

УДК 546.621548.3

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ СИЛИКАТОВ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА В ПРИСУТСТВИИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_nX_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$)

© 2020 г. В. К. Скачкова¹*, Е. А. Малинина², Л. В. Гоева², А. В. Грачев¹,
В. В. Авдеева², А. Ю. Шаулов¹, А. А. Берлин¹, Н. Т. Кузнецов²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ver.skachkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.07.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 07.11.2019 г.

Показано, что в системе силикаты жидкого стекла /кластерные анионы бора $[B_nX_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$) (ЖС/[An]) в диапазоне 100–200°C протекают 2 конкурирующих процесса: формирование супрамолекулярной структуры за счет катион-анионных контактов силанольных групп силикатов с [An] при $t \leq 100^\circ C$ и конденсация силанольных групп силикатов с образованием полисилоксановых цепей ($t \geq 180^\circ C$). Разница в температурных условиях данных процессов приводит к ингибированию процесса конденсации силикатов. Исследованы структурные особенности силикатной составляющей в системах ЖС/[An] в зависимости от содержания [An].

Ключевые слова: силикаты, кластерные анионы бора, супрамолекулярные структуры, поликонденсация, ингибирование

DOI: 10.31857/S0002337X20060147

ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами статьи был опубликован ряд работ, посвященных исследованию супрамолекулярных систем, образованных при взаимодействии кластерного аниона $[B_nX_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$) с силикатами, содержащими силанольные группы. Показано, что взаимодействие осуществляется за счет катион-анионных контактов силанольных групп силикатов жидкого стекла (ЖС) с кластерными анионами бора (далее обозначены как [An]) [1]. Исследовано влияние [An] различной природы на структурные особенности, термические и термомеханические свойства супрамолекулярных систем [2–5].

Системы ЖС/ $[B_nX_n]^{2-}$ с деформационной устойчивостью до 600°C и содержанием бора до 45–50% перспективны для разработки нейтронопоглощающих материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях [6]. Вместе с тем, в системе ЖС/[An] силикаты с силанольными группами наряду с формированием супрамолекулярных структур при взаимодействии с $[B_nX_n]^{2-}$ способны участвовать в реакции поликонденсации с

образованием полисилоксановых цепей. До последнего времени оставалось невыясненным влияние [An] на процесс поликонденсации силикатов, а именно, на структурные характеристики силикатной матрицы и силикатной составляющей в супрамолекулярной системе ЖС/ $[B_nX_n]^{2-}$, а также на ингибирование процесса поликонденсации силикатов. Эти задачи являются предметом исследования в данной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: 30%-ный раствор натриевого жидкого стекла (силикатный модуль 2.9; рН 10) [7]; декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, синтезированный из декаборана-14 через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана по методике [8], декахлоро-клозо-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$, синтезированный по методике [9, 10] из $Li_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot nH_2O$. Додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ получали в результате пиролиза раствора декаборана в триэтиламинборане по методике [11].

Композиции ЖС/[An] получали растворением соответствующей триэтиламониевой соли в водном растворе жидкого стекла на воздухе при комнатной температуре по методике, описанной в [1]. Растворы исходных композиций выдерживали при 95–100°C в течение 3–4 ч для удаления воды и образующегося в ходе реакции триэтиламина. Полученные твердые вещества дополнительно прогревали при 200°C в течение 2 ч. Термические свойства композиций ЖС/[An] исследовали на воздухе на дериватографе Netzsch 449F3 при скорости нагрева 10°C/мин.

ИК-спектры твердых образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 фирмы BrukerGermany с разрешением 4 см⁻¹. Для регистрации спектров использовали приставку МНПВО GladiATR фирмы PikeTechnologies, USA. Преобразование спектров МНПВО в спектры поглощения; а также коррекцию базовой линии проводили с помощью пакета программ Opus (Bruker, Germany).

