



УДК 544.723:546.17/21/293:678.84

## Адсорбция азота, кислорода и аргона на полиорганосилоксанах с различными функциональными группами

© 2021 Решетникова Ю.А.<sup>1</sup>, Дудолодов А.О.<sup>1</sup>,  
Алехина М.Б.<sup>1</sup>, Иванов А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва

Поступила в редакцию 9.10.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3217

В работе представлены полиорганосилоксановые адсорбенты, имеющие в своем составе один из органических радикалов с функциональными группами или без них, а также изучение их адсорбционных свойств по макрокомпонентам воздуха. В качестве базовой методики была выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. На основе отработанной методики синтеза были получены образцы полиорганосилоксанов с различными функциональными группами, имеющих в своем составе как четырехфункциональные фрагменты (Q-звенья), так и трехфункциональные (Т-звенья). В свою очередь Т-звенья имели один из органических радикалов с функциональными группами или без них.

Равновесные емкости по азоту, кислороду и аргону были определены по кинетическим кривым адсорбции этих газов при 25°C и атмосферном давлении. В качестве меры адсорбционной селективности образцов по отношению к аргону использовали коэффициент разделения смеси аргон-кислород, который рассчитывали, как соотношение коэффициентов Генри.

Для описания кинетики сорбции азота, кислорода и аргона были применены модель внутридиффузионной кинетики физической адсорбции, модели псевдопервого и псевдovторого порядка. В результате обработки кинетических данных показано, что механизм адсорбции макрокомпонентов воздуха на синтезированных полиорганосилоксанах имеет сложный характер, при этом влияние оказывают как свойства исследуемых газов, так и тип функциональной группы. Адсорбция аргона на полученных образцах лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем достоверности описывается моделью квазигомогенного пористого тела. Адсорбция азота на полиорганосилоксанах определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются силанольные группы кремнезема. Механизм адсорбции с высокой степенью достоверности описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка. В скорость сорбции кислорода вносят вклад как внутридиффузионное лимитирование, так и скорость локализованной физической адсорбции, при этом влияние оказывает тип функциональной группы. Из представленных данных видно, что введением функциональных групп в полиорганосилоксаны можно влиять на адсорбционные свойства полученных материалов по макрокомпонентам воздуха. Наибольшую селективность к аргону проявил образец, содержащий диэтиламинотетильную функциональную группу; значение коэффициента разделения составило 2.4.

**Ключевые слова:** полиорганосилоксаны, кинетика адсорбции, азот, кислород, аргон, коэффициент разделения смеси аргон-кислород.

### Введение

Класс полиорганосилоксанов является одним из нескольких представителей

кремнийорганических полимеров. Силесквioxаны имеют разветвленную, лестничную либо полиэдральную структуру с полностью или частично конденсированным силесквioxановым карка-

сом [1]. Полимеры подразделяются на 3 группы в зависимости от химического состава [2]:

- с неорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и других элементов (полиорганосилоксаны, полиэлементоорганосилоксаны, полиорганосилазаны, полиорганосилтианы, полиорганосиланы, полиорганосилазоксаны);

- с органическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и углерода, а иногда и кислорода (полиорганосилоксаны, полиорганосилоксаны, полиорганосилоксаны, полиорганосилоксаны);

- с органическими главными цепями макромолекул (полиалкиленсиланы).

Полиорганосилоксаны представляют интерес для исследователей ввиду своих диэлектрических характеристик, высокой термостойкости, гидрофобности и физиологической инертности [3,4]. Наиболее распространенным и основным промышленным методом их получения на сегодняшний день является гидролитическая поликонденсация (ГПК), которая представляет собой частный вариант золь-гель процесса. Один из двух традиционных подходов золь-гель технологии кремнезема представляет собой алкоксидный метод, который заключается в гидролитической поликонденсации тетра-алкоксисиланов и алкилсиликатов в водной или водно-спиртовой среде в присутствии как кислот, так и оснований. Данный метод позволяет получать новые кремнеземсодержащие материалы со специфическими свойствами. Популярность использования этого метода объясняется возможностью контроля размера частиц и структуры пор материалов на разных стадиях синтеза, а также высокой химической однородностью и чистотой получаемых продуктов, простотой технологической схемы. Получаемые таким методом материалы относят к гибридным органико-неорганическим композитам, обладаю-

щим новым комплексом свойств, вследствие необычного сочетания различных по химической природе блоков [5-7].

