

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ КРЕМНЕПОЛИМЕРОВ¹

© 2000 г. М. Г. Воронков*, Ю. И. Муринов**, Ю. Н. Пожидаев*,
Г. Р. Анпилогова**, О. А. Колядина**

*Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 08.02.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Изучено влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана (природа растворителя, порядок смешения реагентов) на состав и свойства (удельная поверхность, объем и структура пор и микроглобул, термическая стабильность), образующегося полиметилсилесквиоксана и продуктов неполной конденсации формулы $[CH_3Si(OH)_nO_{1.5-0.5n}]_m$ ($n = 0.1-0.6$). Исследована сравнительная адсорбционная способность полученных полимеров по отношению к фенолу, Cd(II), Pb(II) и молекулярному иоду.

Реакция гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана (МТХС) изучена достаточно подробно [1–5]. Исследована структура, ИК-спектры и термолиз образующегося при этом полиметилсилесквиоксана (ПМССО) и промежуточных продуктов неполной конденсации.

Изучена адсорбция из водных растворов низших алканкарбоновых кислот гидрофобным ксерогелем ПМССО, полученным нейтрализацией водного раствора метилсиликоната натрия соляной кислотой [8]. Приготовленный таким путем ксерогель органофилен хорошо адсорбирует гексан и метanol и, вследствие своей гидрофобности, – очень плохо воду. Гелевидный энтеросорбент на основе полиметилсилоксана обладает высокой избирательной адсорбционной активностью по отношению к токсическим метаболитам, накапливающимся в организме при печеночной недостаточности и инфекционно-токсических состояниях различной этиологии. В связи с этим он рекомендован для применения в клинической практике при лечении заболеваний, характеризующихся избыточным накоплением таких эндотоксинов, как фенол, ин-

дол и другие, в кишечнике (при перитоните) или в крови (вирусные гепатиты, печеночная недостаточность) [9].

Мы задались целью изучить состав, структурные характеристики, органофильтруюю и неорганикофильтруюю адсорбционную активность твердых продуктов гидролиза МТХС в зависимости от условий гидролитической поликонденсации последнего.

Гидролитическая поликонденсация МТХС осуществляется по трем параллельным независимым схемам образования группировок Si—O—Si [10], соотношение которых определяется природой растворителя и фазовым составом реакционной среды. Процесс гидролитической поликонденсации осуществляли на начальной стадии при температуре около 5°C в присутствии органических растворителей различной природы (толуол, бутиловый спирт, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан) или в их отсутствии при разном порядке смешения реагентов. Условия гидролиза МТХС и выход твердого полимера представлены в табл. 1. Продукты гидролитической поликонденсации после ее завершения прогревали 15–17 ч при 200°C.

Полученные полимеры охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопией.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97340).

Таблица 1. Условия гидролиза МТХС, выход твердого полимера $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n\text{O}_{1.5-0.5n}]_m$ и содержание в нем групп OH

Образец	Растворитель	Порядок смешения реагентов*	Выход $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n\text{O}_{1.5-0.5n}]_m$, %	Содержание групп OH, %		n
				по C : H	по Si : H	
I	Нет	2 + 1	84.1	4.8	5.4	0.2
II	Диэтиловый эфир	2 + (3 + 1)	94.3	12.6	11.1	0.55 ± 0.05
III	1.4-Диоксан	2 + (3 + 1)	89.4	2.7	6.2	0.2 ± 0.1
IV	Толуол	2 + (3 + 1)	99.6	0	6.1	0.15 ± 0.15
V	Бутиловый спирт	2 + 3 + 1	87.1	4.9	10.1	0.35 ± 0.15
VI	Нет	1 + 2	85.6	7.1	2.7	0.2 ± 0.1
VII	Диэтиловый эфир	1 + 3 + 2	85.7	8.5	13.0	0.5 ± 0.1
VIII	1.4-Диоксан	1 + 3 + 2	88.0	1.9	8.5	0.25 ± 0.15
IX	Толуол	1 + 3 + 2	82.6	11.9	13.0	0.6
X	Бутиловый спирт	1 + 3 + 2	93.9	9.2	8.8	0.4

* 1 – CH_3SiCl_3 , 2 – вода, 3 – растворитель.

