

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 5

1979

УДК 541.64:535.376:547 (391.3+538.141):546.791

РАДИОТЕРМОЛЮМИНесЦЕНЦИЯ ИОНОМЕРОВ — СОПОЛИМЕРОВ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ И ЭТИЛЕНОМ,
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ UO_2^{2+} . ТЕМПЕРАТУРНАЯ
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ UO_2^{2+}

*Рафиков С.Р., Коробейникова В.Н., Афоничев Д.Д.,
Казаков В.П., Леплянин Г.В., Антонова Л.Ф.*

Изучена радиотермолюминесценция сополимеров стирола с метакриловой кислотой — иономер I и этилена с метакриловой кислотой — иономер II, в которых протоны карбоксильных групп замещены на ионы UO_2^{2+} . Кривая радиотермолюминесценции иономеров I и II имеет максимум и ряд перегибов, которые сопоставлены с растормаживанием молекулярной подвижности фрагментов цепи и функциональных групп. Получена зависимость энергии активации радиотермолюминесценции иономера I от температуры. По спектрам фото- и радиотермолюминесценции найдено, что эмиттером фотонов радиотермолюминесценции иономера I являются ионы UO_2^{2+} во всем температурном интервале ее наблюдения. «Отбеливание» радиотермолюминесценции видимым светом приводит к неравномерному ослаблению интенсивности — максимум после «отбеливания» наблюдается при температуре одного из перегибов на «неотбеленной» кривой радиотермолюминесценции. Получена зависимость времени жизни ионов UO_2^{2+} τ , входящих в состав иономеров I и II, от температуры. Кривая $\tau=f(T)$ имеет несколько ступеней, соответствующих релаксационным переходам. Сделан вывод, что температурная дезактивация возбужденных ионов UO_2^{2+} определяется рядом последовательно вступающих при повышении температуры в электронно-колебательное взаимодействие с $(\text{UO}_2^{2+})^*$ различных молекулярных фрагментов матрицы. Предполагается, что в области 60–120° К основной вклад в дезактивацию вносят взаимодействия с колебаниями фрагментов углеводородной цепи, при 130 и 180° К существенным становится вклад подвижности фенильных групп, а при 160° К — карбоксильных.

Ионы UO_2^{2+} обладают яркой флуоресценцией и временем жизни в возбужденном состоянии τ , легко доступным для измерений [1, 2]. Структурный спектр флуоресценции UO_2^{2+} благоприятствует идентификации эмиттера радиотермолюминесценции (РТЛ). Для многих соединений UO_2^{2+} свойственна резкая зависимость интенсивности флуоресценции от температуры, и мы ожидали, что она может быть взаимосвязана с растормаживанием молекулярной подвижности, которой, как известно [3], определяется РТЛ полимеров.

Сополимеры стирола и МАК в соотношении мономерных звеньев 9 : 1 (иономер I) были получены методом радикальной полимеризации. После нейтрализации растворов солью уранилацетата выпадал в осадок иономер, который отмывали от растворителя и сушили. Из полученного порошка желтовато-зеленого цвета холодным прессованием при давлении ~300 кГ/см² получали пластины толщиной 0,3 и диаметром 7 мм. Синтез сополимера МАК с этиленом с соотношением мономерных звеньев 9 : 1 (иономер II) описан в работе [4].

Иономеры облучали либо на рентгеновской установке УРС-55 (мощность дозы 30 крад/час), либо на γ -установке «Исследователь» (мощность дозы 0,8 Мрад/час, Со⁶⁰). Время жизни ионов UO_2^{2+} измеряли на τ -метре с фотографической регистрацией кривой затухания с экрана осциллографа. В качестве источника возбуждающего света использовали лампу ИСП-100 с временем светового импульса 10^{-6} сек. или импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda=337$ нм). Кривые РТЛ снимали на установке, описанной ранее [5].

Значения энергий активации релаксационных процессов в иономере I были получены из зависимости интенсивности РТЛ от температуры методом, описанным в работах [6-10]. При этом температуры, до которых производили нагрев в последовательных циклах (остановка нагрева — охлаждение до 77° К и следующий нагрев) соответствует точкам на кривой 3 рис. 1.

