

碳化法制备酚醛树脂基微滤碳膜

魏微¹, 胡浩权², 秦国彤³, 尤隆渤²

(1. 北京联合大学应用文理学院环境科学系, 北京 100083; 2. 大连理工大学煤化工研究所, 辽宁 大连 116012;
3. 北京航空航天大学材料学院环境工程系, 北京 100083)

摘要:以高含碳热塑性酚醛树脂为原料, 通过碳化制备了酚醛树脂基微滤碳膜, 考察了碳化条件, 包括碳化终温、升温速率、恒温时间和保护气流速对膜的平均孔径、孔径分布和气体透量的影响. 对碳膜进行了CO₂活化处理, 考察了活化条件对碳膜性能的影响. 用热重分析考察了碳膜碳化失重, 用泡点法测量了其孔径分布. 实验结果表明, 随着碳化终温的升高, 碳膜的平均孔径和气体透量均减小, 当碳化终温从650℃升高到950℃时, 碳膜的平均孔径从0.61 μm下降到0.54 μm, 气体透量从 $1.84 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 下降到 $1.14 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. 350℃碳化温度得到的碳膜爆破强度最低, 随着碳化温度的升高爆破强度增加. 升温速率、恒温时间和保护气流速对碳膜性能影响不大. 活化导致膜孔径变大, 当CO₂浓度从12.5%增加到50%时, 碳膜的平均孔径从1.54 μm增大到1.96 μm, 气体透量从 $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 增大到 $1.68 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.

关键词:微滤碳膜; 碳化; 活化; 性能

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)06-1259-04

1 前言

膜分离是一项新兴的高效分离技术, 膜分离过程节能、高效, 是解决当代人类面临的能源、环境等重大问题的有用技术^[1]. 碳膜是一种新型的无机分离膜, 是以聚酰亚胺、酚醛树脂、聚丙烯腈、煤基沥青等含碳物质为原料, 利用碳化法、涂覆法(浸渍法)、活化法、化学气相沉积法等一种或几种方法联用制备^[2-4]. 碳化过程是制备碳膜的关键过程, 通过碳化, 原料膜发生复杂的热分解、热缩聚反应, 原料膜中热不稳定部分以挥发分如CH₄, CO, CO₂, H₂O等小分子形式脱除, 形成多孔的碳化产物, 同时机械强度得到增强. 活化也是制备碳膜的方法之一, 通过活化可以有效地调节碳膜的孔径. 碳化条件和活化条件是影响碳膜性能的重要因素, 系统研究碳化和活化过程对碳膜性能的影响规律有助于认识碳膜孔结构的形成规律和控制方法, 进而制备出高性能的碳膜.

酚醛树脂由于其含碳率较高且较廉价, 是制备碳膜的理想原料之一. 目前关于酚醛树脂基碳膜的研究主要集中在气体分离碳膜上^[5-9], 对于微滤碳膜的研究较少^[3]. 以前的工作用热固性酚醛树脂制备了微滤碳膜, 其工艺简单, 孔径均匀, 但其需要粘结剂含量较多, 透量较小, 强度较低. 本工作利用热塑性酚醛树脂为原料, 经过碳化制备了微滤碳膜, 并对其进行了活化处理, 系统研究了碳化条件和活化条件对微滤碳膜性能的影响. 原料热塑

性酚醛树脂经过预固化后仍然有部分酚基中存在未反应的点, 当加入六次甲基四胺后, 加热时酚基同六次甲基四胺反应, 可以增加碳化产品的强度, 起到化学粘结的作用, 同时也会影响碳膜的孔结构和透量.

2 实验

2.1 碳膜的制备

采用山东化工厂生产的FFD-381-F型砂轮用热塑性酚醛树脂, 经预处理、粉碎后加入水、甲基纤维素和六次甲基四胺, 捏合均匀后在成型机上成型(成型压力为2 MPa), 即得到原膜. 原膜干燥后, 在碳化炉中以氩气作保护气进行碳化后得到碳膜. 利用平均粒径为20.5 μm的原料制备的原膜考察碳化条件的影响; 用平均粒径40 μm的原料制备的原膜在800℃下碳化, 恒温1 h后通入CO₂, 活化20 min, 考察CO₂浓度的影响.

