

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ *in situ*. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)¹

© 2007 г. И. А. Чернов, Г. Ф. Новиков, Г. И. Джардимиева, А. Д. Помогайло

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 10.02.2006 г.

Принята в печать 10.10.2006 г.

Диэлектрическая спектроскопия в области частот 1–10⁵ Гц применена в режиме *in situ* для изучения химических превращений, происходящих в процессе нагревания акрилатов кобальта(II) и никеля(II) в диапазоне температур –160...+400°C. На основании анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации идентифицированы процессы, отвечающие трем разделенным по температурам макростадиям: дегидратации, термической полимеризации в твердой фазе и декарбоксилированию металлополимеров, приводящим к образованию полимерной матрицы, стабилизирующей наноразмерные фазы металлов или их оксидов. Для акрилата кобальта стадия формирования поперечных связей отделена по температуре от стадии полимеризации. Зарегистрированы изменения электрической проводимости на шесть порядков величины при формировании наноразмерной металлической фазы.

Характерная особенность полимерных систем – наличие ряда релаксационных переходов, определяемых различными динамическими методами [1]. Множественность этих переходов обычно приписывают сложному химическому строению. В результате многолетних исследований к настоящему времени сформировалась такая точка зрения: независимо от метода исследования одни и те же полимерные системы могут быть охарактеризованы одними и теми же релаксационными процессами [1]. Это обстоятельство открывает широкие возможности взаимного дополнения одних методов другими. Отмеченное, в частности, относится к возможности прогнозирования релаксационных свойств полимеров на основании исследования диэлектрических характеристик.

Диэлектрометрия в последнее десятилетие стала привлекать все большее число исследователей при изучении трансформационных переходов, через которые проходит полимерная смесь

при формировании конечного продукта [2]. Работа методов разделения сквозной проводимости и диэлектрической релаксации по ходу процесса [2, 3] позволила эффективно применить метод диэлектрометрии при прогнозировании момента гелеобразования по начальной стадии реакции [4, 5], при идентификации фазового разделения, инициированного химической реакцией [6] (в том числе момента формирования микрогеля [7, 8]), при изучении изотермического отверждения модельных полимерных смесей на основе эпоксидных смол. Ключевым моментом в цитируемых работах было предположение [2], что моменты таких переходов могут быть выявлены на зависимостях сквозной проводимости от времени отверждения смеси. Важным преимуществом этого подхода является относительно низкая стоимость экспериментальных установок, поскольку для диэлектрометрии в отличие от диэлектрической спектроскопии не требуется широкий частотный диапазон.

Однако для детальных исследований природы трансформационных переходов, через которые проходит полимер при его формировании, особенно в неизотермических условиях, необходимы сведения об изменениях диэлектрического спек-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32634, 04-03-97230_p2004 научноград_a, 04-03-97233, 06-03-81014 Бел_a, INTAS 05-1000008-7834) и Программы Российской академии наук “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов” 2006 г.

E-mail: ngf@icp.ac.ru (Новиков Геннадий Федорович).

тра $\epsilon^*(f, T, t)$ (ϵ^* – комплексная диэлектрическая проницаемость, f – частота электрического поля, T – температура, t – время реакции) в достаточно широком диапазоне частот (см., например, работы [2, 9–14]). Необходимость в расширении полосы частот выявила сразу же при переходе от исследований модельных систем к используемым на практике [12–14].

В настоящей работе широкополосная диэлектрическая спектроскопия впервые применена для исследования термических превращений акрилатов кобальта и никеля: $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). Известно, что термические превращения непредельных карбоксилатов металлов представляют многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металло полимерных продуктов [15–18]. В связи с этим представляло интерес на основе анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации изучить молекулярно-кинетические особенности термических превращений непредельных карбоксилатов металлов и точки фазовых переходов, приводящих к формированию наночастиц металлов или их оксидов, стабилизованных полимерной матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилаты металлов получали взаимодействием свежесинтезированных основных карбонатов металла с акриловой кислотой по методике [19]. Полиакрилаты металлов получали радикальной полимеризацией акрилатов металлов в этаноле в присутствии инициатора ДАК (2 мас. %) при 70°C, как в работе [20]. Полиакрилат Ni(II) (ПАК-Ni²⁺) синтезировали реакцией полимераналогичных превращений из поликарболовой кислоты и соли Ni(II) [21] при соотношении атомов Ni к мономерным звеньям 1 : 3, сополимеры акрилат никеля–стирол – жидкофазной радикальной сополимеризацией в этаноле при 70°C в присутствии ДАК по методике [22], мольное соотношение акрилат никеля : стирол = 53.2 : 46.8.