Кривая РТЛ иономера I (рис. 1) имеет максимум при 110° К и ряд перегибов — при 100° К на левом плече и при 130, 160, 200° К — на правом. При 93° К прописывается чрезвычайно узкий пик, ширина которого составляет несколько градусов. Освещение иономера I после γ -облучения

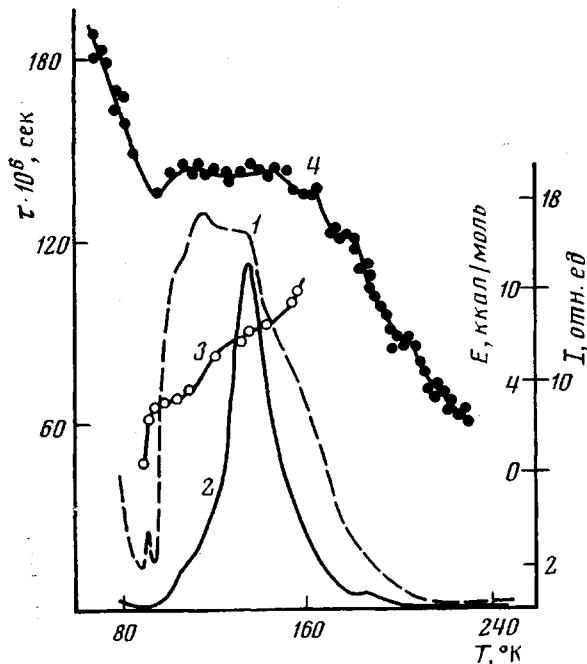


Рис. 1. Иономер I, содержащий ионы UO_2^{2+} ; кривая РТЛ после рентгеновского облучения при 77° К (1), после облучения рентгеновыми лучами при 77° К и освещения 400-ваттной лампой накаливания 15 мин. (доза облучения 7 крад, скорость нагревания 7 град/мин) (2) и зависимость энергии активации РТЛ (3), времени жизни иона UO_2^{2+} в иономере I в возбужденном состоянии (4) от температуры

светом лампы накаливания («отбеливание») уменьшает интенсивность РТЛ, однако не в той степени, как это имеет место для сополимера, в который не введены ионы UO_2^{2+} . Если в последнем случае интенсивность РТЛ после облучения 400-ваттной лампой накаливания в течение 15 мин. уменьшается на три порядка, то в первом та же процедура снижает интенсивность лишь в 50 раз. Из этого можно заключить, что ионы UO_2^{2+} в сополимере обладают защитным действием по отношению к «отбеливанию» РТЛ видимым светом. В других же отношениях «отбеливание» приводит к одинаковым результатам как для сополимера, не содержащего ионов UO_2^{2+} , так и иономера — интенсивность РТЛ, наряду с ослаблением, перераспределяется, и максимум после «отбеливания» наблюдается при температуре одного из перегибов на «неотбеленной» кривой РТЛ, а именно при 130° К (рис. 1).

Иономер I с UO_2^{2+} слегка окрашен в желтовато-зеленый цвет, характерный для окраски солей уранила. Сополимеры стирола с МАК флуоресцируют в голубой области спектра. К той же области спектра принадлежит и свечение его РТЛ. После введения в сополимер ионов UO_2^{2+} голубая флуоресценция исчезает полностью. Однако флуоресценции ионов UO_2^{2+} , находящихся в иономере I при 300° К, также не наблюдается.

Зеленая флуоресценция UO_2^{2+} появляется при охлаждении, и при 77°K легко записывается структурный спектр, характерный для этого иона (рис. 2). Ион UO_2^{2+} в иономере I становится единственным эмиттером фотонов РТЛ во всем температурном интервале (рис. 2). Свечение в голубой части спектра исчезает из спектра РТЛ полностью. Таким образом, во всем температурном интервале РТЛ ион UO_2^{2+} является акцептором энергии рекомбинационных процессов. При полном замещении ионов водорода карбоксильных групп ионы уранила находятся один от другого в среднем на расстоянии не более 20 CH_2 -групп углеводородной цепи. И если эмиттер РТЛ, излучающий в голубой области спектра у сополимера, не содержащего ионов UO_2^{2+} , сменился вследствие введения уранила, то это означает, что при рекомбинации электронов с дырочными центрами энергия передается на расстоянии до 10 мономерных звеньев по цепи. Для электронов ловушками могут быть как пустоты в полимере, так и ароматические примеси и фенильные кольца стирольного фрагмента. В качестве дырочных ловушек могут выступать также фенильные кольца, примесные ароматические молекулы и карбонилы кислотных групп. Видимо, в числе первых ловушек освобождаются захваченные в дефектах структуры электроны, аналогично тому, как это имеет место, например, в твердых растворах ТГФ [11, 12]. Рекомбинация на дырочных ловушках оставляет фенильные кольца и ароматические примеси в возбужденном состоянии, после чего следует безызлучательная передача энергии ионам уранила, очевидно, по индуктивно-резонансному механизму. Ввиду количественного преобладания в иономере I стирольных звеньев, значительный вклад в РТЛ, видимо, вносят релаксационные процессы в ПС-фрагментах. Изотермическое свечение, наблюдаемое при 77°K , можно отнести к освобождению зарядов в δ -релаксационном процессе [13–16].