2.2 碳膜的表征

碳膜的孔径分布、平均孔径采用依据毛细管作用原理的气体泡压法测定, 选用异丙醇为润湿剂, 氮气为渗透气^[10]. 将碳膜安装在测试器中, 以氮气为气源, 逐渐加压, 使氮气透过干膜, 测得不同压力下相应的气体通量, 作图得干膜流量-压力曲线; 在测试器中加入润湿剂, 使氮气流过湿膜, 测得不同压力下相应的气体通量, 作图得湿膜流量(r)-压力(p)曲线. 将干、湿膜的流量-压力曲线根据Laplace方程 $r=2\sigma/\Delta p$ 换算成流量-孔半径曲线 $F_w(r)$ 和 $F_D(r)$, 相同压力(孔半径)下湿膜与干膜的气

收稿日期: 2006-12-28, 修回日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50678023); 北京市优秀人才基金资助项目; 北京市教委科技发展计划基金资助项目(编号: KM20031141714)

作者简介: 魏微(1968-), 女, 山东省淄博市人, 博士, 副教授, 研究方向为碳膜制备及应用, Tel: 010-62004523, E-mail: weimei@ygi.edu.cn.

体流量比 $RWD(r)$ 反映了被打开的孔面积的分率, $RWD(r)=F_w(r)/F_D(r)\times 100\%$, 将 $RWD(r)$ 对孔半径差分, 得到孔径分布函数 $f(r)$, $f(r)=d[RWD(r)]/dr$.

碳膜的爆破压力定义为使碳膜发生爆裂时的跨膜压差^[11].

3 结果与讨论

3.1 热塑性酚醛树脂原膜的热重分析

热塑性酚醛树脂原膜的热重分析在北京光学仪器厂生产的 PCT-1 热重分析仪上进行, 以高纯 N_2 为保护气, 升温速率 $5^\circ C/min$, 结果见图 1. 由图可见, 开始时热塑性酚醛树脂原膜有缓慢失重, $350^\circ C$ 时失重急剧增加, 到 $700^\circ C$ 左右失重基本结束. 在 $50^\circ C$ 左右酚醛树脂开始发生脱水干燥, $200^\circ C$ 开始分解出 CO , $320^\circ C$ 生成速率最大; CH_4 , CO_2 及 H_2 的生成速率在 $600^\circ C$ 左右达最大, $700^\circ C$ 时 CH_4 和 CO_2 的生成反应基本结束, 以后的反应主要是芳香碳的缩合反应, 伴随少量氢气生成^[12].

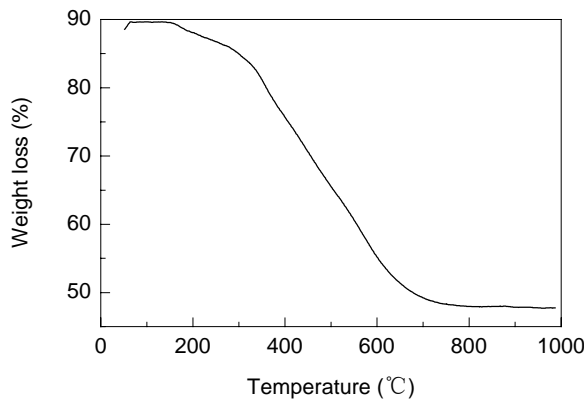
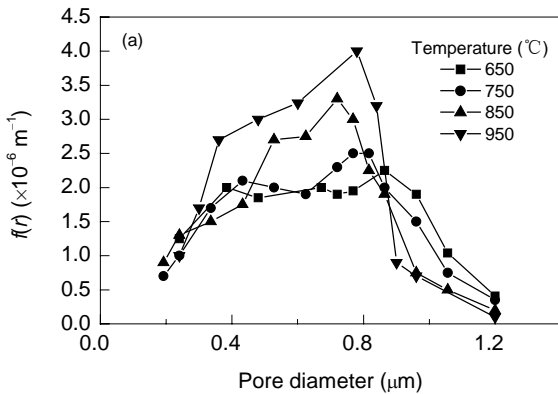


