复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 29 卷 第 6 期 12 月 2012 年
Vol. 29 No. 6 December 2012

文章编号：1000-3851(2012)06-0042-08

离子液体微乳液中纳米 AgCl 的合成及 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜的渗透汽化分离

滕 燕，王 挺，杜春慧，吴礼光*
（浙江工商大学 环境科学与工程学院，杭州 310012）

摘 要： 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)和丙烯酰胺(AM)混合物为油相构筑的反相微乳液合成 AgCl 纳米粒子。通过微乳液聚合制备 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜，用于苯-环己烷混合物的渗透汽化分离。利用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和透射电镜(TEM)分析 AgCl 纳米粒子的形貌及结构，利用 XRD 和 SEM 分析了杂化膜中 AgCl 粒子的形貌及结构，通过杂化膜的苯-环己烷混合物(质量分数 50%，30 ℃)的渗透汽化实验分析了杂化膜的分离性能。结果表明：纳米 AgCl 粒子的平均粒径和粒子数随微乳液中 $AgNO_3$ 浓度(c_{AgNO_3})的增大明显增加；增加微乳液中 C_{12}mimCl 浓度($c_{C_{12}mimCl}$)，有利于形成数量较多、平均粒径较小的纳米 AgCl 粒子；AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜中 AgCl 粒子粒径较小，且均匀分散于 poly(MMA-co-AM)基材中；随着 c_{AgNO_3} 的增加，杂化膜的渗透通量明显增大，分离因子先增大后减小；而随 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增加，杂化膜的分离因子持续增大，渗透通量表现出先增大后减小的趋势；杂化膜的分离因子最高可达 5.0，渗透通量约为 490 $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$，表现出较好的分离性能。

关键词： 离子液体表面活性剂；反相微乳液；纳米 AgCl 粒子；杂化膜；渗透汽化
中图分类号： TB332；O614.4 **文献标志码：** A

Synthesis of AgCl nanoparticles in ionic liquid microemulsion and pervaporation of AgCl/poly(MMA-co-AM) hybrid membranes

TENG Yan, WANG Ting, DU Chunhui, WU Liguang*
(College of Environmental Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Nanoparticles of AgCl were synthesized in W/O reverse microemulsion using ionic liquid 1-dodecyl-3-methyl imidazoium chloride(C_{12}mimCl) as surfactant, methyl methacrylate(MMA)-acrylamide(AM) mixture as oil phase. And then AgCl/poly(MMA-co-AM) hybrid membranes were prepared by microemulsion polymerization for separation of benzene-cyclohexane(mass fraction 50%) mixture by pervaporation at 30 ℃. The effect of concentration of surfactant ($c_{C_{12}mimCl}$) and salt (c_{AgNO_3}) on formation and morphology of AgCl nanoparticles were studied by ultraviolet-visible spectrum and transmission electron microscopy(TEM). The structures of hybrid membranes were characterized by XRD and SEM. The pervaporation performance of the hybrid membranes was studied. The results show that the number and average size of AgCl nanoparticles increase significantly with the increase of c_{AgNO_3}, and the number of AgCl nanoparticles increases but the average sizes decreases with the increase of $c_{C_{12}mimCl}$. AgCl nanoparticles maintain well dispersion with small size in AgCl/poly(MMA-co-AM) hybrid membranes. With the increase of c_{AgNO_3}, the flux of the hybrid membranes increases significantly, and the separation factor of hybrid membranes for benzene-cyclohexane mixtures increases first and then decreases. When $c_{C_{12}mimCl}$ rising, the separation factor increases continuously, and the flux increases first and then decreases. The maximum separation factor of hybrid membrane for benzene-cyclohexane mixtures reaches 5.0 and the flux of the hybrid membrane is 490 $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, which demonstrates good separation property.

Keywords: ionic liquid surfactant; W/O reverse microemulsion; AgCl nanoparticle; hybrid membrane; pervaporation

收到初稿日期： 2011-11-15；**收到修改稿日期：** 2012-03-05；**网络出版时间：** 2012-08-30 14:14:54
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120830.1414.014.html
基金项目： 国家自然科学基金(20876144；21076190)
通讯作者： 吴礼光，博士，教授，主要从事无机纳米粒子的可控合成及有机-无机杂化膜的研究 E-mail：wulg64@yahoo.com.cn

烯烃-烷烃，芳烃-烷烃混合物的分离在石油化工行业中具有重要地位，传统的蒸馏、吸附、深冷等分离方法已满足不了现代工业向高效、低耗、无污染的发展要求[1-3]。因此迫切需要发展高效、低耗能的分离过程，随着膜分离技术的发展，固载促进传递膜用于烃类的分离受到研究人员的极大关注[4-6]。众所周知，Ag^+ 等过渡金属离子能与烯烃、芳烃等有机物间形成电子给体-受体络合物[7-8]，基于此，很多学者进行了 Ag^+ 固载杂化膜分离烯烃-烷烃、芳烃-烷烃混合物的研究[9-11]，集中表现为利用一些水溶性高分子：如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚(2-乙基-2-恶唑啉)(POZ)、聚氧乙烯(PEO)等，在水溶液中可与银盐如 $AgBF_4$、$AgClO_4$、$AgCF_3CO_2$、$AgCF_3SO_3$ 作用形成聚电解质，Ag^+ 可与 PVP、POZ、PEO 等中的羰基氧作用得以固载，因为在高分子链的柔韧性和宽松的电子环境下，Ag^+ 可以充分发挥其烯烃络合载体的作用，从而 Ag^+ 固载杂化膜被用于烯烃/烷烃的分离。目前分离性能优异、稳定性好的 Ag^+ 固载杂化膜的制备已引起了众多学者的极大兴趣。