Определенные свойства силоксановой (SiOSi) поверхности SiO<sub>2</sub> придают силанольные (SiOH) группы, которые образуются при взаимодействии «остаточных валентностей» с водой уже при обычной температуре. Многочисленные исследования ясно показывают, что адсорбция полярных молекул происходит наиболее сильно на поверхностных силанольных группах, не связанных водородными связями с соседними. Согласно данным Бастика [8], на каждой группе SiOH адсорбируется по одной молекуле аммиака. К такому выводу он пришел, испытывая образцы кремнезема, имеющие различное силанольное число вследствие дегидратации их при разных температурах: 200, 400, 550 и 800°C. Наибольшей адсорбционной способностью обладает, как и следовало ожидать, образец кремнезема, дегидратированный при 200°C, т.к. именно он имеет наибольшее количество силанольных групп на поверхности.

В 1968 году Штобер и Финк [9] опубликовали работу о том, что в зависимости от соотношения реактивов и технологических параметров золь-гель процесс можно направить на получение однородных сферических частиц кремнезоля любого заданного размера, вплоть до 1 мкм. Одна из самых последних работ в этой области – способ получения кремнезоля из тетраметоксисилана или полиметоксисилоксана – опубликована в начале 2019 г. японскими изобретателями [10].

В способе получения нано-, микро-структурированных гибридных золь-гелей один из компонентов гибридного золя – силиказоля – сотрудники ГНИИХТЭОС получили ГПК тетраэтоксисилана в водном аммиаке в течение 24 ч при температуре 20-40°C [11].

Изменение химической природы поверхности кремнезема путем проведения поверхностных химических реакций

приводит к изменению адсорбционной активности, как для полярных, так и для неполярных молекул. Гидрофобные свойства модифицированных поверхностей объясняются или уменьшением количества структурных ОН групп или сильным ослаблением потенциала дисперсионных сил притяжения. По мере увеличения размеров радикала, т.е. с ростом расстояния молекул адсорбата от кремнекислородного остова, также уменьшается адсорбционная способность модифицированного силикагеля [12].

Основным преимуществом золь-гель метода, в сравнении с одностадийной иммобилизацией или методом поверхностной сборки, является то, что функциональные группы распределены по всему объему материала статистически равномерно [13]. В основе метода лежит использование двух силанов, гидролиз одного из которых, чаще всего тетраэтоксисилана, приводит к диоксиду кремния, ковалентно связанному с продуктом гидролиза второго карбофункционального силана. Так, например, серия работ посвящена сополимеризации тетраэтоксисилана и N-β-аминоэтил-γ-аминопропилтриметоксисилана в присутствии воды и этанола при использовании в качестве кислотного или основного катализатора соляной кислоты или гидроксида аммония, соответственно [14,15]. Тип катализатора оказывает влияние на структурные характеристики и полученных кремнезёмов. По содержанию привитых групп эти кремнезёмы превосходят аналогичные сорбенты, полученные методами одностадийной иммобилизации и поверхностной сборки [16].

Химическое модифицирование поверхности минеральных материалов органическими веществами, в особенности гидрофобными (привитые углеводородные, полифторуглеводородные группы), сильно расширяет рН-интервал гидролитической устойчивости материалов [17-22]. Среди конкретных причин измене-

ния свойств при закреплении функциональных соединений на поверхности неорганических носителей можно выделить следующие причины: взаимное влияние привитых полярных и остаточных групп на поверхности минерального носителя, например, силанольных в случае кремнезёмов. Характер таких взаимодействий, к числу которых относятся электростатические, конформационные изменения в цепи привитого лиганда, доннановское исключение ионов, определяется химической природой привитых групп (зарядом, способностью к образованию водородных связей, гидрофобностью) неорганического носителя; энергетическая неоднородность поверхности, обычно имеющая место для любого неорганического пористого тела. Так, только на поверхности кремнезёмов присутствует пять различных типов силанольных групп, свойства которых внутри пор и вне пор отличаются.

