

ния массопереноса, обнаруживаемом с помощью макроскопических измерений, а также в «перекачке» одночастичных диффузионных мод в колективные, фиксируемой КУРН. Это приводит к стремлению отношения D/D_k к единице, и, начиная с значений $\varphi \geq 0,4$, самодиффузия растворителя происходит по коллективному механизму. Наблюдаемые эффекты, связанные с увеличением концентрации желатины и уменьшением размера пор ξ , соответствующего расстоянию между соседними узлами физических сшивок геля, могут быть объяснены микропространственным эффектом. Наблюдаемые процессы кооперирования молекул воды на микроскопическом уровне аналогичны таковым, проявляющимся в аномальном росте количества сшивок (уменьшении ξ) в полиэлектролитных поликариламидных гидрогелях, а также в образовании кластеров ионов меди в поливинилацетатных гелях при уменьшении значения ξ до 20–30 Å ([11] и цитируемые там ссылки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altenberger A. R., Tirrell M. V. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 2208.
2. Cukier R. I. // Macromolekules. 1984. V. 17. № 2. P. 252.
3. Maquet J., Theveneau T., Djabourov M. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1103.
4. Мельниченко Ю. Б., Кленко В. В., Шилов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 732.
5. Булавин Л. А., Васильевич А. А., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Т., Слисенко В. И., Майстренко А. Н. // Физика жидкого состояния. 1984. № 12. С. 103.
6. Булавин Л. А., Васильевич А. А., Дорош А. К., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Т., Слисенко В. И. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 11. С. 1703.
7. Богомолов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1964.
8. Булавин Л. А. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев: КГУ, 1989. 42 с.
9. Оскотский В. С. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 4. С. 1082.
10. Иванов Т. К. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1966. Т. 46. № 10. С. 1120.
11. Katayama S. // J. Pharm. Soc. Japan. 1986. V. 106. № 12. P. 1069.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
13.03.90

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

УДК 541.64:547.1'128

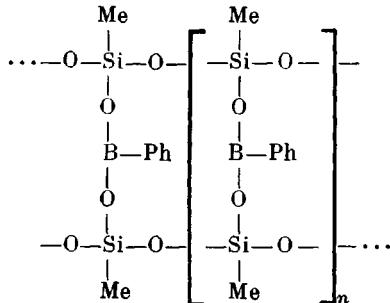
© 1990 г. В. В. Вилюков, Л. Ф. Комолова, В. В. Киреев,
И. В. Разумовская, Ю. Л. Чичагова, Н. Ф. Шевцова, М. А. Эрян

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОЛИГООРГАНОБОРСИЛОКСАНОВ

На основании анализа рентгеноэлектронных спектров олигоборсилоксанов, синтезированных гидролитической поликонденсацией продуктов взаимодействия фенилборной кислоты и метилтрихлорсилана, высказано предположение о стабилизации силоксановых связей исследуемых олигомеров вследствие перераспределения электронной плотности между атомами бора и кислорода.

Химическое модифицирование кремнийорганических полимеров элементоорганическими добавками широко используют для направленного изменения их физико-химических свойств [1]. Наиболее перспективной представляется модификация элементами пятой и третьей групп периодической системы, которые в силоксановой матрице проявляют донорно-акцепторные свойства и влияют не только на термическую устойчивость полимера, но и на его электронные свойства.

С целью изучения состояния бора в силоксановой матрице и его влияния на электронные свойства олигометилсилsesквиоксана (**ОМССО**) в работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование химического состояния атомов и электронной структуры олигоорганоборосилоксанов (**ОБСАН**), полученных гидролитической поликонденсацией продукта взаимодействия фенилборной кислоты (**ФБК**) с метилтрихлорсиланом. Строение ОБСАН может быть представлено формулой



Использовали ФБК квалификации х.ч. и ФБК с дополнительной очисткой, которая заключалась в двойной перекристаллизации и отмывке петролейным эфиром для извлечения следов дифенилборной кислоты. Дополнительная очистка была обусловлена требованиями, предъявляемыми к технологии изготовления тонких (активных и пассивных) пленок в микроэлектронике. При использовании ОБСАН для других целей дополнительной очистки ФБК не требуется.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры исследовали с помощью стандартного спектрометра LAS-4000 при возбуждении Mg K_α -излучением. Калибровку спектров проводили по линии углерода C1s, энергию связи которой принимали равной 284,6 эВ.

