

УДК 541(64+15):547.391

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ МЕТКИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ
ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ
РАССТЕКЛОВЫВАНИИ МАТРИЦЫ**

Стукан Р. А., Архипов И. Л., Рочев В. Я., Больщаков А. И.,
Баркалов И. М.

С использованием метода мессбауэровской метки изучена низкотемпературная радиационная постполимеризация акриловой кислоты в стеклюющем растворе этанола. Метка (ферроцен 0,4 вес.%, обогащенный до 90% по изотопу ^{57}Fe) не выпадает в отдельную фазу. И в твердом, и в переохлажденном жидким состоянии (в области температур 80–140 К) система является гомогенным раствором, химически не взаимодействует с компонентами системы и не влияет на постполимеризацию. Динамические характеристики такой метки отражают динамические характеристики системы в целом. Это позволило связать данные об изменении динамических свойств матрицы (по свойствам метки) с процессами полимеризации в системе. Показано, что изменение $\langle x^2 \rangle$ метки отражает глубину полимеризации в системе, при этом увеличение глубины радиационной постполимеризации с ростом температуры происходит при неизменном $\langle x^2 \rangle$.

В последние годы большое внимание уделяется изучению низкотемпературных реакций, протекающих при расстекловывании стеклообразных матриц [1]. Переход системы из стеклообразного состояния в состояние переохлажденной жидкости сопровождается очень сильным уменьшением ее вязкости: если для стеклообразных веществ при $T < T_c$ характерные величины вязкости $\sim 10^{14}$ П, то переход в состояние переохлажденной жидкости приводит к уменьшению вязкости до 10^7 П у кремнезема и до 10^2 П у спирта [1]. Столь резкое изменение подвижности среды в достаточно узком температурном интервале (~ 10 К), соответствующем процессу расстекловывания, приводит к тому, что реакции, протекающие при этих условиях, характеризуются рядом специфических особенностей. Как показано в работе [1], характер процессов, протекающих при расстекловывании матрицы, существенно зависит от ее жесткости, ширины температурного интервала процесса расстекловывания и величины перепадов вязкости при переходе из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние.

Наиболее часто применяемыми и эффективными методами исследования низкотемпературных реакций, протекающих при расстекловывании матрицы, являются ДСК и ЭПР. В настоящей работе для изучения реакций такого типа применена мессбауэровская спектроскопия (метод мессбауэровской метки), широко используемая для изучения динамических характеристик систем [2]. Изучалась реакция низкотемпературной пострадиационной полимеризации спиртового раствора акриловой кислоты (АК), исследованная ранее методами ДСК и ЭПР [3]. Следует отметить, что высокомолекулярные системы в стеклообразном и переохлажденном состояниях изучались ранее [4, 5]. В качестве мессбауэровских меток в данных работах использовали соли Fe^{3+} и Sn^{4+} , химически взаимодействующие с диметакрилатом бутандиола [5] и акрилонитрилом [4] с образованием комплексов неустановленного состава. В этих случаях количественного разделения внутри- и межмолекулярного вкладов в динамические

параметры мессбауэровских спектров (МС) не проводилось, поэтому интерпретация данных об изменении динамических свойств метки, связанных с полимеризацией в системе, затруднена.

Учитывая сказанное, более целесообразно использовать в качестве меток молекулы железоорганических соединений, которые бы не взаимодействовали химически с компонентами матрицы. Такими метками, в частности, могут быть ферроцен и его производные, широко используемые при исследовании низкотемпературных (стеклообразных и переохлажденных) фаз термотропных и лиотропных жидких кристаллов и адекватно отражающие динамику молекулярной подвижности в этих веществах [2].

