

## Adsorptionsuntersuchungen an Organokieselsäurepolymeren

D. Schultze, P. Kölsch, M. Noack\* und P. Toussaint

Berlin, Zentralinstitut für Physikalische Chemie

I. Pitsch

Berlin, Zentralinstitut für Anorganische Chemie

D. Hoebbel

Saarbrücken, Institut für Neue Materialien

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1991

**Inhaltsübersicht.** BET-Oberflächen und Isothermen von n-Hexan, Benzen, Wasser und Stickstoff wurden an vier Organokieselsäurepolymeren vermessen, die sich im Vernetzungsgrad der Doppelvierring-Kieselsäureeinheiten  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$  und in der Struktur der Brücken unterscheiden.

Ein Polymer ist mikroporös, die anderen sind unporös. Alle Polymere verhalten sich hydrophob. Neben der Adsorption tritt Quellung bei der Einwirkung organischer Adsorptive auf. Die Zusammenhänge zwischen der Länge der Brücken und der Porosität werden diskutiert.

### Adsorption Studies on Organosilic Acid Polymers

**Abstract.** We present four organosilic acid polymers containing double-4-ring silicate units cross-linked at different degree by different organosilicon bridges. BET surfaces were determined and adsorption isotherms of n-hexane, benzene, nitrogen and water were measured. All polymers are hydrophobic, one of them behaves microporously, the other are unporous. With organic adsorptives,

swelling and adsorption occur simultaneously. Possible relations of microporosity and structure are discussed.

**Key words:** Adsorption and swelling; isothermes; specific surfaces; organosilicic acid; double four-ring silicate units

Organokieselsäurepolymere bilden eine Stoffgruppe, die wegen der starken dreidimensionalen Vernetzung ihrer Doppelvierring(D4R)-Kieselsäureeinheiten  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$  eine große Oberfläche und ein zugängliches Porensystem vermuten lassen.

Die vorgestellten Adsorptionsuntersuchungen sollen Aussagen zu spezifischer und unspezifischer Wechselwirkung, zur spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Länge und der Struktur der Brücken zwischen den D4R-Einheiten ermöglichen.

#### Ausgangsstoffe und experimentelle Bedingungen

Die Herstellung und der Bau der neuartigen Organokieselsäurepolymere mit D4R-Kieselsäureeinheiten  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$

wurde in vorangegangenen Arbeiten [1, 2, 3] beschrieben. Für die Sorptionsuntersuchungen wurden vier dieser Organokieselsäurepolymere ausgesucht, die sich im Umsatzgrad der D4R-Einheiten und in der Struktur der Brücken unterscheiden (Abb. 1).

Im folgenden werden die vier Polymere kurz charakterisiert:

Polymer 1 wurde durch Addition der beiden D4R-Kieselsäurederivate  $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  ( $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ ) und  $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}})$  erhalten. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Synthese des Polymers 1 wurden vier Ansätze (a-d) hergestellt. Der Umsatzgrad des Polymers liegt — bezogen auf die 8 Reaktionsstellen der D4R-Einheiten — bei 6,3. Intramolekulare Additionen sind auf Grund der Ausgangsverbindungen bei der Bildung des Polymers 1 auszuschließen.

