

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ ПОЛИБОРФЕНИЛСИЛСИЛОКСАНОВ

© 2024 г. В. В. Либанов^{а,*}, А. А. Капустина^а, А. П. Артемьянов^а,

Н. П. Шапкин^а, М. А. Цветнов^а

^а Дальневосточный федеральный университет, Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Департамент химии и материалов
690950 Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ, корпус L, каб. 838

*e-mail: libanov.vv@dyfu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Изучено влияние дозы механической активации на состав и структурные характеристики синтезируемых полиборфенилсилоксанов. При малых дозах активации основным процессом является перемешивание смеси, образование реакционной поверхности и частичная конденсация исходных соединений. При повышении дозы взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с борной кислотой протекает по радикальному механизму. Показано, что трех минут активации ($D = 2.81$ кДж/г) достаточно для синтеза полиборфенилсилоксанов с заданным соотношением Si : В. Увеличение дозы механической активации свыше 4.68 кДж/г приводит к деструкции образующихся полимеров.

DOI: 10.31857/S2308112024040021, EDN: MCTXEX

Метод механохимической активации находит широкое применение не только в синтезе неорганических соединений, но и в проведении различных типов органических реакций [1–3]. В последнее время метод применяют для синтеза элементоорганических соединений [4–6]. В работе [5] в условиях механохимической активации было впервые получено свободное от растворителя симметричное алюминийорганическое соединение, которое в условиях использования органических растворителей получить невозможно. Кроме того, метод механохимической активации широко используется для прямого синтеза различных производных органоалкоксисиланов и тетраалкоксисиланов [7–9]. Изучаются факторы, влияющие на выход продукта, селективность и механизм реакций [8, 9]. Кроме алюминий- и кремнийорганических соединений механохимия находит применение в синтезе органических производных германия [10], олова [11], фосфора [12], мышьяка [13], некоторых d- [14] и f-элементов [15]. Известны и набирают популярность твердофазные синтезы координационных полимеров [16–20], а также модификация органических полимеров неорганическими соединениями [21, 22]. Для всех перечисленных примеров органических и элементоорганических синтезов механизмы

и кинетика твердофазных реакций в достаточной мере изучены. Однако для синтеза и модификации высокомолекулярных элементоорганических соединений информации по механизмам и условиям синтеза в литературе практически не представлено. Имеются сообщения [23, 24] об образовании радикалов при механохимической деструкции кремнийсодержащих полимеров как неорганического, так и органического происхождения. Образование макрорадикалов при механохимическом диспергировании впервые показано в работе П.Ю. Бутягина [23].

Изучение кинетики любого химического процесса, в том числе осуществляемого в условиях механической активации, является важной задачей, поскольку позволяет установить закономерности протекания химических процессов во времени, зависимость протекания реакций от внешних условий, определить порядок реакции и ее механизм. Кроме того, изучение энергетических выходов механохимических превращений позволяет перенести процесс из лабораторного эксперимента в промышленные масштабы.

Известно, что на ход механохимического синтеза большое влияние оказывают параметры активатора (время синтеза, число оборотов вала

Таблица 1. Данные элементного анализа и молекулярно-массовые характеристики растворимых фракций синтезов

Синтез	Время активации, с	Доза активации, кДж/г	Найдено, %		Si : B	α	M_v	K_d
			Si	B				
1	30	0.47	21.0	0.5	16.2	0.12	9768	1.7
2	60	0.94	20.1	3.3	2.3	0.82	8602	1.2
3	180	2.81	19.7	3.4	2.2	0.88	7306	1.4
4	300	4.68	20.6	3.6	2.2	0.87	6903	1.4
5	420	6.55	20.9	0.3	26.9	0.08	5201	2.0
6	600	9.36	20.8	0.7	11.5	0.19	5200	1.9
7	1200	18.72	21.3	0.5	16.5	0.14	5172	1.9

мельницы, соотношение реагенты : мелющие тела, температура и т.д.) [25, 26]. В данном исследовании применялся активатор, образующий повторяющиеся импульсы, а механическое воздействие сочетало в себе одновременно удар и сдвиг. Оба эффекта могут приводить как к одному, так и к различным продуктам реакции [26]. В работе [27] кинетическим анализом установлено, что лимитирующей стадией механохимической реакции является образование поверхности контакта, а количество образующегося в механохимическом превращении продукта пропорционально поверхности контакта компонентов и дозе активации D [28]. При этом дозу активации рассчитывают по уравнению

$$D = J_g t, \quad (1)$$

где J_g – удельная энергонапряженность мельницы, t – время активации.

