

·研究简报·

聚酰亚胺/SnO₂ 杂化膜的制备和表征及其气体渗透性测定*

王茂功 钟顺和**

(天津大学化工学院 天津 300072)

关键词 聚酰亚胺/SnO₂, 杂化材料, 溶胶凝胶法, 气体分离

杂化材料作为一种新型材料结合了有机无机材料的优异特性,具有较高的热稳定性、机械强度和某些特殊的化学性质,在微电子、光电设备、传感器和分离膜等诸多领域得到应用与研究^[1~9].溶胶凝胶法作为合成杂化材料的主要手段,具有反应条件温和,可通过调配反应参数来控制杂化材料的微观形态和性质等优点^[10,11].

近年来,SnO₂ 和其相关材料以独特的催化和电性能在气体传感器、催化剂和电极材料等方面得到了广泛的应用^[12,13].本文采用具有较高机械强度、玻璃化温度和抗溶解性的芳环聚酰亚胺作为杂化材料的有机矩阵骨架,以 SnO₂ 作为无机部分制备不同 SnO₂ 含量的杂化膜,对系列膜进行 FTIR、TG/DTA、DSC、TEM 和孔径分布表征,并考察其对某些气体的渗透性能.

1 试剂

二苯醚二酐(工业纯,ODPA),石家庄海力精细化工有限责任公司产品.二苯醚二胺(工业纯,ODA),常熟汇顺化工有限公司产品.3,5-二氨基苯甲酸(DABA,工业纯),江苏三益化工有限公司产品.无水四氯化锡(AR),国药集团化学试剂有限公司产品.无水乙醇(AR),天津大学科威公司产品.*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,AR),天津瑞金特化学品有限公司产品.使用前,无水乙醇和 DMAc 经 0.3 nm 分子筛脱水干燥 24 h.

2 聚酰亚胺酸溶液的制备

用 112 mL DMAc 溶剂溶解 ODPA(0.041 mol, 12.719 g)、ODA(0.02 mol, 4.005 g)和 DABA(0.02 mol, 3.043 g)配成溶液,然后将 ODA 溶液加入 250 mL 三口圆底烧瓶中 N₂ 保护下搅拌,再

将 ODPA 溶液缓慢加入,搅拌 12 h.最后将 DABA 溶液加入,继续搅拌 12 h,得到均匀粘稠的聚酰亚胺酸(PAA)的 DMAc 溶液,置于 0℃ 下待用.为使最终生成的聚酰亚胺以二酐为两端,ODPA 按化学计量比略微过量.

3 SnO₂ 溶胶的制备

将 Na(0.340 mol, 7.840 g)与 200 mL 乙醇反应制成乙醇钠的乙醇溶液,然后将 SnCl₄(0.085 mol, 10 mL)加入其中回流反应 6 h,滤掉 NaCl 沉淀,将澄清的滤液真空蒸馏浓缩冷却,最后得到晶态的 Sn(OC₂H₅)₄·2C₂H₅OH^[14].用 80 mL DMAc 溶剂溶解所得的 Sn(OC₂H₅)₄·2C₂H₅OH,在剧烈搅拌下将 2.5 mL 水和 0.7 mL HCl 的混合液逐滴加入,搅拌 2 h,得到均匀透明的 SnO₂ 溶胶.常温陈化 2 天待用.

4 杂化溶胶的制备

在 N₂ 保护搅拌下,将一定量的 SnO₂ 溶胶滴加到 PAA 的 DMAc 溶液中,继续搅拌 6 h,得到均匀粘稠的(PA-SnO₂)前驱体溶胶(PAA-SnO₂).本实验制备了一系列不同 SnO₂ 含量的杂化溶胶.各个试剂的用量及配比见表 1.