Исследованные системы представляли собой раствор акриловой кислоты в этаноле (17 вес. %), содержание метки составляло 0,4 вес. %. В качестве метки использовали ферроцен, обогащенный по изотопу ^{57}Fe до 90%. В интервале 80–140 К были получены калориметрические кривые и МС трех систем: раствора АК в спирте, ударно замороженного до 77 К (образец I); замороженного раствора, облученного при 77 К ^{60}Co (доза 20 кГр), заполимеризованного при расстекловывании и вновь ударно охлажденного до 77 К (образец II), и раствора, ударно охлажденного до 77 К и облученного ^{60}Co (доза 20 кГр). Калориметрические кривые снимали на установке ДСК, описанной в работе [6], МС – на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением, источник ^{57}Co в матрице хрома. Точность поддержания температуры при снятии МС составляла $\pm 0,5$ К. Время установления температуры образца составляло ~ 45 мин, время снятия МС – от 30 мин в области 80–100 К до 1 ч в области малых величин эффекта f' . МС образцов I и II получены как в ходе их нагревания, так и охлаждения, МС образца III – только в процессе нагревания. Изомерные сдвиги приведены относительно нитропруссида натрия. Эффективная толщина образцов составляла 0,8 мг/см² по ферроцену.

Фазовое состояние и постполимеризация при расстекловывании в системе АК+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ были подробно исследованы в работе [3]. Однако добавки ферроцена могли повлиять на поведение данной системы. Поэтому нами были получены калориметрические кривые систем АК+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с добавкой ферроцена – мессбауэровской метки, приведенные на рис. 1. Добавки 0,4 вес. % ферроцена практически не изменяют свойства этой системы. Как и в отсутствие метки, система расстекловывается при ~ 100 К и при дальнейшем разогреве ни один из компонентов не кристаллизуется. Термомикроскопические исследования показали, что в состоянии переохлажденной жидкости система остается прозрачной, т. е. ферроцен не выпадает в отдельную фазу. Таким образом, и в твердом, и жидком переохлажденном состояниях исследуемая система представляет гомогенный раствор компонентов. Добавка метки – ферроцена не влияет и на постполимеризацию в системе. На рис. 1 (кривая III) приведена калориметрическая кривая размораживания облученной при 77 К системы, содержащей метку. Эта кривая полностью идентична приведенной в работе [3] для постполимеризации в отсутствие метки. Следовательно, добавка 0,4 вес. % ферроцена не влияет на реакционную способность АК, а метка во всем исследованном температурном интервале находится в состоянии истинного раствора.

МС образцов всех трех серий в исследованном температурном интервале являются дублетами с параметрами изомерных сдвигов $0,79 \pm 0,02$ мм/с и квадрупольным расщеплением $2,43 \pm 0,03$ мм/с. Значения электронных параметров МС близки к таковым для индивидуального ферроцена, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между молекулами ферроцена и компонентами изучаемых систем. Заметного отклонения формы спектра от лоренцевой не наблюдается. Образцы отличаются только динамическими параметрами МС: величинами вероятности эффекта Мессбауэра f' и в некоторой степени зависимостью шириной линии Г от температуры.

Поскольку метка химически не взаимодействует с компонентами систем, к таким системам оправдан подход, обычно применяемый при анализе f' в молекулярных кристаллах, а именно f' может быть представлена в виде произведения двух сомножителей: внутримолекулярного f_a' и межмолекулярного f_m' : $f' = f_a' f_m'$ [7]. Для всех трех систем сомножитель f_a' одинаков и имеет одинаковую температурную зависимость, он может быть вычислен на основе колебательного спектра ферроцена [8]. Сомножитель

