

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 54-057

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ЩЕЛОЧНЫМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИВИНИЛЕНОВ

© 2021 г. Ю. Г. Кряжев¹ *, И. В. Аникеева¹, Т. И. Гуляева¹, А. Б. Арбузов¹, М. В. Тренихин¹

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 06.02.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Синтез пористых углеродных материалов осуществлен двумя путями – химическим и механохимическим дегидрохлорированием поливинилхлорида в присутствии щелочи и последующей двухстадийной термообработкой полученных поливиниленов (карбонизацией до 400°C и уголекислотной или щелочной активацией при температуре 850–900 и 800°C соответственно). Полученные продукты исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что в зависимости от условий синтеза углеродные материалы после активации обладают развитой удельной поверхностью 350–1100 м²/г и удельным объемом пор 0.3–0.47 см³/г с варьируемым вкладом микропор от 30 до 85%. Таким образом, подтверждается эффективность выбранного подхода к контролируемому синтезу пористых УМ из ПВХ.

Ключевые слова: поливинилхлорид, поливинилены, дегидрохлорирование, механоактивация, карбонизация, пористые углеродные материалы

DOI: 10.31857/S0044185621040136

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач в области синтеза функциональных углеродных материалов является разработка технологически приемлемых способов регулирования параметров пористой структуры применительно к таким областям использования как адсорбенты, носители катализаторов и электродные материалы.

В предшествующих исследованиях нами уделялось большое внимание возможности использования в качестве доступных прекурсоров углеродных материалов карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид, полимеры и сополимеры винилиденхлорида, производимых в промышленном масштабе. Был предложен подход к синтезу углеродных материалов (УМ), основанный на двухступенчатом формировании *sp*²-углеродных структур, первой стадией которого является дегидрохлорирование исходных хлорполимеров в присутствии оснований с целью образования обогащенных углеродом поливиниленовых макроцепей. Было установлено, что полученные таким

путем поливинилены при относительно низких температурах (200–400°C) образуют *sp*²-углеродные структуры за счет межцепной конденсации [1–3]. Дальнейшая термообработка полученных УМ в различных активирующих средах (Н₂О, СО₂) обеспечивает образование пористых УМ с различным соотношением микро и мезопор. Следует отметить, что указанный подход к синтезу УМ из хлорполимеров позволяет решить актуальную экологическую проблему – создание бездыоксиновой технологии переработки отходов ПВХ и других хлорполимеров с получением востребованных УМ, так как дегидрохлорирование полимерных цепей обуславливает к переводу ковалентно-связанного хлора в ионное состояние. Таким образом, может быть исключена возможность образования высокотоксичных хлорорганических соединений в традиционно используемых процессах переработки полимерных отходов (мусоросжигание и т.п.) с использованием высокотемпературных обработок.

Было показано, что предложенный подход к синтезу УМ из хлорполимеров может быть реали-

зован как при щелочном дегидрохлорировании полимеров в растворах в органических растворителях, так и механоактивированным дегидрохлорированием ПВХ с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы [4, 5]. В последнем случае резко сокращается продолжительность процесса от нескольких часов до нескольких минут и отпадает необходимость в использовании больших объемов органических растворителей.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности формирования пористых углеродных материалов с контролируемыми текстурными параметрами с использованием развитых подходов к дегидрохлорированию ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

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

Дегидрохлорирование осуществляли двумя путями – химически (в растворе) и механохимически. В первом случае в 1 мас. % раствор полимера в диметилсульфоксиде вводили КОН (соотношение полимер : щелочь 1 : 2 мас.), синтез проводили при 20°C в течение 6 ч при постоянном перемешивании. Полученный продукт отфильтровывали, промывали водой в аппарате Сокслета до отсутствия в фильтрате ионов Cl^- и сушили при 100°C.