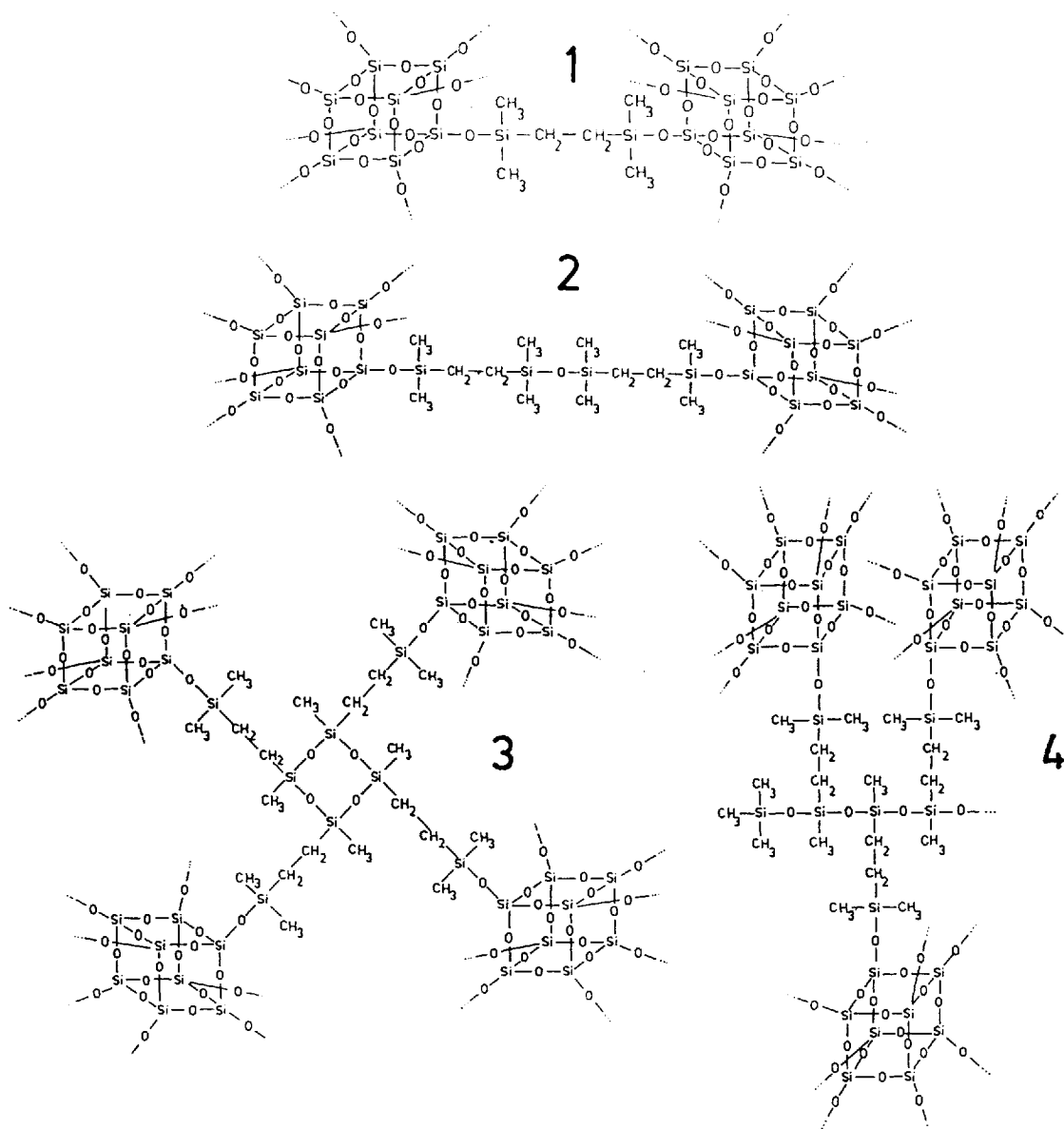


Abb. 1 Struktureinheiten der untersuchten Polymere

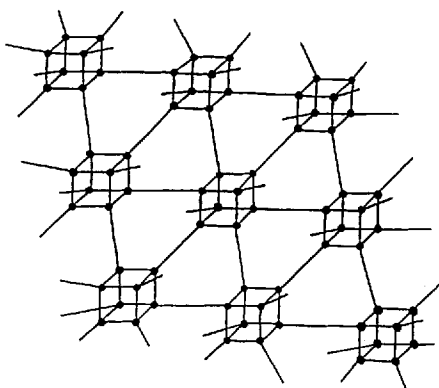


Abb. 2 Schema einer Raumnetzstruktur des Polymers 1

ben, so daß der Umsatzgrad gleich dem Vernetzungsgrad zu setzen ist. Im Polymer 1 liegen die kürzesten kettenförmigen Brücken zwischen den D4R-Einheiten vor (Abb. 1). Eine schematische räumliche Anordnung des Polymers 1 mit 6 Vernetzungen pro D4R-Einheit ist in der Abbildung 2 dargestellt.

Polymer 2 wurde durch Addition von  $Q_8M_8^H$  an Divinyltetramethyldisiloxan  $(CH_2=CH)(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$  mit einem sehr hohen Umsatzgrad von 7,8 hergestellt. Da bei der Reaktion des Disiloxans mit dem Kieselsäurederivat intramolekulare Reaktionen (Henkelbildung) nicht auszuschließen sind, kann der Vernetzungsgrad niedriger als der Umsatzgrad sein.

