

Студент

Калинина Татьяна Анатольевна

к.х.н., доцент кафедры аналитической химии

ФГБОУ «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского»

Кряжев Юрий Гавриилович

д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ЦНХТ ИК СО РАН

г. Омск

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Аннотация: Рассматривается подход к синтезу углеродных нанокompозитов на основе поливинилхлорида, содержащих графеноподобные наночастицы на основе оксида графита или наночастицы глобулярного углерода (электропроводящий технический углерод). В результате щелочного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии указанных нанодисперсных добавок с последующей карбонизацией при 400 °С и активацией при 900 °С получены пористые нанокompозиты, содержащие введенные добавки, обладающие высокой удельной поверхностью и развитыми объемами микро- и мезопор. Работа направлена на исследование возможности создания бездиоксиновых технологий переработки хлорполимеров и расширения сырьевых ресурсов для получения востребованных углеродных материалов.

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

В настоящее время поливинилхлорид (ПВХ) занимает особое место среди синтетических полимеров. Он обладает хорошими физико-механическими свойствами и отличается сравнительно низкой себестоимостью. Материалы из ПВХ обладают широким диапазоном полезных свойств и применяются в разнообразных целях в промышленности и быту. В связи с этим большую актуальность приобретает проблема переработки отходов ПВХ, поскольку традиционные методы переработки твердых отходов (мусоросжигание) не

применимы в данном случае в связи с образованием высокотоксичных диоксиновых соединений.

В недавно опубликованных исследованиях [1–4] был изложен подход к переработке ПВХ в углеродные материалы (УМ), позволяющий удалять ковалентносвязанный хлор из полимера при температурах ниже 400 °С, при которых не происходит образования хлордиоксинов. Согласно предложенному подходу, осуществляется щелочное дегидрохлорирование ПВХ в среде полярного растворителя с образованием поливиниленов (полимеров с системой сопряженных углерод-углеродных двойных связей), которые благодаря высокой реакционной способности образуют углеродные структуры уже в интервале температур 200–400 °С.

В частности, сообщалось, что подбор условий активации УМ, образованных поливиниленами, позволяет получать микро-, мезопористые материалы с высокой удельной поверхностью (до 1800 м²/г), представляющие интерес в сфере охраны окружающей среды (адсорбенты, носители катализаторов, электродные материалы для суперконденсаторов и др. [2]).

Актуальность такого направления исследований заключается, с одной стороны, в исследовании возможности создания бездиоксиновых технологий переработки хлорполимеров, а с другой – в расширении сырьевых ресурсов для получения востребованных углеродных материалов.

Данная работа посвящена получению нанокомпозитов с введением углеродных наночастиц в аморфную углеродную матрицу на основе ПВХ.

В качестве исходного полимера использовали ПВХ суспензионный, не содержащий примесей термостабилизаторов, наполнителей и красителей. В качестве модифицирующих добавок использовали наноразмерные углеродные компоненты двух типов: углеродные наноглобулы – электропроводящий технический углерод марки П 267-Э и графеноподобные частицы на основе оксида графита (ОГ) и восстановленного оксида графита (ВОГ).

Указанные добавки вводили при постоянном перемешивании в 1 % масс. растворы ПВХ в диметилсульфоксиде (ДМСО) или тетрагидрофуране. Для

образования стабильных дисперсий применяли ультразвуковую обработку в течение 60 минут с помощью ультразвукового диспергатора (44 кГц, 100 Вт). За процессом распределения частиц наблюдали через оптический микроскоп. Было показано, что равномерное распределение частиц и устойчивость полученных дисперсий сохраняется в течение 24 часов.

Процесс дегидрохлорирования осуществляли в присутствии КОН при 20 °С в течение 6 ч. при постоянном перемешивании. Продукт дегидрохлорирования осаждали в воду, отфильтровывали, промывали, (промывные воды проверяли на отсутствие качественной реакции ионов Cl^- с AgNO_3) и сушили при 80 °С.

Полученные поливинилены подвергали двухстадийной термической обработке в трубчатой печи в токе CO_2 : первая стадия – ступенчатая карбонизация (200 °С – 1 ч., 400 °С – 1 ч.), вторая – активация (900 °С, 2 ч.).

Структуру полученных в результате термообработки материалов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения.