Механообработку ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (навеска 5 г, ускорение шаров 60 g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г). В качестве дегидрохлорирующего агента использовали КОН. 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 мас. 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 и хлорида К, образовавшегося 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 карбонизован-

ный 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 комбинационного рассеяния света (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 – 5 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 K), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M “Micromeritics”. Диапазон относительных давлений P/P_0 паров азота составлял от 10^{-6} до 0.996. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали при 300°C в течение 10 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) [9]. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$. Для получения дифференциальных характеристик кривых распределения пор по размерам (КРПР) применяли стандартный метод Баррета–Джойнера–Халенды (метод ВЖН) для адсорбционной ветви [10].

Морфология полученных материалов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (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

Дегидрохлорирование ПВХ под действием щелочи осуществлялось в двух вариантах: (1) в 1% растворе полимера в диметилсульфоксиде в присутствии гидроксида калия (20°C); (2) механоактивированное дегидрохлорирование ПВХ в при-

¹ Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН.

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных материалов на основе ПВХ

Метод дегидрохлорирования	Условия активации		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{адс}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	D , нм	Доля мезопор, %
	активирующий агент	T , °С					
В растворе	CO ₂	900	1102	0.47	0.40	1.7	15
	H ₂ O		1080	0.57	0.39	2.1	32
	H ₂		356	0.34	0.11	3.8	68
Механоактивация	CO ₂	850	470	0.45	0.12	3.8	73
	КОН	800	605	0.30	0.21	2.0	30

сутствии КОН с использованием высокоэнергетической центробежно-планетарной мельницы АГО-2.

Следует отметить, что дегидрохлорирование ПВХ в растворе при комнатной температуре происходит в течение 6 ч, а для механоактивированного дегидрохлорирования в выбранных условиях достаточно нескольких минут. Методом спектроскопии КРС было подтверждено образование поливиниленов в принятых условиях дегидрохлорирования ПВХ (интенсивные узкие линии при 1104 и 1485 см⁻¹, характерные для полиеновых цепей) [3–5] и последующее формирование sp^2 -углеродных структур при термообработке до 400°C (наличие типичных для аморфных УМ линий при 1321 см⁻¹ – D-полоса и 1601 см⁻¹ – G-полоса, а также отсутствием линий рассеяния, характерных для полиеновых цепей) [3, 11].

Синтез УМ из поливиниленов, образующихся в результате обоих вариантов дегидрохлорирования ПВХ осуществляли по следующим стадиям: очистка поливиниленов от присутствующих в реакционной среде гидроксида и хлорида калия путем экстракции водой; карбонизация поливиниленов путем термообработки до 400°C.

Для развития пористой структуры полученных УМ использовали активирующие агенты как окислительного (CO₂, H₂O), так и восстановительного (H₂) характера.

Кроме того в случае механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ была исследована возможность осуществления щелочной активации УМ с использованием в качестве активирующего агента избытка КОН, введенного при дегидрохлорировании.

Предпосылками для реализации такого варианта формирования пористой структуры в получаемых нами УМ является серия работ, посвященных получению адсорбентов с заданными параметрами пористой структуры путем термообработки УМ различного происхождения при температурах 700–900°C в присутствии щелочи [12–17].

Текстурные характеристики полученных УМ, активированных в различных условиях, приведены в табл. 1.

Как видно, природа активирующего агента оказывает существенное влияние на текстурные параметры пористых УМ. Так, в окислительных средах (H₂O, CO₂) образуются микро-, мезопористые УМ с удельной поверхностью более 1000 м²/г и с преобладающей долей микропор: при активации CO₂ доля мезопор составляет всего 15%, при активации H₂O – 32%. Из анализа полученных изотерм адсорбции азота с применением метода ВЖН следует, что при активации H₂O мезопоры преимущественно образуются в области 5–50 нм, тогда как при активации CO₂ мезопоры >10 нм практически отсутствуют. Таким образом, активация CO₂ в большей степени способствует формированию однороднопористой структуры, а именно микропористой. Активация в восстановительной среде (H₂) приводит к почти трехкратному снижению объема микропор, по сравнению с активацией CO₂ и H₂O, и это делает вклад мезопор более выраженным (около 70% от $V_{\text{адс}}$). Пористое пространство для этого углеродного материала в основном формируется за счет более крупных мезопор и небольшой доли макропор в области 10–100 нм. КРПР имеет широкое распределение с максимумом на кривой распределения ~35 нм (рис. 1, кривая 1).