5 膜的制备

支撑体采用硅藻土-莫来石(K-M)负载 TiO₂ 过渡层的复合陶瓷膜管,其制备方法见文献[15, 16].K-M 支撑体的平均孔径为 2.01 μm,孔隙率为 0.42,正压强度 4.5 MPa.TiO₂ 过渡层膜均匀完整,平均孔径为 37 nm.将 TiO₂/K-M 复合陶瓷膜管置于 CQ-50 超声波发生器中用去离子水清洗 30 min,然后于 120℃ 真空干燥 3 h.将这些干燥洁

* 2006-03-13 收稿,2006-04-28 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 Reactants summary and thermal property of the pure polyimide and hybrid materials

Sample	ODPA (mmol)	ODA (mmol)	DABA (mmol)	SnCl ₄ (mmol)	[H ₂ O]/ [Sn ⁴⁺]	[H ⁺] ^a / [Sn ⁴⁺]	SnO ₂ ^b (wt %)	T _d ^c (°C)	T _g (°C)	Residue ^d (%)
PIS00	41	20	20	—	—	—	—	456	331	57
PIS05	41	20	20	6	2	0.1	5	442	359	61
PIS15	41	20	20	22	2	0.1	15	430	367	63
PIS25	41	20	20	41	2	0.1	25	391	Indiscernible	67

^a The HCl used is a 37% HCl solution; ^b The tin content indicates the wt % SnO₂ in the hybrid materials; ^c T_d, temperature corresponding to 5% weight loss; ^d Residue, the residue weight of the membrane materials at 800°C

净的膜管浸渍于镀膜液中 5 min, 自然干燥 48 h, 重复浸渍、干燥过程 3 次. 最后将其分别置于 60°C、120°C、200°C 和 300°C 真空干燥 2 h, 进行亚胺化.

6 性能表征

采用 PerkinElmer Pyris Diamond 型热分析仪对膜材料进行 TG/DTA 和 DSC 测量. 在 Thermo Nicolet NEXUS 型红外光谱仪上对膜材料进行红外谱图分析. 用 JEOL JEM-100CXII 型透射电镜测定杂化膜的微观形态. 在 Quantachrom Chembet 3000 型吸附仪上对膜的孔径进行测定. 气体渗透性能的测试在自制装置上进行, 将膜管放入不锈钢膜反应器中, 管内填充 40 目 SiO₂, 两端用硅橡胶和石墨垫片密封, 通过改变压力和测定渗透气体流量, 分别对 H₂, CO₂, N₂, CO 和 H₂O 进行测定, 水蒸气在 120°C 下进行.

7 红外谱图

图 1 为 PIS00-25 膜材料的 FTIR 谱图. 1780 cm⁻¹ (C=O asym. str.), 1720 cm⁻¹ (C=O sym. str.) 和 1370 cm⁻¹ (C—N str.) 为酰亚胺的特征峰.

780~400 cm⁻¹ 谱带区域归属于 Sn—O 键的振动吸收峰^[17], 其强度随着 SnO₂ 含量的增加而增强. 1070~1030 cm⁻¹ 谱带区域归属于 Sn—O—C 键的振动吸收峰^[18], 此键为 SnO₂ 溶胶相与聚酰亚胺支链羧酸基发生缩合反应形成的. 3400~3500 cm⁻¹ 谱带区域归属于羟基的振动吸收峰, 在 PIS00 中为聚酰亚胺链段中下垂羧酸基中羟基的特征谱带, 在 PIS05-25 中为杂化膜中 SnO₂ 表面吸附羟基的特征谱带^[19]. 根据红外谱图推测 PI-SnO₂ 杂化膜的结构模型为图 2 所示.

