

УГЛЕРОДНЫЕ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ

Алексеева О.К.^{*}, Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М.М., Шапир Б.Л.

Российский научный центр "Курчатовский институт",
Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий,
пл. Курчатова 1, Москва, 123182 Россия
^{*}Факс: (095)196-7314, E-mail: alex@hepti.kiae.ru

Введение

Карбонизация органических полимерных соединений позволяет синтезировать различные углеродные материалы, в том числе новые углеродные наноструктуры. При использовании мезопористых высокотемпературных носителей в зависимости от типа полимера (прекурсора), способа его нанесения, условий проведения карбонизации могут образовываться высокотемпературные селективные мембраны с различными механизмами разделения газовых смесей.

Ранее нами были разработаны две методики получения углеродных покрытий на мезопористых керамических трубчатых мембранах на основе α - Al_2O_3 : газофазная, состоящая из предварительной обработки летучими фторидами с последующим частичным разложением углеводородов [1], и карбонизация композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с фторэластомерами, отвержденными ксилилендиамином [2]. В первом случае наблюдалась дисперсия углерода в керамической структуре. Покрытия, полученные вторым способом, состояли из стабильных углеродных структур с хорошими адгезионными свойствами и однородной пористой структурой. Более селективными газоразделительными свойствами обладают мембраны с углеродным молекулярно-ситовым (УМС) поверхностным слоем, полученные рядом зарубежных авторов карбонизацией термически или химически сшитых полимеров. В данной работе мы исследовали возможность получения УМС-мембран методом карбонизации полимерных покрытий, предварительно нанесенных на мезопористую керамическую основу.

Результаты и обсуждение

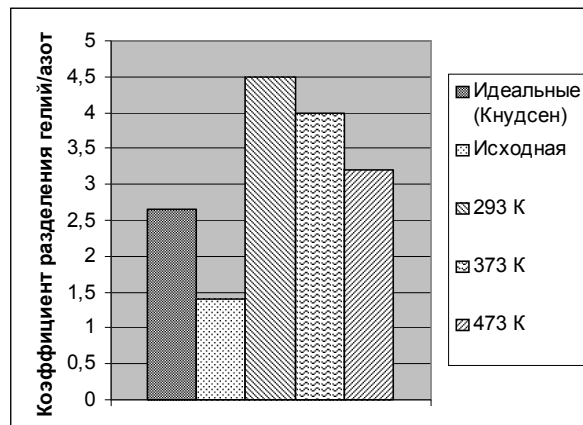
В качестве прекурсоров использованы промышленно выпускаемые в РФ растворы типа ЛБС-1, РСФ-3010, БЖ-3 на основе

феноло-формальдегидных смол (ФФС). В качестве носителя использовали керамические мезопористые трубки из α - Al_2O_3 с наружным диаметром от 8 до 10 мм длиной 30-60 мм. Нанесение полимеров проводили из растворов с концентрацией 24-76 %масс. ФФС методом окунания. Перед карбонизацией полученные пленки сшивались прогреванием на воздухе в течение 4 часов при температуре 250°C. Карбонизацию прекурсора проводили при постоянной продувке азотом со скоростью 180-300 мл/мин нагревом до 850°C со скоростью нагрева 1,6°C/мин, активацию полученной мембраны - в аналогичных условиях в токе углекислого газа. Газоразделительные свойства мембран оценивали объемным методом по проницаемости N_2 и He. Образцы охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии на приборе S-570 (Hitachi) (фото 1, 2).

Качество покрытий оценивали методом "точки пузырька" в воде или этиловом спирте. Обнаруженные дефекты устранялись с использованием специального герметика с высокими адгезионными свойствами.

Температурная зависимость селективных свойств полученных мембран по паре He/ N_2 приведена на диаграмме.

Видно, что карбонизация прекурсоров на основе ФФС позволяет до 3-х раз улучшить селективные свойства промышленной



подложки. Однако для достижения практически важных значений селективности необходима дополнительная модификация подложки с целью устранения дефектности образцов, имеющих место при опытно-промышленном производстве. Эффективность активации мембран в токе углекислого газа при условиях, аналогичных карбонизации, в значительной степени определяется толщиной карбонизованного слоя прекурсора.

