Том XIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1971 № 2

УДК 541.64 : 53

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Гольданский

Открытие эффекта Мессбауэра [1, 2] и последовавшие за ним теоретические и экспериментальные работы ученых ряда стран, среди которых видную роль сыграли работы советских ученых, привели, как известно, к созданию нового плодотворного метода исследования строения и свойств вещества — гамма-резонансной спектроскопии (ГРС), нашедшей широкое применение в целом ряде областей науки и техники, особенно в физике твердого тела и химии [3—7].

Весьма эффективным оказалось применение ГРС в физико-химии высокомолекулярных соединений (ВМС), при решении задач которой ту или иную роль играют практически все многочисленные параметры гамма-резонансных (ГР) спектров. В этой области применений ГРС, которой и посвящается данный обзор, вклад советских ученых особенно велик, начиная уже с самого факта первого обнаружения эффекта Мессбауэра в полимерах [8].

Настоящий обзор отнюдь не исчерпывает всех работ по ГРС ВМС. Основное внимание уделяется здесь тем проблемам, которые лежат в русле научных интересов автора обзора и его лаборатории в Институте химической физики АН СССР и подчас непосредственно примыкают к некоторым направлениям исследований В. А. Каргина и его ближайших учеников и сотрудников — В. А. Кабанова и Н. А. Платэ.

Основные параметры ГР-спектров

ГР или мессбауэровскими, или скоростными спектрами называется зависимость скорости счета пропускаемых (или рассеиваемых) изучаемым образцом резонансных гамма-квантов от скорости относительного движения излучателя и поглотителя (рассеивателя) этих квантов.

Отношение естественной ширины Γ ядерных резонансных линий ($\Gamma = \hbar / \tau = 10^{-7} - 10^{-10}$ *эв*; $\hbar = 6{,}6 \cdot 10^{-16}$ *эв·сек* — постоянная Планка; τ — время жизни ядра на верхнем из двух уровней, между которыми происходит резонансный переход) к энергии гамма-переходов $E_\gamma = 10^4 - 10^5$ *эв* характеризуется чрезвычайной малостью. Поэтому ГР в принципе обладает высочайшей чувствительностью ко всяким, даже самым ничтожным (на долю $\frac{\Gamma}{E_\gamma} \approx 10^{-11} - 10^{-15}$) изменениям энергии гамма-квантов и при условии выделения линии естественной ширины может служить основой количественного измерения подобных изменений.

Однако в газовой и в жидкой фазах ГР, как правило, полностью смазывается за счет израсходования части энергии гамма-квантов $E_R = E_\gamma \cdot \frac{E_\gamma}{2mc^2}$

на отдачу ядра-излучателя и поглотителя (m — масса, c — скорость света) и за счет допплеровского уширения гамма-спектральных линий — вместо Γ их ширина достигает величин $D = \sqrt{2E_R \cdot kT}$, где T — температура, а k — константа Больцмана. При этом $E_R \gg \Gamma$ и $D \gg \Gamma$.

Сущность эффекта Мессбауэра состоит в том, что в кристаллических решетках, где атомы скованы друг с другом прочными (прочнее энергии отдачи) связями, импульс отдачи коллективизируется, вместо массы отдельного ядра m в выражение для E_R входит масса всей решетки $M \gg m$, и в результате $E_R \ll \Gamma$ и $D \ll \Gamma$ — наблюдается несмещенная и неуширенная ГР-линия. Эффект Мессбауэра — это резонансная гамма-флюоресценция (поглощение или рассеяние) без затраты энергии на отдачу ядер. Условием коллективизации импульса отдачи, которая обеспечивает возникновение эффекта Мессбауэра, является неизменность квантового состояния кристаллической решетки при ядерном гамма-переходе — не должно происходить ни испускания, ни поглощения колебательных квантов — фононов, которые могут уносить часть импульса. Вероятность таких безфононных процессов в общем случае возрастает с понижением температуры, и потому ГР без отдачи чаще наблюдается при низкой температуре.

Из сказанного ясно, что на подобный резонанс должны существенно влиять все факторы, меняющие энергию излучаемых или поглощаемых гамма-квантов хотя бы на сотые или десятые доли естественной ширины резонансной линии Γ.

К числу таких факторов прежде всего относятся всякие виды электромагнитных взаимодействий резонансного ядра с его собственными электронными оболочками и с полями соседних ионов — электростатическое «монопольное» ($E0$) взаимодействие заряда ядра с зарядами окружающих ядро электронов, магнитное дипольное ($M1$) взаимодействие магнитного момента ядра с создаваемым непарными электронами магнитным полем, электрическое квадрупольное ($E2$) взаимодействие квадрупольного момента ядра с создаваемым электронами или ионами неоднородным электрическим полем. Все эти взаимодействия приводят к возникновению сверхтонкой структуры (СТС) ГР-спектров, а именно — изомерных (химических) сдвигов спектральных линий, их магнитного (зеемановского) и квадрупольного расщепления. По характеру СТС удается определить внутримолекулярные электрические и магнитные поля, разграничить роль s-, p- и d-электронов, σ- и π-связывания в химических связях.

Другую группу параметров ГР-спектров можно назвать динамическими. Таковы интенсивность мессбауэровских спектральных линий (площадь пиков ГР-спектров поглощения или испускания), или, иными словами, вероятность эффекта Мессбауэра f', зависящая от среднеквадратичной амплитуды $\overline{r^2}$ тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке ($f' \propto \exp(-\overline{r^2}/\lambda\!\!\!^{-2})$, где $\lambda\!\!\!^{-}$ — длина волны γ-кванта, деленная на 2π); температурный сдвиг спектральных линий, определяющийся среднеквадратичной скоростью $\overline{v^2}$ упомянутых колебаний, наконец, уширение линий, обусловленное процессами диффузии.

