

• 研究简报 •

高硅 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料的合成

王利军^{*,a} 解丽丽^a 袁昊^a 李庆华^a 李全芝^b

(^a上海第二工业大学环境工程系环境功能材料实验室 上海 201209)

(^b复旦大学化学系分子催化与创新材料实验室 上海 200433)

摘要 以二乙胺为结构导向剂, 在聚四氟乙烯乳液中水热法合成了高硅 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料. XRD 表明合成样品为 SAPO-34 结构, SEM 照片表明型貌完好, 周围牢固地覆盖着聚四氟乙烯材料. 与不加聚四氟乙烯乳液合成样品相比, 添加后晶粒尺寸增大, 晶型更完好, 疏水和成膜性能提高.

关键词 二乙胺; 高硅; SAPO-34; 聚四氟乙烯; 复合材料

Synthesis of High-silica SAPO-34 and Polytetrafluoroethylene Composite Material

WANG, Li-Jun^{*,a} XIE, Li-Li^a YUAN, Hao^a LI, Qing-Hua^a LI, Quan-Zhi^b

(^a Department of Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209)

(^b Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract In this paper, combined material of high-silica SAPO-34 with polytetrafluoroethylene (PTFE) was hydrothermally synthesized with diethylamine as the structure-director. It is indicated that the synthesized sample possesses SAPO-34 structure from XRD spectrum and perfect shape surrounded firmly by PTFE material from SEM images. Compared with sample synthesized without PTFE, SAPO-34 in the combined material is much larger in size and perfect in shape. And its hydrophobic and flexible membranous properties have been enhanced.

Keywords diethylamine; high-silica; SAPO-34; polytetrafluoroethylene; combined material

Aluminosilicophosphate(简称 SAPO)系列分子筛是由 Wilson 等^[1]1982 年首先合成的. 这类多孔物质不仅展示了分子筛的优良功能, 还显示出独特结构与组成有关的新特性^[2]. SAPO-34 是其中重要的一种^[3]. 它具有菱沸石结构和适中的酸性, 在甲醇制烯烃(MTO)技术中表现出优异的催化性能而受到重视.

SAPO 分子筛的催化性能与结构有很大关系, 相关内容在我们以前的文章^[4,5]中已作讨论. 为了拓宽 SAPO 分子筛的应用范围, 对单一的 SAPO 分子筛进行功能复合是当今研究的热点之一. 降低 SAPO 分子筛亲水性能

及提高成膜性能在某些应用方面有重要意义.

二乙胺在不同合成条件下可得到结构不同的分子筛如 SAPO-11^[4,6], SAPO-5^[5]等. 本文改变了合成条件, 采用二乙胺作为合成 SAPO-34 的结构导向剂, 得到了较高 Si/Al 比的 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品及 SAPO-34 对比样品, 并对其结构和性能进行了初步测试.

1 实验部分

试剂: 假勃母石, 温州双华试剂公司. 磷酸、二乙胺

* E-mail: ljwang@eed.sspu.cn

Received April 26, 2006; revised July 24, 2006; accepted September 26, 2006.

上海市教委 06 年重点项目基金(No. 06ZZ95)和上海市重点学科建设(No. P1701)资助项目.

均为分析纯, 上海化学试剂公司. 白炭黑(SiO_2 , 99.0%), 上海吴泾电厂. 30%聚四氟乙烯乳液.

仪器: XRD Rigaku D/MAX-II 衍射仪; 扫描电镜 (SEM)照片在 XL-30 型扫描电镜仪上测得.

SAPO-34与聚四氟乙烯复合材料制备: 磷铝分子筛采用以前类似的方法合成^[6,7]. 假勃姆石、磷酸、蒸馏水、白炭黑、三乙胺, 按摩尔比 1 : 1.1 : 10 : 0.33 : 1.6 混合均匀, 然后加入与混合溶液等质量的 30%聚四氟乙烯乳液. 常温搅拌 6 h 后, 移入不锈钢反应釜中, 在 463 K 水热条件下晶化 120 h. 取出, 过滤, 373 K 烘干, 标记为 S1.

对比实验: SAPO-34 材料制备, 假勃姆石、磷酸、蒸馏水、白炭黑、三乙胺, 按摩尔比 1 : 1.1 : 10 : 0.33 : 1.6 混合均匀. 常温搅拌 6 h 后, 移入不锈钢反应釜中, 在 463 K 水热条件下晶化 120 h. 取出后过滤, 373 K 烘干, 标记为 S2.

2 结果与讨论

2.1 合成结果

合成的 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料样品及纯 SAPO-34 的 XRD 如图 1 所示.

