

Здесь также большую активность имели угли, не содержащие азота. Для исследования были выбраны азотсодержащие угли, обладающие различной пористостью (см. табл. 1). По-видимому, в реакции переэтерификации жиров каталитическое действие образцов СКНО определялось главным образом их пористой структурой (ср. табл. 1 и табл. 2).

На основании проведенных исследований можно заключить, что наличие на поверхности углей основных атомов азота существенно повышает каталитическое действие активных углей в реакции разложения перекиси водорода и сообщает такую способность неактивным в этой реакции окисленным углям. Однако на ход реакций кислотного типа (жидкофазной этерификации уксусной кислоты бутанолом, этерификации и переэтерификации жировых смесей) присутствие в структуре углей азота существенного влияния не оказывает. Каталитическое действие угольных контактов в этих последних типах реакций определяется присутствием кислотных групп, модифицирующих катионов, а также пористой структурой.

1. *Тарковская И. А.* Окисленный уголь.— Киев: Наук. думка, 1981.— 197 с.
2. *Warburg O., Brefeld W.* Über die Aktivierung Stickstoffhaltiger Koller durch Eisen.— *Biochem. Z.*, 1924, 125, S. 461—480.
3. *Rideal S. K., Wright W. M.* Low temperature oxidation at charcoal surfaces. II. The behaviour of charcoal in the presence of promotors.— *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1813—1821.
4. *Кузин И. А., Лоскутов А. И.* Получение и исследование ионообменных свойств азотсодержащего угля.— *Журн. прикл. химии*, 1966, 39, № 1, с. 100—104.
5. *Николаев В. Г., Стрелко В. В.* Гемосорбция на активированных углях.— Киев: Наук. думка, 1979.— 288 с.
6. *Keegel G. F., Suruda W. A., Schwob A. C.* The catalytic properties of charcoal.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, N 10, p. 2483—2486.
7. *Larsen E. C., Walton J. H.* The catalytic properties of active coals.— *J. Phys. Chem.*, 1940, 44, N 1, p. 70—76.
8. *Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Петренко Т. П.* Исследование каталитической активности окисленных углей различного происхождения в окислительно-восстановительных реакциях.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1979, № 7, с. 3—7.
9. *Стражеско Д. Н.* Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1976, № 4, с. 3—14.
10. *Brinkmann G.* Katalytische Wirkungen von Aktivkohle.— *Kolloid Z.*, 1951, 123, N 2/3, S. 116—129.
11. *Фоменко А. С., Ганкина И. П., Абрамова Т. М.* Изучение механизма разложения перекиси водорода на активированном угле изотопным методом.— *Кинетика и катализ*, 1961, 2, № 5, с. 732—736.
12. *Николаев Л. А.* Биокатализаторы и их модели.— 2-е изд. испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1967.— 193 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила
1 февраля 1982 г.

УДК 661.718.5:549.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНА

А. А. Пащенко, В. А. Свидерский, В. В. Ткач, **В. Ф. Рушелюк**

Введение в состав кремнийорганических полимеров минеральных наполнителей позволяет существенным образом улучшить ряд их физико-химических и эксплуатационных характеристик [1]. Решающее значение на свойства полученных композиционных материалов оказывает характер взаимодействия в системе полимер — наполнитель [2].

Мы исследовали процессы взаимодействия дисперсного, предварительно термически активированного оксида алюминия с полиметилфенилсилоксаном (ПМФС) (содержащим 47,09 % С, 5,49 % Н и 26,67 % Si) в среде толуола при диспергировании в шаровых мельницах с угловой скоростью 60—70 об/мин. Для анализа использовали пробы, отмытые от избытка кремнийорганического связующего растворителем методом декантации с последующей экстракцией бензолом [3]. Полноту отмывки определяли спектроскопически по отсутствию кремния в промывных порциях бензола [3]. После отмывки пробы наполнителя исследовали при помощи дериватографического, ИК-спектрального и рентгенофазового методов анализа, определяли также смачиваемость при натекании B_H и кажущийся тангенс угла диэлектрических потерь $\lg \delta$ [4].