Термомеханические свойства исследовали на воздухе на приборе TMA-420 фирмы Netzsch (Германия) со сферическим индентером диаметром 3 мм, при нагрузке 50 г и скорости нагрева 10°C/мин. Для исследования использовали спрессованные образцы высотой ~1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции с участием силанольных групп силикатов, а также ингибирование процесса поликонденсации силикатов рассмотрены на примере композиции ЖС/[B₁₀Cl₁₀]²⁻. Ранее было показано, что взаимодействие (Et₃NH)₂[B_nH_n] (n = 10, 12) с силикатами натрия в присутствии NaOH, который входит в состав ЖС, сопровождается выделением триэтиламина с заменой катиона [Et₃NH]⁺ в исходной соли (Et₃NH)₂[B_nH_n] на ионы Na⁺ [1, 5]. Аналогичная реакция с выделением триэтиламина и образованием Na₂[B₁₀Cl₁₀] протекает и в системе ЖС/(Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀].

В процессе удаления воды и триэтиламина из систем ЖС/(Et₃NH)₂[B_nX_n] при 100°C анион [B_nX_n]²⁻ участвует в образовании специфических многоцентровых катион-анионных контактов с катионами силикатов натрия, содержащих силанольные группы (B–X^{δ-}...H^{δ+}–O–Si), что приводит к формированию супрамолекулярных структур ЖС/[An].

Для системы ЖС/[B₁₀Cl₁₀]²⁻ (89/11 мас. %) формирование супрамолекулярных ансамблей в процессе удаления триэтиламина и воды при 95°C в течение 3 ч подтверждают данные ИК-спектрокопии, характеризующие положение полосы валентные колебания ν(SiO). Известно, что в про-

цессе структурирования силикатов с участием силанольных групп данная полоса смещается в высокочастотную область [2, 12]. Для рассматриваемой системы ЖС/[B₁₀Cl₁₀]²⁻ полоса ν(SiO) занимает положение при 980 см⁻¹, в то время как для контрольного ЖС – 969 см⁻¹. Следует отметить, что поликонденсация ЖС при 95°C в заметной степени не протекает [7], следовательно, смещение полосы ν(SiO) может быть связано только с образованием катион-анионных контактов в системе ЖС/[B₁₀Cl₁₀]²⁻ при формировании супрамолекулярной структуры.

Рассмотрим конкурирующую с процессом формирования супрамолекулярных структур реакцию поликонденсации силикатов с участием силанольных групп в системе ЖС/[An]. Прежде всего следует отметить, что интенсивный процесс поликонденсации силикатов ЖС наблюдается при более высокой температуре (180–500°C) по сравнению с образованием супрамолекулярных структур (t ~ 100°C). Принципиальным остается вопрос, каким образом присутствие [An] влияет на процесс поликонденсации силикатов.

Для исходного ЖС при 180°C стартует процесс интенсивной конденсации с участием силанольных групп, сопровождающийся выделением воды и синтезом полисилоксановых цепей. Полисиликаты частично растворяются в выделяющейся воде с образованием вязкого раствора, который вспенивается под воздействием паров воды, выделяющихся при конденсации [7]. Данный процесс иллюстрирует диаграмма (рис. 1), на которой представлена высота пленок, полученных при 100–120°C, до и после прогрева при 200°C для исходного ЖС(I) и модифицированного (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] (II, III). Из диаграммы следует, что введение в ЖС сравнительно небольших добавок (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] (5 и 10 мас. %) приводит к ингибированию процесса вспенивания в условиях интенсивной поликонденсации силикатов ЖС при 200°C.

В хорошем соответствии с данными по вспениванию образцов I и III находятся результаты их исследования методами ТГА и ДСК (рис. 2). Потеря массы для данных образцов связана в основном с удалением воды при конденсации силикатов, которая продолжается вплоть до 500°C. Как следует из рис. 2, потеря массы в диапазоне интенсивной поликонденсации ЖС для композиции, содержащей 10% (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀], приблизительно в 2 раза меньше по сравнению с исходным ЖС; при этом снижается и скорость процесса поликонденсации силикатов, о чем свидетельствует наклон кривой потерь массы, оба эти фактора препятствуют пенообразованию. Очевидно, что ингибирование процесса поликонденсации связано с уменьшением содержания силанольных групп в

