

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 54-057

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. Ю. Г. Кряжев^{1, *}, И. В. Аникеева¹, М. В. Тренихин¹, А. Б. Арбузов¹,
Т. И. Гуляева¹, В. А. Дроздов¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 05.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Синтез пористых углеродных материалов осуществлен путем механохимического дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии щелочей (KOH, LiOH) с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы и последующей двухстадийной термообработки полученных поливиниленов (полимеров с системой сопряженных двойных связей) – карбонизации до 400°C и углекислотной или щелочной активации при температуре 850 и 800°C соответственно. Структура полученных продуктов исследована методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии, анализом изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Полученные продукты являются (микро-, мезо-) пористыми аморфными углеродными материалами с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}}$ от 460 до 605 м²/г, объемом микропор от 0.09 до 0.21 см³/г и объемом мезопор от 0.09 до 0.6 см³/г.

Ключевые слова: поливинилхлорид, поливинилены, дегидрохлорирование, механоактивация, пористые углеродные материалы, утилизация отходов

DOI: 10.31857/S0044185620030237

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих исследованиях [1–3] было показано, что щелочное дегидрохлорирование карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, поливинилиденхлорид, приводит к получению реакционноспособных полимеров с системой сопряженных двойных связей – поливиниленов. Полученные поливинилены обладают повышенной реакционной способностью и в интервале температур 200–400°C трансформируются в углеродные материалы (УМ). Развитие пористой структуры в полученных УМ достигалось традиционным способом – активацией H₂O или CO₂. Процесс дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров осуществлялся в разбавленных растворах полярных органических растворителей в присутствии щелочей в течение нескольких часов с последующим осаждением полученных поливиниленов, их промывкой, сушкой, а затем – термообработкой с целью образования УМ. В дальнейшем была показана возможность осуществления дегидрохлорирования хлорполимеров под действием

оснований не только в растворах, но и при кратковременной, не более нескольких минут, механообработке хлорполимеров в присутствии KOH в высокоэнергетической планетарной мельнице [4, 5].

В публикациях других авторов также отмечалась возможность дегидрохлорирования ПВХ при механообработке этого полимера в присутствии веществ основного характера с целью утилизации отходов ПВХ [6–8]. Однако высокоэнергетическое оборудование нового поколения для этой цели не использовалось, и продолжительность механообработки составляла несколько часов.

Настоящая работа является развитием рассмотренных выше результатов синтеза УМ с использованием механоактивированного дегидрохлорирования хлорполимеров в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице [4, 5]. Основное внимание было уделено получению УМ с развитой пористой структурой. Такое направление исследований является актуальным в связи с необходимостью разработки бездиоксидных технологий переработки ПВХ и его отхо-

дов с получением востребованных, не содержащих хлора продуктов, в частности, пористых УМ с регулируемыми параметрами пористой структуры (носителей катализаторов, адсорбентов, электродов и др.).

Структура полученных активированных углеродных материалов исследовалась методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), кроме того были определены параметры пористой структуры конечных УМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск.

Механообработку ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (навеска 5 г, ускорение шаров 60g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г). В качестве дегидрохлорирующих агентов использовали КОН, LiOH. В барабан мельницы загружали 2 г ПВХ, 2 г гидроксида металла, 0.5 г изопропилового спирта, 0.5 г диметилсульфоксида. Соотношение ПВХ : основание составляло 1 : 1 масс. Время механообработки составляло 5–10 мин.

Термообработку полученных щелочных аддуктов осуществляли в трубчатой печи СНОЛ 7.2/1100 в токе Ar в две стадии: 200°C (2 ч) и 400°C (2 ч).

Углекислотной активации подвергали УМ, очищенный от щелочи, а также хлоридов Li или K, образовавшихся в результате дегидрохлорирования полимера, экстракцией подкисленной CH_3COOH водой в аппарате Сокслета. Температура активации CO_2 – 850°C, продолжительность – 30 мин, скорость пропускания газа – 5 $\text{см}^3/\text{мин}$. Щелочную активацию осуществляли для УМ, полученного механоактивированным дегидрохлорированием ПВХ в присутствии КОН с последующей карбонизацией до 400°C. В этом случае карбонизованный продукт не очищали от органических примесей, а подвергали высокотемпературной обработке в токе Ar при 800°C в течение 1 ч. Полученный продукт очищали путем экстракции подкисленной CH_3COOH водой в аппарате Сокслета.