Polymer 3 wurde durch Addition des Tetramethylcyclotetrasiloxans  $[HCH_3SiO]_4$  an  $Q_8M_8^V$  hergestellt. Der Um-

satzgrad beträgt 7,4; auch beim Polymer 3 sind intramolekulare Additionen nicht auszuschließen.

Polymer 4 wurde durch Addition eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer mittleren Kettenlänge von 25[—(CH<sub>3</sub>SiH)—O—]-Einheiten an Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub><sup>V</sup> erhalten. Polymer 4 weist mit 5,5 den niedrigsten Umsatzgrad auf.

Genauere Untersuchungen [1] ergaben, daß der Umsatzgrad kleiner 8 hauptsächlich auf sterische Hinderungen bei den Additionsreaktionen zurückzuführen ist. Auf Grund der unvollständigen Reaktion liegen in den Polymeren noch unumgesetzte HSi= bzw. CH<sub>2</sub>=CH—Si=Gruppen vor.

Als Adsorptive wurden n-Hexan, Benzen, Wasser (bei 30 °C und 50 °C) und Stickstoff (bei -196 °C) eingesetzt. nach Aktivierung der Proben bei 100 °C und 10<sup>-3</sup> Torr über 12 Stunden erfolgten die Sorptionsmessungen an einer Quarzspiralwaage mit einer Auflösung von 40 µg und an einer elektronischen Mikrowaage der Firma Sartorius mit einer Auflösung von 10 µg.

**Ergebnisse**

In der Abbildung 3 sind die N<sub>2</sub>-Isothermen bei -196 °C dargestellt. Nur das Polymer 1, das die kürzesten Brücken zwischen den D4R-Einheiten aufweist, zeigt eine beträchtliche Sorptionskapazität und damit auch eine große spezifische Oberfläche.

In Tabelle 1 sind zusätzlich die spezifischen Oberflächen verschiedener Ansätze des Polymers 1 und aus Ben-

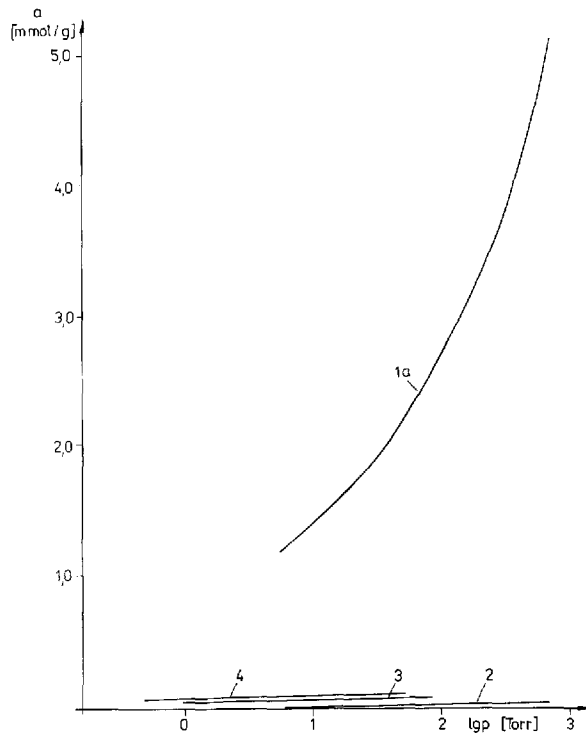


Abb. 3 Stickstoff-Isothermen der Polymere 1a, 2, 3, 4 bei -196 °C

**Tabelle 1** Spezifische Oberflächen

Polymer	Ansatz	spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	
		N <sub>2</sub> -BET	Benzen-BET
1	a	228	43
1	b	361	—
1	c	196	—
1	d	190	—
2	—	4	24
3	—	7	—
4	—	6	—

zen-Isothermen berechnete BET-Werte der Polymere 1 und 2 angegeben, die sich wesentlich von den N<sub>2</sub>-Werten unterscheiden.

Die Schwankung der Oberflächenwerte verschiedener Ansätze des Polymers 1 übersteigt den Fehlerbereich der BET-Methode von ±10%, so daß die Ursachen in der Synthese oder der Probenvorbehandlung gesucht werden müssen.