Установлено, что блокирование силанольных групп при помощи дополнительной силанизации триметилсиланом приводит к получению инертных поверхностей, адсорбционные свойства которых по отношению ко многим соединениям, в том числе и к способным к сильным специфическим взаимодействиям, приближаются к свойствам октилкремнезёма с плотным монослойным привитым слоем [19].

Описание кинетических кривых адсорбции при помощи моделей диффузионной и химической кинетики позволяет определить лимитирующую стадию и охарактеризовать механизм сорбции. Следует отметить, что данное направление в настоящее время недостаточно изучено, оно требует рассмотрения механизма кинетики сорбции с учетом природы взаимодействий в системе адсорбат-адсорбент с определением констант, характеризующих сродство адсорбентов к целевым компонентам.

Работа посвящена определению кинетических характеристик адсорбции азо-

та, кислорода и аргона на полиорганосилоксановых адсорбентах.

### Теоретическая часть

Кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны были исследованы в качестве адсорбентов для разделения газовой смеси  $O_2$ -Ar. Эти материалы состоят из полисилоксанового каркаса, на поверхности которого находятся органические группы, связанные с ним гидролитически устойчивыми связями  $\equiv Si-C\equiv$ . При этом органическая составляющая определяет адсорбционные свойства поверхности таких материалов, а неорганическая – формирует их структуру, придает им термическую устойчивость и механическую прочность. Целью работы являлось получение полиорганосилоксанов, содержащих различные функциональные группы и изучение их адсорбционных свойств по макрокомпонентам воздуха.

В качестве базовой методики была выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. На основе отработанной методики синтеза были получены образцы полиорганосилоксанов с различными функциональными группами, имеющих в своем составе как четырехфункциональные фрагменты (Q-звенья), так и трехфункциональные (Т-звенья). В свою очередь Т-звенья имели один из органических радикалов с функциональными группами или без них.

Для описания кинетики сорбции указанных газов были применены модель внутридиффузионной кинетики физической адсорбции, модели псевдопервого

порядка Лагергрена и псевдвторого порядка Хо и Маккей [23,24].

### Экспериментальная часть

Все образцы полиорганосилоксанов были получены в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС). Полиорганосилоксаны синтезировали из смеси тетра- и органотри- алкоксисиланов золь-гель методом. В составе образцов преобладали частицы диаметром 2 мкм.

Образцы обладали микро-мезопористой структурой. В табл. 1 приведены структурно-энергетические характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77К, для образца полиорганосилоксана с имидазольными группами. Для определения структурно-энергетических характеристик образцов снимали изотермы адсорбции азота при 77 К на объемной установке Autosorb IQ MP (Quantachrome Instruments, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 30°C и остаточном давлении 0.1 Па в течение 12 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, объем адсорбционного пространства микропор и характеристическую энергию адсорбции ( $W_0$ ,  $E_0$ ) рассчитывали по уравнению Дубинина-Радускевича. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ( $V_s$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995.

Кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона были измерены с

Таблица 1. Параметры пористой структуры образца силсесквиоксана с имидазольными группами

Table 1. Parameters of the porous structure of silsesquioxane sample with imidazole groups

Удельная поверхность $S_{БЭТ}$ , $m^2/g$	Объем адсорбционного пространства микропор, $W_0$ , $cm^3/g$	Характеристическая энергия адсорбции $E_0$ , кДж/моль	Средний эффективный радиус микропор: $x_0=12 \cdot 10^3/E_0$ , нм	Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор, $V_s$ , $cm^3/g$
137	0.05	12.04	1.00	0.13

помощью волюмометрической установки при 25°C и атмосферном давлении. Перед измерениями проводили предварительную подготовку образцов: прогрев при 200°C в токе азота. Между параллельными измерениями проводили вакуумную откачку образцов при 25°C.

