

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1972

УДК 539.2 : 543.422.23.547.422

## ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОМ ДИМЕТАКРИЛАТЕ БУТАНДИОЛА МЕТОДОМ ГАММА- РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. Г. Гусаковская, Т. И. Ларкина, В. А. Трухтанов,  
Ю. С. Щербинин, В. И. Гольданский

При нагревании аморфного диметакрилата бутандиола (МБ), предварительно облученного при 77° К, мы наблюдали вспышки радиотермолюминесценции (РТЛ) в двух температурных интервалах с центрами 125 и 181° К [1]. Свечение образцов связано с рекомбинацией стабилизированных зарядов в областях размораживания молекулярной подвижности: в  $\gamma$ -переходе (125°) и в  $\beta$ -переходе (181°). При изучении облученного при 77° К стекла МБ калориметрическим методом было установлено, что в области  $\beta$ -перехода протекает интенсивная реакция пост-полимеризации с предельными выходами полимера до ~40% при дозах облучения, 1–2  $Mrad$  [2]. В данной работе исследованы структурные превращения и радиационно-химические процессы в МБ методом гамма-резонансной спектроскопии (ГРС).

### Методика эксперимента

Для исследования были взяты 3%-ные растворы  $FeCl_3$  (безводный), обогащенного по  $Fe^{57}$  до 86%, и  $SnCl_4$  (обогащение по  $Sn^{119}$  составляло 88%) в МБ. Аморфные образцы готовили быстрым охлаждением растворов до 77° К (скорость охлаждения составляла ~50–200 град/мин). Облучение проводили  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  при 77° К. Величина дозы составляла 2,2  $Mrad$  при мощности дозы 4,4  $Mrad/час$ . Методика калориметрических исследований подробно описана ранее [3]. Однако для определения областей с малыми тепловыми эффектами ( $\gamma$ -переход) чувствительность регистрирующей схемы калориметра была увеличена по сравнению с [3] до ~ $10^{-6}$ – $10^{-7}$  кал/сек. Скорость нагревания вещества при калориметрических исследованиях составляла ~0,3 град/мин.

Установкой для исследования резонансного поглощения является скоростной спектрометр, сделанный на основе амплитудного анализатора АИ-2048. Детектором служил счетчик СРТ-2. Источники —  $Co^{57}$  в палладии и  $CaSnO_3$  — имели активности 10 и 2 мкюри соответственно. Толщина образца по  $Fe^{57}$  и  $Sn^{119}$  составляла 2 мг/см<sup>2</sup>. Методом ГРС изучались как необлученные, так и облученные образцы в интервале температур от 118 до 253° К. Сдвиг шкалы абсолютных температур в мессбауэровских и калориметрических опытах мог достигать 5°.

### Результаты эксперимента

На рис. 1,а приведены экспериментальные термограммы, полученные при нагревании необлученных стекол МБ и МБ + 3%  $FeCl_3$ , в калориметре. Как видно из рисунка, характер термограмм не меняется от присутствия 3% добавки  $FeCl_3$ . S-образная кривая с центром при ~130° К связана, по-видимому, с  $\gamma$ -переходом в веществе; затем по мере нагревания в узком температурном интервале (полуширина максимума ~3°) происходит  $\beta$ -переход (стеклование или размягчение стекла), которому

соответствует резко выраженный эндотермический пик с максимумом при  $178^{\circ}\text{K}$ ; экзотермический фазовый переход стекла в кристалл наблюдается при  $188-193^{\circ}\text{K}$ , а при  $249^{\circ}\text{K}$  кристаллы МБ плавятся.

