

УДК 678.6/.7:544.23/.25.057

**Д. О. Савченко^{1,*}, Є. О. Пащенко¹, О. М. Кайдаш¹,
С. А. Кухаренко¹, О. В. Бурячек^{2,**}, Ю. Ю. Рум'янцева¹,
С. В. Скороход¹, Я. М. Романенко¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²ДП Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро

“Прогрес” ім. академіка О. Г. Івченка, м. Запоріжжя, Україна

*lab6_1@ukr.net

**oleg1789@ukr.net

Механізм синтезу та формування структури гібридних олігомерів на основі комплексних сполук олігофеніленів з металами

Розглянуто механізм реакції утворення гібридного олігомеру на основі комплексних сполук металу і олігофенілену. Визначено структуру, яка утворюється в результаті такої реакції. Встановлено вплив добавки диметилсульфоксиду на підвищення виходу основного продукту реакції і запропоновано механізм цього впливу, що ґрунтується на зміні конформаційних особливостей олігофеніленів в процесі синтезу. Отримані олігомери перспективні в якості зв'язуючих для композитів з надтвердих матеріалів.

Ключові слова: гібридний олігомер, олігофенілен, металоцен, комплексна сполука металу, диметилсульфоксид.

Запропоновано новий функціонально-орієнтований підхід до розробки абразивних композитів з надтвердих матеріалів, що забезпечують для новітніх полікристалічних матеріалів з кубічного нітриду бору (КНБ) високу якість поверхонь та різучих кромок, сформованих в процесі шліфування. Такі абразивні композити здатні до неруйнівного, нетипового розсіювання надлишкової енергії в зоні шліфування [1], виділення якої зумовлене підвищеними фізико-механічними властивостями нових полікристалічних матеріалів з КНБ [2, 3]. Ефект забезпечується швидкими оборотними перебуваннями полімерної зв'язки з високоефективним демпфуванням вібрацій в зоні різання. Це нове покоління інструментальних композиційних матеріалів для екстремальних умов експлуатації створено на основі гібридних структурованих полімерних систем з адаптивною поведінкою.

© Д. О. САВЧЕНКО, Є. О. ПАЩЕНКО, О. М. КАЙДАШ, С. А. КУХАРЕНКО, О. В. БУРЯЧЕК, Ю. Ю. РУМ'ЯНЦЕВА,
С. В. СКОРОХОД, Я. М. РОМАНЕНКО, 2020

У роботі досліджено синтез олігомерних зв'язуючих, здатних утворювати полімери з необхідним заданим механізмом контактної поведінки. Проведені експерименти дозволили запропонувати механізм реакції утворення гібридних олігомерів на основі олігофенілену і комплексних сполук металів, а також виявили вплив диметилсульфоксиду (ДМСО) на цей процес.

При додаванні розчину олігофенілену (рис. 1, сполука 1) до розчину комплексних сполук металу утворюються алкоголяти олігофенілену (сполука 2). Алкоголяти олігофенілену розчинні у воді, внаслідок чого одночасно з процесом розчинення поступово відбувається олігомеризація (зростання ланцюгів) органічних фрагментів під дією температури.

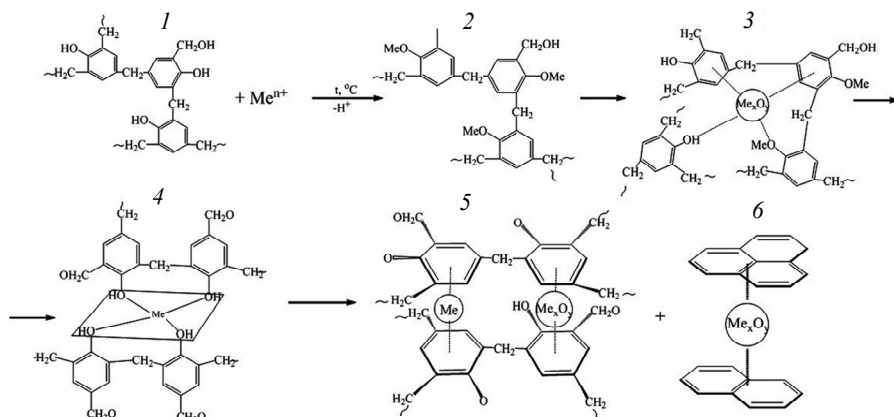


Рис. 1. Механізм утворення гібридних олігомерів.