Von den Ansätzen a und b des Polymers 1 wurden die Porenradienverteilungen aus dem Desorptionsast der Stickstoff-Isothermen bestimmt (Abb. 4). Die Porenradienmaxima bei 0,4 nm stimmen überein, während das

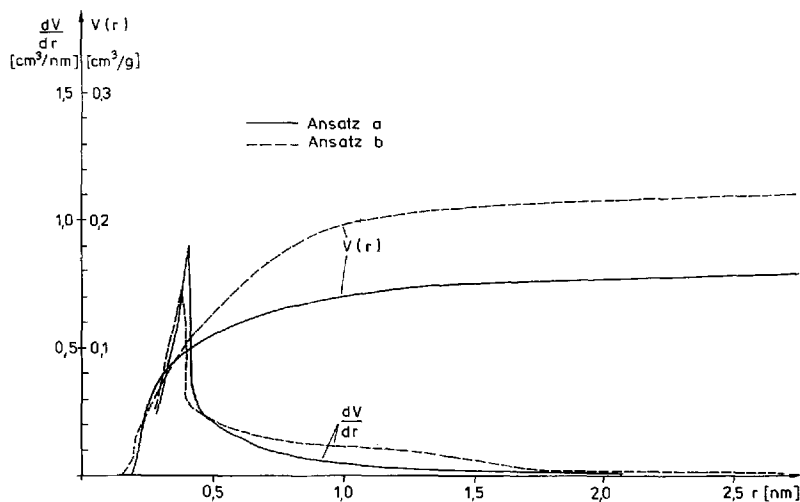


Abb. 4 Porenradienverteilung des Polymers 1a und b, aus N<sub>2</sub>-Desorption, korregiert nach Halsey [11]

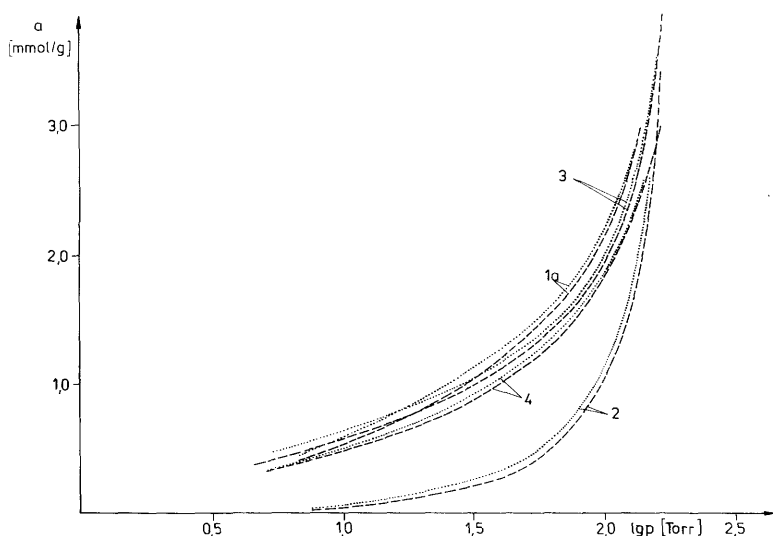


Abb. 5 n-Hexan-Isothermen der Polymere 1a, 2, 3, 4 bei 30 °C, Adsorption ---, Desorption ···

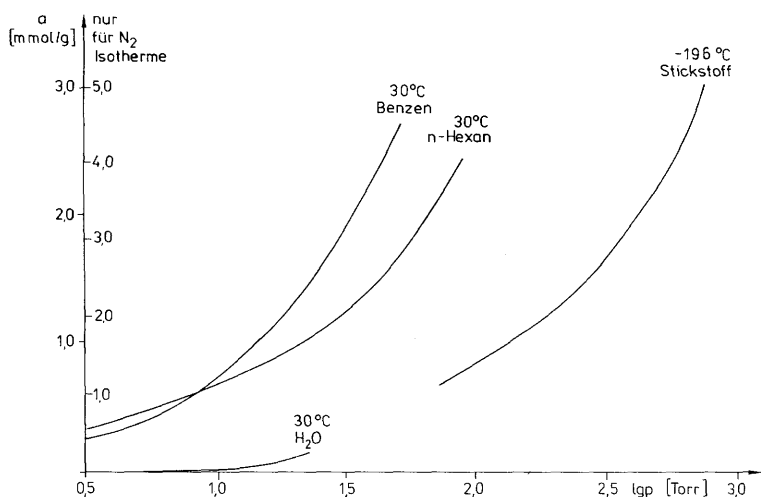


Abb. 6 Isothermen am Polymer 1a

Porenvolumen des Ansatzes b auf Grund des höheren Anteils größerer Poren etwa 25% größer ist.