Методом ГРС изучалась зависимость вероятности резонансного поглощения  $f'$ , определяемой по площади кривой поглощения (рис. 2), от температуры  $T$ . Характер зависимости  $f'(T)$  соответствовал калориметрическим термограммам (рис. 1, *a*, *b*). Из рис. 1, *b* следует, что до и после  $\gamma$ -перехода происходит относительно плавное изменение  $f'$  с  $T$ ; в области  $\gamma$ -перехода при изменении  $T$  всего на  $5^{\circ}$   $f'$  изменяется  $\sim$  на 20%. Значительно

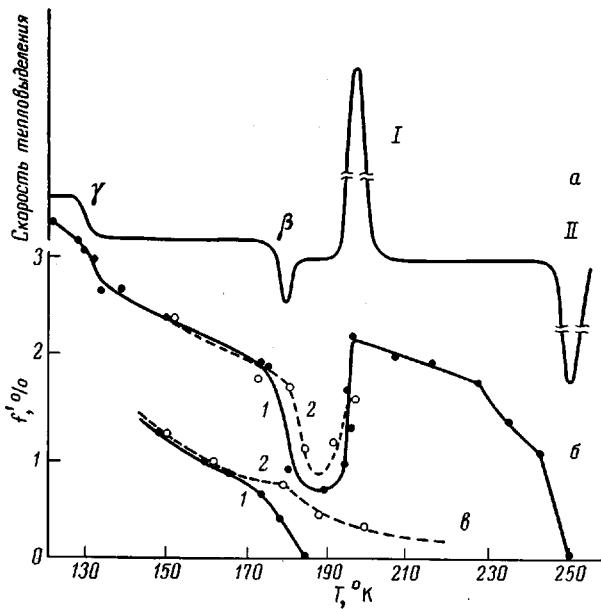


Рис. 1. Калориметрические термограммы для чистого стекла МБ и стекла МБ +  $\text{FeCl}_3$  (*a*); зависимость вероятности резонансного поглощения  $f'$  от температуры для стекла МБ +  $\text{FeCl}_3$  (*b*) и для МБ +  $\text{SnCl}_4$  (*c*):

1 — необлученные и 2 — облученные образцы; *I* — кристаллизация стекла, *II* — плавление

более сильный эффект наблюдается в области  $\beta$ -перехода: при изменении  $T$  на  $8^{\circ}$  вероятность резонансного поглощения падает  $\sim$  в 2 раза; при этом изменяется и форма спектров (рис. 3, *a*, *b*). После завершения  $\beta$ -перехода  $f'$  вновь резко возрастает в области кристаллизации стекла, отвечающей экзотермическому пику на калориметрической кривой рис. 1, *a*. При этом вероятность резонансного поглощения достигает значения, превышающего экстраполированное к данной температуре ( $\sim 195^{\circ}\text{K}$ )  $f'$  для стекла. Полуширина Г линии при  $196^{\circ}$  в кристалле составляет  $1,94 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$  (рис. 2, *a*).

Область от  $228$  до  $238^{\circ}\text{K}$  (предплавление) характеризуется заметным падением  $f'$ , но при этом форма и ширина линии ( $\Gamma = 1,94 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$ ) практически неизменны; начиная с  $243^{\circ}\text{K}$  (начало плавления), линия уширяется до  $\Gamma = 5,4 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$ , а вероятность эффекта Мессбауэра падает до нуля.

Общий качественный характер температурной зависимости  $f'$  для облученных образцов МБ +  $\text{FeCl}_3$  почти не отличается от необлученного вещества (рис. 1, *b*, кривая 2). Однако после облучения в спектре, снятом в  $\beta$ -переходе, появляются новые линии, характерные для  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 2, *b*). Образование полимера при разогреве облученного МБ +  $\text{FeCl}_3$  замечено не было.