近年来，纳米材料的设计与制备备受关注。在众多的纳米材料制备方法中，反相微乳液法因可通过调控微乳液相关参数来设计、制备出特定尺寸、形貌的纳米金属、纳米金属氧化物、纳米金属卤化物等，被认为是较理想方法之一[12-14]。在反相微乳液法制备纳米材料过程中，表面活性剂是影响反相微乳液微观结构的重要参数之一，同时也直接影响形成粒子的形貌。被称为“绿色试剂”的离子液体具有许多优异的物理化学性质，已广泛应用于聚合物研究中[15-18]，如作为微乳液聚合、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等的聚合介质。

本文中利用离子液体表面活性剂，首先通过反相微乳液法制备纳米 AgCl 粒子，进而制备固载 Ag^+ 的无机-有机杂化膜，研究该杂化膜的渗透汽化分离性能。

1　实验部分

1.1　试　剂

氯化-1-十二烷基甲基咪唑(C_{12}mimCl)，纯度大于 99.8%；甲基丙烯酸甲酯(MMA)，先用 5% NaOH 溶液洗涤，再用去离子水洗至中性，然后进行减压蒸馏纯化；丙烯酰胺(AM)，分析纯；正己醇($C_6H_{14}O$)，分析纯；硝酸银($AgNO_3$)，分析纯；偶氮二异丁腈(AIBN)，分析纯；苯、环己烷，分析纯；去离子水，实验室自制，电阻率大于 18.0 MΩ。

1.2　纳米 AgCl 粒子的制备

将一定量的表面活性剂 C_{12}mimCl 和助表面活性 $C_6H_{14}O$(C_{12}mimCl 与 $C_6H_{14}O$ 摩尔比为 1.3∶1)、油相介质 MMA 和 AM(MMA 与 AM 摩尔比为 3∶1)、H_2O 混合于圆底烧瓶中，超声至体系均一透明，再加入一定体积和浓度的 $AgNO_3$ 水溶液，40 ℃超声 30 min，制得含有纳米 AgCl 粒子的微乳液。

1.3　AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜的制备

在制得的含有 AgCl 纳米粒子的微乳液中加入引发剂 AIBN(加入量为 MMA 和 AM 混合物总质量的 0.5%)，60 ℃水浴锅中搅拌反应。当体系黏度达到 30 MPa·s 后停止加热和搅拌，获得包含有纳米 AgCl 粒子的乳胶；将静置后的乳胶分别倾倒在聚砜(PSF)超滤膜(截留相对分子质量为 20000)上流延刮膜，60 ℃反应 12 h，得到一定厚度的复合 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜。

1.4　测试与表征

1.4.1　材料表征

通过紫外分光光度计(UV-2450，日本岛津公司)、透射电子显微镜((JEM-1230，日本电子株式会社)分析制备的纳米 AgCl 粒子的形貌。利用粒径分析软件对电镜显微图片中的粒子数及粒子粒径进行统计分析。采用 X-射线衍射(X'Pert Pro，荷兰 Philips 公司)分析制备的纳米 AgCl 的晶相结构。

采用扫描电子显微镜(Hitachi S-4700，日本日立公司)观察杂化膜微观结构形态。

1.4.2　渗透汽化测试

渗透汽化装置示意图如图 1 所示。配制 50% 苯-50%环己烷(质量分数)混合液，30 ℃下测试复

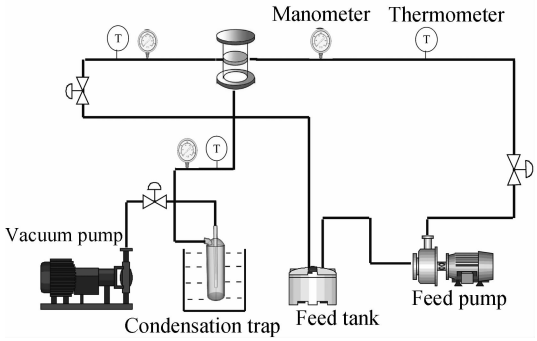


图 1　渗透汽化装置示意图

Fig. 1　Schematic of the pervaporation apparatus

合 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜的渗透汽化分离性能，并采用 poly(MMA-co-AM)作为起点对比。膜的有效面积为 19.6 cm^2，下游压力控制在(100±10) Pa。用电子天平(AR214.0，奥豪斯公司)精确称量收集物质量，并用气相色谱仪(GC-950，上海海欣色谱仪器有限公司)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，其中渗透通量是指在单位时间内、渗透物透过单位膜面积的质量，表达式如下：

$$J = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \tag{1}$$

其中：Δm 为 Δt 时间内渗透液的质量；A 为膜面积(19.6 cm^2)。

选择性可由分离系数来描述：

$$\alpha_{(b/c)} = \frac{Y_b}{Y_c} \Big/ \frac{X_b}{X_c} \tag{2}$$

其中：Y_b、Y_c 分别为渗透物中组分苯与环己烷的质量分数；X_b、X_c 分别为料液中组分苯与环己烷的质量分数。

2　结果与讨论

2.1　纳米 AgCl 粒子的形成和形貌分析

2.1.1　$AgNO_3$ 浓度(c_{AgNO_3})对纳米 AgCl 粒子形貌的影响

($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中，表面活性剂 $C_{12}mimCl$ 含量(以微乳液体系中 $C_{12}mimCl$ 的物质的量与水的体积之比表示，$c_{C_{12}mimCl}$)和 $AgNO_3$ 的添加量(以微乳液体系中 $AgNO_3$ 的物质的量与水的体积之比表示，c_{AgNO_3})是反映微乳液体系中反胶束微观结构信息的重要参数，也是影响 AgCl 纳米粒子形貌和结构的关键因素。

