

负载型聚酰亚胺-二氧化硅-银杂化膜的制备和表征*

邵怀启 钟顺和**

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了硅藻-莫来石负载的 SiO_2 ($\text{SiO}_2/\text{K-M}$) 负载的聚酰亚胺-二氧化硅-银杂化膜, 采用 IR、TGA、SEM、XRD、氮吸附、气体渗透性能测量等方法对膜的性能进行了表征. 银的加入使杂化溶胶的粘度增大, 膜孔径增大, 孔径分布弥散; 二氧化硅在杂化膜中以无定型存在, 银以氯化银的形式存在; Ag^+ 和聚酰亚胺中的氮以配位键络合在一起, 丙烯通过双键吸附在 Ag^+ 上; 杂化膜热稳定性随二氧化硅的加入而增加, 随银的加入而降低. 丙烯/丙烷在杂化膜上的分离因子为 3.54 ~ 4.1, 银的加入对丙烯的传输有明显的促进作用.

关键词 聚酰亚胺, 二氧化硅, 银, 杂化膜, 促进传输

低碳烯烃/烷烃的分离是石油化工过程中的一个难题. 传统工艺采用低温精馏方法, 需要低温和高压, 能耗较高, 随着人们对膜过程研究的深入, 膜技术分离烯烃/烷烃混合物的方法正逐渐引起人们的重视. 采用 Al_2O_3 修饰的 SiO_2 膜, 丙烯/丙烷的分离因子只有 1.7^[1]; 聚酰亚胺类膜对丙烯/丙烷具有较好的分离效果, 但聚酰亚胺膜存在易塑化, 通量低等缺点^[2]; 碳分子筛膜具有较好的分离效果和较高的使用温度, 但也存在渗透通量低等缺点^[3].

过渡金属的添加能够改善膜的气体分离性能^[4], 烯烃的 π 键能够和某些过渡金属离子 (Ag^+ 、 Cu^+) 的 σ 和 π 轨道键合, 使 Ag^+ 、 Cu^+ 有选择的吸附烯烃, 从而使烯烃从烯烃/烷烃混合物中分离出来^[5]. 如采用 Ag^+ 来修饰 SiO_2 膜, 乙烯/乙烷的分离因子为 1.25, 高于 SiO_2 膜的分离因子 (≈ 1)^[6].

考虑到聚酰亚胺对丙烯/丙烷的分离效果和 Ag^+ 与烯烃的相互作用, 本文采用加入银的聚酰亚胺-二氧化硅杂化膜作为丙烯/丙烷的分离材料, 以期获得良好的丙烯/丙烷分离效果和较高的使用温度.

1 实验部分

1.1 杂化溶胶的制备

称取近等摩尔量的均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和对苯二胺 (PPD) 分别溶解于一定体积的 DMF 溶剂中, 在氮气保护和强力搅拌下, 将 PMDA 缓慢滴

加到 PPD 溶液中, 15℃ 反应 1 h, 然后升温至 25℃ 反应 3 h, 得到聚酰胺酸 (PAA) 的 DMF 溶液 (PAA/DMF), 置于低温下待用. 采用正硅酸乙酯 (TEOS) 作为硅源, 按 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})/n(\text{H}^+) = 2/1/0.06$ 配比量取盐酸和去离子水的混合溶液, 在 80℃ 恒温 and 强力搅拌下滴加到 TEOS 的乙醇溶液中, 反应 1 h 得到透明的硅溶胶, 常温老化 3 ~ 4 天后待用.

在强力搅拌和避光条件下, 将 AgNO_3 溶于一定 DMF 溶液中, 然后与 PAA/DMF 溶液混合均匀. 在 25℃, 将一定量的硅溶胶缓慢滴加到 PAA- AgNO_3 /DMF 溶液, 继续搅拌 1 h, 移至 CQ-50 型超声波发生器中反应 2 h, 密闭陈化, 即制得前驱体 (PAA- SiO_2 - AgNO_3) 溶胶.

1.2 杂化膜的制备

在常温、洁净环境中, 将自制的硅藻土-莫来石负载的 SiO_2 ($\text{SiO}_2/\text{K-M}$) 陶瓷膜管竖直浸渍于 PAA- SiO_2 - AgNO_3 溶胶中 3 min, 继而自然干燥 24 h, 并重复浸渍-干燥过程 3 次, 然后在 60℃、100℃、200℃、300℃ 和 350℃ 分别干燥和煅烧 6 h、1 h、1 h、1 h 和 3 h, 即制成负载型 PI- SiO_2 -Ag 杂化膜. 杂化膜的组成及其表示见表 1.