На рис. 1,в приведены кривые зависимости  $f'(T)$  для необлученных и облученных стекол МБ +  $\text{SnCl}_4$  (исследовалась область от 148 до 213° К). В необлученном мономере в области  $\beta$ -перехода, начиная с 175°, происходит заметное изменение  $f'(T)$ , и уже при 183° К (и при всех более высоких температурах) эффект Мессбауэра не наблюдается. После облучения (кривая 2) тоже происходит падение вероятности эффекта Мессбау-

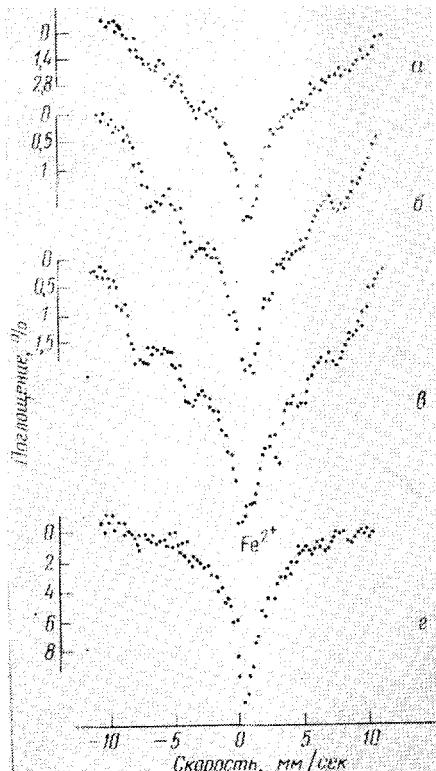


Рис. 2

Рис. 2. Спектры  $\gamma$ -резонансного поглощения для системы МБ +  $\text{FeCl}_3$  при 115° К (а); в  $\beta$ -переходе для необлученных (б) и облученных образцов (в); в кристалле МБ +  $\text{FeCl}_3$  при 196° К (г). Образцы были разогреты до 186° К, затем вновь быстро охлаждены до 110° К и при этой температуре сняты спектры (б, в).

Рис. 3. Спектры  $\gamma$ -резонансного поглощения для системы МБ +  $\text{FeCl}_3$ :  
а — для стекла; б — в  $\beta$ -переходе; в — в кристалле при 115 (1), 162 (2), 180 (3), 184 (4), 186 (5) и 199° К (6). Спектры представляют только среднюю часть спектров рис. 2, снятых более подробно (256 каналов).

эра в  $\beta$ -переходе, однако это падение выражено не столь резко и, начиная с ~188° К, температурная зависимость носит слабо выраженный характер. В отличие от системы стекла МБ +  $\text{FeCl}_3$ , при разогреве облученных образцов МБ с добавками  $\text{SnCl}_4$  полимер образуется, как и в чистом МБ.

#### Обсуждение результатов

Сравнение рис. 1,а и б показывает, что между мессбауэровскими и калориметрическими данными наблюдается корреляция по температурным областям, в которых проявляется молекулярная подвижность и структурные переходы. Заметное уменьшение  $f'$  в областях  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходов и предплавления указывает на то, что эти области связаны с разморажива-

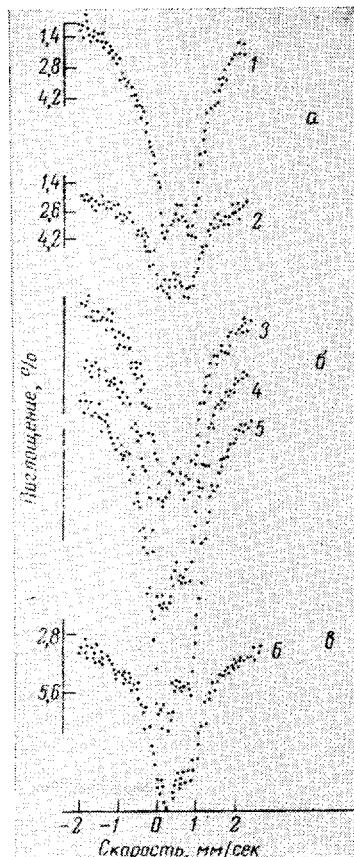


Рис. 3

нием молекулярной подвижности в твердом веществе. При этом как из калориметрических, так и из мессбауэровских данных следует, что  $\gamma$ -,  $\beta$ -переходы и предплавление сосредоточены в довольно узких температурных интервалах с полушириной максимума, не превышающей  $3-7^\circ$ .