Основным из числа смешанных (электромагнитно-динамических) параметров является асимметрия квадрупольных дублетов ГР-спектров, открытая и объясненная в 1962 г. [9, 10] в Институте химической физики АН СССР и позволившая определить анизотропию связей атомов в молекулах и их колебаний вдоль разных осей монокристаллов ($\overline{x^2} \neq \overline{y^2} \neq \overline{z^2}$) из опытов с поликристаллическими порошками *. (Более подробное описание

* Примечание редакции. Подобная асимметрия ГР-спектров, изучению которой посвящено уже около сотни статей, именуется в научной литературе эффектом Гольданского — Карягина (см., например, обзор венгерских ученых И. Дежи, Л. Чера и Д. Надь в Успехах физ. наук, 101, 343, 1970).

различных параметров ГР-спектров см. в докладе автора настоящего обзора на Общем собрании АН СССР в 1966 г. [11]).

Крайняя малость отношения Γ / E_γ при безотдачном резонансе обусловливает простоту основного экспериментального метода наблюдения ГР-спектров. Влияние всех вышеперечисленных факторов на ГР может быть компенсировано и, тем самым, количественно исследовано путем допплеровского смещения энергии резонансных квантов на величину $\Delta E_\gamma = E_\gamma v / c$, где v — скорость относительного движения источника и поглотителя (рассеивателя) γ-квантов. Из сказанного ясно, что для обеспечения условия $\Delta E_\gamma \gtrsim \Gamma$ достаточно осуществлять такое механическое движение с ничтожно малыми скоростями $v \approx \frac{\Gamma}{E} c \approx 1 - 10^{-4}$ *см/сек*.

По количеству и разносторонности физико-химической информации ГРС является уникальным спектральным методом. Тем не менее, не следует противопоставлять ее другим современным методам, говорить о какой-то их конкуренции. Напротив, надо всячески приветствовать сочетание мессбауэровских исследований с разными вариантами радиоспектроскопии, с оптическими методами, с рентгеноструктурными, электронно- и нейтроннодифракционными и др. наблюдениями.

В этой связи надо сказать и об основных слабостях и ограничениях ГР-спектроскопии.

Помимо необходимости экспериментировать с твердыми образцами это, прежде всего, относительная ограниченность круга элементов, для тех или иных изотопов которых удалось наблюдать эффект Мессбауэра. До настоящего времени этот эффект отмечен более, чем для сорока элементов (среди них — K, Fe, Ni, Zn, Ge, Kr, Tc, Ru, Sn — Ba, почти все лантаниды, Hf — Hg, многие актиниды), однако он не наблюдается для столь важных в химии высокомолекулярных соединений элементов, как H, C, N, O.

Тем не менее, даже двух из вышеперечисленных мессбауэровских элементов — железа (изотоп Fe^{57}; содержание 2,17% в естественной смеси изотопов) и олова (Sn^{119}; 8,58%) уже достаточно для изучения целого ряда актуальных проблем физико-химии высокомолекулярных соединений. Известно, например, что некоторые оловоорганические соединения обладают защитным действием по отношению к окислению карбоцепных полимеров, приводят к существенному ингибированию процессов окисления при повышенных температурах, т. е. к термостабилизации. Все более широкое применение находят металлоорганические соединения и для создания органических полимерных полупроводниковых материалов, например, на основе разных сополимеров ферроцена. Далее, металлоорганические соединения служат эффективными катализаторами полимеризации. Таковы, например, биметаллоорганические комплексы с участием олова типа гетерогенного катализатора $Sn(C_4H_9)_4 + TiCl_4 + AlCl_3$ или гомогенного катализатора $Sn(C_6H_5)_4 + (C_6H_5)_3VCl_2 + AlBr_3$. Железо является также важной составной частью многих биополимеров. Олово в ряде случаев может моделировать поведение кремния в основных цепях или в боковых группах кремнийорганических полимеров (наличие вакантных 5*d*-орбиталей в Sn и 3*d*-орбиталей в Si).

Кроме того, даже в тех случаях, когда мессбауэровские атомы не входят непосредственно в состав макромолекулы, они могут служить «наблюдателями», ГР-спектры которых характеризуют динамические свойства полимерных систем, поскольку подвижность ядер-наблюдателей может существенно различаться в матрицах мономера и полимера, зависеть от сшивания полимерных цепей, от фазовых переходов и т. п.

В этом аспекте надо особенно подчеркнуть желательность сочетания разных методов наблюдений. Соответствующие примеры актуальных задач ближайшего будущего мы подробнее рассмотрим ниже.

Первые наблюдения эффекта Мессбауэра в полимерах

Первым примером обнаружения эффекта Мессбауэра в полимерах [8] явилось наблюдение ГР-спектров сополимера ($\sim 1:1$) метилметакрилата с триэтилстаннилметакрилатом $CH_2=C(CH_3)-COOSn(C_2H_5)_3$, весовое содержание олова в котором составляло $\sim 30\%$. Соответствующие спектры для 77, 195° К и комнатной температуры, когда эффект практически отсутствует, представлены на рис. 1. Обнаружение ГР в полимере имело

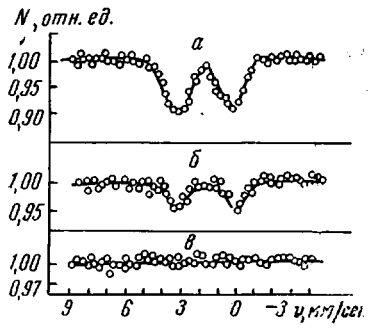


Рис. 1

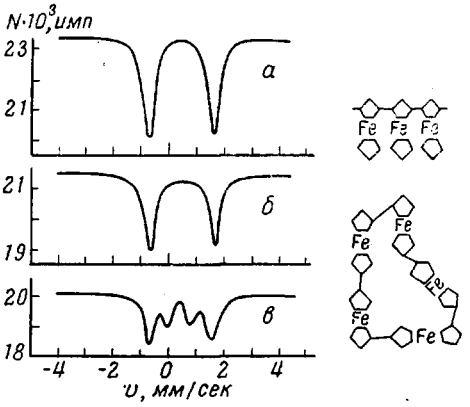


Рис. 2

Рис. 1. ГР-спектры для оловосодержащего полимера (на метилметакрилатной основе) при 77 (*а*); 195 (*б*) и 360° К (*в*). Источник — SnO_2