В качестве адсорбатов использовали азот, кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Чистота газов: гелий марки А – 99.995 об% He; азот марки «осч» – 99.999 об% N<sub>2</sub>, кислород марки «осч» – 99.999 об% O<sub>2</sub>; аргон марки «высший сорт» – 99.993 об% Ar.

Равновесные емкости по азоту, кислороду и аргону были определены по кинетическим кривым адсорбции этих газов при 25°C и атмосферном давлении. В качестве меры адсорбционной селективности образцов по отношению к аргону использовали коэффициент разделения смеси аргон-кислород, который рассчитывали, как соотношение коэф-

фициентов Генри.

## Обсуждение результатов

Кинетические зависимости сорбции азота, кислорода и аргона на образцах полиорганосилоксанов обладали характерной выпуклостью в начальной области и выходили на плато в области больших времен.

Все полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей диффузионной и химической кинетики. Перед анализом была определена погрешность измерения текущей величины адсорбции. Как показали результаты, наибольшая погрешность определения текущей величины адсорбции, 10-15% была в первые 6-7 мин от начала измерений, затем ошибка снизилась до 4-5% и после 8 мин сохранялась на этом уровне до конца эксперимента.

После соответствующих расчетов был сделан вывод, что адсорбция аргона

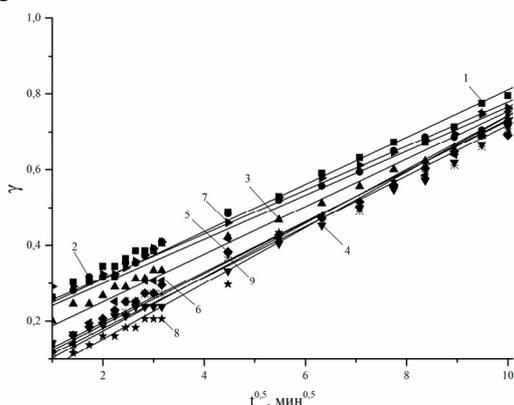


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции аргона в координатах  $\gamma=f(t^{1/2})$  на силесквиоксанах с различными функциональными группами: 1 – гидроксильная, 2 – метильная, 3 – морфолиновая, 4 – бензоимидазолэтильная, 5 – 2-метилимидазолэтильная, 6 – диметилпиразолильная, 7 – диэтиламинометильная, 8 – фенильная, 9 – аминопропильная.

Fig. 1. Adsorption kinetic curves of argon in coordinates  $\gamma=f(t^{1/2})$  on silsesquioxanes with different functional groups: 1 – hydroxyl, 2 – methyl, 3 – morpholine, 4 – benzoimidazoleethyl, 5 – 2-methylimidazoleethyl, 6 – dimethylpyrazolyl, 7 – diethylaminomethyl, 8 – phenyl, 9 – aminopropyl.

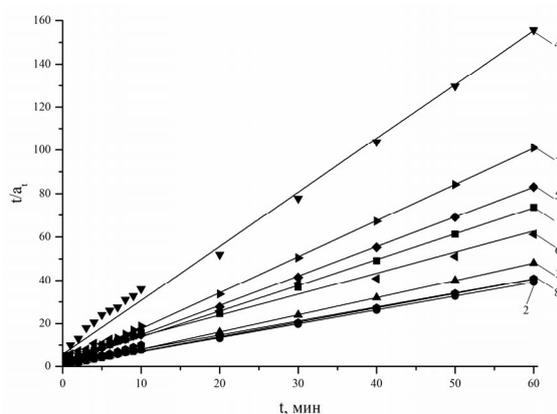


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции азота в координатах модели псевдовторого порядка на силесквиоксанах с различными функциональными группами:

1 – гидроксильная, 2 – метильная, 3 – морфолиновая, 4 – бензоимидазолэтильная, 5 – 2-метилимидазолэтильная, 6 – диметилпиразолильная, 7 – фенильная, 8 – аминопропильная.

