

新型吸附剂——球形碳化树脂的研究 III.

何炳林 于燕生 钱庭宝

宗建超 史作清

(南开大学化学系)

摘 要

聚偏二氯乙烯球体经 185℃ 预裂解后,进行 960℃ 高温裂解,得到 0.6—0.8 mm 粒径的球形碳化吸附树脂,碳收率为 74% 以上。碳化吸附树脂机械强度高,比表面为 1,000M²/g 以上,对肌酸酐吸附率可达 99%。

自五十年代末期以来对聚偏二氯乙烯碳化的研究一直在进行,并制成吸附碳,用于色谱分离和吸附有毒气体^[1-10]。大粒径球形碳化树脂作为吸附剂使用具有很多优点^[11],本文用 0.8—1.2mm 粒径的聚偏二氯乙烯小球,裂解后得到大粒径球形碳化树脂,研究碳化树脂物性及其对肌酸酐的吸附性能。

1. 聚偏二氯乙烯球体的裂解

裂解过程在管式炉内进行。首先在 185℃ 裂解 2.5 小时,再升至高温裂解。然后自然冷却至 80℃ 以下。整个过程在高纯氮保护下进行。

在裂解过程中,当温度升至 140℃ 时,裂解尾气呈酸性。将尾气通入 0.1N 硝酸银试剂中,产生大量白色沉淀,并且不溶于稀硝酸,尾气并不使淀粉-碘化钾湿试纸变蓝,说明聚偏二氯乙烯在裂解过程中,氯全部以氯化氢的形式脱除。温度升至 180℃ 左右时尾气中氯化氢气体的量加大。聚偏二氯乙烯的理论氯含量为 74%,

185℃ 下裂解 2 小时后产物氯含量变化不大(图 1),此时聚合物的氯含量已低于 $-(CH=CCl)_n$ 的理论值(59%)。产物经红外光谱分析,于 1560cm⁻¹ 处出现吸收峰,表明该产物中有碳-碳共轭双键结构存在^[14],此外 2920cm⁻¹、2980cm⁻¹ 处也出现吸收峰,表明产物中有次甲基结构存在。又因为该产物的氯含量低于 $-(CH=CCl)_n$ 结构的理论氯含量,因此可以推断在 185℃ 下裂解时,除了发生聚偏二氯乙烯分子内脱除氯化氢外,还有可能发生分子内环化及分子间脱除氯化氢,发生交联反应。在 185℃ 下裂解 2 小时后,再升温至

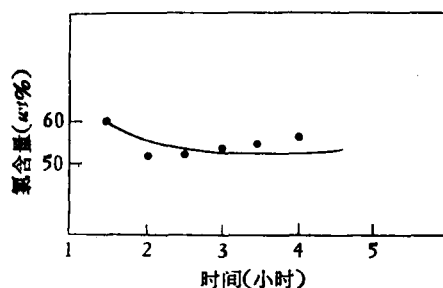


图 1 185℃ 裂解后氯含量

360℃ 裂解 5 小时, 所得碳化球的红外光谱 1560cm^{-1} 处不再出现吸收峰。由 185℃ 至 200℃ 时, 裂解尾气的量突然增大, 这个现象与文献所报道的聚偏二氯乙烯在 188℃ 左右

脱除氯化氢反应加速相符合^[10,12-14]。

将聚偏二氯乙烯在高纯氮气气氛保护下进行差热分析, 在 DTA 谱图上(图 2) 出现两个吸热峰和两个放热峰。第一个吸热峰出现在 150℃ 左右, 是聚偏二氯乙烯开始发生脱除氯化氢反应的温度, 这与 140℃ 裂解尾气变成酸性并检验出氯化氢相符。第二个吸热峰出现在 200℃, 这是聚偏二氯乙烯发生熔化的温度。

DTA 谱图上于 270℃ 出现第一个放热峰。文献报道 190℃ 以下发生脱除氯化氢反应后,

形成聚乙炔链那样的多烯结构, 190—350℃ 脱除氯化氢归因于 Diels-Alder 反应^[10,14]。DTA 谱图上的第一个放热峰即出现在此范围内。在差热分析过程中上述两种反应同时进行, 掩盖了一部分放热反应^[13], 因此放热峰小而平缓, 并且向高温移动。另一个放热峰出现在 470℃, 这是由于分子间进一步发生高度交联。DTA 谱图上于 650—1,000℃ 不再出现放热或吸热峰, 说明该温度范围内不再发生结构上的明显变化。

将 185℃ 下裂解 2 小时后的中间产物进行差热分析, 在 200℃ 处不再出现聚偏二氯乙烯熔化的吸热峰。因此, 聚偏二氯乙烯小球裂解时, 若由室温直接升至 200℃ 以上时, 造成球体熔化得不到碳化树脂, 因此必须在熔点以下进行预裂解, 产生足够多的聚乙炔链结构, 甚至形成分子间的交联。这种结构比聚偏二氯乙烯热稳定性高, 而且高温裂解时有利于 Diels-Alder 反应的进行, 发生分子间大量环状结构, 进一步提高了树脂耐热性。

