

Досліджено вплив високомодульних домішок окису алюмінію та доломіту до вапняка, який використовують для виготовлення контейнера апарату високого тиску типу «тороїд», на ефективність генерування тиску. Встановлено, що залежність ефективності генерування тиску від вмісту домішки має екстремальний характер екстремум відповідає кількості домішки 25–35%. Це пов'язано зі збільшенням межі текучості та зниженням стисливості матеріалу контейнера внаслідок внесення домішок.

Ключові слова: апарат високого тиску, тороїд, ефективність контейнера, високо модульні домішки, ефективність генерування тиску.

Effect of alumina and dolomite additives with high elastic modulus to the limestone used to fabricate gaskets for “toroid” type high pressure apparatus on its pressure generation power was investigated. It was found that the effect of additives on the pressure generation power has the extremum character with the maximum corresponding to the 25-35 % of the content of additives . This phenomena was connected with the increase of the shear strength and decrease of compressibility of the gasket material due to additives content.

Key words: high pressure apparatus, toroid, container performance, high elastic modulus additive, pressure generation power.

Литература

1. Аппарат высокого давления, работающий при давлении ~80 кбар и температуре ~1500 °С / А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин, Т. Н. Давыдова, К. Х Бибиев // Сверхтвердые матер.– 1983. – № 4.– С. 8–11.
2. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – К.: Наук. думка, 1982. – 286 с.
3. Виноградов С. А. Анализ результатов сжатия дисков плоскими наковальнями Бриджмена в рамках безразмерного анализа // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14.– С. 235–239.

Поступила 24.05.13

УДК 541.64:535.5

Д. А. Савченко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК НОВЫЙ КЛАСС ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Рассмотрены синтез олигомеров для гибридных органо-неорганических материалов, используемых как связующее для абразивного инструмента, влияние условий синтеза на структуру полученных олигомеров.

Приведены данные об оптимизации синтеза – влиянии агрегатного состояния исходных реагентов, температуры, модифицирующей добавки. Предложен механизм формирования структуры олигомеров.

Ключевые слова: полифенолят, ванадий, железо, медь, синтез, механизм.

Введение

Гибридные органо-неорганические полимеры – особый класс полимеров, основные цепи которых состоят из фрагментов органической и неорганической природы. Благодаря этой особенности они объединяют свойства обоих типов компонентов, входящих в их состав. Это

явилось основной предпосылкой их исследований и разработки материалов на их основе. Гибридные полимеры интенсивно изучают и используют в области медицины, вычислительной и аналитической техники, в качестве носителей лекарств и наночастиц металлов, мембран и полупроводников [1]. Однако в современной научной литературе практически отсутствует информация об использовании их как инструментальных материалов, в частности, для производства абразивного инструмента. Предпосылкой их использования именно в этом направлении являются литературные источники [2], связанные с синтезом полифениленов – класса высокотермостойких полимеров. Такие полимеры, совмещенные на молекулярном уровне с цепями неорганической природы, в конечном итоге, дают такие характеристики материалов, которых не имеют исходные компоненты для них. К таким свойствам относятся высокая изностойкость, низкий коэффициент трения, высокая термостойкость (выше, чем у исходных полифениленов), адаптивный характер модуля упругости.

Однако работа по созданию таких материалов начинается с синтеза начальных компонентов – олигомеров. Заложенные в них свойства и структура влияют на конечные характеристики материала. Поэтому возможность их регулирования, основанная на понимании механизма образования олигомеров является важной задачей, рассмотренной в статье.

Цель работы заключалась в понимании механизма образования олигомеров и оптимизации процесса их синтеза.

Экспериментальная часть

Для получения полифенолятов с максимальным содержанием в них ионов ванадия, железа и меди провели эксперименты по оптимизации синтеза. После добавления последней порции водного раствора соединения металла в раствор органического компонента в растворителе, совместимом с водой, и последующего прогревания еще в течение нескольких минут выпадал обильный осадок. Осадок отфильтровывали с помощью воронки Бюхнера и промывали большим количеством дистиллированной воды для удаления примесных остатков соляной кислоты и непрореагировавшей соли металла. Далее полифенолят подвергали термообработке при температуре 700 °С для удаления всей органической части примесей, которая могла остаться после промывания водой. Оставшаяся часть после термообработки представляла собой оксид соответствующего металла: после пересчета на стехиометрическое содержание металла в оксиде, выводили содержание металла в полифеноляте.