Ланцюжки олігомеру ростуть за рахунок реакцій між карбонільними групами, гідроксильними групами, що не вступили в реакцію з іонами металу, і за рахунок груп, які прореагували з ними, але в подальшому продисоціювали. В останньому випадку іони металу можуть повторно вступати в реакцію з групами, або агрегуватися з утворенням кластерів. Окрім цього, як іони, так і кластери здатні до утворення комплексів з олігофеніленами (сполуки 3, 4), які можуть поступово згортатися в структури, що подібні до металоценових (сполука 5), або в структури, що складаються зі спряжених циклів (сполука 6).

Добавка диметилсульфоксиду дає можливість іонам металу реагувати з більшою кількістю гідроксильних груп олігофенілену, тим самим створюючи умови для зростання більшої кількості кластерів, спряжених структур і структур, подібних до металоценових [4, 5]. Молекули диметилсульфоксиду вступають у взаємодію з ланцюжками олігомеру, перешкоджаючи прояву "ефекту сусіда", властивого олігомерним і полімерним структурам, який полягає в тому, що якщо дві реакційні групи олігомеру або полімеру знаходяться поруч і одна з них вступає в реакцію, то ймовірність вступу в реакцію другої групи зменшується. Можливість подолання такої перешкоди і подальшої активації реакційноздатних груп досягається за рахунок зміни кута між ареновими кільцями олігофеніленів, які знаходяться в реакційній системі. Така зміна, в свою чергу, забезпечує підвищення рухливості і реакційної здатності груп. Функціональні групи розгортаються в бік іонів металу або центрів, де відбувається комплексоутворення (рис. 2), причому кут між двома площинами гетероциклів може становити 180 град, а під дією ДМСО – зменшується до 110–120 град, що дозволяє функціональним групам, з'єднаним з аренови-

ми кільцями реагувати з іонами і кластерами металу [6]. Тобто механізм дії диметилсульфоксиду ґрунтується на зміні конформаційних особливостей олігофеніленів в процесі синтезу.

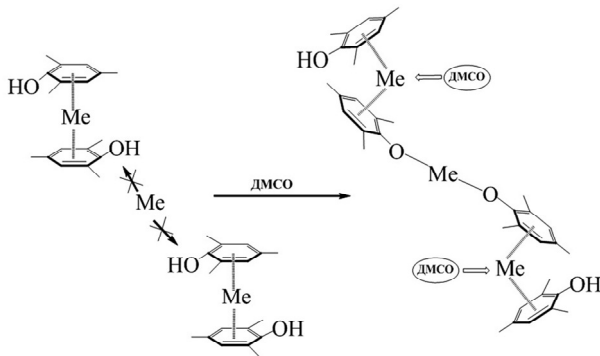


Рис. 2. Механізм впливу добавки диметилсульфоксиду на процес синтезу гібридних олігомерів.

Реакція олігомеризації відбувається за рахунок іонного обміну між гідроксильними групами олігофенілену та іонами металу. При підвищенні температури змінюється конфігурація олігомерних ланцюжків, зростає рухливість окремих сегментів, відбувається зростання активності функціональних груп. У розчинах комплексів металу рухливість іонів металу зростає. Це, загалом, сприяє обміну між іонами металу і олігофеніленом, тобто зі зростанням температури загальний вихід продукту збільшується. Однак функціональні групи олігомеру в розчині оточені сольватною оболонкою і підвищення температури реакційної суміші поступово приводить до збільшення міцності її утримання. Це означає, що зі зростанням температури іонам металу стає важче пробитися крізь сольватну оболонку до реакційних груп олігофенілену, що призводить до зменшення виходу продукту реакції після досягнутої межі.

