

MMA 体系注凝成型制备氧化铝陶瓷膜的研究

陈仕俊 余 阳* 林晓亮 胡鹏飞

(东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 采用有机单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)本体聚合制得 MMA 预聚液,与氧化铝粉体混合后制得陶瓷膜。并对 MMA 预聚液、陶瓷膜进行了表征。研究结果表明:在温度为 90℃,引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)用量为 0.1%(wt,质量分数),聚合时间 11.5min 条件下,制得的 MMA 预聚液黏度适宜,与 50%(固相体积分数)氧化铝粉体混合后制得的陶瓷膜表面光滑,结构完整,对分散大红染料的截留率可达 98%以上。

关键词 注凝成型,甲基丙烯酸甲酯,氧化铝陶瓷膜

Study on preparation of alumina ceramic membrane by gelcasting with MMA system

Chen Shijun Yu Yang Lin Xiaoliang Hu Pengfei

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract MMA prepolymer prepared by bulk polymerization mixed with the alumina powder to prepare the ceramic membrane. MMA prepolymer and ceramic membrane were characterized. The results showed: temperature 90℃, the initiator dosage of BPO 0.1wt%, the prepolymerization time 11.5min were the best condition for obtaining MMA prepolymer with proper viscosity. The asymmetric ceramic membrane with smooth surface and complete structure was prepared by MMA prepolymer 50% mixing with alumina powder, and the retention rate of disperse red dye was more than 98%.

Key words gelcasting, methyl methacrylate, alumina ceramic membrane

膜分离技术主要包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等方法,由于具有操作便捷、低能耗和无污染等优点,在食品、医药、化工和环保等领域应用广泛。无机陶瓷膜属于高性能膜材料的一种,是近年来快速发展的战略新兴产业。相比有机高分子膜而言,陶瓷膜具有机械强度高、耐高温、抗腐蚀、分离性能好和使用寿命长等优点,在市场推广及应用方面得到越来越多的重视^[1-2]。

陶瓷膜的制作主要有溶胶-凝胶法、固态粒子烧结法和相转化法等^[3-7]。注凝成型技术主要用于致密陶瓷及平均孔径小于 5μm 的多孔陶瓷制备^[8-9],该技术最早由美国橡树岭国家实验室的 Janney 和 Omatete 两位教授提出^[10-11],其思路是利用有机单体与原料粉体混合得到低黏度高固相体积分数的悬浮体,在引发剂与催化剂的作用下,浆料中单体交联聚合形成三维网状结构将粉体原位固化,最后经过干

燥、排胶和烧结等工艺制得所需陶瓷体。

传统注凝成型技术所用有机单体丙烯酸酯单体具有潜在的神经毒性和致癌性,实际操作不便,寻找低毒或无毒的单体代替丙烯酸酯是科研人员关注的热点^[12]。本研究创新性地选用有机玻璃原料——甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为聚合单体,利用其特殊的本体聚合方式,在非水条件下制得具有一定黏度的预聚液,按配合比与粉体混合,涂覆在未经烧结的自制支撑体后放入烘箱中使其凝胶固化,最后放入马弗炉中保温得到非对称陶瓷膜。相比于传统工艺而言,本研究所采用的单体毒性小,制成的涂膜浆料具有良好的粘结性,涂膜后能够紧密的贴附于支撑体表面,在凝胶过程中不会发生开裂。当在烧结过程中温度达到 200℃左右时,凝胶层发生软化,促进膜层与支撑体之间的粘合。因此,利用 MMA 制得的涂膜液可以在涂覆于支撑体生坯后进行一次性

基金项目:科技部 2016 年国家重点研发计划“生态与环境领域”——纺织火电行业水资源高效循环与资源回用技术及示范项目(2016YFC0400500);2016 年度东华大学中央高校基本科研业务费专项基金(16D111309)

