控制杂化膜的结构形态。目前的研究中大多采用小分子表面活性剂作为乳化剂<sup>[8]</sup>, 但小分子乳化剂在成膜过程中发生蒸发, 一方面失去对纳米粒子的保护作用, 使得粒子在聚合过程容易发生团聚<sup>[9]</sup>, 另一方面, 蒸发会对膜的结构产生影响。针对这一现象, 作者首次提出以分子量较大的表面活性剂, 进行微乳液法制备有机-无机杂化膜的研究。由于大分子表面活性剂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良好的分散性。

本文以聚氧乙烯-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, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)为油相, 通过反相微乳液技术制备 AgCl 纳米粒子, 系统地研究了 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+NaCl) 和 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+AgNO<sub>3</sub>) 微乳液的结构参数, 以及微乳液合成 AgCl 纳米粒子过程中盐浓度变化对其形貌的影响, 以期能得到有机-无机杂化膜性能的调控规律。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

F127(SIGMA 公司), 平均分子量 12600, 结构式为 H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>120</sub>; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 用 5%NaOH 溶液洗涤, 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。偶氮二异丁腈(AIBN), 取一定量水浴 50℃加热溶于甲醇, 滤去不溶物, 滤液用冰盐浴冷却, 过滤即得重结晶产物, 在五氧化二磷下减压干燥。

数字电导率仪(DDS-307)3 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。

### 2.2 微乳液的制备及其微乳液体系拟三元相图的绘制

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一定量的水或一定浓度的 NaCl(或 AgNO<sub>3</sub>)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。并用目测透明度及电导率变化的方法, 来测定微乳液体系的最大增溶量与相结构的变化。

### 2.3 纳米 AgCl 粒子的制备及表征

取等量的 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+NaCl) 微乳液和 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+AgNO<sub>3</sub>)微乳液混合, 超声振荡 30min, 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。

### 2.4 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%), 于 60-65℃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℃条件下反应 12 小时, 揭开玻璃板, 即可制得一定厚度的 AgCl/F127-PMMA 杂化膜。

通过扫描电子显微镜(SEM)分析杂化膜的形貌。

## 3 结果与讨论

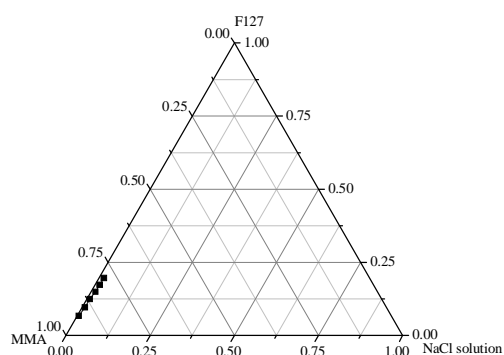
### 3.1 F127/MMA/H<sub>2</sub>O+NaCl(AgNO<sub>3</sub>)微乳液结构研究

选用 F127 作为非离子型表面活性剂, MMA 为油相单体, 系统研究了 F127/MMA/H<sub>2</sub>O+NaCl (AgNO<sub>3</sub>)

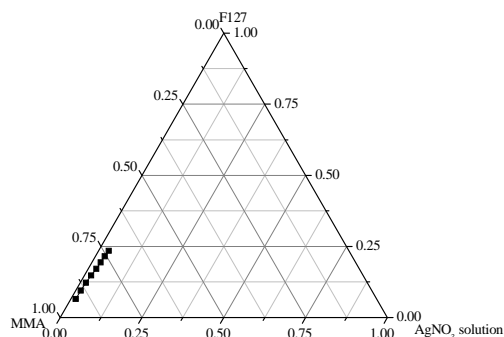
微乳液的结构及纳米粒子在 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化材料的形貌。F127 是一种水溶性三嵌段共聚物，在水溶液中能自发形成多分子聚集的胶束，其内核以疏水性 PPO 嵌段为主，PEO 嵌段环绕在外构成外壳<sup>[10-11]</sup>。这种胶束结构能在水溶液中良好分散，以 PPO 为主的内核为水相提供了局部疏水微环境，因此可以增溶油性化合物。

### 3.1.1 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+NaCl)和 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O

#### +AgNO<sub>3</sub>)微乳液三元相图



(a)



(b)

Figure 1. Patrial ternary phase diagram (a) F127/MMA/NaCl solution; (b) F127/MMA/AgNO<sub>3</sub> solution

图 1. 三元体系局部拟相图 (a) F127/MMA/NaCl 水溶液 (b) F127/MMA/AgNO<sub>3</sub> 水溶液

图 1 是在 30℃ 下绘制的 F127/MMA/NaCl 水溶液和 F127/MMA/AgNO<sub>3</sub> 水溶液的三元相图。由于 F127 是三嵌段型大分子物质，在 MMA 中的溶解度不高，因此 F127/MMA/NaCl 水溶液只能形成反相微乳液，利用相图研究结果可以确定这个系统下形成的微乳液体系可