Fig. 2. Adsorption kinetic curves of nitrogen in the coordinates of the pseudo-second order model on silsesquioxanes with different functional groups: 1 – hydroxyl, 2 – methyl, 3 – morpholine, 4 – benzoimidazoleethyl, 5 – 2-methylimidazoleethyl, 6 – dimethylpyrazolyl, 7 – phenyl, 8 – aminopropyl.

Таблица 2. Кинетические характеристики адсорбции кислорода на органосиланах  
Table 2. Kinetic characteristics of oxygen adsorption on organosilanes

№ п/п	Функциональная группа	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель внутридиффузионной кинетики	
		$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_2$ , г/см <sup>3</sup> ·мин	R <sup>2</sup>	$D_e$ , см <sup>2</sup> /с	R <sup>2</sup>
1	Гидроксильная	0.015	0.96	0.089	0.99	$8.33 \cdot 10^{-7}$	0.91
2	Метильная	0.015	0.95	0.063	0.99	$4.93 \cdot 10^{-7}$	0.94
3	Морфолиновая	0.015	0.97	0.030	0.98	$2.95 \cdot 10^{-7}$	0.97
4	Бензоимидазолэтильная	0.014	0.94	0.013	0.91	$0.93 \cdot 10^{-7}$	0.99
5	2-метилимидазолэтильная	0.016	0.95	0.067	0.98	$2.82 \cdot 10^{-7}$	0.97
6	Диметилпиразолильная	0.013	0.95	0.016	0.92	$1.47 \cdot 10^{-7}$	0.99
7	Диэтиламинометильная	0.017	0.96	0.046	0.98	$6.74 \cdot 10^{-7}$	0.94
8	Фенильная	0.014	0.95	0.009	0.94	$1.08 \cdot 10^{-7}$	0.99
9	Аминопропильная	0.013	0.98	0.026	0.98	$2.21 \cdot 10^{-7}$	0.97

Таблица 3. Равновесные величины адсорбции O<sub>2</sub>, Ar и N<sub>2</sub> на полиорганосилоксанах и коэффициенты разделения смеси Ar-O<sub>2</sub>

Table 3. Equilibrium adsorption values of O<sub>2</sub>, Ar, and N<sub>2</sub> on polyorganosiloxanes and the separation factors of the Ar-O<sub>2</sub> mixture

№ п/п	Функциональная группа	Равновесная адсорбция при 25°C и 0.1 МПа, см <sup>3</sup> /г			Коэффициент разделения смеси Ar-O <sub>2</sub>
		кислород	аргон	азот	
1	Гидроксильная	1.8	2.5	0.9	1.4
2	2-метилимидазольная	1.2	2.6	–	2.2
3	Метильная	2.1	3.3	1.6	1.5
4	Морфолиновая	3.8	3.6	1.2	0.9
5	Бензоимидазолэтильная	2.7	2.8	0.4	1.1
6	2-метилимидазолэтильная	1.5	2.5	0.8	1.7
7	Диметилпиразолильная	2.6	3.2	0.7	1.2
8	Диэтиламинометильная	2.2	5.3	–	2.4
9	Фенильная	5.3	4.7	1.4	0.9
10	Аминопропильная	4.0	3.5	1.6	0.9

описывается внутридиффузионной моделью (рис. 1).

Кинетические кривые адсорбции азота на полиорганосилоксанах были линейны в координатах уравнения модели псевдвторого порядка (рис. 2).

Адсорбция азота на полиорганосилоксанах определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются силанольные группы кремнезема. При этом для всех образцов полиорганосилоксанов наблюдали очень высокие значения коэффициентов корреляции.

