

УДК 541.64:546.171.1

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В РЕАКЦИИ С ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ

© 2005 г. Д. А. Крицкая, В. В. Пилюгин, В. Ч. Бокун, А. Н. Пономарев

Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1, корпус 10

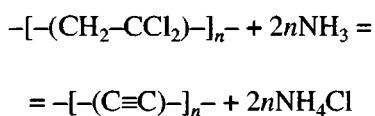
Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Принята в печать 25.04.2005 г.

Методом изотермической калориметрии исследована кинетика дегидрохлорирования порошкообразного поливинилиденхлорида в реакции с аммиаком при 50–100°C. Скорость дегидрохлорирования составляет 1.5 мас. %/ч при 100°C и давлении аммиака 500 мм рт. ст. и сохраняется практически неизменной до глубоких степеней превращения. Эффективная энергия активации 26.8 кДж/моль, удельная теплота процесса 117 кДж/моль аммиака. Установлено, что при степени дегидрохлорирования 50% сорбционная емкость образцов по отношению к аммиаку в 9 раз выше, чем исходного поливинилиденхлорида.

ВВЕДЕНИЕ

Дегидрохлорирование поливинилиденхлорида (ПВДХ) газообразным аммиаком происходит по реакции



и является достаточно “мягким” способом получения углеродных материалов, поскольку процесс протекает при относительно невысоких температурах и давлениях аммиака, а разделение продуктов – хлористого аммония и карбонизированного полимера не вызывает затруднений [1]. Низкотемпературное дегидрохлорирование ПП-волокон, содержащих привитой ПВДХ, используется для получения угленаполненных волокон, обладающих уникальными свойствами и применяемых для изготовления тромборезистентных протезов кровеносных сосудов и других композиционных материалов медицинского назначения [2]. Однако при проведении процесса дегидрохлорирования часто наблюдается неконтролируемый рост скорости реакции, разогрев привитых ПП-волокон и их спекание. Ускорение реакции может быть вызвано высокой теплотой процесса при слабом теплоотводе, а также влиянием продуктов – хлористого аммония и карбонизированных участков ПВДХ.

E-mail: dinak@biner.ac.ru (Крицкая Дина Алексеевна).

Цель настоящей работы – определение основных кинетических и термодинамических характеристик дегидрохлорирования порошка ПВДХ в реакции с газообразным аммиаком. Исследовали также изменения структурных и сорбционных характеристик ПВДХ при дегидрохлорировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок ПВДХ получали радиационной полимеризацией винилиденхлорида, растворенного в гептане. Мономер предварительно очищали от ингибитора перемораживанием в вакууме. Перед облучением раствор дегазировали путем повторения нескольких циклов замораживание–откачка–размораживание. Исходная концентрация мономера в растворе составляла 30 об. %. Облучение проводили при комнатной температуре на радиационной кобальтовой установке (время облучения 4 ч, мощность дозы 0.5 Мрад/ч). Образовавшийся порошок ПВДХ отфильтровывали и сушили до постоянной массы.

Для исследования кинетики дегидрохлорирования ПВДХ использовали калориметрический метод. Порошок ПВДХ в количестве ~1–2 г помещали в ячейку изотермического калориметра [3], которую вакуумировали при 50–100°C в течение 3 ч, затем соединяли с системой ввода газообразного аммиака. Скорость тепловыделения q в реакции взаимодействия аммиака и ПВДХ рассчитывали по соотношению $q = \alpha[U(t) + \tau dU(t)/dt]$, где $U(t)$ – сигнал калориметра, α и τ – чувствительность и постоянная времени калориметра соот-