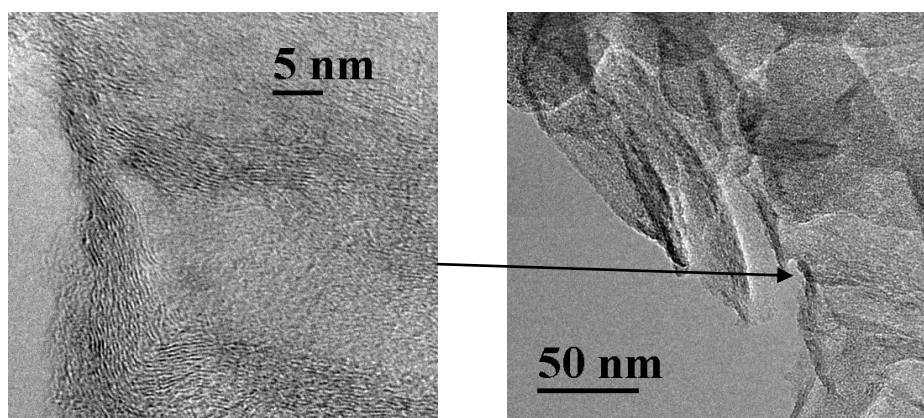


Рис. 1. ПЭМ изображения углерод-углеродного композита, полученного на основе ПВХ с добавкой ОГ.

Согласно ПЭМ-снимкам углеродные материалы, модифицированные добавками углеродных наночастиц, представляют собой аморфную углеродную матрицу, в которой распределены конгломераты либо наноглобулярного углерода (в случае добавки технического углерода), либо характерные для ОГ и ВОГ структуры типа «смятые листы бумаги» (рис. 1), которые состоят из 10–20 графеновых слоёв с межслоевыми расстояниями 0,38–0,42 нм.

Согласно данным энергодисперсионного анализа, содержание хлора в полученных композитах составляет менее 1 %, что свидетельствует о высокой степени удаления ковалентносвязанного хлора в процессе дегидрохлорирования и последующей термической обработке при используемом нами методе получения углеродных материалов (содержание хлора в исходном ПВХ составляет 61,5 % масс.).

Для оценки развития пористой структуры определяли сорбционную емкость ($a_{\text{бенз}}$) полученных УМ по парам бензола эксикаторным методом. Значения сорбционной емкости активированных образцов находились в диапазоне 100 – 600 мг/г, что характерно для известных марок активных углей.

Текстурные характеристики определяли для образцов, полученных в среде ДМСО, путем измерения величины адсорбции азота объемным статическим методом. Из приведенных в таблице параметров пористой структуры видно, что при активации УМ с добавками графеноподобных частиц значительно повышается объем мезопор по сравнению с образцом, полученным без модифицирующей добавки, а также наблюдается высокое значение удельной поверхности.

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродных материалов, полученных на основе ПВХ в среде ДМСО

Добавка	$V_{\text{микро}},$ см ³ /г	$D_{\text{микро}},$ Å	$V_{\text{мезо}},$ см ³ /г	$D_{\text{мезо}},$ Å	$S_{\text{БЭТ}},$ м ² /г
Без добавки	0,39	15	0,07	31	1102
ОГ	0,38	16	0,32	89	1115
ВОГ	0,35	16	0,20	98	979

Таким образом, предложенный способ переработки ПВХ позволяет получать углерод-углеродные нанокompозиты с распределенными в объеме пористой аморфной углеродной матрицы углеродными наночастицами.

Полученные материалы, обладающие развитыми объемами микро- и мезопор, а также высокими значениями удельной поверхности, перспективны для использования в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродов суперконденсаторов [2].

Список литературы:

1. Кряжев, Ю. Г. Низкотемпературный синтез sp^2 – углеродных структур с использованием полихлорвиниленов – реакционноспособных полимеров с системой сопряжения [Текст] / Ю. Г. Кряжев, В. С. Солодовниченко // Химия твердого топлива. – 2012. – № 5. – С. 54–61.
2. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокompозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу [Текст] / Ю. Г. Кряжев, Ю. М. Вольфович, В. П. Мельников [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 266–269.
3. Синтез полихлорвиниленов – реакционноспособных полимеров с системой сопряжения – и их использование для низкотемпературного формирования углеродных структур [Текст] / Ю. Г. Кряжев, В. С. Солодовниченко, Е. С. Мартыненко [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 12. – С. 2919–2925.
4. Солодовниченко, В. С. Синтез, строение и физико-химические свойства углеродных материалов на основе полихлорвиниленов [Текст] : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 : защищена 21.05.13 / Солодовниченко Вера Сергеевна. – Омск, 2013. – 148 с.