Следующим параметром, оптимизация которого также важна, является температура. Метод исследования для контроля температуры заключался в следующем: растворы компонентов нагревали до определенной температуры, после чего раствор соли постепенно добавляли в раствор органического вещества. Диапазон температуры составлял 10–90 °С. Далее метод оценки степени вхождения металла в олигомер оставался таким же, как и в случае поиска оптимума концентраций. Кроме того, исследовали взаимодействие компонентов в случае, когда соединение металла брали в сухом виде массой 100 г, а концентрация раствора органического компонента составляла 100 г/л.

На выход материала влияет также степень разбавления растворов. Для исследования влияния степени разбавления на выход конечного продукта использовали растворы органического компонента в концентрациях: 100, 200, 300, 400 и 500 г/л. Такой же концентрации брали растворы соединения металлов. Отдельно сделали растворы компонентов концентрации 100 г/л. Выбранные растворы органических веществ вливали в отдельно взятый раствор соли металла (концентрации – 100 г/л). Такую же процедуру выполнили и для других концентраций растворов соли металла – их добавляли в отдельно взятый раствор органического компонента (концентрации – 100 г/л).

Диметилсульфоксид (ДМСО) использовали в диапазоне концентраций 2–10 г/л, его вливали в реакционный раствор со скоростью 1 капля/10 сек. Метод оценки выхода продукта реакции аналогичный указанному для сухой соли металла. Выход измеряли относительно

начальной соли металла. Начальная концентрация растворов соли металла и органического компонента составляла 100 г/л, температура реакции – 50 °С

Обсуждение результатов

Данные эксперимента по поиску максимального количества соединений ванадия, железа и меди (в сухом виде), которое может войти в полифенилен, представлены на рис. 1.

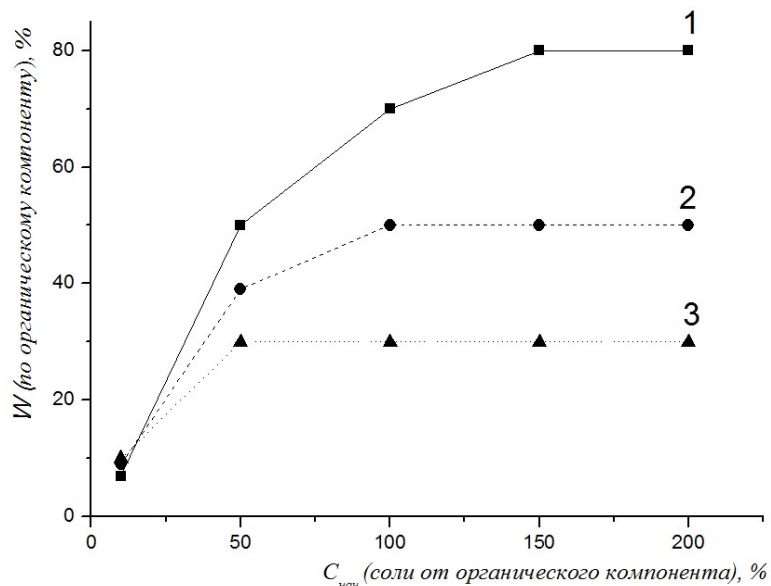


Рис. 1. Зависимости количества оксида металла, который вступил в реакцию с образованием полифенолята железа (1); меди (2); ванадия (3) от начального соотношения соединений металла и органического компонента

Полученные данные можно объяснить следующим образом: степень окисления железа в соединении составляет +3 и является наиболее стабильной; в этой степени оно способно образовывать стабильный оксид в стерическом плане небольшой величины – Fe_2O_3 . В частных микрообъемах реакции возможен вариант, при котором железо восстанавливается до степени +2; при этом оно способно существовать в виде FeO . Этот оксид еще менее громоздкий и, как правило, реализуется в равных количествах, с указанным выше. Исходя из компактности и электронной стабильности оксид железа (III) способен легко размещаться между пластинами слегка сшитых цепей органического вещества в большом количестве. В случае меди – после реакции органического вещества с солью меди (II) – в структуре олигомера она находится в виде громоздкого оксида CuO . Размеры частиц оксида меди превышают размеры оксидов железа, поэтому удержание таких частиц сложнее, что влияет на степень их вхождения в олигомер. В случае ванадия следует учесть факт того, что он относится к V подгруппе таблицы Менделеева, в которую входит также ниобий и тантал. Эти соединения способны образовывать ряды оксидов нестехиметрического состава – от простого соединения VO , где образуется твердый раствор, до объемного и громоздкого химического оксида V_2O_5 .