Диэлектрические параметры определяли с помощью диэлектрического спектрометра “Broadband Dielectric Spectrometer – concept eight” фирмы “Novocontrol” в частотном диапазоне 1 Гц–100 кГц в температурном интервале –160...+400°C, с точностью ±0.15°C. Образцы для диэлектрических

измерений готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 0.4–0.8 мм. Для анализа экспериментальных данных, как и в работе [14], использовали пакет программ WinFIT 2.90 (1996)². Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Philips PW 1050 с CuK_α -излучением. Электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 1200 EXII (100 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидратация

При нагревании до 80°C металломономеров 1 и 2 на частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ имеются исчезающие при повторном прогревании максимумы, которые практически не смещаются с ростом температуры. Измерения, проводимые при одной и той же температуре, показывают уменьшение интенсивности максимумов. Это свидетельствует об их нерелаксационной природе, что может быть обусловлено необратимыми изменениями в матрице в ходе контролируемого термолиза. Ответственной за такой процесс, как и в работе [18], можно считать реакцию дегидратации, ранее наблюдавшуюся при исследовании указанных систем методами ДТА [19]. Данные ДТА показали потерю массы до 10% при 90–95°C, расчеты – до 15% [23]. Наличие координированной молекулы воды в составе исходного металломономера подтверждено также данными химического анализа [19].

Термическая полимеризация в твердой фазе

На рис. 1 представлена зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T, f) = \epsilon' - i\epsilon''$ металломономера 1 при нагревании в диапазоне 160–270°C. Образец постепенно разогревался с фиксацией температуры в каждой точке измерения. Первая кривая соответствует температуре 160°C, последующие с шагом 5°C – до 250°C и шагом 10°C – до 270°C. Каждая линия против оси частот показывает фиксированную частоту измерения в области 1–10⁵ Гц, крайние линии отвечают 1 и 10⁵ Гц. Из рисунка следует, что зависимость $\epsilon''(T, f)$ имеет три ярко выраженных максимума P_1, P_2, P_3 – максимальные значения ϵ'' . Изменяющееся положение мак-

² Пакет программ WinFIT 2.90 (1996) любезно подарен фирмой “Novocontrol”.

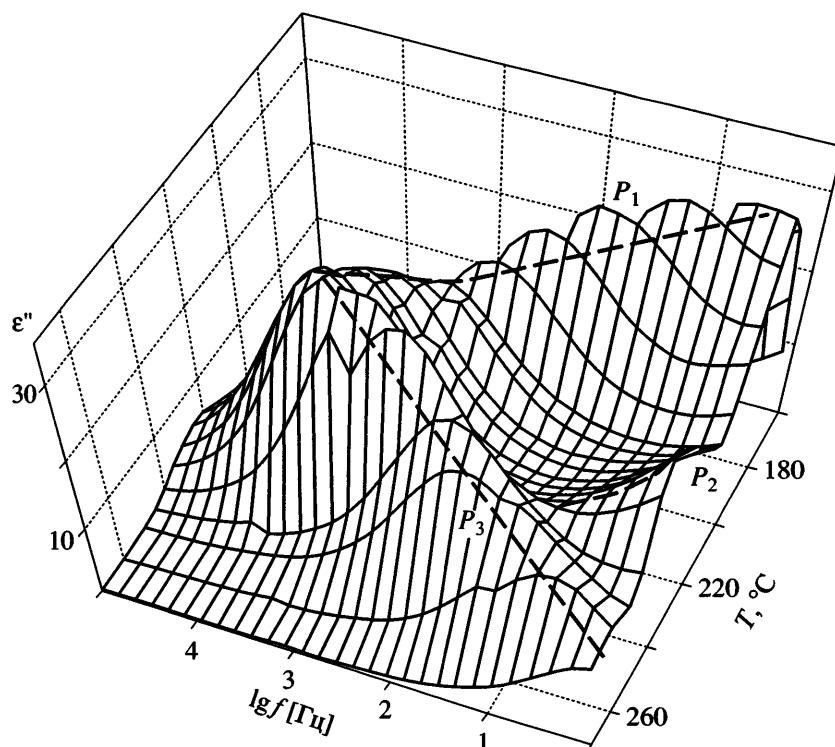


Рис. 1. Зависимость $\epsilon''(f, T)$ для мономера 1.

симумов при нагревании можно охарактеризовать смещающимися координатами $\{T; f\}$: $P_1 \{170; 1\} \rightarrow \{200; 530\}$; $P_2 - \{235; 1\} \rightarrow \{240; 14\}$; $P_3 - \{220; 9 \times 10^4\} \rightarrow \{260; 1\}$, направления смещений показаны штриховыми линиями. Кроме этих максимумов в области $\approx 200\text{--}225^\circ\text{C}$ имеется переходная область, в которой, по-видимому, начинают происходить химические превращения.

