

溶胶凝胶法合成聚酰亚胺-二氧化钛杂化膜*

李传峰 钟顺和**

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 溶胶凝胶法制备了负载型聚酰亚胺-二氧化钛杂化膜,采用扫描电镜、红外光谱、TG-DTA、压汞法和气体渗透性能测试装置对膜材料的表面形貌、表面结构、热性能、孔径分布和气体渗透性能进行了表征.结果表明,杂化膜材料形成了有机相包裹无机相的交联结构;聚酰亚胺与二氧化钛粒子形成了新型键联结构;其热分解温度随二氧化钛含量的增加而降低,在450℃以下热稳定性优于聚酰亚胺膜材料;平均孔径随二氧化钛含量增大而增大,孔径分布趋于弥散; N_2 、 H_2 和 CO_2 在膜内渗透由Knudsen扩散控制, H_2O/N_2 分离因子均大于Knudsen扩散值,表现出良好的亲水性.

关键词 溶胶凝胶法,聚酰亚胺-二氧化钛杂化膜,热性能,结构表征,分离性能

现代科学技术的飞速发展对材料种类和性能提出了更高的要求,杂化材料已成为继单组分材料、复合材料和梯度材料之后的第4代材料^[1].有机无机杂化材料集有机高聚物和无机材料两者的优点于一身,近年来越来越受到人们的重视.溶胶凝胶法能在较温和的条件下形成无机骨架,易于成型和掺杂,因此能够在有机相中引入无机相而不会降低其性能,同时溶胶凝胶反应过程在材料表面剩余大量的氢键簇,这就为合成杂化材料提供了有利的条件^[2].

聚酰亚胺(PI)是一种性能优良的有机聚合工程材料,具有突出的耐热性、耐磨、耐辐射性、良好的电绝缘性以及良好的耐化学性,具有很高的气体渗透性,可在较高温度下作为气体的分离材料.人们将其与碳或二氧化钛^[3,4]等无机物制成杂化材料表现出更为优异的热性能、力学性能、气体分离性能以及光学性能等物理化学综合性能.对聚酰亚胺-二氧化钛(PI- TiO_2)杂化体系的研究最初是用于光学领域的,对 TiO_2 质量含量低于5%的杂化材料研究较多,而对高 TiO_2 含量的杂化体系研究较少.本研究拟采用金属有机化合物的溶胶凝胶反应与聚合反应相结合制备出高 TiO_2 含量的PI- TiO_2 杂化膜,利用ESEM、IR、TG-DTA、压汞实验和气体渗透性能测试装置对其进行表征,以期用于气体的除水除湿领域和有水生成的有机催化反应过程.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

均苯四甲酸二酐(PMDA),工业纯,辽宁鞍山华兴化工有限公司,使用前经脱水干燥处理.对苯二胺(pp'-PDA),分析纯,北京津龙化学试剂有限公司. N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市化学试剂批发公司.钛酸丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$),化学纯,天津市化学试剂一厂.

1.2 聚合钛溶胶的制备

将 $Ti(OC_4H_9)_4$ 溶于所用丁醇量的一半中,记为A溶液,去离子水、醋酸和丁醇的混合溶液记为B溶液.在恒温35℃、搅拌和冷却回流条件下将B溶液缓慢滴入到A溶液中,继续反应1h,所得溶液陈化24h得半透明乳白色聚合钛溶胶.所用原料用量及配比如表1所示:

Table 1 The materials content for preparing poly-titanium sol*

	$Ti(OC_4H_9)_4$	H_2O	CH_3COOH	C_4H_9OH
Volume (mL)	34	5.4	17.3	43.3

* Molar ratios of H_2O : CH_3COOH and H_2O : $Ti(OC_4H_9)_4$ are 3:1, respectively

1.3 PI- TiO_2 前驱体聚酰胺酸-二氧化钛(PAA- TiO_2)溶胶的制备

称取0.0144 mol的PMDA和PDA分别溶解于25 mL的DMF溶剂中,在密闭和强力搅拌条件下,采用正加料法,将PMDA的DMF溶液缓慢滴加到

* 2001-07-06 收稿,2001-10-16 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29546003);** 通讯联系人

PDA 的 DMF 溶液中,15℃ 反应 1 h,然后升温至 25℃,继续搅拌反应 3 h 得到深绿色有些粘稠的聚酰胺酸(PAA)的 DMF 溶液,置于 0℃ 下保存以待用。