Результаты эксперимента по варьированию температуры образования олигофенолятов показаны на рис. 2.

По оси ординат откладывали максимальную степень вхождения указанных металлов в полифенолят. Как следует из данных рис. 2, полифенолят меди обладает наименьшей температурой, при которой достигается наибольший выход. Далее следуют полифеноляты железа и ванадия. Исходя из подобия данных рис. 1 и рис. 2 можно предположить схожесть причин такого состояния. Для температурной зависимости можно также вывести еще одну

причину подобной корреляции. Реакция происходит на основании ионного обмена между функциональной группой органического компонента и ионами металла.

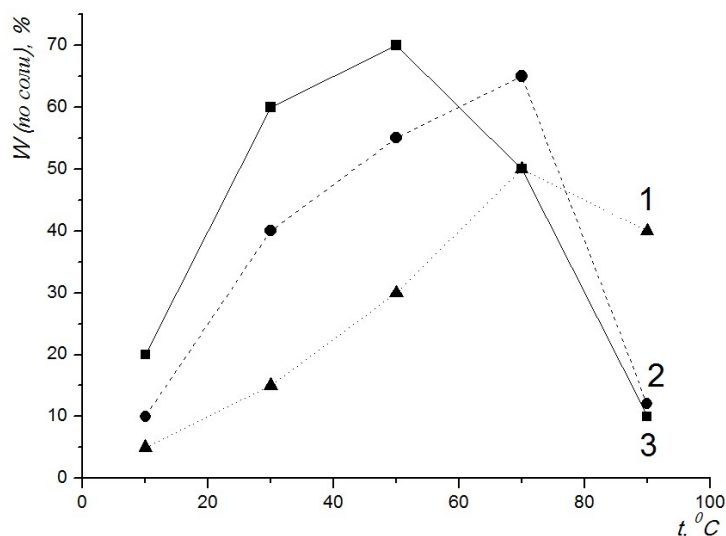


Рис. 2. зависимости выхода полифенолята: 1 – ванадия; 2 – железа; 3 – меди от температуры

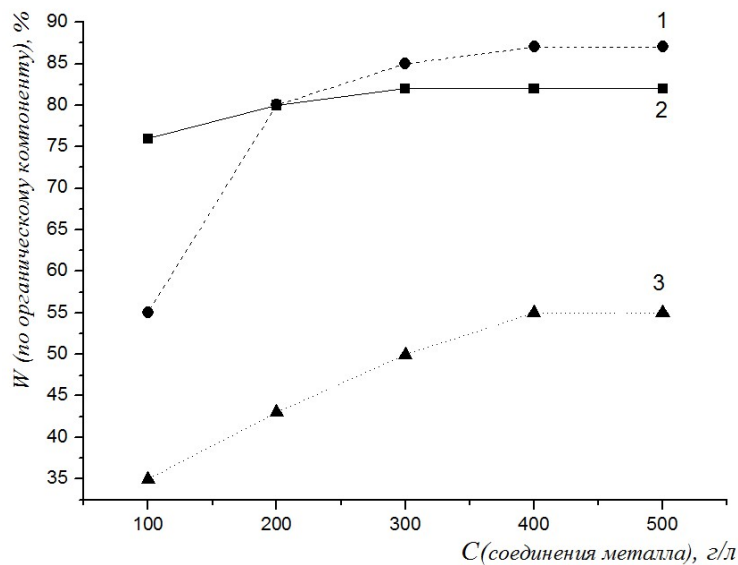
С повышением температуры изменяется конфигурация полимеров, растет подвижность отдельных сегментов цепи полимеров, увеличивается активность функциональных групп. Со стороны соли металла повышается подвижность образовавшихся при растворении ионов. В целом, это способствует обмену между ионами металла и органического вещества. Т. е. с повышением температуры выход продукта увеличивается. Растворителем, как указывалось ранее, является вода, а в растворе находятся частицы вещества в ионизированной форме. Такой ион