图 2 是不同 c_{AgNO_3} 下的($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中形成的纳米 AgCl 胶束的 UV-Vis 图谱。可以看出，每条谱线在 302 nm 左右均有纳米 AgCl 粒子的特征峰，且随 c_{AgNO_3} 的增加，吸收峰发生红移，半峰宽增大，表明形成的纳米 AgCl 粒子粒径变大，粒径分布变宽[19]。这一结果与文献报道的通过包含有 Cl^- 和 Ag^+ 的两种反相微乳液混合制备纳米 AgCl 粒子获得的结果有所不同，主要是由纳米 AgCl 粒子的形成机制不同所致[20-21]。在($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-

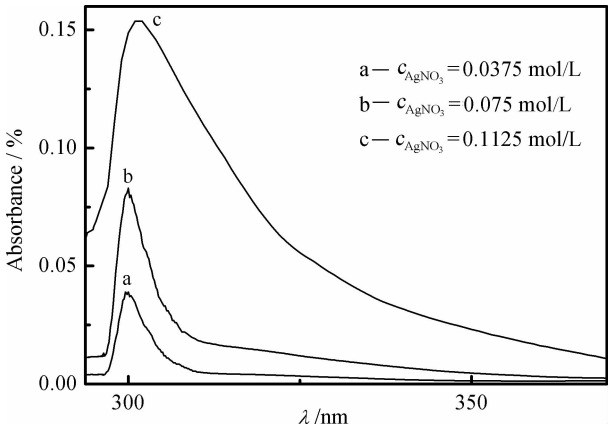


图 2　不同 $AgNO_3$ 浓度(c_{AgNO_3})下制备的纳米 AgCl 粒子的 UV-Vis 谱图(ω=2.1，ω 为微乳液体系中水与表面活性剂的摩尔比，$c_{C_{12}mimCl}$=26.1 mol/L)

Fig. 2　UV-Vis absorption spectra of AgCl nanoparticles with different c_{AgNO_3} (ω=2.1, molar ratio of H_2O to surfactant, $c_{C_{12}mimCl}$=26.1 mol/L)

(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中，当 c_{AgNO_3} 较小时，Ag^+ 主要用于新 AgCl 晶核的形成，而不是用于 AgCl 晶核的生长，因而 AgCl 粒子粒径较小；而 c_{AgNO_3} 较大时，纳米 AgCl 晶核的生长速率加快，易形成粒径较大的 AgCl 粒子。

图 3 是不同 c_{AgNO_3} 下的($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中形成的纳米 AgCl 粒子的 TEM 照片及其对应粒径分布统计图。可以看出，通过 $C_{12}mimCl$ 构筑的反相微乳液可制备球形、粒径小、且粒径分布窄的纳米 AgCl 粒子。由于添加的 $AgNO_3$ 的物质的量远小于 $C_{12}mimCl$ 的物质的量，在纳米 AgCl 粒子的形成过程中胶束内 AgCl 成核占主导地位；c_{AgNO_3} 增大，Ag^+ 总量增加，AgCl 成核速率显著增大，远远超过 AgCl 晶核的生长速率，从而短时间内形成了大量的、粒径较小的纳米 AgCl 粒子，而且高比表面积的细小粒子极易吸附在离子液体表面，从而阻止了粒子之间的团聚。继续增大 c_{AgNO_3}，形成的纳米 AgCl 微粒数量迅速增加的同时，胶束间的碰撞、融合的速率也大幅增加，胶束内 AgCl 晶核之间的碰撞几率急剧上升，形成的纳米 AgCl 粒子平均粒径有所增大，直至纳米 AgCl 粒子有明显的团聚现象发生。