Видны существенные различия в эволюции максимумов P_1 и P_3 : если направление смещения максимума P_1 на рис. 1 по частоте с повышением температуры соответствует типичным закономерностям для релаксационных максимумов, то максимум P_3 с ростом температуры смещается в сторону низких частот. Изменения амплитуды максимумов $\epsilon''(T, f)$ можно видеть из рис. 2. Естественно предположить, что наблюдаемое с увеличением температуры формирование более низкочастотных релаксаторов обусловлено протеканием химической реакции³.

Рассчитанные спектры времен релаксации $G(\tau)$ показаны на рис. 3. Видно, что при повышении температуры в диапазоне $170\text{--}230^\circ\text{C}$ время релаксации τ_m максимума $G(\tau)$ смещается в сторону низких значений от 10^{-1} до 10^{-4} с. При этом площадь под кривой, вычисленная как произведение полуширины на амплитуду, изменяется немонотонно: сначала уменьшается до 215°C , затем растет. По-видимому, данный факт свидетельствует о том, что химическая реакция начинается при меньших температурах, чем те, при которых обнаруживается максимум P_3 , т.е. при 205°C . Такое предположение согласуется с результатами исследования термических превращений малеинатного и акриламидного комплекса Co(II) [15, 24]. Согласно рис. 3, температуре $\sim 205^\circ\text{C}$ соответствует время релаксации $\tau_m \approx 2 \times 10^{-3}$ с.

Для выяснения природы протекающих реакций рассмотрим изменение $G(\tau)$ при варьировании температуры. Зависимость $\tau_m(T)$ в аррениусовых координатах легко разбивается на три области, как показано на рис. 4. До области 3 наблюдается картина, характерная для релаксационных процессов, — смещение в сторону меньших времен релаксации с повышением температуры.

³ Изломы на рисунке для температур 170, 235, 240 и 250°C обусловлены контрольной остановкой измерений для наблюдения за ходом реакции.