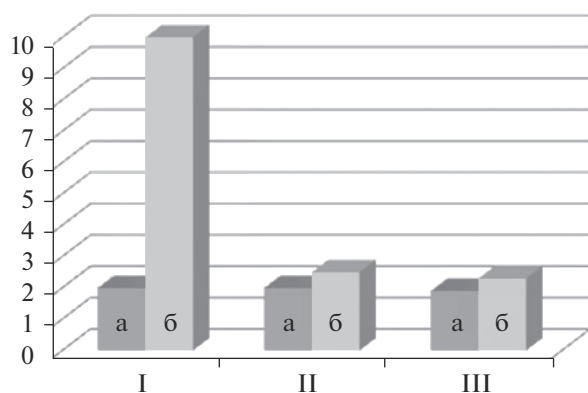


Рис. 1. Изменение толщины пленок ЖС в результате вспенивания при 200°C в зависимости от содержания $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$: I – 0, II – 5 и III – 10 мас. %; а – исходные пленки ЖС, б – пленки после термообработки (условия термообработки: подъем температуры от 120 до 200°C со скоростью 3°C/мин, выдержка при 200°C 30 мин).

силикатной матрице за счет их участия в формировании супрамолекулярных структур при взаимодействии с [An].

Сложный характер кривых ДСК в диапазоне 140–250°C для немодифицированного ЖС связан с одновременно протекающими эндо- и экзотермическими процессами (испарение воды, растворение силикатов и образование полисилоксановых структур). В присутствии [An] кривая ДСК в данном диапазоне имеет плавный вид, наблюдается лишь незначительное превалирование эндопроцесса, который, наиболее вероятно, характеризует удаление воды при конденсации силикатов.

Влияние структурных особенностей [An] на процесс ингибирования поликонденсации силикатов исследовали в присутствии кластерных анионов бора, различающихся электроотрицательностью периферийных атомов и структурой борного каркаса, следствием чего является различное распределение электронной плотности по борному каркасу $[B_nX_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$; $X = H, Cl$). Структурные характеристики [An] определяют силу их межмолекулярных контактов, для относительной оценки которой может быть использована величина температуры размягчения исходных солей (t_p). По данным термомеханического анализа (ТМА), t_p для исходных солей $(Et_3NH)_2[B_nX_n]$ возрастает в ряду $[B_{12}H_{12}]^{2-} < [B_{10}H_{10}]^{2-} < [B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и составляет 185 и 245°C для двух первых членов ряда, а $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ не размягчается вплоть до начала деструкции при $t = 420°C$. Межмолекулярное взаимодействие оказывает прямое влияние на формирование супрамолекулярных структур в силикатной матрице, а следовательно, и на реакции

