

УДК 678.84:544.23.022

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ
И ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****С.В. Гардионов, Н.П. Шапкин, М.И. Баланов, В.В. Васильева, В.И. Разов, В.О. Трухин***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: gardionov.sv@dvfu.ru

Статья поступила 14 апреля 2015 г.

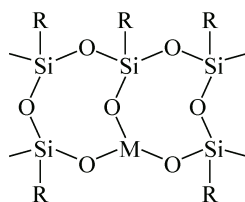
Методом рентгеновской дифрактометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии были исследованы структурные характеристики образцов полиметаллофенилсилоксанов (ПМОС) с соотношением Si/M, отвечающим валентному состоянию металла, а именно межплоскостные расстояния (d_{001}), размер областей когерентного рассеяния (ОКР), размер площадей поперечного сечения полимерных цепей (s) по Миллеру—Бойеру, степень аморфности (β). Было показано, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость между логарифмом межплоскостного расстояния d_{001} и логарифмом площади поперечного сечения s для ПМОС. Эта зависимость является обратной изменению кристаллохимического радиуса иона. Извлечение иона железа из полиферрофенилсилоксана (ПФеФС) привело к резкому уменьшению межплоскостного расстояния, которое оказалось меньше d_{001} в полифенилсилоксанах, также увеличилась ОКР за счет уменьшения диаметра полимерной цепи. Исходя из данных позитронной аннигиляционной спектроскопии, показано, что наблюдается прямая зависимость интенсивности аннигиляции (I_3), скорости аннигиляции (K_3), степени аморфности от площади поперечного сечения ПМОС.

DOI: 10.15372/JSC20160312

Ключевые слова: полиметаллоорганосилоксаны, рентгеновская дифрактометрия, позитронная аннигиляционная спектроскопия, области когерентного рассеяния, методика Миллера—Бойера.

Полиметаллофенилсилоксаны являются довольно хорошо исследованным классом неорганических полимеров [1—4]. Однако структура полимерных металлоорганосилоксанов недостаточно изучена. Имеются отдельные работы [5—7], посвященные исследованию координационного полиэдра иона металла.

Первое предположение, где находится атом металла в полимерной цепи, сделано А.А. Ждановым [8]. Он показал, что ион металла изоморфно замещает ион кремния в структуре циклосилоксановой цепи:



С развитием химии металлосилоксанов была впервые определена структура кобальтфенил-силоксана как обычная внутрикомплексная соль [8]. Необходимо отметить, что подобных работ появилось достаточно [9, 10], в которых ионы металла, как правило, находятся между плоскостями, содержащими органилсилоксановые тетраэдры.

Впоследствии было показано, что полиорганилсилоксаны являются слоистыми органилсиликатами [11]. В работе [12] показано, что металлосилоксаны являются "филлосиликатами", в слоистой структуре которых ионы металла находятся между кремнекислородными слоями. Работами [13, 14] было показано, что именно такая структура обладает свойствами твердой смазки и имеет перспективы промышленного использования.

Целью данной работы явилось более глубокое исследование структуры ПМОС методом рентгеновской дифрактометрии, позитронной аннигиляционной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСА исследуемых образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в режиме сканирования по точкам. Максимальное отклонение положения рефлексов, определенное по NIST SRM 1976, менее $0,01^\circ 2\theta$. Данные приведены в табл. 1. Расчет размера ОКР проводили по формуле Селякова—Шеррера:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\cos(\theta)\text{FWHM}},$$

где D — размер ОКР; λ — длина волны; θ — угол рассеяния; FWHM — ширина на полувысоте.

Для расчета площадей поперечного сечения использовали уравнение:

$$\lg(d) = 0,61 \cdot \lg(s) + 0,06,$$

где $d = d_{001}$; s — площадь поперечного сечения полимерной цепи.