在 25℃、密闭搅拌条件下,将一定量的聚合钛溶胶缓慢滴加到 PAA 的 DMF 溶液,继续搅拌 1 h,移至 CQ-50 型超声波发生器中超声反应 2 h,密闭陈化 48 h 后即制得 PAA-TiO₂ 溶胶。

1.4 镀膜过程

将自制的硅藻土-莫来石(K-M)负载的 TiO₂ 复合陶瓷膜管^[5]浸渍于 PAA-TiO₂ 溶胶中 5 min,自然干燥 24 h,重复浸渍-干燥过程 3 次。

1.5 干燥及亚胺化

经镀膜处理后的膜管和 PAA-TiO₂ 溶胶在自然条件下凝胶化,然后分别置于 60℃,100℃,200℃ 和 300℃ 下分别热处理 6 h,1 h,1 h 和 3 h,即制成 PI-TiO₂ 杂化膜,制备流程图如图 1 所示。

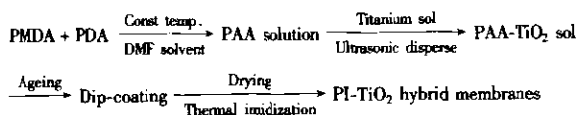


Fig.1 Procedure for synthesizing PI-TiO₂ hybrid membranes

为了便于研究 TiO₂ 的引入对杂化膜材料性能的影响,实验中一并制备了 PI 膜材料,其直接由 PAA 溶液干燥和亚胺化得到。

2 表征方法

Philips XL30 型 ESEM 观测杂化膜在亚胺化前后的表面微观形貌。

HITACHI 270-30 型红外光谱仪表征膜材料的结构。KBr 负载法制样,试样在 0.1 Pa 真空下净化表面 2 h,室温下双光路法进行扫描并平滑两次作为其红外谱图。

WCT-1 型热分析仪测定膜材料的 TG-DTA 性能,空气气氛下,升温速率为 10 K/min,数据由 RSZ 热分析系统处理。

由压汞法测定膜孔径分布,所用仪器为 Autopore 9220 II 型测孔仪。

气体渗透性能测试在自制的膜反应渗透性能测试装置上进行。膜管放入不锈钢制膜反应器中,两端用硅橡胶密封,气体进出口均有压力显示。测定之前先通入测试气体置换管路中的空气 0.5 h,待系统稳定,色谱检测不到空气峰时开始测量。其中 H₂、N₂、CO₂ 是在常温下直接测试,而水蒸气由

N₂ 通过水蒸汽发生器夹带进行测试。

3 结果与讨论

3.1 膜材料的组成

本研究制备了四种不同 TiO₂ 含量的聚酰亚胺-二氧化钛杂化膜材料,组成情况如表 2 所示,其中 TiO₂ 的含量是假定材料中 Ti 元素全部是以 TiO₂ 形式存在并且膜材料是完全亚胺化的。

Table 2 The constitution of membrane materials

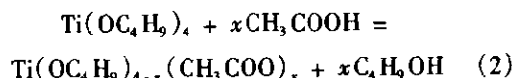
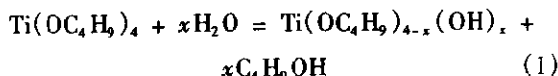
Samples	TiO ₂ (wt%)	PI:TiO ₂ (moler ratio)
T5	5%	5.25:1
T10	10%	2.48:1
T15	15%	1.56:1
T20	20%	1.11:1

膜材料随 TiO₂ 含量的增加变得不均匀,有颗粒状粒子析出,当 TiO₂ 质量含量超过 25% 时在将聚合钛溶胶滴入 PAA 的 DMF 溶液时立即凝聚成粗纤维状凝胶,不能用于后续的镀膜过程。新制备的 PAA-TiO₂ 溶胶颜色由墨绿色向褐绿色过渡,干燥和亚胺化后均呈深橙黄色。

3.2 合成过程

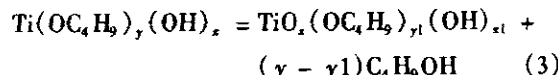
合成聚合钛溶胶的过程为放热反应,主要发生以下水解和聚合反应。

水解反应:



其中 $x < 4$ 。

溶解在丁醇中的部分水解产物立即缩合形成氧桥连接的聚合链:



