

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

На правах рукописи

МАТКОВСКИЙ
Александр Константинович

УДК 541.183

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
КСЕРОГЕЛЕЙ ПОЛИТИТАНМЕТИЛСИЛОКСАНОВ
И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

02.00.04 —
физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев 1992



Робота виконана в ордену Трудового Червоного Знамени
Інституті фізическої хімії імені Л.В.Писаржевського Академії
наук України.

Научний керівник: доктор хіміческих наук,
професор СЛИНЯКОВА І.Б..

Офіційні опоненти: доктор хіміческих наук,
професор ТАРКОВСКАЯ І.А. ;

доктор хіміческих наук,
професор ОМЕЛЬЧЕНКО С.И..

Ведущая організація: Інститут колоїдної хімії і хімії
води ім.А.В.Думанського АН України.

Захита состоится "20" октября 1992 г. в 14⁰⁰
на засіданні спеціалізованого ради Д 016.ІЗ.01 в ордену
Трудового Червоного Знамени Інституті фізическої хімії
імені Л.В.Писаржевського АН України, 252028, Київ-28, проспект
Науки, 31.

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ІФХ АН України.

Автореферат розіслан "18" сентября 1992 года.

Учений секретар
спеціалізованого ради
докт.фіз.-мат.наук, професор



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Твердые матрицы, содержащие на поверхности различные функциональные группы /неорганические, органические и элементоорганические/, находят широкое применение в качестве адсорбентов, наполнителей, катализаторов и др. Получение таких материалов осуществляется двумя путями: первый - химическое модифицирование поверхности твердой матрицы при взаимодействии модификатора с ее активными центрами, второй - синтез самой матрицы, несущей требуемые функциональные группы, подбором соответствующих веществ-реагентов. Второй способ позволяет в более широких пределах варьировать свойства твердых тел /пористость, химическую природу поверхности/. Важное место среди сорбентов, полученных этим способом, занимают полиорганосилоксаны с различными функциональными группами, обладающие развитой пористой структурой. Введение в матрицу полиорганосилоксанов атомов металлов изменяет структурно-сорбционные характеристики и природу активных центров поверхности.

В связи с вышеизложенным, разработка методов синтеза новых материалов - ксерогелей полититанметилсилоксанов, обладающих регулируемыми параметрами пористой структуры, заданными природой поверхности и химическим составом, является актуальной задачей в науке о поверхностных явлениях и адсорбции. Основными факторами, определяющими свойства этих ксерогелей, являются диапазоны параметров пористой структуры, изменения химического состава и адсорбционных свойств в зависимости от условий синтеза.

В настоящее время все большее значение приобретает практическое использование двойных систем на основе силикагеля, являющихся близкими по методам получения и ряду свойств к ксерогелям полититанметилсилоксанов. О применении пористых полиметаллорганосилоксанов, несмотря на многие их интересные свойства, имеются единичные сообщения. Обусловлено это тем, что к настоящему времени число объектов, для которых достаточно полно изучены принципы формирования пористой структуры и адсорбционных свойств, невелико. Поэтому, разработка методов синтеза новых полиметаллорганосилоксанов с заданными свойствами представляет научный и практический интерес.

Цель работы. Целью работы является изучение условий формирования пористой структуры ксерогелей полититанметилсилоксанов

для получения адсорбентов с заданными текстурными и адсорбционными свойствами.

Научная новизна. Впервые синтезированы новые кремнеэлемент-органические адсорбенты - пористые полимеры, ксерогели полититанметилсилоксанов. На основании исследования влияния различных факторов /рН среды гелеобразования, природы органической добавки, гидротермальной обработки и др./ на структурно-сорбционные характеристики полититанметилсилоксанов установлены основные закономерности формирования их пористой структуры, что позволило целенаправленно получать адсорбенты с регулируемыми текстурными параметрами. Выявлены специфические адсорбционные свойства полититанметилсилоксанов к сильным органическим основаниям /алифатическим аминам/. Исследована гидролитическая устойчивость связи $\geq \text{Si}-\text{O}-\text{Ti} \leq$ в полититанметилсилоксанах.

Практическая ценность. Экспериментально нами определены условия синтеза полититанметилсилоксанов, позволяющие формировать ксерогели, пригодные для применения в качестве адсорбентов, устойчивых к воздействию органических растворителей /нерастворимых и ненабухаемых/. Результаты измерений адсорбции паров органических соединений различного электронного строения показали, что синтезированные нами ксерогели являются специфическими адсорбентами по отношению к алифатическим аминам, в связи с чем они могут быть рекомендованы для избирательной адсорбции этих соединений.

