

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 promoters.— 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. Пашенко, В. А. Свицерский, 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—5	<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

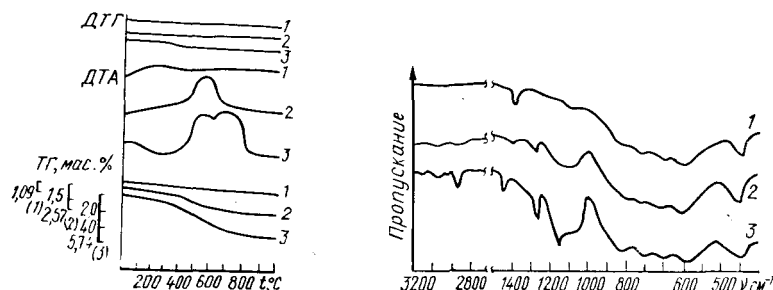


Рис. 1. Дериватограммы оксида алюминия: 1 — исходный; 2, 3 — диспергированный 200 ч с отмыжкой в кипящем бензоле и без нее соответственно.

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 $\lg \delta$ оксида алюминия в зависимости от длительности механо-химической обработки композиций

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.

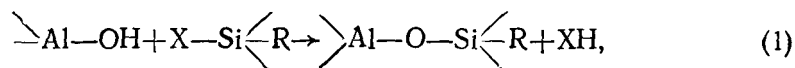
Изменение дисперсности и гидрофобности минеральных наполнителей, подвергнутых механо-химической обработке, тесно связано с изменением энергетического состояния их поверхности. Это подтверждается результатами исследований по определению значений кажущегося тангенса угла диэлектрических потерь дисперсных 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).

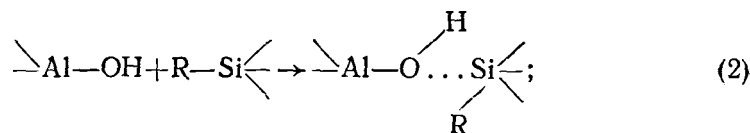
В ИК-спектрах оксида алюминия после механо-химической обработки появляется ряд полос поглощения в области 689—680, 1040—1120 и 1429 см^{-1} , характерных для связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ и 800—820, 1250—1282, 1400—1471 и 2857—2985 см^{-1} , характерных для связи $\text{Si}-\text{CH}_3$, а также 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.

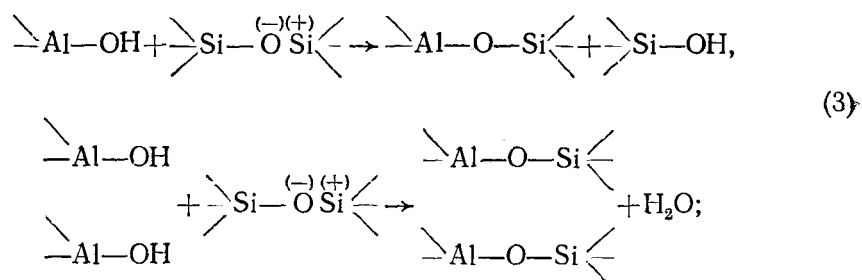
На основании полученных данных и с учетом работ [5] предложена схема взаимодействия оксида алюминия с полиметилфенилсилоксаном. Она представляет собой многоступенчатую систему реакций. Среди них следует различать взаимодействие реакционноспособных групп полиметилфенилсилоксана и дисперсного оксида алюминия:



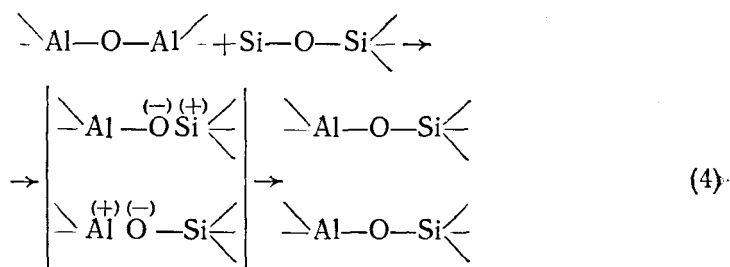
где X — галоген, H, NHP, OH, OR, OCOR и др.,



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-