图1 热塑性酚醛树脂原膜的热重分析
Fig.1 TGA curve for thermoplastic phenol-formaldehyde resin-based green membrane



3.2 碳化终温的影响

3.2.1 碳化终温对碳膜强度的影响

图 2 为碳化终温对碳膜爆破压力的影响. 在 $350^\circ C$ 以前, 随着碳化温度的升高, 碳膜的爆破压力略有降低, 在 $350^\circ C$ 达到最低点. $350^\circ C$ 以后, 随着碳化温度的升高, 碳膜的爆破压力迅速增大. 这可能是由于在 $350^\circ C$ 以前, CO_2 , H_2 等气体大量析出, 主要发生的是热分解反应, 热缩聚反应尚未开始, 气体的析出导致碳膜生成疏松的多孔结构, 强度降低; $550^\circ C$ 以后热缩聚反应占主导地位, 酚醛树脂生成高度芳构化的缩聚结构, 碳膜的强度迅速增大; $700^\circ C$ 以后热分解和热缩聚反应已大部分完成, 随着温度的升高, 强度增加趋势变缓^[12].

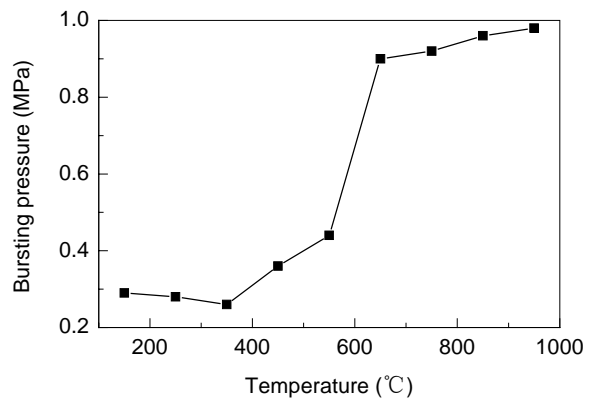


图2 碳化终温对碳膜爆破压力的影响
Fig.2 Effect of carbonization temperature on bursting pressure of carbon membrane

3.2.2 碳化终温对碳膜孔径及气体透量的影响

碳化终温对碳膜性能的影响如图 3 所示. 从图可以看出, 随着碳化终温的升高, 碳膜的孔径分布变窄, 平均孔径和气体透量变小. 当碳化终温从 $650^\circ C$ 升高到 $950^\circ C$ 时, 碳膜的平均孔径从 $0.61\ \mu m$ 下降到 $0.54\ \mu m$, 气体透量从 $1.84\times 10^{-5}\ mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)$ 下降到 1.14×10^{-5}

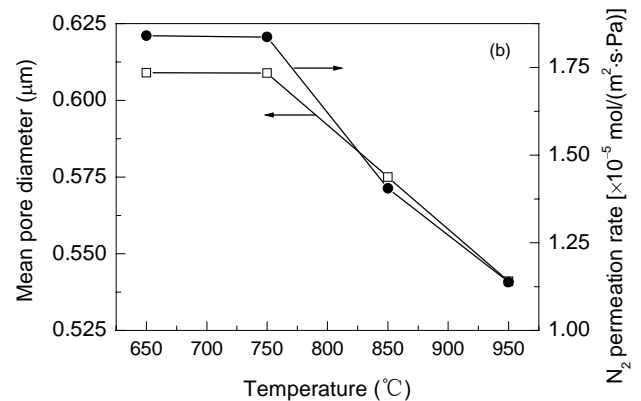


图3 碳化终温对碳膜孔径分布、平均孔径及气体透量的影响
Fig.3 Effects of carbonization temperature on pore size distribution, mean pore size and N_2 permeation rate of carbon membrane