На рис. 1 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры B1s в зависимости от соотношения B : Si. Видно, что бор в силоксановой матрице находится в нескольких состояниях. Сопоставление спектров олигомера со спектрами ФБК позволило провести идентификацию состояний бора. Основной пик в спектре B1s с энергией связи $E_{\text{B}} = 191,8$ эВ относится к атомам бора в силоксановой цепи. Наряду с основным пиком в спектре присутствуют два наплыва при $E_{\text{B}} = 188,5$ и 194,6 эВ. Первый пик относится к бору, связанному с двумя концевыми фенильными группами $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{B} - (\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Как показали рентгеновские спектры химически чистой ФБК, в ней присутствует примесь дифенилборной кислоты, которой в спектре соответствует пик бора с энергией связи $E_{\text{B}} \approx 188$ эВ. В спектре ФБК с дополнительной очисткой этот пик отсутствует, он отсутствует также и в B1s спектре ОБСАН, полученного с использованием очищенной ФБК (рис. 1, кривая 1). Пик с $E_{\text{B}} = 194,6$ эВ относится к атомам бора, находящимся, по-видимому, во фрагментах $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{B} - (\text{C}_6\text{H}_5) - \text{OH}$. С увеличением содержания бора в ОБСАН интенсивность этого пика в спектре уменьшается, что обусловлено уменьшением концентрации гидроксильных групп, связанных с бором, при увеличении доли метилтрихлорсилана в процессе синтеза ОБСАН и свидетельствует о полноте протекания реакции гетерофункциональной конденсации. При одной и той же концентрации бора число связанных с ним гидроксильных групп растет с уменьшением ММ олигомера (рис. 1, кривые 2 и 6), что, по-видимому, связано с увеличением количества концевых OH-групп.

Анализ положения в спектре Si2p линии с $E_{\text{B}} = 102,6$ эВ свидетельствует о том, что основное состояние кремния в ОБСАН независимо от содержания бора в олигомере соответствует кремнию, связанному с метильной группой $\text{H}_3\text{C} - \text{SiO}_{1.5}$. Однако форма Si2p линии слегка изменяется с изменением соотношения B : Si; полуширина на половине высоты пика уменьшается от ~ 4 эВ в отсутствие звеньев ФБК до $\sim 2,4$ эВ при соотношении B : Si = 0,5.

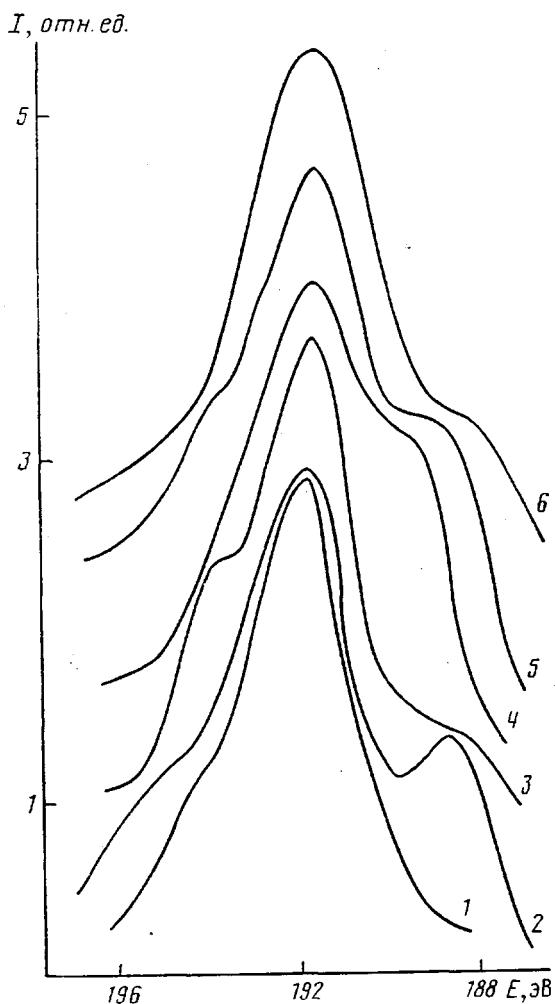
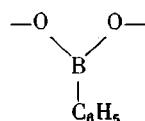