1.3 杂化膜的表征方法

杂化溶胶粘度采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测定, 使用 0 号转子. 杂化膜的热分析在 WCT-1 型热分析仪上空气气氛下进行, 升温速率为 10 K/min. 杂化膜的微观形貌在 Philips XL30 型 SEM

* 2004-03-25 收稿, 2004-05-14 修稿; 国家重大基础研究前期研究专项 (项目号 2001CCA03600) 资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

Table 1 The composition of hybrid membrane supported on SiO₂/K-M

Marks	PI	PS	PA	PSA1	PSA2	PSA3	PSA4	PSA5
PI:SiO ₂ :Ag (mol ratio)	-	1:3:0	8:0:1	20:60:1	16:48:1	8:24:1	4:12:1	2:6:1

上进行观测.杂化膜的红外光谱表征在 Hitach 270 ~ 30 型红外光谱仪上进行, KBr 压片法.杂化膜的晶相结构在日本理学 2308 X-射线衍射仪上测定, 粉末法.杂化膜孔径分布在美国 Quantachrom 公司的 Chembet 3000 型吸附仪上测定, 将杂化膜层小心从膜表面刮下, 在 -196℃ 测氮气吸附量, 计算时去除支撑体孔径得到杂化膜孔径分布. 气体渗透性能测试在自制的装置上进行, 具体测试装置和过程见文献[7].

2 结果和讨论

2.1 原料比对杂化溶胶粘度的影响

涂膜液的粘度对涂膜质量有较大的影响. 二氧化硅和 AgNO₃ 含量对杂化溶胶粘度和胶凝时间的影响见图 1 和图 2. 从图 1 中看出, PAA-SiO₂-AgNO₃ 体系的粘度随二氧化硅含量增加进而增大, 胶凝时间从 30 天降低到 4 天. 由于杂化溶胶中二氧化硅胶粒的存在, 限制了有机单体的链运动, 影响着有机体的聚合度和有机相的分散情况. 从图 2 中看出, 少量 Ag 的加入对 PAA-SiO₂-AgNO₃ 粘度影响并不大, 但随着 AgNO₃ 含量的增加, 杂化溶胶的粘度快速增大, 胶凝时间急剧缩短. 硅溶胶中存在少量水, AgNO₃ 溶于水形成带电粒子, 吸附在硅溶胶粒子周围, 影响了胶体粒子的双电层平衡, 改变了硅溶胶中 TEOS 的水解速率, 同时也影响到有机聚合链的团聚, 使溶胶粘度增加, 胶凝时间变短.

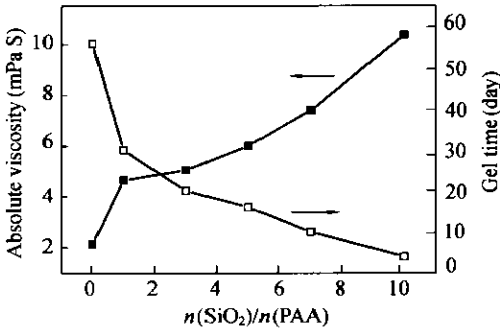


Fig. 1 Effect of SiO₂ content on absolute viscosity and gel time of hybrid sol
 $n(\text{PAA})/n(\text{Ag}^+) = 8$

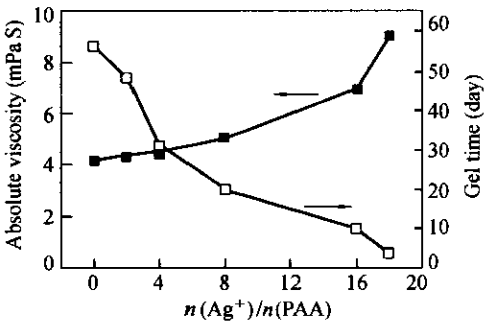


Fig. 2 Effect of AgNO₃ content on absolute viscosity and gel time of hybrid sol
 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{PAA}) = 3$

2.2 溶胶的老化

杂化溶胶粘度随时间的关系见图 3. 杂化溶胶的粘度在最初 0~4 天增加较快, 说明硅溶胶水解速率较快; 4~20 天内硅溶胶水解过程缓慢进行, 粘度缓慢增加; 在 20 天以后, 溶胶粘度快速增大, 此时硅溶胶进一步水解形成网状, 限制了有机粒子和无机粒子的运动, 此时的溶胶粘度用于涂膜过程会使膜表面厚度不均匀, 溶胶难以渗入到载体内部, 对表层与载体的结合不利, 涂膜后表面出现裂纹, 所以溶胶老化时间以 4~20 天为宜.