Спектры КРС записывались на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы “ThermoScientific”, снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50–3500 см^{-1} . В качестве детектора применяли матрицу прибора с зарядовой связью. Длина волны возбуждающего лазерного излучения – 633 нм, мощность лазера – 1 мВт. Приведенные в статье

спектры КРС получены вычитанием флуоресцентного фона из записанных спектров.

Характеристики удельной поверхности и пористой структуры исследуемых образцов были получены из анализа изотерм адсорбции-десорбции N_2 при -195.97°C (77.4 К), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M “Micromeritics”. Диапазон относительных давлений P/P_0 паров азота составлял от 10^{-5} до 0.996. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч до остаточного давления не менее 10^{-3} Па. Расчеты удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) по общепринятому методу Брунауэра–Эммета–Тэйлора (метод БЭТ) выполняли по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных давлений $P/P_0 = 0.01$ –0.1. Значения объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$. Расчет объема микропор ($V_{\text{микро}}$) проводили методом сравнительного анализа (t -метод).

Морфология полученных материалов исследовалась методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA 250 “Oxford Instruments”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместную механохимическую обработку ПВХ и гидроксидов щелочных металлов в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице проводили в присутствии добавок диметилсульфоксида и изопропилового спирта в количестве 10 мас. % от полимера. Диметилсульфоксид использовали как сольватирующий растворитель ПВХ, способствующий протеканию реакции дегидрохлорирования, изопропиловый спирт – как растворитель щелочей, способствующий совмещению компонентов при механообработке. Как отмечалось [5], добавка небольших количеств растворителей облегчает формирование тонкодисперсного состояния вещества и способствует совмещению полимера и дегидрохлорирующего агента при механообработке. Образование поливиниленов в принятых условиях механообработки было подтверждено спектрами КРС [5].

Щелочные аддукты поливинилена, полученные при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ подвергали карбонизации при 400°C. Этот прием позволяет использовать для получения пористых УМ как традиционный путь получения активных углей – газификация углерода в газообразном активирующем агенте (H_2O , CO_2 и др.), так и метод так называемой щелочной

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных материалов, полученных термообработкой продуктов механоактивированного щелочного дегидрохлорирования ПВХ. Активации подвергались углеродно-щелочные аддукты, образующиеся в результате карбонизации при 400°C продуктов механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ

Дегидрохлорирующий агент	Условия активации		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	D , Å
	Активирующий агент	T , °C				
LiOH	CO ₂	850	460	0,09	0.60	61
KOH	CO ₂	850	470	0,12	0.33	39
	KOH	800	605	0,21	0.09	20

активации, заключающийся в высокотемпературной (выше 600°C [9]) обработке УМ в присутствии щелочи.

В соответствии с этим исследовалось два варианта развития пористой структуры в УМ, образовавшемся в результате карбонизации при 400°C:

– Выделение УМ из карбонизованного продукта (композиции УМ-щелочь) с последующей активацией CO₂;

– Щелочная активация УМ путем высокотемпературной обработки композиции УМ-щелочь, образующейся при механохимическом дегидрохлорировании ПВХ в присутствии KOH и последующей карбонизации полученного продукта при 400°C.

В табл. 1 приведены данные о пористой структуре УМ, активированных двумя указанными методами. Как видно, в результате активации CO₂ образуются (микро-, мезо-) пористые материалы с преобладающей долей мезопор (свыше 70%). Для УМ, полученного щелочной активацией, преобладают микропоры, но доля мезопор весьма существенна (30%). Как сообщалось ранее [3], при карбонизации с последующей активацией CO₂ для поливинилена, полученного дегидрохлорированием ПВХ в растворе образуется микропористый материал, в котором объемы микропор и мезопор составляют 0.44 и 0.02 см³/г соответственно. Высокая доля мезопор в активированных УМ, полученных при механохимическом дегидрохлорировании ПВХ, может быть обусловлена деструктивными процессами, характерными для механохимических синтезов.

Наблюдаемому нами формированию развитой пористой структуры в результате совместной механообработки ПВХ и основания могут способствовать следующие факторы:

– интенсификация процессов взаимодействия образующихся углеродных структур со щелочными добавками;

– сопутствующее механоактивации локальное повышение температуры обрабатываемых веществ.

Для исследования структуры полученных пористых УМ были использованы методы спектроскопии КРС и ПЭМ.

Спектры КРС характеризуются наличием типичных для sp²-углеродных материалов линий при 1329 см⁻¹ (D-полоса) и 1602 см⁻¹ (G-полоса), характерных для аморфных sp²-углеродных структур, и отсутствием линий рассеяния, характерных для полиеновых цепей. Аналогичные спектры КРС были получены и для продукта щелочной активации. При этом, не наблюдается существенных отличий со спектрами, полученными на предыдущем этапе исследований для УМ, образованных из поливинилена, выделенных из щелочных аддуктов после карбонизации при 400°C (рис. 1).