mol/(m²·s·Pa). 碳膜的孔包括碳化过程中由于挥发分的析出形成的成膜原料颗粒中的微孔或中孔以及颗粒堆积形成的颗粒间孔隙, 对于微滤碳膜, 颗粒间孔隙是有效孔. 碳膜的碳化过程是一个复杂的热分解和热缩聚反应同时发生的过程, 在较低的碳化温度下, 热分解反应占主导地位, 碳膜中的有机物热解生成小分子物质, 以 CH₄, CO, CO₂, H₂O 等小分子形式脱除, 碳膜形成发达的孔隙结构; 随着碳化温度的升高, 小分子物质基本挥发完毕, 热分解反应基本结束, 而此时热缩聚继续进行, 碳膜的微孔在高温下收缩, 成膜颗粒进一步收缩, 堆积形成的孔隙缩小, 表现为碳膜逐渐致密化, 碳膜的孔径分布变窄, 平均孔径和气体透量减小.

3.3 升温速率、恒温时间和保护气流速的影响

在碳化终温 850 °C 条件下, 考察升温速率(恒温时间 1 h)和恒温时间对碳膜孔径分布、平均孔径及气体透量的影响. 结果表明, 升温速率对碳膜的孔径分布和平均孔径基本没有影响, 不同升温速率下所制碳膜平均孔径均在 0.58 μm 左右; 随着升温速率的增加, 气体透量略有下降. 微滤碳膜的孔径为微米级且具有发达的开孔结构, 即使在较快的升温速率下, 热解生成的小分子物质

也会迅速逸出, 不会在膜内形成大量气体堆积, 冲出造成大孔, 因此升温速率对微滤碳膜的孔径基本没有影响. 但较快的升温速率可能使少量挥发分来不及逸出, 从而发生碳沉积, 保留在膜内, 导致气体透量略有下降.

随着恒温时间的延长, 碳膜的孔径分布略微变窄, 平均孔径及气体透量略微减小, 这种现象主要是由于当碳化终温达到 800 °C 时, 碳膜的热分解反应已基本结束, 不会形成新的孔隙, 而缩聚反应继续缓慢进行使碳膜的孔略微收缩.

选用不同流速的保护气, 考察保护气流速的影响, 结果表明保护气流速对微滤碳膜性能基本没有影响. 在研究保护气流速对气体分离碳膜性能的影响时发现, 保护气流速较低时, 碳膜热解挥发的小分子物质没有被全部带走, 沉积在膜表面, 起到堵孔作用^[13]. 但微滤碳膜具有较大的微米级孔, 沉积下来的物质质量很少, 对微米级膜孔难以产生显著影响, 因此保护气流速对微滤碳膜的孔径基本没有影响.

