

10. *Korinek G. J., Halpern J.* Effects of complexing on the homogeneous reduction of mercuric salts in aqueous solution by molecular hydrogen.— *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, N 10, p. 1372—1381.
11. *Marcus Y.* Mercury (II) halide mixed complexes in solution. II. Complexity constants of the binary complexes.— *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, N 4, p. 599—609.
12. *Gallagher P. K., King E. L.* A calorimetric determination of the values of ΔH° for mercury (II) — halide complexes ion and the derived values of ΔS° .— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, N 14, p. 3510—3514.
13. *Robb W., Harris G. M.* Some exchange and substitution reactions of hexachlororhodium (III) and pentachloro-aquarhodium (III) ions in aqueous acid solutions.— *Ibid.*, 1965, **87**, N 20, p. 4472—4476.
14. *Swaminatham K., Harris G. M.* Kinetics and mechanism of the reaction of chloride ion with hexa-aquorhodium (III) ion in acidic—aqueous solution.— *Ibid.*, 1966, **88**, N 19, p. 4411—4414.
15. Хлоридные комплексы родия (III) в водных растворах / В. И. Шленская, О. А. Ефремецко, С. В. Олейникова, И. П. Алимарин.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, № 8, с. 1643—1646.
16. *James B. R., Rempel G. L.* Kinetic studies of chloro complexes of rhodium as hydrogenation catalysts.— *Can. J. Chem.*, 1966, **44**, N 2, p. 233—242.
17. *Harrod J. F., Halpern J.* Catalytic activation of molecular hydrogen in solution by chlororhodate (III) complexes.— *Ibid.*, 1959, **37**, N 11, p. 1933—1935.
18. *Беляев А. В., Венедиктов А. Б.* Равновесные комплексные хлораквосоединения родия (III) и их реакционная способность.— *Коорд. химия*, 1982, **8**, № 6, с. 828—835.
19. *Третьяков В. П., Рудаков Е. С.* Окисление насыщенных углеродородов в водных растворах, катализируемое комплексами платины (II). Кинетика, влияние состава координационной сферы платины (II), необычная селективность.— В кн.: *Металлокомплексный катализ*.— Киев: Наук. думка, 1977. с. 63—85.
20. *James B. R.* Reactions and catalytic properties of rhodium complexes in solution.— *Coord. Chem. Rev.*, 1966, **1**, N 4, p. 505—524.
21. *Halpern J.* Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen by metal ions and complexes.— *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, N 3, p. 398—403.
22. *Рудаков Е. С., Ярошенко А. П., Замачиков В. В.* Кинетические изотопные эффекты и механизмы активации молекулярного водорода металлокомплексами и другими реагентами.— В кн.: *Межмолекулярное взаимодействие и механизмы органических реакций*. Киев: Наук. думка, 1982, с. 100—142.

Институт физико-органической химии
и углеймин АН УССР, Донецк

Поступила
16.12.82

УДК 511.183

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛЮМОМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ АДСОРБЕНТОВ

И. Б. Слиякова

Задача получения новых кремнийэлементорганических сорбентов сводится не только к разработке способа их синтеза, но и к изысканию методов регулирования их пористой структуры. В связи с этим представляет интерес установить закономерности формирования пористой структуры кремнийэлементорганического сорбента — ксерогеля полиалюмометилсилоксана (ПАМС), что позволит получать его с регулируемыи структурно-сорбционными характеристиками.

На основании ранее разработанных методов синтеза кремнийорганических сорбентов ксерогелей полиорганосилоксанов [1, 2] был получен пористый кремнийэлементорганический полимер — ксерогель полиалюмометилсилоксан [3—5].

Синтез и свойства непористых полимеров ПАМС описаны в работах [6—8]. Но эти полимеры не могут быть использованы в качестве адсорбентов, так как не обладают развитой пористой структурой и, кроме того, растворяются в органических растворителях. Для получения ПАМС с разнообразными структурно-сорбционными характеристиками были найдены условия гелеобразования и предложена коллоидно-химическая схема формирования конденсационных пористых структур ксерогелей полиалюмометилсилоксанов.

При взаимодействии щелочного раствора метилсиликоната натрия с сернокислым алюминием вначале получается золь, который в результате конденсационно-полимеризационных процессов превращается в гидрогель. После промывки и сушки образуется высокопористый кремнийорганический полимер — ксерогель ПАМС. Главная цепь этого пространственно-сшитого адсорбента состоит из атомов кремния, кислорода и алюминия, а у каждого атома кремния находится углеводородная группа. Наличие на поверхности чередующихся метильных и гидроксильных групп, связанных с атомом алюминия, создает энергетически неоднородную поверхность. Такие сорбенты могут проявлять избирательные адсорбционные свойства в отношении некоторых органических веществ.

