

ПАРОФАЗНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ СТИРОЛОМ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

О. А. КАМАЛЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 X 1986

Проведено парофазное модифицирование частично дегидроксилированного силикателя (Сг) стиролом (Ст) без предварительной химической обработки поверхности. Изучено влияние такого модифицирования на текстурные параметры Сг. Обнаружено образование на поверхности Сг химически связанных олигомерных фрагментов полистирола, что приводит к уменьшению удельной поверхности и общего объема пор за счет заполнения Ст узких пор. Предложена формула для оценки среднего числа звеньев в цепи связанного с поверхностью олигомера.

Рис. 4, библи. ссылок 8.

В последнее время большое внимание уделяется изучению процессов химического модифицирования порошкообразных твердых тел и влиянию такого модифицирования на их адсорбционные свойства, поскольку наряду с классическими областями применения (адсорбция, хроматография, катализ) модифицированные адсорбенты все шире вовлекаются в биотехнологию (для иммобилизации ферментов), медицину, производство композиционных материалов [1—3].

Для такого модифицирования особенно распространенными материалами являются кремнеземы. В качестве модификаторов наибольшее распространение получили кремнийорганические соединения, способные в зависимости от природы функциональных групп и условий модифицирования образовывать привитые к поверхности органические фрагменты или тонкие полимерные пленки [4—7].

Для успешного применения модифицированных сорбентов необходимо иметь четкое представление об изменениях физико-химических свойств и текстурных параметров исходных образцов. Целью настоящей работы является исследование модифицирования поверхности частично дегидроксилированного силикагеля Ст без применения промежуточных реагентов и выяснение влияния такого модифицирования на текстурные параметры исходного образца.

В настоящей работе приведены результаты ИК спектроскопического и гравиметрического исследований модифицированного Сг ТУ 2-2934, удельная поверхность которого (после термовакуумирования при 733 К, 10^{-4} торр, 2 ч) составила $210 \text{ м}^2/\text{г}$ (по азоту). ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 с использованием переносной вакуумной кюветы с окнами из NaCl. Методика парофазного модифицирования описана в работе [8]. Изотермы адсорбции N_2 и бензола измерены на весах Мак-Бена с использованием кварцевой спирали чувствительностью $1,22 \text{ мг/мм}$. Образцы Сг для ИК и гравиметрического

измерений спрессованы в таблетки толщиной 15 мг/см^2 под давлением $2 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Отсутствие в ИК спектре модифицированного Сг характерных для Ст полос поглощения 1415 ($\delta_{\text{C-H}}$ винильной группы), 1581 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) и появление полос, характерных для полистирола (ПС): 2880 , 2925 и 2970 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ насыщенной цепи), свидетельствуют о полимеризации адсорбированного Ст (рис. 1). Появляющаяся при

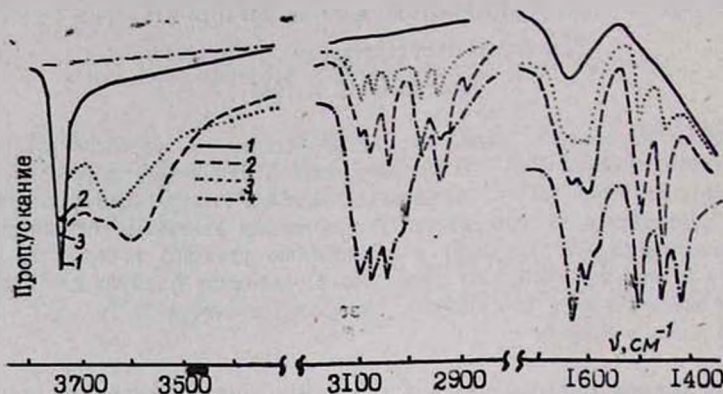


Рис. 1. ИК спектры образца Сг после гидротермальной обработки в токе водяного пара при 373 К в течение 2 ч и термовакуумирования при 773 К , 10^{-4} торр в течение 2 ч (1), выдержки образца 1 в насыщенных парах Ст при комнатной температуре в течение $3-4 \text{ мин}$ с последующим вакуумированием при той же температуре в течение 1 ч (2), промывки образца (2) ацетоном (3) и спектр Ст (4).