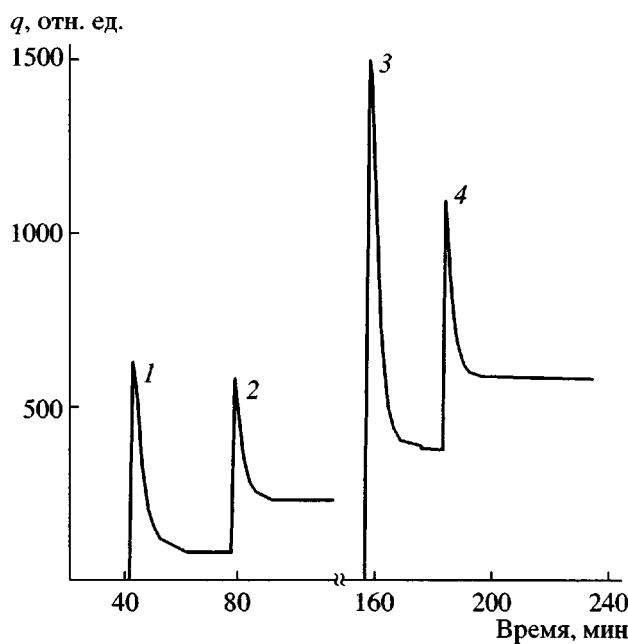


Рис. 1. Скорость тепловыделения в реакции ПВДХ с аммиаком при 60°C. $p = 70$ (1), 220 (2), 380 (3) и 615 мм рт. ст. (4). 1, 3 – аммиак напускается после предварительной вакуумной откачки ампулы с ПВДХ; 2, 4 – дополнительный подъем давления аммиака.

ветственно. Постоянная времени калориметра 2.5 мин. Расход аммиака в реакции регистрировали по изменению давления в напускной системе. Степень дегидрохлорирования полимера D определяли по расходу аммиака. Контролировали также изменение массы образца сразу после реакции и при последующей отмытке его от хлористого аммония.

Падение давления аммиака при соединении системы ввода с вакуумированным образцом определяется свободным объемом ячейки калориметра и количеством сорбированного аммиака m . В условиях эксперимента снижение давления, вызванное сорбцией аммиака исходным порошком ПВДХ, менее 2 мм рт. ст. Точность измерения этой величины на фоне большого падения давления при соединении калориметра с напускной системой весьма низка, что делает невозможным прямое измерение m для исходного ПВДХ. Сорбционную емкость различных образцов оценивали, сравнивая интегральные тепловые эффекты Q_c при контакте образцов с газообразным аммиаком при 25°C. При указанной температуре скорость дегидрохлорирования практически равна нулю и

$$Q_c = mE_c \quad (1)$$

(E_c – удельная теплота сорбции аммиака).

За изменением фазового состава продуктов реакции дегидрохлорирования следили с помощью метода ДСК. Анализ продуктов проводили, сравнивая термограммы нагревания образцов (порошок ПВДХ, хлористый аммоний, дегидрохлорированный ПВДХ), размещаемых в ячейке дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена калориметрическая кривая, представляющая несколько последовательных соединений калориметрической ампулы, содержащей один и тот же образец при 60°C, с системой напуска аммиака при давлении $p = 70, 220, 380$ и 615 мм рт. ст. Сразу после ввода аммиака калориметр регистрирует высокую скорость тепловыделения q , которая быстро снижается и через 5–10 мин достигает значения q_{ct} , практически неизменного в последующие 20–40 мин. Увеличение давления аммиака в напускной системе вызывает новый резкий подъем q , за которым следует его спад до некоторого более высокого по сравнению с начальным значения q_{ct} . Установление постоянного значения скорости тепловыделения q_{ct} при взаимодействии ПВДХ и аммиака означает, по-видимому, установление постоянной скорости реакции

$$v_{ct} = q_{ct}/E, \quad (2)$$

где E – удельная теплота реакции дегидрохлорирования. Тепловыделение в виде пика на начальном участке калориметрической кривой и при последующих подъемах давления аммиака естественно отнести к тепловыделению при сорбции аммиака (формула (1)). Практически мгновенный подъем скорости сорбции до максимальной величины и следующий за ним в течение 5–10 мин спад свидетельствуют о заметном вкладе быстрой поверхностной сорбции и о наличии более медленной сорбции в объем. Значение Q_c при разном давлении аммиака и температуре эксперимента выше 50°C определяли по соотношению $Q_c = Q - q_{ct}t$ (Q – интегральное тепловыделение, t – время контакта образца с аммиаком). Рассчитанные по этому соотношению значения Q_c могут несколько отличаться от реального теплового эффекта сорбции из-за неточного знания величины скорости в начальной области, когда она “закрыта” тепловым