Поскольку кинетика механохимического образования элементоорганосилоксанов не изучалась ранее, целью представленной работы является исследование влияния дозы механической активации на степень включения бора в полимерную силсесквиоксановую цепь и молекулярно-массовые характеристики образующихся полиборфенилсилоксанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие растворители, которые очищали по стандартным методикам. Физические константы совпадали с литературными данными. Борную кислоту очищали перекристаллизацией из воды ($T_{пл} = 171–172$ °С). Исходным кремнийорганическим высокомолекулярным соединением служил полученный ранее полифенилсилсесквиоксан (ПФССО) [29].

Все синтезы проводили в планетарной мономельнице “Pulverisette 6” (“FRITSCH”, Германия). Размольный стакан и активирующая насадка (4 шарика диаметром 0.008 м и массой 0.00405 кг каждый) изготовлены из нержавеющей стали (плотность 7700 кг/м³). Объем и диаметр размольного стакана 0.00025 м³ и 0.075 м соответственно. Эффективный диаметр планетарного диска 0.1216 м, расстояние между центром планетарного диска и центром стакана 0.0608 м. Механохимическую активацию осуществляли при частоте вращения планетарного диска 10 с⁻¹ (62.83 рад/с), что с учетом кинематического фактора мельницы отвечало частоте вращения размольного стакана 18.2 с⁻¹ (114.35 рад/с). В соответствии с параметрами активации удельная энергонапряженность мельницы составила 15.6 Вт/г. Время активации 30 (синтез 1), 60 (синтез 2), 180 (синтез 3), 300 (синтез 4), 480 (синтез 5), 600 (синтез 6) и 1200 с (синтез 7). Исходное мольное соотношение Si : B = 2 : 1 (0.05 моль ПФССО и 0.025 моль борной кислоты). Растворимые фракции выделяли по методике, описанной нами ранее [29]. Состав растворимых фракций приведен в табл. 1. Нерастворимые фракции во всех синтезах представляют собой не вступившую в реакцию борную кислоту (в работе нерастворимые фракции не обсуждаются).

Степень превращения рассчитывали по формуле $\alpha = n_1/n_2$, где n_1 – число моль атомов бора, вошедшего в полимерную цепь, n_2 – исходное количество бора.

Кремний определяли гравиметрическим методом, а бор – титриметрическим методом в фильтрате, оставшемся после анализа на кремний. Методики определения приведены в работе [30].

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре “Spectrum BX” (“Perkin Elmer”)

в бромиде калия в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} .

Удельную поверхность образцов $S_{\text{уд}}$ определяли методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на высокоточном автоматическом анализаторе “Autosorb-iQ-C” (“Quantachrome Instruments”, США). Расчет производили с помощью встроенного программного обеспечения Quantachrome ASiQwin. По изотерме адсорбции–десорбции азота при 77 К определяли полный объем порового пространства $V_{\text{пор}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) и вычисляли средний радиус пор $r_{\text{пор}}$ (Å).

Гель-проникающую хроматографию выполняли на колонке длиной 980 мм и диаметром 12 мм, заполненной сополимером полистирола и 4% дивинилбензола. Диаметр зерен 0.08–1.0 мм. Элюент – толуол, скорость потока 1 мл/мин. Масса образца ~ 0.2 г. Детектирование проводили гравиметрическим методом по содержанию сухого остатка во фракциях. Навеску вещества растворяли в 2 мл толуола и пропускали через колонку. Фракции раствора собирали по 3 мл, растворитель удаляли в сушильном шкафу до постоянной массы. Колонку предварительно калибровали веществами с различной молекулярной массой: полидиметилсилоксан $\text{H}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{30}\text{OH}$ ($M = 2238$), октафенилциклотетрасилоксан $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_4$ ($M = 792$), гексафенилциклотрисилоксан $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$ ($M = 594$) и бензойная кислота ($M = 122$).