Одержані результати, а також літературні дані для полімерів, подібних до отриманих авторами на основі олігофенілену, показують, що підвищення кількості металу, що вступив у реакцію з олігофеніленом з утворенням гібридного олігомеру приводить одночасно до кількох позитивних взаємозалежних результатів:

- збільшення виходу основного продукту;
- підвищення механічних властивостей полімерів, отриманих на основі олігомерів з даною структурою;
- зростання зносостійкості інструментальних композиційних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Запропоновано механізм синтезу гібридних олігомерів на основі олігофенілену і комплексних сполук металів. Показана можливість утворення металоценових структур, які в подальшому сприяють підвищенню механічних властивостей полімерів, отриманих з таких олігомерів.

Встановлено вплив добавки диметилсульфоксиду на збільшення виходу основного продукту реакції. Механізм дії диметилсульфоксиду ґрунтується на зміні конформаційних особливостей олігофеніленів в процесі синтезу.

D. O. Savchenko¹, E. O. Pashchenko¹, O. M. Kaidash¹,
S. A. Kukharenko¹, O. V. Buriachek², Yu. Yu. Rumiantseva¹,
S. V. Skorokhod¹, Y. M. Romanenko¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Zaporozhye Machine-Building Design Bureau Progress State Enterprise
named after Academician A. G. Ivchenko, Zaporizhzhia, Ukraine

Mechanism of synthesis and formation of the hybrid oligomers
structure based on complex compounds of oligophenylenes
with metals

The reaction mechanism of the hybrid oligomer formation based on complex compounds of metal and oligophenylene is considered. The structure formed as a result of the reaction has been identified. The effect of dimethyl sulfoxide additive on increasing the yield of the main reaction product was established, and a mechanism for this effect based on a change in the conformational features of oligophenylenes in the synthesis process was proposed. The making oligomers are promising as the binders for superhard materials composites.

Keywords: hybrid oligomers, oligophenylene, metallocene, complex of metal compound, dimethyl sulfoxide.

1. Savchenko D.A., Pashchenko E.A., Lazhevskaya O.V., Chernenko A.N., Malyshev A.V., Naidyuk E.A. Engineering of polymers with a free volume in abrasive tool composites. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 3. P. 171–179.
2. Rumiantseva Yu.Yu., Bushlya V.N., Turkevich V.Z. The Influence of SiC and Al₂O₃ whiskers on the properties of whisker-reinforced cBN-based composites. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 6. P. 377–387.
3. Романенко Я.М., Беженар М.П., Девін Л.М., Ричев С.В. Демпфуючі властивості PCBN композитів систем cBN–Ti, cBN–Al–метал, в залежності від технологічних умов одержання. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения.* 2017. Вып. 20. С. 359–369.
4. Fisch A.G. Cardozo N.S., Secchi A.R., Stedile F.C., da Silvera N.P., dos Santos J.H.Z. Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol–gel method. *Non-Crystalline Solids.* 2008. Vol. 354, no. 33. P. 3973–3979.
5. Nomura K., Sagara A., Imanishi Y. Olefin polymerization and ring-opening metathesis polymerization of norbornene by (arylimido)(aryloxo)vanadium(V) complexes of the type VX₂ (NAr)(OAr^c). Remarkable effect of aluminum cocatalyst for the coordination and insertion and ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules.* 2002. Vol. 35, no. 5. P. 1583–1590.
6. Иржак В.И., Межиковский С.М. Кинетика отверждения олигомеров. *Успехи химии.* 2008. Т. 77, № 1. С. 78–104.

Надійшла до редакції 09.07.20

Після доопрацювання 16.07.20

Прийнята до опублікування 03.08.20