Кроме того, технические испытания показали, что полититанметилсилоксаны могут быть применены как наполнители для специфических покрытий электрографической бумаги.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработка способа синтеза новых пористых ксерогелей полититанметилсилоксанов;
- принципы формирования их пористой структуры на различных стадиях синтеза с целью получения полититанметилсилоксанов с определенными адсорбционно-структурными характеристиками и адсорбционными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XIII Украинской республиканской конференции по физической химии /Одесса, 1980/, XX конференции молодых исследователей ИХ АН УССР /Киев, 1983/, VI Всесоюзной конференции по химии и применению кремнийорганических соединений /Рига, 1986/.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 4 статьях, тезисах двух докладов и одном авторском свидетельстве.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах, состоит из 4 глав, введения и выводов, содержит 20 рисунков, 8 таблиц, список литературы и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Обзор литературы по синтезу и свойствам полимеров полититанорганосилоксанов, титансиликагелей и ксерогелей полиоргано- и полиметаллорганосилоксанов

В обзоре литературы рассмотрены и проанализированы основные методы получения непористых полимеров полиэлементорганосилоксанов, а также влияния условий синтеза на свойства конечных продуктов. Необходимость такого анализа связана с наличием многих общих закономерностей протекания процессов структурообразования как непористых полимеров, так и пористых ксерогелей полиэлементорганосилоксанов. Здесь, естественно, основное внимание уделено полититанорганосилоксанам. Рассмотрены пористые кремнийорганические адсорбенты, ксерогели полиорганосилоксанов, закономерности их синтеза и принципы формирования пористой структуры, которые создали необходимые предпосылки для синтеза и исследования нового класса адсорбентов - ксерогелей полиэлементорганосилоксанов.

В настоящее время достаточно полно изучен первый представитель этого класса - полиалюмометилсилоксан. Основные свойства полиалюмометилсилоксана и обнаруженные факторы формирования его пористой структуры отражены в обзоре. Приведены имеющиеся в литературе сведения и о других ксерогелях полиметаллорганосилоксанов, свойства которых изучены в меньшей степени.

Рассмотрены также неорганические аналоги полититанметилсилоксана - титансиликагели, содержащие в главной цепи связи

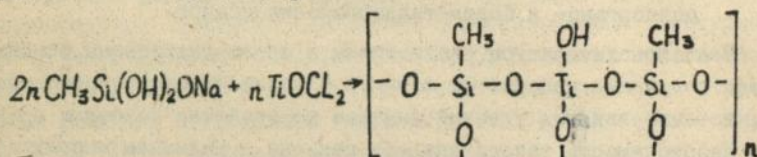
$$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Ti} \equiv$$

Анализ литературных данных показал, что введение титана в силоксановую цепочку полиорганосилоксанов и силикагелей позволяет оказывать существенное влияние на различные свойства этих систем. Однако, отсутствуют данные о синтезе и формировании пористой структуры ксерогелей полититанметилсилоксанов, обладающих регулируемыми структурно-сорбционными параметрами и адсорбционными свойствами, что и послужило основанием для проведения нами данного исследования.

2. Объекты и методы исследования

При получении ксерогелей полтитанметилсилоксанов использовали следующие вещества: метилсиликонат натрия /водно-щелочной раствор/, тетрагидрид титана, водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

В основу синтеза положена реакция обменного разложения метилсиликоната натрия с дихлороксидом титана с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Схематически процесс можно представить следующим образом:



При взаимодействии метилсиликоната натрия и тетрагидрида титана образуются одновременно органосилантриолы и продукты гидролиза тетрагидрида титана, которые с течением времени соконденсируются, давая однородный гель. После промывки и сушки конечный продукт представлял собой пористый пространственно-сшитый полимер - ксерогель полтитанметилсилоксана. Полученные ксерогели не растворяются и не набухают в органических растворителях. В зависимости от pH среды и содержания титана в реакционной смеси могут формироваться продукты как с развитой пористой структурой, так и обладающие малым объемом сорбционных пор. Различные значения pH среды достигались введением в реакционную смесь растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Поскольку ксерогели полтитанметилсилоксанов не образуются в безводной среде, то только часть воды может быть заменена соответствующим количеством органического растворителя. Используя органические добавки различной природы, синтезировали ряд образцов и исследовали влияние введения органических веществ на свойства полученных ксерогелей. Замена интермеллярной жидкости осуществлялась путем многократной декантации. О полноте замещения следили по величине рефракции промывной жидкости. Полученные образцы анализировались на содержание кремния и титана.

Адсорбенты исследовались методом ИК-спектроскопии, который позволял идентифицировать ксерогели полтитанметилсилоксанов по наличию характеристической полосы поглощения в области 920 см^{-1} , обусловленной наличием связи $\cong \text{Si}-\text{O}-\text{Ti} \cong$. Спектры поглощения

регистрировались прибором *Specozd IR-75*. Термическая устойчивость изучалась при помощи дифференциального термического анализа на дериватографе ОД-102 /МСМ, Венгрия/. Параметры пористой структуры полтитанметилсилоксанов определялись структурно-сорбционным методом. Адсорбционные измерения проводились на вакуумной установке с пружинными кварцевыми весами типа Мак-Бена-Бакра /чувствительность не менее $2 \cdot 10^{-3}$ г/мм/.

3. Влияние условий синтеза на пористую структуру ксерогелей полтитанметилсилоксанов

Характерной особенностью гелеобразования полиметил- и полиметаллметилсилоксанов является достаточно узкая область pH, при которой происходит формирование жесткой трехмерной структуры. Особое внимание при этом уделяется подбору таких условий, при которых гелеобразование протекало бы со скоростью, позволяющей компонентам исходной реакционной смеси подвергнуться гидролизу, а затем - поликонденсации с образованием однородного пространственно-сшитого геля. Если для геля кремневой кислоты pH гелеобразования оказывает влияние на размер глобул, образующих текстуру адсорбента, на характер их упаковки, и при этом всегда сохраняется трехмерный каркас, то в случае полиметил- и полиметаллметилсилоксанов имеет место образование как глобулярных трехмерных систем, так и полимерных каучукообразных. Очевидно, для кремнийорганических и кремнийэлементсрганических объектов значения pH синтеза обуславливает гораздо более глубокие отличия в структурообразовании.

Однородные гели, полученные по методике, разработанной нами, образуются во всем объеме реакционной смеси как в щелочной среде, так и в слабокислой. Как известно, ксерогели полиорганосилоксанов могут быть синтезированы только в щелочной среде, так как в кислой происходит образование циклических продуктов. Возможность синтеза ксерогелей полтитанметилсилоксанов при pH 5-6 обусловлена способностью титана /при достаточно высоких содержаниях/ вскрывать кремнийорганические циклы, образующиеся в кислой среде.

Структурообразование в щелочной и слабокислой средах происходит по-разному: в зависимости от pH среды образуются продукты, обладающие различной гидролитической устойчивостью, и как следствие - отличающиеся содержанием титана. Ксерогели полтитанме-

тилсилксанов, полученные в щелочной среде, из-за низкой гидролитической устойчивости содержат небольшое количество титана /до 2,1 масс.% TiO_2 /. Образцы, синтезированные в слабокислой среде, отличаются высоким содержанием титана, снижение которого /менее 13 масс.%/ лимитируется образованием растворимых полимеров полтитанметилсилксанов, не пригодных для использования в качестве адсорбентов.

Приведенные выше сведения о синтезе образцов в щелочной среде показывают, что исследование влияния ряда факторов /рН среды синтеза, природы органических добавок, замены интермицеллярной жидкости/ на их пористую структуру может быть отнесено к узкому диапазону содержания титана.

В табл. I представлены структурно-сорбционные характеристики полтитанметилсилксанов в зависимости от рН среды осаждения.

Таблица I
Влияние рН среды осаждения на структурно-сорбционные характеристики полтитанметилсилксанов

№ образца	рН среды	Содерж., масс. %	V_S , см ³ /г	V_{MA} , см ³ /г	S , м ² /г	z , Å
1	8	0,8	0,24	2,30	10	1000
2	9	0,9	1,10	-	40	110
3	12	0,7	1,60	-	70	120
4	8	0,3	0,30	1,70	20	1000
5	9	1,1	1,53	-	60	100
6	12	1,3	1,63	-	50	130
13	5-6	52,0	0,12	0,11	97	43

Примечание. Здесь и далее V_S и V_{MA} - предельно-сорбционный объем пор и объем макропор соответственно; S - величина удельной поверхности, z - радиус пор.

Из приведенных данных видно, что в слабощелочной среде образуются ксерогели, содержащие, в основном, макропоры, а повышение рН до 9-12 способствует формированию образцов с высоким содержанием сорбционных пор и небольшой величиной удельной поверхности. В слабкислой среде при рН 5-6 получают ксерогели, обладающие повышенным количеством титана и малым объемом сорбционных пор.