3.4 活化条件对碳膜性能的影响

原料膜经过碳化形成发达的孔结构, 强度得到增强. 通过调控原料性质和碳化条件可以实现对碳膜结构和性

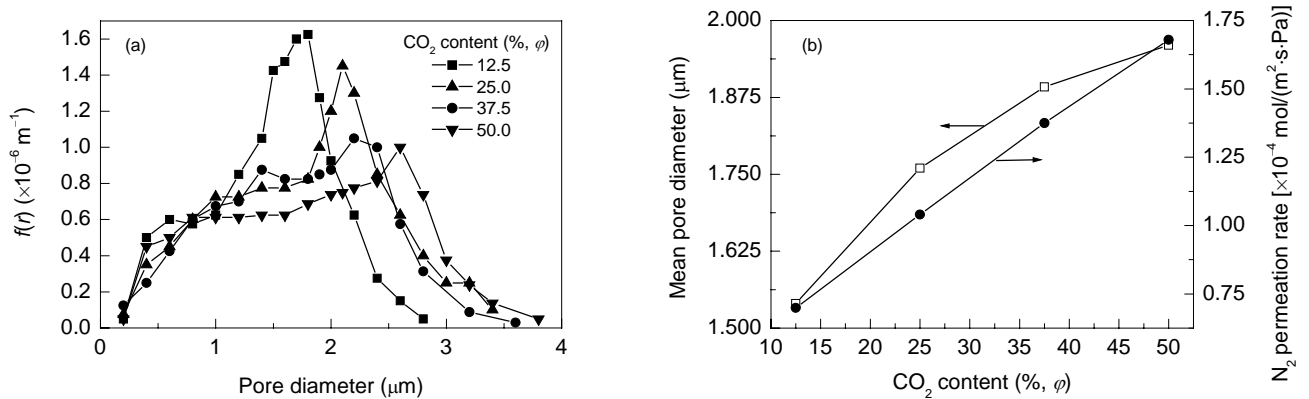
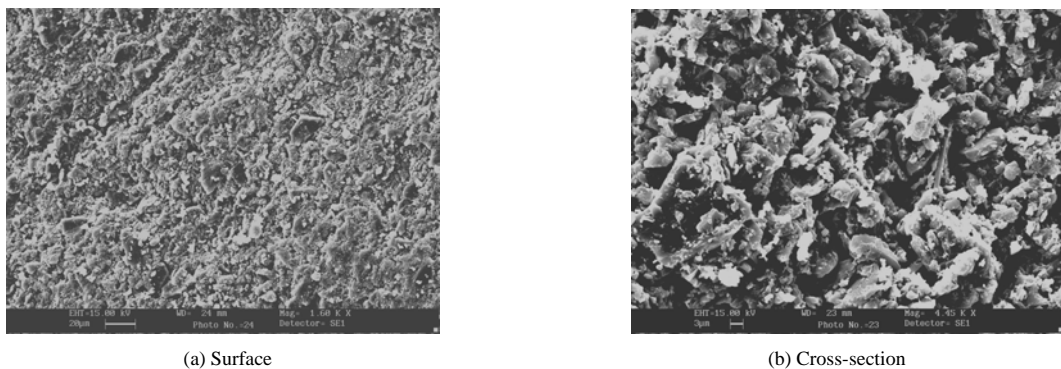


图 4 CO₂ 浓度对碳膜孔径分布、碳膜平均孔径及气体透量的影响

Fig.4 Effects of CO₂ content on pore size distribution, mean pore size and N₂ permeation rate of carbon membrane



(a) Surface

(b) Cross-section

图 5 微滤碳膜的扫描电镜图

Fig.5 SEM photographs of carbon microfiltration membrane

能的调控,对碳膜进行活化处理可以进一步调控其结构和性能.本研究选用 CO₂、水蒸汽作活化剂,对碳膜进行活化处理.实验证明,由于水蒸汽的高反应活性,以水蒸汽作活化剂难以控制活化程度.因此选用 CO₂作活化剂,考察了 CO₂浓度对碳膜性能的影响.

不同浓度 CO₂对碳膜性能的影响如图4所示.从图可以看出,随着 CO₂浓度的增加,碳膜的平均孔径及气体透量都增加,孔径分布变宽.当 CO₂浓度从 12.5%增加到 50%时,碳膜的平均孔径从 1.54 μm 增大到 1.96 μm,气体透量从 7.0×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa)增大到 1.68×10⁻⁴ mol/(m²·s·Pa).这说明 CO₂活化使原有孔的孔壁发生了部分烧蚀,扩大了碳膜原有孔的孔径.

3.5 碳膜微观形貌

图5为微滤碳膜的扫描电镜图.可以看出,微滤碳膜的孔结构是原料颗粒发生了部分熔融后的堆积孔,从断面电镜图可以看出所得碳膜具有发达、均匀的孔结构.

4 结论

碳化条件和活化条件对碳膜性能有重要影响,碳化条件中碳化终温对碳膜性能影响较大,随着碳化终温的升高,碳膜的孔径分布变窄,平均孔径和气体透量变小,碳膜的机械强度增加,当碳化终温从 650℃升至 950℃时,碳膜的平均孔径从 0.61 μm 下降到 0.54 μm,气体透量从 1.84×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa)下降到 1.14×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa).升温速率、恒温时间和保护气流速对碳膜性能影响很小.活化导致膜孔径变大,当 CO₂浓度从 12.5%增加到 50%时,碳膜的平均孔径从 1.54 μm 增大到 1.96 μm,气体透量从 7.0×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa)增大到

1.68×10⁻⁴ mol/(m²·s·Pa).