Вид кинетических кривых адсорбции кислорода на полиорганосилоксанах менялся в зависимости от типа функциональной группы, они не были линейны в

координатах уравнений всех рассмотренных моделей. Тем не менее, при сорбции кислорода полиорганосилоксанами наибольший коэффициент корреляции наблюдался при использовании уравнения химической кинетики псевдвторого порядка (табл. 2). В табл. 2 также представлены значения эффективного коэффициента диффузии  $D_e$  [25]:

Кинетические характеристики, рассчитанные по моделям псевдвторого порядка и диффузионной кинетики и представленные в табл. 2, говорят о том, что скорость адсорбции кислорода снизилась на всех образцах, содержащих органические радикалы, по сравнению с исходным силсесквиоксаном, содержа-

щим гидроксильные группы (образец №1).

Значения равновесной емкости газов при адсорбции на полиорганосилоксанах при 25°C и 0.1 МПа, а также рассчитанные значения коэффициента разделения приведены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, введением функциональных групп в полиорганосилоксаны мы можем влиять на адсорбционные свойства полученных материалов по макрокомпонентам воздуха. Из данных табл. 3 следует, что наибольшее значение коэффициента разделения смеси (2.4) было получено для образца, в состав которого вошла диэтиламинотетильная функциональная группа. Вероятно, это связано с тем, что наличие дополнительных метильных групп с удлиненной цепью приводит к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные силанольные группы кремнезема, которые и являются адсорбционными центрами кислорода.

### Заключение

В результате обработки кинетических данных показано, что механизм адсорбции макрокомпонентов воздуха на синтезированных полиорганосилоксанах имеет сложный характер, при этом влияние оказывают как свойства исследуемых газов, так и тип функциональной группы.

Адсорбция аргона на полиорганосилоксанах лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем досто-

верности описывается моделью квазигомогенного пористого тела. Значения эффективных коэффициентов диффузии достаточно высоки:  $(1.0-1.7) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Адсорбция азота на полиорганосилоксанах определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются силанольные группы кремнезема. Механизм адсорбции с высокой степенью достоверности описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка.

В скорость сорбции кислорода на полиорганосилоксанах вносят вклад как внутридиффузионное лимитирование, так и скорость локализованной физической адсорбции.

По полученным данным лучший результат разделения смеси аргон-кислород показал образец, в состав которого вошла диэтиламинотетильная функциональная группа, с коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 2.4. Вероятно, это связано с тем, что появление на поверхности полисилоксанового каркаса групп, содержащих метил в середине и разветвление этильных соединений на конце цепи, приводит к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные силанольные группы кремнезема, которые и являются центрами сорбции кислорода.

### Список литературы

1. Baney R.H., Ito M., Sakakibaro A., Suzuki T. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. No 5. P. 1409.
2. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементо-органические соединения. Л. Химия. 1966. 292 с.
3. Соболевский М.В. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М. Химия. 1975. 420 с.
4. Хананашвили Л.М., Андрианов К. А. *Технология элементо-органических мономеров и полимеров*. М. Химия. 1983. 413 с.

5. Бочкарёва С.С. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 18. № 3. С. 81-93.
6. Suriver F., Lam T.M., Pascual J.-P., Pham Q.T. // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. pp. 4309-4320.
7. Jiang H., Zhang Z., Li Z., Wang X. // *Ind.Eng.Chem.Res.* 2006. Vol. 45. pp. 8617-8622.
8. Bastick J. // *C.R. Acad. Sci.* 1958. Vol. 247. pp. 203-213.
9. Stober W., Fink A., Bohn E. // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. Vol. 26. pp. 62-69.
10. Ashitaka K., Ito M., Shinoda J. Pat. USA 2019010059 (A1). 2019.