Die n-Hexan-Isothermen bei 30 °C sind für die vier Polymere in der Abbildung 5 dargestellt. Ad- und Desorptionskurven von jeweils demselben Polymer unterscheiden sich kaum. Da der Desorptionsast nicht in den Adsorptionsast einmündet und die Kinetik auf einen Quellvorgang hinweist, wurden die geringfügig höheren Desorptionswerte nicht als Hysterese angesehen und keine Kelvin-Auswertung [4] ausgeführt.

Trotz tieferer Anfangsadsorptionswerte erreicht das Polymer 2 im Sättigungsbereich eine mit den anderen Polymeren vergleichbare Beladung.

In Tabelle 2 sind die Volumenbeladungen nach Gurvitsch [5] für n-Hexan, Wasser und Stickstoff wiedergegeben. Wenn poröse Adsorbentien für die eingesetzten Adsorptive zugänglich sind, sollten sich im Bereich der Porenausfüllung vergleichbare Porenvolumina ergeben.

In der Abbildung 6 sind die Isothermen aller untersuchten Adsorptive am Polymer 1a zusammengefaßt: Benzen und n-Hexan gehören zum gleichen Isothermentyp — bei annähernd gleicher Anfangsbeladung erreicht

Tabelle 2 Volumenbeladungen nach Gurvitsch

Polymer	Beladung in cm <sup>3</sup> /g		
	n-Hexan 30 °C bei p/p <sub>s</sub>	Wasser 30 °C	Stickstoff 196 °C
1a	0,4385	0,0044	0,1608
2	0,4363	0,0036	0,0014
3	0,5043	—	0,0035
4	0,3935	—	0,0042

Benzen jedoch eine deutlich höhere Beladung mit steigendem Druck.

### Diskussion

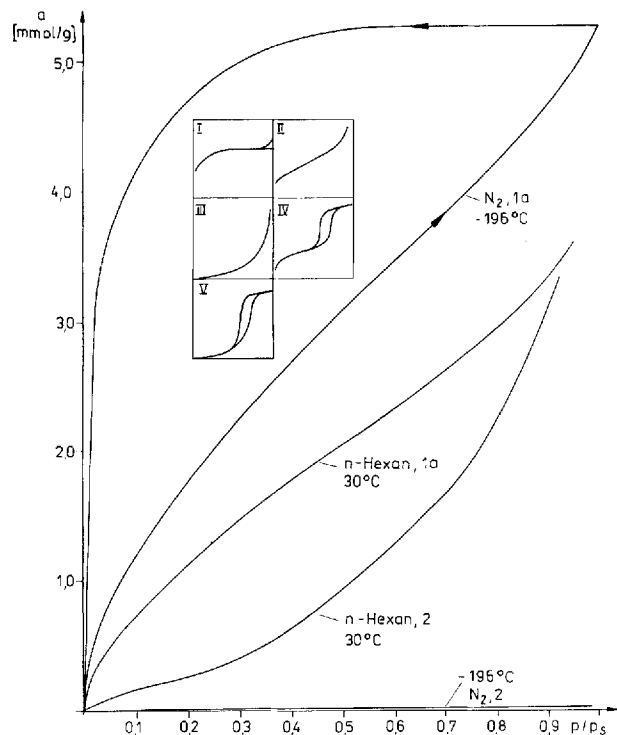
Die untersuchten Polymere sind röntgenamorph, sie weisen keine streng geordnete Struktur wie die Zeolithe auf. Die Abwesenheit von SiOH-Gruppen und die Existenz zahlreicher —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppen im Polymer läßt hydrophobes Verhalten erwarten.