окружен сольватной оболочкой. Однако прочность связей между ионом и оболочкой зависит от температуры. С повышением температуры усиливается прочность удержания оболочки и иону металла становится сложнее проникнуть сквозь нее к иону формирующегося олигомера и образовать полифенолят металла. В этой связи, на рис. 2 максимум и спад выхода после достижения определенного диапазона температур можно объяснить усилением удержания сольватных оболочек ионами формирующегося олигомера. Отличие металлов состоит в следующем: все они образуют с полифенолятом комплексы, но энергия образования комплекса зависит от природы веществ его образующих, в частности, металла. По литературным данным [3–5], энергию образования комплексов с подобными полифенолятам соединениями в зависимости от природы металла можно расположить следующим образом: олигофенилен > фенолят Cu < фенолят Fe < фенолят V. Таким образом при одной температуре образуется различное количество полифенолята для разных металлов. С повышением температуры параллельно с реакцией металла и органического компонента протекает реакция полимеризации олигофениленов, что приводит к уменьшению функциональных участков способных к реакции с металлом.

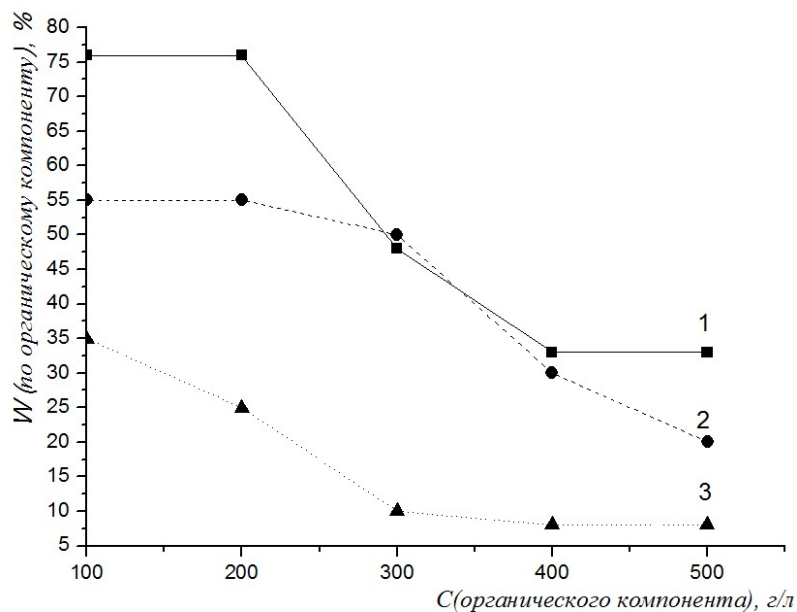
Результаты эксперимента по разбавлению раствора соединения металла и органического компонента даны на рис. 3.

Как следует из данных рис. 3, а, с увеличением концентрации соли металла выход конечного продукта постепенно повышается до определенного предела. Все три линии схожи, что указывает на идентичность зависимостей и механизма образования. В таком случае, существенно влияет количество свободных центров в бензольных кольцах, способных к реакции с соединениями металлов. Так как количество таких центров строго ограничено – возможность связывания ионов металла также ограничена. Исходя из этого приходим к выводу, что после определенного порога концентрации соли металла количество металла, способного вступать в реакцию с формирующимся олигомером, постепенно уменьшается с увеличением концентрации раствора и после остается постоянным.

Атом меди чаще всего образует тетрагональную координационную сферу и общее количество центров гетероциклов при введении единичного иона изменяется незначительно по сравнению с другими металлами, поэтому олигомер способен и далее иметь возможность



а



б

Рис. 3. Зависимости выхода полифенолята меди (1); железа (2); ванадия (3) от степени разбавления раствора: а – соли металла б – органического компонента

образовывать связи с ионами меди. При этом образованные связи уже довольно сильны, что бы не разрушаться под действием температуры или последующего гидролиза.

Ион железа образует два типа координационных сфер: тетрагональную и гексагональную. Ионная сила железа больше, чем ванадия. При этом прочность связи с железом выше, чем с медью. Другими словами вокруг железа координируется больше центров цепи, по сравнению с железом и медью. Ионная сила ванадия наибольшая, согласно литературным данным [6–8] для выбранного ряда металлов. Ванадий образует гексагональную координационную сферу; один ион окружает себя большим количеством участков цепей органического вещества, вследствие чего насыщение у ванадия наступает быстрее, чем у других ионов. В случае с ванадием наблюдается наименьший выход основного продукта.