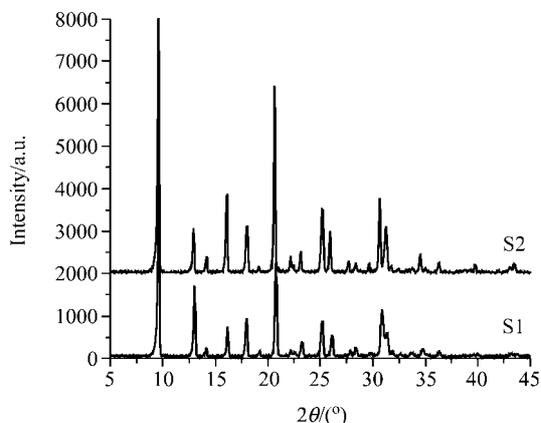


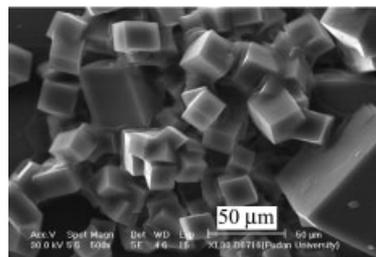
图 1 SAPO-34, SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品的 XRD 谱
S1: SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品; S2: SAPO-34 样品

Figure 1 XRD patterns of SAPO-34, SAPO-34 and PTFE complex

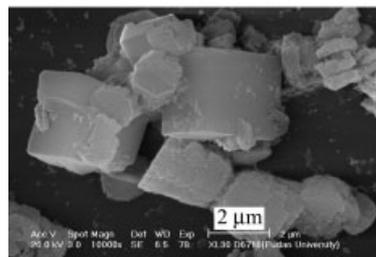
由图 1 可以看出, 合成的 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品有较好的 CHA 分子筛衍射特征峰, 不含聚四氟乙烯的 SAPO-34 的 XRD 峰形与之相同; 表明加入聚四氟乙烯溶液晶化后, 不会改变合成样品的 CHA 晶型.

2.2 SEM 表征

合成的 SAPO-34 与 PTFE 复合样品及 SAPO-34 样品的 SEM 如图 2 所示.



S1



S2

图 2 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合及 SAPO-34 样品的 SEM 图
Figure 2 SEM of SAPO-34-PTFE complex and SAPO-34 samples

由图 2 可以看到, 得到的两个样品均为立方结构. S1 样品一般大小在 20 μm , 晶体比较规整; 在 SAPO-34 部分晶体表面, 被一些聚四氟乙烯包裹, 一些晶体被埋在聚四氟乙烯中. S2 样品尺寸在 2~5 μm 左右, 同时有较多缺陷. 当用较强超声处理 S1 样品后, 得到单个被少量聚四氟乙烯包裹的 SAPO-34 分子筛的型貌如图 3 所示.

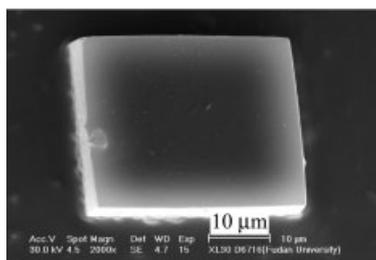


图 3 超声处理后 PTFE 包裹单个 SAPO-34 样品的 SEM 图
Figure 3 SEM of PTFE-coated single SAPO-34 after ultrasonic dealing

图 3 可以看出, 即使超声处理后, 晶体的部分表面仍牢固包裹部分聚四氟乙烯, 表明它们的结合并非机械地混合, 而是在晶化过程中镶嵌在一起. 由于在水溶液中磷铝分子筛晶体生长比较快, 单独的 SAPO-34 合成体系易生成较多晶核、较小粒径和较多缺陷^[8]; 而在聚四氟乙烯有机溶液中, 疏水的聚四氟乙烯分子可减少成核数目, 生成颗粒较大的规则晶体.

2.3 性能比较

与水结合能力比较: 将 10.0 g 样品 S1 和 10.0 g 样品 S2 分别置于烧杯中, 然后用 20 mL 的蒸馏水浸泡 6 h, 抽滤, 称重, 得到 S1, S2 样品分别重 10.5 和 18.4 g. 可以看出, SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品亲水性能显著降低.

成膜性能: 将 S1 和 S2 样品分别在 30 MPa 下压制成厚度 0.5 mm、直径 10 mm 的膜. S1 样品制成的膜可在 30° 范围内弯曲, 而 S2 样品制成的膜是刚性的.

以上初步的实验对比表明, SAPO-34 与聚四氟乙烯复合样品大大改善了 SAPO 分子筛的结晶、吸水及压膜性能, 为其进一步的应用探索了一个新方法.

3 结论

本文采用二乙胺为结构导向剂, 聚四氟乙烯为复合剂, 水热条件下成功地合成出高硅 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料. 与不添加聚四氟乙烯复合剂的合成结果相比, 高硅 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料晶型完好, 提高了疏水性和压膜后柔性.

References

- 1 Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- 2 Flanigen, E. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 13.
- 3 Pluth, J. J.; Smith, J. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6516.
- 4 Wang, L. J.; Guo, C. W.; Huang, X. D.; Li, Q. Z. *Chem. Lett.* **2002**, *10*, 1012.
- 5 Wang, L. J.; Guo, C. W.; Yan, S. R.; Li, Q. Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 63.
- 6 Wang, L. J.; Huang, X. D.; Zhao, W.; Li, Q. Z. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1122 (in Chinese).
(王利军, 黄茜丹, 赵伟, 李全芝, 化学学报, **2002**, *60*, 1122.)
- 7 Wang, L. J.; Guo, C. W.; Tian, T.; Wu, H. Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1664 (in Chinese).
(王利军, 郭昌文, 田汀, 吴浩青, 化学学报, **2003**, *61*, 1664.)
- 8 Huang, X. D.; Wang, L. J.; Li, Q. Z. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 2027 (in Chinese).
(黄茜丹, 王利军, 李全芝, 化学学报, **2001**, *59*, 2027.)

(A0604263 DING, W. F.; FAN, Y. Y.)