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры B1s. Соотношение B:Si=1:2 (1, 2, 6), 1:3 (3), 1:5 (4), 1:10 (5). 1 – олигомер на основе химически чистой ФБК, 6 – олигомер с малой ММ

Как известно, увеличение ширины линии при сохранении неизменного положения максимума наблюдается в спектрах соединений, содержащих структурно неэквивалентные атомы в решетке [2]. Следовательно, уменьшение ширины линии Si2p с увеличением соотношения B:Si свидетельствует о стабилизации силоксановой цепи под воздействием бора, в результате чего и происходит выравнивание силоксановых связей по энергиям, приводящее к уменьшению числа напряженных связей. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен дополнительной координацией атомов кислорода за счет изменения угла связей в мостиках



и донорно-акцепторного взаимодействия между атомами бора с неподеленной парой электронов атома кислорода в основной цепи, а также за счет стерических эффектов.

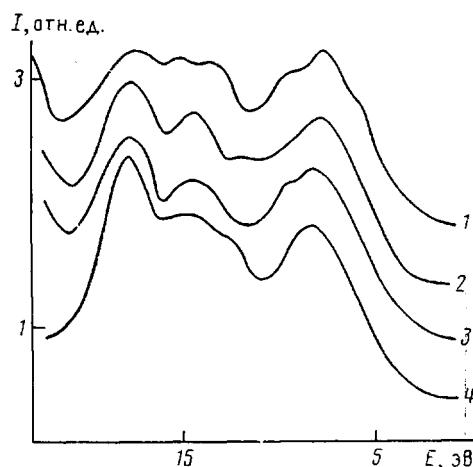


Рис. 2. Спектры валентных электронов в ОБСАН. Соотношение $B:Si=1:2$ (1), $1:3$ (2), $1:5$ (3); 4 – ОМССО