На рис.1 приведены изотермы адсорбции паров н-гексана, измеренные на образцах, синтезированных при pH 9-12. Как видно из рисунка, величина адсорбции не превышает 0,5 ммоль/г в довольно широкой области заполнения. При высоких относительных давлениях на изотермах наблюдается крутой подъем петли гистерезиса, обусловленный капиллярной конденсацией в мезопорах.

Изотермы адсорбции, измеренные на образцах, синтезированных при pH 5-6 /рис.2/, имеют совершенно другой характер. Здесь отсутствует петля гистерезиса. С увеличением степени заполнения поверхности вплоть до $p/p_s = 1$, количество адсорбированного вещества не увеличивается. Следовательно, в этой области pH образуются ксерогели, не обладающие развитой пористой структурой.

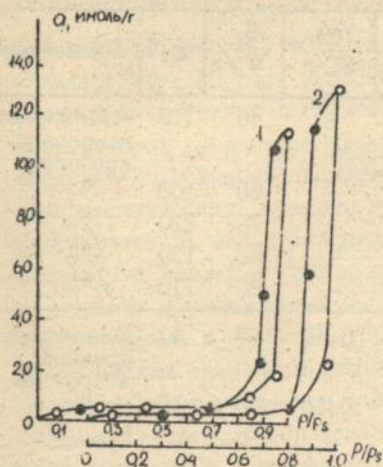


Рис.1. Изотермы адсорбции паров н-гексана на полититанметил-силоксанах /рН 9-12/:
1 - обр.5, 2 - обр.6

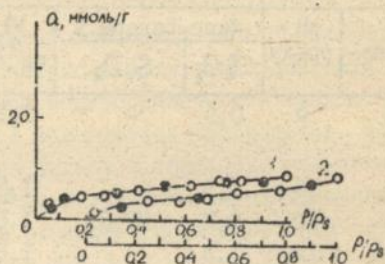


Рис.2. Изотермы адсорбции паров н-гексана на полититанметил-силоксанах /рН 5-6/:
1 - обр.13, 2 - обр.14

Таким образом, изменение pH среды гелеобразования является одним из факторов, позволяющих регулировать пористость синтезируемых ксерогелей полититанметилсилоксанов.

Нами исследовано также влияние содержания титана в образцах, синтезированных в указанных выше интервалах pH на структурно-сорбционные характеристики. Как следует из табл.2, в образ-

цах, полученных в области pH 9-12, повышение содержания титана сопровождается увеличением предельно-сорбционного объема пор при некотором изменении величины удельной поверхности. При осаждении гелей в кислой среде /pH 5-6/ большое содержание титана в реакционной смеси приводит к образованию ксерогелей полтитанметил-силоксанов, текстурные изменения которых незначительны. Высушенные ксерогели обладают малым объемом сорбционных пор. Уменьшение количества титана в кислой среде нарушает процесс гелеобразования, в этом случае получается порошок и каучукоподобный полимер /табл.2, обр.15 и 16/.

Таблица 2
Влияние содержания титана в полтитанметилсилоксанах
на их структурно-сорбционные характеристики

№ образ-ца	pH среды	Масс. содерж. %		V_s , см ³ /г	V_{MA} , см ³ /г	S_2 , м ² /г	z, g	Примечание
		TiO ₂	SiO ₂					
2	9	0,9	-	1,10	-	40	110	Механически непрочный ксерогель
5	9	1,1	-	1,53	-	60	100	"-
3	12	0,7	87,0	1,60	-	70	120	"-
6	12	1,3	-	1,63	-	50	130	"-
7	12	2,1	83,2	1,94	-	60	110	"-
13	5-6	52,0	35,6	0,12	0,11	97	43	Механически прочный ксерогель
14	5-6	26,0	65,0	0,10	0,10	80	40	"-
15	5-6	13,0	78,2	0,30	-	150	-	Порошок
16	5-6	7,0	81,5	-	-	-	-	Каучукообразный полимер

В связи с тем, что синтезированные при pH 9-12 и 5-6 адсорбенты существенно отличаются как по составу, так и по структурно-сорбционным характеристикам, к ним были применены различные подходы в выборе способов формирования пористой структуры.

Исследовалось воздействие добавок органических растворителей, введенных на стадии гелеобразования, на пористую структуру адсорбентов. Полученные результаты приведены в табл.3, из которой видно, что для образцов, синтезированных в щелочной среде,

введение органических добавок является эффективным способом регулирования пористой структуры.

Таблица 3.