2.1.2　离子液体浓度($c_{C_{12}mimCl}$)对纳米 AgCl 粒子形貌的影响

适当的 $c_{C_{12}mimCl}$ 有利于形成形状均一的球形胶束，为纳米 AgCl 粒子的形成提供尺寸合适的纳米

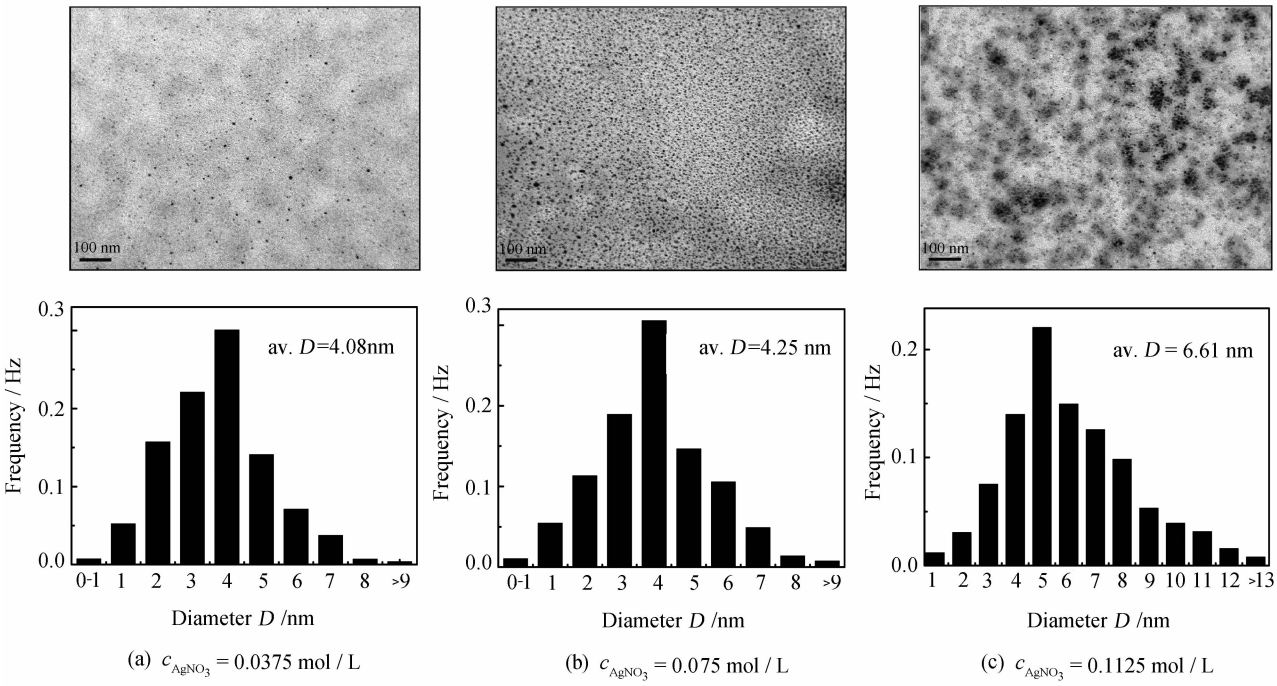


图 3　不同 c_{AgNO_3} 下制备的纳米 AgCl 粒子的透射电镜图及粒径分布统计图($c_{C_{12}mimCl}$=26.1 mol/L)

Fig. 3　TEM photographs and the corresponding particle size distribution histograms of AgCl nanoparticles at different c_{AgNO_3} ($c_{C_{12}mimCl}$=26.1 mol/L)

反应器，并促进纳米 AgCl 粒子的成核和生长，从而获得粒径较小、粒径分布较窄的纳米粒子。

图 4 是不同 $c_{C_{12}mimCl}$ 下的($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中形成的纳米 AgCl 胶束的 UV-Vis 图谱。可以看出，每条谱线在 302 nm 左右均有纳米 AgCl 粒子的特征峰，且随 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增加，形成的纳米 AgCl 粒子的吸收峰强度增大，半峰宽增大，表明形成的纳米 AgCl 粒子数量增多、粒径变小。在纳米 AgCl 粒子的形成过程中，保持体系中其它参数一定的情况下，增加 $c_{C_{12}mimCl}$，形成的胶束数目增多，胶束数目的增多降低了 Ag^+ 渗透扩散到每个胶束内的量，胶束内 AgCl 成核仍占主导地位；另外整个体系中的水含量一定，胶束数目的增多减少了每个胶束的含水量，致使胶束的平均尺寸减小。而且表面活性剂的保护作用阻止了胶束内 AgCl 晶核的碰撞聚集，有利于形成更多更小的纳米 AgCl 粒子。

图 5 是不同 $c_{C_{12}mimCl}$ 下的($C_{12}mimCl-C_6H_{14}O$)-(MMA-AM)-H_2O 反相微乳液中形成的纳米 AgCl 粒子的 TEM 照片及其对应粒径分布统计图。随着 $c_{C_{12}mimCl}$ 增大，形成的纳米 AgCl 粒子数目增多，平均粒径变小。TEM 分析获得的结果与 UV-Vis 分析获得的结果一致。