этом широкая полоса поглощения при 3640 см^{-1} принадлежит возмущенным по водороду ОН-группам поверхности Сг, образующих π -комплексы с ароматическими ядрами ПС. Длительное термовакуумирование не приводит к заметным изменениям ИК спектра модифицированного образца, однако после промывки ацетоном наблюдается существенное понижение интенсивности полос поглощения, принадлежащих ПС. Очевидно, что наряду с химически связанным полимером на поверхности имеются также химически не связанные олигомерные фрагменты. Причиной, вызывающей полимеризацию Ст с образованием несвязанных олигомерных фрагментов, по-видимому, является большая теплота адсорбции Ст на кремнеземе (около 60 ккал/моль [8]), приводящая к нагреву Ст, конденсированного в порах Сг, и полимеризации. Следует отметить, что количество неэкстрагирующегося ПС зависит от количества адсорбированного Ст: при низких степенях модифицирования (ниже $9-10\%$ Ст от массы Сг) оно почти равно адсорбированному количеству Ст, однако при более высоких степенях модифицирования почти не изменяется (рис. 2, кр. 1). Можно предположить, что при напуске паров Ст сначала реагируют поверхностно-активные центры Сг с образованием привитого к поверхности и не экстрагируемого ацетоном ПС, а в дальнейшем, по мере пассивации поверхности, происходят физическая адсорбция и полимеризация Ст в порах, что приводит к образованию непривитого ПС. Таким образом, количество

привитого к поверхности ПС может служить мерой поверхностной концентрации активных центров адсорбции Ст, а экстрагирующаяся часть ПС—мерой общей пористости носителя

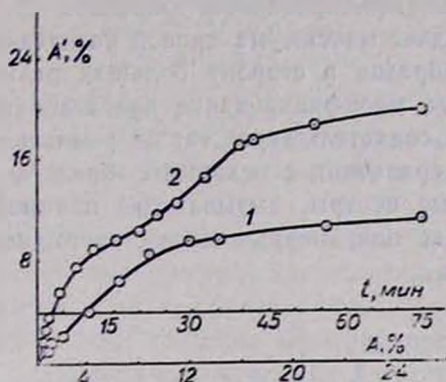


Рис. 2. Зависимость количества неэкстрагирующегося ПС (A' , %) от количества адсорбированного Ст (A , %) (1) и кривая накопления ПС (2).

В определенной степени такой вывод подтверждается ходом кривой накопления ПС на Ст (рис. 2, кр. 2). Начальный участок этой кривой (до $A=10\%$) соответствует полимеризации с образованием привитых олигомеров, а далее—конденсации и полимеризации в порах. Наблюдаемый скачок на кривой накопления может быть связан с тем, что по мере накопления ПС на поверхности Ст образец приобретает все большую олеофильность, в результате чего адсорбционная емкость модифицированного образца по сравнению с исходным увеличивается. Увеличение адсорбционной емкости модифицированного образца по сравнению с исходным наблюдается также при адсорбции бензола (рис. 3а, кр. 1). При этом адсорбционная емкость и удельная поверхность модифицированного образца по азоту ниже, чем для исходного (рис. 3а, кр. 2). Так, для образца, модифицированного 10% Ст, рассчитанный по азоту объем пор составляет $0,616 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность— $115 \text{ м}^2/\text{г}$, в отличие от $0,783 \text{ см}^3/\text{г}$ и $210 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, полученных для исходного образца. Резкое уменьшение удельной поверхности наблюдается при низких степенях модифицирования (до 4%). Дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к более плавному снижению удельной поверхности (рис. 4), однако при степенях модифицирования выше 16% снова наблюдается резкий спад. При сопоставлении этих данных с данными рис. 2 (кр. 2) можно констатировать, что в начальной области модифицирования происходит образование поверхностно-связанного полистирола преимущественно со щеточной структурой (в противном случае наблюдалось бы плавное уменьшение удельной поверхности на протяжении всей кривой). В дальнейшем развитие цепи прекращается и происходит объемная полимеризация Ст, конденсированного в порах, с образованием поверхностно-несвязанного ПС. Таким образом, можно предположить, что хемосорбция Ст при низких степенях модифицирования происходит не равномерно по всей поверхности частично дегидроксилированного

Сг, а преимущественно на неоднородных участках поверхности, где имеются центры, способные связать Ст и вызвать его полимеризацию.

