

А. И. БОЛЬШАКОВ, А. И. МИХАЙЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

В настоящей работе предпринята попытка выяснить возможности метода парамагнитного зонда при исследованиях молекулярной подвижности в мономерных кристаллических веществах. Если по геометрическим размерам парамагнитный зонд (ПМЗ) сильно отличается от молекул матрицы, то естественно ожидать, что молекулы ПМЗ будут стабилизироваться в дефектах кристаллической структуры (ядра дислокаций, микротрещины, границы зерен и др.). Следовательно, подвижность ПМЗ, отражая молекулярную подвижность в этих дефектах, может служить для оценок последней в реальном кристалле (при этом, конечно, следует учитывать возможность выделения молекул ПМЗ в отдельную фазу).

В качестве ПМЗ мы использовали азотокисный радикал $(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}^\cdot$. Параметром молекулярной подвижности служило время корреляции реориентационных движений τ_c , усредняющих анизотропные взаимодействия. Оно измерялось по соотношениям, полученным в приближении «быстрых вращений»⁽¹⁾ и приведенным в⁽²⁾ для радикалов азотокисного типа. Растворы ПМЗ быстро замораживались при 77° К. При низких температурах, когда частоты реориентационных движений меньше характерных параметров анизотропных взаимодействий ($\nu_c \approx (1/\tau_c) \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$), спектры э.п.р. азотокисных радикалов имели известный вид (рис. 1а), обусловленный анизотропией сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота N^{14} и анизотропией g -фактора. При увеличении концентрации ПМЗ компоненты спектра сначала уширяются ($n \gtrsim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), а затем при $n \gtrsim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ — сужаются за счет обменных взаимодействий (проверено на хорошо стеклующихся растворах ПМЗ в этиловом спирте).

Таким образом, в случае кристаллизующихся веществ нужно, чтобы локальная концентрация ПМЗ $n_{\text{лок}} \leq 2 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$. При этом можно считать, что молекулы ПМЗ изолированы друг от друга и взаимодействуют лишь с кристаллической решеткой растворителя; выделения ПМЗ в отдельную фазу не происходит. Фазовое состояние вещества и полиморфные превращения исследовались на диатермическом калориметре⁽³⁾.

Наиболее интересными объектами для нас являлись мономеры акрилонитрил (АН) и акриловая кислота (АК), для которых исследовалась связь молекулярной подвижности с реакцией постполимеризации⁽⁴⁾. «Разбавленного» раствора ($n_{\text{лок}} < 2 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$) в случае АН удалось достичь при общей концентрации ПМЗ, равной $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$. Разогрев образца показал, что интенсивная реориентационная подвижность ПМЗ ($\nu_c \gtrsim 10^8 \text{ сек}^{-1}$) наблюдается лишь в высокотемпературной фазе. При этом во время фазового перехода ($T_{\text{ф}} = 164^\circ \text{ К}$) спектр э.п.р. состоит из суперпозиции спектров, обусловленных «замороженными» молекулами ПМЗ ($\nu_c \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$), находящимися, по-видимому, в низкотемпературной β -фазе, и молекулами, обладающими частотой реориентации $\nu_c \gtrsim 10^8 \text{ сек}^{-1}$ («вращающимися») в высокотемпературной α -фазе (см. ниже и рис. 1, спектры VI—X). С повышением температуры ν_c монотонно возрастает так, что для 165—185° К

$$\nu_c \approx 10^{20} \exp \{-8500 / RT\} \text{ сек}^{-1}. \quad (1)$$

Из сказанного следует, что подвижность ПМЗ действительно связана с подвижностью молекул матрицы. При этом частоты реориентационной подвижности молекул ПМЗ в высокотемпературной α -фазе ($\nu_c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$) при одной и той же температуре более чем на порядок превышает такую же в низкотемпературной β -фазе (где $\nu_c \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$). Однако «всплеска» подвижности, часто постулируемого в литературе, в нашем случае не наблюдалось. Далее заметим, что многократная (до 5 раз) перестройка решетки не приводила к увеличению $\nu_{\text{пос}}$. Другие фазовые переходы, имеющиеся в быстрозамороженных образцах (переход второго рода при 114° К , отжиг стекла при 116° К , отжиг метастабильной фазы при 145° К (3)), по виду спектров э.п.р. парамагнитного зонда не проявились.