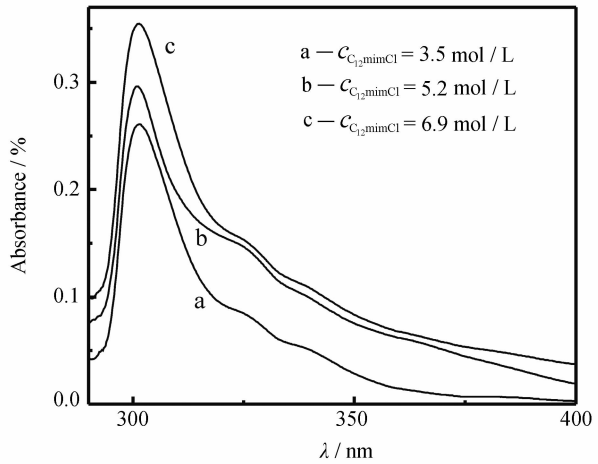


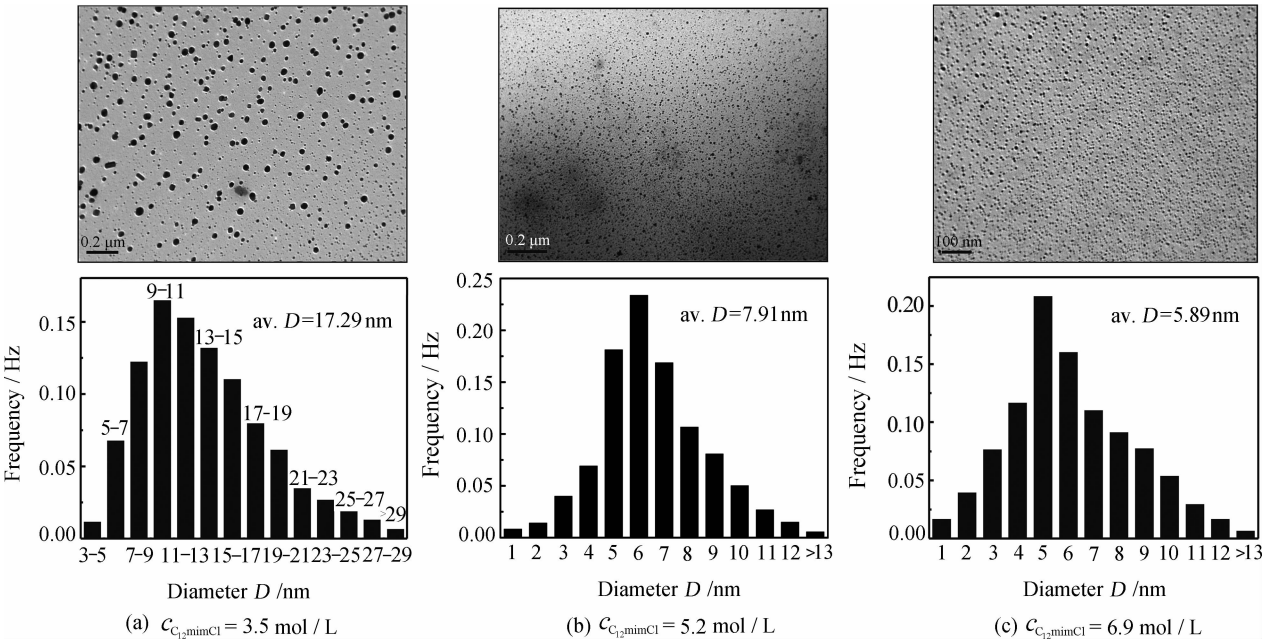
图 4　不同 $c_{C_{12}mimCl}$ 下制备的纳米 AgCl 粒子的 UV-Vis 谱图

Fig. 4　UV-Vis absorption spectra of AgCl nanoparticles at different $c_{C_{12}mimCl}$ (ω=10.5, c_{AgNO_3}=0.015 mol/L)

2.2　杂化膜的形貌与结构

2.2.1　SEM 结果分析

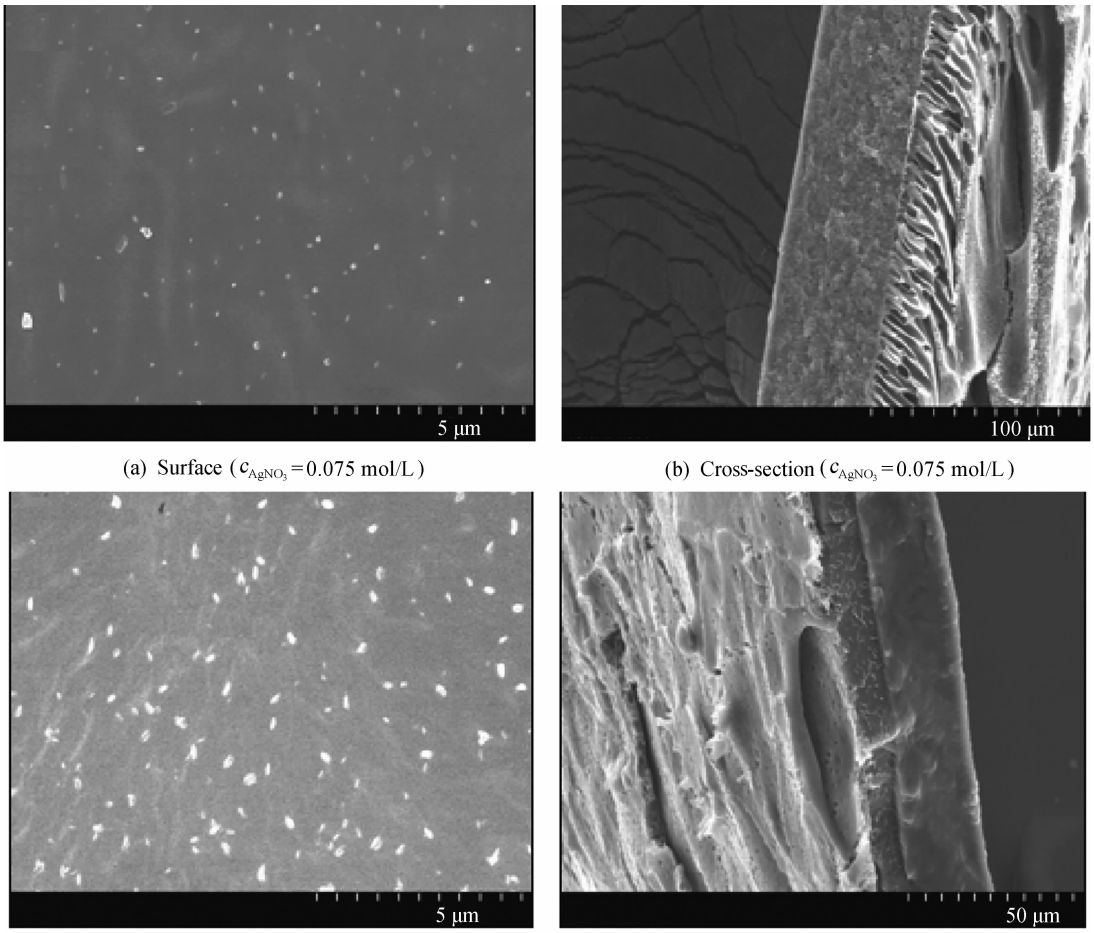
图 6 是不同 c_{AgNO_3} 情况下制备的复合 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜表面和断面的扫描电镜照片。可以看出杂化膜的分离层 AgCl/poly(MMA-co-AM)与支撑膜 PSF 结合很好，没有空隙；杂化膜分离层中 AgCl 粒子(白色小亮点)均匀分散在杂