作者简介:陈仕俊(1992-),男,硕士,主要从事陶瓷膜制备及应用方面的研究。

联系人:余阳,高级实验师。

共烧结,避免了传统陶瓷膜制备工艺中多次烧结模式,节约了能耗,同时得到的陶瓷膜表面颗粒分布均匀,光滑平整,过滤性能良好。

1 实验部分

1.1 原料及设备

高温氧化铝(中位粒径为 $10.16\mu\text{m}$),扬州帝蓝化工原料有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过氧化二苯甲酰(BPO)、分散大红、碳酸钙(CaCO_3)、氧化镁(MgO)、二氧化钛(TiO_2),国药集团化学试剂有限公司;采用注浆成型技术自制圆板式支撑体[1420°C 条件下烧结测得孔隙率 37.14% , 0.1MPa 条件下水通量 $8.91\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对分散染料截留率为 65.73%]。

电动搅拌器(RW 20型),德国 IKA 公司;采用超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;马弗炉(YFX12/160-YC型),上海意丰公司;激光粒度分布仪(BT-9300S型),丹东百特公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta-250型),捷克 FEI 公司;旋转粘度计(NDJ-1型),上海菁海公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1810型),北京普析公司;同步热分析仪(TGA, TGA/DSC 1型),瑞士 Mettler-Toledo 公司。

1.2 MMA 预聚液的制备

将 MMA 单体采用旋转蒸发仪进行减压蒸馏,除去其中含有的少量阻聚剂。取 100g 经脱阻处理后的 MMA 单体液倒入 250mL 锥形瓶中,加入少量引发剂 BPO,用保鲜膜封口与外界空气隔离。将锥形瓶采用恒温水浴锅加热,即制得具有一定黏度的 MMA 预聚液。

1.3 氧化铝陶瓷膜的制备

向粉体中掺杂少量的烧结助剂,与 MMA 预聚液按照一定的固液配合比混合,采用电动搅拌器(RW 20型,德国 IKA 公司)充分搅拌,制成黏度适宜且稳定的涂膜浆料。采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声脱泡处理后涂覆在未烧结自制支撑体生坯表面,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司) 40°C 恒温条件下凝胶,待其表面涂覆层完全固化后取出,采用马弗炉(YFX12/160-YC型,上海意丰公司)程序升温至 1420°C 保温 2h ,即制得表面光滑平整的氧化铝陶瓷膜。根据添加氧化铝粉体的中位粒径分别为 $10.16\mu\text{m}$ 、 $4.49\mu\text{m}$,制得的氧化铝陶

瓷膜分别记为 M1 和 M2。

1.4 样品的测试

采用不锈钢正压过滤器(SHXB-BZ-2型,上海信步科技有限公司)对陶瓷膜进行水通量测试,在 0.1MPa 的压强条件下进行。采用旋转粘度计(NDJ-1型,上海菁海公司)对 MMA 预聚液及涂膜液黏度进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta-250型,捷克 FEI 公司)对支撑体形貌进行观测。采用实验室自制设备对陶瓷膜孔径及其分布进行测试。采用阿基米德排水法测得无支撑体膜层的孔隙率。采用激光粒度分布仪(BT-9300S型,丹东百特公司)对粉体的粒径进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1810型,北京普析公司)对染料的吸光度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 影响 MMA 预聚液黏度的因素

MMA 预聚液的聚合在添加少量引发剂 BPO 条件下,其自由基连锁反应一般由三个基元反应组成:链引发、链增长和链终止。反应在经过一段时间的诱导期后,随着时间的延长,体系黏度逐渐增大,大分子链自由基活性降低,相互之间的结合受到影响,使链终止速率下降。然而小分子可以自由与链结合,链增长速率保持不变,结果产生自动加速效应。若不加以控制,容易出现爆聚现象。因此,为了得到黏度适宜的聚合液,对 MMA 单体进行预聚合,在适当的时间终止反应的进行是制备涂膜液的关键步骤。其中引发剂用量及温度是影响聚合的两个重要因素^[13]。