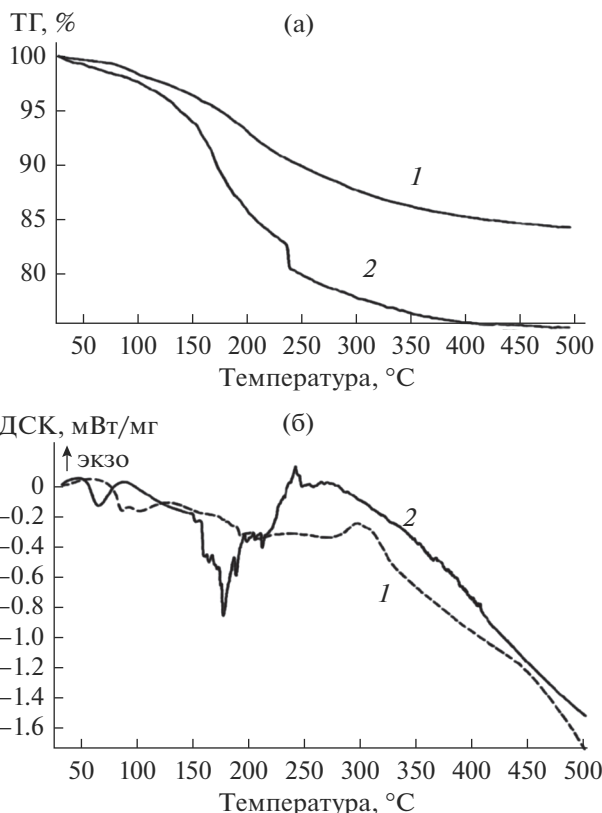


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) для исходного ЖС (2) и смеси ЖС с 10 мас. % $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (1) (образцы в виде пленок, отлитых из водных растворов; сушка при 100–120°C; скачок на кривой ТГА для ЖС при 240°C является результатом интенсивного выброса паров воды).

конденсации силикатов с силанольными группами. При малых концентрациях [An] супрамолекулярные структуры распределены в ЖС в виде ассоциатов, в которых полиэдрический анион $[B_nX_n]^{2-}$ выполняет функцию сшивающего агента для реакционноспособных силикатов.

Влияние природы кластерных анионов бора $[B_nX_n]^{2-}$ на процессы в силикатной матрице с участием силанольных групп исследовали методом ТМА. Метод обладает высокой чувствительностью к процессу пластификации силикатов водой, выделяющейся при конденсации силанольных групп силикатов, не участвующих в формировании супрамолекулярных структур. На рис. 3 приведены кривые ТМА для композиций ЖС/ $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, ЖС/ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и ЖС/ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, содержащих эквивалентные добавки [An] (0.03 моля). Из сопоставления термомеханических свойств исходного ЖС и модифицированного [An] следует, что в условиях пластификации силикатов водой, выделяющейся при конденсации при $t > 180°C$, значения dL/L_0 для композиций ЖС/[An] суще-

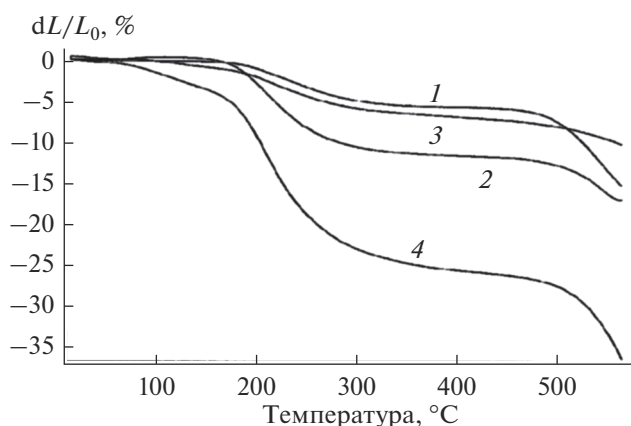


Рис. 3. Кривые ТМА для композиций $\text{ЖС}/(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_n\text{X}_n]$, содержащих 0.03 мол. $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (1), $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2), $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ (3); исходного ЖС (4).

ственно меньше по сравнению с ЖС, что указывает на пониженное содержание в силикатной матрице свободных силикатов с силанольными группами, способными конденсироваться с выделением временного пластификатора воды. Таким образом, чем меньше величина dL/L_0 , тем большая часть силанольных групп участвует в процессе образования супрамолекулярных структур.

Сопоставление данных ТМА для двух систем, в состав которых входит кластерный анион с одинаковым борным каркасом, показало, что деформационная устойчивость $\text{ЖС}/[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ существенно выше по сравнению с $\text{ЖС}/[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, соответственно, значения dL/L_0 ниже (рис. 3). Очевидно, анион $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ образует большее число энергетически более стабильных контактов с силикатами по сравнению с $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, а следовательно, сильнее ингибирует конденсацию силикатов.