Влияние природы растворителя при осаждении /рН 12/
на структурно-сорбционные характеристики полититан-
метилсилоксанов

№ образца	Органич. вещество	TiO ₂ , масс.%	V ₃₃ , см ³ /г	m ² /г	z, Å
3	-	0,70	1,60	70	120
8	глицерин	0,97	1,30	100	45
9	этанол	1,10	0,90	100	50
10	ацетон	1,40	0,96	130	35

Добавка органических веществ благоприятствует образованию более мелких глобул за счет усиления интенсивности взаимодействия дисперсной фазы геля с дисперсионной водноорганической средой. Это способствует увеличению удельной поверхности адсорбентов. Также наблюдается повышение содержания титана в образцах, полученных в водноорганических средах, причем, в зависимости от применяемых растворителей, оно происходит в следующей последовательности: вода/81/ < глицерин /39/ < этанол /24,3/ < ацетон /20,7/, что можно связать с уменьшением их диэлектрической проницаемости /величины, указанные в скобках/. Введение в реакционную смесь добавки с более низким значением величины диэлектрической проницаемости сопровождается усилением взаимодействия частиц, несущих противоположные заряды, с образованием продуктов, обладающих повышенной гидролитической устойчивостью. Самое сильное средство к частицам лиогеля проявляет ацетон, за счет образования сольватных оболочек, обеспечивающих большую лиофилизацию глобул, что в свою очередь повышает эластичность скелета лиогеля, в связи с чем при сушке происходит его значительное сжатие с образованием ксерогелей с меньшим радиусом пор.

Для регулирования параметров пористой структуры полититан-метилсилоксанов, полученных в слабокислой среде и обладающих повышенным содержанием титана, был использован метод гидротермальной обработки /ГТО/. Обработке подвергались как гидрогели, так и ксерогели. Текстурные изменения, происходящие при этом, приведены в табл.4.

Таблица 4

Влияние температуры гидротермальной обработки гидрогеля и ксерогеля полититанметилсилоксана на их пористую структуру /время обработки 6 ч/

№ образца	Температура обработки, °С	S , м ² /г	V_z , см ³ /г	V_s , см ³ /г	$V_{ма}$, см ³ /г	d , Å	
13		97	0,23	0,12	0,11	95	
Гидрогель	25	100	177	0,25	0,23	0,02	52
	26	150	193	0,38	0,35	0,03	73
	27	200	128	0,89	0,89	0,00	278
	28	250	111	1,13	0,76	0,37	410
	29	300	65	1,84	0,66	1,18	866
Ксерогель	30	100	191	0,20	0,15	0,05	42
	31	150	182	0,17	0,14	0,03	37
	32	200	137	0,17	0,17	0,00	50
	33	250	108	0,16	0,16	0,00	59
	34	300	37	-	0,12	-	-

Примечание. V_z - суммарный объем пор, $d = \frac{4V_z}{S}$ - диаметр пор.

Из данных видно, что основными закономерностями гидротермальной обработки гидрогеля полититанметилсилоксана является увеличение суммарного объема и диаметра пор с ростом температуры обработки. Величина удельной поверхности резко возрастает /100 и 150°С/, затем монотонно снижается. Для ксерогеля эффективность этого метода не столь значительна.

Изотермы адсорбции паров n-гексана, измеренные на образцах, подвергнутых гидротермальной обработке на стадии гидрогеля, приведены на рис.3. Как видно, изотерма адсорбции исходного образца относится к ленгмюровскому типу. С ростом температуры обработки гидрогеля происходит все более отчетливый переход изотермы адсорбции из ленгмюровской в S-образную с большой петлей гистерезиса, за счет появления значительного количества сорбционных пор, в которых происходит капиллярная конденсация пара.

Данные рентгенофазового анализа показали, что с повышением температуры обработки от 100 до 300°С происходит увеличение содержания в образцах кристаллической фазы анатаза. Об этом свидетельствует рост интенсивности пиков отражения от плоскостей /101/ $d=3,51$ Å и /004/ $d=2,37$ Å.

