

活性炭纤维纸的制备、结构及性能研究

马智勇 杨小平 王成忠

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 采用湿法造纸工艺制备活性炭纤维纸(ACFP),探讨了分散剂、活性炭纤维与纸浆纤维配比对活性炭纤维纸的透气度、抗张强度、比表面积和微孔体积的影响。结果表明,分散剂可增加 ACFP 的抗张强度而对透气度影响较小,随活性炭纤维含量的增加,ACFP 的透气度增加而抗张强度下降,ACFP 具有与活性炭纤维类似的孔径大小和孔径分布,二者的氮气吸附等温线均为 I 型等温线,吸附机理均为微孔填充,ACFP 的形态结构为无序随机排列。

关键词: 活性炭纤维纸; 活性炭纤维; 结构与性能

中图分类号: TQ 342.74

引 言

活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)以其微小的孔径尺寸、狭窄的孔径分布、大的比表面积和表面含氧、氮或其它官能团等优异的性能在污水处理、水深度净化、有机溶剂回收、气体净化、大容量双层电容和燃料电池等方面得到了广泛的研究,被认为是新世纪最有发展前景的吸附分离功能材料。但迄今为止,活性炭纤维的应用远低于活性炭,虽然活性炭纤维价格较高是制约因素之一,但缺少对活性炭纤维的使用形态、再生与使用寿命、结构与化学改性及功能化等方面的研究也是影响其广泛应用的一个原因。活性炭纤维的使用形态有毡、布和纸,目前在活性炭纤维毡和布方面已进行了较广泛的研究和应用^[1,2],但有关活性炭纤维纸的研究和应用,见诸报道的不多^[3]。为此,本文采用湿法成型造纸工艺制备活性炭纤维纸(Activated Carbon Fiber Paper, ACFP),研究 ACFP 的配方、结构与性能之间的规律,为进一步研究 ACFP 的功能化和复合化打下基础,以期达到降低成本、方便加工与使用及拓展功能的目的。

1 试验部分

1.1 原 料

沥青基活性炭纤维, BET 比表面积为 1 260

m²/g, 鞍山东亚碳纤维有限公司生产; 纸浆板, 加拿大产本色浆板; 分散剂, 聚丙烯酰胺(PAM), 分子量 1 800 万, 自制。

1.2 ACFP 的制备

选取一定量的浆板, 在国产 23 L 荷兰式打浆机上打浆, 固定打浆浓度、疏解时间、下刀时间及打浆比压等工艺条件, 制得叩解度为 17 ~ 23 °SR 的纸浆。视不同的实验条件添加分散剂和 ACF, 固定搅拌时间得到混合浆液。然后在德国产 Frank 牌抄片器上抄片, 烘干, 制得 ACFP。

1.3 性能测试

1.3.1 ACFP 的透气度和机械强度 透气度采用 YG 461 型织物中压透气量仪(宁波纺织仪器厂), 在压力 0 ~ 3 922.33 Pa 的条件下测试; 抗张强度采用 ZLL - 30 型纸张拉力试验机(四川宜宾造纸厂), 按 GB 453 - 89 标准进行测试, 样品长 100 mm, 拉力 0 ~ 294.20 N。

1.3.2 比表面积、微孔体积和孔径分布 用美国 Micromeritics Instrument 公司 ASAP 2000 型自动吸附仪测试, 采用容量法以氮气为吸附介质, 在液氮温度(77 K)下进行吸附, 测得的吸附等温线用 BET 法计算比表面积和微孔体积, 用 DFT 理论^[4]计算孔径分布。

1.3.3 表面形貌观察 将 ACFP 粘于样品台上, 样品真空镀金后用扫描电镜(S - 250 型, 英国剑桥大学)观察。

2 结果与讨论

2.1 分散剂用量对 ACFP 的透气度和抗张强度的影响

ACFP 的透气度随分散剂用量的变化不大(见图 1),故可以认为分散剂对 ACFP 的透气度影响较小。ACFP 的透气度主要取决于 ACFP 中 ACF 与纤维素纤维之间的缝隙大小和缝隙数目,这种缝隙在 ACFP 的扫描电子显微镜(SEM)中可以明显看出。由于分散剂 PAM 作为液相使用,并不占据 ACF 与纤维素纤维之间的缝隙,故 PAM 的用量对 ACFP 的透气度无太大的影响。但另一方面,当 ACFP 中的缝隙大小和数目达到一个临界值时, PAM 的用量增加有可能使 ACFP 的透气度减小,因为在足够小的缝隙空间中, PAM 作为桥梁连接 ACF 和纤维素纤维的可能性大增,从而有可能减小 ACF 与纤维素纤维之间的缝隙体积和缝隙数目。从图 1 中还可以看出,ACFP 的抗张强度随着分散剂的用量增加呈增大的趋势。当 PAM 的质量分数 w