控范围较窄。同 F127/MMA/NaCl 水溶液的三元相图相比较，AgNO<sub>3</sub> 水溶液比 NaCl 水溶液在反相微乳液中对水具有更好的增容性。

### 3.1.2 F127/MMA/H<sub>2</sub>O 微乳液三元相图

图 2 是在 30℃ 下绘制的 F127/MMA/H<sub>2</sub>O 的三元相图。实验结果表明，由 F127/MMA/H<sub>2</sub>O 形成的反相微乳液对水的增容性不及 F127/MMA/盐反相微乳液，说明反相乳液中盐的添加有助于对水的增容。

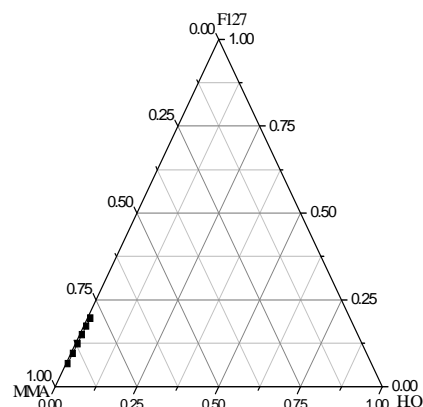


Figure 2. Patrial ternary phase diagram of F127/MMA/H<sub>2</sub>O solution

图 2. F127/MMA/H<sub>2</sub>O 的三元体系局部拟相图

## 3.2 微乳液中纳米 AgCl 粒子的形成与形貌分析

### 3.2.1 水相中盐浓度对 AgCl 纳米粒子形成的影响

图 3 是不同盐浓度下的 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+NaCl)与 F127/MMA/(H<sub>2</sub>O+AgNO<sub>3</sub>) 反相微乳液混合后的紫外可见吸收光谱图。从图中可以看出，不同盐浓度的微乳液体系在波长 292 nm 左右都存在共振吸收峰<sup>[12]</sup>，表明微乳液体系中形成了纳米 AgCl 粒子。而且随着盐浓度的增大，波长 292 nm 左右处的共振吸收峰强度也增大，这就表明微乳液体系中盐的浓度增加，有利于获得更多的纳米 AgCl 粒子。同时，盐浓度增加还导致 AgCl 的吸收峰发生蓝移，吸收峰的半峰宽增大，这说明形成的纳米 AgCl 粒子粒径变小<sup>[8]</sup>。当盐浓度较低时，纳米 AgCl 粒子的形成速率较慢，Ag<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>主要用于晶核的生长，而不是用于新核的形成，因而晶核数量较少，AgCl 粒子粒径较大；而盐浓度较高时，纳米 AgCl 粒子的形成速率较快，因而晶核数量多，有利于得到粒径较小的 AgCl 粒子<sup>[13]</sup>。

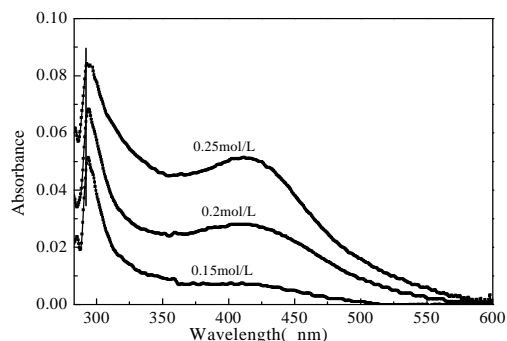


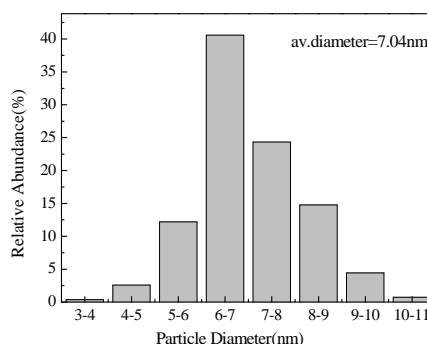
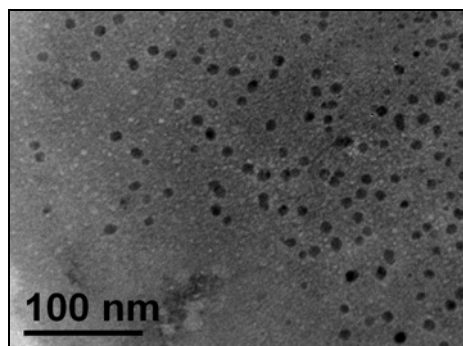
Figure 3. UV absorption spectra of AgCl nanoparticles at different salt concentrations, the ultrasonic time was 40 minutes,  $\omega = 5$ ,  $C_{F127} = 0.008\text{mol/L}$ ,  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.15\text{mol/L}$ ,  $0.20\text{mol/L}$  and  $0.25\text{mol/L}$ .