其中 $x1 < x$; $y1 < y$; $z = [4 - (x1 + y)]/4$; z 为每个钛原子形成的氧桥数

TiO₂ 球形质点相互连接,多为成线性排列^[6]。CH₃COO⁻ 离子在水解和聚合反应中不是首先离去,而仍然键合在 Ti 原子上^[7],控制醋酸的加入量可以控制 Ti(OC₄H₉)₄ 的水解过程,因此配料情况会影响到聚合钛胶体粒子的大小以及后续制备过程的分散均匀程度。在 TiO₂ 胶体的制备过程中,水的用量是小于化学计量的,加入到 PAA 的 DMF 溶液中,在剧烈搅拌下,PAA 会释放出一部

分分子内缩合水,继续参与 TiO_2 胶体的水解和缩聚,这一过程一方面提高了体系溶胶-凝胶反应的活性,同时也加速了两相之间的交联,有利于合成出相分离尺寸小、材质均匀的杂化体系。

3.3 电镜观测结果

图 2 为 PI- TiO_2 杂化膜干燥后亚胺化之前的 ESEM 图,放大倍数分别为 10000 倍和 2000 倍。白色球形颗粒为 TiO_2 粒子,周围为 PAA 有机聚合物,有机相为连续相,可见在膜表面处 TiO_2 粒子随机地分散在 PAA 中,大部分被有机相覆盖在膜内。PI- TiO_2 杂化膜材料经热亚胺化后,PI 或多或少地成纤维状结构,PI 和 TiO_2 粒子的交联变得复杂,由于 TiO_2 相的存在,有机相的受热收缩受到了一定的制约,原位收缩产生了较多的微孔,图 3 中小圆点为外层被 PI 包裹的 TiO_2 粒子,粒子尺寸较亚胺化前有较大地增加。一方面由于经过热处理,粒子发生了部分聚集,另一方面是由于无机相被有机相包裹,从而增大了粒子的表观尺寸。

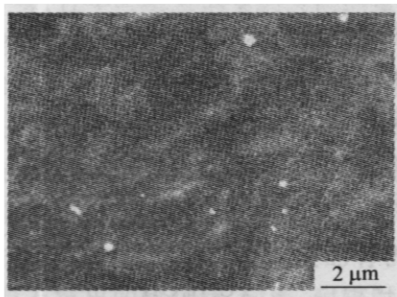


Fig. 2 ESEM photograph of T5 membrane before imidization

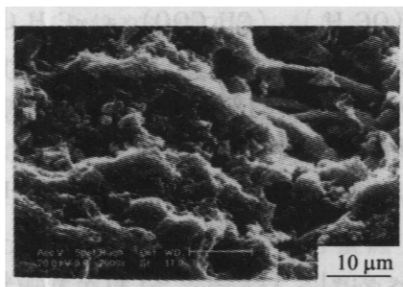


Fig. 3 ESEM photograph of T5 membrane after imidization

3.4 红外分析结果

图 4a 为 PMDA-PDA 型聚酰亚胺的 IR 谱图,由文献[8]可知,1780 cm^{-1} 、1724 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 处吸收峰归属 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称、对称和弯曲振动吸收峰,1545 cm^{-1} 为仲酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动的特征峰,1376 cm^{-1} 为亚胺环 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动^[9],918 cm^{-1} 处吸收峰归属于 COOH 基团的特征峰,528 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 面内弯曲振动吸收峰,

其余大部分为骨架吸收峰,由此可知,在本实验 300℃ 热处理条件下, PAA 亚胺化不完全。图 4b 为 PI- TiO_2 杂化膜材料的红外谱图,与图 4a 图相比,由于 TiO_2 的引入,仲酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰消失了,1724 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 处峰位置发生了明显的变化,分别移至 1708 cm^{-1} 和 1364 cm^{-1} 处,而在 1552 cm^{-1} 、1606 cm^{-1} 和 964 cm^{-1} 处产生了新的吸收峰,分别归属于 $\text{Ti}-\text{O}$ 与羧酸成键的特征峰^[10]、羧酸根反伸缩振动吸收峰以及与 $\text{Ti}-\text{O}$ 键合的振动吸收峰,实验还发现 1122 cm^{-1} 处的吸收峰随强度 TiO_2 含量的增加而变强,认为该吸收峰是与 TiO_2 是有关的,由文献[11]可知,其归属于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 键的吸收振动。综上分析可以认为 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解缩合生成钛胶,继而和 PAA 发生部分酯化反应,形成键联结构,在干燥和亚胺化过程中与仲胺形成配位结构,推测 PI- TiO_2 杂化膜材料的结构模型如图 5 所示。

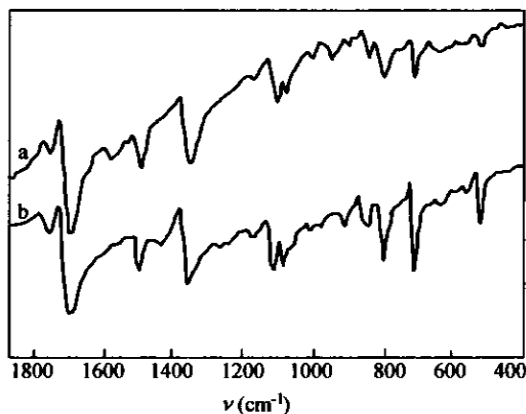


Fig. 4 IR spectra of PI and PI- TiO_2

a) PI; b) PI- TiO_2

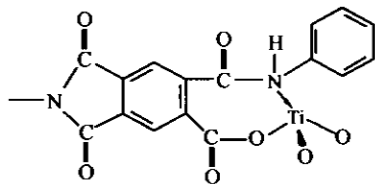


Fig. 5 The structure model of PI- TiO_2 hybrid membrane materials

3.5 TG-DTA 分析结果

热性能是衡量杂化材料的一个重要指标,采用不同的合成路线所制备的杂化材料其热性能是不同的。由图 6 和表 3 可知,PI- TiO_2 杂化膜材料在 80~150℃ 有少量质量减少,归因于吸附水的

失去,而在 450℃之前基本上没有质量和热效应的变化,说明该杂化材料具有较高的耐热性能和较高的分解温度,可用于低于 450℃下的操做条件.同 PI 材料相比,杂化材料的热分解温度均有明显的降低,但在 450℃之前稳定性却增加了,这是由于 TiO₂ 无机粒子对杂化材料性能的影响是复杂的和多方面的,一般存在两种相反的作用,一方面是有有机聚合物和无机粒子形成氢键或其他配位键,客观上限制了 PI 的热振动,致使材料的热性能提高,另一方面由于无机粒子的引入改变了原有的网络结构,破坏了其有机聚合物原有的空间结构,形成了聚合分子量较小,纤维状的新型结构.在 PI-TiO₂ 体系里,后一种作用力是占主要作用的.随着 TiO₂ 含量的增加,纤维状结构所占比重增大.

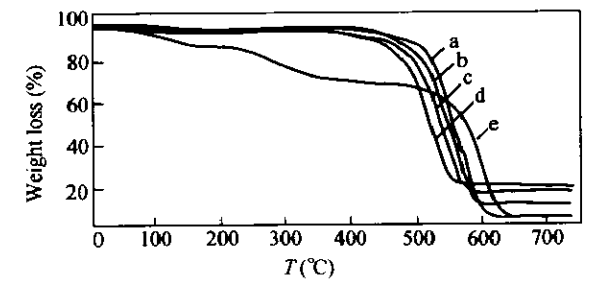


Fig. 6 The TG curves of PAA and PI-TiO₂ membrane materials
a) T5; b) T10; c) T15; d) T20; e) PAA

Table 3 The decomposing temperature of PI and PI-TiO₂ membrane materials

Samples	$T_{\text{orig}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{end}}(^{\circ}\text{C})$
PAA	520	600	650
T5	492	549	602
T10	478	543	590
T14	471	536	579
T20	462	527	564

3.6 孔径分布的测定结果

由图 7 可见,PI-TiO₂ 杂化膜的孔径分布随着 TiO₂ 含量的增加而有所不同程度的增大,平均孔径分别为 23、24.7、27.5 和 30.1 nm,孔径分布趋于弥散,这是与其特殊的层状结构是有关的.TiO₂ 粒子的引入,一方面增大了杂化膜材料的相分离尺寸,破坏了原来 PI 网络聚合结构,杂化纤维状

结构趋于明显;另一方面,随着杂化体系中 TiO₂ 粒子在量上的增加,产生了大小不一的粒子,易导致粒子的聚集,从这个角度来看,高 TiO₂ 含量有利于提高气体的渗透通量,而不利气体的选择渗透.