На рис. 3б представлены кривые распределения пор по размерам для исходного и модифицированного образцов Сг, рассчитанные по адсорбции азота. Сдвиг максимума кривой распределения пор для модифицированного образца в сторону больших размеров пор показывает, что химическое модифицирование протекает преимущественно в узких порах, о чем свидетельствует также уменьшение их доли в общем объеме пор в сравнении с исходным образцом (кр. 1 и 2). Следовательно, активные центры, вызывающие полимеризацию Ст с образованием привитых олигомерных цепей, преимущественно распределены в узких порах.

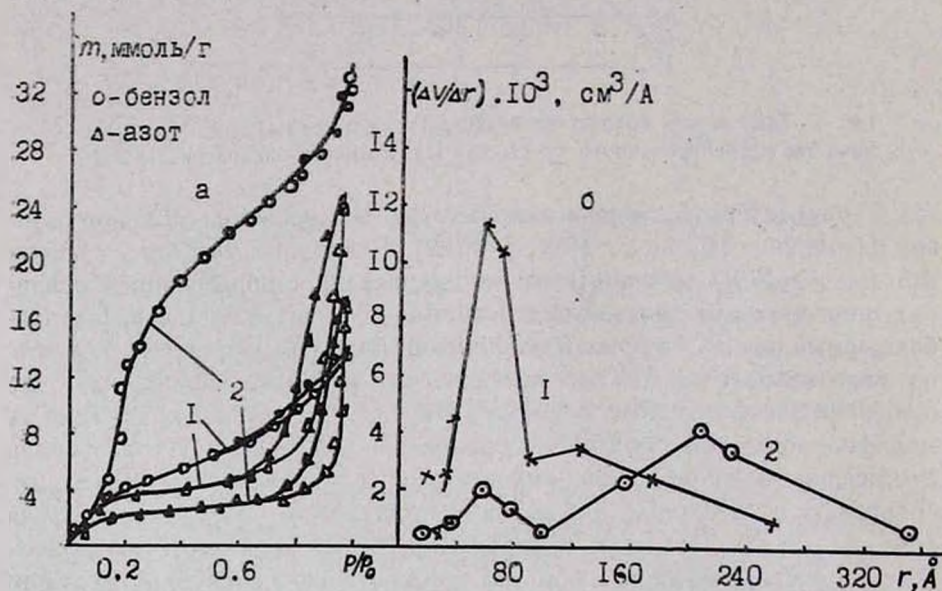


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (о) и азота (Δ) на Сг: 1 — исходный, 2 — модифицированный, кривые распределения пор по размерам (б).

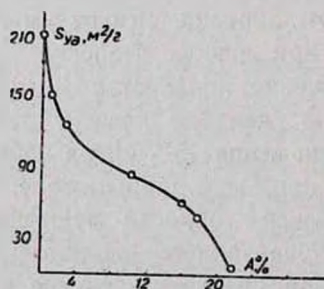


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности Сг от количества адсорбированного Ст.

На основании уменьшения удельной поверхности, вызванного химическим модифицированием (ΔS), и известной степени модифицирования (A , % от массы Сг) в предположении щеточной структуры мо-

дифицирующего слоя, преобладающей при малых степенях модифицирования, можно оценить среднюю длину привитой олигомерной цепи по формуле:

$$n = \frac{A \cdot N_A \cdot S_m}{M_m \cdot \Delta S} \cdot 10^{-2},$$

где N_A — постоянная Авогадро, S_m — площадь поперечного сечения молекулы модификатора ($\text{\AA}^2$), M_m — ее молярная масса (г/моль). Для образца, модифицированного 10% Ст, среднее число звеньев в привитом слое оценивается как $\sim 3,6$.

Полученные данные показывают, что частично дегидроксилированные силикагели могут быть химически модифицированы парами Ст при комнатной температуре с образованием привитых олигомерных цепей, которые при низких степенях модифицирования образуют щеточную структуру. Активация и прививка Ст происходят на центрах, находящихся преимущественно в узких порах.