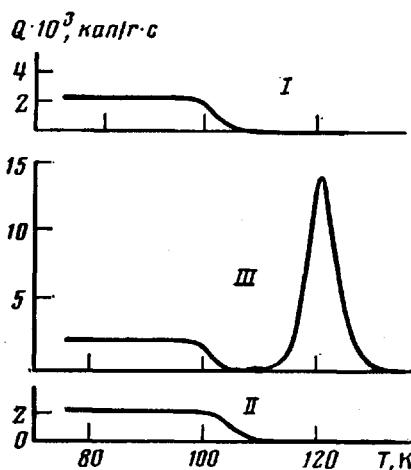


Рис. 1

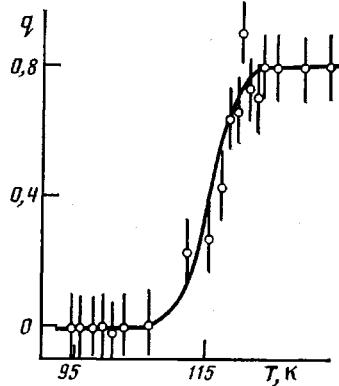


Рис. 3

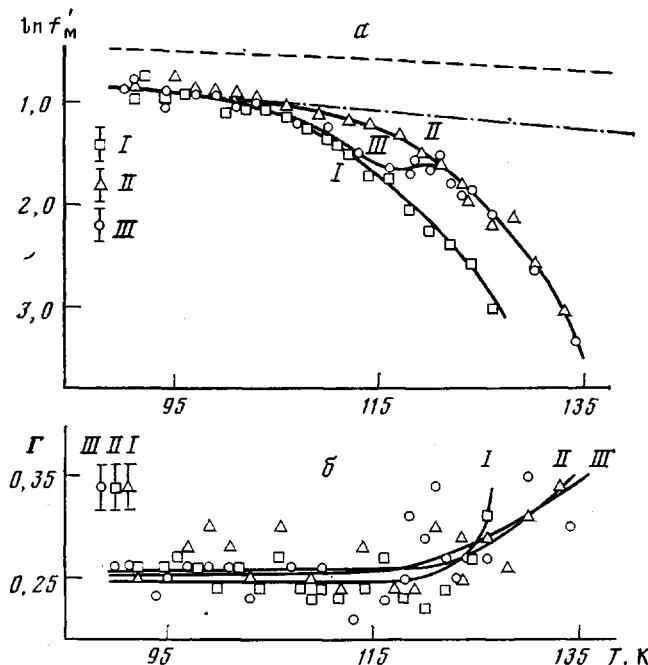


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые разогрева необлученного образца I, γ -облученного ($D=20$ КГр, $T=77$ К) II и радиационно-заполимеризованного образца III

Рис. 2. Температурные зависимости для образцов I–III – f'_m для стеклообразных матриц (a) и ширина линий Г мессбауэровских спектров (б). Штриховой линией показана часть температурной зависимости f'_m для твердого ферроцена с $\theta_D=87$ К, штрихпунктирной – часть температурной зависимости f'_m для стеклообразных матриц при $t < T_c$ с $\theta_D=65$ К

Рис. 3. Зависимость глубины превращения q от температуры γ -облученного образца ($D=50$ КГр) по мессбауэрским данным

f'_m связан с динамикой молекул метки и отражает динамику молекул матрицы, содержащей метку.

На рис. 2 приведены температурные зависимости f'_m и ширины линий Г для трех серий образцов. Зависимости f'_m от температуры существенно отличны. Для образцов I и II, являющихся мономерной и заполимеризованной (до 80% [3]) матрицей АК – спирт, изменения $\ln f'_m$ с ростом температуры типичны для замороженных стеклообразных матриц, которые при повышении температуры постепенно переходят в состояние пере-

охлажденной жидкости. При этом линейные участки зависимостей отвечают стеклообразной фазе систем, а процесс перехода их в состояние переохлажденной жидкости отражается в отклонении зависимостей $\ln f_m'$ от линейной [5, 9, 10].

Для описания межмолекулярной составляющей f' в МС обычно применяется дебаевская модель твердого тела [7]. В частности, нами были получены МС кристаллического ферроцена в интервале температур 80–300 К. Температурная зависимость f_m' в этом случае хорошо описывается в рамках высокотемпературного приближения дебаевской модели [7] с эффективной дебаевской температурой $\theta_D=87$ К (на рис. 2, a приведен для сравнения отрезок этой зависимости в интервале 80–140 К). Для стеклообразных матриц всех изученных в данной работе систем зависимости f_m' от температуры также описываются дебаевской моделью, но с $\theta_D=65$ К.

В работах [9, 10] дан феноменологический способ описания температурной зависимости f' при $T \geq T_c$. Показано, что при переходе системы из стеклообразного состояния в состояние переохлажденной жидкости в формулах, описывающих температурную зависимость $\ln f'$, появляется дополнительный член, пропорциональный $(T-T_c)^2$, так что

$$+\ln f_m' = AT + B(T-T_c)^2 + C, \quad (1)$$

где A , B и C константы. A и C могут быть определены из линейного участка температурной зависимости. В рамках такой модели температурные зависимости f_m' для образцов I и II удается удовлетворительно описать при $A=-8,037 \cdot 10^{-3}$, $B=-2,26 \cdot 10^{-3}$, $C=0$, $T_c=98$ К и $A=-8,037 \cdot 10^{-3}$, $B=-2,49 \cdot 10^{-3}$, $C=0$, $T=106$ К соответственно (сплошные линии на рис. 2, a). Значение $T_c=98$ К для мономерной матрицы (образец I) хорошо согласуется с результатами калориметрических исследований ($T_c \approx 100$ К).