Энергия активации E растормаживания молекулярной подвижности иономера I в интервале 77 – 160°K растет, образуя ступени (рис. 1), что характерно для многих полимеров [10]. В начале кривой РТЛ $E \sim 1,5 \text{ ккал/моль}$, что близко к E перехода ПС ($\sim 1,6 \text{ ккал/моль}$ [13]). E круто растет в интервале температур первого узкого максимума РТЛ при 93°K . При $\sim 100^\circ\text{K}$ у ПС наблюдают релаксационный переход [13], которому соответствует $E = 2,7 \text{ ккал/моль}$. Области подъема интенсивности РТЛ на низкотемпературном плече максимума соответствуют энергии активации $\sim 3 \text{ ккал/моль}$. Далее в области 120°K мы наблюдаем более резкий подъем E , который переходит в плечо, где она меняется от 5 до 6 kкал/моль . В этой области (125 – 140°K) не проявляется каких-либо релаксационных процессов в ПС при его исследовании дизлектрическим методом, но отмечен переход в области 130°K методом механической релаксации, который отнесен к движению фрагментов цепи [13]. На кривой РТЛ в этой области находится перегиб. Далее E растет вновь, стремясь к величине 8 – 9 ккал/моль , что приближается к энергии активации γ -релаксационного процесса с $E = 9 \text{ ккал/моль}$, отнесенного в [13] к вращению фенильных групп. Расчет энергии активации поворота фенильных групп относительно связи с главной цепью [16] дал величину $\sim 7 \text{ ккал/моль}$, что близко к E γ -релаксации.

Зависимость интенсивности РТЛ иономера I от поглощенной дозы быстро достигает насыщения (рис. 3). Это не связано с необратимыми изменениями валентных состояний урана – цвет иономера после его нагревания до комнатной температуры возвращается. Откачка полимера в течение 4 час. в вакууме ($5 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$) перед γ -облучением с целью удаления растворенного O_2 никак не оказывается ни на интенсивности, ни на форме кривой РТЛ. Равным образом, увеличение поглощенной дозы вплоть до значений $2,5 \text{ Mrad}$ не приводит к появлению новых особенностей, разве что структурность кривой РТЛ проявляется слабее.

Падение интенсивности РТЛ при подъеме температуры после перевала через максимум происходит не только вследствие уменьшения кон-

центрации электронно-дырочных центров при их рекомбинации, но и вследствие температурной дезактивации электронно-возбужденного эмиттера — иона UO_2^{2+} . Обычно считается, что падение интенсивности флуоресценции и соответственно времени жизни в возбужденном состоянии молекул происходит в соответствии с плавной кривой, описываемой уравнением Аррениуса [1, 17–19]. Однако при исследовании застеклованных растворов UO_2^{2+} в H_2SO_4 мы нашли, что зависимость τ UO_2^{2+} от темпе-

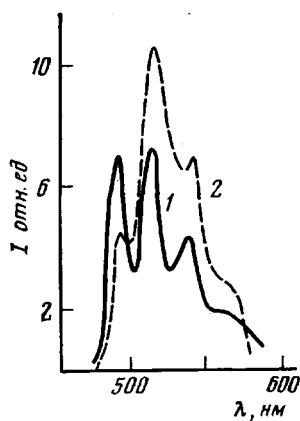


Рис. 2

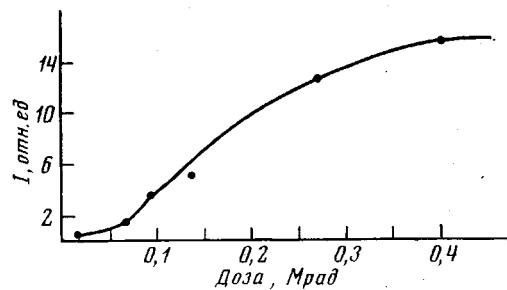


Рис. 3

Рис. 2. Спектры: флуоресценции при возбуждении светом с $\lambda=313$ нм (77° К) (1) и РТЛ иономера I, содержащего UO_2^{2+} (2)

Рис. 3. Зависимость интенсивности РТЛ иономера I, содержащего UO_2^{2+} , от поглощенной дозы