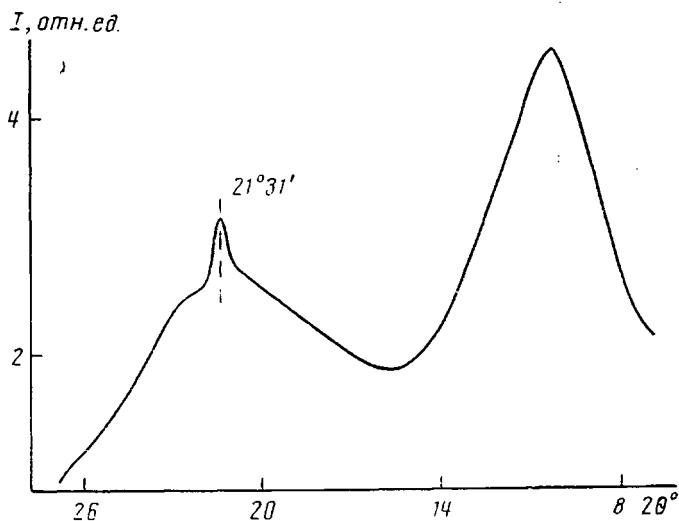


Рис. 3. Дифрактограмма ОБСАН с соотношением $B:Si=0,5$

Спектры валентных электронов ОБСАН приведены на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке приведены валентные спектры ОМССО (кривая 1), которые содержат три группы уровней: верхние, состоящие в основном из несвязывающих $2p$ -орбиталей кислорода с примесью Si–C-орбиталей, σ -связывающие Si–O-орбитали и группу уровней, отвечающие основному Si–C-взаимодействию. При малых концентрациях бора спектры валентных электронов ОМССО и ОБСАН идентичны. С ростом количества вводимого бора изменения проявляются в области как связывающих, так и несвязывающих орбиталей (рис. 2). Интерпретация спектров была качественно проведена на основе эмпирической таблицы потенциалов фотоионизации кремнийорганических соединений, а также методом, основанным на симметризации и оценке энергии двухцентровых локализованных орбиталей (ЛО) [3]. Результаты расчетов приведены ниже.

Тип ЛО	n_{O_p}	C–C _π	Si–C	C–H	Si–O	B–C	B–O	C–C _σ
Энергия ЛО, эВ	9,11	9,3	10,13 14,85	11,15	11,43 15,75	13,78	15,65	15,8

Согласно проведенным оценкам, в область верхних занятых орбиталей дают вклад кроме $2p$ -орбиталей кислорода π -орбитали углерода и С—Н-молекулярные орбитали, потенциалы ионизации которых лежат в области 9–11 эВ и которые ответственны за появление тонкой структуры в этой области энергий связи. Наблюдаемый небольшой сдвиг в сторону меньших энергий связи по сравнению с ОМССО обусловлен, по-видимому, повышением относительного вклада $O2p$ -орбиталей в ОБСАН, адабатический потенциал ионизации которых ниже потенциала ионизации Si—C- и π -орбиталей. LO, соответствующие B—O- и B—C-взаимодействию, перекрываются с областью σ -связывающих Si—C- и Si—O-связей, в результате чего происходит изменение интенсивности отдельных полос в нижней валентной зоне ОБСАН и появление тонкой структуры в этой области энергий. Для ОБСАН характерно появление полос в области энергий связи <8 эВ (рис. 2). Полосы с потенциалом ионизации <8 эВ в кремнийорганических соединениях, как правило, не относятся к связям с участием атома кремния [3] и наблюдаются в фотоэлектронных спектрах бороганических соединений [4, 5]. Их следует связать, по-видимому, с атомами бора. Появление с низкоэнергетической стороны дополнительных уровней, связанных с бором, указывает на увеличение электронной плотности на атомах бора, что может быть обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием этих атомов с неподеленной парой электронов атома кислорода в силоксановой цепи.

Таким образом, присутствие бора в метилсилоксановой матрице приводит к стабилизации силоксановой цепи за счет перераспределения электронной плотности между атомами бора и кислорода в мостике Si—O—B, вследствие чего повышается упорядоченность строения цепей полимера. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3, Cu $K\alpha$ -излучение). В дифрактограмме ОБСАН с соотношением B : Si = 0,5 наряду с двумя аморфными гало, характерными для силексиоксановой матрицы, появляется небольшой дифракционный максимум в области углов $2\theta = 21^\circ 31'$ (рис. 3). Можно ожидать, что структурная упорядоченность полимера будет повышаться, поскольку при поликонденсации идет боросилоксановое структурирование; это должно приводить к уплотнению полимера, повышать устойчивость к деполимеризации, понижать температуру структурирования и улучшать его свойства.

Авторы благодарят Б. Ф. Шклярука за рентгеноструктурные изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилюков В. В., Комолова Л. Ф., Камарицкий Б. А., Спектор В. Н., Шевцов Н. Ф., Эрян М. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 47.
2. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. 256 с.
3. Ермаков А. И., Кириченко Э. А., Макрушин М. А. Таблицы потенциалов фотоионизации кремнийсодержащих соединений и предварительная интерпретация фотоэлектронных спектров. М., 1983. 46 с. Деп. в ВИНТИ № 1514-83.
4. Kroner J., Nolle D., Noth H., Winterstein W. // Chem. Ber. 1975. B. 108. № 12. S. 3807.
5. Hoth H., Winterstein W. // Chem. Ber. 1975. B. 108. № 12. S. 3830.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15.03.90