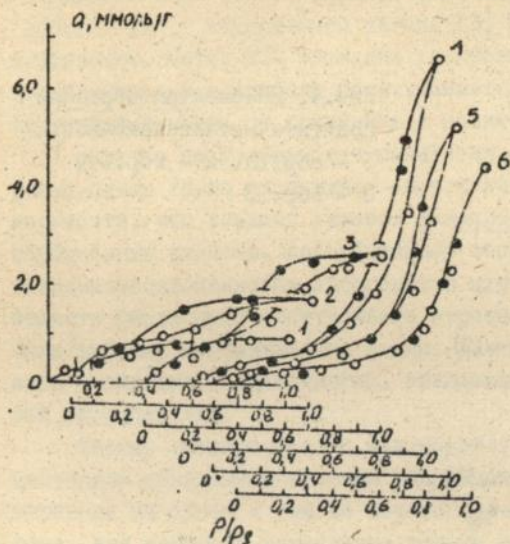


Рис.3. Изотермы адсорбции паров *n*-гексана на полититанметилсилоксанах, подвергнутых ГТО:
 1 - обр.13, 2 - обр.25,
 3 - обр.26, 4 - обр.27,
 5 - обр.28, 6 - обр.29

Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны условия синтеза новых ксерогелей полититанметилсилоксанов. Установленные закономерности показали, что варьируя pH среды осаждения, изменяя состав исходных веществ, используя определенные органические растворители, проводя замену интермицеллярной жидкости, применяя метод гидротермальной обработки, можно в широком интервале регулировать пористую структуру и адсорбционные свойства полученных адсорбентов.

4. Строение и адсорбционные свойства полититанметилсилоксанов

Были проведены ИК-спектральные исследования полученных ксерогелей полититанметилсилоксанов. На рис.4 изображены инфракрасные спектры поглощения образцов 13, 14, 15 /табл.2/, в которых мольные соотношения $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ соответственно равны 1:1, 1:2, 1:4. Как видно из рисунка, полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ связей наблюдается при 1160 и 1045 см^{-1} . Имеет место полоса поглощения при 770 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным симметричным колебаниям связи $\equiv \text{Si}-\text{O}$, активным в интервале 500-850 см^{-1} . Полоса при 1260 см^{-1} относится

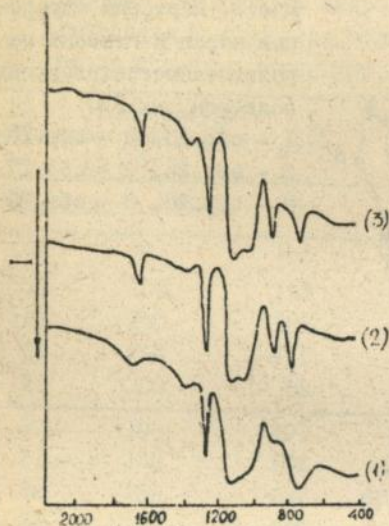


Рис.4. ИК-спектры образцов
полититанметилсилоксанов:
1 - обр.15, 2 - обр.14,
3 - обр.13

к колебаниям $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$ -связи. При 1417 см^{-1} имеют место деформационные колебания $\equiv \text{C}-\text{H}$ -связи. В спектрах полититанметилсилоксанов появляется новая полоса при 920 см^{-1} , свидетельствующая о наличии связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Ti} \equiv$ в них. Присутствие этой полосы в спектрах указывает на то, что в сферогелях полититанметилсилоксанов титан внедряется в силоксановые звенья, а не находится в виде отдельных фаз, распределенных в кремнийорганической матрице.

Термостабильность синтезированных полититанметилсилоксанов изучена методом дифференциального термического анализа. Под термостабильностью здесь подразумевается способность сдвигать термоокислительную деструкцию в ту или иную температурную область, по сравнению с полиметилсилоксаном, обусловленную содержанием титана в полимерной цепи полиметилсилоксана.

В начальной области температур наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением свободной и связанной воды, причем интенсивность этого эффекта увеличивается с ростом содержания титана. В высокотемпературной области на кривых ДТА имеется экзотермический эффект - как следствие удаления органических групп в результате окислительной термодеструкции. Прослеживается смещение максимума в более высокотемпературную область с увеличе-

нием содержания титана. Так, максимальный экзотермический эффект наблюдается при 480°C /образец I5/, 490°C /образец I4/ и 630°C /образец I3/ с содержанием титана 13, 26 и 52 масс.% TiO_2 соответственно. Метод ДТА позволил установить, что увеличение содержания титана в ксерогеле полититанметилсилоксана повышает его термостабильность по сравнению с полиметилсилоксаном.

Наличие на поверхности полититанметилсилоксанов химически разнородных групп определяет энергетическую неоднородность поверхности, что создает условия для проявления специфических адсорбционных свойств. Адсорбционные свойства синтезированных полититанметилсилоксановых адсорбентов изучались при помощи адсорбции веществ различного электронного строения. В качестве адсорбтивов были выбраны алифатические амины: ди- и триэтиламин, ароматический амин - пиридин и ацетонитрил, обладающие различной электронодонорной способностью.