Ранее [1] мы уже писали о том, что  $\gamma$ -переход связан с размораживанием весьма ограниченной молекулярной подвижности, возможно, с вращением боковых метильных групп. Это приводит к относительно слабому по сравнению с другими переходами изменению  $f'$  — всего на 20%.  $\beta$ -переход, или размягчение стекла, соответствует движению или больших сегментов молекулы, или молекулы в целом. Размораживание такого движения (образование квазижидкости) вызывает резкое уменьшение вероятности резонансного поглощения. Следующее непосредственно за этим уменьшением возрастание  $f'$  обусловлено замораживанием движения молекул при образовании кристалла, в решетку которого входит и  $\text{FeCl}_3$ .

Характер изменения  $f'$  и ширины линии  $\Gamma$  в области предплавления уже был описан выше, отметим здесь лишь, что резкое уширение линии (от 1,94 до 5,4 мм/сек) перед исчезновением эффекта Мессбауэра обусловлено убыстрением диффузии с началом плавления.

Возможность исследования структурных изменений и молекулярных подвижностей в системе МБ +  $\text{FeCl}_3$  методом ГРС обусловлена тем, что  $\text{FeCl}_3$  образует с мономером однофазную систему, которая сохраняется в твердом веществе во всем интервале  $T$ . Весьма вероятно, что молекулы  $\text{FeCl}_3$  образуют с мономером комплекс. Последнее предположение подтверждается тем, что вид спектров МБ +  $\text{FeCl}_3$  ( $\delta = 0,42 \pm 0,04$  мм/сек,  $\Delta = 0,5 \pm 0,04$  мм/сек) отличается от спектров чистого  $\text{FeCl}_3$  ( $\delta = 0,45 \pm 0,04$  мм/сек,  $\Delta = 0$ ) [4] появлением квадрупольного расщепления.

Основные изменения, происходящие при разогреве стекла МБ, прослеживаются и визуально. При  $77^\circ\text{K}$  стекло МБ +  $\text{FeCl}_3$  является прозрачным потрескавшимся образцом;  $\beta$ -переход аналогичен плавлению: хорошо видно, как исчезают все трещины на образце. Затем образец внезапно мутнеет и становится непрозрачным — это фазовый переход кристаллизации стекла. И, наконец, кристаллы вещества плавятся.

Интерес представляет изменение формы спектров по ходу  $\beta$ -перехода в необлученном мономере (рис. 3,б). (На рис. 3 приведены спектры, аналогичные рис. 2, но снятые при меньших скоростях.) Появление асимметрии квадрупольного дублета в области  $\beta$ -перехода может быть связано с ориентацией либо самих молекул, дающих эффект Мессбауэра, либо с ориентацией молекул матрицы МБ (такая ориентация может привести к анизотропии движения в матрице молекул, дающих эффект Мессбауэра). В первом случае асимметрия должна была бы зависеть от угла поворота образца относительно  $\gamma$ -пучка, что экспериментально не было замечено (спектры были сняты для двух углов падения  $\gamma$ -лучей:  $90$  и  $\sim 50^\circ$ ). Следовательно, появление асимметрии можно связать (по Гольданскому — Каргину) с анизотропией фактора Дебая — Валлера для мессбауэровских молекул — «наблюдателей» [5] при определенной ориентации молекул мономера в размягченном стекле перед его кристаллизацией. Таким образом, здесь, по-видимому, осуществляются условия сочетания высокой подвижности молекул с их определенной ориентацией. Этот результат кажется нам важным для понимания механизма радиационно-химических процессов, протекающих в  $\beta$ -переходе. Ранее в работах нашей лаборатории было показано [2, 3], что аморфные МБ и винилацетат после облучения при  $77^\circ\text{K}$  с большими скоростями полимеризуются в области  $\beta$ -перехода. Сочетание высокой подвижности молекул с их благоприятной для реакции ориентацией является, по-видимому, условием, способствующим протеканию процессов полимеризации в твердой фазе. Такая гипотеза была высказана еще в 1961 г. Каргиным с сотр. в работе [6].