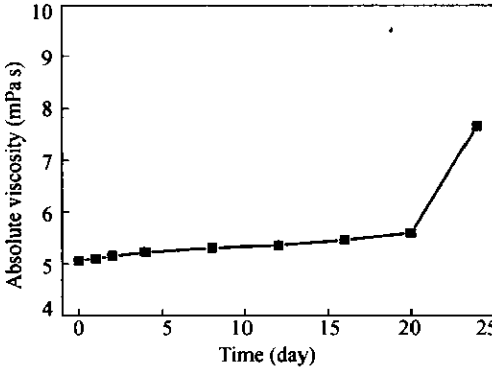


Fig. 3 Variation of absolute viscosity of hybrid sol with time
 $n(\text{PAA}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Ag}^+) = 8:24:1$

2.3 杂化凝胶和杂化膜的化学结构及气体吸附性能

杂化干凝胶和杂化膜的红外谱图见图 4. 图 4 (a) 中, 1778 cm⁻¹ 吸收峰为芳香型羧酸中 C=O 不对称伸缩吸收峰, 1720 cm⁻¹ 为芳香型羧酸中 C=O 的对称振动, 1516 cm⁻¹ 为苯环的振动,

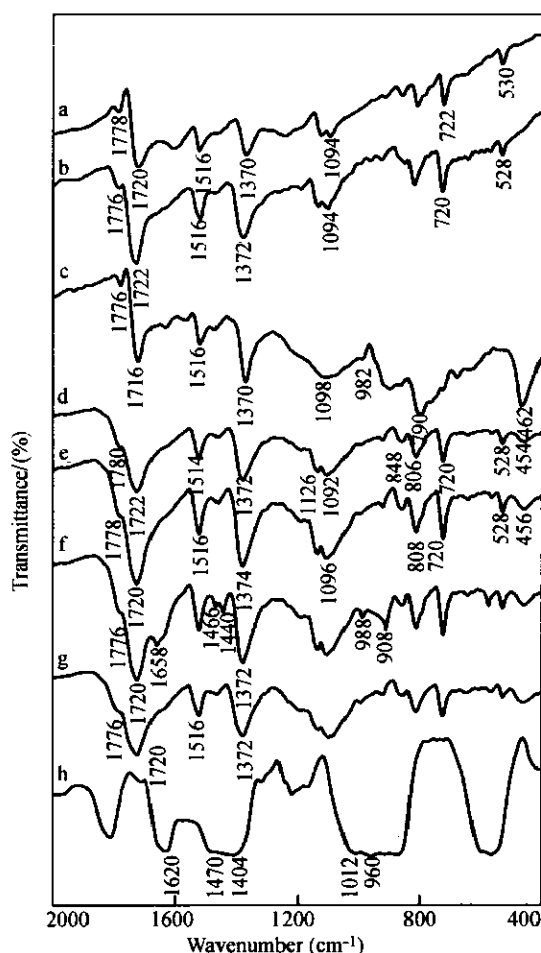


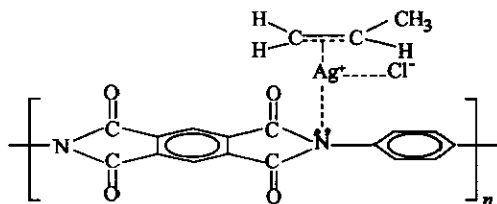
Fig. 4 IR spectra of xerogels and hybrid membrane

a) PAA; b) PAA-Ag; c) PAA-SiO₂; d) PAA-Ag-SiO₂; e) PI-Ag-SiO₂; f) PSA + C₃H₆ (ads); g) PS + C₃H₆ (ads); h) propylene

1370 cm⁻¹为 C—N—C 的伸缩振动, 1094 cm⁻¹为 C—O—键的振动, 722 cm⁻¹为 C=O 的弯曲振动, 530 cm⁻¹为 C—C=O 的面内弯曲振动^[8]. 图 4 (b)中, 羧酸中 C=O 的对称振动吸收峰紫移到 1722 cm⁻¹, C—N—C 的伸缩振动吸收峰紫移到 1372 cm⁻¹, 说明银的引入改变了 C=O 和 C—N—C 振动的强度, 这可能是在 N 中存在孤对电子, 能够与 Ag⁺ 形成络合作用^[9], 使 PAA 体系中电子云密度降低, C=O 和 C—N 振动增强. 图 4 (c)中, 1000 ~ 1200 cm⁻¹的宽峰和 462 cm⁻¹为 Si—O—Si 振动吸收峰, 在 PAA 中 C=O 的对称振动吸收峰红移到 1716 cm⁻¹, 应该是 Si—OH 中 H 和 C=O 形成氢键的结果^[9]. 其它特征吸收峰变化不大, 说明 PAA 和硅溶胶以氢键相连, 从而使有机物和无机物之间结合较紧密. 图 4(d)的规律和 (b)类似, Ag⁺ 的加入与 N 络合而使 C=O 的对称

振动吸收峰和 C—N—C 的伸缩振动吸收峰紫移. 亚胺化后的 IR 谱图 4(e)中, 亚胺环的存在使 C—N 吸收峰紫移, 由于电子会在亚胺环上重新分布, 使 C=O 键能量降低. 图 4(h)为丙烯的 IR 谱图, 1620 cm⁻¹为 C=C 伸缩振动吸收峰, 1470 cm⁻¹为 —CH₃ 反对称变形吸收峰, 1404 cm⁻¹为 —CH₃ 对称变形吸收峰, 1012 cm⁻¹为乙烯基双碳上氢的面外弯曲振动吸收峰, 960 cm⁻¹为乙烯基同碳双氢面外弯曲振动吸收峰^[10]. 图 4(f)中, 在 1658 cm⁻¹、1466 cm⁻¹、1440 cm⁻¹、988 cm⁻¹和 908 cm⁻¹处出现新的吸收峰, 其中, 1466 cm⁻¹和 1440 cm⁻¹为归结为 —CH₃ 变形振动吸收峰, 988 cm⁻¹归结为双碳上氢的面外弯曲振动吸收峰, 908 cm⁻¹归结为同碳双氢面外弯曲振动吸收峰, 而 1658 cm⁻¹可认为是由 1620 cm⁻¹紫移而来, 同丙烯吸收峰相较, 各吸收峰均有较大的位移, 其中与乙烯基及乙烯基氢有关的各吸收峰位移较大, 可以认为乙烯基为丙烯的吸附位. 由于杂化膜红外谱图并没有大的变化, 对比图 4(g), 认为吸附位应是不显红外吸收的 Ag⁺, Ag⁺ 的外围电子轨道为 4d⁹5s¹, 其中 4d 和 5s 均存在空轨道, 而 C=C 双键的电子云密度较大, 会填充到 Ag⁺ 空轨道中, 从而在 Ag⁺ 形成较强的化学吸附, 使 C=C 上电子云密度降低, 红外吸收峰紫移^[11].

根据 IR 表征结果, 可以认为丙烯在杂化膜上的吸附模式为:



2.4 杂化膜的热性能

杂化膜的热失重结果见图 5. 向聚酰亚胺中加入二氧化硅, 膜的热分解温度大大升高, 由于二氧化硅聚合物和聚酰亚胺之间形成互穿网络结构, 从而阻碍了聚酰亚胺分子链和链段之间的热运动, 提高了热分解温度. 银盐的加入则对聚酰亚胺的热运动和热分解起到催化的作用, 使热分解温度降低. 随着银盐含量的增加, 热催化作用增强, 而且有机-无机分相程度增加, 使杂化膜的热稳定性降低. 对于所有的杂化膜, 可以在 450℃ 以下使用.

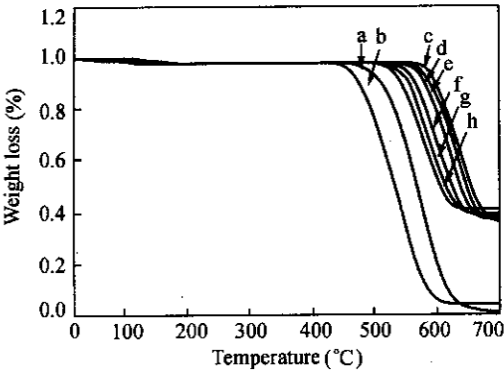


Fig. 5 The TGA curves of hybrid membrane
a) PI; b) PA; c) PS; d) PSA1; e) PSA2; f) PSA3; g) PSA4; h) PSA5