Особого внимания заслуживает тот факт, что кривые ТМА для систем с наиболее активным в межмолекулярных контактах кластерным анионом $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и наименее активным $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в диапазоне 180–450°C близки. Во втором случае энергия межмолекулярных контактов в системе $\text{ЖС}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ реализуется за счет большего числа более слабых контактов как ближних, так и дальних, что обусловлено особенностями электронного строения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, в котором все экзополедирические атомы водорода обладают одинаковой активностью. Присутствие в супрамолекулярной структуре $\text{ЖС}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ контактов двух типов с различной энергией взаимодействия подтверждено данными ИК-спектров в работе [5]. В данной работе было также показано, что при разрушении дальних контактов в системе

$\text{ЖС}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в результате термообработки при $t \geq 400^\circ\text{C}$ освобождаются низкомолекулярные силикаты, которые пластифицируют композицию, о чем свидетельствует увеличение значений dL/L_0 при $t \sim 450^\circ\text{C}$ по данным ТМА (рис. 3, кривая 1).

На примере композиции $\text{ЖС}/(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ рассмотрим, каким образом увеличение концентрации $[\text{An}]$ влияет на процесс поликонденсации силикатов. Выше была рассмотрена система $\text{ЖС}/[\text{An}]$, для которой содержание $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в исходной смеси составляло 10 мас. % или 0.03 моля $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. По мере увеличения концентрации $[\text{An}]$ в системе $\text{ЖС}/[\text{An}]$ в силу концентрационных, а также стерических факторов уменьшается доля свободных силикатов, способных к реакции конденсации, что находит отражение в результатах ТМА. Так, с ростом содержания $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в исходной композиции от 15 до 30 и 40% значения dL/L_0 при $t = 300^\circ\text{C}$ уменьшаются от 10 до 1 и 2%. Таким образом, в системе с высоким содержанием $[\text{An}]$ отсутствует пластификация силикатов водой, выделяющейся при их конденсации, что может быть связано не только с малым содержанием реакционноспособных свободных силикатов, не участвующих в формировании супрамолекулярных структур, но и с распределением их в пространственно разветвленной сетчатой структуре, образованной супрамолекулярными ассоциатами.

Структурные особенности силикатной составляющей в супрамолекулярных системах $\text{ЖС}/[\text{An}]$ с высоким содержанием кластерных анионов исследовали методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний связи Si–O. Известно, что в процессе поликонденсации силикатов, а также формирования супрамолекулярных структур полоса, характеризующая данные колебания, смещается в высокочастотную область [2, 12]. Согласно данным ИК-спектроскопии, по сравнению с исходным ЖС для систем $\text{ЖС}/[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при содержании $[\text{An}]$ 13.7 и 33.3 мас. % спектры смещены в высокочастотную область тем в большей степени, чем выше содержание $[\text{An}]$ (рис. 4а). Тот факт, что смещение в высокочастотную область больше для системы с более высоким содержанием $[\text{An}]$, позволяет предположить, что наибольший вклад в процесс структурирования вносит формирование супрамолекулярных структур, а не конденсация свободных силикатов с образованием полисилоксановых цепей, как это имеет место для исходных силикатов. На основании данных рис. 4б можно предположить, что реакции поликонденсации силикатов в системе $\text{ЖС}/[\text{An}]$ при содержании $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ 33.3 мас. % практически отсутствуют.