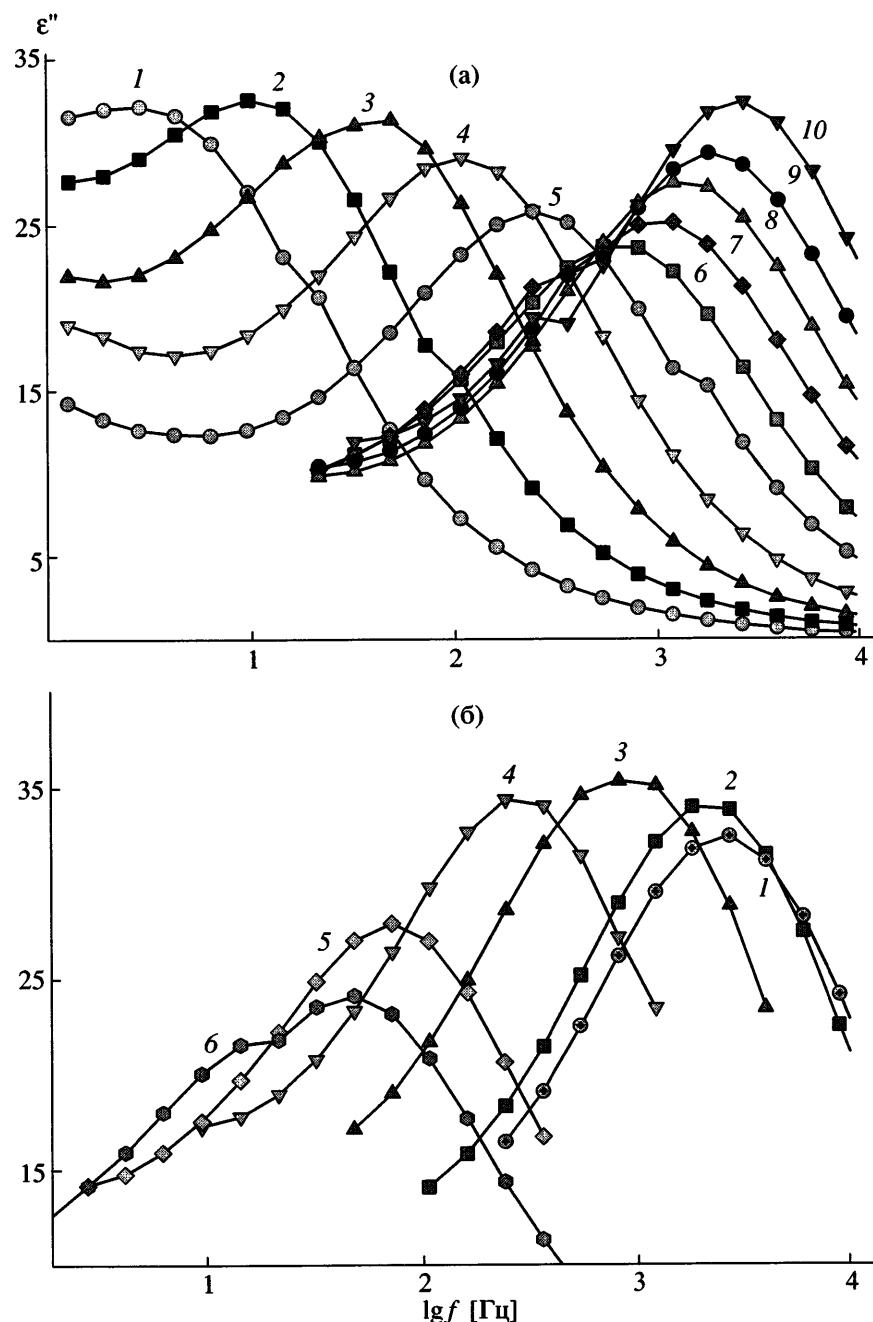


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ'' для мономера 1 при разной температуре. а: $T = 175$ (1), 180 (2), 185 (3), 190 (4), 195 (5), 200 (6), 205 (7), 210 (8), 215 (9) и 225°C (10); б: $T = 225$ (1), 230 (2), 235 (3), 240 (4), 245 (5) и 250°C (6).

По характеру изменения $G(\tau)$ с температурой можно определить тип релаксационного процесса (α или β), являющегося доминирующим в области $\sim 215^\circ\text{C}$. Из рис. 4 видно, что указанная зависимость в интервале 170–215°C не является прямолинейной, как следовало бы ожидать для β -релаксации. Формально вычисленная энергия активации в области 175–215°C (в которой вклад

химической реакции заведомо мал) оказывается слишком большой (~345 кДж/моль), что также не соответствует этому виду релаксации.

Добавим, что дополнительный анализ показал, что в области температур $-80\ldots -5^\circ\text{C}$ наблюдается релаксационный процесс с энергией активации 53 кДж/моль, для которого зависимость

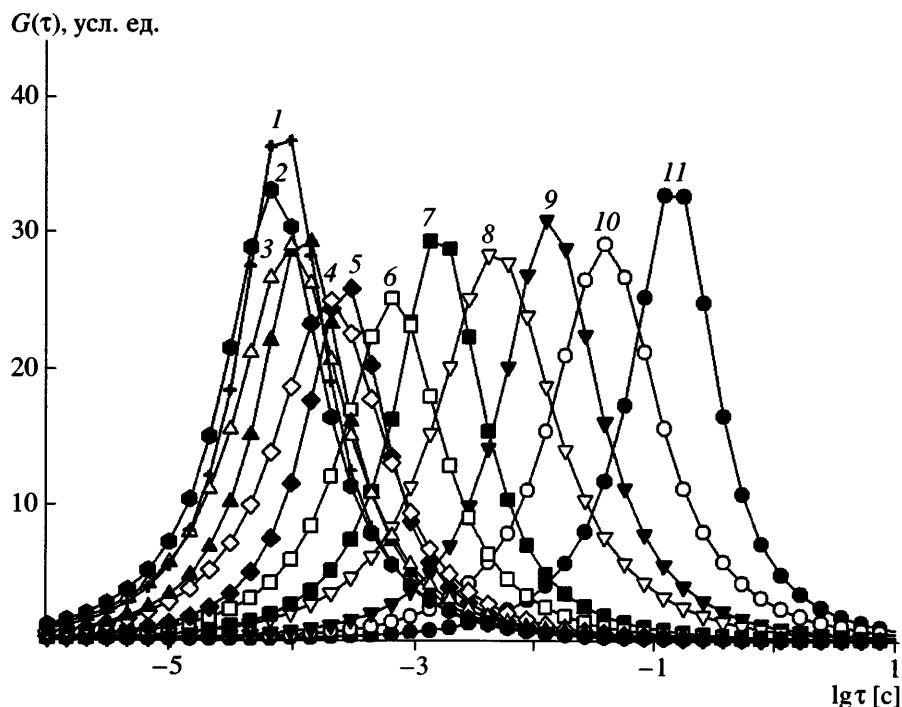


Рис. 3. Распределение времен релаксации для мономера 1 при 230 (1), 225 (2), 215 (3), 205 (4), 200 (5), 195 (6), 190 (7), 185 (8), 180 (9), 175 (10) и 170°C (11).

$\tau_m(T)$ в аррениусовых координатах линейная. Данный процесс естественно отнести к β -релаксации.

Таким образом, релаксационный процесс в диапазоне $\sim 170\text{--}215^\circ\text{C}$ (рис. 4, область 2) не явля-

ется β -релаксацией. К тому же зависимость $\tau_m(T)$ в этой температурной области удовлетворительно аппроксимируется зависимостью Фогеля–Фульчера–Таммана [25]

$$\tau_m = \tau_v \exp(E_v/k(T - T_v))$$

со следующими параметрами: энергия активации $E_v = 7.6$ кДж/моль, собственная частота колебаний групп около положения равновесия $\tau_v = 1.16 \times 10^{-8}$ с и $T_v = 113^\circ\text{C}$ – температура, при которой $\tau_m \rightarrow \infty$ (k – константа Больцмана). Поэтому наблюдаемый процесс естественно связать с сегментальным движением, определяемым величиной свободного объема системы, т.е. с α -процессом. Если использовать общепринятое определение температуры “размягчения” стекла T_{dv} как $\tau_m(T_{dv}) = 10^2\text{--}10^3$ с [1, 26], то экстраполяцией данных рис. 4 (область 2) получим $T_{dv} = 150\text{--}154^\circ\text{C}$.

Тот факт, что закономерности изменения τ_m с температурой в области 2 удовлетворительно описываются зависимостью Фогеля–Фульчера–Таммана, является важным свидетельством в пользу предположения, что к температуре 170°C мономер уже переходит в полимерное состояние.

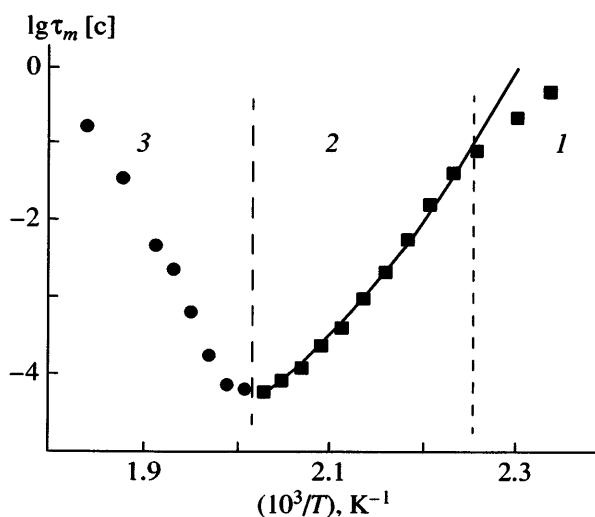


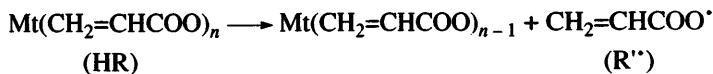
Рис. 4. Зависимость времен релаксации τ_m для мономера 1 от обратной температуры в области полимеризации (1), α -релаксации (2) и образования поперечных связей (3).

Протекание реакции в области 1 подтверждается также отклонением экспериментальных значений температурной зависимости τ_m от теоретических, рассчитанных согласно закону Фогеля–Фульчера–Таммана для области 2. Повышение температуры способствует сближению экспериментальных и рассчитанных данных. Кроме того, специальная контролируемая задержка измерений при 160–170°C приводит к смещению τ_m в сторону низких частот, что также согласуется с предположением о протекании реакции в области 1.

При скорости нагревания порядка 1 град/мин и времени, необходимого для снятия спектра при фиксированной температуре (~12 мин), реакция полимеризации практически завершается к тем-

пературе 170°C. При более высоких температурах, видимо, происходит уже полимеризация с участием остаточных двойных связей. При дальнейшем прогревании до ~215°C никаких химических изменений в образце нет (рис. 4), наблюдается обычный релаксационный процесс (область 2).

Согласно работам [18, 24], в результате дегидратации мономеров 1 и 2 в области 60–130°C может изменяться состояние части лигандов $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$, что приводит к неравнозначности связей $\text{Mt}-\text{O}$. Вследствие этого происходит разрыв слабой связи $\text{Mt}-\text{O}$ с образованием радикала $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^\cdot$, который инициирует образование полимеров линейного строения (схема 1, путь а).



Полимеризация

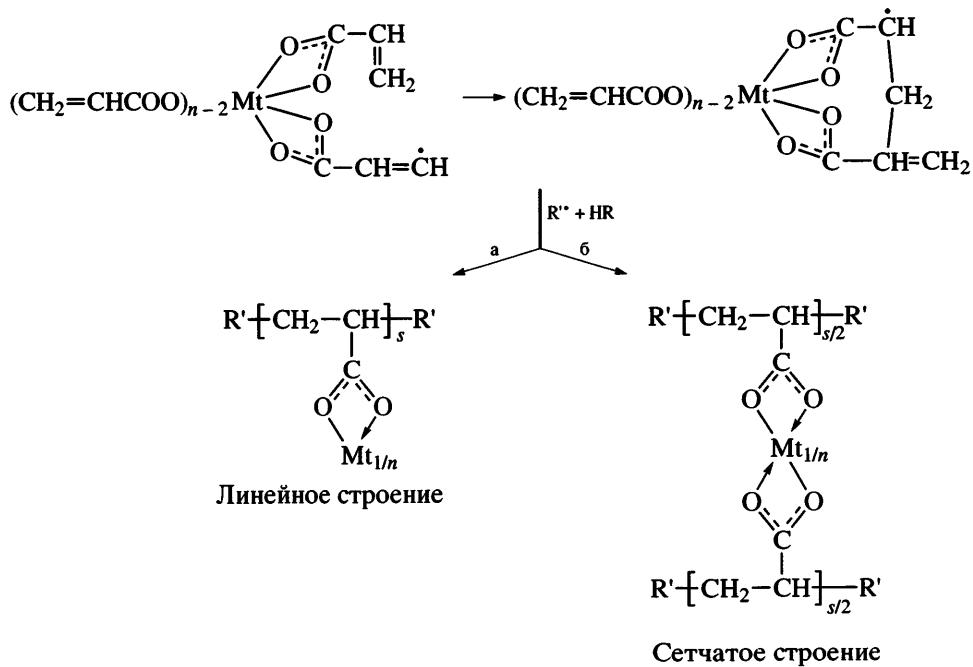


Схема 1

Согласно известной схеме [27], при полимеризации бифункциональных акриловых мономеров на первой стадии образуется гребнеобразный полимер линейного строения, как правило, регуляр-

ной структуры, на следующей стадии формируется собственно пространственно-сетчатая структура.

Таким образом, наблюдаемые особенности эволюции спектров времен диэлектрической ре-

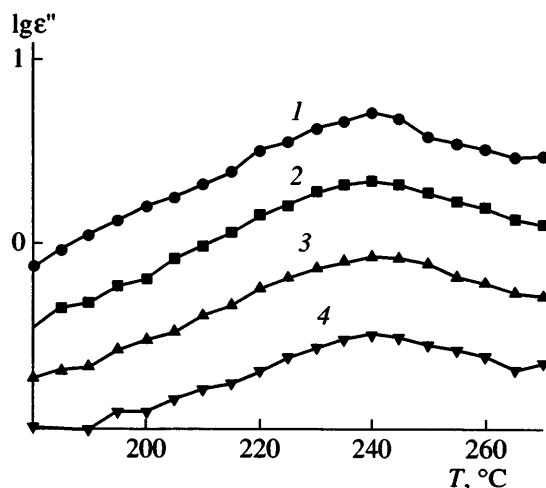


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ'' для мономера 2. $f = 0.07$ (1), 0.25 (2), 1.2 (3) и 10 Гц (4).

лаксации для мономера 1 обусловлены формированием полимера линейной структуры до $T < 175^\circ\text{C}$, процессом α -релаксации в области 170 – 215°C , вместе с обнаруженным в диапазоне 220 – 260°C “обратным” направлением смещения максимума P_3 (рис. 1) в сторону низких частот с повышением температуры. Таким образом, методом диэлектрической спектроскопии можно регистрировать изменения в системе, обусловленные формированием пространственно-сетчатой структуры полимера, когда в реакцию роста вовлекаются связи $\text{C}=\text{C}$ в боковых цепях макрорадикалов (схема 1, путь 6). Рост цепей на этом этапе происходит в условиях сильных стерических затруднений и высокого уровня внутренних напряжений. Как было показано ранее [28], в низкочастотных ИК-спектрах полиакрилата в области колебаний $\text{O}-\text{Mt}-\text{O}$ это проявляется появлением одной широкой полосы в области 340 cm^{-1} вместо двух узких полос, характерных для мономера. Существенно, что определяющим релаксационное поведение такой системы является ее свободный объем. Поэтому не удивительно, что максимум на рис. 2 смещается в сторону низких частот с ростом температуры.

При исследовании мономера 2 наблюдается иная картина: на рис. 5 виден единственный пик в области 240°C по всем частотам (кривые 1–4), что не позволяет кинетически выделить процессы, вносимые реакциями полимеризации и сшивания металлополимера. Данный факт свидетельствует

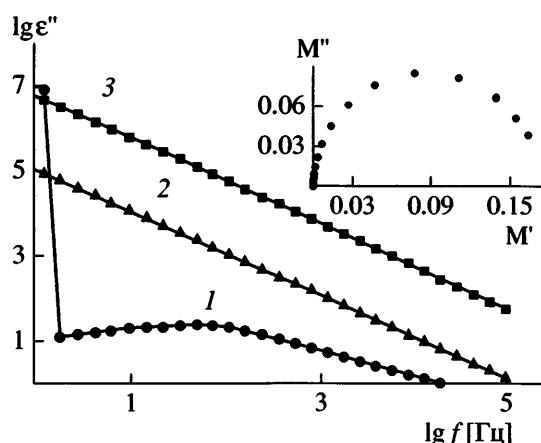


Рис. 6. Частотная зависимость ϵ'' для мономера 1 при нагревании до 260°C (1) и после процесса декарбоксилирования при 140 (2) и 260°C (3). На вставке приведена диаграмма модуль–модуль для 140°C (2).

о специфическом влиянии природы металла на элементарные стадии процесса и более высокой реакционной способности мономера 2 в условиях термической полимеризации. Однако эти предположения нуждаются в дальнейшем исследовании.

Декарбоксилирование металлополимеров, приводящее к образованию наноразмерной фазы металлов

Дальнейшее нагревание полиакрилатов Co(II) и Ni(II) приводит к резкому скачкообразному росту диэлектрических потерь ϵ'' на шесть порядков величины на частоте электрического поля 1 Гц при достижении 260°C (рис. 6, кривая 1). Как видно, при нагревании мономера 1 величина ϵ'' меняется от 10 до 10^7 , что соответствует изменению проводимости от 10^{-13} до $10^{-7} \text{ См}/\text{см}$. После охлаждения и повторного нагревания величины потерь сохраняются на высоком уровне (рис. 6, кривые 2 и 3).

Природа таких высоких значений ϵ'' может быть установлена на основании анализа данных диаграмм комплексного электрического модуля: $M^* = M' - iM'' = 1/\epsilon^*$. Если параметры ω и T выбраны такими, что нет другого процесса, который бы давал вклад в $\epsilon^*(i\omega, T)$, кроме процесса сквозной проводимости, то M' и M'' связаны соотношением [2, 5, 8]

$$\begin{aligned} [M''(\omega, T)]^2 + [M'(\omega, T) - 1/2M_0(T)]^2 &= \\ &= [1/2M_0(T)]^2, \end{aligned}$$

Диэлектрические потери ϵ'' и проводимость для продуктов термических превращений исследуемых металлополимеров

Исходные металломономеры и полимеры	Способ получения*	Температура начала декарбоксилирования, °C	Диапазон изменения параметров при $f = 1$ Гц	
			ϵ''	проводимость, См/см
1	A	260–280	10–10 ⁷	10 ⁻¹³ –10 ⁻⁷
2	A	280–300	10–10 ⁷	10 ⁻¹² –10 ⁻⁶
Полимер на основе полимера 1	Б	300	1–10 ⁷	10 ⁻¹² –10 ⁻⁵
Полиакрилат Ni	В	300–310	10–10 ⁵	10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁷
Сополимер стирола с полимером 2	Б	320–340**	10–10 ⁸	10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁴

* А – термическая полимеризация акрилатов металлов, Б – жидкофазная радикальная (ко)полимеризация, В – полимераналогичные реакции.

** В отличие от остальных увеличение ϵ'' идет не резким скачком, а постепенным ростом в интервале 320–340°C.

из которого видно, что зависимость M'' от M' будет представлять собой полуокружность с радиусом, равным $1/2M_0$, и центром на оси M' . Оказалось, что полученные данные удовлетворяют этому условию (вставка на рис. 6), и, таким образом, высокие значения ϵ'' следует связывать со сквозной проводимостью.

Подобный резкий рост диэлектрических потерь ϵ'' обнаружен и при изучении термического поведения других систем: полиакрилатов Ni(II) и Co(II), синтезированных радикальной полимеризацией металлоксодержащих мономеров [20]; макромолекулярного комплекса Ni(II), полученного

реакцией полимераналогичных превращений [21] из полиакриловой кислоты и соли Ni(II), а также сополимера акрилат никеля–стирол [22] (таблица).

По данным электронной микроскопии, продуктами термического распада исследуемых соединений являются наночастицы металла или его оксида, которые равномерно диспергированы в объеме полимерной матрицы (рис. 7). Основную долю кристаллической фазы продукта термолиза мономера 1 составляет CoO, незначительное количество других кристаллических фаз можно, по-видимому, отнести к нестехиометрическим оксидам или карбидам кобальта (рис. 8). Средний размер кристаллитов CoO, рассчитанный по уравнению Шеррера [29], составляет 7 нм.

Ранее [23] было показано, что в твердых продуктах разложения при очень высоких темпера-

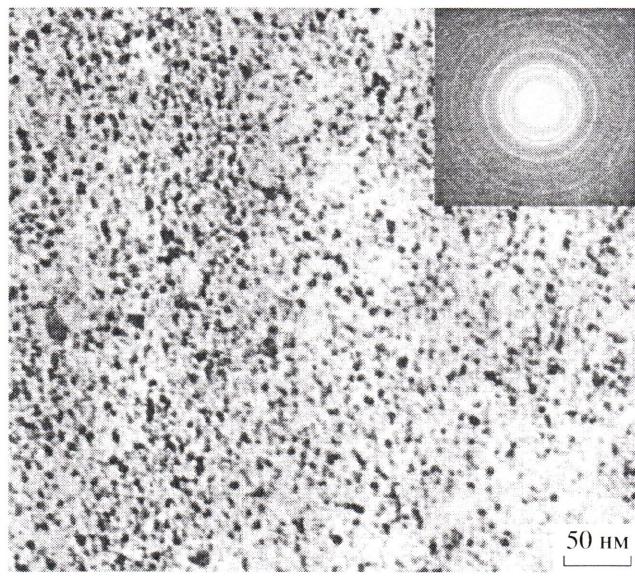


Рис. 7. Микроструктура продукта термического разложения мономера 1 по данным просвечивающей электронной микроскопии.