Наличие относительно высокой подвижности при сохранении кристаллической структуры характерно и для области предплавления МБ, по-ви-

димому, как и для других кристаллических веществ. Соответственно в условиях предплавления отмечены быстрые радиационно-химические превращения. Например, для кристаллических веществ в области предплавления наблюдаются вспышки РТЛ [7] и ускорение полимеризации [8, 9].

Требование сочетания подвижности и ориентации приводит к тому, что реакции в предплавлении, как и в  $\beta$ -переходе, происходят в довольно узком температурном интервале [10]: вслед за  $\beta$ -переходом быстро происходит замораживание движения при сохранении ориентации (кристаллизация стекла). Вслед за предплавлением имеет место обратный процесс: подвижность возрастает, но движение молекул вещества становится хаотичным — кристалл плавится.

Выше отмечалось, что после облучения МБ + FeCl<sub>3</sub> не было замечено образования полимера в отличие от чистого МБ и МБ + SnCl<sub>4</sub>. Однако в той области  $\beta$ -перехода, где ожидалась полимеризация, мы наблюдали изменение в ГР-спектре облученного МБ + FeCl<sub>3</sub>: появились линии, характерные для Fe<sup>2+</sup> ( $\delta = 1,3 \pm 0,1$ ,  $\Delta = 3,02 \pm 0,1$  мм/сек). Ранее было показано [1], что твердофазная пост-полимеризация аморфного МБ проходит по ионному механизму. Ингибирующее действие FeCl<sub>3</sub> позволяет предположить, что центрами, инициирующими полимеризацию, являются стабилизированные во время облучения электроны. Концентрация Fe<sup>3+</sup> в растворе МБ составляет  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, максимальная концентрация стабилизированных электронов обычно не превышает 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Можно предположить, что все электроны в  $\beta$ -переходе захватываются ионами Fe<sup>3+</sup>, образуя примесь Fe<sup>2+</sup>. При этом полностью подавляется рост полимерной цепочки.

В заключение остановимся на данных, полученных для системы МБ + SnCl<sub>4</sub>. Как было показано в [11], спектр чистого SnCl<sub>4</sub> имеет следующие параметры:  $\delta = 0,78$ ,  $\Delta = 0$  мм/сек. Форма спектра для МБ + SnCl<sub>4</sub> практически не отличается от приведенной в [11] для SnCl<sub>4</sub>, но  $\delta = 0,48 \pm 0,04$  мм/сек. Однако в отличие от FeCl<sub>3</sub> добавка SnCl<sub>4</sub>, по-видимому, выпадает в отдельную фазу. В этом случае должна проявляться лишь собственная, довольно сильная [12], зависимость  $f'(T)$  мессбауэровской добавки SnCl<sub>4</sub>. Как видно из рис. 1, в (кривая 1),  $f'$  вдали от  $\beta$ -перехода, действительно, круто изменяется с температурой. В  $\beta$ -переходе это изменение становится более резким, чем в чистом SnCl<sub>4</sub> для этого же интервала температур. Таким образом, несмотря на то, что SnCl<sub>4</sub>, по-видимому, не образует однофазной системы с мономером, при исследовании  $f'(T)$  для МБ + SnCl<sub>4</sub>  $\beta$ -переход все же хорошо заметен. Это связано с тем, что в  $\beta$ -переходе размораживается движение целых молекул вещества. Дальнейшее увеличение  $T$  не приводит к сколько-нибудь заметному появлению эффекта даже в области кристаллизации стекла, поскольку в этой области температур эффект Мессбауэра для SnCl<sub>4</sub> уже не наблюдается.

Таким образом, при изучении подвижности и структурных переходов в каком-либо веществе нужно с большой осторожностью подходить к выбору мессбауэровской добавки. Если она будет выпадать в отдельную фазу в изучаемом веществе, то наиболее вероятно, что при исследовании будет наблюдаться собственная температурная зависимость  $f'(T)$  мессбауэровской добавки; в крайнем случае влияние вещества будет проявляться в тех областях температур, где размораживается движение целых молекул вещества —  $\beta$ -переход, плавление.