ИК-спектры полимеров I–X идентичны и характеризуются наличием следующих полос поглощения, cm^{-1} [11, 12]: 2976 сл – ν_{as} C–H; 2920 сл – ν_s C–H; 1410 о.сл. – δ_{as} CH₃; 1272 с. – δ_s CH₃; 1120–1128 с, 1020–1032 с – ν Si–O–(Si); 856–860 ср – ν Si–O–(H); 784 с – ν Si–C; 680 сл, 560 сл, 416 ср – δ Si–O–(Si).

Количество групп Si–OH в полимерах (табл. 1) оказывается максимальным (11.9 ± 0.8 и $10.8 \pm 2.3\%$) при использовании в качестве растворителя диэтилового эфира независимо от порядка смешения реагентов, а также толуола ($12.5 \pm 0.6\%$) при порядке смешения реагентов 1 + 3 + 2, и минимальным ($3.0 \pm 3.0\%$) при проведении гидролиза в толуоле с порядком смешения реагентов 2 + 3 + 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в ряде случаев порядок смешения реагентов оказывает существенное влияние на степень гидратации образующегося полимера. Особенно это заметно при использовании не растворимого в воде растворителя (толуол). Максимальному содержанию силанольных групп способствует использование диэтилового эфира (частично смешивающийся с водой растворитель), образующего с выделяющимся HCl оксониевые комплексы, ингибирующие поликонденсацию силанольных групп. Аналогич-

ный эффект наблюдается при введении воды в раствор МТХС в толуоле.

Минимальное содержание силанольных групп наблюдается при применении не смешивающегося с водой растворителя (толуол), практически не растворяющего выделяющийся HCl. В неводной фазе, по-видимому, генерируются силаноны $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si} = 0$, $\text{Me}(\text{OH})\text{Si} = 0$, дальнейшее превращение которых приводит к формированию низкогидратированной полисилесквиоксановой структуры.

Примечательно, что высокое содержание групп OH в ПМССО наблюдается при введении воды в раствор МТХС в толуоле. Таким образом, этот показатель при использовании не смешивающегося с водой инертного растворителя, по-видимому, определяется характером образующейся эмульсии – “вода в масле” и “масло в воде”.

Данные термогравиметрического анализа полученных кремнеполимеров I–X свидетельствуют об их высокой термической стабильности. Наибольшей термической устойчивостью (до 450–480°C) обладают полимеры II, IV, VI. Термическая стабильность полимеров I, III, VIII, IX сопоставима с литературными данными для ксерогелей ПМССО (400°C [8, 13]), наименее термоустойчивы полиме-

ры V и X (230–330°C), очевидно, содержащие бутоксигруппы.

Изменение порядка смешения реагентов в сериях II–V и VII–X приводит к образованию более пористых (табл. 2) и менее термостабильных полимеров VII–X по сравнению с полимерами II–V.

Величины предельного объема пор V_s и удельная поверхность $S_{уд}$ полученных полимеров приведены в табл. 2. Они свидетельствуют о том, что максимальным значением $S_{уд}$ и V_s обладают полимеры VIII и IX, полученные при использовании в качестве растворителя диоксана и толуола, а минимальным – полимеры I и VI, образовавшиеся в отсутствие растворителя. Величина $S_{уд}$ кремнеполимеров I–X по бензолу меньше, чем у силикагеля L (табл. 2) и ранее полученных ксерогелей ПМССО (1.30–1.80 см³/г) [8], а значение $S_{уд}$ значительно выше, чем у ксерогелей ПМССО (115–208 м²/г) [8].