图 3. 不同水相盐浓度下的 AgCl 纳米胶束紫外可见吸收光谱图

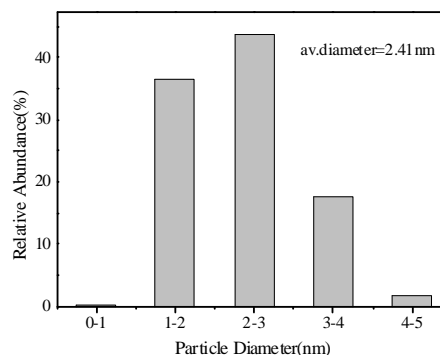
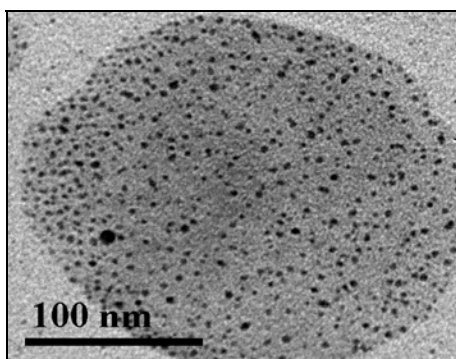
( $\omega=5$ ,  $C_{F127}=0.008\text{mol/L}$ ,  $C_{NaCl}=C_{AgNO_3}=0.15\text{mol/L}$ ,  $0.20\text{mol/L}$ ,  $0.25\text{mol/L}$ )

另外，从图中还可以看出，随着盐浓度的增大，在 420nm 附近出现明显的共振吸收峰，这是纳米 Ag 的特征吸收峰<sup>[14]</sup>。说明随着盐浓度的增大，在形成纳米 AgCl 粒子的同时，也形成纳米 Ag 粒子。可能是由于微乳液在超声的过程中有部分银离子被还原，在水相中形成单质 Ag。

### 3.2.2 纳米 AgCl 粒子的 TEM 表征的及粒径分析



(a)



(b)

Figure 4. TEM photographs and the corresponding particle size distribution at different concentration of salt (the ultrasonic time 30minutes, (a)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.15\text{mol/L}$ ; (b)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.25\text{mol/L}$ ,  $C_{F127} = 0.008\text{mol/L}$ ,  $\omega = 40$ )

图 4. 不同盐浓度下纳米 AgCl 的微乳液透射电镜图, (a)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.15\text{mol/L}$ ; (b)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.25\text{mol/L}$ ; (混合超声 30min,  $\omega = 40$ ,  $C_{F127} = 0.008\text{mol/L}$ )

图 4 是不同盐浓度下微乳液体系中制备的纳米 AgCl 的典型透射电镜图像及其对应的粒子粒径的统计分布情况。从图中可以看出，随着盐的浓度的增大，粒径变小，粒子的数目明显增多，这与紫外结果一致。根据紫外的结果，在盐的浓度达到 0.25mol/L 时，微

乳液中出现了纳米银，由于 TEM 中区别不开 Ag 和 AgCl 粒子的形貌，在对图 b 的粒径统计中将这两个粒子合并统计。

### 3.3 AgCl/F127-PMMA 有机/无机杂化膜 SEM 表征

图5是不同盐浓度下制备的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，且均匀分散在杂化膜中，在盐浓度较低时，没有出现明显的团聚现象，但是在盐浓度较高时，出现了团聚，这可能是由于在高盐浓度下，银的出现容易发生团聚。

对比聚合前单体中AgCl的TEM照片（图4-a）可以发现，聚合后AgCl粒子的粒径有所增大。这是由于聚合后AgCl颗粒被F127-PMMA包埋使得其在SEM形貌中的粒径有所增大。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<sup>[9]</sup>。