Eine schematische Vernetzungsstruktur des Polymers 1 wurde bereits in der Abb. 2 vorgestellt.

Der freie Durchmesser der Vierringe der D4R-Kiesel-säure-Einheiten läßt sich wie folgt abschätzen: Nach *Smith* [6] beträgt der Abstand der gegenüberliegenden Sauerstoffatome im Vierring von Sodalith-Einheiten 0,352–0,358 nm, im Vierring hexagonaler Prismen eines Faujasites 0,361–0,364 nm. Wird von diesem Abstand zweimal der kovalente Atomradius des Sauerstoffs  $r = 0,074$  nm nach *Gould* [7] abgezogen, so verbleibt ein maximaler freier Abstand von 0,216 nm. Damit ist der Doppelvierring für die eingesetzten Adsorptive nicht zugänglich. Die kinetischen Lennard-Jones Moleküldurchmesser betragen für Wasser 0,265 nm, Stickstoff 0,364 nm, n-Hexan 0,43 nm, Benzen 0,585 nm [8]. Isothermenmessungen an dem unvernetzten D4R-Kiesel-säurederivat  $Q_8M_8^V$  bestätigen die Unzugänglichkeit dieser Strukturelemente. In den Polymeren kann die Sorption also nur in den verbrückten Räumen zwischen den D4R-Einheiten oder an der äußeren Oberfläche erfolgen.

Obwohl das Wassermolekül kleiner als das Stickstoffmolekül ist, wird es am Polymer 1 um den Faktor 40 weniger adsorbiert (Tab. 2). Auch die Wasser-Isotherme in der Abb. 6 zeigt deutlich den hydrophoben Charakter des Organokieselsäurepolymer an.

In der Abbildung 7 sind die n-Hexan- und Stickstoff-Isothermen der Polymere 1 und 2 zusammen mit der Isothermenklassifikation nach *Brunauer* [9] dargestellt. Da-



**Abb. 7** Stickstoff- und n-Hexan-Isothermen der Polymere 1a und 2 mit Klassifikationsschema nach *Brunauer*  
I: mikroporös, II: unporös, III: unporös mit schwacher Wechselwirkung, IV: mesoporös, V: porös mit schwacher Wechselwirkung

nach sind die n-Hexan-Isothermen dem Typ II zuzuordnen, dem Adsorption an einem unporösen Stoff zugeschrieben wird. Die Stickstoff-Isotherme des Polymers 2 entspricht dem Anfangsbereich eines unporösen Stoffes mit schwacher Wechselwirkung (Typ III), während die Stickstoff-Isotherme des Polymers 1 ein poröses Adsorbens mit kleinen Poren anzeigt (Typ IV oder V). Diese prinzipielle Einteilung wird bei Beachtung der Volumenbeladung (Tab. 2) bestärkt.

Die n-Hexankapazität aller Polymere liegt mit 0,4 bis 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$  im Bereich guter, meist mikroporöser Adsorbentien, obwohl die Isothermenform unporöse Feststoffe anzeigt und der Desorptionsverlauf (Abb. 5) keine Kelvin-Auswertung rechtfertigt. Sowohl die Adsorptionskinetik, als auch die Tatsache, daß die Beladung aller Polymere trotz der Unterschiede im Anfangsbereich der Isothermen auf vergleichbare Endwerte zulaufen und die Desorptionswerte geringfügig über den Adsorptionswerten liegen (bei Gleichgewichtseinstellzeiten von 60 bis 90 Minuten), geben den Hinweis, daß neben der Adsorption ein Quellungsvorgang abläuft. Der Anteil der Quellung läßt sich nicht quantitativ angeben. Die Quellung des am stärksten vernetzten Polymers 2 bewirkt die stärkste Druckabhängigkeit der Beladung.

Auch die aus der Temperaturabhängigkeit der Isosteren für Benzen und n-Hexan nach Clausius-Clapeyron gewonnenen Wärmen, die oberhalb der Kondensationswärme liegen, deuten auf Absorptionsvorgänge infolge Quellung hin.