Для измерения времен жизни позитронов в исследуемых объектах использовали циклотронный источник ^{44}Tl с активностью 10—15 мкКи. Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) давно применяется при исследовании конденсированного состояния вещества [15, 16]. ПАС позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра (нанопустоты). Данные позитронной диагностики приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Данные РСА ПМОС

Полимер	Рефлекс	Межплоскостное расстояние, нм	Размер ОКР, нм	Площадь поперечного сечения s , нм ²
[PhSiO _{1,5}] _n	1	1,21	3,2	1,09
	2	0,46	1,2	—
[(PhSiO _{1,5}) ₂ NiO] _n	1	1,28	3,5	1,20
	2	0,45	1,1	—
[(PhSiO _{1,5}) ₂ CoO] _n	1	1,38	3,2	1,35
	2	0,47	1,1	—
[(PhSiO _{1,5}) ₂ ZnO] _n	1	1,52	3,7	1,58
	2	0,46	1,0	—
[(PhSiO _{1,5}) ₃ FeO _{1,5}] _n	1	1,34	3,5	1,29
	2	0,47	1,1	—
[(PhSiO _{1,5}) ₁₄₀ FeO _{1,5}] _n	1	1,14	3,7	0,99
	2	0,46	1,1	—

Т а б л и ц а 2

Данные ПАС ПМОС

Образец	Интенсивность аннигиляции I_3 , %	Скорость аннигиляции K_3 , 1/нс	Степень аморфности, β
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{NiO}]_n$	0,87	4,88	0,020
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_3\text{FeO}_{1,5}]_n$	1,45	9,46	0,033
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{CoO}]_n$	2,78	14,58	0,062
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{ZnO}]_n$	4,94	27,74	0,108

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было показано [16], что структура полиметаллоорганосилоксанов подобна структуре слоистых силикатов [17].

В надмолекулярной структуре полимеров присутствуют упорядоченные области — ламели [18], в которых цепи макромолекул сложены наподобие ленты. Для изучения надмолекулярной структуры можно использовать размер ОКР, определенных с помощью рентгеноструктурного анализа [19, 20].

В представленной работе были исследованы полифенилсилсесквиоксаны Ni, Co, Zn, Fe с соотношением Si/M, отвечающим валентному состоянию металла. Дифрактограммы полимеров показаны на рис. 1.

Согласно работе [21], первый рефлекс отвечает межцепному расстоянию, а второй — внутрицепному. Из табл. 1 видно, что межцепные расстояния увеличиваются по сравнению с полифенилсилсесквиоксаном за счет координационного полиэдра иона металла, а внутрицепные остаются практически неизменными. Это говорит в пользу того, что металл расположен между слоями.

Следует отметить, что межплоскостные расстояния для полимеров, полученных золь-гель методом, не являются абсолютной величиной. Как показывает наш опыт работы с ними, для них наблюдаются отклонения, превышающие инструментальную погрешность измерения. Например, для параллельных синтезов полифенилсилоксана положение первого рефлекса может отличаться на $0,1^\circ 2\theta$.

ОКР соответствует размеру ламели по определенному направлению, соответственно первый и второй рефлексы дают нам ее габариты. Ширина ламели остается неизменной для всех полимеров (1,1 нм), а ее высота варьируется в зависимости от координационного полиэдра металла от 3,2 до 3,7 нм.

Для оценки влияния вводимого металла на межцепное расстояние был исследован полиферрофенилсилсесквиоксан после обработки соляной кислотой (см. табл. 1). Из результатов РСА видно, что извлечение иона железа привело к уменьшению межцепного расстояния d_{001} , а также к увеличению ОКР по сравнению с исходным полиферрофенилсилоксаном. Полученный результат свидетельствует о том, что изменение содержания металла непосредственно влияет на структуру полимеров.

Также нами были изучены площади поперечного сечения полимерных цепей (рис. 2, а). В работе [11] было показано, что полифенилсилоксаны принадлежат к типу В по классификации Бойера—Миллера с коэффициентами $k_1 = 0,06$ и $k_2 = 0,61$ в уравнении $\lg(d) = k_2 \lg(s) + k_1$.