Однако величины T_c для заполимеризованных образцов II, полученные методами ДСК и МС, заметно отличаются. Калориметрические кривые для образцов I и II (рис. 1) практически тождественны, т. е. ДСК не чувствует изменений в системе, связанных с переходом ее в заполимеризованное состояние, тогда как данные МС (рис. 2) четко указывают на существенное различие динамических свойств мономерной (I) и полимерной (II) систем. Это различие в чувствительности двух методик может быть связано с тем, что изучаемые системы представляли собой достаточно разбавленные (17% по мономеру) растворы, причем полимеризация приводит к возникновению микрогетерофазности системы: при достаточно большой степени полимеризации и длине цепи появляются области, обогащенные и обедненные растворенным веществом. При этом если метка находится преимущественно в областях расположения полимерных цепей, то МС будет характеризовать динамические свойства системы, свойственные именно для этих областей, тогда как ДСК по-прежнему будет характеризовать динамические свойства системы в целом, т. е. в первую очередь свойства спиртовой матрицы.

Интересно, что динамические характеристики МС не обнаруживают дополнительного аномального поведения в областях температур 100–106 К (ступенька расстекловывания на калориметрических кривых I–III рис. 1) и 115–125 К (область температур, в которой проходит постполимеризация). Во всем изученном температурном интервале при $T > T_c$ наблюдается плавное увеличение с повышением температуры среднеквадратичных амплитуд колебаний молекул мессбауэровской метки.

Смещение T_c для образца II в область высоких (относительно T_c образца I) температур указывает на увеличение жесткости матрицы, что естественно ожидать в связи с образованием полимерного каркаса. Наблюданное в МС образцов I и II уширение спектральных линий при $T \geq 110$ К (рис. 2, б) свидетельствует о наличии в этих условиях наряду с высокочастотными колебательными движениями молекул метки ($v_k \gg 10^8$ Гц) также и диффузионных трансляционных движений с частотой перескоков $v_d < 10^7$ Гц.

Наиболее интересные данные были получены при изучении размораживания радиационно облученной ($D=5$ Мрад) при 77 К мономерной системы, в которой проходит реакция постполимеризации (рис. 2, а, образец III). В области низких температур (при $T<112$ К) кривая $\ln f_m'(T)$ для образца III близка к соответствующей кривой для необлученного мономерного образца (образец I), при дальнейшем повышении температуры кривые начинают все сильнее расходиться и при $T>120$ К температурная зависимость f_m' для образца III уже совпадает с зависимостью для заполимеризованной системы (образец II, рис. 2, а). Естественно принять, что такой необычный ход зависимости $\ln f_m'(T)$ для образца III связан с протеканием в области температур $112\text{--}120$ К реакции постполимеризации, приводящей к увеличению жесткости матрицы. В таком случае величину вероятности эффекта Мессбауэра (безразлично, f_m' или f') можно представить как среднюю для двух состояний: мономерного f_1' и полимерного f_2'

$$f'(T) = (1-a)f_1'(T) + af_2'(T), \quad (2)$$

где a — доля полимерного состояния в системе. В качестве $f_1'(T)$ и $f_2'(T)$ можно использовать значения, полученные при исследовании мономерной и заполимеризованной систем, и оценить степень полимеризации образца III как функцию температуры. В полученные таким методом величины глубины превращения необходимо внести поправки, связанные с тем, что (как было показано в работе [3]) при низкотемпературной радиационной постполимеризации АК в спиртовой матрице выход полимера достигает только 80%, и формула для оценки глубины превращения по мессбауэровским данным окончательно имеет вид

$$a_t = 0,8 \frac{f_{III}'(T) - f_I'(T)}{f_{II}'(T) - f_I'(T)} \quad (3)$$

Полученные по указанной методике данные приведены на рис. 3.