Средневязкостную молекулярную массу растворимых фракций определяли вискозиметрическим методом, растворителем служил бензол. Использовали стеклянный капиллярный вискозиметр ВПЖ-1 (“ЭКРОС”, Россия), диаметр капилляра 0.34 мм, постоянная вискозиметра 0.003454 $\text{мм}^2/\text{с}^2$. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ ($K = 1.93 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.634$ [31]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [29] нами были осуществлены механохимические синтезы полиборфенилсилоксанов (ПБФС), в которых изучено влияние исходных соотношений реагирующих веществ. Было установлено, что в условиях механохимической активации ПБФС с заданным соотношением Si : В получаются при исходном соотношении ПФССО и борной кислоты, равном 2 : 1. Кроме того, было показано, что оптимальное время активации составляет 3 мин, а увеличение времени до 5 мин приводит к деструкции образующегося высокомолекулярного продукта. Поскольку процесс механохимической активации носит импульсный характер, в представленной работе в качестве переменной для расчета энергетических параметров

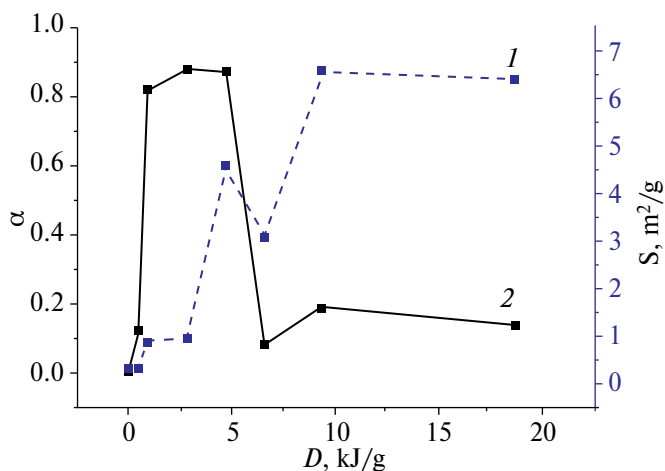
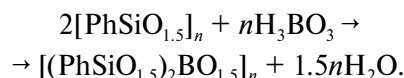


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности реакционной смеси (1) и степени превращения (2) от дозы активации.

было изучено влияние времени активации на синтез ПБФС. Согласно уравнению (1), при постоянном значении энергонапряженности время активации будет прямо пропорционально дозе.

Взаимодействие ПФССО с борной кислотой может протекать как с расщеплением силоксановой связи борной кислотой, так и с конденсацией силанольных групп с функциональными группами борной кислоты. Взаимодействие исходных реагентов в общем случае можно представить следующей схемой:



Зависимость удельной поверхности активированной смеси от дозы механохимической активации показана на рис. 1 (кривая 1). При увеличении дозы активации от 0 до 2.81 кДж/г удельная поверхность возрастает незначительно. Это связано с тем, что основным процессом на начальном этапе активации является перемешивание смеси, а затем избыточная энергия “запускает” процессы деструкции ПФССО с одновременной конденсацией силанольных групп полимера с функциональными группами борной кислоты. На процесс конденсации указывает также резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3600 см^{-1} и практическое отсутствие колебаний в области 890 см^{-1} (рис. 2, кривая б), характерных для исходного ПФССО (рис. 2, кривая а). Обе полосы относятся к валентным и асимметричным валентным колебаниям силанольных групп.

Уже при дозе активации 0.94 кДж/г 82% бора входит в полимерную цепь. Процесс сопровождается резким уменьшением размеров пор (табл. 2), степени полидисперсности (табл. 1) и появлением

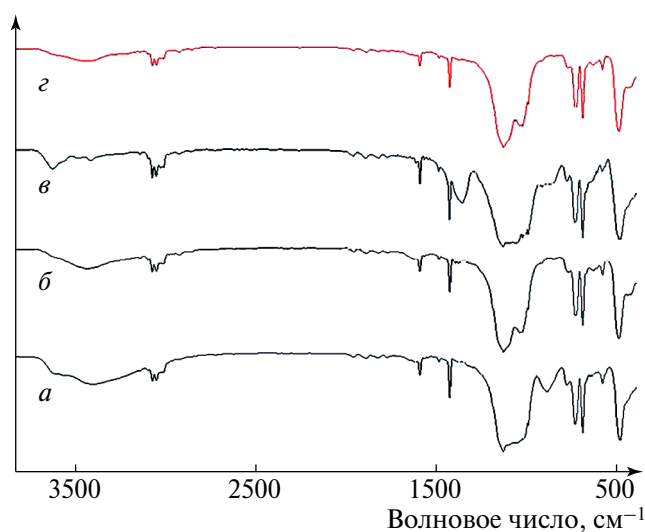


Рис. 2. ИК-спектры исходного ПФССО (а) и полиборфенилсилоксанов, полученных при 0.5 (б), 3 (в) и 7 (г) мин активации.