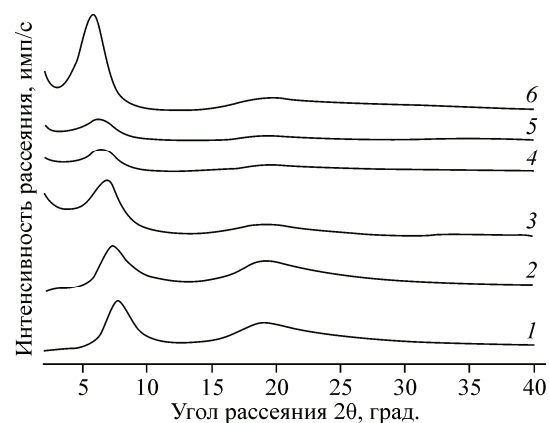


Рис. 1. Дифрактограммы ПМОС: $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{140}\text{FeO}_{1,5}]_n$ (1); $[\text{PhSiO}_{1,5}]_n$ (2); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{NiO}]_n$ (3); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_3\text{FeO}_{1,5}]_n$ (4); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{CoO}]_n$ (5); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{ZnO}]_n$ (6)

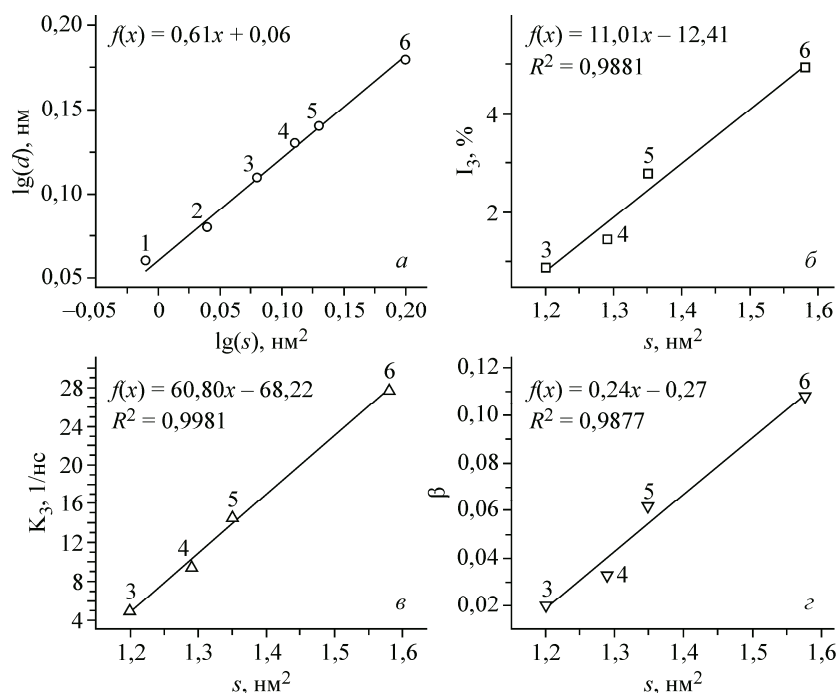


Рис. 2. Зависимость $\lg(d)$ от $\lg(s)$ для ПМОС (а); зависимость интенсивности аннигиляции I_3 от площади поперечного сечения s (б); зависимость скорости аннигиляции K_3 от площади поперечного сечения s (в); зависимость степени аморфности β от площади поперечного сечения s (г): $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{140}\text{FeO}_{1,5}]_n$ (1); $[\text{PhSiO}_{1,5}]_n$ (2); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{NiO}]_n$ (3); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_3\text{FeO}_{1,5}]_n$ (4); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{CoO}]_n$ (5); $[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{ZnO}]_n$ (6)

Зависимость $\lg(d)$ от $\lg(s)$ коррелирует с уравнением прямой $\lg(d) = 0,61\lg(s) + 0,06$ и отвечает координационному числу атома металла. Представленная прямая была рассчитана из уравнения на основании межплоскостных расстояний. Площадь поперечного сечения полифенилсилоксана ($1,09 \text{ nm}^2$) полностью совпадает с литературными данными.