Таблица 1
Изменение размера частиц Al_2O_3 в зависимости от условий механо-химической обработки

Содержание связующего, вес. %	Время обработки, ч	Размер частиц, мкм			
		>30	30—10	10—15	<5
20	40	67	33	0	0
	80	22	77	1	0
	120	22	26	36	16
	160	—	48	3	49
	200	21	58	19	2
	240	—	29	70	1
25	40	63	37	0	0
	80	52	42	6	0
	120	43	45	9	3
	160	17	39	18	26
	200	18	53	27	2
	240	7	43	31	9
30	40	72	28	0	0
	80	56	41	3	0
	120	48	45	7	0
	160	43	36	20	1
	200	7	20	68	5
	240	0	13	86	1
35	40	82	18	0	0
	80	—	—	—	—
	120	41	47	12	0
	160	38	51	7	4
	200	31	60	6	2
	240	10	68	20	2
40	40	67	24	13	4
	80	30	44	23	3
	120	0	64	18	18
	160	5	37	14	44
	200	—	11	23	66
	240	24	46	8	28

Примечание. Исходный наполнитель имеет размеры частиц >30 мкм.

Диспергирование оксида алюминия в среде полиметилфенилсилоксана сопровождается существенным изменением его удельной поверхности и ее энергетического состояния. С увеличением времени диспергирования происходит уменьшение содержания частиц размером более 30 мкм и увеличение содержания частиц размером 5—10 мкм. После 200-часового диспергирования содержание частиц наполнителя размером более 30 мкм не превысило 31 %, а частиц размером 5—10 мкм — 6—68 % в зависимости от количества кремнийорганического связующего в системе наполнитель — связующее (табл. 1). После 40 ч диспергирования содержание частиц было 63—82 % и 0—4 % соответственно.

С увеличением продолжительности механо-химического диспергирования начинается агрегирование частиц оксида алюминия, в результате чего снижается содержание фракций размером менее 5 мкм.

Наряду со значительным изменением дисперсности оксида алюминия происходит существенное изменение гидрофобности его поверхности. Изменение смачиваемости при натекании по воде Al_2O_3 , подвергнутого диспергированию в зависимости от соотношения связующее — наполнитель и длительности обработки, носит несимбатный характер

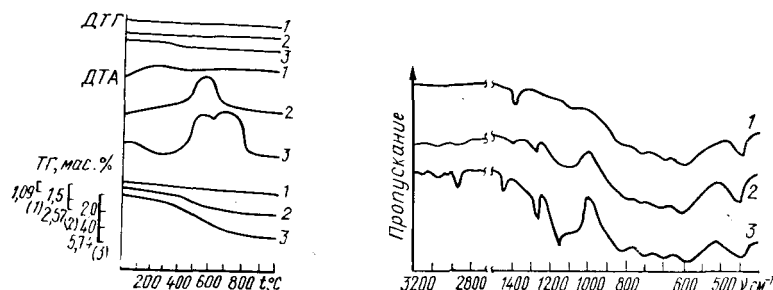


Рис. 1. Дериватограммы оксида алюминия: 1 — исходный; 2, 3 — диспергированный 200 ч с отмыжкой в кипящем бензоле и без нее соответственно.

Рис. 2. ИК-спектры оксида алюминия: 1 — исходный; 2, 3 — диспергированный 200 ч с отмыжкой в кипящем бензоле и без нее соответственно.

(табл. 2). Неоднозначность изменения значений B_n предопределена, с одной стороны, постоянным изменением дисперсности наполнителя, а с другой — процессом взаимодействия между связующим и наполнителем. При оценке изменения степени гидрофобности оксида алюминия

Таблица 2

Изменение B_n оксида алюминия в зависимости от длительности механо-химической обработки композиций

ПМФС : Al_2O_3 , вес. %	Длительность обработки, ч					
	40	80	120	160	200	240
20 : 80	0,042	0,026	0,289	0,064	0,044	0,003
25 : 75	0,035	0,071	0,047	0,726	0,059	0,034
30 : 70	0,044	0,072	0,025	0,053	0,092	0,019
35 : 65	0,039	0,069	0,041	0,048	0,039	0,097
40 : 60	0,013	0,056	0,052	0,077	0,044	0,029

