

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІ

## СОЕДИНЕНИЯ

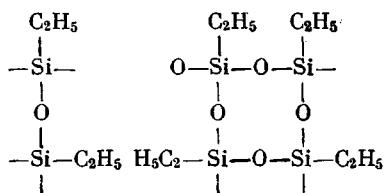
1970

№ 8

УДК 678.84:536.495

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КСЕРОГЕЛЯ  
ЭТИЛПОЛИСИЛОКСАНА*Г. Б. Будкевич, И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк*

Ксерогель этилполисилоксана является одним из представителей кремнийорганических адсорбентов, условия получения и некоторые свойства которого подробно описаны в [1]. Химическая природа поверхности этого адсорбента определяется наличием у каждого атома кремния группы  $C_2H_5$  и может быть представлена следующей схемой:



Развитая удельная поверхность и отчетливо выраженная и устойчивая гидрофобность этого адсорбента открывает широкие перспективы его практического использования.

В связи с тем, что термическая устойчивость ксерогеля этилполисилоксана определяет температурные пределы его практического применения, целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры прокаливания на пористую структуру и адсорбционные свойства данного адсорбента.

Процесс прокаливания проводили при заданной температуре до постоянного веса со свободным доступом кислорода воздуха. Температуру прокаливания изменяли в пределах от 120 до 600°.

В пределах температур 120—330° заметных изменений во внешнем виде ксерогеля не наблюдается. При повышении температуры прокаливания выше 330° происходит уменьшение объема кусочков адсорбента, а цвет и форма их сохраняется. При температуре 420° происходит дезагрегация образца: на стенках тигля образуется белый высокодисперсный налет, а на дне — светло-серый остаток. Это явление обусловлено, вероятно, слабой связью между микроглобулами ксерогеля этилполисилоксана. Образование летучих (сублимирующихся) кремнийсодержащих продуктов происходит, по-видимому, и при более низких температурах, начиная уже с 350°. На это указывают величины потерь при прокаливании, которые заметно превышают максимальные значения, соответствующие полному окислению групп  $-Si-C_2H_5$ . При 450° навеска адсорбента воспламеняется и сгорает с образованием продуктов темно-серого цвета.

Для получения структурно-адсорбционных характеристик продуктов, образующихся в результате термоокислительной деструкции ксерогеля этилполисилоксана, были измерены изотермы адсорбции паров гексана, бензола и метанола, которые представлены на рис. 1. Величины удельной поверхности ( $S$ ) и предельного сорбционного объема пор ( $V_s$ ) ксерогелей этил-

полисилоксана, прокаленных при различной температуре, были рассчитаны на основании изотерм адсорбции паров гексана и бензола и приведены ниже.

Образец, №	1	2	3	4	5	6а	7
Температура прокаливания, °С	120	240	250	330	350	430	600
$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	0,184	0,143	0,148	0,103	0,085	0,024	0,011
$S$ , м <sup>2</sup> /г	260	172	168	159	144	25	12

Как видно из этих данных и изотерм адсорбции, в результате увеличения температуры прокаливания от 120 до 240° происходит заметное уменьшение удельной поверхности и предельного сорбционного объема пор ксерогелей и соответствующее уменьшение адсорбции паров бензола и гексана при всех относительных давлениях (рис. 1, а и б).