(a) $c_{C_{12}mimCl}$ = 3.5 mol / L　(b) $c_{C_{12}mimCl}$ = 5.2 mol / L　(c) $c_{C_{12}mimCl}$ = 6.9 mol / L

图 5　不同 $c_{C_{12}mimCl}$ 下制备的纳米 AgCl 粒子的透射电镜图及粒径分布统计图

Fig. 5　TEM photographs and the corresponding particle size distribution histograms of AgCl nanoparticles with different $c_{C_{12}mimCl}$



(a) Surface (c_{AgNO_3} = 0.075 mol/L)　(b) Cross-section (c_{AgNO_3} = 0.075 mol/L)

(a) Surface (c_{AgNO_3} = 0.1125 mol/L)　(b) Cross-section (c_{AgNO_3} = 0.1125 mol/L)

图 6　不同 c_{AgNO_3} 下制备的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜的 SEM 照片($c_{C_{12}mimCl}$ = 26.1 mol/L)

Fig. 6　SEM of the AgCl/poly(MMA-co-AM)hybrid membranes with different c_{AgNO_3} ($c_{C_{12}mimCl}$ = 26.1 mol/L)

化膜中。对比聚合前反相微乳液中 AgCl 的 TEM 照片可以发现，聚合后 AgCl 粒子的粒径有所增大，这是由于聚合后 AgCl 颗粒被共聚物包埋使得其在 SEM 形貌中的粒径有所增大；此外，聚合前单体/表面活性剂之间的界面能和聚合后共聚物/表面活性剂之间的界面能的变化可能引起部分 AgCl 的聚集，使得杂化膜中的 AgCl 粒径变大。另外，从杂化膜表面和断面的扫描电镜照片发现，随着 c_{AgNO_3} 的增加，杂化膜中 AgCl 粒径增大，此结果与聚合前反相微乳液中 AgCl 的 TEM 和 UV-Vis 分析结果一致。

2.2.2　XRD 结果分析

图 7 为 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜及 poly(MMA-co-AM)膜的 XRD 图。可以看出，poly(MMA-co-AM)膜的 XRD 谱图呈现的是聚合物的无定形衍射峰。而 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜中则在 2θ=27.8°、32.2°、46.2°、54.7°处出现了明显区别于无定形的衍射峰，结合 JCPDS 标准卡，上述结晶峰分别对应于 AgCl 结晶的(111)、(200)、(220)、(311)晶面[22-23]，这也很好地验证了紫外吸收光谱分析中关于反相微乳液中形成了 AgCl 粒子的结论。另外，还可以看出，由于杂化膜中 AgCl 粒子数量较少，所以杂化膜中的 AgCl 的衍射峰强度较弱。而 AgCl/poly(MMA-co-AM)较宽的 AgCl 结晶峰则进一步说明了杂化膜中 AgCl 粒子粒径较小，这与杂化膜的 TEM 分析结果一致。

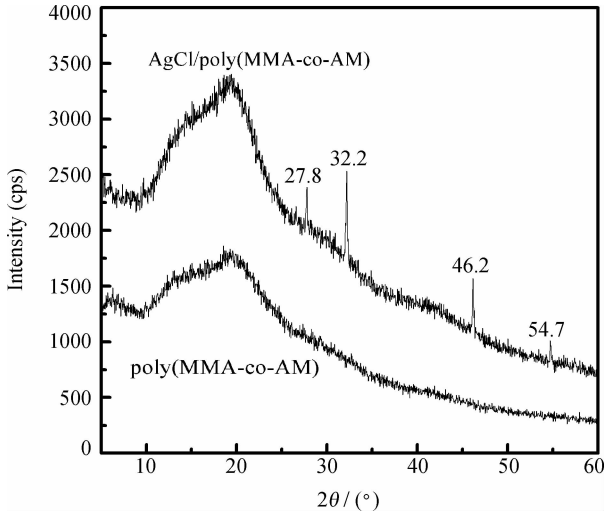


图 7　AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜与 poly(MMA-co-AM)膜的 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of AgCl/poly(MMA-co-AM) hybrid membrane and poly(MMA-co-AM) membrane