Как следует из данных рис. 3, б при малой концентрации компонента выход продукта не изменяется, так как процент выхода берется относительно начальной концентрации органического вещества. С

повышением концентрации выход в зависимости от природы металла постепенно уменьшается. Это обусловлено тем, что при введении ионов металла малой концентрации органического вещества наблюдается унифицирование пространственного расположения гидроксильных групп. В свою очередь, это означает, что под действием введенных ионов металла гидроксильные группы координируются в сторону иона металла. При этом идет разворачивание их в сторону металла и локальное упорядочивание цепей. Молекулы органического вещества становятся намного более подвижными. Когда ион металла образует

комплекс с группой, то цепи укладываются так, что в дальнейшем подвижность олигомерных фрагментов снижается и это приводит к снижению подвижности еще незадействованных групп, находящихся рядом с прореагировавшей. Также перераспределяется электронная плотность по цепи, что приводит к снижению подвижности гидроксильных групп. При этом реакция с ионом металла замедляется и постепенно прекращается, что означает уменьшение выхода основного продукта.

Проиллюстрировать полученные данные можно с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 4 показаны фрагменты ИК-спектров полифенолятов выбранных металлов.

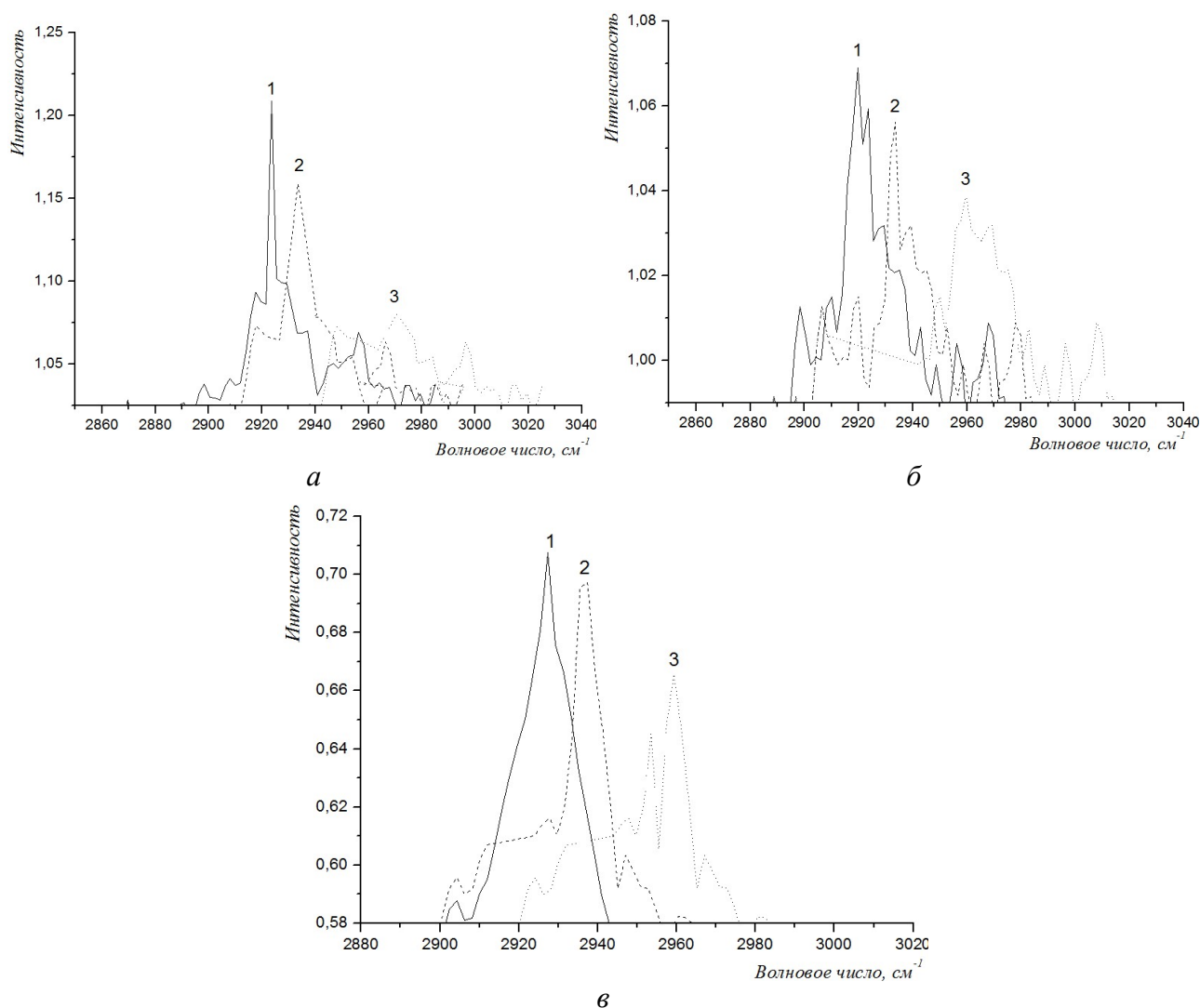


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров полифенолятов а – ванадия; б – железа; в – меди; с концентрацией металла 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 15%