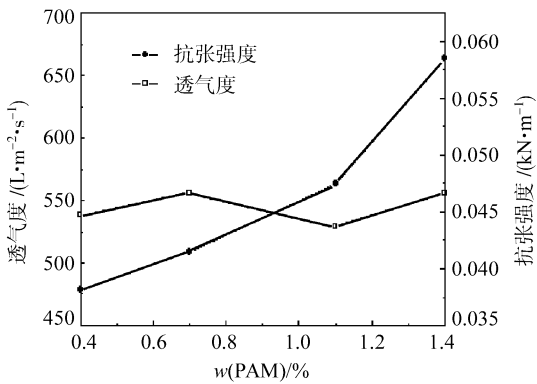


图 1 分散剂 PAM 的用量对 ACFP 的透气度和抗张强度的影响

Fig. 1 The effect of the amount of PAM on permeability and the tensile strength of ACFP

从 0.4 %增加到 1.4 %时,ACFP 的抗张强度增加了 53.5 %。由于聚丙烯酰胺的加入,使纤维素纤维的表面形成一层光滑的薄膜^[5],有利于 ACF 和纤维素纤维的均匀分散。且聚丙烯酰胺为阳离子型超高分子量聚合物,既起强的分散作用(纤维素纤维的表面为负电性),同时吸附在纤维素纤维表面,在成纸过程中会残存于纤维素纤维与 ACF 之间,在烘干过程中起粘合剂的作用,使得 ACFP 的抗张强度呈增大的趋势。

2.2 ACF 与纸浆纤维(PULP)的对比对 ACFP 性能的影响

ACFP 的透气度随 ACF 含量的增加而增大(见表 1),表明当固定其它条件,尤其是打浆条件时,影响 ACFP 的透气度的主要因素是 ACF 的含量。随着 ACF 含量的增多,纤维素纤维的含量就相应减少,而 ACFP 中,各种纤维之间的结合力主要为氢键,氢键的数目随纤维素纤维的含量减少而减少,故当 ACF 含量增多时,ACFP 中纤维的堆积更加疏松,纤维之间的缝隙也就越多。在实际制备过程中,明显可见 ACF 的用量越少,所得纸张的表面就越致密,透气度也就越小。但所得的 ACFP 的抗张强度随 ACF 含量的增加却减小,而抗张强度主要是由纤维素纤维在打浆过程中纤维分丝帚化和纤维之间的氢键决定的^[6],ACF 只相当于纤维状填料粒子,且表面仅有少量活性基团,与纤维素纤维的结合力较差,因此,随着 ACF 含量增大,纤维素纤维之间氢键的数目也不断减少,纤维间的结合力越来越弱。同时,随着 ACF/ PULP 配比的增加,ACFP 的比表面积和微孔体积呈不断增加的趋势,这是因为 ACFP 的比表面积和微孔体积主要由 ACF 提供。但纤维素纤维和分散剂的加入,明显影响 ACFP 的比表面积和微孔体积,由此引起的 ACFP 的吸附效率和吸附容量的变化还有待于进一步研究。

表 1 ACF/ PULP 的对比对 ACFP 的纸性能和表面性能的影响

Table 1 Effect of ACF/ PULP ratio on properties of ACFP

组成 m/g		透气度/ $(L \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$		抗张强度/ $(kN \cdot m^{-1})$		比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$		微孔体积/ $(mL \cdot g^{-1})$	
ACF	PULP	A	B	A	B	A	B	A	B
50	50	294	250	0.326	0.665	667	651	0.212 3	0.204 6
60	40	451	450	0.111	0.208	677	710	0.212 9	0.235 7
70	30	576	630	0.163	0.112	850	812	0.275 9	0.270 3
80	20	796	1 092	0.018	0.038	965	902	0.315 6	0.312 2
100	0	—	—	—	—	1 260	1 260	0.343 8	0.343 8