Исследована сравнительная адсорбционная способность полимеров I–X по отношению к фенолу (табл. 2). В целом величина равновесной адсорбции фенола a_p возрастает с увеличением объема пор V_s и удельной поверхности $S_{уд}$ полимеров. Наибольшей величиной равновесной адсорбции фенола отличаются адсорбенты VIII и IX, имеющие большие значения V_s и $S_{уд}$. В то же время адсорбент I с наименьшей удельной поверхностью обладает наименьшим значением a_p . Отсутствие строгой корреляции между адсорбционной способностью по отношению к фенолу и значениями V_s и $S_{уд}$ может быть обусловлено различием в степени гидрофобности и тонкой микропористой структуры поверхности полимеров [14]. Адсорбционная способность полимеров I–X по отношению к фенолу значительно выше, чем у силикагеля L, высокая гидрофильность которого приводит к отрицательной адсорбции фенола (табл. 2).

Наиболее высокой скоростью адсорбции фенола обладают полимеры I, III, VI, IX, X величина τ_p для которых не превышает 2 ч при 20°C, а самой низкой – полимеры II, VII (~6 ч), полученные в среде диэтилового эфира. Необходимо подчеркнуть, что оптимальное время адсорбции токсичных в желудке при 37°C не должно превышать 2 ч [9]. Экстракция фенолов нейтральными экстрагентами не зависит от кислотности раствора при pH < 8, так как в этой области фенолы находятся в основном в неионизированном состоянии

Таблица 2. Равновесная адсорбция фенола из водных растворов и структурные характеристики полимеров I–X

Полимер	a_p , мг/г	τ_p , ч	V_s , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г
I	3.8	2	0.262	394 ± 44
II	9.4	≤6	0.116	770 ± 86
III	7.5	2	0.216	613 ± 68
IV	8.0	≤3	0.343	868 ± 96
V	9.4	3	0.232	831 ± 92
VI	5.0	2	0.147	529 ± 59
VII	>9.9	>6	0.285	895 ± 99
VIII	12.2	4	0.386	1060 ± 118
IX	12.7	2	0.480	1204 ± 134
X	5.2	2	0.314	825 ± 92
Силикагель L	-3.8	≥3	0.709	675 ± 75

[15]. Поэтому можно предположить, что в диапазоне физиологических значений pH 1.0–7.4 [9] кислотность раствора не должна влиять на величину физической адсорбции фенола. По данным электронно-микроскопического исследования структуры поверхности синтезированных кремнеполимеров наиболее однородной структурой поверхности обладают полимеры IV, VI, VIII, IX. Поверхность частиц остальных полимеров в значительной степени неоднородна.

Как известно [8], размер глобул ксерогелей силикагеля и полиорганиксилексиоксанов определяет величину их удельной поверхности, а плотность упаковки – радиус и сорбционный объем пор. Диаметр d микроглобул полимеров II, III, IV, V и VI (табл. 3) значительно меньше, чем у ранее полученных ксерогелей ПМССО [8] ($d = 7$ –10 нм) и сравним с данными для тонкопористых силикагелей [8], что определяет их высокую удельную поверхность. В ряду полимеров с глобуллярной структурой величина $S_{уд}$ уменьшается в ряду V > II > IV (табл. 3). В соответствии с этим возрастает размер их микроглобул. Несмотря на меньшие размеры микроглобул полимера III, величина его $S_{уд}$ ниже, чем у адсорбентов V, II, IV, вследствие значительной доли плотных фрагментов губчатой структуры.

Таблица 3. Некоторые структурные характеристики полимеров I–X по данным электронной микроскопии

Полимер	Диаметр глобул, нм		N^*	Размер пор**, нм
	$d_{\min} - d_{\max}$	$d_{\text{преобр}}$		
I	0.3–2.3	0.8	4.2	0.3–1.9
				2.3–6.2
II	0.4–2.3	0.4–0.8	4.2	0.8–1.9
				2.3–11.9
III	0.2–1.8	0.2–0.5	3.7	2.5–12.5
				<0.4–1.9 к
IV	0.7–3.3	0.7–1.5		2.3–4.6 к
				<0.4
V	0.4–1.9	0.4–1.1	4.1	1.3–2.5
				2.5–20.0
VI	0.4–3.9	0.4–1.5	4.1	1.3–2.7
				2.7–20
VII	12.5–87.5			1.3–6.7
				2.7–12.5
VIII				17.5–≥35.0
				0.2–6.0 к
IX				≤0.1–1.3
				≤0.1–0.4
X				≤0.1–1.5
				≤0.1–0.4
				15.0–23.8
				0.8–13.5 к
				0.8–2.5 к

* Приведенные средние величины координационных чисел N свидетельствуют о рыхлой упаковке микроглобул [8].