эффектом сорбции. Можно, однако, полагать, что это различие незначительно, так как основная часть аммиака сорбируется в течение первых 1–2 мин и, вероятно, так же быстро устанавливается соотношение $v = v_{\text{ст}}$.

Используя приведенные выше выражения (1) и (2), можно сделать заключение о том, что в условиях эксперимента справедливо соотношение $v_{\text{ст}}/m \sim q_{\text{ст}}/Q_c$, и энергия активации реакции дегидрохлорирования может быть определена из зависимости $q_{\text{ст}}/Q_c$ от температуры. На рис. 2 величины $q_{\text{ст}}/Q_c$, измеренные при разном давлении и $T = 50–100^\circ\text{C}$, сопоставлены с температурой в аррениусовских координатах. Степень дегидрохлорирования исследуемых образцов менее 5%. Определенная из приведенных данных энергия активации дегидрохлорирования ПВДХ составила 26.8 кДж/моль. Полученная величина является эффективной энергией активации и включает в себя кроме энергии активации химического взаимодействия аммиака с мономерным звеном ПВДХ, возможно, также энергию активации формирования новых фаз – хлористого аммония и дегидрохлорированных (карбонизированных) участков ПВДХ.

Теплоту дегидрохлорирования E определяли в экспериментах при 100°C . Значение E рассчитывали по соотношению $E = (Q - Q^*)/(M - M^*)$, где Q и M – тепловыделение в калориметре и расход аммиака в течение 5 ч при 100°C , Q^* и M^* – значения, регистрируемые через 10 мин после соединения калориметра с системой ввода аммиака. Значения Δp^* и Δp , из которых находили M^* и M , составляли 10–70 мм рт. ст. Полученное таким образом значение E представляет эффективную теплоту дегидрохлорирования, которая включает в себя не только теплоту химической реакции аммиака с ПВДХ, но также и теплоту сорбции аммиака, теплоту формирования и разделения продуктов реакции – хлористого аммония и карбонизированного ПВДХ.

На исходном порошке ПВДХ эффективная теплота реакции дегидрохлорирования составляет 117 кДж/моль аммиака. Это значение остается неизменным вплоть до степени дегидрохлорирования $D = 15\%$. Дальнейший рост D сопровождается постепенным снижением E , так что при $D = 30\%$ величина $E = 92$ кДж/моль. Наблюданное снижение E может быть вызвано изменением условий формирования новых фаз и соответствующим изменением вклада их теплоты в брутто-теплоту E . Возможно также, что на глубоких ста-