незначительной по интенсивности полосы поглощения при 1360 см^{-1} , характерной для колебаний связи В–О–Si (рис. 2, кривая б).

При увеличении дозы механической активации D от 0.94 до 4.68 кДж/г происходят не только процессы конденсации, но и, в большей степени, расщепление силоксановой связи борной кислотой. На это указывает резкое увеличение интенсивности колебаний борсилоксановой связи (1360 см^{-1}) при незначительном уменьшении интенсивности колебаний силанольных групп, а также небольшом содержании ассоциированной воды, которую можно идентифицировать в ИК-спектре по полосе поглощения в области 3400 см^{-1} , обусловленной частотами антисимметричных и симметричных колебаний связей Н–О–Н и Н–ОН (рис. 2, кривая в). Несмотря на уменьшение средневязкостной молекулярной массы, полидисперсность полученных полимеров составляет 1.2–1.4 при максимальных значениях степени вхождения бора в полимерную цепь (0.82–0.88). В данном интервале доз активации наблюдается рост удельной поверхности.

В интервале $D = 4.68\text{--}6.55$ кДж/г происходит несущественное уменьшение удельной поверхности реакционной смеси, которое может быть объяснено протеканием двух основных процессов.

1. Образование новой поверхности за счет слипания агрегатов. Передаваемая активационной смеси энергия сильно разделяет частицы, которые, в силу высокой реакционной способности их поверхностей, имеют тенденцию к агломерации для минимизации избыточной поверхностной энергии.

Таблица 2. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, объем $V_{\text{пор}}$ и размер пор $r_{\text{пор}}$ активированной смеси

Синтез	D , кДж/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{пор}}$, нм
*	0	0.316	0.069	436.6
1	0.47	0.327	0.115	702.6
2	0.94	0.884	0.090	203.7
3	2.81	0.945	0.137	290.3
4	4.68	4.595	0.045	19.5
5	6.55	3.083	0.054	34.9
6	9.36	6.580	0.106	32.2
7	18.72	6.427	0.217	67.7

* Исходная смесь.

2. Заполнение пор водой, плотность которой значительно меньше плотности реакционной смеси.

Образование воды, как было указано ранее, наблюдается при конденсации исходных соединений. Однако, согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, при 7 мин активации ($D = 6.55$ кДж/г) происходит резкое уменьшение степени превращения бора (рис. 2, кривая г), увеличение степени полидисперсности выделяемых продуктов реакции и резкое уменьшение средневязкостной молекулярной массы с 6903 до 5201. Данные процессы однозначно указывают на деструкцию ПБФС и выведение бора из полимерной цепи. Наблюдаемое при этом уменьшение удельной поверхности объясняется нами не конденсационными процессами, а агломерацией частиц в силу избыточной поверхностной энергии и повышения скорости деформации в напряженном слое порошка.

При более высоких значениях дозы активации (6.55–18.72 кДж/г) происходит практически равномерное уменьшение степени превращения и полидисперсности, а средневязкостная молекулярная масса практически не меняется. В ИК-спектрах выделенных продуктов отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний связей В–О–Si. Избыточная энергия, передаваемая от мелющих шаров к реакционной смеси, разрушает борсилоксановую связь и сначала увеличивает удельную поверхность (при дозах активации 6.55–9.36 кДж/г), а затем практически на нее не влияет (при D в интервале 9.36–18.72 кДж/г).