2.1.1 聚合温度对 MMA 预聚液黏度的影响

温度会引起 MMA 单体活化,引发聚合反应的进行,与聚合速率有密切的关系。当聚合温度控制不当时,易使聚合体系内部出现局部过热,伴随有气泡、褶皱现象的出现,影响后续涂膜液制备的均匀性。同时,在反应达到自动加速阶段后,若不及时切断反应的热供应,会使体系发生爆聚,导致实验失败。在引发剂 BPO 用量为 0.1% (wt,质量分数,下同)条件下,不同聚合温度对 MMA 预聚液黏度的变化曲线见图 1。从图可以看出,随着聚合温度的升高,MMA 预聚液反应所需的诱导期大大缩短,达到自动加速阶段的时间由 70°C 时的 42min ,减少到 90°C 的 14min ;同时,从 MMA 预聚液黏度的变化曲线趋势来看,在聚合温度为 70°C 条件下,自动加速阶段的变化较为平缓,温度越高加速效果越明显。

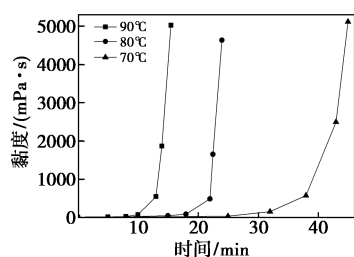


图 1 不同聚合温度对 MMA 预聚液黏度的变化曲线

2.1.2 引发剂用量对 MMA 预聚液黏度的影响

在一定量的单体中,引发剂的含量越高,分解产生的游离自由基越多,其与单体分子形成的活性链越多,从而使得到的长链分子量减少,在一定范围内,增加引发剂的含量,聚合时间会缩短^[14]。在 90℃ 水浴条件下,不同引发剂用量 MMA 预聚液黏度的变化曲线见图 2。从图可以看出,随着 BPO 用量由 0.1% (wt, 质量分数,下同) 增加到 0.3%,反应达到自动加速阶段的时间有 2~3min 的缩短,从聚合时间长短及预聚液性能考虑,选择 BPO 用量为 0.1%,在 90℃ 水浴中加热 11.5min 条件下,制得的 MMA 预聚液的黏度为 350mPa·s 左右,具有良好的流动性,适宜与粉体混合后作为涂膜液使用。

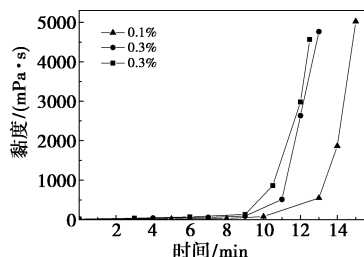


图 2 不同引发剂用量对 MMA 预聚液黏度的变化曲线

2.2 影响陶瓷膜的因素

2.2.1 氧化铝用量对涂膜液的影响

MMA 预聚液体系中,氧化铝粉体含量较低时,浆料黏度相应较低,氧化铝粉体在体系中难以稳定分散,与支撑体结合不牢固,凝胶之后易脱落;增加体系中氧化铝粉体的含量,有利于减少在凝胶及烧结过程中的体积收缩,但若是用量过高,又会导致浆料流动性降低,浆料中气泡难以消除,粉体出现团聚现象,难以铺展于支撑体表面,烧结之后易开裂。不同氧化铝用量(固相体积分数,下同)与涂膜液黏度的变化曲线见图 3。从图可以看出,随着氧化铝用量增加,涂膜液的黏度呈缓慢增长态势,但当氧化铝用量超过 55%,黏度呈急剧上升态势,该现象符合流体流变学规律,这是由于固相含量越多,体系中的可自由移动的有机相减少,粉体颗粒间距离变小,互

相之间作用力增强,趋向于团聚,使得粉体颗粒移动困难,流动性大大降低^[15];研究结果表明,在氧化铝用量为 50% 条件下,制得的涂膜液的黏度约 1000mPa·s,分散均匀、稳定,具有良好流动性。

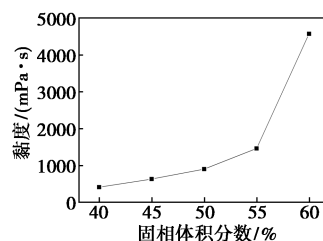


图 3 不同氧化铝用量对涂膜液黏度的变化曲线

2.2.2 温度对陶瓷膜固化时间的影响

MMA 预聚液与粉体均匀混合得到稳定的涂膜液,将其涂覆于支撑体生坯后,进行加温处理。其目的一方面是为了使预聚液中单体及短分子链继续聚合,以形成三维网状的空间结构将粉体原位固定;另一方面可将涂膜液中游离单体蒸发使之凝固成型,以形成较高强度的凝胶膜层。不同温度条件下陶瓷膜固化所需时间见表 1。从表 1 可知,温度的提升缩短了陶瓷膜的固化时间,70℃ 条件下陶瓷膜的固化时间只需要 1.2h,而在 30℃ 条件下陶瓷膜的固化时间则需要 7.6h;但是温度过高也会产生不利的影响,当温度较高时,膜表面与空气接触部分的浆料因为高温迅速固化,形成的坚硬外壳使得坯体中挥发的游离单体难以排出,造成局部气孔增多,导致成膜不均匀^[16];同时高温会使膜层在凝胶过程中产生形变,支撑体生坯易在应力作用下出现裂痕;选择温度为 40℃,保温 5.2h 条件下,制得的陶瓷膜表面光滑,成膜均匀。

表 1 不同温度条件下陶瓷膜固化所需时间

温度/℃	30	40	50	60	70
固化时间/h	7.6	5.2	3.8	2.3	1.2

2.2.3 氧化铝粒径对陶瓷膜结构的影响

M1、M2 的纯水通量、孔隙率、平均孔径见表 2。从表 2 可知,M2 的纯水通量为 780L/(m²·h)、孔隙率为 34.67%、平均孔径为 1.36μm,均比 M1 低,这是由于氧化铝粉体的粒径越小,烧结过程中较小颗粒更容易填充至大颗粒的颈部,大大提高了颗粒间的颈部接触面积,使形成的膜层具有更小的孔径及更窄的孔径分布^[17],也有利于对分散大红的吸附。同时,颗粒的粒径越小,其比表面积大,表面活性高,颗粒间的扩散距离缩短,促进粉体的烧结,在相同温度下得到的烧结体更加致密。

表 2 M1、M2 的纯水通量、孔隙率、平均孔径

样品	纯水通量 ^① /[L·(m ² ·h) ⁻¹]	孔隙率/%	平均孔径/μm
M1	2250	36.51	2.17
M2	780	34.67	1.36

注:①纯水通量在水压为 0.1MPa 条件下测试。

2.3 SEM 分析

M1(a)、M2(b)的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,M1 膜层表面颗粒之间堆积较为松散,形成的大孔较多,孔径分布范围宽。从图 4(b)可以看出,M2 膜表面颗粒分布均匀,颈部连接明显增强,呈现出更加致密的形貌,形成的孔分布集中,有利于对分散大红的截留。

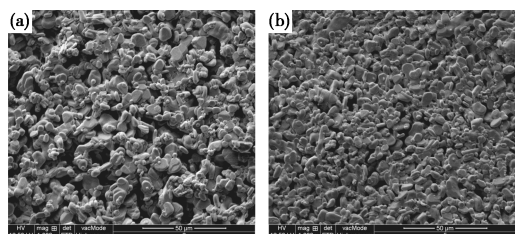


图 4 M1(a)、M2(b)的 SEM 图

2.4 陶瓷膜对分散大红的截留率分析

分散染料是染料行业中最重要的一大类,属于水溶性较低的非离子型染料^[18],在水中能分散形成均匀、稳定的悬浮液,粒径一般在 1μm 左右。在过滤水压为 0.2MPa,分散大红浓度为 50mg/L 条件下,M1、M2 对分散大红的截留率曲线见图 5。从图可以看出,在各个时间段内,M1、M2 对分散大红的截留率都稳定维持在较高的水准,其中 M2 截留率可高达 98%以上,且随着时间的增加,截留率仍有略微上升。这是随着过滤时间的延长,分散大红颗粒填充于膜大孔之中,变相降低了膜的平均孔径,使截留率有少许提升。

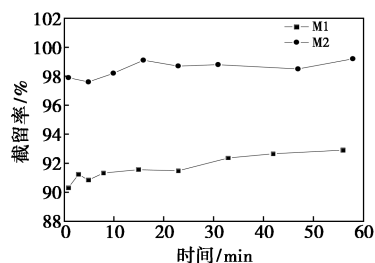


图 5 M1、M2 对分散大红的截留率曲线

3 结论

(1)利用 MMA 本体聚合制备分离层涂膜液,考察了不同温度及不同引发剂用量条件下,对 MMA 预聚液黏度的影响,研究结果表明:当引发剂

BPO 用量为 0.1%,90℃水浴中加热 11.5min 条件下,制得的 MMA 预聚液的黏度为 350mPa·s 左右,流动性良好。

(2)采用 MMA 体系注凝成型制得陶瓷膜分离层与支撑体之间结合紧密,表面平整。同时研究了不同氧化铝粉体粒径对陶瓷膜性能的影响。研究结果表明,氧化铝粉体粒径越小,制得的陶瓷膜的纯水通量、孔隙率和平均孔径均越小,分别为 780L/(m²·h)、34.67%、1.36μm,对分散大红的截留率可达 98%以上。

参考文献

- [1] 秦伟伟,宋永会,肖书虎,等.陶瓷膜在水处理中的发展与应用[J].工业水处理,2011,31(10):15-19.
- [2] 漆虹,曹义鸣.2014 年我国陶瓷膜应用新进展[J].膜科学与技术,2015,35(3):131-133.
- [3] Das N, Maiti H S. Ceramic membrane by tape casting and sol-gel coating for microfiltration and ultrafiltration application[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2009, 70(11): 1395-1400.
- [4] 魏磊,黄彦.炭辅助的固态粒子烧结工艺制备多孔 TiO₂/不锈钢膜[J].无机材料学报,2015,30(4):427-431.
- [5] Liu Y, Chen O Y, Wei C C. Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) hollow fibre membranes[J]. Desalination, 2006, 199:360-362.
- [6] Ahmad N A, Leo C P, Ahmad A L. Synthesis of superhydrophobic alumina membrane: effects of sol-gel coating, steam impingement and water treatment[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11):556-564.
- [7] 韩春芬,雷新荣.多孔无机膜的制备和应用[J].化工新型材料,2004,32(8):5-8.
- [8] Brandes C, Treccani L, Kroll S, et al. Gel casting of free-shapeable ceramic membranes with adjustable pore size for ultra- and microfiltration[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(5):1393-1401.
- [9] 卞强,张晗宇,范益群.凝胶注模法制备多孔碳化硅支撑体[J].膜科学与技术,2014,34(1):29-33.
- [10] Janney M A, Omatete O O. Gelcasting-a new ceramic forming process[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 70(10):1641-1649.
- [11] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. Gelcasting of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(3):612-618.
- [12] 谢志鹏,薄铁柱.结构陶瓷的新型凝胶注模成型技术研究与进展[J].陶瓷学报,2011,32(2):312-319.
- [13] 张丹,谢凤国,王宝军,等.甲基丙烯酸甲酯本体聚合动力学研究[J].化工生产与技术,2008,15(4):23-25.
- [14] 郑林禄,张薇.本体聚合制备有机玻璃的影响因素研究[J].化学工程与装备,2011(10):53-55.
- [15] 刘雪丽,尹洪峰,任耘,等.凝胶注模制备氧化铝多孔陶瓷及性能研究[J].硅酸盐通报,2008,27(6):1162-1165.
- [16] 石静,胡一晨,宋宏建.熔石英陶瓷凝胶注模成型的凝胶固化过程及其影响因素[J].硅酸盐通报,2004,23(5):109-111.
- [17] 汪永清,侯静鹏,常启兵,等.粉体粒径对氧化铝陶瓷膜孔径的影响及控制[J].人工晶体学报,2015,44(11):3245-3249.
- [18] 陈荣芹.分散染料发现六十年回顾(一)[J].印染,2015(9):48-51.

收稿日期:2017-04-05

修稿日期:2018-05-30