2.5 杂化膜的晶相结构

PSA3 杂化膜的 XRD 结果见图 6. 图中 19°处为无定型二氧化硅峰, 27.82°、32.24°、46.24°、54.8°、57.48°等尖峰显示的是 AgCl 峰, 这应该是 Ag⁺ 和二氧化硅溶胶中 Cl⁻ 结合在一起而形成. 由 IR 谱图可知对丙烯具有吸附作用的是 Ag⁺, 本研

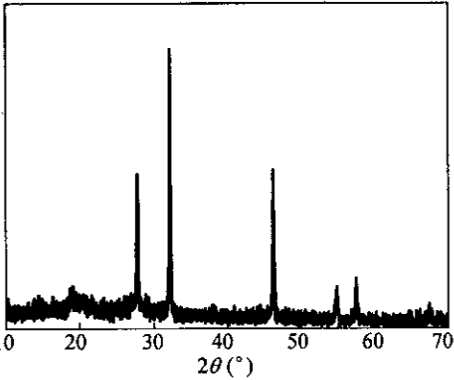
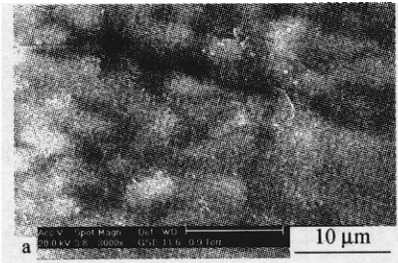


Fig. 6 The XRD curves of PSA3 hybrid membrane

2.6 杂化膜的微观结构

PSA3 杂化膜的表面和断面微观结构见图 7. 膜表面比较完整, 没有针孔和裂纹, 孔径分布均匀. 图中较小的银白色颗粒应为 AgCl 晶体, 颗粒较小, 粒径几十纳米. 从断面图中可以看到, 膜结构分为较明显的 3 层, 表层厚约 1 μm.

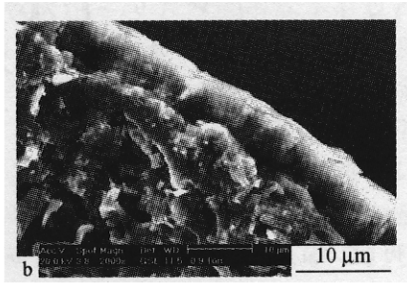


Fig. 7 The SEM photographs of PSA3 hybrid membrane supported on SiO₂/K-M
a) Surface; b) Section

2.7 杂化膜的孔径分布

杂化膜的孔径分布结果见图 8. 对所有的膜, 孔径分布比较狭窄. PI 膜的平均孔径 4.4 nm, 加入 SiO₂ 后, 孔径减小到 2.2 nm, 这是因为二氧化硅聚合物的交联和聚酰亚胺的形成同时进行, 使得二氧化硅聚合物一端嵌入到聚酰亚胺中, 其余部分起到填充孔道的作用, 从而使膜孔径减小. 在聚酰亚胺中加入银后, 由 XRD 可知形成氯化银晶体, 使膜孔径变小. 在聚酰亚胺-二氧化硅中加入银后, 膜孔径略微减小, 这可能是由于银盐的加入影响到硅溶胶的水解过程, 使形成的二氧化硅聚合物体积增大, 膜孔径变小, 孔径分布更加集中. 随银含量的增加, 二氧化硅聚合物继续增大, 杂化溶胶粘度增加, 使涂膜后膜孔径增大.

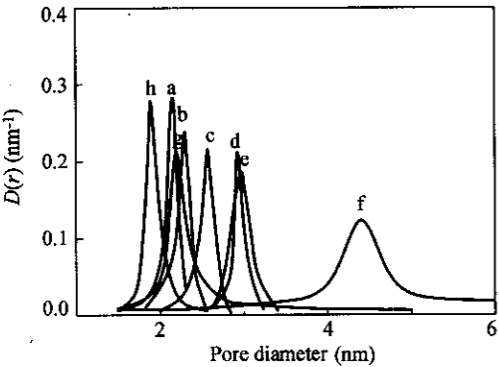


Fig. 8 Pore distribution of hybrid membranes
a) PSA1; b) PSA2; c) PSA3; d) PSA4; e) PSA5; f) PI; g) PS; h) PA