11. Стороженко П.А., Федотова Т.И., Левчук А.В. и др. Патент РФ 0002545288. 2015.
12. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М. Типография Паладин. 2008. 172 с.
13. Zolotareva, N.V., Semenov, V.V. // *Russian Chemical Reviews*. 2013. Vol. 82. pp. 964-987.
14. Lee Hyunjoo, Yi Jongheop. // *Separ. Sci. and Technol.* 2001. Vol. 36. pp. 2433-2448.
15. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Bruns R.E., Airoidi C. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. Vol. 227. pp. 66-70.
16. Arakaki L.N.H., Airoidi C. // *Polyhedron*. 2000. Vol. 19. pp. 367-373.
17. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В. Лисичкина. М. Физматлит. 2003., 592 с.
18. Рощина Т.М., Кузнецова Т.А., Лагутова М.С., Толмачев А.М. // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. 2007. Т. 48. № 4. С. 230-234.
19. Рощина Т. М., Шония Н. К., Таякина О. Я., Фадеев А. Ю. // *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85. № 2. С. 352-359.
20. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 8. С. 1371-1378.
21. Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я. и др. // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. № 1. С. 123-133.
22. Рощина Т.М., Шония Н.К. // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529-1537.
23. Волощук А.М. Кинетика адсорбции микропористыми адсорбентами и самодиффузия адсорбированных молекул. В кн. «Физическая химия адсорбционных явлений». М. Граница. 2011. С. 78-157.
24. Ho Y.S., McKay G. // *Process Biochemistry*. 1999. Vol. 34. pp. 451-465.
25. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. Химия. 1984. 592 с.

## Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on polyorganosiloxanes with different functional groups

© 2021 Reshetnikova Yu. A.<sup>1</sup>, Dudoladov A.O.<sup>1</sup>, Alekhina M. B.<sup>1</sup>, Ivanov A.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation*

The study presents polyorganosiloxane adsorbents containing one of the organic radicals with or without functional groups and the study of their adsorption properties based on air macrocomponents. The “sol-gel” scheme of directed copolycondensation of a mixture of reagents was chosen as the basic technique. Based on the developed synthesis technique, samples of polyorganosiloxanes with various functional groups were obtained. These samples had both four-functional (Q-links) and three-functional (T-links) fragments in the composition. In turn, the T-units had one of the organic radicals with or without functional groups.

The equilibrium capacities for nitrogen, oxygen, and argon were determined from the kinetic curves of adsorption of these gases at 25°C and atmospheric pressure. The separation coefficient of the argon-oxygen mixture calculated as the ratio of Henry's coefficients was used as a measure of the adsorption selectivity of the samples with respect to argon.

For the description of the kinetics of sorption of nitrogen, oxygen, and argon, the model of intradiffusion kinetics of physical adsorption, pseudo first and pseudo second order models were applied. As a result of kinetic data processing, it was shown that the mechanism of adsorption of macrocomponents of air on synthesized polyorganosiloxanes has a complex character, and it was affected by both the properties of the studied gases and the type of functional group. The adsorption of argon on the obtained samples was limited by internal diffusion and was described by the model of a quasi-homogeneous porous body with a high level of reliability. The adsorption of nitrogen on polyorganosiloxanes was determined by the interaction with local active centres of the surface, which were silanol groups of silica. The adsorption mechanism was described with a high degree of reliability by the pseudo-second order chemical kinetics model. The rate of oxygen sorption was affected by the intradiffusion limiting, the rate of localized physical adsorption and by the type of functional group. From the presented data, it can be seen that the introduction of functional groups into polyorganosiloxanes can influence the adsorption properties of the obtained materials with respect to air macrocomponents. The highest selectivity to argon was exhibited by the sample containing the diethylaminomethyl functional group; the separation factor was 2.4.