После облучения МБ + SnCl<sub>4</sub> при 77°К характер зависимости  $f'(T)$  меняется за счет пост-полимеризации. В  $\beta$ -переходе в данном случае образуется жесткая сетчатая полимерная матрица (выход полимера до  $\sim 40\%$ ), которая «зашивает» молекулы SnCl<sub>4</sub> и, начиная с этой области, температурная зависимость  $f'$  закрепленных молекул SnCl<sub>4</sub> определяется относительно слабой температурной зависимостью вероятности эффекта Мессбауэра для полимерной матрицы.

## Выводы

1. Установлена корреляция для твердого диметакрилата бутандисла между данными калориметрии, радиотермолюминесценции и гамма-резонансной спектроскопии. Переходы разного типа ( $\gamma$ ,  $\beta$ , кристаллизация, предплавление) сопровождаются для МБ+FeCl<sub>3</sub> измерениями  $f'$ , а  $\beta$ -переход и кристаллизация — также и изменением формы спектра.

2. Возникновение асимметрии квадрупольного расщепления в области  $\beta$ -перехода говорит о том, что повышенная подвижность (уменьшение  $f'$ ) сочетается здесь с возникновением ориентации мономерной матрицы, т. е. осуществляются условия, способствующие, по-видимому, протеканию полимеризации в твердой фазе.

3. Мессбауэровская добавка FeCl<sub>3</sub> ингибирует радиационную пост-полимеризацию стекла МБ. Этот факт, а также появление после облучения в гамма-резонансном спектре линий Fe<sup>2+</sup> позволяет предположить электронный механизм пост-полимеризации.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 XI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Гусаковская, В. Г. Никольский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 4, 434, 1970.
2. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., Б9, 390, 1967.
3. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46, 1968.
4. J. Danopol, Rev. Mod. Phys., 36, 459, 1964.
5. В. И. Гольданский, Г. М. Городинский, С. В. Карагин, Докл. АН СССР, 147, 127, 1962.
6. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961; В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
7. В. Г. Никольский, Докл. АН СССР, 176, 132, 1967.
8. В. И. Гольданский, Н. А. Платэ, В. Б. Рапорт, А. М. Шахмалиев, Высокомолек. соед., Б10, 646, 1968.
9. G. Hardy, L. Nagy, F. Cser, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 47, 211, 1966.
10. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, 4-й Международный конгресс по радиационной химии, Евиан, 1970.
11. М. Корди-Хэйс, В. кн. Химические применения мессбауэровской спектроскопии, под ред. В. И. Гольданского, Р. Гербера, изд-во «Мир», 1970.
12. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан, Т. Н. Сумарокова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 400, 1964.

---

## STUDY BY MEANS OF GAMMA-RESONANCE SPECTROSCOPY OF THE STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND RADIOCHEMICAL PROCESSES IN SOLID BUTANEDIOL DIMETHACRYLATE

I. G. Gusakovskaya, T. I. Larkina, V. A. Trukhtanov,  
Yu. S. Shcherbinin, V. I. Gol'danskii

### Summary

The data of calorimetry, radiothermoluminescence and gamma-resonance spectroscopy have been found to correlate. For butanediol dimethacrylate (BM) + FeCl<sub>3</sub> the transitions of different kinds ( $\gamma$ ,  $\beta$ , crystallization, premelting) are accompanied by changes in the Mössbauer effect and the  $\beta$ -transition and crystallization — also by a change in the shape of the spectrum. The appearance of asymmetry of the quadrupole splitting in the  $\beta$ -transition region testifies to greater mobility in conjunction with arising orientation, which are favorable conditions for solid phase polymerization. The Mössbauer additive FeCl<sub>3</sub> inhibits the radiation post-polymerization of BM glass. This fact, as well as the appearance after irradiation of the Fe<sup>2+</sup> lines in the spectrum points to the electronic mechanism of post-polymerization.