ратуры отнюдь не является плавной, а содержит ряд перегибов и максимумов, которые обусловлены структурными переходами в застеклованной матрице [20]. Подобное явление наблюдается и при температурной дезактивации UO_2^{2+} , входящего в состав иономера I (рис. 1). Можно отметить несколько участков, на которых τ претерпевает более резкие изменения, при этом ступени и перегибы на кривой $\tau-T$ хорошо соответствуют релаксационным переходам, проявляющим себя в кривой РТЛ и найденным другими независимыми методами. В интервале 180–220° К τ падает в 2 раза. По-видимому, эта ступень связана с подвижностью фенильных групп. Растворение молекулярной подвижности небольших фрагментов основной цепи, которыми, видимо, обусловлены релаксационные переходы вблизи 120° К, сказывается в меньшей степени на дезактивации UO_2^{2+} . Небольшой провал τ отмечается вблизи первого очень узкого пика РТЛ. Удивительно быстро τ начинает расти при температуре ниже 77° К. Таким образом, наряду с уменьшением скорости рекомбинационных процессов именно тушение является существенной причиной падения интенсивности РТЛ. Если в полученную кривую РТЛ внести поправку на температурную дезактивацию, то мы найдем, что возбужденные ионы UO_2^{2+} образуются почти столь же эффективно при 240° К, как и при более низких температурах.

Таким образом, температурная дезактивация возбужденных ионов UO_2^{2+} не отвечает одному активационному процессу, а определяется рядом последовательно вступающих (при повышении температуры) в электронно-колебательное взаимодействие различных молекулярных фрагментов матрицы. В области 60–120° К основной вклад вносят, по-видимому, взаимодействия с колебаниями фрагментов углеводородной цепи при 130 и 180° К — подвижность, связываемая с фенильными группами. В области 160° К решающим, видимо, является появление подвижности карбоксильных групп [21].

Аналогичные результаты были получены с иономером II (рис. 4). Мы видим вначале подъем τ при нагревании от 77 до 100° К, затем вместе

с появлением подвижности сегментов углеводородной цепи наблюдается ступень уменьшения τ ; следующие две ступени соответствуют температурам 165, 190° К, где дезактивация, возможно, обязана подвижности карбоксильных групп [21]. Температурная дезактивация флуоресцирующих соединений может быть эффективным приемом исследования приро-

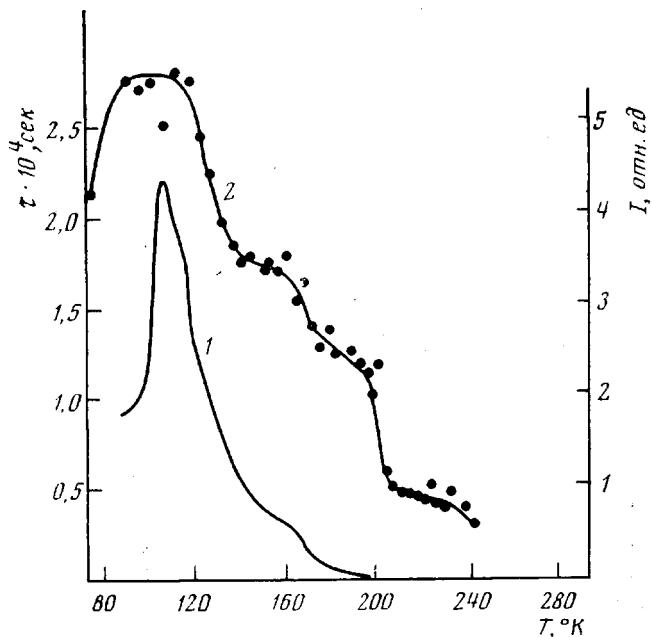


Рис. 4. Кривая РТЛ после рентгеновского облучения при 77° К (доза 7 крад) иономера II, содержащего UO_2^{2+} (1), и зависимость τ иона UO_2^{2+} в иономере (2) от температуры

ды электронно-колебательного взаимодействия и релаксационных переходов в полимерах. При этом нужно учесть, что в основе температурной зависимости люминесценции в полимерах или твердых растворах могут лежать разные физические явления: во-первых, изменение прозрачности среды вследствие появления неоднородности при релаксационном или структурном переходе [22]; во-вторых, изменение скорости диффузии частиц, являющихся либо тушителями возбужденных состояний [23], либо одними из участников рекомбинационного процесса [24]; в-третьих, собственно электронно-колебательное взаимодействие, приводящее к температурной дезактивации, с различными фрагментами полимера, приобретающими подвижность при температурах релаксационных и структурных переходов.