Влияние способа дегидрохлорирования также играет существенную роль – при углекислотной активации УМ, полученного карбонизацией поливинилена, образующегося при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ, формируется (микро-, мезо-) пористый материал с преобладающей долей мезопор (73%). Это может быть обусловлено характерными для механохимических синтезов – локальными скачками температуры и деструктивными процессами. Исходя из рассчитанных дифференциальных характеристик, основной вклад в развитие мезопористости этого УМ вносят поры в области 5–50 нм с максимумом на КРПР ~20 нм (рис. 1, кривая 4). Инте-

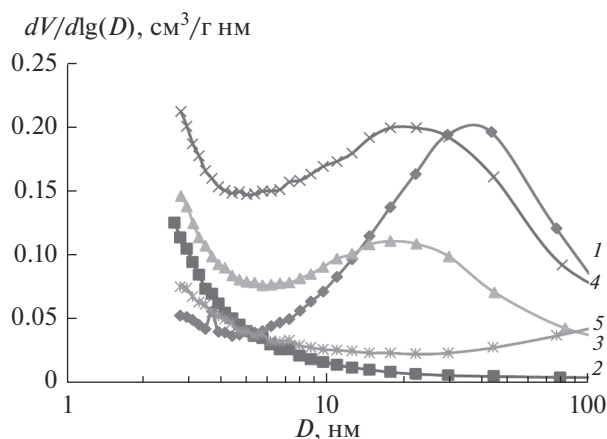


Рис. 1. Кривые распределения пор по размерам (КРПР) для УМ, полученных дегидрохлорированием ПВХ в растворе, с последующей термообработкой с использованием различных активирующих агентов – H_2 (1), CO_2 (2), H_2O (3), а также УМ, полученных механохимическим дегидрохлорированием ПВХ с использованием в качестве активирующих агентов – CO_2 (4) и КОН (5).

ресно, что в результате щелочной активации для продукта механохимического синтеза УМ, наблюдается преобладание микропор, но и вклад мезо-, а также практически в равной степени и макропор в адсорбционный объем остается весьма существенным (30%).

Для исследования структуры полученных пористых УМ использовали метод ПЭМ.

Результаты исследования структуры методом ПЭМ для пористых углеродных материалов, полученных с использованием механохимического дегидрохлорирования ПВХ, показали, что как после углекислотной (рис. 2), так и после щелочной [11] активации наряду с изотропными структурами аморфного углерода произвольной формы наблюдаются структуры типа “смятые листы бумаги”.

Для них характерно упорядоченное (близкое к параллельному) взаимное расположение графеновых плоскостей. Расстояния между плоскостями составляло 0.35 нм (рис. 2в). Согласно опубликованным ранее данным [3], подобные структуры не обнаруживались для активированных УМ, полученных с использованием щелочного дегидрохлорирования ПВХ в растворе. Наблюдаемые отличия, по-видимому, связаны с отмеченной выше спецификой механохимических превращений.

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%.

Полученные результаты дополнительно подтверждают эффективность развиваемого подхода к контролируемому синтезу УМ из ПВХ, включая возможность варьирования текстурных характеристик получаемых пористых материалов в широких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность направленного регулирования параметров пористой структуры углеродных материалов на основе ПВХ, синтезируемых по предложенной двухстадийной схеме, включающей щелочное дегидрохлорирование ПВХ с целью получения поливиниленов в качестве реакционноспособных предшественников пористых углеродных материалов, образующихся при термообработках, включающих формирование микро-, мезопористых структур в присутствии различных активирующих агентов.