Осуществили ИК-спектроскопию трех концентраций выбранных металлов. Фрагмент спектра, на котором основной пик – 2922 см⁻¹ – это колебание иона металла, образовавшего связь с кислородом гидроксильной группы, показан на рис. 4. Как видим с увеличением концентрации иона металла частота колебаний и интенсивность снижаются. Другими словами присоединение иона приводит к снижению частоты колебаний группы. Однако присоединение приводит также к комплексообразованию, что отражается на подвижности всего вступившего в реакцию сегмента органического компонента.

Для иона меди (рис. 4, в) снижение частоты колебаний и интенсивности наиболее малы в выбранной группе, соответственно количество групп, способных к реакции после присоединения следующего иона металла, наибольшее, а значит, и выход полифенолята меди с повышением концентрации органического компонента наименьший, а абсолютный выход по сравнению с таковым у других металлов наибольший.

Более интенсивное снижение выхода железа (рис. 4, б) по сравнению с выходом меди, связано с более активным взаимодействием ионов железа с функциональными группами органического вещества, что приводит к дальнейшему снижению подвижности гидроксильных групп при повышении концентрации ионов железа, в отличие от полифенолята меди.

Ион ванадия (рис. 4, а), из-за своей природы, активно отдает электронную плотность и происходит перераспределение заряда в сторону формирующегося олигомера. В этой связи с повышением концентрации его ионов наблюдается наиболее сильное уменьшение выхода основного продукта.

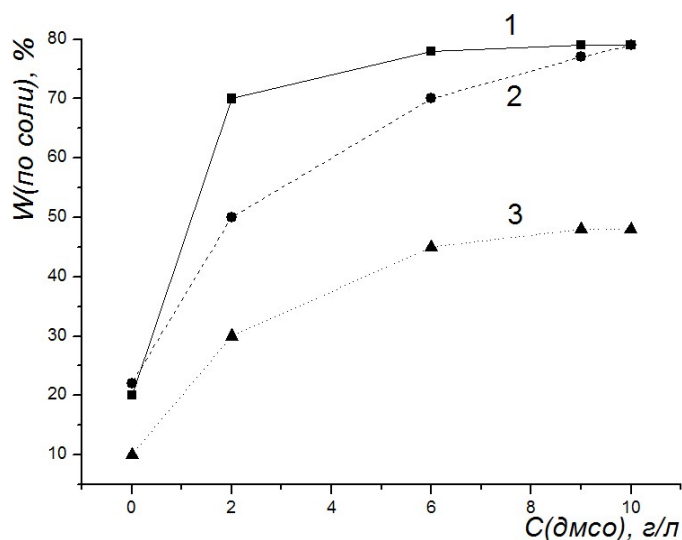


Рис. 5. Зависимости выхода полифенолята 1 – меди; 2 – железа; 3 – ванадия от концентрации раствора диметилсульфоксида (ДМСО)

Результаты эксперимента с использованием диметилсульфоксида (ДМСО) представлены на рис. 5.