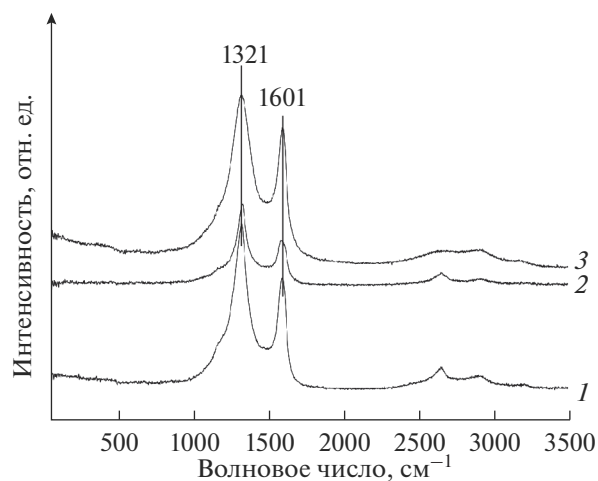


Рис. 1. Результаты спектроскопии КРС углеродных материалов, полученных при совместной механообработке ПВХ и различных оснований (1 – KOH, 2 – LiOH), прошедших карбонизацию до 400°C и активацию при 850°C (30 мин) и 3 – углеродного материала на основе поливинилена, полученного при дегидрохлорировании в растворе ПВХ под действием KOH, прошедшего карбонизацию до 400°C и активацию при 900°C (1 ч).

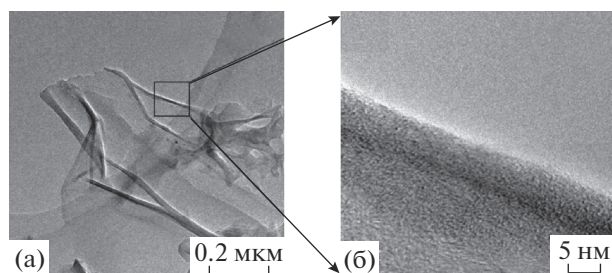


Рис. 2. ЭМ-изображения морфологии (а) и структуры (б) углеродного материала, полученного щелочной активацией композиции УМ-щелочь, образующейся в результате механообработки ПВХ и КОН.

Продукт щелочной активации УМ, полученного в присутствии КОН, был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. Представленные на рис. 2 результаты исследования показывают, что образуется пористый УМ с аморфной структурой графеновых слоев и морфологией типа “смятые листы бумаги”. Наблюдаются пустоты, как между “смятыми листами бумаги”, так и в них самих. Размеры пустот находятся в диапазоне от 10 до 100 нм. Наблюдаемые пустоты являются отражением развитой макро- и мезопористой структуры. Такая морфология не наблюдается в пористых УМ, полученных углекислотной активацией, для которых характерны описанные в предшествующих публикациях [1–3] изотропные структуры аморфного углерода произвольной формы без выраженных пустот.

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа для всех полученных в данной работе пористых УМ содержание углерода составляло не менее 93%, а содержание хлора – не более 0.5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения (микро-, мезо-) пористых углеродных материалов с высо-

кой долей мезопор путем механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии гидроксидов лития или калия с дальнейшей термообработкой полученных продуктов, включающей карбонизацию до 400°C и последующую углекислотную или щелочную активацию образующихся УМ при 850 и 800°C соответственно.

Структура полученных УМ подтверждена методами спектроскопии КРС, ПЭМ и анализом изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

В работе были использованы аналитические приборы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 366–370.
2. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. Т. 12. С. 2919–2921.
3. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. Т. 11. С. 2712–2717.
4. Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A. et al. // Procedia Engineering. 2016. Т. 152. P. 747–752.
5. Анисеева И.В., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1620–1625.
6. Zhang Q., Saito F., Shimme K., Masuda S. // J. Soc. Powder Technol., Japan. 1999. Т. 36. P. 468–473.
7. Inoue T., Miyazaki M., Kamitani M. et al. // Advanced Powder Technol. 2005. V. 16. № 1. P. 27–34.
8. Inoue T., Kano Ju., Saito F. // Advanced Powder Technol. 2006. V. 17. № 4. P. 425–432.
9. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. // Russuan J. Bioorganic Chemistry. 2014. V. 40. № 7. P. 717–721.