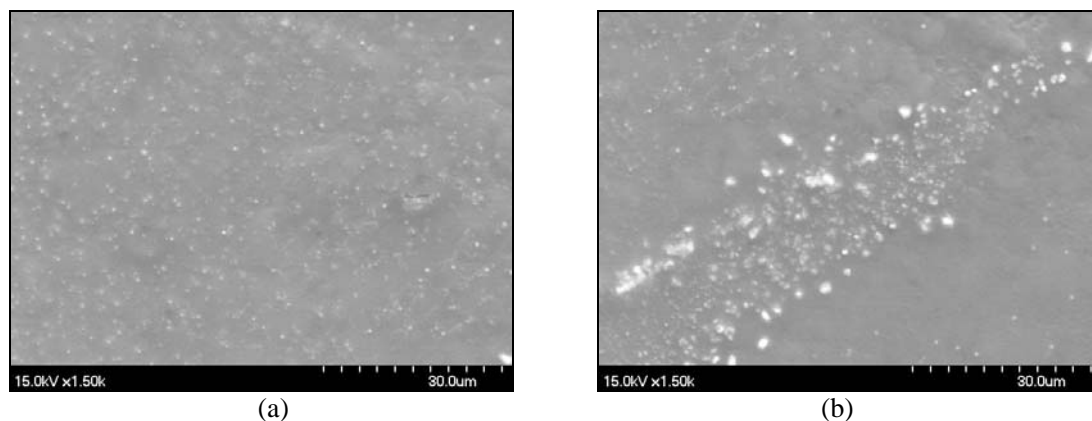


Figure 5. SEM photograph of AgCl/F127-PMMA hybrid membrane at different concentration of salt (the ultrasonic time 30minutes, (a)

$C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.15 \text{ mol/L}$ ; (b)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.25 \text{ mol/L}$ ,  $C_{F127} = 0.008 \text{ mol/L}$ ,  $\omega = 40$

图5. 不同盐浓度下制备的纳米AgCl/F127/PMMA杂化膜的SEM表征

(a)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.15 \text{ mol/L}$ ; (b)  $C_{NaCl} = C_{AgNO_3} = 0.25 \text{ mol/L}$ ; ( $\omega = 40$ ,  $C_{F127} = 0.008 \text{ mol/L}$ )

## 4 结论

(1)由F127/MMA/NaCl和F127/MMA/AgNO<sub>3</sub>水溶液形成的微乳液只能是反相微乳液，反相微乳液中盐的添加有助于对水的增容。并且从三元相图研究结果可以确定这个系统下形成的微乳液体系可控范围较窄。

(2)增加微乳液体系中的盐浓度，有利于获得更多，更小的AgCl纳米粒子，但随着盐浓度增加，在形成纳米AgCl粒子的同时，也形成Ag纳米粒子，为避免纳米银的产生，应选择合适的盐浓度。

(3)AgCl粒子在制备的AgCl/F127-PMMA有机/无机杂化膜中的分散性可以通过控制盐的浓度来控制。

## References (参考文献)

- [1] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities[J]. *Adv. in Colloid Interface Sci.*, 2009, 145: 83-96
- [2] Shen J N, Wu L G, Wang D H, et al. Sorption behavior and separation performance of novel Facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures[J]. *Desalination*, 2008, 223: 425-437
- [3] Chung T S, Jiang L Y, Li Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32: 483-507
- [4] Joo S H, Kim J H, Kang S W, et al. Propylene sorption and coordinative interactions for poly (N-vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)/silver salt complex membranes[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2007, 45: 2263-2269
- [5] Kang S W, Char K, Kang Y S, et al. Novel application of partially positively charged silver nanoparticles for facilitated transport in olefin/paraffin separation membranes[J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20: 1308-1311
- [6] Vasudevan T, Das S, Debnath A K, et al. Facilitated transport of europium(III) ions across fixed-site membrane[J]. *J. Membr. Sci.*, 2009, 342: 113-120
- [7] Kang S W, Lee D H, Park J H, et al. Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures[J]. *J. Membr. Sci.*, 2008, 322: 281-285
- [8] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in AOT microemulsion system[J]. *Chem. Phys.*, 2006, 330: 495-500
- [9] Shen J N, Zheng X C, Ruan H M, et al. Synthesis of AgCl/PMMA hybrid membranes and the sorption performance of cyclohexane/cyclohexene[J]. *Membr. Sci.*, 2007, 304(1): 118-124
- [10] Alexandridis P, Hatton T A. Poly (ethylene oxide)- poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure,

- dynamics, and modeling[J]. *Colloids Surf., A*, 1995, 96: 1-46.
- [11] Nivaggioli T, Alexandridis P, Hatton T A. Fluorescence probe studies of pluronic copolymer solutions as a function of temperature[J]. *Langmuir*, 1995, 11: 730-737
- [12] Bagwe R P, Khilar K C. Effects of intermicellar exchange rate on the formation of silver nanoparticles in reverse microemulsions of AOT[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 905-910.
- [13] Husein M M, Eva R, Vera J H. Preparation of AgBr nanoparticles in microemulsions via reaction of AgNO<sub>3</sub> with CTAB counterion [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2007, 9: 787-796
- [14] Singh N, Khanna P K. In situ synthesis of silver nano-particles in polymethylmethacrylate[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 104: 367-372