ՍՏԻՐՈՂՈՎ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼՆԵՐԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՎ ԳՐԱՎԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Օ. Ա. ԲԱՄԱԼԻԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳԽԻԱՆ

Բացահայտված է ստիրոլով սիլիկագելների գազաֆազ մոդիֆիկացման հնարավորությունը և ուսումնասիրված է այդպիսի մոդիֆիկացման ազդեցությունը վերջիններիս տեքստուրային չափանիշների վրա: Ցույց է տրված, որ նախնական ջերմավակումային մշակման դեպքում սիլիկագելների վրա ստիրոլի ադսորբցիան բերում է մակերեսին քիմիապես կապված օլիգոմերային շղթաների առաջացման: Դա բերում է ելային սիլիկագելի տեսակարար մակերեսի փոքրացման և ծակոտիների ըստ չափերի բաշխվածության մաքսիմումի տեղաշարժի դեպի մեծ ծակոտիների կողմը: Առաջարկված է բանաձև մակերեսին կարված օլիգոմերային շղթաների օղակների միջին թվի որոշման համար:

IR SPECTRAL AND GRAVIMETRIC STUDIES OF VAPOUR PHASE MODIFICATION OF SILICA GEL

O. A. KAMALIAN and A. V. MUSHEGHIAN

Vapour phase modification of partly dehydroxylated silica gel by styrene without preliminary chemical treatment of the surface has been carried out. An effect of such modification on the textural parameters of silica gel has been studied. A formation of oligomeric fragments of polystyrene chemically linked with the surface have been brought out. The latter leads to the decrease of specific surface and of total volume of pores by filling narrow ones. An equation for calculation of average units number in the oligomers has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 51, с. 1178.
2. Крокер Р., Шнейдер М., Хаманн К. — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 349.
3. Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н. — Колл. ж., 1976, т. 38, № 3, с. 456.
4. Шония Н. К., Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 3, с. 702.
5. Unger K. K., Beker N., Roumellotis P. — J. Chromatogr., 1976, v. 125, p. 115.
6. Majors R. E. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 448.
7. Жердов Ю. В., Королев А. Я., Миндлин Я. И., Менькова Г. В. — Колл. ж., 1969, т. 31, № 1, с. 202.
8. Камалян О. А., Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 325.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 220—226 (1989 г.)

УДК 661.183.1+549.01(479.25)

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ТУФА И ИЗВЕСТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. Б. МУРАДЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1987

Изучено взаимодействие туфа и извести в гидротермальных условиях. Исследовано влияние температуры, продолжительности обработки и мольного отношения $\text{CaO/SiO}_2 = (0,1 \div 1,5) : 1$ на ход синтеза.

Установлено, что при мольном отношении $\text{CaO/SiO}_2 = (1 \div 1,5) : 1$ синтезируется смесь гидросиликатов кальция (тоберморит 11 Å, гиллебрандит и ксонотлит) с насыпной массой 0,15—0,20 г/см³, удельной поверхностью по БЭТ $S_{\text{Кг}} = 28,5$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237$ и $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 153$ м²/г.

Полученные гидросиликаты кальция можно рекомендовать в качестве медленно-растворимых удобрений, содержащих калий и кальций.

Рис. 6, табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность получения гидросиликатов кальция и магния на основе некоторых видов кремнеземсодержащего минерального сырья Армении [1]. Большой интерес представляет задача изыскания путей утилизации туфовых отходов республики. В данной работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфов с известью в гидротермальных условиях.

Туфы Армянской ССР имеют сходный, в основном, минеральный состав. Нами был использован риолито-дацитовый ультракалийевый туф Привольненского рудного поля следующего химического состава, масс. %: SiO_2 —68,50; Fe_2O_3 —3,52; Al_2O_3 —14,27; CaO —1,61; MgO —0,85; K_2O —9,05; Na_2O —0,20; ппп—11,05.

Ультракалийевые туфы существенно отличаются от других кислых вулканитов слабой насыщенностью глиноземом, незначительным содержанием оксидов натрия, магния, кальция и чрезвычайно высоким процентным содержанием оксида калия (7,2—12,2%).