2.8 气体渗透性能

气体在 PSA3 杂化膜上的渗透性能见图 9. 从

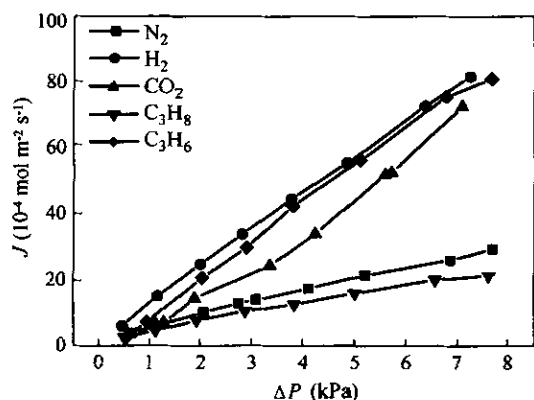


Fig. 9 The gas permeabilities of hybrid membrane

图9中可以看出,对于 H_2 、 N_2 和 C_3H_8 等气体,气体的渗透通量与渗透压差成线性关系,符合Knudsen扩散传质规律。 CO_2 和丙烯的气体渗透曲线与Knudsen扩散传质曲线存在一定的偏差,可见除Knudsen扩散传质外,还存在着其它分离机制。由IR结果可知,杂化膜中的银能吸附丙烯,从

而促进了丙烯的传输;由 CO_2 的分子结构可知, $C=O$ 存在不饱和 π 键,能够同 Ag^+ 相互作用而促进 CO_2 的传输。即杂化膜中存在着表面扩散机理, CO_2 和丙烯在膜孔壁形成表面流扩散传质,而在远离孔壁处以Knudsen扩散传质。

Table 2 Separation factor of propylene/propane through hybrid membranes

Membrane	PSA1	PSA2	PSA3	PSA4	PSA5	PI	PS
$\alpha(C_3H_6/C_3H_8)$	3.54	3.87	4.10	4.02	3.94	2.83	3.12

表2为不同银含量的杂化膜对丙烯/丙烷的分离性能。从表中可以看出,向PI-SiO₂杂化膜中加入银后,丙烯/丙烷的分离因子增加,其中PSA3具有最大的丙烯/丙烷分离因子。丙烯的传输随银含量的增加而增大,而随着银含量的增加,杂化膜的孔径增大且分布弥散,丙烯/丙烷分离性能下降。综合考虑上述两种因素, Ag 的含量为PI的0.125是比较合适的。

REFERENCES

- Balagopal N N, Klaas K, Verweij H, Burggraaf A J. *Separ Sci Technol*, 1996, 31: 1907 ~ 1914
- Krol J J, Boerrigter M, Koops G H. *J Membr Sci*, 2001, 184: 275 ~ 286
- Okamoto K, Kawamura S, Yoshino M, Kita H, Hirayama Y, Tanibara N, Kusuki Y. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 4424 ~ 4432
- Shi Deqing(史德青), Kong Ying(孔瑛), Yang Jinrong(杨金荣), Du Hongwei(杜宏伟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 457 ~ 461
- Yang R T, Kikinides E S. *AIChE J*, 1995, 41(3): 509 ~ 517
- Li Qing(李青), Zhong Shunhe(钟顺和). *Chin J Catal(催化学报)*, 2000, 21: 183 ~ 185
- Li C F, Zhong S H. *J Membr Sci*, 2002, 204: 89 ~ 95
- Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *New Polyimide Materials(聚酰亚胺新型材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 12 ~ 13
- Su C, Kuraoka K, Yazawa T. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(3): 654 ~ 656
- Wang Zongming(王宗明), He Xinxiang(何欣翔), Sun Dianqing(孙殿卿). *Practical Infrared Spectrum(实用红外光谱学)*, 2nd ed. (第二版). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 1990. 218 ~ 218
- Eldridge R B. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 22: 2208 ~ 2212

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SUPPORTED POLYIMIDE-SILICA-SILVER HYBRID MEMBRANES

SHAO Huaiqi, ZHONG Shunhe

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

Abstract The polyimide-silica-silver hybrid membranes supported on $\text{SiO}_2/\text{K-M}$ were prepared by sol-gel route and characterized by means of IR, TGA, SEM, XRD, N_2 adsorption and gas permeability measurements. The results show that the viscosity of hybrid sols and the pore size of hybrid membranes are increased and the pore size distribution is dispersed by the addition of silver nitrate. Silica and silver existed as amorphism and silver chloride in hybrid membranes, respectively. Silver is bonded with nitrogen in polyimide and propylene is adsorbed on silver by double bond. The thermal decomposing temperature of hybrid membranes is increased by addition of silica and reduced with increase of silver amount. The separation factors of propylene/propane through the hybrid membrane are 3.54 ~ 4.1. The obvious facilitated transport of propylene is realized by the addition of silver.

Key words Polyimide, Silica, Silver, Hybrid membrane, Facilitated transport