Tabelle 1 zeigt, daß für Benzen am Polymer 2 ein sechsfach höherer BET-Wert im Vergleich zu Stickstoff erhalten wird. Unter Beachtung der Zugänglichkeit von Poren des Durchmessers von 0,8 nm durch Benzen, sollte am Polymer 1 ein vergleichbarer BET-Wert wie für Stickstoff gefunden werden. Die Sorptionswerte liegen aber deutlich darunter, ihre formale BET-Auswertung ergibt eine Oberfläche von  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dieses Ergebnis wird als Hinweis für die Überlagerung von Quellung und Adsorption gewertet. Wahrscheinlich verengen sich beim Einsatz von Benzen die 0,8 nm großen Poren infolge Quellung, so daß die weitere Benzenaufnahme nur noch über die gequollene Matrix erfolgt.

Die Volumenkapazitäten der Polymere 2 bis 4 sind für Wasser und Stickstoff um den Faktor 100 kleiner als die von n-Hexan (Tab. 2). Damit sind diese Polymere unporös. Die hohen n-Hexan-Werte sind auf Quellung zurückzuführen.

Das Polymer 1 zeigt bei der Stickstoffadsorption eine um den Faktor 100 vergrößerte Volumenkapazität und spezifische Oberfläche im Vergleich zu den anderen Polymeren. Die Porenradienverteilung weist ein scharfes Maximum bei 0,4 nm auf. Diese Poren entstehen durch Hohlräume, die durch die kurzen  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ -Brücken der D4R-Einheiten gebildet werden. Andere Organokieselsäurepolymere mit solchen kurzkettigen Brücken zeigen ähnlich große spezifische Oberflächen [10].

Möglicherweise liegen die längeren Brücken von Polymer 2 bis 4 in geknäulter Form zwischen den D4R-Einheiten vor, so daß der Zwischenraum partiell gefüllt ist, die Eingänge verschlossen sind und sie damit wie unporöse Festkörper wirken.

### Schlußfolgerungen

Die untersuchten Organokieselsäurepolymere sind hydrophobe Adsorbentien. Bei der Einwirkung organischer Dämpfe überlagern sich Adsorptions- und Quellvorgänge. BET-Messungen weisen für die Polymere 2–4 kleine spezifische Oberflächen von 4–7 m<sup>2</sup>/g, wie für unporöse Feststoffe, aus. Auch der Isothermenverlauf entspricht — in der Klassifikation von *Brunauer* — einem unporösen Adsorbens. Abweichend davon wurden für Polymer 1 bezüglich der Stickstoffsorption Poren von 0,8 nm Durchmesser und spezifische Oberflächen im Bereich von 190 bis 361 m<sup>2</sup>/g ermittelt.

Die Hohlräume der D4R-Kieselsäureeinheiten weisen maximal einen freien Durchmesser von 0,216 nm auf, so daß sie für die untersuchten Adsorptive unzugänglich sind. Es wird angenommen, daß die Außenflächen der D4R-Würfel mit den kurzen starren  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ -Brücken 0,8 nm Poren ausbilden. Die längeren Brücken der Polymere 2 bis 4 können sich verknäueln und damit die Eingänge der Hohlräume blockieren.

### Literatur

- [1] *D. Hoebbel, I. Pitsch, D. Heidemann, H. Jancke, W. Hiller*, Z. anorg. allg. Chem. **583** (1990) 133
- [2] *P. A. Agaskar*, private Mitteilung
- [3] *D. Hoebbel, I. Pitsch, D. Heidemann*, Z. anorg. allg. Chem. **592** (1991) 207
- [4] *J. Thompson*, (Lord Kelvin), Phil. Mag. **47** (1871) 448
- [5] *L. Gurvitsch*, J. Phys. Chem. Soc., Russ. **47** (1915) 805
- [6] *J. V. Smith*, Molecular Sieve Zeolites-I, Advances in Chemistry Series 101, Am. Chem. Soc., Washington 1971, S. 171
- [7] *E. S. Gould*, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 1. dt. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962
- [8] *D. W. Breck*, Zeolite Molecular Sieves — Structure, Chemistry and Use, J. Wiley, New York—London—Sidney—Toronto 1974
- [9] *S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller*, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 1723
- [10] unveröffentlichte Ergebnisse der Autoren
- [11] *G. D. Halsey*, J. Chem. Phys. **16** (1948) 931

Korrespondenzanschrift:

Dr. M. Noack  
Zentrum für Hetrogene Katalyse  
Rudower Chaussee 5  
O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland