

6/III-72

Д-427

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14 - 6206

730/2-72



А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов,
В.С. Роганов, Н.И. Холодов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

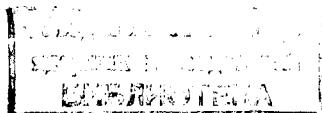
1971

P14 - 6206

А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В.Обухов,
В.С.Роганов, Н.И. Холодов

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ
В МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Направлено в ЯФ



Ранее нами было обнаружено^{/1/} существенное различие степени деполаризации отрицательных мюонов при их остановке в стироле (мономер) и полистироле. Этот результат интерпретируется в^{/2/} на основе представлений о химических реакциях мезоатома и миграции энергии из области взаимодействия.

С целью дальнейшего исследования этого явления нами проведено измерение величины остаточной поляризации мюонов для полистирола с разным (но большим) молекулярным весом и нескольких пар органических соединений в форме мономера и полимера.

Работа выполнена на чистом мюонном пучке^{/3/}, полученном с помощью мезонного канала на синхроциклотроне ОИЯИ. Величина остаточной поляризации измерялась методом прецессии спина мюона в слабом поперечном магнитном поле с помощью аппаратуры, описанной в^{/4/}.

В качестве мишеней использовались метилметакрилат, бутилметакрилат, изопрен, винилацетат высокой степени очистки в форме мономеров и полимеров и полистирол трех модификаций: эмульсионный ($M = 1,3 \cdot 10^5$), блочный ($M = 3,0 \cdot 10^5$) и суспензионный ($M = 5,1 \cdot 10^5$). Структурные формулы мономеров и полимеров приведены в табл. 1. Мономеры

дважды перегонялись; при этом принимались меры (инертная среда, введение стабилизатора) для предотвращения полимеризации и образования окисных и перекисных соединений.

Полистирол блочный был получен путем термической полимеризации в блоке в присутствии перекиси бензоила. Полистирол суспензионный приготавливался в виде бисера при вливании мономера вместе с инициатором (перекись водорода) в воду и диспергирования путем интенсивного перемешивания. Суспензия стабилизировалась поливиниловым спиртом, осаждение полимера производилось подкислением. Для получения эмульсионного полистирола мономер эмульгировался в воде перемешиванием в присутствии перекиси водорода (инициатор) и лаурилсульфата натрия; эмульсия стабилизировалась окисью титана. Полимер имеет вид порошка. Определение молекулярного веса полистирола производилось вискозиметрическим способом ^{/5/}.

Полиметилметакрилат получен полимеризацией в блоке (инициатор - перекись бензоила); полибутилметакрилат - полимеризацией в эмульсии (для предотвращения слипания в воду вводился защитный коллоид - окись титана, эмульгатор - лаурилсульфат натрия, инициатор - перекись водорода). Продукты имеют вид пористых комочков. Для приготовления полиизопрена полимеризация велась в атмосфере углекислого газа при температуре 60-70°С, реакция инициировалась металлическим натрием. Продукт изготовлен в виде блока. Поливинилацетат был получен в виде бисера путем полимеризации в суспензии в присутствии поливинилового спирта и перекиси водорода.

Все мишени имели одинаковые геометрические размеры (120x120x 70 мм³), но толщины, выраженные в г/см² (по пучку), колебались от 2,5 до 6,6. Это было связано в основном с разными размерами гранул того или иного полимера. В течение всего опыта несколько раз измерялась деполяризация в графитовой мишени стандартных размеров.

Распределение во времени (после остановки мюона) количества зарегистрированных электронов μ^- -распада описывается выражением

$$N_i(t_i) = N_0 \exp\left\{-\frac{t_i}{\tau}\right\} \{1 + a \cos(\omega t_i + \delta)\} + C,$$

где $N_i(t_i)$ - число электронов, зарегистрированных в i -ом канале анализатора, t_i - время середины i -го интервала, N_0 - количество электронов в момент остановки мюона, τ - время жизни мюона, a - коэффициент асимметрии электронов распада (пропорциональный остаточной поляризации мюона), ω - частота прецессии спина мюона в заданном магнитном поле, δ - начальная фаза прецессии, C - фон случайных совпадений.

Обработка экспериментальных данных по этой формуле производилась методом наименьших квадратов на ЭВМ с варьированием N_0 , τ , a , ω , δ , C . Полученное значение ω соответствовало частоте прецессии свободного спина мюона в поперечном магнитном поле $H_{\perp} = 50$ гс, фаза δ для всех веществ была близкой к нулю, значение C/N_0 не превышало 0,03.

Значения коэффициента асимметрии a' , исправленные на различную толщину мишеней, даны во втором столбце табл. 2 по отношению к a_c для графита. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что для всех исследованных пар мономер-полимер (кроме пары изопрен-полиизопрен) наблюдается уменьшение величины $\frac{a'}{a_c}$ (в среднем в 1,4 раза) при переходе от мономера к полимеру, несмотря на значительное различие в молекулярном весе и структуре молекул. Интерпретация этого явления может быть дана на основе рассмотрения физических процессов, сопровождающих образование мезоатома в молекулярных соединениях^{12/}. К таким процессам следует отнести в первую очередь разрушение среды: а) в треке останавливающегося мюона, б) в результате торможения

оже-электронов, испускаемых при образовании мезоатома и при мезоатомных переходах, в) в результате "кулоновского взрыва" молекулы^{/2,6/} вследствие ионизации ее атомов и мезоатома посредством оже-процесса. Все это приводит к весьма быстрому образованию зоны свободных радикалов, с которыми и взаимодействует мезоатом.

Учитывая то обстоятельство, что в зоне радикалов весьма велика концентрация свободных электронов (из-за ионизации в треке и остановившихся оже-электронов), следует ожидать, что мезобор μ^B к моменту вступления в химические реакции будет нейтральным, т.е. будет иметь заполненную парамагнитную электронную оболочку^{/2/}. То же самое можно сказать и о состоянии электронной оболочки мезоазота μ^N , образующегося в кислородосодержащих молекулах (винилацетат, метилметакрилат, бутилметакрилат).

Непосредственным доказательством парамагнетизма образующихся мезоатомов мезобора и мезоазота является рост остаточной поляризации при увеличении температуры для ряда органических соединений^{/7/}. Если бы мезобор образовался в состоянии μ^B+ (с диамагнитной электронной оболочкой), температурная зависимость имела бы иной характер (уменьшение поляризации с ростом температуры).

Если в результате быстрой ($t \approx 10^{-12}$ сек^{/2/}) химической реакции образуется диамагнитный продукт, содержащий мезоатом, поляризация мюона сохраняется на частоте ω .

Полимеры отличаются от мономеров повышенной способностью к передаче энергии возбуждения по цепи углеродных (в нашем случае) атомов^{/8/}; это обстоятельство должно приводить к уменьшению плотности свободных радикалов вблизи мезоатома и к уменьшению вероятности образования диамагнитных соединений.

При таком подходе отсутствие эффекта на паре изопрен-полиизопрен можно связать, по-видимому, с наличием двойной связи в полимерной цепи. Во всех остальных парах, исследованных нами, при полимеризации двойные связи переходят в одиночные. Результат для полиизопрена становится понятным, если полагать, что наличие двойных связей является препятствием для передачи энергии по цепи полимера. Действительно^{/9/}, в полиизопрене процесс внутримолекулярной миграции энергии существенно подавлен, и это способствует сохранению (по сравнению с мономером) большой плотности радикалов в месте образования мезоатома.

Для кислородосодержащих соединений измеряемое среднее время жизни мюона $\bar{\tau}$ значительно меньше, чем для углеводородов (см. четвертый столбец табл. 2). Это связано с атомным захватом части мюонов на кислород. Вероятность b того, что мюон в сложном соединении, содержащем атомы водорода, углерода и кислорода, распадается на K -орбите кислорода, можно определить по формуле $b = \frac{\bar{\tau} - \tau_C}{\tau_0 - \tau_C} \frac{\tau_0}{\tau_C}$, где τ_C и τ_0 - время жизни мюона в графите и кислороде. Вкладом водорода пренебрегаем, поскольку τ_C в пределах экспериментальных погрешностей не отличается от времени жизни мюона в углеводородах. Если принять $\tau_C = 2,04 \pm 0,01$ и $\tau_0 = 1,84 \pm 0,01$ ^{/7/}, то для трех кислородосодержащих веществ получаются значения b , приведенные в пятом столбце табл. 2; значение b_0 , приведенное в шестом столбце табл. 2, соответствует нашей оценке по Z -закону^{/10/} с учетом того, что мюоны, захваченные водородом, полностью перехватываются на связывающие атомы соответствующих водородосодержащих групп. Из сравнения данных, приведенных в двух последних столбцах табл. 2, следует, что для некоторых из исследованных веществ имеет место тенденция к оттягиванию мюонов к кислороду от водородосодержащих групп. То обстоятельство, что время жизни мюона в углеводородах не отличается от τ_C , можно рассматривать в качестве косвенного подтверждения выводов модели больших мезомолекул^{/10/}.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность А.П. Репину за приготовление мишеней и помощь в измерениях.

Литература

1. В.С. Евсеев, В.С. Роганов, В.А. Черногорова, Г.Г. Мясничева, Ю.В. Обухов. ЯФ, 8, 741 (1968).
2. А.А. Джураев, В.С. Евсеев. ОИЯИ, Р14-6023, Дубна, 1971.
3. В.Г. Варламов, Ю.М. Грашин, А.В. Демьянов, Б.А. Долгошеин, В.С. Роганов. ОИЯИ, 1-4084, Дубна, 1968.
4. А.И. Бабаев, М.Я. Балац, Г.Г. Мясничева, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов, В.Г. Фирсов. ЖЭТФ, 50, 877 (1966).
5. Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных масс полимеров. ИЛ, М., 1962.
6. Т.А. Carlson, R.M. White. Chemical Effects of Nuclear Transformations, vol. 1, 23, 1965.
7. А.А. Джураев, В.С. Евсеев, Ю.В. Обухов, В.С. Роганов. ОИЯИ, Р14-6205, Дубна, 1971.
8. Сборник "Радиационная химия полимеров", стр. 201, изд. "Наука", М., 1966.
9. Труды симпозиума "Элементарные процессы в химии высоких энергий", стр. 194, изд. "Наука", М., 1965.
10. С.С. Герштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. УФН, 97, 1 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел
31 декабря 1971 года.

Таблица 1

<p>СТИРОЛ</p> $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>ПОЛИСТИРОЛ</p> $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
<p>ИЗОПРЕН</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>ПОЛИИЗОПРЕН</p> $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2- \right]_n \\ \\ \text{CH}_3$
<p>МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	<p>ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ</p> $\left[-\text{CH}_2-\text{C}- \right]_n \\ \\ \text{COOCH}_3$
<p>БУТИЛМЕТАКРИЛАТ</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	<p>ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТ</p> $\left[-\text{CH}_2-\text{C}- \right]_n \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9$
<p>ВИНИЛАЦЕТАТ</p> $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	<p>ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ</p> $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n \\ \\ \text{OCOCH}_3$

Таблица 2

Вещество	$\frac{a'}{a_c}$	$\frac{a'}{a_c} / \frac{\text{мономер}}{\text{полимер}}$	\bar{c} , мксек	b	b_0
винилацетат	$0,859 \pm 0,035$	$1,51 \pm 0,12$	$1,93 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,08$	0,33
поливинилацетат	$0,570 \pm 0,033$				
бутилметакрилат	$0,830 \pm 0,037$	$1,28 \pm 0,09$	$1,97 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,08$	0,21
полибутилметакрилат	$0,650 \pm 0,037$				
метилметакрилат	$0,754 \pm 0,026$	$1,29 \pm 0,09$	$1,98 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,07$	0,30
полиметилметакрилат	$0,583 \pm 0,035$				
стирол ^{x/}	$0,535 \pm 0,029$				
полистирол:					
блочный ^{x/}	$0,322 \pm 0,041$				
блочный	$0,309 \pm 0,059$				
суспензионный	$0,414 \pm 0,060$				
эмульсионный	$0,403 \pm 0,059$				
среднее:	$0,357 \pm 0,027$	$1,50 \pm 0,14$	$2,04 \pm 0,01$		
изопрен	$0,619 \pm 0,063$	$0,96 \pm 0,13$	$2,03 \pm 0,01$		
полиизопрен	$0,646 \pm 0,057$				

x/ из работы /I/.