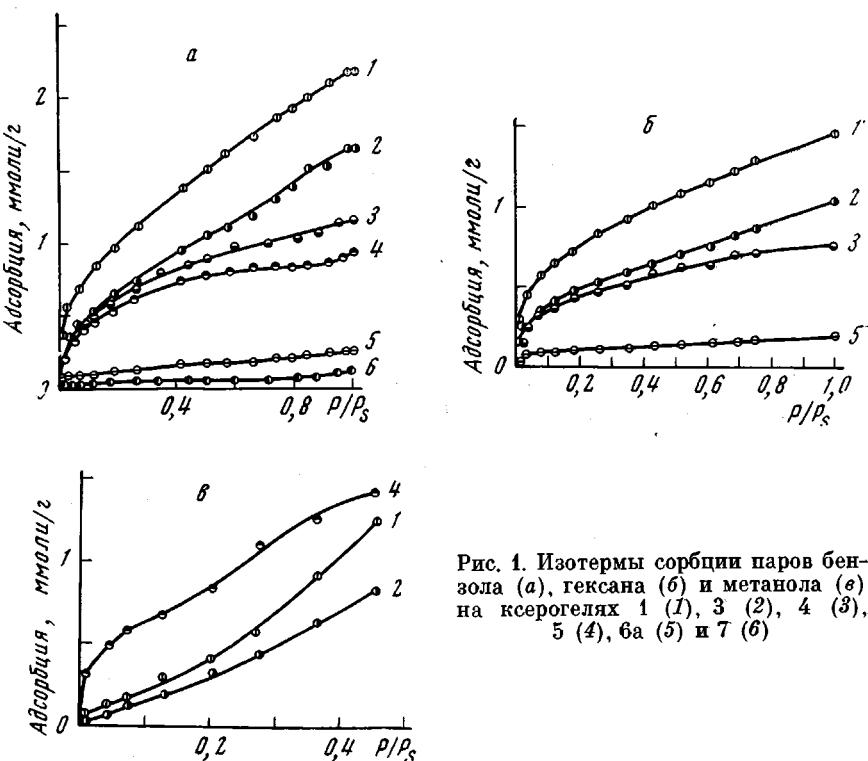


Рис. 1. Изотермы сорбции паров бензола (а), гексана (б) и метанола (с) на ксерогелях 1 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6а (5) и 7 (6)

Идентичность ИК-спектров поглощения ксерогелей этилполисилоксана, прокаленных при температурах 120 и 250° (образцы 1 и 3, рис. 2), дает основание полагать, что указанные выше изменения структурно-сорбционных характеристик не связаны с деструкцией органической части адсорбента.

Повышение температуры прокаливания от 250 до 330° и выше вплоть до температуры 420° приводит к постепенному уменьшению адсорбции бензола и гексана (рис. 1, а и б), удельной поверхности и предельного сорбционного объема пор (см. выше). Адсорбция же метанола при малых относительных давлениях возрастает, изотерма становится выпуклой (рис. 1, с, кривая 4). Это указывает на увеличение количества центров адсорбции паров метанола и, следовательно, на изменение химии поверхности ксерогелей этилполисилоксана. В ИК-спектрах поглощения адсорбентов, прокаленных при температуре выше 250° (спектры 3 и 4, рис. 2),

наблюдается уменьшение относительной интенсивности полос поглощения C—H, C—C и Si—C-связей этилсилильных групп. Наряду с уменьшением интенсивности этих полос в спектрах 3 и 4 более отчетливо видна полоса поглощения  $820 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно данным работ [2, 3] эта полоса характерна для спектров гидратированных кремнеземистых материалов (силикагеля, пористых стекол). Процесс прокаливания ксерогелей этилполисилоксана при этих температурах сопровождается также изменением строения кремнийорганических макромолекул, образующих глобулы адсорбента. Циклическая структура макромолекул нарушается, на что указывает изменение характера полос поглощения 1050 и  $1130 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектрах (рис. 2). Наличие двух полос в ИК-спектрах поглощения в области валентных антисимметричных колебаний силоксановой связи является характерным признаком циклической структуры органополисилоксанов [4, 5].

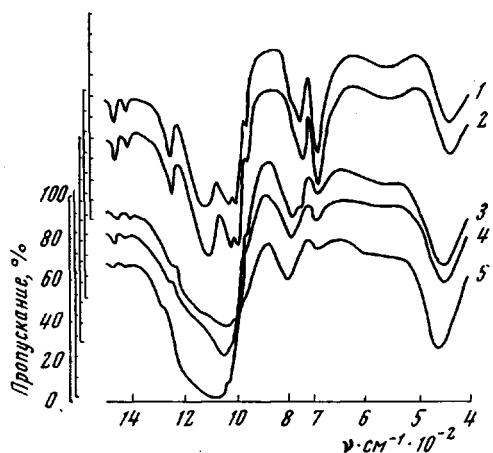


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ксерогелей 1 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) и 66 (5)