2.3　杂化膜的渗透汽化性能

不同 c_{AgNO_3} 下制备的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜，用于 50%(质量分数)苯-50%环己烷体系(30 ℃)的渗透汽化结果如图 8(a)所示。可以看出，杂化膜的渗透通量随 c_{AgNO_3} 增加而明显增大，分离因子表现出先增大后减小的趋势。从反相微乳液中形成的纳米 AgCl 粒子的紫外可见光谱和 TEM 分析可知，在 ω、$c_{C_{12}mimCl}$ 一定的情况下，当 c_{AgNO_3} 较小时(0.0375 mol/L)，通过微乳液形成的 AgCl 纳米粒子数目相对较少，平均粒径为 4.08 nm，此时获得的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜分离因子 4.2 左右，渗透通量 300 g/(m^2·h)；当 c_{AgNO_3} 增加到 0.075 mol/L 时，通过反相微乳液形成的纳米 AgCl 粒子数目与 c_{AgNO_3} 为 0.0375 mol/L 时相比增加了 9.5 倍，平均粒径为 4.25 nm，此时获得的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜分离因子 5.0 左右，渗透通量 490 g/(m^2·h)；继续增加 c_{AgNO_3} 到 0.1125 mol/L 时，通过反相微乳液形成的纳米 AgCl 粒子数目与 c_{AgNO_3} 为 0.0375 mol/L 时相比增加了 7.5 倍，平均粒径明显增大，为 6.61 nm，此时获得的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜分离因子 3.3 左右，渗透通量 775 g/(m^2·h)。这表明反相微乳液中形成的纳米 AgCl 粒子数目和粒径对杂化膜渗透汽化性能均有显著影响。c_{AgNO_3} 较小时，形成的纳米 AgCl 粒子数目对杂化膜渗透汽化性能的影响占主导地位。在粒径较小、粒子数目相对较多时，获得的 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜对苯的络合能力较强，促进传递作用较大，表现为杂化膜的渗透通量和分离因子均较大；而当 c_{AgNO_3} 较大时，反相微乳液中形成的纳米 AgCl 粒子的粒径增大，粒子粒径的影响则占主导地位，粒径增大有可能引起核壳结构中 AgCl 粒子与共聚物 poly(MMA-co-AM)界面间形成空隙，从而导致分离因子急剧下降[24]。

不同 $c_{C_{12}mimCl}$ 下制备的复合 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜，在 30 ℃情况用于 50%苯-50%环己烷体系的渗透汽化结果分离如图 8(b)所示。可以看出，杂化膜的分离因子随微乳液体系中 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增大表现出先缓慢，后明显增加的趋势，而渗透通量表现出先增大后减小的趋势。这也是由于 $c_{C_{12}mimCl}$ 的变化引起反相微乳液中形成的纳米

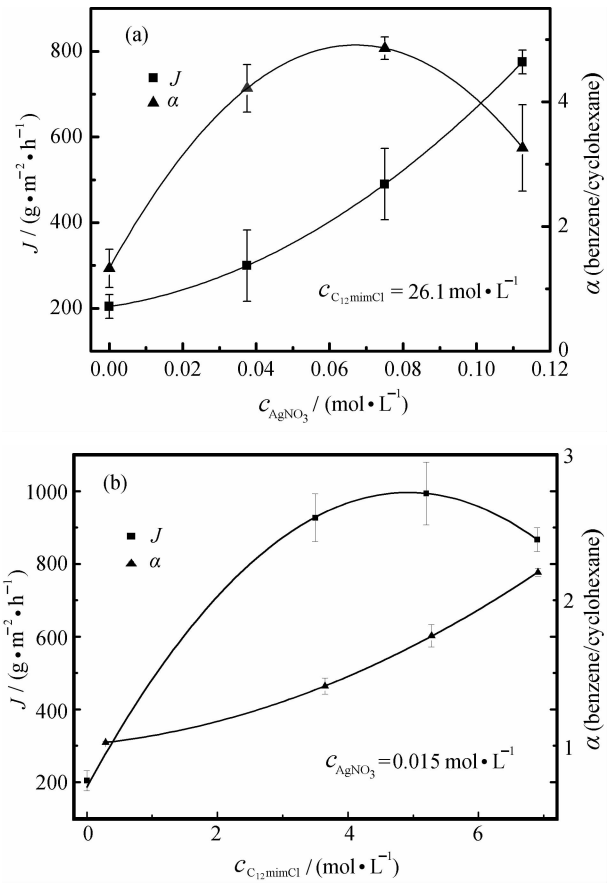


图 8　c_{AgNO_3} 与 $c_{C_{12}mimCl}$ 对 AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化膜对苯-环已烷渗透汽化性能的影响(30 ℃)

Fig. 8　Effect of c_{AgNO_3} and $c_{C_{12}mimCl}$ on pervaporation performance of the hybrid membranes for separation of benzene - cyclohexane mixtures (30 ℃)

AgCl 粒子的数目、粒径的变化所致。在 ω、c_{AgNO_3} 一定的情况下，随 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增大，反相微乳液体系中形成的纳米 AgCl 粒子的数量增多、粒径明显减小。如 $c_{C_{12}mimCl}$ 从 3.5 mol/L 增加到 5.2 mol/L 时，通过反相微乳液形成的纳米 AgCl 粒子数目增加了 3.7 倍，平均粒径由 17.29 nm 减小到 7.91 nm；当 $c_{C_{12}mimCl}$ 增加到 6.9 mol/L，纳米 AgCl 粒子的数目增加了 8.4 倍，平均粒径减小到 5.89 nm。纳米 AgCl 粒子的数目和平均粒径的变化导致杂化膜络合苯的能力随 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增大先缓慢增强，后明显提高，最终表现为杂化膜的分离因子随 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增大先缓慢增加，后明显增加，而渗透通量先增大后减小的趋势。

3　结　论

(1) 随着反相微乳液体系中 $AgNO_3$ 浓度(c_{AgNO_3})的增大，纳米 AgCl 粒子的平均粒径和粒子数量明显增加。

(2) 在一定范围内增大反相微乳液体系中的氯化-1-十二烷基甲基咪唑的浓度($c_{C_{12}mimCl}$)，有利于形成数量较多、平均粒径较小的纳米 AgCl 粒子。

(3) AgCl/poly(MMA-co-AM)杂化复合膜分离质量分数 50%苯-50%环已烷体系的渗透汽化实验结果表明：随着 c_{AgNO_3} 的增加，渗透通量明显增大，分离因子先增大后减小；而随着 $c_{C_{12}mimCl}$ 的增加，渗透通量和分离因子的变化与此相反。当 c_{AgNO_3} 和 $c_{C_{12}mimCl}$ 分别为 0.075 mol·L^{-1}、26.1 mol·L^{-1}时，杂化膜的渗透通量为 490 g/(m^2·h)，分离因子最大可达 5.0。

参考文献：

[1] Deng L Y, Kim T J, Hagg M B. Facilitated transport of CO_2 in novel PVAm/PVA blend membrane [J]. J Membr Sci, 2009, 340: 154-163.