** Обычным шрифтом приведен максимальный размер сечения для пор неправильной формы или диаметр для круглых пор губчатых фрагментов; к – поры круглого сечения; курсивом обозначены микропоры, жирным шрифтом – большее количество пор или преобладающие поры.

Минимальные размеры микрочастиц, а следовательно, и тонкопористую микроструктуру имеют полимеры VIII, IX. Это обеспечивает максимальные величины $S_{\text{уд}}$ и V_s и, благодаря этому, максимальную способность адсорбировать фенол из водных растворов (табл. 2). Высокие значения $S_{\text{уд}}$ у полимеров VIII, IX определяются наличием губчатых фрагментов с развитой системой мезо- и микропор. Полимер VII отличается большими размерами глобул неправильной формы и является бипористым (система микро- и мелких мезопор пористых фрагментов сочетается с системой крупных межглобулярных мезопор). В очень неоднородном полимере I присутствует крайне мало фрагментов глобулярной структуры, что вероятно, определяет наименьшую величину $S_{\text{уд}}$ в ряду исследованных полимеров.

С пористой структурой поверхности полученных полимеров I–X связана кинетика адсорбции фенола из водного раствора (табл. 2). Так, из-за наличия плотных непористых и малопористых фрагментов в полимере II скорость адсорбции им фенола значительно ниже по сравнению с полимером VI. Более высокая скорость адсорбции фенола полимером IX по сравнению с полимером VIII обусловлена, вероятно, его разветвленной складчатой поверхностью (ширина щелевидных пор, образуемых складками, составляет 0.2–0.3 нм) и, возможно, менее плотной упаковкой микрочастиц. Низкая скорость адсорбции фенола бипористым полимером VII по сравнению с его бипористым аналогом X обусловлена различием микропористой структуры губчатых фрагментов (в полимере VII микропоры значительно тоньше – табл. 3). Данные электронной микроскопии позволяют предположить, что, согласно классификации токсинов [9], микропористые полимеры VIII и IX должны хорошо адсорбировать малые органические молекулы с эффективным диаметром 0.34–0.6 нм, а также некоторые средние молекулы ($d_{\text{эфф}} = 0.6–0.7$ нм). При этом часть адсорбционного объема, образованного субмикро- и микропорами с $d_{\text{пор}} < 0.7$ нм будет недоступна для молекул указанных размеров. Остальные полимеры I–VII, X могут быть пригодны для извлечения малых, средних и больших молекул [9].

Сорбционная активность полученных полимеров I–X также исследована по отношению к Cd(II) и Pb(II) в среде 0.1 М HCl или в 10⁻³ М растворе NaCl. В последнем случае исследуемые растворы Cd(II) и Pb(II) имели pH 5.8 и 4.7 соответственно. В этих же условиях изучена сорбция Cd(II) и Pb(II) силикагелем L. Сорбции Cd(II) и Pb(II) кремнеполимерами I–X, а также силикагелем L из 0.1 М HCl при 20 и 37°C практически не наблюдается. Одна-

ко из слабокислых растворов NaCl полимеры I–X заметно извлекают металлы (табл. 4), при этом Pb(II) сортируется всеми полимерами лучше, чем Cd(II). Тем не менее, их извлечение силикагелем L оказывается выше, чем полимерами I–X. Все изученные полимеры I–X гидрофобны, вследствие чего воспроизводимость статического метода определения сорбционной емкости a была низкой. При извлечении Cd(II) и Pb(II) из растворов NaCl при повышении температуры от 20 до 37°C гидрофильность полимеров увеличивается, сорбция металлов возрастает и воспроизводимость статического метода значительно улучшается.

Предпринята попытка извлечения молекулярного иода из раствора, моделирующего по основным компонентам подкисленную воду нефтяных буровых скважин [16] (30 г/л NaCl, 124 мг/л I₂, 1 моль/л H₂SO₄). В статических условиях сорбции при 20°C из 20 мл раствора 0.2 г полимера III в течение 1 ч извлекается 57% иода, что соответствует величине статической емкости 6.8 мг/г. Полимер III в процессе сорбции приобретает розовую окраску, в то время как силикагель L в аналогичных условиях свой цвет не изменяет, и молекулярный иод практически не извлекается. После сорбции полимер III отмыт от раствора сорбата дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ и высушен на воздухе в течение 20 ч при 15°C. При этом окраска полимера исчезла и содержание иодид-иона в нем не обнаружено. Иными словами, адсорбированный молекулярный иод в полимере III не восстанавливается, а испаряется в процессе сушки. Полученные данные свидетельствуют о возможности десорбции иода из полимера III продувкой слоя адсорбента теплым воздухом. Однако степень извлечения и сорбционная емкость по иоду полимера III невелики. Очевидно, это обусловлено его гидрофобностью.

Органофильтрация полимеров I–X создает перспективу их использования для сорбции органических веществ, а также металлов из неводных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные метилтрихлорсилан и органические растворители (толуол, бутиловый спирт, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан) очищали перегонкой перед введением в реакцию. Общие методики проведения гидролитической поликонденсации, в соответствии с приведенным в табл. 1 порядком смеше-

Таблица 4. Адсорбция Cd(II) и Pb(II) полимерами I–X из растворов NaCl

Полимер, №	<i>T, °C</i>	Cd(II)		Pd(II)	
		<i>a, мг/г</i>	<i>Q, %</i>	<i>a, мг/г</i>	<i>Q, %</i>
I	20	3.9	70	9.3	90
I	37	4.5	81	9.3	90
II	20	3.5	62	9.6	93
II	37	4.3	77	9.7	94
III	20	3.6	64	7.0	68
III	37	4.3	77	9.0	87
IV	20	2.5	44	10.1	97
IV	37	4.4	78	9.4	91
V	20	0.9	17	8.9	86
V	37	4.3	76	9.7	94
VI	20	4.2	75	9.8	94
VI	37	4.2	75	9.8	94
VII	20	4.0	71	8.2	79
VII	37	4.1	73	9.8	95
VIII	20	0.7	12	9.1	87
VIII	37	4.2	75	9.6	92
IX	20	2.0	35	8.3	80
IX	37	4.1	73	9.6	92
X	20	4.1	73	8.6	83
X	37	4.4	79	9.5	92
Силикагель L	20	5.2	93	10.4	100
Силикагель L	37	5.3	95	10.2	98

Примечание. *a* – сорбционная емкость, *Q* – степень извлечения.

ния реагентов, иллюстрируются следующими примерами.

Полимеры I–IV. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 л, снаженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, поместили 200 г измельченного льда и при переме-

шивании прикапывали (1.5–2 ч) 50 г МТХС (полимер I) или его раствор в 100 г соответствующего органического растворителя (полимеры II–IV). Полученную смесь далее перемешивали 2–3 ч, нагревая на водяной бане при 50–60°C. Образовавшийся твердый полимер отделяли, промывали водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ и высушивали на воздухе, а затем при 200°C в течение 16–17 ч до постоянной массы.

Полимер V. В аналогичных условиях к 200 г измельченного льда последовательно прибавляли 100 г бутилового спирта и 50 г МТХС. Дальнейшую обработку реакционной смеси и выделение полимера проводили как и в предыдущем примере.