Как видим ДМСО является комплексообразующей добавкой, способной улучшать взаимодействие органического вещества с ионами металлов. Все полифеноляты с повышением концентрации раствора ДМСО выходят на постоянное значение выхода. Это свидетельствует об идентичности влияния ДМСО для всех трех металлов. Разница выходов между ионами металлов обусловлена, прежде всего, реакцией гидроксильных групп с ионами металлов. Эта реакция превалирует

над реакцией комплексообразования металлов с формирующимся олигомером, поэтому при образовании олигофенолятов под действием ДМСО играют роль стабильные степени окисления соответствующих металлов. По сравнению с ионами железа и ванадия ион меди имеет наименьшую степень окисления +2. По этой причине он способен образовывать одновременно связи только с двумя гидроксильными группами, и поэтому степень его вхождения в полимер и соответствующий выход основного продукта для него больше, чем для остальных. Максимальный выход меди составляет 75–80% масс. начального количества соли.

Железо имеет в реакции степень окисления +3 и потому в реакции задействовано большее количество ионов кислорода. Его выход превышает 80% масс.

Ванадий в реакционном растворе имеет сразу несколько стабильных степеней окисления +2, +3, +5. Зная, что ванадий склонен более всего в данном ряду образовывать растворы кислорода в металле, можно предположить такой вариант: ионы кислорода

«втянуты» в ион металла без образования ковалентной связи. Исходя из этого выход основного продукта для него самый низкий – 45% масс.

Исходя из приведенных результатов оптимизации синтеза можно сделать вывод о возможном механизме реакции образования полифенолятов (рис. 6).

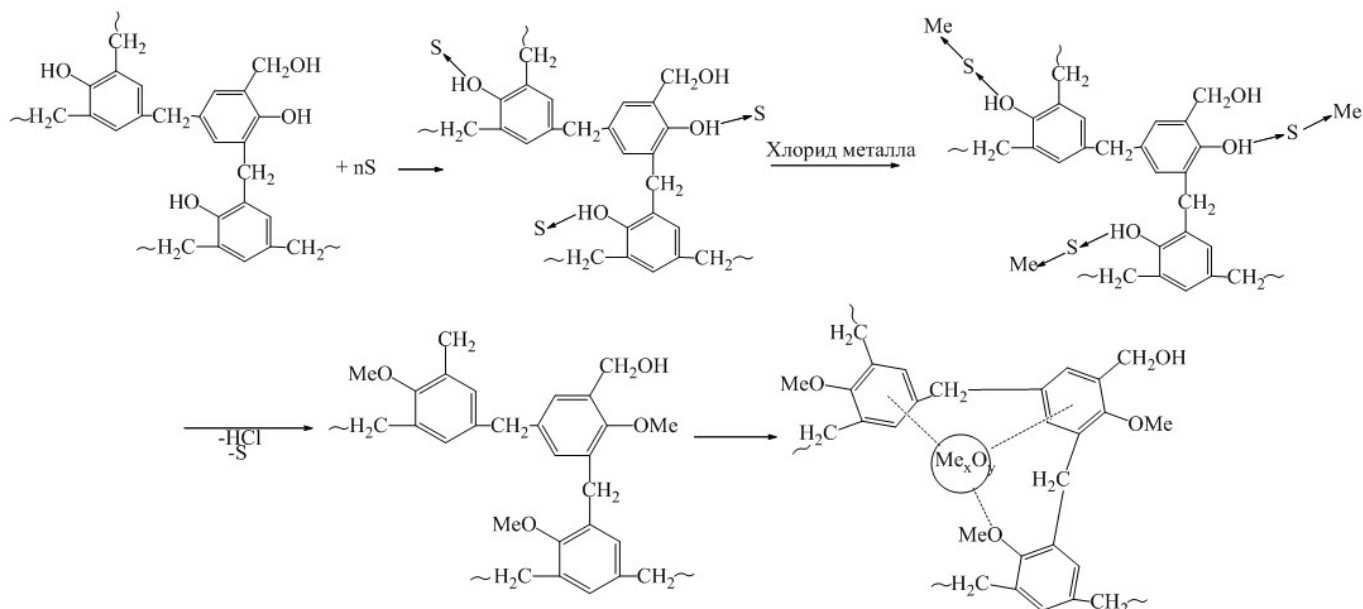


Рис. 6. Схема реакции образования олигофенолятов металлов (S – молекула ДМСО)