2. 碳化球物性及吸附性能

在高纯氮气气氛保护下将 0.8—1.2mm 粒径的聚偏二氯乙烯小球于 185℃ 下预裂解 2.5 小时后于 70 分钟内升至高温, 裂解 5 小时, 以 100℃/时的速度冷却至 80℃ 以下, 从裂解炉中取出碳化球。

1. 碳化球物性

(1) 比表面 (B. E. T.) 560℃ 以上裂解后, 碳化球氯含量迅速下降趋于零, 相应地比表面变化趋于平缓(图 3)。

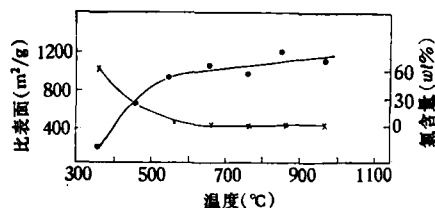


图 3 碳化球比表面、氯含量与裂解温度的关系

● 比表面 × 氯含量

(2) 密度、孔容及孔隙率 其数据详见表 1。

表 1 碳化球密度、孔容、孔隙率与裂解温度的关系

数据 项目 \ 裂解温度 (°C)	360	460	560	660	760	860	960
表观密度 (g/ml)	1.13	1.09	1.04	0.98	0.94	0.99	0.91
骨架密度 (g/ml)	1.65	1.88	1.97	1.75	1.65	1.92	1.57
堆密度 (g/ml)	0.67	0.64	0.64	0.53	0.54	0.58	0.51
孔隙率 (%)	31.67	41.74	47.10	44.33	44.36	49.47	42.85
孔 容 (ml/g)	0.28	0.38	0.45	0.47	0.46	0.49	0.47

(3) 孔径分布 测定碳化球比表面(图 3) 在 560°C 以上裂解, 所得碳化球具有丰富的微孔结构. 36 Å 以上的孔用压汞法测定(表 2), 360—960°C 下裂解后所得碳化球的孔径分布情况大体相似(图 4).

表 2 碳化球 36 Å 以上孔径分布与裂解温度的关系

裂解温度(°C)	360	460	560	660	760	860	960
孔径范围($\times 10^3$ Å)	2—30	6—50	5—50	6—48	5—30	6—38	7—72
平均孔径($\times 10^4$ Å)	1.2	2.0	1.6	1.8	1.2	1.6	1.9

(4) 破碎强度 随着裂解温度的逐渐提高, 破碎强度增大, 将表 3 与差热分析及氯含量分析数据比较, 看出由于 460°C 下裂解时, 分子间脱除了氯化氢, 因此强度提高的幅度较大. 但温度过高时会破坏一部分树脂结构, 故强度反而下降.

表 3 碳化球破碎强度与裂解温度的关系

裂解温度(°C)	360	460	560	660	760	860	960
破碎强度(kg/粒)	0.9	1.3	1.5	1.6	1.7	1.9	1.7

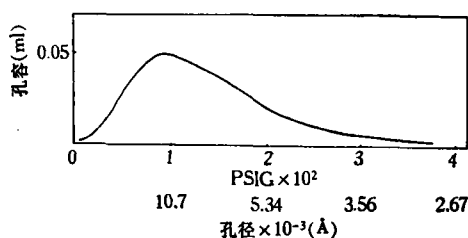


图 4 碳化球孔径分布(样重 1.078g)

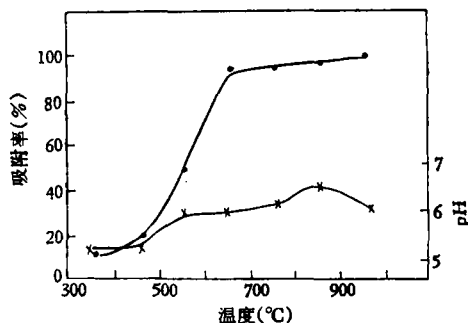


图 5 碳化球对肌酐吸附率及吸附后溶液 pH 与裂解温度的关系

2. 碳化球吸附性能

将 0.5g 碳化球放入 10ml 300 γ 肌酸酐溶液中吸附 1 小时,用比色法分析吸附率. 碳化球对肌酸酐吸附率及其对吸附原液 pH 值的影响如图 5 所示.

如前所述碳化球存在一定数量的大孔结构,可以使肌酸酐分子顺利进入碳化球内部,但 360 $^{\circ}\text{C}$ 以下裂解后所得碳化球比表面较小 (187 M^2/g), 因此吸附性能差. 560 $^{\circ}\text{C}$ 和 760 $^{\circ}\text{C}$ 下裂解后所得碳化球氯含量分别为 7% 和 0%, 比表面数值相近, 分别为 942 M^2/g 和 973 M^2/g , 两者对肌酸酐的吸附率相差较大, 分别为 47.6% 和 93.8%. 两者孔径分布相似, 因此只能认为是碳化树脂结构中含氯较多造成对肌酸酐的吸附率下降.