注:A、B 分别代表 PAM 的质量分数为 0.2 %和 1.1 %。

ACFP 的比表面积和微孔体积的保留率的含义为: ACF 成纸后, ACFP 的比表面积和微孔体积分别除以相应的 ACF 的比表面积和微孔体积。不同的 PAM 用量对 ACFP 的比表面积和微孔体积的保留率影响不大(如表 2 所示), 说明可以通过固定其它工艺条件, 用改变 PAM 用量来提高 ACFP 的强度, 同时对其比表面积无太大的影响。还可以看出, 当 $w(\text{ACF}) = 60\% \sim 70\%$ 这一范围时, ACFP 的比表面积保留率有较大的提高, 这说明在成纸过程中, $w(\text{ACF}) > 70\%$ 时对保持 ACFP 的比表面积更为有利。

表 2 ACFP 的比表面积和微孔体积的保留率

Table 2 The hold ratio of surface area and micropore volume of ACFP

组成 m/g		比表面积保留率/ %		微孔体积保留率/ %	
ACF	PULP	A	B	A	B
50	50	52.94	51.67	61.75	59.51
60	40	53.73	56.35	61.93	68.56
70	30	67.46	64.44	80.54	78.62
80	20	76.59	71.59	91.80	90.81

2.3 ACF 与 ACFP 的孔径分布比较

ACFP 具有与 ACF 类似的孔径和孔径分布(见图 2), 二者的孔径均在 0.733 nm 附近存在最大频率分布, 都有四个峰值。而且 ACFP 中的孔仍然是微孔。由于在成纸过程中, ACF 与纤维素纤维无序混合, 使 ACF 上的部分微孔被纤维素纤维遮盖, 故其相应累积孔容减小。

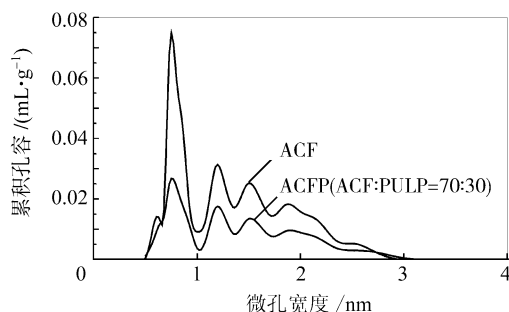


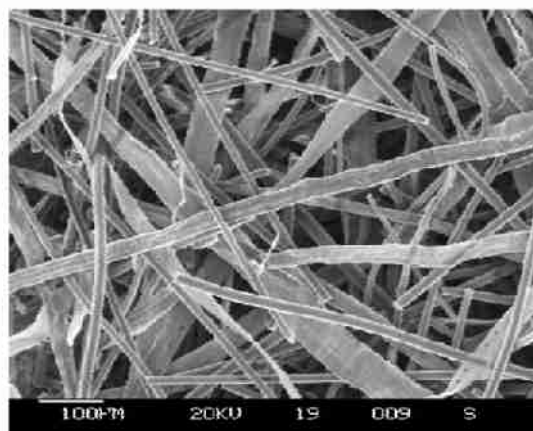
图 2 ACF 与 ACFP 的孔径分布图

Fig. 2 Pore size distribution of ACF and ACFP

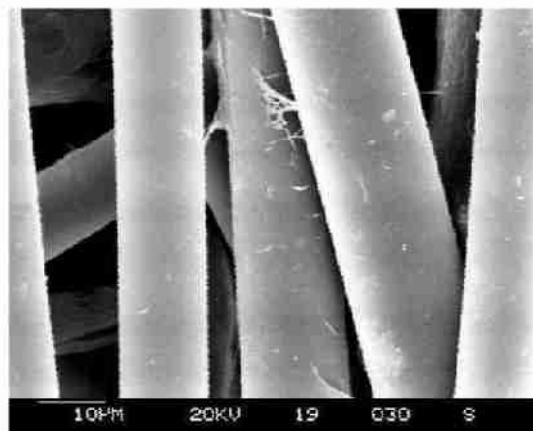
2.4 ACFP 的形态结构

从 ACF 的不同放大倍数的 SEM 照片(图 3)可以看出, 分散剂 PAM 明显存在于 ACF 与纤维素纤维的表面, ACF 与纤维素纤维杂乱无章地搭接在一

起, 形成无序排列, 且纤维素纤维呈现为扁平状外观, 其外形尺寸大于 ACF 的直径。ACF 在 ACFP 中均匀地无规分散; 在 ACFP 中存在着大量缝隙, 可将其看作大孔, 是吸附质分子进出 ACFP 的孔道。



(a)



(b)

图 3 ACFP 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of ACFP

2.5 ACF 与 ACFP 的氮气吸附等温线

ACF 与 ACFP 的氮气吸附等温线(见图 4)均属于 BDDT 五类等温线中的第一类等温线, 即 I 型等温线。I 型等温线以具有一个平台为特征, 平台几乎水平或完全水平。随着饱和压力的达到, 等温线或者陡峭地与 $p/p_0 = 1$ 轴相交, 如 ACF 的吸附等温线; 或者表现为一条“拖尾”, 逐渐与压力轴相交, 如 ACFP 的吸附等温线。从图 4 还可以看出, ACF 没有滞后回线, 而 ACFP 既可能显示确定的滞后回线, 也可能没有滞后回线。虽然 ACFP 显示确定的滞后回线, 但吸附线与脱附线相距很近, 可以认为低压滞后作用与吸附剂无关, 而取决于与吸附作用同时发生的粒子的泡胀作用。由于 ACF 与 ACFP 表

面具有大量的微孔,则邻近孔壁的势场将互相重叠。即微孔的吸附机理为微孔填充而不是表面覆盖^[7]。所以 I 型等温线的平台表示孔被吸附质充满,其填充过程并非毛细凝聚,而是在孔壁上一层挨一层的筑膜。

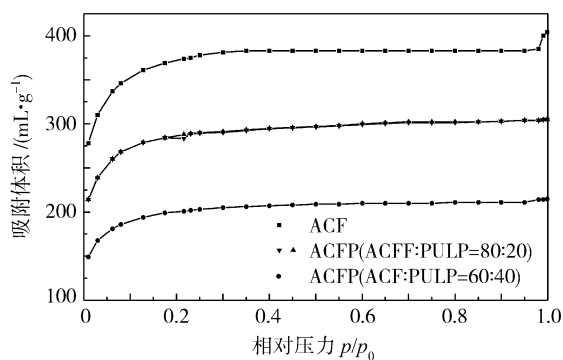


图 4 ACF 与 ACFP 的氮气吸附等温线

Fig. 4 The nitrogen adsorption isotherm plot of ACF and ACFP

3 结 论

(1)分散剂 PAM 对 ACFP 的透气度影响不明显,ACFP 的抗张强度随着 PAM 的用量增加而增大;随着 ACF 含量的增加,ACFP 的透气度增加,而抗张强度减少;纸浆和分散剂的加入,降低了 ACF 的比表面积和微孔体积。

(2)ACF 与 ACFP 具有相当的孔径大小和类似的孔径分布,二者的氮气吸附等温线均为 I 型等温线,吸附机理均为微孔填充。

(3)ACFP 的形态结构为无序排列,ACF 能较均匀地分散在纤维素纤维之间。

参 考 文 献

- [1] Brasquet C, Cloirec P Le. Adsorption onto activated carbon fiber: application to water and air treatments. *Carbon*, 1997, 35(9):1307
- [2] Brasquet C, Rousseau B, Estrade-Szwarckopf H, et al. Observation of activated carbon fiber with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon*, 2000, 38(2):407
- [3] 符若文,曾汉民,陆耘,等. 活性炭纤维纸的研究. *合成纤维工业*, 1989(4):6
- [4] 杨全红,李开喜,郑经堂,等. 用密度函数理论和杜比宁方程研究活性炭纤维多段填充机理. *离子交换与吸附*, 1998,14(5):397
- [5] 莫立焕,陈祖鑫. 造纸化学助剂的应用与发展. *造纸化学品*, 1998(10):16
- [6] 轻工业部广州轻工业学校. 制浆造纸工艺及设备. 北京:中国轻工业出版社,1993
- [7] 格雷格 SJ,辛 KS W. 吸附比表面与孔隙率. 北京:化学工业出版社,1989

Study on preparation, structure and property of activated carbon fiber paper

MA Zhi-yong YANG Xiao-ping WANG Cheng-zhong

(Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Activated carbon fiber paper (ACFP) was made through wetting-making-paper technology. The effects of dispersing agent and the ratio of activated carbon fiber (ACF) to cellulose fiber on permeability, tensile strength, BET surface area and microporosity of ACFP was investigated. The results show that dispersing agent can increase the tensile strength of ACFP and has little influence on the permeability of ACFP. The permeability of ACFP increases and the tensile strength of ACFP decreases while increasing the percent of ACF in ACFP. ACFP has similar pore sizes and pore size distribution to ACF. Both of them have the similar nitrogen adsorption isotherm plot, i. e. I type isotherm plot. The adsorption mechanism of ACF and ACFP is micropore filling. The structure of ACFP is randomly arranged.

Key words: activated carbon fiber paper; activated carbon fiber; structure and property