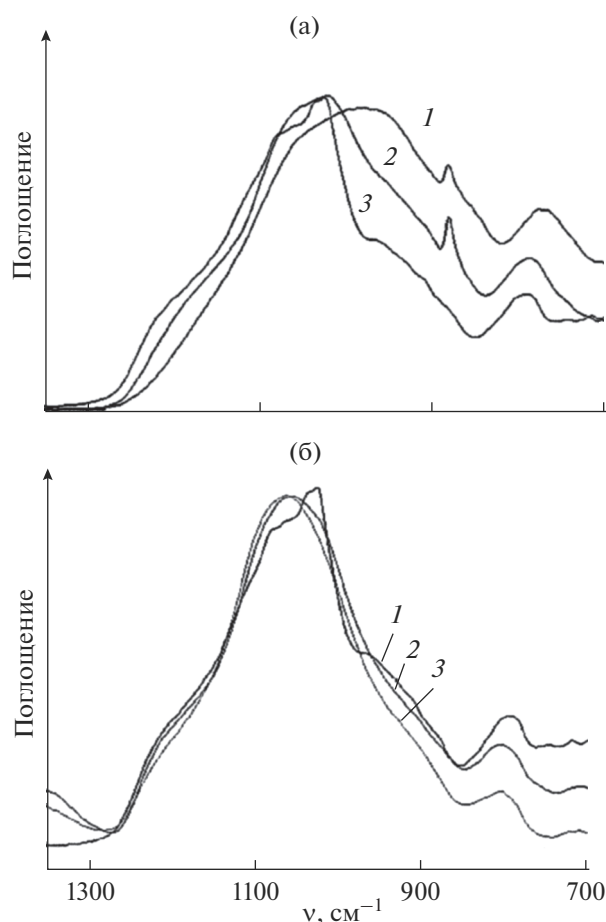


Рис. 4. ИК-спектры систем ЖС/[$B_{10}H_{10}]^{2-}$ при содержании [An] 0 (1), 13.7 (2), 33.3 мас. % (3) (а); 33.3 мас. % после термообработки при 200 (1), 350 (2), 500°C (3) (б).

На рис. 4б приведены ИК-спектры систем ЖС/[$B_{10}H_{10}]^{2-}$ при содержании [An] 33.3 мас. % после термообработки при 200, 350 и 500°C. Для этой композиции положение полосы $\nu(\text{SiO})$ в диапазоне $\sim 1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ практически не зависит от температуры прогрева, в то время как для исходного ЖС в аналогичных условиях наблюдается смещение данной полосы от 962 до 1040 см^{-1} по мере увеличения степени поликонденсации силикатов с повышением температуры до 500°C [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системах ЖС/[An] с высоким содержанием [An] и деформационной устойчивостью до 600°C реакционноспособные силикаты с силанольными группами участвуют преимущественно в формировании супрамолекулярных структур за счет катион-анионных контактов с [An]. Такие системы можно рассматривать как неорганические полимеры пространственно-разветвленной сетча-

той структуры, в узлах которой находятся супрамолекулярные структуры силикаты/[An].

Системы ЖС/[An] при малом содержании [An] представляют собой силикатную матрицу, содержащую силикаты, способные при термическом воздействии к конденсации с образованием полисилоксановых цепей, в которой [An] распределен в виде ассоциатов с силикатами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 35 “Научные основы создания новых функциональных материалов”.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (Тема 45.11, 0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоева Л.В., Скачкова В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие натриевого жидкого стекла с декагидро-клозо-декаборатом триэтиламмония $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 2. С. 238–242.
2. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Термические и термоокислительные свойства декагидро-клозо-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 803–807.
3. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Особенности термоокисления декагидро-клозо-декаборатного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 554–558.
4. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Термические и термомеханические свойства додекагидро-клозо-додекаборатов триэтиламмония $(R_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ ($R = Et, Bu$) // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 1. С. 81–86.
5. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Кочнева И.К., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. Композиции на основе додекагидро-клозо-додекабората триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ и силикатов натриевого жидкого стекла // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 192–197.
6. Гоева Л.В., Малинина Е.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т., Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Борсодержащий нейтроназачитный материал: Пат. РФ № 2550156. 11.11.2015.
7. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, 1996. С. 216.

8. *Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L.* Synthesis of Polyhedral Boranes // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 23. P. 3885–3886.
9. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C., Balthis J.H., Chia Y.T., Muetterties E.L.* Chemistry of Boranes. IX. Halogenation of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 1964. № 3. P. 159–167.
10. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T.* Secondary Interactions in Decachloro-closo-Decaborates $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R = Et_3NH^+$, Ph_4P^+ , and $[Ag(NH_3)_2]^+$): ^{35}Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 447. P. 22–31.
11. *Greenwood N.N., Morris J.H.* Novel Synthesis of the $B_{12}H_{12}^{2-}$ Anion // *Proc. Chem. Soc.* 1963. V. 11. P. 338–345.
12. *Beard W.C.* Infrared Studies of Aqueous Silicate Solutions // *Adv. Chem. Ser.* 1973. V. 121. P. 162.