Оценку специфического взаимодействия адсорбент-адсорбат осуществляли сравнением изотерм адсорбции аминов и ацетонитрила, измеренных на одном и том же образце, с изотермами адсорбции н-гексана, для которого характерно только дисперсионное взаимодействие.

Были проведены адсорбционные исследования на образцах полититанметилсилоксанов 3 и 7, полученных в щелочной среде, с содержанием титана 0,7 и 2,1 масс.% TiO_2 соответственно /серия I/, а также на образцах 35-40, синтезированных в слабокислой среде /52 масс.% TiO_2 /, которые подвергались старению при различных значениях pH системы /серия II/. Необходимые значения pH достигались добавлением растворов $NaOH$ и HCl .

Результаты адсорбционных измерений, при относительном давлении паров 0,1, приведены в табл.5. Как видно, для образцов серии I наибольшую величину специфической адсорбции дает триэтиламин, которая превышает в 3 раза адсорбцию гексана. Для диэтиламина и пиридина эта величина тоже высокая, а для ацетонитрила - практически совпадает с таковой для н-гексана. Полученные данные свидетельствуют о наличии слабых кислотных центров на поверхности образцов полититанметилсилоксана серии I, которые могут быть ионизированы только сильным основанием /триэтиламином/. Меньшие величины адсорбции диэтиламина связаны, по-видимому, с автоассоциацией молекул адсорбата по водородным связям.

Для образцов серии II /обр.35-37/ также характерна повышенная сорбируемость паров ди- и триэтиламина по сравнению с н-гек-

Таблица 5

Адсорбция на ксерогелях полититанметилсилоксана паров
н-гексана и азотсодержащих органических веществ при $p/p_s = 0,1$

№ образца	рН старения	Адсорбция, см ³ /г·10 ³ при $p/p_s = 0,1$					
		н-гексан	триэтил-амин	диэтил-амин	пиридин	ацетонитрил	
Серия I	3	-	15	46	25	28	18
	7	-	15	50	24	26	20
Серия II	35	1,55	55	135	150	55	52
	36	2,60	51	140	145	53	51
	37	7,35	50	116	145	60	60
	38	8,50	55	45	122	62	62
	39	9,60	50	30	110	67	57
	40	10,10	51	17	60	42	60

саном. Однако, здесь более высокие значения величин адсорбции наблюдаются для диэтиламина. Вероятно, это связано с подавлением процесса автоассоциации молекул диэтиламина при больших содержаниях титана в адсорбенте. Обладая более высокой основностью по сравнению с триэтиламином, диэтиламин лучше сорбируется. Увеличение рН среды старения полититанметилсилоксанов приводит к тому, что склонность к специфическому взаимодействию /обр.38-40/ уменьшается, а изменение адсорбционных свойств происходит неравномерно в отношении различных адсорбируемых веществ, что, по-видимому, связано с изменением структуры активных центров.

Таким образом, проведенные адсорбционные исследования показали, что поверхность полититанметилсилоксанов обладает слабокислотными свойствами. Данные по адсорбции молекул, обладающих различными электронодонорными свойствами, ксерогелями полититанметилсилоксанов позволяют предположить проявление этими адсорбентами избирательности в адсорбционных процессах, связанных с разделением веществ.

Условия приготовления образцов - рН гелеобразования и старения, а также содержание титана оказывают существенное влияние на структурно-сорбционные свойства. Так, полититанметилсилоксаны, полученные в щелочной среде, с малым содержанием титана, обладают

развитой пористой структурой, в то время как образцы, синтезированные в слабокислой среде и содержащие значительное количество титана - малопористые. pH старения образцов влияет на сорбируемость молекул органических веществ, склонных к специфическим взаимодействиям.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены новые адсорбенты - пористые ксерогели полититанметилсилоксанов, нерастворимые и ненабухаемые в органических растворителях. Определены области формирования их структуры. При pH 8-12 образуются ксерогели с содержанием титана не более 2,1 масс.% TiO_2 , а при pH 5-6 - только с высоким содержанием титана /не менее 26 масс.% TiO_2 /.

2. Разработаны способы регулирования пористой структуры ксерогелей полититанметилсилоксанов в зависимости от условий синтеза. Так, при pH реакционной смеси 8-12 наблюдается образование адсорбентов с высоким содержанием сорбционных пор и малым объемом макропор. Введение органических добавок приводит к уменьшению размера глобул, принимающих участие в формировании текстуры полититанметилсилоксанов, и, следовательно, к образованию ксерогелей с более высокими значениями удельных поверхностей и меньшим объемом сорбционных пор.