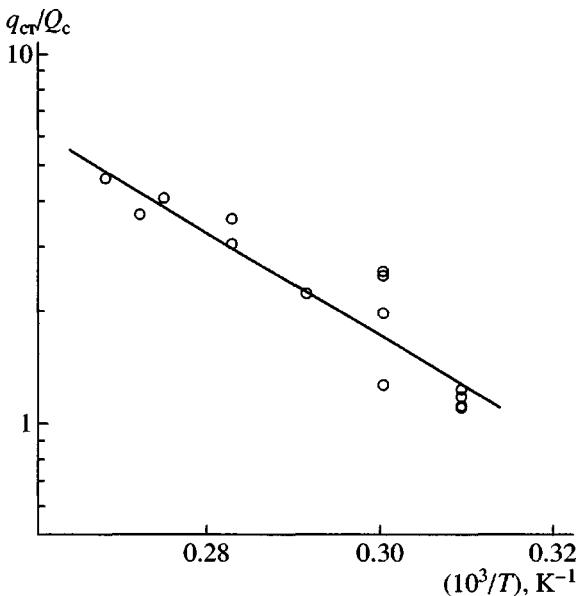


Рис. 2. Температурная зависимость величины $q_{\text{ст}}/Q_c$

диях дегидрохлорирования из-за частичного разрушения исходной структуры ПВДХ снижается и тепловой эффект химического взаимодействия.

Изменения сорбционной емкости порошка ПВДХ по отношению к аммиаку в зависимости от D изучали при 25°C , когда измеряемый тепловой эффект равен тепловому эффекту сорбции Q_c . Количество сорбированного аммиака m определяли по соотношению (1). При 25°C процесс сорбции–десорбции аммиака обратим и расхождение между значениями теплоты сорбции и теплоты десорбции при вакуумной откачке не превышает 5%.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции аммиака при 25°C порошком ПВДХ и после его дегидрохлорирования до 6, 12, 22 и 54%. Сорбция аммиака в исходный ПВДХ описывается обычной для полимерных систем линейной зависимостью $m \sim p$, идущей практически через начало координат. Изотермы сорбции 2–5 дегидрохлорированных образцов лежат заметно выше и отличаются тем, что при экстраполяции их к $p = 0$ они пересекают ось ординат при $m_0 > 0$. Наблюдаемое изменение формы изотерм свидетельствует о формировании в указанных образцах развитой адсорбирующей поверхности. В этом случае принято считать, что количество адсорбированного вещества m_0 соответствует заполненному монослою. На рис. 4 (кривая 1) представлена зависимость m_0 от степени дегидрохлорирования образцов 2–5 (рис. 3). В области $D = 6–22\%$ значение m_0

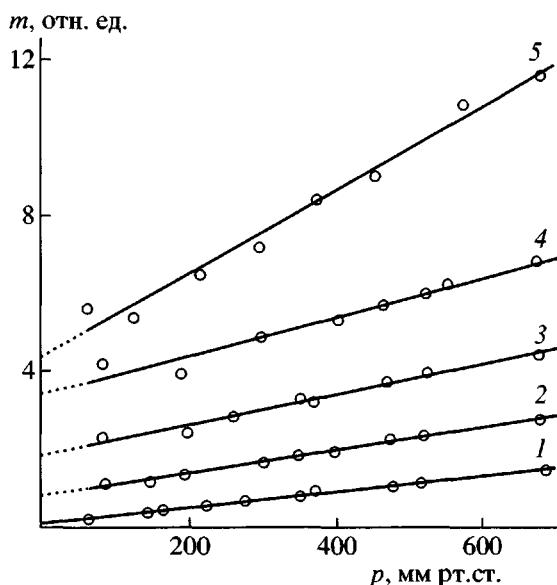


Рис. 3. Изотермы сорбции аммиака в ПВДХ с $D = 0$ (1), 6 (2), 12 (3), 22 (4) и 54% (5). $T = 25^\circ\text{C}$.

увеличивается пропорционально D , в области $D > 20\%$ повышение m_0 замедляется. Наблюдаемый рост емкости монослоистого покрытия m_0 свидетельствует об увеличении удельной поверхности образцов при дегидрохлорировании.

Как следует из данных рис. 3, при дегидрохлорировании одновременно с повышением m_0 также заметно возрастает наклон прямолинейных участков изотерм $\beta = dm/dp$. Зависимость β от D приведена на рис. 4 (кривая 2). Как видно, в области $D = 0$ –54% значение β увеличивается в 5 раз и растет пропорционально D . Наблюданное изменение наклона прямолинейных участков изотерм β свидетельствует о существенных изменениях структуры ПВДХ при дегидрохлорировании. Сорбцию в линейной части изотерм предположительно можно отнести к сорбции в образующиеся узкие поры, число которых, вероятно, растет с увеличением D .