Таблица 3

Изменение $tg \delta$ оксида алюминия в зависимости от длительности механо-химической обработки композиции

ПМФС : Al_2O_3 , вес. %	Длительность обработки, ч			
	0	40	200	240
20 : 80	0,0121	0,0162	0,0548	0,0624
25 : 75	0,0121	0,01818	0,0858	0,0575
30 : 70	0,0121	0,0210	0,0885	0,0983
35 : 65	0,0121	0,0166	0,099	0,1126
40 : 60	0,0121	0,0277	—	0,1488

при различных соотношениях со связующим и в зависимости от времени диспергирования следует отметить незначительное изменение величин смачиваемости при натекании (в пределах 0,101—0,097). Это свидетельствует о прививке значительных количеств полимера даже

в первоначальный промежуток времени на поверхности оксида алюминия.

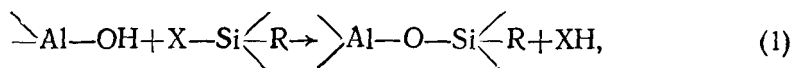
Изменение дисперсности и гидрофобности минеральных наполнителей, подвергнутых механо-химической обработке, тесно связано с изменением энергетического состояния их поверхности. Это подтверждается результатами исследований по определению значений кажущегося тангенса угла диэлектрических потерь дисперсных наполнителей (табл. 3). С увеличением времени диспергирования значения кажущегося тангенса угла диэлектрических потерь возрастают от 0,0121 до 0,0575—0,1488 в зависимости от соотношения связующее — наполнитель. С увеличением содержания связующего в системе значение $\operatorname{tg} \delta$ также возрастает, что объясняется ростом количества продуктов расщепления полиметилфенилсилоксана. Причем этот процесс, по всей вероятности, количественно преобладает над процессом фиксации расщепленных полиорганосилоксанов на поверхности Al_2O_3 .

Процесс диспергирования наполнителя подтверждается также результатами рентгенофазового анализа. При этом установлено существенное изменение формы характеристических максимумов. Наличие химического взаимодействия оксида алюминия с полиметилфенилсилоксаном в процессе диспергирования подтверждается данными, полученными с помощью дериватографического анализа. На кривых ДТА для наполнителя, модифицированного в результате механо-химической обработки, после отмывки и без нее наблюдаются экзотермические эффекты, которые отсутствуют у исходного оксида алюминия. Потеря массы оксида алюминия после отмывки в кипящем бензоле составляет 2,57 % по сравнению с 1,09 % у исходного Al_2O_3 и 5,74 % у образца без отмывки (рис. 1).

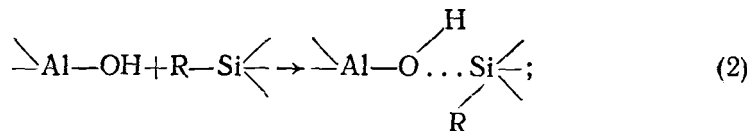
В ИК-спектрах оксида алюминия после механо-химической обработки появляется ряд полос поглощения в области 689—680, 1040—1120 и 1429 см^{-1} , характерных для связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ и 800—820, 1250—1282, 1400—1471 и 2857—2985 см^{-1} , характерных для связи $\text{Si}-\text{CH}_3$, а также 1090—1020, характеризующих наличие связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Данные полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектре исходного оксида алюминия (рис. 2). Химический характер взаимодействия между оксидом алюминия и полиметилфенилсилоксаном в процессе механо-химической обработки подтверждается тем, что ряд полос, характеризующих связь атома кремния с метильным и фенильным радикалами, а также кислородом, наблюдается в ИК-спектрах диспергированного оксида алюминия после его отмывки в кипящем бензоле.