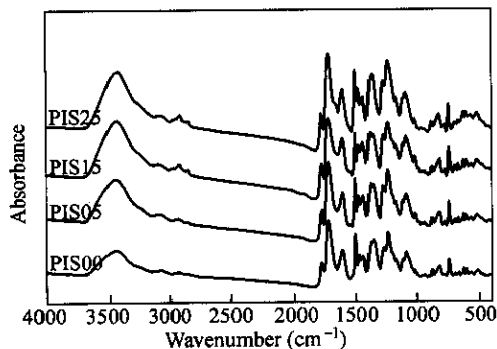


Fig. 1 FTIR spectra of the PIS00-25 polyimide/SnO₂ hybrid

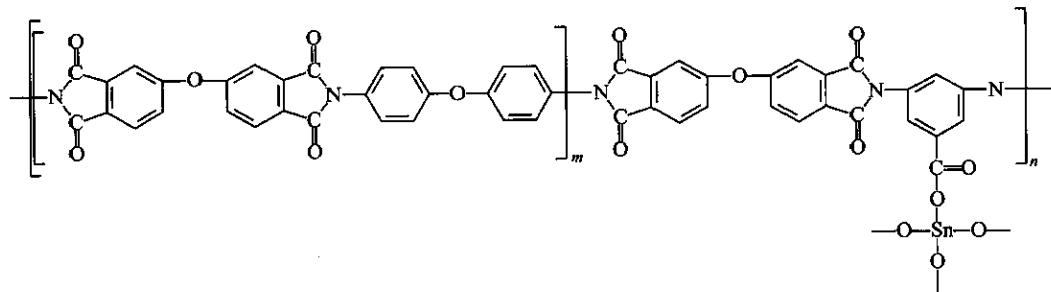


Fig. 2 The structure model of the PI-SnO₂ hybrid membranes
m, n: The number of the same chain unites in the polyimide

8 热稳定性分析

为了进一步考察聚酰亚胺相与 SnO₂ 相的键连结构, 并对杂化膜的热稳定性进行评价, 对系列膜的热性能进行了测定. PIS00-25 膜材料的热分析结果见表 1. PIS00-15 膜材料的玻璃化温度随着

SnO₂ 含量的增加而升高, PIS25 膜材料的玻璃化温度难以识别. 玻璃化温度是主链中链段开始进行相对运动时的温度. 与 FTIR 的结果相一致, SnO₂ 相通过支链羧酸基与聚酰亚胺主链相连, 限制了聚酰亚胺链热运动, 增强了其玻璃化温度. 当

SnO₂ 含量增大到一定程度时,聚酰亚胺链的热运动与其热分解同时进行,因此导致玻璃化温度难于识别. PIS00-25 膜材料的热分解温度随着 SnO₂ 含量的增加而降低,这是由于杂化材料中 SnO₂ 的金属催化氧化分解作用所致^[20,21]. 根据最后残留物所占比例可知,其主要为 SnO₂ 相和聚酰亚胺分解后的碳.

9 微观形貌

图 3 为 PIS05-25 杂化膜材料的 TEM 照片. PIS05 杂化膜材料有机无机相容性较好, SnO₂ 相分散均匀. 在 PIS15 和 PIS25 杂化膜材料中, SnO₂ 颗粒的大小随着 SnO₂ 含量的增加而增大,

其大小分别为 8 nm 和 24 nm 左右,这比文献中报道的聚酰亚胺/TiO₂ 杂化材料的有机无机相容性有较大改善^[20,22~24]. 到目前为止,关于聚酰亚胺/SnO₂ 杂化材料的研究还鲜见报道,鉴于制备 TiO₂ 溶胶和 SnO₂ 溶胶的方法相同,都是通过控制溶液酸度使部分水解的金属醇盐发生缩聚反应形成溶胶的. 因此对于本研究合成的聚酰亚胺/SnO₂ 杂化材料具有较好兼容性的原因可能为聚酰亚胺主链上支链羧酸基与 SnO₂ 溶胶相发生键连,使其均匀分散在杂化溶胶中,从而有效地控制了 SnO₂ 溶胶的聚集和团聚,使得制备的杂化材料具有较好的有机无机兼容性.