Из данных, приведенных на рис. 3, были рассчитаны относительные изменения сорбционной емкости образцов. В образцах с $D \approx 50\%$ сорбционная емкость возрастает в 9 раз по сравнению с исходным ПВДХ. Высокая сорбционная емкость дегидрохлорированных образцов позволила провести прямое измерение убыли аммиака из напускной системы при сорбции и оценить теплоту сорбции. Она составила 31 кДж/моль.

Полученные результаты указывают на существенное изменение структуры образцов при дегидрохлорировании. Карбонизированные участ-

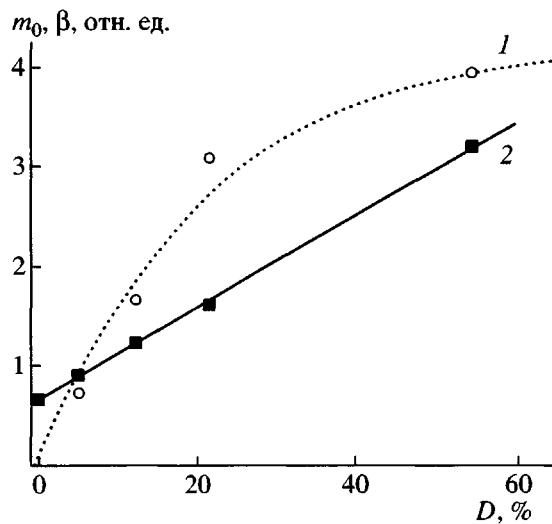


Рис. 4. Зависимость значений m_0 и β от степени дегидрохлорирования ПВДХ. $T = 25^\circ\text{C}$.

ки ПВДХ формируют пористую и весьма сорбционно-активную фазу с высокой поверхностной и объемной сорбционной емкостью. Существенные изменения структуры образцов при дегидрохлорировании были подтверждены исследованиями продуктов реакции методом ДСК. На рис. 5 приведены термограммы нагревания хлористого аммония, порошка ПВДХ после его дегидрохлорирования до 6%, после отмычки этого образца от хлористого аммония и исходного порошка ПВДХ. При нагревании порошка ПВДХ со скоростью 8 град/мин, начиная со 170°C , регистрируется широкая область поглощения тепла (28.5 Дж/г) с максимальной скоростью при $T_{\max} = 198^\circ\text{C}$ (кривая 4). Наблюденный эндотермический эффект следует, по-видимому, отнести к плавлению кристаллической части ПВДХ порошка [5]¹. На термограмме нагревания хлористого аммония (кривая 1) регистрируется достаточно узкий эндотермический пик с максимальной скоростью при $T_{\max} = 194^\circ\text{C}$. В соответствии с данными [4] этот пик следует идентифицировать как кристаллическое превращение хлористого аммония. Рассчитанная удельная теплота превращения составила 77.5 Дж/г, и это значение совпало с табличным [4]. Как видно, температурные области кристаллического превращения хлористого аммония и плавления ПВДХ перекрываются, замет-

¹ Сдвиг T_{\max} по сравнению с табличным значением $T_{\text{пл}}$ обусловлен высокой скоростью сканирования.