В случае АК «разбавленного» раствора удалось достичь при $4 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$. Как показали калориметрические исследования, в интервале $100\text{--}285^\circ \text{ К}$ полиморфные превращения в этом веществе отсутствуют. Тем не менее, задолго до плавления ($T_{\text{пл}} = 286^\circ \text{ К}$) по спектрам э.п.р. обнаруживается интенсивная реориентационная подвижность молекул ПМЗ так, что при $240\text{--}280^\circ \text{ К}$

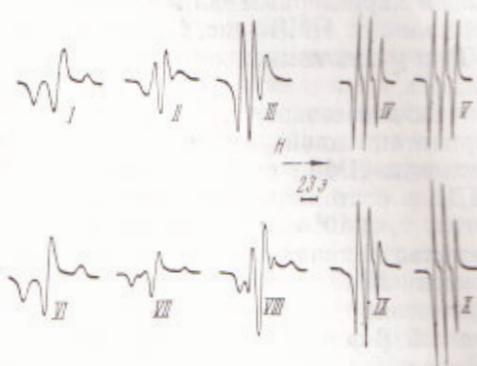


Рис. 1. Спектры э.п.р. стабильных азотокислородных радикалов (ПМЗ), растворенных в твердой акриловой кислоте (I—V) и цис-декалине (VI—X) при различных температурах: I— 100 , II— 233 , III— 238 , IV— 253 , V— 270 , VI— 150 , VII— 185 , VIII— 194 , IX— 209 , X— 228° К

$$\nu_c \approx 5 \cdot 10^{18} \exp \{-1100 / RT\} \text{ сек}^{-1}. \quad (2)$$

Начиная с 230° К происходит постепенное изменение всего спектра э.п.р., т. е. молекулы ПМЗ в смысле молекулярной подвижности находятся в одинаковых условиях (рис. 1, спектры I—V). При этом в твердой АК молекулы ПМЗ могут обладать реориентационной подвижностью с частотой $\nu_c \sim 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ (см. рис. 2а).

Далее в качестве модельного объекта, имеющего равновесный фазовый переход I рода, был выбран цис-декалин (декагидронафталин — ЦДК). Этот объект был интересен и в том отношении, что при быстром охлаждении он хорошо стеклует. На рис. 2 показана калориметрическая кривая застеклованного образца. Как видно, при $145\text{--}148^\circ \text{ К}$ происходит расстеклование (на калориметрической кривой при этом наблюдается «ступенька», связанная с изменением теплоемкости). При повышении температуры вязкость образца резко понижается (настолько, что его можно перемешивать). Затем образовавшаяся «квазижидкость» кристаллизуется и на калориметрической кривой наблюдается при 165° К экзотермический пик (см рис. 2, область II), практически равный по площади эндотермическому пику плавления при 225° К (рис. 2, область III). При 200° К , в согласии с (5), наблюдается эндотермический пик, обусловленный полиморфным превращением.

Как известно, перед расстекловыванием матрицы размораживается трансляционная подвижность молекул. Так что при $T \approx 0,9 T_g$ обычно происходит рекомбинация радикалов (6), стабилизированных при низкотемпературном радиолитическом (т. е. частота трансляционных перемещений $\nu_m \sim 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$). При кристаллизации образца величина ν_m резко уменьшается. В связи с этим интересно было наблюдать поведение реориентационной подвижности ПМЗ при переходе стекло — «квазижидкость». Так как «квазижидкость» существует в сравнительно узком интервале температур

(для цис-декалина 148—160° К), то состояние «квазижидкости» дополнительно контролировалось по уменьшению вязкости, и спектры э.п.р. ПМЗ в этом температурном интервале регистрировались при непрерывном перемешивании образца в ампуле. Однако вид спектров э.п.р. все время оставался характерным для «замороженного» ПМЗ (рис. 1, спектр VI) и узких компонент не появлялось.

Следовательно, частота реориентационной подвижности молекул ПМЗ, растворенных в ЦДК в состоянии «квазижидкости», $\nu_c \ll 10^8$ сек⁻¹. Это неравенство сохраняется и для молекул ПМЗ, растворенных в низкотемпературной кристаллической β -фазе («разбавленный»

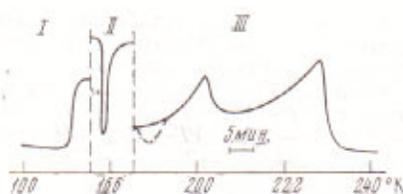


Рис. 2

Рис. 2. Калориметрическая кривая застеклованного образца цис-декалина при разных усилениях K , равных для областей I, II и III соответственно 40, 2 и 10. Экзотермический пик, обозначенный пунктиром, обусловлен выделением тепла при «отжиге» метастабильной α -фазы в быстрозамороженном образце. Чувствительность калориметра на всю шкалу $5,5 \cdot 10^{-2}$ кал/сек (при усилении $K = 10$)