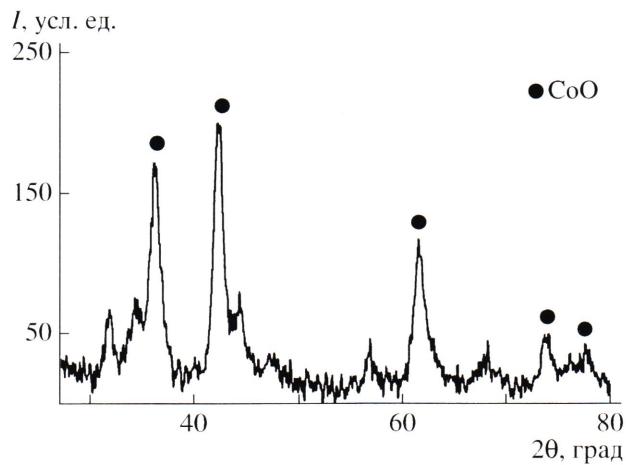


Рис. 8. Рентгенограмма продукта термического превращения мономера 1.

турах (~900°C) также наблюдаются прозрачные стеклообразные частицы (~15–20%), существующие как индивидуально, так и на поверхности непрозрачных частиц и не меняющие цвет в поляризованном свете. Поэтому наблюдаемый скачок проводимости, по-видимому, следует связывать с ростом концентрации носителей тока благодаря инъекции или термоэмиссии из металлической фазы, образованной в результате декарбоксилирования металлополимера. Но данный вопрос еще требует дополнительных исследований.

Авторы признательны В.И. Иржаку за многочисленные полезные дискуссии и ценные советы при выполнении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. Johari G.P. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by Ellis B. London: Blackie and Sons, 1993.
3. WinFit 2.9. Owner's Manual. Germany: Novocontrol GmbH, 2000.
4. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1707.
5. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.Н., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228.
6. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1696.
7. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1884.
8. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1288.
9. Jonscher A.K. // Dielectric Relaxation in Solid. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
10. Mijovik J. // Dielectrics Newsletter. 1994. № 7. Р. 1.
11. Mijovik J. // Dielectrics Newsletter. 1995. № 3. Р. 5.
12. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 92.
13. Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Новиков Г.Ф., Гарипов Р.М., Иржак В.И. // Пласт. массы. 2003. № 8. С. 5.
14. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1138.
15. Александрова Е.И., Джардимилиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 2. С. 308.
16. Розенберг А.С., Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
17. Савостьянов В.С., Василенец В.Н., Ермаков О.В., Соколов Е.А., Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 9. С. 2073.
18. Чернов И.А., Джардимилиева Г.И., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Сб. ст. IX Всероссийской конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа; Казань; Москва; Йошкар-Ола: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского НЦ РАН, 2002. Т. 2. С. 258.
19. Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атоевян Л.О., Шульга Ю.М., Старикив А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1525.
20. Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
21. Розенберг А.С., Джардимилиева Г.И., Чуканов Н.В., Помогайло А.Д. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 1. С. 57.
22. Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 352.
23. Джардимилиева Г.И. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1987.
24. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардимилиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. С. 265.
25. Tamman G., Hesse W. Z. // Anorg. Allg. Chem. 1926. V. 156. P. 245.
26. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. // Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
27. Рошупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
28. Селенова Б.С., Джардимилиева Г.И., Цикалова М.В., Курмаз С.В., Рошупкин В.П., Левитин И.Я., Помогайло А.Д., Вольгин М.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 3. С. 500.
29. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1969.

In Situ Dielectric Spectroscopy: Thermal Polymerization of Cobalt(II) and Nickel(II) Acrylates

I. A. Chernov, G. F. Novikov, G. I. Dzhardimalieva, and A. D. Pomogailo

*Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: ngf@icp.ac.ru*

Abstract—In situ dielectric spectroscopy at frequencies ranging from 1 to 10^5 Hz was used to study chemical transformations during the heating of cobalt(II) and nickel(II) acrylates from -160 to $+400^\circ\text{C}$. On the basis of analysis of the evolution of dielectric relaxation time spectra, processes that correspond to three macroscopic stages in different temperature intervals were distinguished: dehydration, solid-state thermal polymerization, and decarboxylation of metallocopolymers. These processes lead to the formation of a polymer matrix that stabilizes nanosized metal or metal oxide phases. In the case of cobalt acrylate, the crosslinking step occurs in a temperature interval other than that of polymerization. It was found that electric conductivity varies over six orders of magnitude upon the formation of the nanosized metal phase.