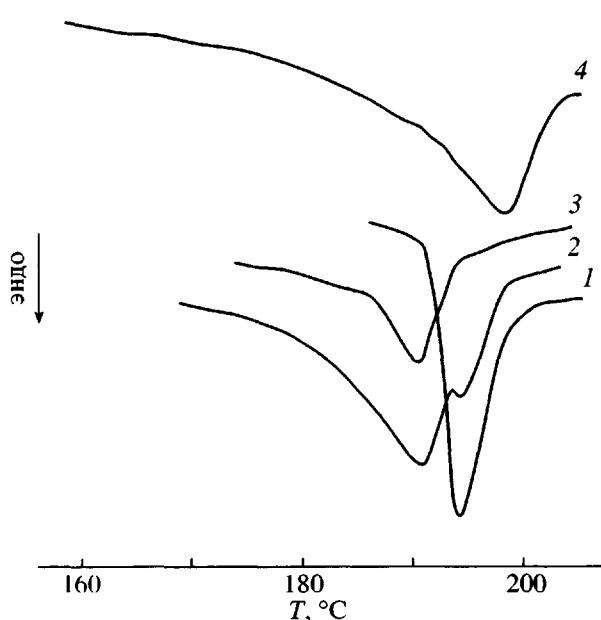


Рис. 5. Термограммы нагревания хлористого аммония (1), дегидрохлорированного ПВДХ (2), дегидрохлорированного ПВДХ после отмывки хлористого аммония (3) и исходного ПВДХ (4). $D = 6\%$. Скорость нагревания образцов 8 град/мин.

но отличаясь по ширине и удельной теплоте эндоэффекта.

На термограмме нагревания продукта реакции дегидрохлорирования (кривая 2) область теплоизвлечения состоит из двух пиков с максимумами при 191.5 и 194°C. Максимум при 194°C, вероятнее всего, относится к кристаллическому превращению в хлористом аммонии. Максимум при 191.5°C – к плавлению дегидрохлорированного ПВДХ. Величина T_{\max} области плавления дегидрохлорированного ПВДХ снижается на несколько градусов по сравнению с T_{\max} для исходного (кривая 4). Это снижение сохраняется также и после удаления из образца хлористого аммония

(кривая 3). При этом брутто-теплота плавления последнего образца практически совпадает с теплотой плавления исходного ПВДХ. Наблюдаемые изменения термограммы дегидрохлорированного ПВДХ кажутся более значительными, чем можно было предполагать, учитывая, что степень дегидрохлорирования исследуемого образца невелика – всего 6%. Тем не менее, снижение температуры максимума области плавления указывает на существенные изменения в кристаллической структуре ПВДХ при его дегидрохлорировании. Проявление на кривой 2 хорошо выраженного максимума при 194°C означает также, что хлористый аммоний в дегидрохлорированном ПВДХ формирует свою кристаллическую фазу (либо при дегидрохлорировании, либо при хранении продукта после реакции).

Представленные данные свидетельствуют о том, что гетерогенный процесс дегидрохлорирования ПВДХ включает в себя не только диффузию аммиака к месту реакции и его химическое взаимодействие с ПВДХ, но также и ряд сложных процессов формирования и разделения образующихся при дегидрохлорировании продуктов реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsetlin B.L., Golubev V.N., Vlasov A.V., Khokhlov A.R., Vannikov A.V., Tameev A.R. // Macromol. Rapid Commun. 2004. Т. 25. Р. 628.
2. Перспективные высокоеффективные технологии и материалы текстильной промышленности. Сб. науч. тр. / Под ред. Симонова В.О. М., 2002. С. 44.
3. Пилюгин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 907.
4. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П.: Л.; М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1962. С. 805.
5. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 229.

Dehydrochlorination of Poly(vinylidene Chloride) in Reaction with Gaseous Ammonia

D. A. Kritskaya, V. V. Pilyugin, V. Ch. Bokun, and A. N. Ponomarev

Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The kinetics of dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride) powder in the reaction with gaseous ammonia at 50–100°C was studied by isothermal calorimetry. The rate of dehydrochlorination was 1.5 wt %/h at 100°C and an ammonia pressure of 500 mmHg and remained virtually unchanged up to high conversions. The effective activation energy is 26.8 kJ/mol, the molar heat of the process is 117 kJ/mol ammonia. It was found that the ammonia sorption capacity of polymer samples dehydrochlorinated by 50% was nine times that of the initial poly(vinylidene chloride).