Полимеры VI–X. В том же приборе к 50 г МТХС (полимер VI) или его раствора в 100 г соответствующего органического растворителя (полимеры VII–X) при охлаждении до 5°C и перемешивании в течение 1.5–2 ч прибавляли 200 г воды. Дальнейшую обработку реакционной смеси и выделение полимеров проводили как и в предыдущем примере.

Содержание гидроксидных групп в полимерах рассчитывали из данных элементного анализа по соотношениям С : Н и Si : Н. Стандартный адсорбент (силикагель L 100/400) предварительно высушивали при 200°C. ИК-спектры полимеров получали на спектрофотометре Specord M-80 в области 400–4000 см⁻¹ (таблетки с KBr). Термическую устойчивость кремнеполимеров на воздухе изучали на дериватографе “Паулик–Паулик–Эрдей” (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин в интервале 17–1000°C, эталон Al₂O₃. Сравнительную способность полимеров I–X адсорбировать фенол из водных растворов оценивали по величине равновесной избыточной адсорбции C₆H₅OH, полученной статическим методом при исходной концентрации фенола 5.6 ммол/л, соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 1000 (навеску адсорбента 0.05 г контактировали с 5 мл водного раствора фенола), температуре 20°C и скорости перемешивания 850 ± 50 об/мин. Предварительно для таких условий адсорбции определяли время установления адсорбционного равновесия τ_p. Величину избыточной адсорбции фенола a_t рассчитывали по разности концентраций фенола в растворе до и после сорбции, при этом погрешность определения a_t не превышала 4%.

Исходный раствор фенола готовили растворением в воде навески предварительно перегнанного в вакууме фенола марки квалификации ч.д.а. ($n_D^{45} = 1.54$). При используемой кислотности исходного раствора (рН ~ 5) фенол почти полностью (≥99%) находился в растворе в молекулярной форме, при этом в рабочем диапазоне концентраций фенола ≤ 5.6 ммол/л молекулы фенола в растворе не ассоциированы [15]. Концентрацию фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом [17] на спектрофотометре “Specord M-40” при λ = 289 нм, в кварцевых кюветах толщиной 2 см. В качестве раствора сравнения использовали 0.4%-ный раствор NaOH в воде. Относительная среднеквадратичная погрешность метода составляла 0.4%. Предельный адсорбционный объем пор адсорбентов V_s рассчитывали [18] по величине равновесной статической адсорбции паров бензола a_s по уравнению $V_s = a_s V_m$, где мольный объем бензола в жидким состоянии $V_m = 0.088 \text{ см}^3/\text{ммоль}$ [18], a_s (ммоль/г) определена эксикаторным методом [19] (бензол для хроматографии квалификации х.ч., две параллельные навески адсорбентов по 0.3 г, температура 20 ± 0.5°C, время насыщения 20 суток). Дисперсия воспроизводимости данного метода по 10 параллельным определениям V_s составила 3.95×10^{-5} . Удельную поверхность S_{уд} адсорбентов определяли методом газовой хроматографии [20] на хроматографе “Хром-5” с детектором по теплопроводности, газ-носитель гелий. Измеряемый параметр – время удерживания, исходя из которого рассчитывали удерживаемый объем бензола. Температуры эксперимента, испарителя и детектора составляли 172, 170 и 220°C соответственно. Расчет S_{уд} проводили по формуле [20]

$$S_{\text{уд}} = (V_g^T S_{\text{ст}})/V_{g\text{ ст}}^T,$$

где V_g^T и V_{g ст}^T (см³/г) – удельные удерживаемые объемы бензола на исследуемом и на стандартном адсорбенте соответственно, S_{ст} (м²/г) – удельная поверхность стандартного адсорбента (силикагель L 100/400, S_{ст} = 675 ± 75 м²/г [21], V_{g ст}^T = 12.4 см³/г).