Для оценки правильности расчета площадей поперечного сечения нами была выбрана ПАС. Исходя из данных, приведенных на рис. 2, б–г, наблюдается прямая зависимость интенсивности аннигиляции (коэффициент корреляции $R^2 = 0,9881$), скорости аннигиляции ($R^2 = 0,9981$), степени аморфности ($R^2 = 0,9887$), которые являются геометрическими характеристиками.

В ПАС скорость взаимодействия позитрона со средой представлена уравнением:

$$k_3 = n_e \sigma V_{ps},$$

где n_e — электронная плотность; σ — сечение (эффективная площадь) взаимодействия; V_{ps} — скорость взаимодействия [15, 16].

Исходя из уравнения, можно сделать вывод, что K_3 — скорость взаимодействия позитрония с веществом на единицу площади, которая отвечает площади сечения цепи.

Также использовали степень аморфности, представляющую собой отношение аморфной области полимера к общему объему. Чем выше аморфность полимера, тем больше количество ловушек позитрония.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость между логарифмом межплоскостного расстояния и логарифмом площади поперечного сечения для ПМОС. Эта зависимость является обратной изменению кристаллохимического радиуса иона.

2. Показано, что наблюдается прямая зависимость между интенсивностью аннигиляции, скоростью аннигиляции, степенью аморфности от величины сечения полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части госзадания в сфере научной деятельности (задание 4.1517.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. – М.: Наука, 1968.
3. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. – Новосибирск: Наука, 1984.
4. Коршаков В.В. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. – М.: Наука, 1988.
5. Шапкин Н.П., Шапкина В.Я., Золотарь Г.Я. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. – 1986. – **29**, № 8. – С. 89.
6. Шапкин Н.П., Аликовский А.В., Шапкина В.Я. // Журн. общ. химии. – 1987. – **57**, № 2. – С. 321.
7. Дубчак И.Л., Шкловер В.Е., Левицкий М.М. // Журн. структур. химии. – 1993. – **24**, № 2. – С. 56.
8. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. // Высокомолекул. соедин. – 1976. – **18**, № 10. – С. 2264.
9. Igonin V.A., Schegolikhina O.J., Lindeman S.V. et al. // J. Organomet. Chem. – 1992. – **423**, N 3. – P. 351.
10. Gavioli G., Borsari M., Zucchi C. et al. // J. Organomet. Chem. – 1994. – **467**, N 2. – P. 165.
11. Шапкин Н.П., Кульчин Ю.Н., Разов В.И. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2011. – № 8. – С. 1614.
12. Jaber M., Mieh-Brendle J., Roux V.M. et al. // New J. Chem. – 2002. – **26**, N 11. – P. 1597.
13. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л. Пат. РФ № 2487192.
14. Шапкин Н.П., Леонтьев Л.Б., Леонтьев А.Л. и др. // Журн. прикл. химии. – 2012. – **85**, № 10. – С. 1570.
15. Razov V., Trukhin V. // Adv. Mater. Res. – 2014. – **894**. – P. 171.
16. Shantarovich V.P. // J. Nuclear and Radiohem. Sci. – 2012. – **12**, N 2. – P. 23.
17. Voronkov M.G., Shapkin N.P. // J. Organomet. Chem. – 1990. – **389**, N 2. – P. 169.
18. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Изд-во АН УССР, 1975.
19. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – М.: Химия, 1996.
20. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань, 2002.
21. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.
22. Miller R.L., Boyer R.F. // J. Polymer. Sci.: Polym. Phys. Ed. – 1984. – **82**, N 12. – P. 2043.