Рис. 2. ГР-спектры ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ (*а*), растворимого (*б*) и нерастворимого (*в*) полиферроцена. Справа даны схематические структуры растворимого полимера и зашитых участков нерастворимого полиферроцена. Изомерные сдвиги даны относительно источника Co^{57} в нержавеющей стали

принципиальное значение. Дело в том, что наличие эффекта Мессбауэра является здесь прямым следствием значительного вклада высокочастотных оптических колебаний в таких более или менее регулярных молекулярных системах, какими являются полимеры. Оптические ветви спектра колебаний атомов в твердых телах характеризуют в длинноволновом приближении перемещение атомов относительно их ближайших соседей, в отличие от сдвига одновременно целых атомных групп в акустических ветвях колебаний. Именно оптические ветви обусловливают отнюдь априорно не очевидную возможность наблюдения ГР в системах, почти сплошь состоящих из легких атомов (в нашем примере H, C, O) и относительно слабую температурную зависимость вероятности эффекта Мессбауэра в таких системах [12]. Поэтому детальное изучение ГР-спектров элементоорганических полимеров должно дать возможность охарактеризовать колебания тяжелых атомов в молекулах этих полимеров, причем особенно желательным представляется выяснение зависимости характера таких колебаний от геометрии отдельного звена и всей молекулы полимера, от расположения атомов в основной цепи или в боковых группах. Дополнительную информацию об анизотропии колебаний атомов может дать тщательное изучение характера асимметрии квадрупольных дублетов ГР-спектров [9, 10]. В этой связи следует обратить внимание на дублетный характер изображенного на рис. 1 ГР-спектра оловосодержащего полимера. На этом примере было впервые показано, что для соединений типа R_iSnX_{4-i}, где R — алкильные или арильные группы, а X — более электроотрицательные заместители, характерно возникновение неоднородного электрического поля на ядрах олова и, соответственно, появление квадрупольного расщепления линий ГР-спектров.

Анализ изомерных сдвигов синглетных линий ГР-спектров соединений формально двухвалентного олова типа R_2Sn, где R = Alk, Ar привел к выводу [13], что и здесь фактически имеются полимерные производные четырехвалентного олова типа полиэтилена с атомами олова в основной цепи. Отсутствие квадрупольного расщепления в соединениях типа $—SnR_2—$ $—SnR_2—$, несмотря на различие в значениях электроотрицательности атомов Sn и C, явилось первым примером ГР-спектров оловоорганических соединений со связями Sn—Me (Me — металл). Накопление таких данных заставило пересмотреть первоначальные простейшие объяснения квадрупольного расщепления лишь различием в степени ионности разных σ-связей атомов Sn и выдвинуть предположение о том, что для возникновения такого расщепления требуется различие вклада π-связывания в химические связи Sn (IV) с разными заместителями [14].

Среди ранних работ по ГРС оловоорганических полимеров надо еще отметить наблюдения возрастания f' при полимеризации мономерных станнильных производных метилметакрилата [15], а также исследования ГР-спектров оловоорганических окислов $(R_2SnO)_n$ [16, 17].

Как было показано в [15], величина f' при 77° K возрастает от 0,072 до 0,18 при полимеризации дибутилстаннилдиметакрилата и от 0,085 до 0,25 — при полимеризации трибутилстаннилметакрилата.

Анализ ГР-спектров полимерных окислов $(R_2SnO)_n$ и их сопоставление со спектрами оловоорганических карбоксилатов привели к выводу [16], что полимерные окислы имеют сетчатую структуру с координационным числом Sn, равным 5, как это видно из схемы I.

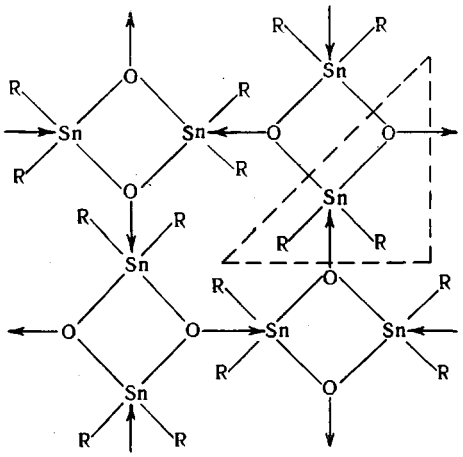


Схема I

Было показано также, что природа радикала R существенно влияет на вероятность эффекта Мессбауэра, т. е. на амплитуду тепловых колебаний атомов олова в полимерной молекуле, и отмечена заметная анизотропия таких колебаний атомов Sn в $(R_2SnO)_n$, проявляющаяся, в соответствии с открытым и объясненным в [9, 10] явлением, в довольно сильной и притом зависящей от природы R асимметрии квадрупольных дублетов ГР-спектров порошкообразных (т. е. вполне изотропных) образцов оловоорганических окислов [16].

Любопытные результаты были получены при изучении ГР-спектров полимеров ферроцена [18]. Сравнивались спектры растворимого и нерастворимого полиферроценов, т. е. линейного полимера, в цепь которого входит лишь одно из двух циклопентадиенильных (C_2H_5) колец при каждом атоме железа и полимера с зашитыми участками, в которых оба C_2H_5-кольца дают полимерные связи, и возникает сплошная сетка, где атомы железа чередуются с органическими циклами в своеобразной системе сопряжения. Спектр такого нерастворимого полимера состоит из двух дублетов, причем

зашитым участкам отвечает меньшее квадрупольное расщепление и относительно большая вероятность эффекта Мессбауэра — при комнатной температуре резонанс наблюдается только для этих участков (рис. 2). Такие изменения спектров позволяют прямо определить степень сшитости полиферроцена подобно тому, как наблюдавшаяся в [15] зависимость f' от степени полимеризации открывает новые пути определения этой последней величины. Вместе с тем, тот факт, что образование замкнутых участков сплошного сопряжения приводит к такому же уменьшению квадрупольного расщепления, как переход от ферроцена (Fn) к катиону-феррициниию (Fn^+), свидетельствует о снятии электронов на групповые уровни проводимости в зашитых участках — факт весьма важный для описания свойств органических полупроводников.