**Keywords:** polyorganosiloxanes, adsorption kinetics, nitrogen, oxygen, argon, separation factor of argon-oxygen mixture

## References

1. Baney R.H., Ito M., Sakakibaro A., Suzuki T., *Chem.Rev.*, 1995. Vol. 95, No 5, pp. 1409.
2. Borisov S.N., Voronkov M.G., Lukevic Je.Ja. *Kremnejelemento-organicheskie soedinenija*, L., Khimija, 1966, 292 p.
3. Sobolevskij M.V. et al., *Svojstva i oblasti primeneniya kremnijorganicheskikh produktov*. M., Khimija, 1975, 420 p.
4. Hananashvili L.M., Andrianov K.A. *Tehnologija jelemento-organicheskikh monomero-rov i polimerov*, M., Khimija, 1983, 413 p.
5. Bochkarijova S.S., *Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotehnologija*, 2016, Vol. 18, No 3, pp. 81-93.
6. Suriver F., Lam T.M., Pascault J.-P., Pham Q.T., *Macromolecules*, 1992, Vol. 25, pp. 4309-4320.
7. Jiang H., Zhang Z., Li Z., Wang X., *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2006, Vol. 45, pp. 8617-8622.
8. Bastick J., *C.R. Acad. Sci.*, 1958, Vol. 247, pp. 203-213.
9. Stober W., Fink A., Bohn E., *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, Vol. 26, pp. 62-69.
10. Ashitaka K., Ito M., Shinoda J. Pat. USA 2019010059 (A1), 2019.
11. Storozhenko P.A., Fedotova T.I., Levchuk A.V. et al. Patent RF 0002545288, 2015.
12. Chukin G.D. *Khimiya poverkhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema*, M., Paladin, 2008, 172 p.
13. Zolotareva N.V., Semenov V.V., *Russian Chemical Reviews*, 2013, Vol. 82, pp. 964-987.
14. Lee Hyunjoo, Yi Jongheop, *Separ. Sci. and Technol.*, 2001, Vol. 36, pp. 2433-2448.
15. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Bruns R.E., Airoidi C., *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, Vol. 227, pp. 66-70.
16. Arakaki L.N.H., Airoidi C., *Polyhedron*, 2000, Vol. 19, pp. 367-373.
17. *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii / Pod red. G. V. Lisichkina*, M., Fizmatlit, 2003, 592 p.
18. Roshchina T.M., Kuznetsova T.A., Lagutova M.S., Tolmachev A.M., *Vestnik Moskovskogo universiteta*, Ser. 2. Khimiya, 2007, Vol. 48, No 4, pp. 230-234.
19. Roshchina T.M., Shoniya N.K., Tayakina O.Ya., Fadeev A.Yu., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2011, Vol. 85, No 2, pp. 352-359.
20. Roshchina T.M., Shoniya N.K., Tayakina O.Ya. et al., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2013, Vol. 87, No 8, pp. 1371-1378.
21. Roshchina T.M., Shoniya N.K., Tegina O.Ya. et al., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2016, Vol. 90, No 1, pp. 123-133.
22. Roshchina T.M., Shoniya N.K., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2019, Vol. 93, No 10, pp. 1529-1537.
23. Voloshchuk A.M. *Kinetika adsorbtsii mikroporistymi adsorbentami i samodiffuziya adsorbirovannykh molekul*. V kn. «Fizicheskaya khimiya adsorbtsionnykh yavlenii», M., Granitsa, 2011, pp. 78-157.
24. Ho Y.S., McKay G., *Process Biochemistry*, 1999, Vol. 34, pp. 451-465.
25. Kel'tsev N.V., *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki*, M., Khimiya, 1984, 592 p.

**Решетникова Юлия Алексеевна** – магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

**Дудолодов Александр Олегович** – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

**Алехина Марина Борисовна** – д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

**Иванов Анатолий Григорьевич** – к.х.н., старший научный сотрудник Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений, Москва

**Reshetnikova Yulia A.** – Master's Student of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, E-mail: [rajulia13@mail.ru](mailto:rajulia13@mail.ru)

**Dudoladov Alexander O.** – Post-graduate student of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, E-mail: [nerfangorn@gmail.com](mailto:nerfangorn@gmail.com)

**Alekhina Marina B.** – Doctor of chemical Sciences, Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, E-mail: [mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)

**Ivanov Anatoly G.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher at the State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, E-mail: [ivanovizyamanaki@yandex.ru](mailto:ivanovizyamanaki@yandex.ru)