3. Показано, что эффективным способом регулирования пористой структуры полититанметилсилоксанов, получаемых при pH 5-6, является метод гидротермального модифицирования. С ростом температуры обработки наблюдается переход изотермы адсорбции из лэнгмюровской в S-образную с капиллярно-конденсационным гистерезисом и превращение непористого ксерогеля в адсорбент с развитой пористой структурой и с большим содержанием сорбционных пор.

4. Обнаружена высокая гидролитическая устойчивость связей $\equiv Si-O-Ti \equiv$ для полититанметилсилоксанов, полученных при pH 5-6, которая не подвергается полному гидролизу даже в гидротермальных условиях при 300°C. В полититанметилсилоксанах, синтезированных при pH 8-12, такого явления не наблюдается.

5. Установлено, что увеличение содержания титана в метилсилоксановой матрице полититанметилсилоксана повышает его термостабильность по сравнению с полиметилсилоксаном, за счет сдвига термоокислительной деструкции в более высокотемпературную область.

6. Изучена адсорбция азотсодержащих соединений /с различной

электронной плотностью на атоме азота/ на ксерогелях полититанметилсилоксанов. Обнаружено, что с повышением содержания титана в образце и с увеличением основности азотсодержащих адсорбтивов наблюдается возрастание величины адсорбции на полититанметилсилоксанах. Однако, в зависимости от условий получения образцов, в частности pH старения, такая закономерность может нарушаться, что, возможно, связано со структурными изменениями активных центров в процессе старения.

Ксерогели полититанметилсилоксанов могут быть использованы в качестве эффективных адсорбентов по отношению к азотсодержащим органическим соединениям.

7. Проведены испытания полученных образцов в качестве наполнителя покрытия электрографической бумаги. Установлено, что синтезированные органотитаносилоксаны могут быть использованы в качестве функциональных диэлектрических наполнителей покрытий электрографической бумаги для систем электростатической записи информации. Способ изготовления электрографического материала для электростатической записи информации защищен авторским свидетельством № 1281009.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Матковский А.К., Слиякова И.В., Самодумова И.М. Формирование пористой структуры полититанметилсилоксанов // Адсорбция и адсорбенты, Респ.межвед. сб. - Киев: Наук.думка, 1980. - Вып.8. - С.102-105.
2. Самодумова И.М., Слиякова И.В., Матковский А.К. Пористая структура и адсорбционные свойства полититанметилсилоксановых адсорбентов // Тез. докл. XIII Украинской респ. конф. по физической химии. - Одесса: Облполиграфиздат, 1980. - С.421.
3. Матковский А.К., Слиякова И.В. Получение пористого полититанметилсилоксана // Укр.хим.журн.-1986.-Т.52, №5. - С.481-484.
4. Слиякова И.В., Матковский А.К., Свиридонова Е.А. Общие закономерности формирования пористой структуры полититанметилсилоксановых и полицирконметилсилоксанов // 6 Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. - Рига, 22-24 апреля, 1986. - С.102.
5. Самодумова И.М., Матковский А.К., Слиякова И.В. Исследование адсорбции азотсодержащих органических веществ на ксерогелях полититанметилсилоксанов // Адсорбция и адсорбенты: Респ.межвед. сб. - Киев: Наук.думка, 1986. - Вып.8. - С.95-98.

6. Матковский А.К., Слиякова И.В. Исследование гидротермального модифицирования гидрогеля и ксерогеля полититанметилсилоксана // Коллоид.журн.- 1987.- Т.49, №1.- С.166-168.
7. А.С. 1251009 СССР, МКИ⁴ 6 03 6 5/02, 5/10. Способ изготовления электрографического материала для электростатической записи информации /А.С.Головки, А.В.Морев, А.К.Матковский - № 3890178/28-12; Заявл. 06.05.85; Опубл. 15.04.86.- Бюл.№30.

АКМат

АНБ им. В. Стефанни
АН УРСР

Подл. в печ. 08.05.92. Формат 60x84/16. Бум. офс. № 2. Обс. печ.
Усл.печ.л. 0,93. Усл. кр.-отт. 1,16. Уч.-изд.л. 0,95. Тираж 100 экз.
Зак. 321. Бесплатно.

ИЗС им.Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.
ПОП ИЗС им.Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.

467838

Бесплатно

ЛБ 25.738
АВ 25.738

34