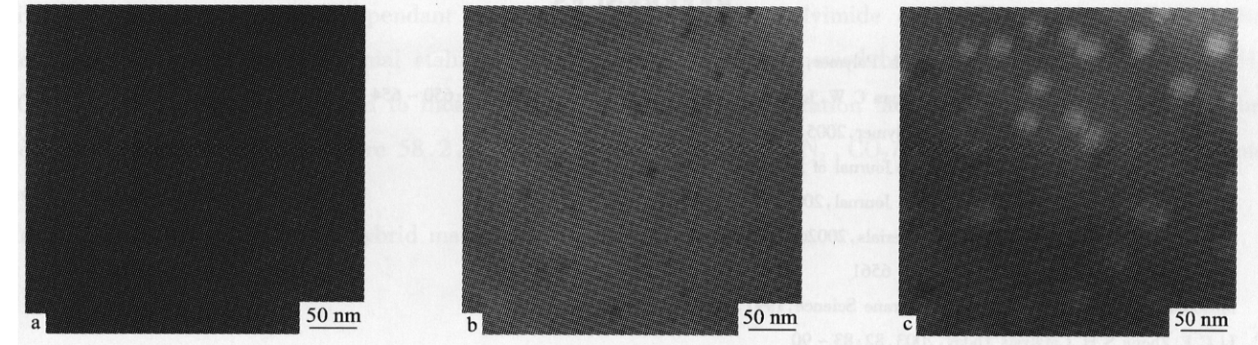


Fig. 3 TEM photographs of the PIS05-25
a) PIS05; b) PIS15; c) PIS25

10 膜的孔径分布

图 4 为 PIS00-25 膜的孔径分布. PIS00-25 膜的孔径随着 SnO₂ 含量的增加而减小,分别集中于 4.2 nm、2.92 nm、2.25 nm 和 2.08 nm 左右, PIS25 膜孔径较为趋于弥散. 这是由于 SnO₂ 的引入填充了聚酰亚胺矩阵间的孔隙,使其孔隙变小. 结合图 3 可知,当 SnO₂ 含量增加到 25 wt% 时,由于 SnO₂ 颗粒较大,在聚酰亚胺相与 SnO₂ 相间生成了一些新的不规则孔隙,使得 PIS25 膜的孔径较为趋于弥散.

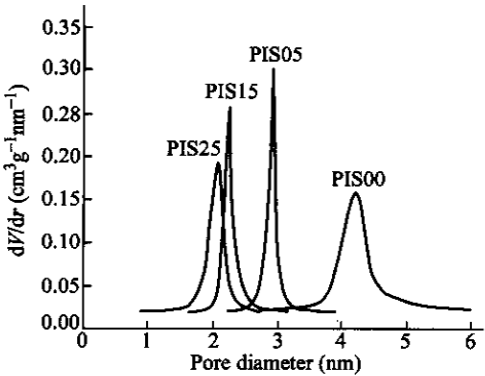


Fig. 4 Pore distribution of the PIS00-25 hybrid membranes

Table 2 Gas permeability of the pure polyimide and composite membranes

Samples	Permeability ^a					Selectivity			
	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO/N ₂	H ₂ O/N ₂
PIS00	0.34	11.2	7.8	9.1	12.9	32.9	22.9	26.8	37.9
PIS05	0.25	10.7	7.5	8.9	12.3	42.4	30.0	35.6	49.2
PIS15	0.19	10.1	7.3	8.6	11.8	53.2	38.4	45.3	62.1
PIS25	0.17	9.9	7.2	8.7	11.7	58.2	42.4	51.2	68.8

^a Permeability coefficients; 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹

11 膜的渗透性能

表 2 为 PIS00-25 膜对各气体的渗透测试结

果. 随着 SnO₂ 含量的增加, PIS00-25 膜对 H₂、CO₂、CO 和 H₂O 相对于 N₂ 的选择分离率逐渐增加, 对

H₂ 和 N₂ 的渗透率逐渐降低,对 CO₂、CO 和 H₂O 渗透率的影响较小.这可能是由于 SnO₂ 的引入使杂化膜的孔径逐渐变小,降低了杂化膜对各气体的扩散渗透率;但是杂化膜中 SnO₂ 和 SnO₂ 表面吸附的羟基分别对 CO₂、CO 和 H₂O 有吸附作用,增强了杂化膜对 CO₂、CO 和 H₂O 的溶解渗透率.相对于本工作组以往制备的杂化膜,本研究合成的 PIS05-25 杂化膜对 CO₂、CO 和 H₂O 相对于 N₂ 有更好的选择分离效果^[25,26].

综上所述,通过溶胶凝胶法制备了一系列

TiO₂/K-M 复合陶瓷膜管负载的聚酰亚胺/SnO₂ 杂化膜.SnO₂ 相通过聚酰亚胺链中支链羧酸基与其发生键连,从而提高了杂化膜有机无机组分的兼容性,并且增强了其热稳定性.PIS00-25 膜的孔径分别集中于 4.2 nm、2.92 nm、2.25 nm 和 2.08 nm 左右.相对于聚酰亚胺膜,该系列聚酰亚胺/SnO₂ 杂化膜对于 H₂、CO₂、CO 和 H₂O 相对于 N₂ 具有较高的分离作用,当杂化膜中 SnO₂ 含量为 25 wt% 时该膜对 H₂/N₂、CO₂/N₂、CO/N₂ 和 H₂O/N₂ 的分离因子分别达到 58.2、42.4、51.2 和 68.8.