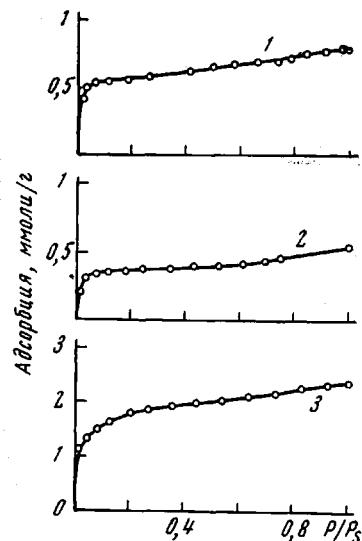


Рис. 3. Изотермы сорбции паров бензола (1), гексана (2) и метанола (3) на образце 66

Дальнейшее повышение температуры прокаливания до  $430^\circ$  сопровождается, как уже указывалось, дезагрегацией навески ксерогеля. Как показали адсорбционные измерения, остающийся на дне тигля продукт (образец ба) не обладает развитой удельной поверхностью. Адсорбция паров бензола и гексана на нем при всех относительных давлениях весьма небольшая (кривая 5 рис. 1, а и б). Второй продукт, образующийся при термоокислительной деструкции ксерогелей этилполисилоксана при температуре порядка  $430^\circ$  (образец 66), представляет собой рыхлый порошок белого цвета. Изотермы сорбции паров гексана, бензола и метанола на этом образце представлены на рис. 3. Выпуклый характер изотермы адсорбции паров метанола свидетельствует о наличии специфического взаимодействия адсорбируемых молекул с поверхностью адсорбента. По-видимому, термоокислительная деструкция ксерогеля этилполисилоксана по связи Si—C приводит к образованию групп Si—OH, которые и являются центрами адсорбции паров метанола. Подтверждением такого процесса окисления поверхностных этильных групп являются данные ИК-спектроскопического исследования образца 66, прокаленного при  $630^\circ$ . В ИК-спектре поглощения этого образца, как и в спектре поглощения образцов, прокаленных при  $330$  и  $350^\circ$ , наблюдается отчетливая полоса  $820 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для спектров гидратированных кремнеземов [2, 3].

Вместе с тем, в спектре образца бб сохраняются полосы поглощения с частотой 695, 1020, 1260, 1430 и 1470  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о наличии в образце значительного количества связанных с кремнием этильных групп. С другой стороны, известно [6], что термоокислительная деструкция пленок этилполисилоксана при 450° приводит к полному удалению углерода из образца. Повышенная термическая стабильность части этильных групп ксерогеля этилполисилоксана связана, вероятно, со слабой стерической доступностью. Выпуклый характер изотерм адсорбции паров метанола на образце бб также позволяет предполагать, что этильные группы, неокисленные вплоть до температуры 430°, находятся не на поверхности, а внутри микроглобул адсорбента. Характерно, что дифференциальный термический анализ (ДТА) ксерогеля этилполисилоксана указывает на протекание в области температур 330—540° двух отдельных экзотермических процессов. На термограмме деструкции (рис. 4) в этой области температур отчетливо видны два экзотермических пика. Экзотермический пик в пределах 330—450°, по-видимому, соответствует окислению поверхностных этильных групп, что согласуется с данными адсорбционного и ИК-спектроскопического исследования. Второй экзотермический пик с максимумом при 496° обусловлен процессом окисления внутриглобульных этильных групп и сопровождается воспламенением навески ксерогеля. В результате такой глубокой деструкции ксерогель полностью спекается и его удельная поверхность становится минимальной (рис. 1, а, кривая б).

Использование метода ДТА позволяет также указать четкие температурные пределы протекания различных процессов при термоокислительной деструкции ксерогелей этилполисилоксана.

1. Адсорбционным, ИК-спектроскопическим и термографическим методами исследована термическая устойчивость кремнийорганического адсорбента — ксерогеля этилполисилоксана.