Начало процесса постполимеризации акриловой кислоты соответствует среднеквадратичным амплитудам колебаний метки $\langle x^2 \rangle_m \sim 3 \cdot 10^{-4}$ нм², которые существенно не меняются (несмотря на возрастание температуры) в ходе полимеризации. (Значения $\langle x^2 \rangle_m$ определялись по формуле $\ln f_m' = \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}$, где λ — приведенная длина волны мессбауэровского излуче-

ния, равная для ^{57}Fe $1,4 \cdot 10^{-2}$ нм [7].) Для сравнения отметим, что для ферроцена в матрице АК — спирт увеличение температуры от 112 до 120 К приводит к увеличению $\langle x^2 \rangle$ от $3 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ нм².

Таким образом, полученные результаты подтверждают заключение, сделанное в работе [3], что радиационная постполимеризация АК в спиртовой матрице протекает в переохлажденном жидкой фазе системы. Согласно нашим данным, температурный интервал реакции постполимеризации составляет $\sim 112\text{--}120$ К. Следует отметить, что калориметрический пик постполимеризации при $115\text{--}127$ К (рис. 1, кривая III) несколько шире и смешен в область более высоких температур. Это может быть связано с кинетическими различиями двух методов: при мессбауэровских исследованиях при данной температуре образец выдерживается $\sim 1,5$ ч, т. е. температурная область, в которой проходит полимеризация, была пройдена \sim за 10 ч, так что в данном случае система изучалась в состоянии, близком к равновесному при данной температуре, а в калориметрии эта область температур проходила \sim за 1,5 ч).

Заметное отклонение кривых I и III на рис. 2, а начинают происходить при $T>108$ К, когда согласно данным ЭПР [1], происходит гибель первичных радикалов и переход их в радикалы растущей полимерной цепи. Поэтому глубина превращения q , определяемая по мессбауэровским данным (рис. 3), характеризует, по-видимому, не столько количество полимерных молекул в системе, сколько длину полимерной цепи. Вероятно, при каждой температуре по достижении определенной длины полимерной цепи реакция затормаживается, так как накопление полимера в системе

приводит к увеличению жесткости матрицы и уменьшению подвижности молекул матрицы. Цепь начинает расти вновь лишь после повышения температуры, которое восстанавливает необходимую для протекания реакции подвижность молекул. Эта гипотеза хорошо согласуется с данными мессбауэрской спектроскопии, указывающими, что динамические характеристики метки $\langle x^2 \rangle_m$ (и матрицы) в процессе постполимеризации практически не меняются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, № 2, т. 49, с. 362.
2. Rocchev V. Ya. Advances in Liquid Cryst., 1982, v. 5, p. 79.
3. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 379.
4. Reich S., Michaeli I. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 5, p. 2350.
5. Гусаковская И. Г., Ларкина Т. И., Трухтанов В. А., Щербинин Ю. С., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1390.
6. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 720.
7. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф. Химические применения мессбауэрской спектроскопии. М.: Мир, 1970, с. 35.
8. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Киврина Н. К., Кевдин О. П., Рочев В. Я., Стукан Р. А. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 63, № 6(12), с. 2323.
9. Flinn P., Zabvansky B., Ruby S. J. Phys. C, 1976, v. 37, № 6, p. 739.
10. Ruby S., Zabvansky B., Flinn P. J. Phys. C, 1976, v. 37, № 6, с. 745.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.XI.1984

STUDY OF LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED POSTPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID IN THE COURSE OF DEVITRIFICATION OF THE MATRIX WITH THE AID OF MESSBAUER LABEL METHOD

Stukan R. A., Arkhipov I. L., Rochev V. Ya., Bol'shakov A. I.,
Barkalov I. M.

Summary

Low-temperature radiation-induced postpolymerization of acrylic acid in vitrified ethanol solution has been studied using the Messbauer label method. The ferracene label does not precipitate into the separated phase and the system is a homogeneous solution without chemical interaction of components and any effects on postpolymerization both in solid and supercooled liquid (80-140 K) states. The dynamic characteristics of the label correspond to the dynamic characteristics of the system as a whole. Therefore the data on the change of dynamic properties of the matrix (corresponding to the properties of the label) can be related with the polymerization process. The change of $\langle x^2 \rangle$ of the label is shown to be related with the degree of conversion, and increase of the degree of conversion with enhancing of temperature proceeds at constant $\langle x^2 \rangle$.