Методом "точки пузырька" подтверждена однородность пористой структуры полученных углеродных покрытий и обнаружено наличие небольшого количества точечных дефектов, которые негативно влияют на селективные свойства мембран.

Выводы

Изучено влияние газопроницаемых свойств подложки, концентрации исходного раствора прекурсора, количества наносимых слоев полимера на толщину и дефектность селективного слоя.

Установлена взаимосвязь кратности нанесения раствора на подложку и концентрации раствора с газопроницаемостью карбонизованных покрытий (исходных и активированных).

Отработаны основные стадии получения композитных мембран с селективным углеродным молекулярно-ситовым слоем.

Такие мембраны после добавления каталитически активных веществ в прекурсоры на стадии создания полимерных покрытий или на стадии карбонизации, а также фторирования [3] основы также могут быть использованы для создания каталитических неорганических мембранных реакторов.

Литература

1. Шапир Б.Л., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М., Тульский М.Н. Возможность получения углеродных покрытий на мезопористых керамических мембранах // 7-я межд. конф. ICHSM'01, Украина, Алушта, 16-22.09.2001. С.744-745.
2. Шапир Б.Л., Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С. Ю., Котенко А.А., Челяк М.М. Карбонизация полимерных покрытий на мезопористых керамических трубках с целью получения углеродных газоразделительных мембран // 8-я межд. конференц. ICHMS'2003. г. Судак, Крым, Украина. 14-20.09.2003 г. С.860-861.

3. Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Шапир Б.Л., Тульский М.Н. Газофазная фторидная модификация мезопористых керамических мембран // 7-я межд. конф. ICHSM'01, Украина, Алушта, 16-22.09.2001. С.736-737.

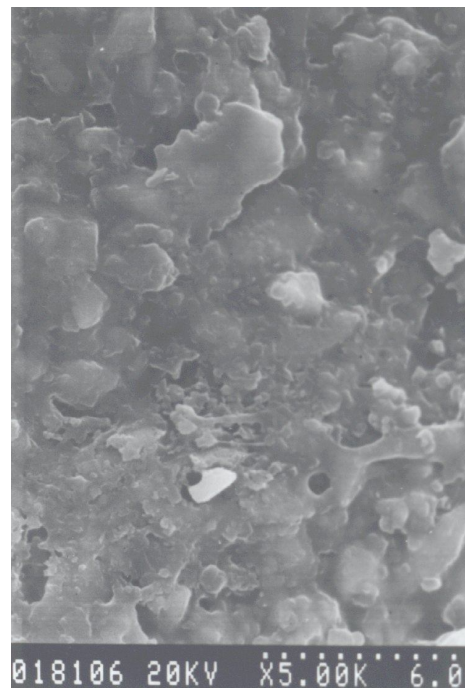


Фото 1. Микрофотография поверхности карбонизованной мембраны

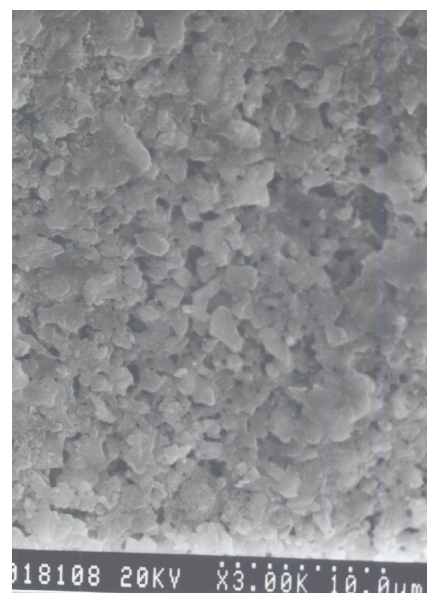


Фото 2. Микрофотография поверхности карбонизованной мембраны после активации