2. Окисление этильных групп адсорбента начинается при 330° и проходит через стадии окисления органических групп на поверхности ксерогеля этилполисилоксана и внутри его глобул.

3. Процесс термоокислительной деструкции ксерогеля этилполисилоксана сопровождается гидрофилизацией его поверхности и уменьшением предельного сорбционного объема пор и удельной поверхности адсорбента с полным спеканием при температуре около 600°.

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

Поступила в редакцию  
30 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Б. Будкевич, Диссертация, 1968.
- В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, Изв. АН СССР, серия физич., 17, 651, 1953.
- Н. А. Севченко, В. А. Флоринская, Оптика и спектроскопия, 4, 189, 1958.
- Д. Ф. Браун, Химия и технология полимеров, 8, 3, 1964.
- А. И. Петрашко, В. И. Елинек, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Гашников, Г. Е. Голубков, Л. Ф. Литвинова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1145.
- К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 57.

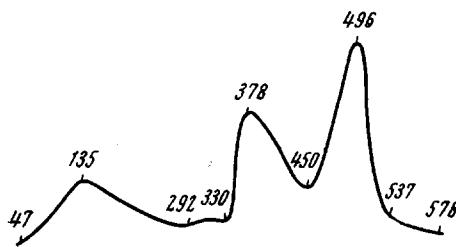


Рис. 4. Кривая дифференциального-термического анализа ксерогеля этилполисилоксана

Характерно, что дифференциальный термический анализ (ДТА) ксерогеля этилполисилоксана указывает на протекание в области температур 330—540° двух отдельных экзотермических процессов. На термограмме деструкции (рис. 4) в этой области температур отчетливо видны два экзотермических пика. Экзотермический пик в пределах 330—450°, по-видимому, соответствует окислению поверхностных этильных групп, что согласуется с данными адсорбционного и ИК-спектроскопического исследования. Второй экзотермический пик с максимумом при 496° обусловлен процессом окисления внутриглобульных этильных групп и сопровождается воспламенением навески ксерогеля. В результате такой глубокой деструкции ксерогель полностью спекается и его удельная поверхность становится минимальной (рис. 1, а, кривая б).

Использование метода ДТА позволяет также указать четкие температурные пределы протекания различных процессов при термоокислительной деструкции ксерогелей этилполисилоксана.

#### Выводы

1. Адсорбционным, ИК-спектроскопическим и термографическим методами исследована термическая устойчивость кремнийорганического адсорбента — ксерогеля этилполисилоксана.

2. Окисление этильных групп адсорбента начинается при 330° и проходит через стадии окисления органических групп на поверхности ксерогеля этилполисилоксана и внутри его глобул.

3. Процесс термоокислительной деструкции ксерогеля этилполисилоксана сопровождается гидрофилизацией его поверхности и уменьшением предельного сорбционного объема пор и удельной поверхности адсорбента с полным спеканием при температуре около 600°.

Поступила в редакцию  
30 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Б. Будкевич, Диссертация, 1968.
- В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, Изв. АН СССР, серия физич., 17, 651, 1953.
- Н. А. Севченко, В. А. Флоринская, Оптика и спектроскопия, 4, 189, 1958.
- Д. Ф. Браун, Химия и технология полимеров, 8, 3, 1964.
- А. И. Петрашко, В. И. Елинек, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Гашников, Г. Е. Голубков, Л. Ф. Литвинова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1145.
- К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 57.

## **THERMAL STABILITY OF XEROGEL ETHYLPOLYSILOXANE**

**G. B. Budkevich, I. B. Slinyakova, I. E. Neimark**

### **Summary**

Thermal stability of xerogel of ethylpolysiloxane has been studied by means of thermographic, infrared and adsorption techniques. Oxidation of the ethyl groups is started at 330°C and proceeds through two stages: 1) oxidation on the surface of the gel; 2) oxidation inside of the globulae (~500°C). The degradation is accompanied by hydrophilization of the surface as the result of ethyl groups oxidation and by changes in the porosity. At the higher temperatures of thermal curing specific surface and sorption volume of the pores is decreased.

---