Как видно из реакции, функциональные группы органического компонента притягивают молекулы диметилсульфида благодаря высокой подвижности пары электронов на атоме кислорода. Под действием ДМСО и температуры электронная плотность связи водорода с кислородом в гидроксильной группе оттягивается на атом кислорода – связь с катионом водорода ослабляется, а также происходит частичная конформация участков цепи: они разворачиваются наружу, навстречу катионам металла. Однако из-за стерических ограничений отдельные гидроксильные группы не могут участвовать в реакции, так как фрагменты цепей, к которым они прикреплены, не могут поддаться общему изменению конформации и остаются нетронутыми. В этой связи даже при концентрации ДМСО 10 г/л нет возможности реакции для всех гидроксильных групп. Также под действием ДМСО облегчается проникновение ионов металла к гидроксильным группам через сольватную оболочку

Гидроксильный катион замещается на катион необходимого металла и образуется раствор соляной кислоты. Плато постоянства выхода основного продукта, показанное на рис. 5 обусловлено тем, что в реакции с катионом металла участвуют только те группы, где наиболее возможно замещение водорода исходя из его подвижности и стерического фактора полимерной цепи. Остальные гидроксильные группы в реакции с солью металла не участвуют, поэтому замещение иона металла может дойти только до определенного максимума. Поскольку связи металла и кислорода компонента не равноценны (из-за высокой температуры раствора), часть ионов металла способна отрываться от кислорода, и выходя в раствор, координировать вокруг себя ареновые кольца. При этом другие такие же ионы металла «слипаются» с ними, образуя кластеры металлов. Такие кластеры, находясь в водном реакционном растворе, окисляются кислородом воздуха, образуя стехиометрические и нестехиометрические оксиды.

Вывод

С помощью регулирования условий синтеза олигофениленов можно выдвинуть предположение о возможном механизме реакции его образования, позволяя в дальнейшем управлять механическими свойствами материалов на основе олигофениленов и регулировать исходные параметры, такие как агрегатное состояние соединения металла, температура реакционной смеси, концентрация растворов соли и органического компонента, концентрация диметилсульфоксида.

Rozглянуто синтез олігомерів для гібридних органо-неорганічних матеріалів, які використовують як зв'язуюче для абразивного інструменту, вплив умов синтезу на структуру отриманих олігомерів.

Наведегл дані про оптимізацію синтезу – вплив агрегатного стану вихідних реагентів, температури, модифікуючої добавки. Запропоновано механізм формування структури олігомерів.

Ключові слова: полифенолят, ванадій, железо, медь, синтез, механизм.

The oligomeric synthesis of hybrid organic-inorganic materials was observed in the article. The affecting of synthesis condition on oligomeric structure was also observed. Hybrid materials are used as bindings for abrasive instruments. The data of synthesis optimization – physical state of precursors, temperature, influence of modifying additive, were presented. The mechanism of oligomeric structure forming was proposed.

Key words: polyphenylate, vanadium, iron, cuprum, synthesis, mechanism.

Литература

1. Rehahn M. Organic/inorganic hybrid polymers //Acta polymerica. – 1998. – 49. – N 5. – P. 201–224.
2. Berresheim A. J., Müller M., Müllen K. Polyphenylene nanostructures //Chem. Rev.-Columb. – 1999. – 99. – N 7. – P. 1747–1786.
3. Тимонов А. М., Васильева С. В. Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образов. журн. – 2000. – Т. 6. – № 3. – С. 33–39.
4. Коптюг В. А., Резвухин А. И. Комплексы ароматических углеводородов с галогенидами металлов и галоидводородами //Журн. общ. химии. – 1965. – Т. 35. – С. 864.
5. Кештов М. Л., Вендиктова О. В. Новые фенилзамещенные полифенилены с бипиридиловыми фрагментами в основной цепи и их комплексы с ионами металлов //Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 70–75
6. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. Биметаллические гидридные комплексы переходных металлов //Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 1. – С. 72 – 103.
7. Пейве Я. В. Роль металлов-микроэлементов в биохимических процессах, катализируемых ферментами // Изв. АН СССР. Сер. «Биология» – 1967. – № 1. – С. 11–19.
8. Улахович Н. А. Комплексы металлов в живых организмах // Соросовский образов. журн. – 1997. – Т. 8. – С. 27–32.

Поступила 06.06.13