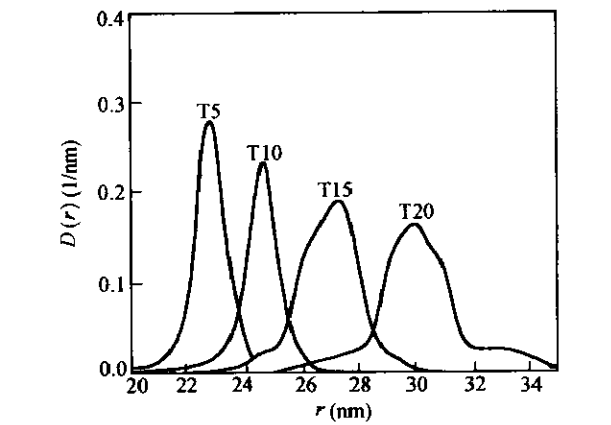


Fig. 7 Pore-size distribution of the PI-TiO₂ hybrid membrane

Table 4 Permeability coefficients of PI-TiO₂ hybrid membranes

Samples	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O/N ₂
T5	176.2	4.48	83.64	10.1
T10	262.8	7.47	137.4	7.8
T15	361.4	10.45	179.2	4.3
T20	212.08	12.84	439.1	2.5

Permeability coefficient P: $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

3.7 气体的渗透性能

在实验压力范围内,纯气体的渗透系数随压力的变化不明显,在膜内的渗透由 Knudsen 扩散控制.表 4 为不同 TiO₂ 含量的聚酰亚胺-二氧化钛杂化膜的气体渗透系数和 H₂O/N₂ 的分离系数,由此可见,杂化膜的 H₂O/N₂ 的分离系数均高于努森扩散的理论值,这是由于该杂化膜对 H₂O 具有选择性,而对 N₂ 则不具有.在常温下对气体的渗透性能远优于聚酰亚胺有机聚合物膜,其对水蒸汽优良的渗透性能将为其在原料或产品的除水和除湿,特别是在有水蒸气生成的有机反应过程中膜催化等领域研究和应用奠定了一定的基础.随着 TiO₂ 含量的增大,膜对气体的渗透量是增大的,但 H₂O/N₂ 的分离系数却降低了,这与其孔径的增大和孔径分布的弥散趋势是一致的.

REFERENCES

- 1 Chen Yirui(陈贻瑞), Wang Jian(王建). Basic Materials and New Materials (基础材料与新材料). Tianjing(天津): Tianjin University Press(天津大学出版社), 1994. 223 ~ 274
- 2 Livage J, Sanchez C. J Non-Cryst Solids, 1992, 145: 11 ~ 19
- 3 Yoshida M, Lal M, Kumar D, Prasad P N. J Mater Sci, 1997, 32: 4047 ~ 4051
- 4 Hide F, Nito K, Yasuda A. Thin Solid Films, 1994, 240: 157 ~ 16
- 5 Li Qing(李青). Study on the Design, Preparation and Application of Inorganic Membranes for Selectives Separation of Ethylene During Catalytic Reaction Process(选择性分离催化反应产物乙烯的无机膜材料设计). Tianjin University Doctor Peter(天津大学博士学位论文), 1999
- 6 Anderson M A, Gieselmann M J, Xu Qunyin. J Membr Sci, 1988, 39: 243 ~ 258
- 7 Sanchez C, Livage J, Henry M, Schrotter J C. J Non-Cryst Solids, 1988, 100: 65 ~ 76
- 8 Kusakabe K, Ichiki K, Hayashi J-I, Maeda H, Morooka S. J Membr Sci, 1996, 115: 65 ~ 75
- 9 Smaih M, Schrotter J-C. J Membr Sci, 1999, 161: 157 ~ 170
- 10 Murakame Y, Matsumoto T, Takasu Y. J Phys Chem, B, 1999, 103: 1836 ~ 1840
- 11 Harris M T, Byers C H. J Non-Cryst Solids, 1998, 103: 49 ~ 64

POLYIMIDE-TITANIA HYBRID MEMBRANE PREPARED BY THE SOL-GEL PROCESS

LI Chuanfeng, ZHONG Shunhe

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Supported polyimide-titania hybrid membranes were prepared by sol-gel technique and characterized by the methods of ESEM, IR, TG-DTA, mercury porosimetry and gas permeability measuring apparatus to get their surface morphology, structure, thermal performance, pore size distribution and gas permeability properties. The results showed that new type structure of organic phase containing inorganic phase between polyimide and titania particle by bond conjunct was formed. The decomposing temperature was decreased with the increasing of TiO_2 contents, and the thermal stability was better than polyimide materials under the temperature of 450°C . The pore size increased with the increasing of TiO_2 contents, and pore size distribution tended to disperse. The permeability of N_2 , H_2 and CO_2 across the membrane were controlled by Knudsen diffusion, and the membrane exhibited outstanding hydrophilicity since their permeation coefficients of $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ are higher than the Knudsen diffusion values.

Key words Sol-gel technique, Polyimide-titania hybrid membranes, Thermal properties, Structure characterization, Separation properties