Структурно-сорбционные характеристики ксерогелей ПАМС

Фактор	Объемы пор, см ³ /г			S _{уд} , м ² /г	r _{эф} , Å	
	суммарный	предельно-сорбционный	макропоры			
Содержание алюминия в адсорбенте в пересчете на Al ₂ O ₃ , мас. %:	1,2	0,90	0,65	Нет	120	25
	3,6	0,55	0,50	»	485	17
	6,0	0,30	0,30	»	570	15
	8,5	0,20	0,20	»	500	10
	12,1	0,20	0,20	»	250	28
Среда при осаждении геля: рН	4	4,20	0,13	4,05	245	1000
	10	0,55	0,50	Нет	485	17
Время созревания гидрогелей при 90°, ч:	0	0,70	0,40	0,30	420	20
	3	1,30	0,60	0,70	340	45
	17	2,40	1,10	1,30	180	120
	25	2,40	0,60	1,80	200	650
	50	2,50	0,14	2,40	55	1000
Гидротермальная обработка гидрогелей (время 3 ч) при температуре:	90°	0,60	0,40	0,20	415	18
	200°	0,75	0,40	0,35	230	28
	300°	0,95	0,60	0,35	125	57

Цель настоящей работы — рассмотреть влияние различных факторов на адсорбционно-структурные характеристики ПАМС, обобщить экспериментальные данные и установить закономерности формирования пористой структуры данного адсорбента.

На свойства ксерогелей ПАМС влияют следующие факторы [3—6]: химический состав ксерогеля, то есть содержание алюминия в полимерной цепи адсорбента; рН среды при осаждении гидрогеля; температура осаждения гелей; температура созревания гидрогелей; природа интермицеллярной жидкости; гидротермальное модифицирование; химическая природа и размер органической группы у атома кремния полиалюмометилсилоксана.

Экспериментальные данные [3—6] по влиянию некоторых факторов на пористую структуру полиалюмометилсилоксанов обобщены в таблице. Из полученных данных видно, что, изменяя параметры какого-либо фактора, можно синтезировать полиалюмометилсилоксановые сорбенты с заданными структурно-сорбционными характеристиками. Удельную поверхность S_{уд} можно варьировать от 100 до 600 м²/г, сорбционный объем пор V от 0,10 до 1,18 см³/г и их эффективный радиус r_{эф} от 15 до >1000 Å.

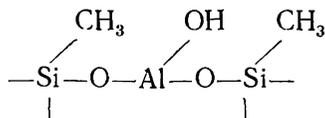
Рассмотрим формирование пористой структуры ПАМС с точки зрения разработанного нами ранее механизма формирования пористой структуры кремнийорганических сорбентов — полиорганосилоксанов, не содержащих алюминия в полимерной цепи [2]. Можно считать, что основные положения указанного механизма применимы и к полиалюмо-

метилсилоксанам, с учетом влияния гидрофильной компоненты (алюминия) в полимерной цепи.

Физико-химические основы формирования пористой структуры кремнийорганических адсорбентов кратко сводятся к следующему [1, 2]. Структурно-сорбционные характеристики ксерогелей полиорганосилоксанов определяются двумя параметрами [1, 10, 11]: степенью агрегации частиц и степенью дисперсности глобул, образующих скелет геля, которая зависит от характера взаимодействия дисперсной фазы (скелета геля) с дисперсионной средой (интермицеллярной жидкостью), то есть ее сольватирующей способностью. Чем больше эта способность, тем интенсивнее взаимодействие со скелетом лиогеля, что приводит к большему удерживанию жидкости в сетке лиогеля и прекращению роста глобул. Небольшой размер глобул предопределяет высокую удельную поверхность адсорбента, а обогащенная растворителем система становится лиофильной. При этом в процессе сушки под действием капиллярных сил эластичный скелет сильнее сжимается, плотность упаковки глобул увеличивается, образуя тонкие сорбционные поры.

Проанализируем влияние различных факторов на формирование пористой структуры ксерогелей ПАМС, исходя из рассмотренных выше положений по структурообразованию кремнийорганических адсорбентов — полиорганосилоксанов.

Полеалюмометилсилоксаны — сорбенты сложного состава, полимерная цепь которых представляет собой сочетание кремнийорганических и неорганических фрагментов:



От соотношения этих компонентов зависит формирование пористой структуры ПАМС. Увеличение содержания гидрофильного компонента (алюминия) в полимерной цепи обуславливает гидрофилизацию мицелл гидрогеля, то есть растет толщина сольватных (в данном случае гидратных) оболочек вокруг первичных частиц — глобул, их рост замедляется. Это способствует образованию высокодисперсных тонкопористых структур адсорбента с развитой удельной поверхностью. Кроме того, такое гидратирование системы в процессе осаждения за счет гидрофильного компонента приводит к увеличению эластичности скелета гидрогеля. При высушивании под действием капиллярных сил он сильнее сжимается, обеспечивая более плотную упаковку глобул и образование тонких сорбционных форм.