REFERENCES

- 1 Mustoa P, Ragosta G, Scarinzi G, Mascia L. *Polymer*, 2004, 45: 4265 ~ 4274
- 2 Lin B P, Tang J N, Liu H J, Sun Y M, Yuan C W. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178: 650 ~ 654
- 3 Odegard G M, Clancy T C, Gates T S. *Polymer*, 2005, 46: 553 ~ 562
- 4 Joly C, Goizet S, Schrotter J, Escoubes M. *Journal of Membrane Science*, 1997, 130: 63 ~ 74
- 5 Kuntman A, Kuntman H. *Microelectronics Journal*, 2000, 31: 629 ~ 634
- 6 Chang C C, Chen W C. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 4242 ~ 4248
- 7 Kim H, Jang J. *Polymer*, 2000, 41: 6553 ~ 6561
- 8 Moaddeb M, Koros W J. *Journal of Membrane Science*, 1997, 125: 143 ~ 163
- 9 Li C F, Zhong S H. *Catalysis Today*, 2003, 82: 83 ~ 90
- 10 Yano S, Iwata K. *Materials Science Engineering*, 1998, C6: 75 ~ 90
- 11 Xenopoulos C, Mascia L. *Materials Science Engineering*, 1998, C6: 99 ~ 114
- 12 Göpel W, Schierbaum K D. *Sensors Actuators B*, 1995, 26/27: 1 ~ 12
- 13 Teeramongkonrasmee A, Sriyudthsak M. *Sensors Actuators B*, 2000, 66: 256 ~ 259
- 14 Racheva T M, Critchlow G W. *Thin Solid Film*, 1997, 292: 299 ~ 302
- 15 Li C F, Zhong S H. *Journal of Membrane Science*, 2002, 204: 89 ~ 95
- 16 Li C F, Zhong S H. *Bulletin of Chinese Ceramic Society*, 2002, 2: 19 ~ 23
- 17 Zhang J R, Gao L. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 1425 ~ 1430
- 18 Huang R A, Hou L S, Zhao Q T, Ren S H. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5: 152 ~ 156
- 19 Belin S, Santos L R B, Briois V, Lusvardi A, Santilli C V, Pulcinelli S H, Chartier T, Larbot A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2003, 216: 195 ~ 206
- 20 Chiang P C, Whang W T. *Polymer*, 2003, 44: 2249 ~ 2254
- 21 Sawada T, Ando S. *Chemistry of Materials*, 1998, 10: 3368 ~ 3378
- 22 Liu L, Lu Q H, Yin J, Qian X F, Wang W K, Zhu Z K, Wang Z G. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 74: 210 ~ 213
- 23 Hu Q, Marand E. *Polymer*, 1999, 40: 4833 ~ 4843
- 24 Zhang J, Wang B J, Ju X, Liu T, Hu T D. *Polymer*, 2001, 42: 3697 ~ 3702
- 25 Zhong S H, Li C F, Xiao X F. *Journal of Membrane Science*, 2002, 199: 53 ~ 58
- 26 Li Chuanfeng(李传峰), Zhong Shunhe(钟顺和). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 326 ~ 330

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND GAS SEPARATION PROPERTIES OF POLYIMIDE/SnO₂ HYBRID MEMBRANES

WANG Maogong, ZHONG Shunhe

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

Abstract A series of polyimide/SnO₂ hybrid membranes supported on TiO₂/kieselguhr-mullite (K-M) were prepared *via* a sol-gel process. Their morphologies, chemical structures, thermal performances, pore distribution and gas permeability were characterized by means of TEM, FTIR, TG/DTA, DSC, N₂ adsorption and gas permeability measurements. The results showed the SnO₂ phase was well dispersed in polyimide matrix. The SnO₂ phase connected with the polyimide through the pendant carboxyl groups along the polyimide chain. The polyimide/SnO₂ hybrid membranes possessed finely thermal stability. The hybrid membranes showed better separation properties for H₂, CO₂, N₂ and H₂O when compared to those of pure polyimide. The separation factors of the polyimide/SnO₂ hybrid membranes with 25 wt% SnO₂ are 58.2, 42.4, 51.2 and 68.8 for H₂/N₂, CO₂/N₂, CO/N₂ and H₂O/N₂ contents, respectively.

Key words Polyimide/SnO₂, Hybrid materials, Sol-gel, Gas separation.