Структуру поверхности кремнеполимеров изучали методом электронной микроскопии на раствором сканирующем микроскопе JXA-6400 фирмы “Jeol”, Япония. Образцы для микроскопии наклеивали на металлическую подложку kleem “Эмолин”, затем наносили на них порошок металлической платины вакуумным напылением (толщина напыления 200–500 Å). Размеры пор непра-

вильной формы оценивали произвольно по наиболее характерным сечениям [22], размеры круглых пор – по диаметру проекции их сечения, размеры микроглобул – по диаметру их проекции. Относительная погрешность определения линейных размеров 10–20%. Среднее координационное число N , характеризующее плотность упаковки микроглобул, определяли как среднее арифметическое координационных чисел выборки микроглобул. Координационные числа микроглобул находили по числу касаний прилегающих частиц [8].

Рабочие растворы Cd(II) и Pb(II) в 0.1 М HCl готовили разбавлением в 0.1 М HCl сантимолярных растворов CdCl₂ или Pb(NO₃)₂, приготовленных по точной навеске соли металла. Рабочие растворы металлов в 0.1 М NaCl готовили согласно “превентивной” методике [23], позволяющей получить истинные растворы ионных и молекулярных форм двухвалентных металлов.

Сорбцию Cd(II) и Pb(II) из растворов с концентрацией 10⁻⁴ моль/л проводили в статических условиях, соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 500. Навеску полимера (фракция ситового рассева 0.010 ≤ d ≤ 0.020 см) помещали в 5 мл соответствующего исследуемого раствора в терmostатированной ($±0.5^{\circ}\text{C}$) ячейке и перемешивали в течение 1 ч. Концентрацию металлов в растворе находили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре “Hitachi 508”. Концентрацию иода в растворах определяли титрованием Na₂S₂O₃ [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Каташук Н.М., Снигирева Т.В., Дьяченко Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1270.
2. Андрианов К.А., Петровнина Н.М., Васильева Т.В., Шкловер В.Е., Дьяченко Т.И. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2692.
3. Сагитова В.Г., Черняк В.И. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 2. С. 397.
4. Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник О.В., Иванов А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 394.
5. Иванов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 417.
6. Лычковская О.В., Рыжов В.Н., Рыбалько В.П., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2453.
7. Киреев В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалько В.П., Ведягин С.В., Лычковская О.В., Цветаева Н.М., Бринд А.В. Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 997.
8. Слинякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка. 1988.
9. Энтеросорбция / Под ред. Белякова Н.А. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991.
10. Voronkov M.G. // Main Group Chem. 1998. V. 2. № 4. P. 235.
11. Сильверстейн Р., Басслер Б., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
13. Финн Л.П., Слинякова И.Б. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 4. С. 723.
14. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977.
15. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжн. изд-во, 1975.
16. Иониты в химической технологии / Под ред. Никольского Б.П., Романова П.Г. Л.: Химия, 1982.
17. Smullin Ch.F., Wetterau F.P. // Anal. Chem. 1955. V. 27. № 11. P. 1836.
18. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990.
19. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975.
20. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г. М.: Химия, 1986. С. 46.
21. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. Справочник. М.: Химия, 1972.
22. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988.
23. Тихомолова К.П., Цуканова В.М. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 3. С. 353.
24. Шарло Г. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969. Ч. 2. С. 1108.

**The Effect of Conditions of the Hydrolytic Polycondensation
of Methyltrichlorosilane on the Sorption Properties
of the Resulting Silicon-Containing Polymers**

M. G. Voronkov*, Yu. I. Murinov, Yu. N. Pozhidaev*, G. R. Anpilogova**,
and O. A. Kolyadina****

**Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

***Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia*

Abstract—Conditions of the hydrolytic polycondensation of methyltrichlorosilane (solvent nature, order of reagent mixing) affect the composition and properties (specific surface, structure and volume of pores and microglobules, thermal stability) of the resulting poly(methyl sesquioxane) and related incomplete condensation products with the general formula $[CH_3Si(OH)_nO_{1.5-0.5n}]_m$ ($n = 0.1-0.6$). The adsorption capacity of the polymeric products was studied with respect to phenol, Cd(II) and Pb(II) species, and molecular iodine.