[2] Tang X Y, Weisbrod N. Colloid-facilitated transport of lead in natural 698 discrete fractures [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 2266-2274.

[3] Burns R L, Koros W J. Defining the challenges for C_3H_6/C_3H_8 separation using polymeric membranes [J]. J Membr Sci, 2003, 211: 299-309.

[4] Kim J H, Min B R, Won J, et al. Effect of the polymer matrix on the formation of silver nanoparticles in polymer - silver salt complex membranes [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44(8): 1168-1178.

[5] Shen J N, Zheng X C, Ruan H M, et al. Preparation inorganic - organic hybrid membranes and its sorption performance of cyclohexane/cyclohexene [J]. J Membr Sci, 2007, 304: 118-124.

[6] Koh J H, Kang S W, Park J T, et al. Synthesis of silver halide nanocomposites templated by amphiphilic graft copolymer and their use as olefin carrier for facilitated transport membranes [J]. J Membr Sci, 2009, 339: 49-56.

[7] 吴礼光，项　雯，杜春慧. 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 [J]. 无机化学学报，2011，27(1)：61-65.
Wu Liguang, Xiang Wen, Du Chunhui. Synthesis of AgCl nanoparticles in F127 microemulsion and study of AgCl/F127 - PMMA organic/inorganic hybird membranes [J]. J Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(1): 61-65.

[8] Teramoto M, Takeuchi N, Maki T, et al. Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 28: 117-124.

[9] Mun S H, Kang S W, Cho J S, et al. Enhanced olefin carrier activity of clean surface silver nanoparticles for facilitated

transport membranes [J]. J Membr Sci, 2009, 332: 1-5.

[10] Kang S W, Hong J, Park J H, et al. Nanocomposite membranes containing positively polarized gold nanoparticles for facilitated olefin transport [J]. J Membr Sci, 2008, 32: 90-93.

[11] 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.

[12] Jose G T, Elisa V, Elvira G. Synthesis and characterization of Co@Ag core - shell nanoparticles [J]. J Nanopart Res, 2010, 12: 2189-2199.

[13] 江　增，吴礼光，周志军. 反相微乳液中 AgCl 纳米粒子的可控合成与 AgCl/GMA - MMA - AMPS 共聚物有机-无机杂化膜的研究 [J]. 高等学校化学学报，2011，32(1)：10-15.
Jiang Zeng, Wu Liguang, Zhou Zhijun. Systhesis of AgCl nanoparticles in W/O microemulsion and study of AgCl/GMA - MMA - AMPS copolymer organic-inorganic hybrid membranes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(1): 10-15.

[14] Margarita S D, Magali B C S. A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: The oil - in - water microemulsion reaction method [J]. J Nanopart Res, 2009, 11: 1823-1829.

[15] 张锁江，刘晓敏，姚晓倩，等. 离子液体的前沿、进展及应用 [J]. 中国科学：化学，2009，39：1134-1144.
Zhang Suojiang, Liu Xiaomin, Yao Xiaoqian, et al. Frontiers, progresses and applications of ionic liquids [J]. Science in China Series B: Chemical, 2009, 39: 1134-1144.

[16] Husein M M, Rodil E, Vera J H. Preparation of AgBr nanoparticles in microemulsions via reaction of $AgNO_3$ with CTAB counterion [J]. J Nanopart Res, 2007, 9: 787-796.

[17] Chen Z Z, Yan F, Qiu J M, et al. Sustainable polymerizations in recoverable microemulsions [J]. Langmuir, 2010, 26: 3803-3806.

[18] Lu J, Yan F, Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science [J]. Prog Polym Sci, 2009, 34: 431-448.

[19] Rabe C, Koetz J. CTAB - based microemulsions with ionic liquids [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 354(1/2/3): 261-267.

[20] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 299: 22-28.

[21] Yan F, Texter J. Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization [J]. Chem Commun, 2006, 25: 2696-2700.

[22] 孙　磊，刘爱心，黄红莹，等. 水溶性银纳米颗粒的制备及抗菌性能 [J]. 物理化学学报，2011，27(3)：722-728.
Sun Lei, Liu Aixin, Huang Hongying, et al. Preparation and antibacterial properties of water-soluble Ag nanoparticles [J]. Acta Physic-Chimica Sinica, 2011, 27(3): 722-728.

[23] Garcia-Torres J, Vallés E, Gómez E. Synthesis and characterization of Co@Ag core - shell nanoparticles [J]. J Nanopart Res, 2010, 12(6): 2189-2199.

[24] 叶　震，刘　丽，陈　勇，等. 膜法烯烃/烷烃气体分离的研究进展 [J]. 膜科学与技术，2003，23(3)：42-47.
Ye Zhen, Liu Li, Chen Yong, et al. Research progesses of olefin/paraffin gas separation based on membrane technology [J]. Membrane Science and Technology, 2003, 23(3): 42-47.