Проведенные механохимические синтезы в очередной раз подтверждают заключение

П.Ю. Бутягина [32] о том, что образование продукта механохимического взаимодействия двух твердых веществ сопровождается его деструкцией. В нашем случае увеличение дозы механохимической активации приводило к снижению содержания ПБФС в реакционной смеси, уменьшению средневязкостной молекулярной массы и уширению молекулярно-массового распределения. Кроме того, показано, что при малых дозах активации в основном происходит измельчение реакционной смеси и частичная конденсация. С увеличением дозы происходят как конденсационные процессы, так и, в большей степени, процессы расщепления силоксановой связи борной кислотой по радикальному механизму. При прочих равных параметрах активации, трех минут оказывается достаточно для синтеза ПБФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang R.-K., Yin Z.-C., Chen J.-S., Wang G.-W. // *Green Chem. Lett. Revs.* 2022. V. 15. № 3. P. 519.
2. Sen S., Barman D., Khan H., Das R., Maiti D. // *J. Org. Chem.* 2022. V. 87. № 18. P. 12164.
3. Han G.U., Shin S., Baek Y., Kim D., Lee K., Kim J.G., Lee P.H. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 21. P. 8622.
4. Kubota K., Baba E., Seo T., Ishiyama T., Ito H. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2022. V. 18. P. 855.
5. Rightmire N.R., Hanusa T.P., Rheingold A.L. // *Organometallics.* 2014. V. 33. Issue 21. P. 5952–5955.
6. Hao X., Li X., Li H., Zhang X., Liu X., Guo F. // *CrystEngComm.* 2022. V. 24. № 32. P. 5697.
7. Miura Y., Kashiwagi T., Fukuda T., Shichiri A., Shiobara T., Saitow K. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 49. P. 16159.
8. Kryzhanovskii I.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Ratnikov A.K., Frank I.V., Shishkanov M.V., Andropova U.S., Naumkin A.V., Chistovalov S.M., Muzafarov A.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. № 5. P. 2153.
9. Kryzhanovskii I.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Ratnikov A.K., Frank I.V., Naumkin A.V., Chistovalova S.M., Muzafarov A.M. // *Green Chem.* 2024. V. 26. № 11. P. 6656.
10. Glavinovic M., Krause M., Yang L., McLeod J.A., Liu L., Baines K.M., Friscic T., Lumb J.-P. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. № 5. e1700149.
11. Chandrasekhar V., Baskar V., Boomishankar R., Gopal K., Zacchini S., Bickley J.F., Steiner A. // *Organometallics.* 2003. V. 22. № 18. P. 3710.
12. Sim Y., Tan D., Ganguly R., Li Y., Garcia F. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 50. P. 6800.
13. Wang J., Ganguly R., Yongxin L., Diaz J., Soo H.S., Garcia F. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 11. P. 7941.
14. Махаев В.Д., Петрова Л.А. // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87. № 6. С. 881.
15. Калиновская И.В., Курявый В.Г., Карасев В.Е. // *Журн. общ. химии.* 2005. Т. 75. № 9. С. 1409.
16. Tao C.-A., Wang J.-F. // *Crystals.* 2021. V. 11. № 1. Art. 15.
17. Stein I., Ruschewitz U. // *Zeitschrift anorgan. allgemeine Chem.* 2010. V. 636. № 2. P. 400–404.
18. Yoshida J., Nishikiori S., Kuroda R. // *Chemistry – A European Journal.* 2009. V. 14. Issue 34. P. 10570.
19. Bennett T.D., Cheetham A.K. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 5. P. 1555.
20. Zhang Z., Tao C.-A., Zhao J., Wang F., Huang J., Wang J. // *Catalysts.* 2020. V. 20. № 9. Art. 1086.
21. Александров А.И., Кармилов А.Ю., Александров И.А., Чвалун С.Н., Метленкова И.Ю., Тальянова Е.В., Оболонкова Е.С., Прокофьев А.И. // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1105.
22. Александров И.А., Кармилов А.Ю., Шевченко В.Г., Оболонкова Е.С., Александров А.И., Солодовников С.П. // *Высокомолек. соед. Б.* 2009. Т. 51. № 8. С. 1573.
23. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Blumenфельд Л.А. // *Высокомолек. соед.* 1959. Т. 1. № 6. С. 865.
24. Дубинская А.М. // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 8. С. 708.
25. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В. // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 12. С. 1963.
26. Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Мызь С.А., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // *Докл. РАН.* 2014. Т. 457. № 6. С. 670.
27. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 3. С. 373.
28. Бутягин П.Ю., Повстугар И.В. // *Докл. РАН.* 2004. Т. 398. №5. С. 635.
29. Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П. // *Высокомолек. соед. Б.* 2022. Т. 64. № 2. С. 116.
30. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. *Анализ конденсационных полимеров.* М.: Химия. 1984.
31. Павлова С.А., Пахомов В.И., Твердохлебова И.И. // *Высокомолек. соед.* 1964. Т. 6. № 7. С. 1281.
32. Бутягин П.Ю. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.