На поверхности оксида алюминия во время механо-химической обработки наряду с химическим взаимодействием наблюдается физическая адсорбция полиметилфенилсилоксана. Этим объясняется тот факт, что в ИК-спектрах и на кривой ДТА площадь характеристических пиков и экзотермического эффекта неотмытого в бензоле оксида алюминия больше, чем в случае диспергированного Al_2O_3 после отмывки кипящим бензолом.

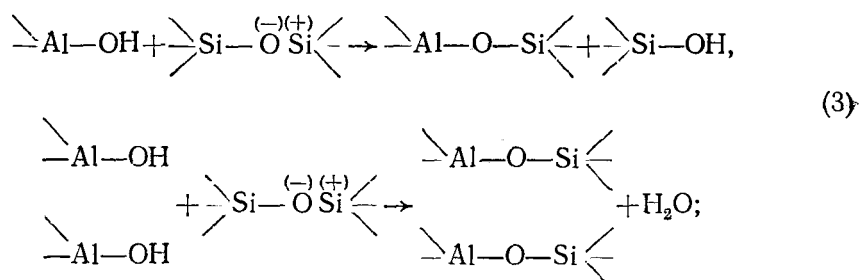
На основании полученных данных и с учетом работ [5] предложена схема взаимодействия оксида алюминия с полиметилфенилсилоксаном. Она представляет собой многоступенчатую систему реакций. Среди них следует различать взаимодействие реакционноспособных групп полиметилфенилсилоксана и дисперсного оксида алюминия:



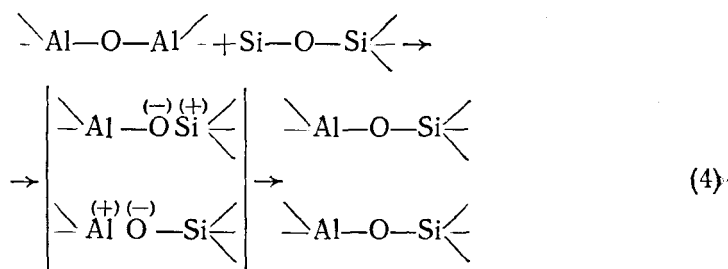
где X — галоген, H, NHP, OH, OR, OCOR и др.,



взаимодействие между реакционноспособными группами и разорванными цепями полиметилфенилсилоксана:



взаимодействие между активными центрами оксида алюминия и разорванными фрагментами полиметилфенилсилоксановой цепи, образовавшимися в процессе механо-химической обработки:



Представленные реакции взаимодействия Al_2O_3 с полиметилфенилсилоксаном в значительной степени предопределяются условиями самого процесса (временем диспергирования, pH среды, энергозатратами на процесс измельчения и т. д.) и позволяют на различных этапах дать представление о механизме взаимодействия наполнителей с кремнийорганическим полимером в процессе механо-химического диспергирования.

1. *Органические защитные покрытия* / Пер. с англ. под ред. Е. С. Гуревича.— Л.: Машгиз, 1959.— 352 с.
2. *Пашенко А. А., Воронков М. Г. Гидрофобизация.*— Киев: Наук. думка, 1973.— 239 с.
3. *Руководство по анализу кремнийорганических соединений* / А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская и др.— М.: Госхимиздат, 1962.— 344 с.
4. *Гидрофобный вспученный перлит* / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свицерский.— Киев: Наук. думка, 1977.— 204 с.
5. *Харитонов И. П., Веселов П. А., Козинец А. С. Вакуумноплотные композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов.*— Л.: Наука, 1976.— 194 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила:
17 сентября 1981 г.

УДК 541.183+542.952.1

ПРИМЕНЕНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ α - И β -ПИНЕНОВ В КАМФЕН

Ф. Д. Овчаренко, И. Я. Димов, Ю. И. Тарасевич

Терпены широко применяются в химической, парфюмерной, лакокрасочной и других отраслях промышленности [1]. В частности, камфен является важнейшим промежуточным продуктом при синтезе камфары. В настоящее время его получают в основном каталитической изомеризацией α - и β -пиненов, содержащихся в скипидаре. В качестве катализатора реакции изомеризации используют TiO_2 [2]. Однако было по-