В реальных системах каждое из перечисленных явлений играет большую или меньшую роль [25]. В исследованной нами системе дезактивация UO_2^{2+} происходит, очевидно, вследствие электронно-колебательного взаимодействия UO_2^{2+} с фрагментами полимера, поскольку флуоресценция ионов UO_2^{2+} не тушится растворенными газами, и для времени жизни ионов в возбужденном состоянии не является существенным изменение прозрачности. Независимо от того, какой из перечисленных процессов преобладает, как интенсивность, так и другие температурно-зависимые характеристики флуоресценции могут быть полезным (либо основным, либо дополнительным) средством исследования релаксационных процессов в полимерах.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Левшин, Фотолюминесценция жидкких и твердых веществ, ГИТЛ, 1951.
2. Е. Рабинович, Р. Белфорд, Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, Атомиздат, 1968.
3. В. Г. Никольский, Sov. Sci. Rev., 3, 77, 1972.
4. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблакимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., A15, 1974, 1973.
5. В. Н. Коробейникова, В. П. Казаков, Р. С. Алеев, Ю. Н. Чувилин, Высокомолек. соед., A16, 2717, 1974.
6. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, Химия высоких энергий, 5, 416, 1971.
7. G. F. Garlick, A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., 60, 574, 1948.
8. R. Chen, G. A. Haber, Chem. Phys. Letters, 2, 483, 1968.
9. Akihiro Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 28, 731, 1970.
10. В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская, Л. А. Осинцева, Докл. АН СССР, 213, 134, 1973.
11. M. Magat, Internat. J. Radiat. Phys. and Chem., 1, 199, 1969.
12. A. Deroulede, J. Luminescence, 3, 302, 1971.
13. O. Yano, Y. Wada, J. Polymer Sci., 9, A-2, 669, 1971.
14. J. H. Ranicar, R. J. Fleming, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1979, 1972.
15. Э. Уэструм, Дж. Мак-Каллаф, Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», 1967.
16. S. Reich, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1397, 1972.
17. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, Изд-во иностр. лит., 1961.
18. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967.
19. В. П. Казаков, Оптика и спектроскопия, 18, 54, 1965.
20. В. Н. Коробейникова, В. П. Казаков, Ю. Н. Чувилин, Докл. АН СССР, 213, 884, 1973.
21. С. Р. Рафиков, В. Н. Коробейникова, В. Н. Казаков, Ю. Б. Монаков, А. А. Андрусенко, Химия высоких энергий, 10, 554, 1976.
22. И. М. Розман, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 50, 1958.
23. A. L. Sommersall, E. Dan, J. E. Juillet, Macromolecules, 7, 232, 1974.
24. В. В. Кулаков, В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 8, 156, 376, 1974.
25. Н. Н. Песчанная, Г. С. Пугачев, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 16, 2424, 1974.

RADIOTHERMOLUMINESCENCE OF IONOMERS—THE COPOLYMERS OF METHACRYLIC ACID WITH STYRENE AND ETHYLENE CONTAINING UO_2^{2+} IONS.

THE TEMPERATURE DESACTIVATION OF THE EXCITED UO_2^{2+} STATES
Rafikov S. R., Korobeynikova V. N., Afonichev D. D., Kazakov V. P.,
Leplyanin G. V., Antonova L. F.

Summary

Radiothermoluminescence (RTL) of the copolymers of styrene with methacrylic acid (MAA) — ionomer I and ethylene with MAA — ionomer II where UO_2^{2+} ions are substituted for protons of carboxylic groups. The RTL curve for I and II ionomers has a maximum and a number of bends which are compared to the release of breaks in the molecular mobility of chain fragments and functional groups. The relationship between the RTL activation energy of ionomer I and temperature is obtained. It has been found using the photoluminescence and RTL spectra that an emitter of photons in case of RTL of ionomer I are UO_2^{2+} ions in the whole temperature range of observation. The RTL «whitening» by visible light leads to nonequilibrium decrease of intensity — the maximum after «whitening» is observed at a temperature of one of the bends on the «nonwhitened» RTL curve. The relationship between the duration time of UO_2^{2+} and τ ions containing in the composition of I and II ionomers and temperature is obtained. It has been concluded that temperature desactivation of the excited UO_2^{2+} ions is defined by a number of different molecular fragments of matrix consequently entering into electron-oscillation interaction with UO_2^{2+} when temperature increases. It is supposed that in the region of 60–120° K the main contribution into desactivation is inserted by interactions with the oscillations of the hydrocarbonic chain fragments, and at 130 and 180° K of significance is the contribution of the mobility of phenyl groups, and at 160° K — the carboxylic ones.