参考文献:

- [1] 袁权, 郑领英. 膜与膜分离 [J]. 化工进展, 1992, (6): 1-10.
- [2] Barbosa-Coutinho E, Salim V M M, Piacsek Borges C P. Preparation of Carbon Hollow Membranes by Pyrolysis of Polyetherimide [J]. Carbon, 2003, 41: 1707-1714.
- [3] Wei W, Hu H Q, Qin G T, et al. Pore Structure Control of Phenol-Formaldehyde Based Carbon Microfiltration Membranes [J]. Carbon, 2004, 42(3): 679-681.
- [4] Shiflett M B, Foley H C. Ultrasonic Deposition of High-selectivity Nanoporous Carbon Membranes [J]. Science, 1999, 285: 1902-1904.
- [5] Centeno T A, Fuertes A B. Supported Carbon Molecular Sieve Membranes Based on a Phenolic Resin [J]. J. Membr. Sci., 1999, 160: 201-211.
- [6] Kita H, Maeda H, Tanaka K, et al. Carbon Molecular Sieve Membrane Prepared from Phenolic Resin [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, 77: 323-324.
- [7] Zhou W L, Yoshino M, Kina H, et al. Preparation and Gas Permeation Properties of Carbon Molecular Sieve Membrane Based on Sulfonated Phenolic Resin [J]. J. Membr. Sci., 2003, 217: 55-67.
- [8] Wang S S, Zeng M Y. Carbon Membrane for Gas Separation [J]. Sep. Sci. Technol., 1996, 31(16): 2299-2306.
- [9] Wei W, Hu H Q, Qin G T, et al. Preparation of Carbon Molecular Sieve Membrane from Phenol-Formaldehyde Novolac Resin [J]. Carbon, 2002, 40: 465-467.
- [10] Venkataraman K, Choate W T, Torre E R. Characterization Studies of Ceramic Membrane: A Novel Technique Using a Coulter Porometer [J]. J. Membr. Sci., 1988, 39: 259-271.
- [11] Yang X, Yang J M, Tai Y C, et al. Micromachined Membrane Particle Filters [J]. Sens. Actuators, 1999, 73: 184-191.
- [12] Choe C R, Lee K H. Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Carbonized Phenolic Resin [J]. Carbon, 1992, 30(2): 247-249.
- [13] Geiszler V C, Koros W J. Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 2999-3003.

Preparation of Microfiltration Carbon Membrane by Pyrolysis of Phenol-Formaldehyde Resin

WEI Wei¹, HU Hao-quan², QIN Guo-tong³, YOU Long-bo²

(1. Department of Environmental Science, College of Arts and Science of Beijing Union University, Beijing 100083, China;

2. Institute of Coal Chemical Engineering, Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China;

3. Department of Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: The microfiltration carbon membrane was prepared by pyrolysis of novolac phenol-formaldehyde resin. The effects of carbonization conditions, including carbonization temperature, heating rate, holding time and protective gas flow rate, and activation conditions on the carbon membrane properties were systematically investigated. The mass loss during carbonization was characterized by thermogravimetric analysis. The gas bubble pressure method was used to determine the pore size distribution of the carbon membrane. The results indicate that the gas permeation rate and the mean pore size of carbon membrane decrease with the increase of carbonization temperature. The gas permeation rate decreases from 1.84×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa) to 1.14×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa) and the mean pore size decreases from 0.61 μm to 0.54 μm with the carbonization temperature from 650℃ to 950℃. The carbon membrane carbonized at 350℃ shows the lowest strength. Above 350℃, high carbonization temperature results in high strength carbon membrane. The heating rate, holding time and protective gas flow rate have little effect on the carbon membrane properties. Activation of carbon membrane with CO₂ increases the pore size of membrane. With CO₂ content increasing from 12.5% to 50%, the gas permeation rate increases from 7.0×10⁻⁵ mol/(m²·s·Pa) to 1.68×10⁻⁴ mol/(m²·s·Pa) and the mean pore size increases from 1.54 μm to 1.96 μm.

Key words: microfiltration carbon membrane; carbonization; activation; property