Реакция среды осаждения влияет на формирование пористой структуры ПАМС. Щелочная среда способствует изоморфному замещению ионов кремния на алюминий и образованию полиалюмометилсилоксановых полимерных цепей. В этом случае имеет место гидрофилизация системы и образование ксерогеля с большой удельной поверхностью порядка 500 м²/г и малыми размерами эффективного радиуса пор. В кислой среде такого замещения, по-видимому, не происходит и в связи с этим получают сорбенты с низкой удельной поверхностью, с малым объемом сорбционных пор и большим содержанием макропор.

В формировании пористой структуры ПАМС значительная роль принадлежит температуре осаждения золь и созревания гидрогелей. Повышение температуры осаждения ускоряет коллоидно-химические процессы, способствует росту глобул ПАМС и более рыхлой их упаковке. При этом уменьшается удельная поверхность, растет радиус пор и их сорбционный объем.

Увеличение продолжительности созревания гидрогелей в маточном растворе при 90° и последующая гидротермальная обработка при температурах до 300° также приводит к снижению удельной поверхности и росту эффективного радиуса пор.

Таким образом, на основании предложенного нами ранее механизма структурообразования кремнийорганических адсорбентов — полиорганосилоксанов [1, 2] и рассмотренных данных [3—5] можно сформулировать основные закономерности формирования пористой структуры ксерогелей ПАМС. Формирование пористой структуры ПАМС начинается на стадии осаждения золя и продолжается во время созревания гидрогеля, его старения в процессе промывки и фиксируется во время сушки.

Адсорбционно-структурные характеристики ПАМС определяются степенью дисперсности глобул — частиц, образующих скелет ксерогеля, и степенью агрегации частиц (плотностью упаковки глобул) адсорбента. Степень дисперсности глобул зависит от лиофильности системы (в данном случае — степени гидратации). Увеличение гидрофильного компонента (алюминия) в полимерной цепи адсорбента способствует получению высокодисперсного тонкопористого адсорбента с большой удельной поверхностью. Степень агрегации частиц определяет жесткость системы, которая при сушке оказывает большее сопротивление сжимающим капиллярным силам. В результате этого получаются сорбенты ПАМС с менее плотной упаковкой глобул, с большим радиусом сорбционных пор, а иногда даже появляются макропоры. Образованию жесткого скелета гидрогеля способствуют повышение температуры созревания и гидротермальное модифицирование.

Установленные закономерности формирования пористой структуры полиалюмометилсилоксанов позволяют управлять их структурно-сорбционными характеристиками и синтезировать сорбенты с заданными свойствами.

1. Слиякова И. Б. Синтез и свойства кремнийорганических адсорбентов.— *Вісн. АН УРСР*, 1977, № 8, с. 39—46.
2. Слиякова И. Б. Синтез и свойства кремнийорганических и смешанных адсорбентов на их основе.— В кн.: *Адсорбция и адсорбенты*. Киев: Наук. думка, 1974, вып. 2, с. 91—93.
3. Самодумова И. М., Слиякова И. Б., Киселева Л. И. Влияние некоторых факторов на пористую структуру ксерогелей полиалюмометилсилоксанов.— *Коллоид. журн.*, 1976, 38, № 3, с. 502—506.
4. Киселева Л. И., Слиякова И. Б., Самодумова И. М. Гидротермальное модифицирование полиалюмометилсилоксановых сорбентов.— Там же, 1979, 41, № 1, с. 129—133.
5. Исследование некоторых свойств ксерогелей полиалюмометилсилоксанов / Л. И. Киселева, И. Б. Слиякова, И. М. Самодумова, А. М. Еременко.— В кн.: *Адсорбция и адсорбенты*. Киев: Наук. думка, 1978, вып. 6, с. 87—90.
6. Киселева Л. И. Синтез и свойства полиалюмометилсилоксановых адсорбентов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1980.—21 с.
7. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.—326 с.
8. Андрианов К. А., Жданов А. А. Синтез полиорганоалюмосилоксанов.— *Докл. АН СССР*, 1957, 114, № 5, с. 1005—1007.
9. Андрианов К. А., Жданов А. А., Аспович Э. З. Полиалюмофенилсилоксаны — неплавкие но растворимые полимеры.— *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1959, вып. 10, с. 1760—1763.
10. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение.— Киев: Наук. думка, 1973.—200 с.
11. Карнаузов А. П. Текстура и классификация пористых материалов.— В кн.: *Моделирование пористых материалов*. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1976.—190 с.

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

Поступила
16.02.83