Работа [18] получила продолжение в большом цикле наших совместных исследований с лабораторией Я. М. Паушкина, посвященных ГРС полупроводниковых ферроценовых полимеров (см. например [19, 20]). В этих исследованиях, подробное изложение которых выходит за рамки данного обзора, изучалось влияние заместителей на электронную структуру атомов железа в подобных полимерах, окисление полимеров, введение в их состав хлорметильных групп. Исследовалось также строение ряда каталитически активных пирополимеров, полученных термической обработкой сополимеров ферроцена, и изменение этого строения в ходе проведения каталитических процессов дегидратации и дегидрирования спиртов.

Исследования механизма полимеризации и превращений полимеров

Типичными примерами исследований механизма полимеризации с помощью ГРС могут служить работы [21], выполненные нами совместно с лабораторией Н. А. Платэ. Здесь было изучено взаимодействие бутиллития с триэтилвинилстанннаном в ходе полимеризации последнего, причем единственным параметром ГР-спектров, изменяющимся при таком взаимодействии и в результате дающим необходимую информацию, была вероятность эффекта Мессбауэра f', резко возрастающая, как правило, при увеличении координационного числа атомов Sn от 4 до 6 [23]. Бутиллитий является, как известно, эффективным катализатором анионной полимеризации винильных мономеров. Однако триалкилвинилстанннаны, которые тоже могли бы полимеризоваться по анионному механизму, не только плохо полимеризуются в присутствии добавок бутиллития, но и резко тормозят скорость полимеризации винильных мономеров, например стирола. По данным [21], эти факты обусловлены образованием координационных связей атома олова с молекулами $н$-C_4H_9Li, с образованием комплекса типа $[SnR_3R'] \cdot 2н$-C_4H_9Li. Образующиеся комплексы растущего макроаниона оловоорганического мономера с бутиллитием и макроанионов друг с другом препятствуют развитию анионной полимеризации и связывают катализатор. Эта работа впервые убедительно продемонстрировала плодотворность использования ГРС для изучения механизма полимеризационных процессов и строения каталитически активных центров.

При изучении полимеризации формальдегида под действием $SnCl_4$ было обнаружено ускорение реакции добавками олигомеров формальдегида, обладающих ацетальным строением цепи, например метилаля. На основе одних лишь кинетических данных этот эффект мог бы быть объяснен как увеличением числа активных центров в присутствии добавок, так и изменением природы активного центра вследствие образования комплекса между добавкой и $SnCl_4$. Использование ГРС позволило заключить [22], что взаимодействие $SnCl_4$ как с самим формальдегидом (или полиформальдегидом), так и с метилалем приводит к образованию шестикоординационных комплексов, но мессбауэровские параметры, характеризующие элект-

ронные структуры двух типов комплексов, а именно, изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления, существенно различаются. Таким образом, в данном случае можно сделать выбор в пользу изменения природы активного центра полимеризации при добавлении к формальдегиду метилаля. Наблюдения изменений ГР-спектров в ходе полимеризации позволили выделить и линии, отвечающие смешанному шестикоординационному комплексу $SnCl_4$ — полиформальдегид — метилаль.

ГРС нашла применение и для изучения строения и реакционной способности оловоорганических производных поливинилхлорида (ПВХ) [24, 25]. На основании анализа ГР-спектров трифенил,- три-*н*-бутил- и триэтилстаннильных производных ПВХ (а также полиэтилена), получаемых путем станнирования полимера действием литийоловоорганических соединений R_3SnLi, был сделан вывод, что фрагменты SnR_3 входят в боковую цепь, образуя стабилизированный полимер типа $\sim CH_2-\underset{\underset{SnR_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim$. Обработка таких полимеров HCl сопряжена, как выяснилось, с совершенно разными механизмами взаимодействия при $R = C_6H_5$; *н*-C_4H_9; C_2H_5.

В случае взаимодействия трифенилстаннильного производного ПВХ с HCl было обнаружено уменьшение концентрации олова в полимерной цепи и образование соединений типа R_2SnCl_2 при отсутствии в продуктах реакции $RSnCl_3$ и R_3SnCl. Этот результат находит объяснение в предположении о попарном замещении органических групп на атомы хлора (схема II), идущем, видимо, через стадию образования шестикоординационного комплекса. Таким образом, группа $(C_6H_5)_3Sn$ хлорируется, как бы «сидя на месте», в самой полимерной цепочке.

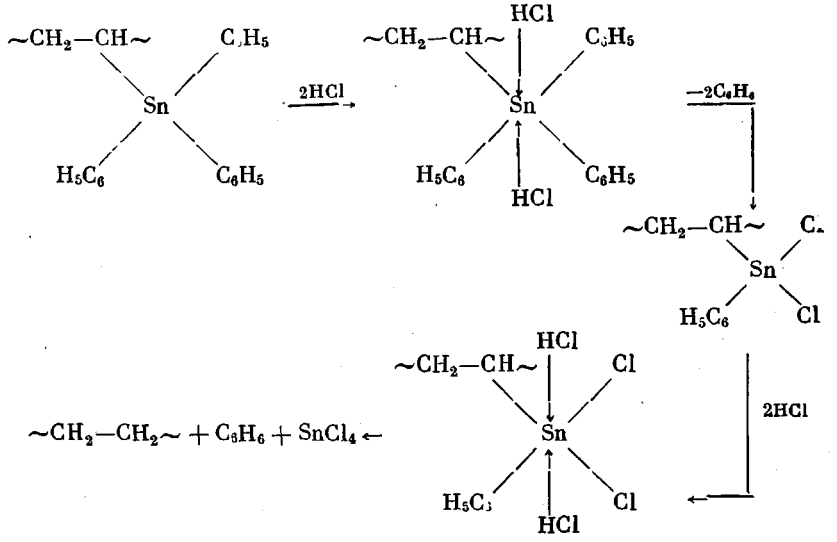


Схема II

Напротив, для $(н\text{-}C_4H_9)_3Sn$-группы под действием HCl имеет место простое отщепление R_3Sn от полимерной цепи с образованием три-*н*-бутилхлорстаннана. Наконец, для $(C_2H_5)_3$ Sn-группы, которая по прочности связи с атомом олова расположена между $(C_6H_5)_3Sn$ и $(н\text{-}C_4H_9)_3Sn$, осуществляется промежуточный случай — сперва отщепляется одна этильная группа $\sim CH_2-\underset{\underset{Sn(C_2H_5)_3}{|}}{CH}\sim + HCl \rightarrow \sim CH_2-\underset{\underset{ClSn(C_2H_5)_2}{|}}{CH}\sim + C_2H_6$, а затем разры-

вается связь оловоорганической группы с полимерной цепью и образуется диэтилхлорстаннан $\sim CH_2-\underset{\underset{ClSn(C_2H_5)_2}{|}}{CH}\sim + HCl \rightarrow \sim CH_2-CH_2\sim +$ $+ (C_2H_5)_2SnCl_2$.

Надо отметить, что выяснение механизма взаимодействий, изучавшихся в [24, 25], и установление природы образующихся алкил(или арил)-хлорстаннанов было существенно затруднено близостью вида ГР-спектров разных производных R_iSnCl_{4-i}, где $i = 1, 2, 3$. Поэтому измерениям ГР-спектров должен был предшествовать гидролиз исследовавшихся соединений. Продуктами такого гидролиза при $i = 1, 2, 3$ являются соответственно станноновые кислоты RSnOOH, окиси R_2SnO и гидроокиси R_3SnOH, а мессбауэровские спектры этих трех классов соединений заметно различаются и позволяют четко их идентифицировать.

Помимо самостоятельного интереса описанные результаты имеют значение и для понимания механизма взаимодействия некоторых оловоорганических стабилизаторов полимеров с поливинилхлоридом [26], термическое разложение которого сопровождается, как известно, выделением HCl.

Описание применений ГРС к изучению различных проблем превращений полимеров было бы заведомо неполным без упоминания о весьма тщательном интересном исследовании изменений мессбауэровских спектров $SnCl_2$ при вулканизации бутилкаучуков, предпринятом болгарскими учеными [27]. Одним из эффективных вулканизирующих средств при получении термостойких бутилкаучуков служат алкилфенольноформальдегидные смолы. Добавки $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ к смесям каучука с вулканизатором (смола и сажа) ускоряют процесс вулканизации и повышают достигаемую ее степень. Судя по виду ГР-спектров, подобное действие хлористого олова сопровождается его собственным переходом в SnO_2 с образованием гидроксихлорида Sn(OH)Cl в качестве промежуточного продукта, причем важнейшую роль в этих превращениях играет сажа. Удалось установить наличие определенной корреляции между остающимся после завершения вулканизации количеством хлористого олова и физико-механическими свойствами вулканизата.

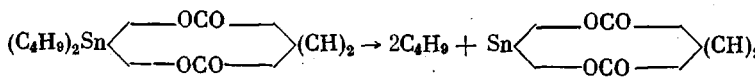
В завершение данного раздела упомянем о недавнем исследовании химического состояния олова в оловоорганических производных целлюлозы [28], синтезу которых в последнее время уделяется большое внимание в связи с их бактерицидными свойствами. Путем сравнения ГР-спектров этих производных со спектрами исходных соединений — гексабутилдистанноксана $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$ (взаимодействовавшего с карбоксиметилцеллюлозой или привитым сополимером целлюлозы и полиакриловой кислоты) и трибутилхлорстаннана (взаимодействовавшего с Na-солями названных веществ), а также оловоорганических карбоксилатов было установлено образование карбоксилатной группировки $(C_4H_9)_3Sn-O-\underset{|}{C}=O$ в изучавшихся производных целлюлозы.

Изучение механизма стабилизации полимеров

Общеизвестна исключительная важность проблемы создания эффективных стабилизаторов полимеров, сильно замедляющих процессы их термоокислительного старения. К числу таких стабилизаторов относятся многие металлоорганические соединения, ряд солей олова и железа.

Первое применение ГРС к изучению стабилизации полимеров было осуществлено в работе [29], в которой исследовалось влияние γ-облучения Co^{60} на ГР-спектры олова в полиэтилене с добавками дибутилмалеатстаннана. Резкое изменение изомерного сдвига под действием облучения продемонстрировало превращение четырехвалентного олова в двухвалентное,

видимо, в результате реакции



Именно образование свободных бутильных радикалов в полимерной матрице и появление восстановителя — двухвалентного олова — и следует считать ответственными за действие оловоорганических добавок, как ингибиторов термоокислительного старения полимеров.

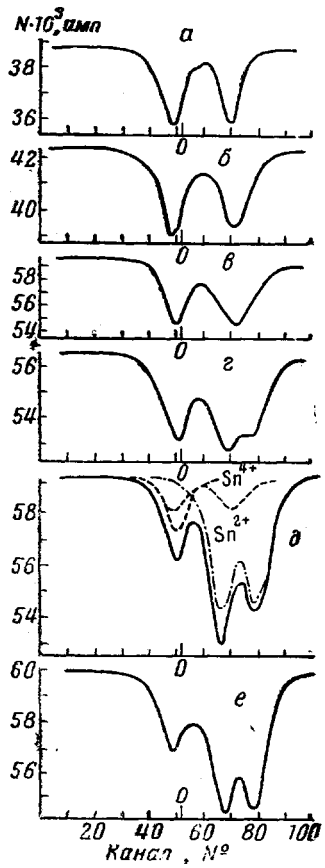


Рис. 3

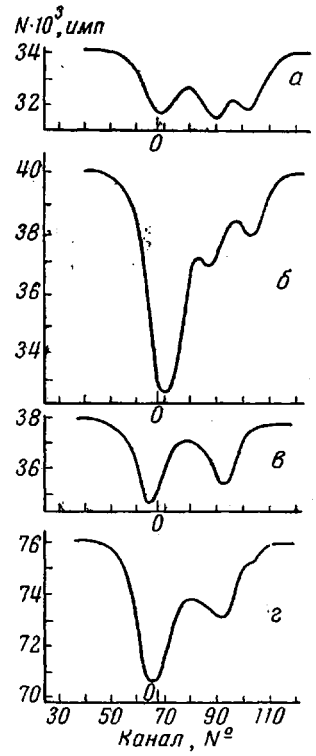


Рис. 4

Рис. 3. ГР-спектры ЭЭДДМС в полиэтилене при дозах γ-облучения Co^{60} 0 (*а*); 10 (*б*); 50 (*в*); 100 (*г*); 200 (*д*) и 300 *Мрад* (*е*). Цена одного канала по скорости 0,148 *мм/сек*. Здесь и на рис. 4 за нуль принято положение мессбауэровской линии для SnO_2

Рис. 4. ГР-спектры окисленных на воздухе образцов облученного (*а*, *б*) и необлученного (*в*, *г*) полиэтилена, стабилизированного ДДСС. Время окисления 1 (*а*); 12 (*б*, *г*) и 4 часа (*в*)

Подобные исследования были проведены в дальнейшем [30] и с другими оловоорганическими стабилизаторами полимеров — дибутилдистеаратстаннаном (ДДСС) $(C_4H_9)_2Sn[OCO(CH_2)_{16}CH_3]_2$, дибутилдилауринатстаннаном (ДДЛС) $(C_4H_9)_2Sn[OCO(CH_2)_{18}CH_3]_2$ и этиловым эфиром дибутилдималеатстаннана (ЭЭДДМС) $(C_4H_9)_2Sn[OCOCH=CH\cdot COOC_2H_5]_2$. Добавки стабилизаторов (5 вес.%) вводили методом горячего вальцевания в полиэтилен низкой плотности. Как явствует из рис. 3, γ-облучение Co^{60}

приводит к тому, что исходное четырехвалентное олово Sn(IV), находившееся в несимметричном окружении и потому дававшее квадрупольный дублет, восстанавливается до двухвалентного Sn(II), которое затем частично превращается в Sn(IV) в симметричном кислородном окружении (синглет в ГР-спектре с нулевым изомерным сдвигом относительно SnO_2).

Исследование ГР-спектров стабилизаторов в облученном полиэтилене при последующем окислении его на воздухе при 200° С приводит к выводу, что образующиеся в ходе облучения соединения Sn(II) являются эффективными ингибиторами окислительных процессов в полиэтилене. В процессе окисления облученного полиэтилена, как видно из рис. 4, расходуются соединения Sn(II) и образуется Sn(IV) в аналогичном SnO_2 состоянии. По всей видимости, ингибирующее действие соединений Sn(II) обусловлено не просто акцептированием ими кислорода, а их взаимодействием с макрорадикалами — $RO^{\cdot}$ и $ROO^{\cdot}$, образующимися при окислении полиэтилена. Наиболее естественно предположить, что Sn(II) взаимодействует с двумя подобными макрорадикалами, образуя поперечную сетку. Действительно, гель-фракция, выделенная из образцов окисленного стабилизированного полиэтилена, содержала Sn(IV) в симметричном кислородном окружении, т. е. атомы олова вошли в полимерную сетку.

Остается коротко упомянуть, что исследование ГР-спектров олова и железа позволило установить картину химического превращения хлоридов этих двух металлов, введенных в качестве ингибиторов термоокислительных реакций полиэтилена, при различных условиях радиационного и термического воздействия [31]. И в этих случаях были получены доводы в пользу того, что при нагревании облученного полиэтилена с хлоридами олова и железа происходят реакции замещения хлора кислородсодержащими радикалами, в результате которых атомы олова и железа встраиваются в пространственную сетку полимера, препятствуя тем самым развитию цепного окисления.

Фазовые переходы и проблемы низкотемпературной твердофазной полимеризации

Некоторые задачи будущих исследований. В ряде работ Каргина и Кабанова с сотр. [32—38] было показано, что для многих мономеров (акрилонитрил, метилметакрилат, акриламид и др.) полимеризация в твердой фазе в присутствии мелкодисперсных катализаторов протекает с огромной скоростью в окрестностях фазовых переходов кристалл — стекло или кристалл — кристалл, тогда как при более высоких и более низких температурах скорость процесса гораздо меньше. Убыстрение реакции в областях фазовых переходов наблюдалось также для радиационной полимеризации [39] и пост-полимеризации [40] акрилонитрила в твердой фазе.

Объяснение этих фактов по Каргину — Кабанову состоит в том, что вблизи фазовых переходов в кристаллических мономерах могут сочетаться удобная для полимеризации ориентация молекул мономера в кристаллической решетке и повышенная подвижность вещества, позволяющая «подправить» ориентацию в случае ее нарушения и избежать остановки растущей цепи на дефектах и нерегулярностях кристаллической решетки, в том числе, созданных в ходе самой полимеризации за счет уменьшения межатомных расстояний или образуемых действием излучений при радиационной полимеризации.

Повышение подвижности должно влиять на многие параметры ГР-спектров, в частности, уменьшать вероятность эффекта Мессбауэра f' и уширять спектральные линии за счет диффузии. Поэтому можно ожидать возникновения определенной корреляции между видом снимаемых в разных условиях ГР-спектров и скоростью твердофазных реакций в этих условиях.

В этой связи надо отметить большое значение работы венгерских ученых [41], посвященной температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах Fe^{57} для замороженных водных растворов разных солей железа. В области температур ~ 90° (точка фазового перехода во льду) эффект Мессбауэра для $Fe(ClO_4)_2$ и $FeCl_2$ попросту исчезал, появляясь не только при более низких, но и при более высоких температурах. Упомянутая венгерская работа положила начало довольно большому

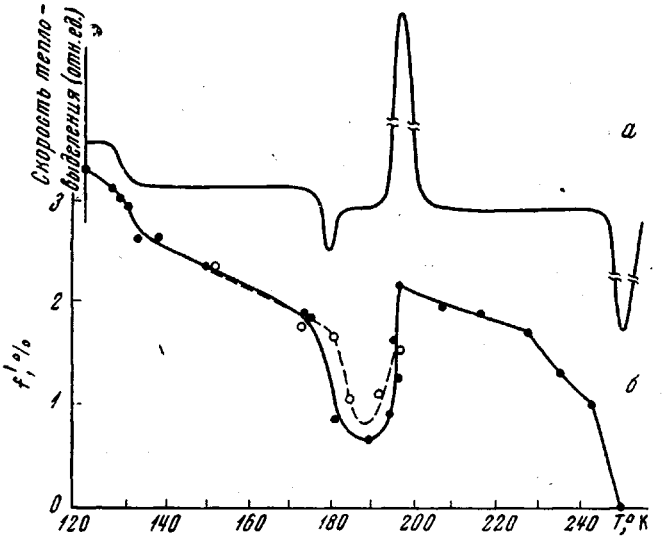


Рис. 5. Калориметрическая кривая размораживания (*а*) и температурная зависимость $f'(T)$ вероятности эффекта Мессбауэра (*б*) для системы ДМДБ + 3 вес.% $FeCl_3$. На кривой *а* спад при 130° отвечает γ-переходу (растормаживанию подвижности боковых групп); пик при 178° в стеклообразном ДМБД — эндотермическому β-переходу (размягчению стекла), при 190° — экзотермическому переходу стекло — кристалл, при 249° — плавлению; *б* — сплошная кривая для необлученной системы, пунктирная — для системы, подвергшейся действию γ-излучения Co^{60} (доза 2,2 *Мрад*)

циклу исследований фазовых переходов (в частности, их кинетики) во льду.

В самое последнее время в нашей лаборатории в филиале Института химической физики АН СССР впервые наблюдались особенности ГР-спектров, связанные с фазовыми переходами или растормаживанием каких-то молекулярных движений в полимеризуемых средах [42].

Сопоставлялись калориметрические кривые размораживания необлученного и облученного (γ-излучением Co^{60}) стеклообразного диметакрилата бутандиола (ДМБД) с добавкой 3 вес.% безводного $FeCl_3$, обогащенного по Fe^{57} до 86%, и ГР-спектры этой системы при температурах от 120 до 250° К (рис. 5).

Как явствует из сопоставления результатов, полученных разными методами, в окрестностях переходов различного типа (характеризующихся также наличием вспышек радиотермолюминесценции) наблюдается заметное изменение вероятности эффекта Мессбауэра — ее уменьшение при γ- и β-переходах в стекле, резкое увеличение при переходе стекло — кристалл и исчезновение эффекта при подходе к точке плавления. Наблюдается также изменение формы спектров, в частности, исчезновение магнитной СТС при кристаллизации стекла (видимо, за счет резкого увеличения скорости спин-решеточной релаксации) и появление асимметрии

дублетов квадрупольного расщепления в области предкристаллизации. Таким образом, из данных о ГР-спектрах явствует наличие различных переходов, в которых происходит повышение молекулярной подвижности и возникновение каких-то определенных ориентаций, т. е. реализуются оба вышеуказанных условия, благоприятствующих по Каргину — Кабанову твердофазной полимеризации. Исследование температурной зависимости скорости твердофазной полимеризации для ряда мономеров и всех характеристик фазовых переходов или растормаживания каких-то молекулярных движений (эффект Мессбауэра, протонный и ядерный магнитный резонансы, радиотермолюминесценция, диатермическое и адиабатическое калориметрирование) в широком интервале температур, от плавления и как можно ниже, представляется одной из наиболее актуальных задач. Следует, к тому же, иметь в виду, что наблюдая изменения мессбауэровских спектров в ходе полимеризации, можно будет, очевидно, наблюдать в ряде систем течение полимеризации непосредственно в твердой фазе без размораживания и плавления мономера и получить сведения о кинетике и механизме этого процесса.

Другой цикл перспективных экспериментов связан с задачами исследования анизотропии колебаний отдельных атомов и целых атомных групп в полимерных цепях и в жидких кристаллах разной степени упорядоченности (нематическая фаза и смектическая, для которой недавно удалось наблюдать эффект Мессбауэра [43]). Опыты такого рода надо проводить как с ориентированными, так и с изотропными образцами, используя в последнем случае эффект возникновения асимметрии квадрупольных ГР-дублетов [9, 10]. Весьма интересно далее, как влияет на анизотропию атомных и молекулярных движений в основной цепи и боковых группах вытягивание полимерных нитей и их скручивание, т. е. разные механические воздействия, а также наложение электрических и магнитных полей (при наличии у полимера парамагнитных свойств и выраженного спин-решеточного или спин-спинового взаимодействия).

Наконец, надо подчеркнуть желательность использования ГРС для исследований механизма и промежуточных продуктов каталитической полимеризации, происходящей под действием биметаллоорганических комплексов и приводящей к образованию стереорегулярных полимеров. Подобные исследования могут оказаться модельными для решения ряда важнейших проблем физико-химии биополимеров.

Приведенных примеров достаточно, чтобы показать плодотворность уже осуществленного и, особенно, предстоящего в будущем применения гамма-резонансной спектроскопии к изучению структуры, динамических свойств и химических превращений высокомолекулярных соединений.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Mössbauer. Z. Phys. 151, 124, 1958.
2. R. L. Mössbauer. Z. Naturforsch., A14, 211, 1959.
3. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применения в химии, Изд-во АН СССР, 1963.
4. Г. Фрауэнфельдер, Эффект Мессбауэра, Атомиздат, 1964.
5. Г. Вертхейм, Эффект Мессбауэра — принципы и применения, изд-во «Мир», 1966.
6. Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics. Tech. Rept. Ser. Intern. Atom. Energy Agency, Vienna, 1966, № 50.
7. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Edited by V. I. Goldanskii a. R. H. Herber, Academic Press, New York — London, 1968, в русском переводе «Химические применения мессбауэровской спектроскопии», изд-во «Мир», 1970.

8. В. А. Брюханов, В. И. Гольданский, Н. Н. Делягин, Е. Ф. Макаров, В. С. Шпинель, Ж. эксперим. и теорет. физ., 42, 637, 1962.
9. В. И. Гольданский, Г. М. Городинский, С. В. Карягин, Л. А. Корытко, Л. М. Крижанский, Е. Ф. Макаров, И. П. Суздалев, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 147, 127, 1962.
10. С. В. Карягин, Докл. АН СССР, 148, 1102, 1963.
11. В. И. Гольданский, Успехи физ. н., 89, 333, 1966; Вестник АН СССР, 1966, № 4, 44.
12. Ю. М. Каган, Ж. эксперим. и теорет. физ., 41, 659, 1961.
13. В. И. Гольданский, В. Я. Рочев, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 909, 1964.
14. N. N. Greenwood, T. S. Gibb, J. Chem. Soc., A, 1966, 43.
15. А. Ю. Александров, О. Ю. Охлобыстин, Л. С. Полак, В. С. Шпинель, Докл. АН СССР, 157, 934, 1964.
16. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 151, 357, 1963.
17. А. Ю. Александров, К. П. Митрофанов, О. Ю. Охлобыстин, Л. С. Полак, В. С. Шпинель, Докл. АН СССР, 153, 370, 1963.
18. В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукан, В. А. Трухтанов, Докл. АН СССР, 159, 831, 1964.
19. Л. А. Алиев, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукан, А. А. Пендин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 306.
20. Л. А. Алиев, В. И. Гольданский, Р. А. Стукан, Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, Т. А. Соколинская, Докл. АН СССР, 194, 843, 1970.
21. А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, В. А. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б10, 209, 1968; Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Высокомолек. соед., А12, 1533, 1970.
22. И. Ф. Саная, В. Я. Рочев, Н. Ф. Кедрина, Р. А. Стукан, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 196, № 2, 1971.
23. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, Т. А. Сумарокова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 400, 1964.
24. В. И. Гольданский, Н. А. Плата, Ю. А. Пуринсон, В. В. Храпов, Высокомолек. соед., Б11, 498, 1969.
25. А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Т. Б. Заварова, Л. А. Корытко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б13, 76, 1971.
26. А. Ю. Александров, В. И. Гольданский, Т. Б. Заварова, Л. А. Корытко, Высокомолек. соед. (в печати).
27. D. Christov, G. Bontschev, B. Skortsev, D. Dimov, S. Ormandziev, Kautschuk und Gummi, 19, 418, 1966.
28. В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник, Н. Н. Землянский, В. И. Гольданский, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б12, 145, 1970.
29. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, О. Ю. Охлобыстин, Э. Э. Финкель, В. С. Шпинель, Высокомолек. соед., 6, 2105, 1964.
30. А. Ю. Александров, Ю. В. Балдохин, Р. П. Брагинский, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, С. С. Лещенко, Э. Э. Финкель, Химия высоких энергий, 2, 331, 1968.
31. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Л. А. Корытко, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., А11, 2695, 1969.
32. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
33. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, J. Polymer Sci., 52, 71, 1961.
34. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961.
35. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1964.
36. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
37. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1779, 1965.
38. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.
39. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 2, 61, 1968.
40. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46, 1968.
41. I. Dezsi, L. Keszthelyi, B. Molnar, L. Pocs, Phys. Letters, 18, 28, 1965.
42. И. Г. Гусаковская, Т. И. Ларкина, В. А. Трухтанов, Ю. С. Щербинин, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед. (в печати).
43. D. L. Uhrich, J. M. Wilson, W. A. Resch, Phys. Rev. Letters, 24, 355, 1970.

SEVERAL PROBLEMS OF GAMMA-RESONANCE SPECTROSCOPY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

V. I. Goldanskii

Summary

A short review of work which applies the Mössbauer Effect to the physics chemistry of macromolecular compounds. The main emphasis is placed on problems concerning gamma resonance spectroscopy (GRS) studies in the Institute of Chemical Physics of the USSR Academy of Science and which, at times, are directly related to some of the fields of research of Kargin and his collaborators. The main parameters of GRS which characterize the electronic and dynamic state of compounds are listed. The first experiments in which the Mössbauer Effect was observed in macromolecular compounds are described. The observation of this effect in polymers established the influence of polymerization and crosslinking of polymers on the probability of the appearance of the effect. The investigations in which GRS were used to study the mechanism of polymerization (in the systems triethylvinyltin-butyl lithium and formaldehyde-$SnCl_4$) and also to study the structure and reactivity of organo tin derivatives of polyvinylchloride are described. The data obtained on studyingthe mechanism of polymer stabilization by organotin compounds, tin chlorides and iron chloride are given. Data concerning the influence of phase transformation on GRS parameters are examined in this connection, the possibility of using the Mössbauer Effect for studying the low temperature polymerization in the solid phase and studying several other problems which will be investigated are discussed.