Были применены различные приемы управления структурой конечных УМ, включая 2 варианта осуществления дегидрохлорирования ПВХ (в растворе ПВХ в полярном растворителе в присутствии щелочи и механоактивированного щелоч-

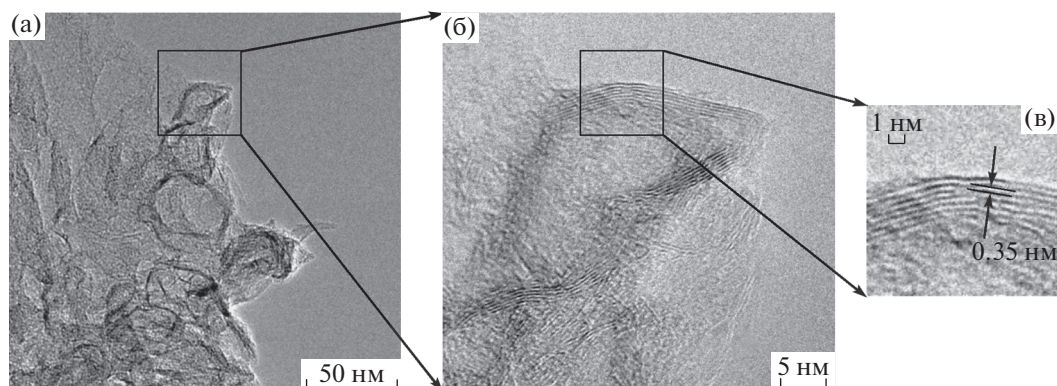


Рис. 2. ЭМ-изображения морфологии (а) и структуры (б, в) углеродного материала, полученного углекислотной активацией углеродного материала, образующегося в результате механообработки ПВХ и КОН.

ного дегидрохлорирования ПВХ) и термообработку полученных поливиниленов в присутствии активирующих агентов как окислительного (CO₂, H₂O, КОН), так и восстановительного (H₂) типа.

Определены условия синтеза пористых материалов с удельной поверхностью от 350–1100 м²/г с существенными различиями в соотношении объемов микро- и мезопор. Полученные результаты представляют интерес для разработки методов синтеза пористых УМ, применительно к различным областям использования – в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

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. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 4. P. 398. DOI: 10.1134/S2070205109040030]
2. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919–2921. [Russian Chemical Bulletin. 2015. V. 64. № 12. P. 2919. DOI: 10.1007/s11172-015-1248-0]
3. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. № 11. С. 2712–2717. [Russian Chemical Bulletin. 2016. V. 65. № 11. P. 2712–2717. DOI: 10.1007/s11172-016-1640-4]
4. Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A. et al. // Procedia Engineering. 2016. 152. P. 747–752.
5. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1620–1625. [Russian J. Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 11. P. 1830–1834. DOI: 10.1134/S1070427218110137]
6. Zhang Q., Saito F., Shimme K., Masuda S. // J. Soc. Powder Technol., Japan. 1999. 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. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. / Новосибирск: “Наука” СО РАН. 1999. 469 с.
10. Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
11. Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Тренихин М.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 382–385. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 4. P. 712–715. DOI: 10.31857/S0044185620030237]
12. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. // Russuan J. Bioorganic Chemistry. 2014. V. 40. № 7. P. 717–721.
13. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 38–46. [Solid Fuel Chemistry. 2014. V. 48. № 4. P. 251–259. DOI: 10.7868/S0023117714040112]
14. Козлов А.П., Зыков И.Ю., Дудникова Ю.Н. и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. № 5. С. 68–75.
15. Perrin A., Celzard A., Albinia A. et al. // Carbon. 2004. V. 42. P. 2855–2866.
16. Wong S., Ngadi N., Inuwa I. M. et al. // J. Cleaner Production. 2018. V. 175. P. 361–375.
17. Spessato L., Bedin K.C., Cazetta A.L. et al. // J. Hazardous Materials. 2019. V. 371. P. 499–505.