3. 收率

碳化球收率与温度的影响,如表 4 所列.

表 4 碳化球收率与裂解温度的关系

裂解温度($^{\circ}\text{C}$)	360	460	560	660	760	860	960
收 率*(%)	52	42	34	33	32	34	24

* 收率=(碳化球重量/聚偏二氯乙烯小球重量) $\times 100\%$

表 5 预裂解时间对 960 $^{\circ}\text{C}$ 裂解 5 小时后碳化球产品性能的影响

预裂解时间(h)	2.0		2.5		3.0		3.5		4.0	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
比表面(B.E.T.) (M^2/g)	1025	1178	1015	1127	1253	1175	1086	1141	878	1175
表观密度 (g/ml)	0.91	0.81	0.90	0.91	0.99	1.00	0.94	0.96	0.98	0.96
骨架密度(g/ml)	1.84	1.72	1.57	1.64	1.67	1.76	1.65	1.72	1.70	1.78
孔 隙 率(%)	51	53	43	44	41	43	43	44	42	46
孔 容 (ml/g)	0.57	0.65	0.47	0.49	0.41	0.42	0.45	0.45	0.42	0.47
对肌酸酐吸附率(%)	98.6	99.5	99.0	99.5	98.5	99.2	98.3	99.3	96.3	98.8
吸附后溶液 pH*	6.5	8.5	6.0	7.0	6.0	6.5	6.0	6.5	6.5	6.5

* 原液 pH = 6.0; A. B. 裂解原料分别为 0.8—1.2、0.25—0.63 粒径的聚偏二氯乙烯小球

4. 裂解时间对碳化球性能的影响

预裂解和裂解对碳化球性能的影响分别见表 5 及表 6.

表 6 预裂解 2.5 小时后 960℃ 裂解时间对碳化球产品性能的影响

960℃ 裂解时间(h)	0.25	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
比表面 (B.E.T.)(M ² /g)	1050	1056	1131	1031	1138	1015
表观密度 (g/ml)	0.98	0.94	0.85	0.93	0.94	0.90
骨架密度 (g/ml)	1.67	2.11	1.99	1.74	1.94	1.57
堆密度 (g/ml)	0.57	0.53	0.51	0.51	0.53	0.51
孔隙率 (%)	41	56	57	47	51	43
孔容 (ml/g)	0.42	0.40	0.67	0.50	0.54	0.47
对肌酸酐吸附率 (%)	97.6	97.2	97.4	96.2	96.8	99.0
吸附后溶液 pH*	6.0	6.0 ⁻	6.0 ⁻	6.0	6.5	6.0

* 原液 pH = 6.0

参 考 文 献

- [1] Schmidt, Donald D. et al., *Can. Pat.*, 1979, 1,055, 405.
- [2] Rippberger, W. et al., *Ger. Offen.*, 1972, 2, 104, 657.
- [3] Kipling, J. J., Wilson, R. B., *Trans. Faraday Soc.*, 1960, 56, 557.
- [4] Ainscough, A. N., Dollimore, D., *Carbon*, 1973, 11(3), 189.
- [5] Raley, Charles F. Fr., Asher, Delman, R., *U. S. Pat.*, 1976, 3, 960, 770.
- [6] Howard, G. J., Szytnaka, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19(9), 2633.
- [7] Johnson, W., Watt, W., *Brit. Pat.*, 1971, 1, 250, 887.
- [8] Oettinger, W., *Ger. Offen.*, 1973, 2, 213,009.
- [9] 大谷山郎, 工业化学杂志, 1958, 61, 63.
- [10] Goseph, D., Danforth, et al., *Polymer Preprints*, 1980, 21(2), 140.
- [11] 何炳林等, 高分子通讯, 1982, (4), 271.
- [12] 戈尔顿, 偏二氯乙烯及其共聚物, 化学工业出版社, 1960.
- [13] Howard, G. J., Knutton, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19(3), 697.
- [14] Bohme, R. D., Wessling, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 1761.
- [15] 何炳林, 科学仪器, 1964, (2), 251.

INVESTIGATION OF A NEW TYPE OF ADSORBENT—— SPHERICAL CARBONIZED ADSORBENT III.

He Binglin, Yu Yanseng, Qian Tingbao, Zong Jianchao, and Shi Zuoqing
(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

Polyvinylidene chloride beads were first heated at 185°C and then pyrolyzed at 960°C under nitrogen atmosphere in a cracking furnace. The surface area of the spherical carbonaceous adsorbent exceeds 1,000M²/g, and its capacity for adsorbing creatinine is over 99%. The mechanical strength of the spherical carbonaceous adsorbent 0.6—0.8 mm in diameter is quite good.