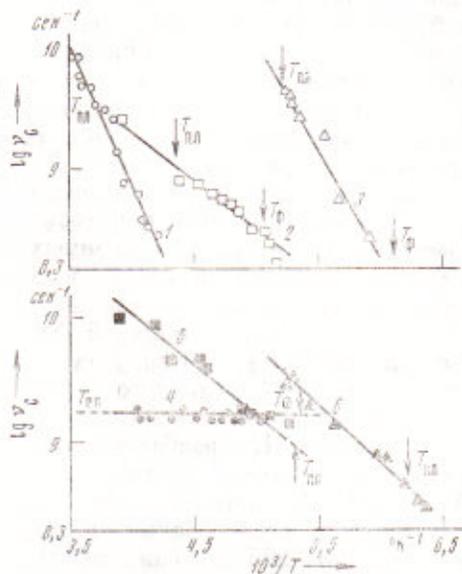


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость частоты реориентационной подвижности ν_c для твердых растворов ПМЗ в акриловой кислоте (1), цис-декалине (2), акрилонитриле (3), циклогексане (4), толуоле (5), этиловом спирте (6). Стрелками показаны температуры плавления ($T_{пл}$) и других фазовых переходов T_β

раствор при $n \sim 2 \cdot 10^{17}$ г⁻¹). Переход в высокотемпературную α -фазу, так же как и в случае АН, сопровождается «скачком» частоты ν_c , а при прохождении фазового перехода (при $\sim 200^\circ$ К) наблюдается суперпозиция спектров э.п.р., обусловленных «замороженными» и «вращающимися» молекулами ПМЗ (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры ν_c монотонно увеличивается и не претерпевает разрыва (рис. 3, 2) при плавлении:

$$\nu_c \approx 6 \cdot 10^{12} \exp \{-3500 / RT\} \text{ сек}^{-1}. \quad (3)$$

Таким образом, в исследованных веществах удалось получить твердые растворы ПМЗ. При этом молекулы ПМЗ находятся, по-видимому, в дефектах кристаллической структуры и отражают молекулярную подвижность в околодефектных областях. Эти сведения могут оказаться тем более ценными, что согласно представлениям, развиваемым в последнее время, именно в околодефектных областях, по-видимому, начинают прежде всего протекать бимолекулярные реакции (рекомбинация радикалов (7), полимеризация (8) и т. п.).

Применение парамагнитных меток различной структуры позволяет детально исследовать механизм молекулярных движений в твердых органических веществах. Уже сейчас можно, например, сказать, что завышенные значения E_c и ν_c^0 отражают, по-видимому, кооперативность процесса реориентации молекул ПМЗ в матрице. Так, для одного акта реориентации

ПМЗ в АН и АК, очевидно, необходима активация многих степеней свободы и поворот нескольких молекул матрицы ввиду малого размера последних. С другой стороны, молекулы ЦДК по геометрическим размерам сравнимы с ПМЗ и нормальные значения, полученные для E_c и ν_c в (3) отражают, по-видимому, отсутствие кооперативности в процессе реориентации ПМЗ (т. е. поворот ПМЗ возможен уже при повороте лишь одной молекулы матрицы). Аналогичные соображения, по-видимому, справедливы и для полимеров с малыми по сравнению с ПМЗ сегментами (², ³).

Следует заметить, что для ряда веществ нам не удалось исследовать подвижность использованного в работе ПМЗ. Так, в случае воды не удалось получить «разбавленного» раствора даже при концентрации $n \sim 10^{15} \text{ г}^{-1}$ (ограниченной чувствительностью спектрометра э.п.р. при такой ширине линии). Молекулы ПМЗ, по-видимому, практически полностью вытесняются из кристалла льда в отдельную фазу и дают в спектре э.п.р. обменносуженный синглет. Для циклогексана «разбавленный» раствор получается при $n \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$. При переходе в высокотемпературную α -фазу (газокристалл) появляются узкие компоненты, однако ν_c почти не зависит от температуры (рис. 3, 4), что свидетельствует о слабой связи ПМЗ с матрицей и, по-видимому, связано с выбросом молекул ПМЗ из кристалла.

Этот вывод подтверждается тем, что при повторном замораживании образца и обратном переходе в низкотемпературную фазу наблюдается обменносуженный спектр э.п.р. Для растворов ПМЗ в толуоле ($n \sim 10^{17} \text{ г}^{-1}$, $T_{пл} = 178^\circ \text{ K}$) и этиловом спирте ($n \sim 6 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, $T_{пл} = 156^\circ \text{ K}$) $\nu_c \ll \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$ и узкие компоненты в спектре э.п.р. появляются практически при плавлении образцов. В жидком же состоянии

$$\nu_c = 4 \cdot 10^{13} \exp \{-4500/RT\} \text{ сек}^{-1} \text{ и } \nu_c = 6 \cdot 10^{14} \exp \{-4500/RT\} \text{ сек}^{-1}$$

соответственно. При этом в случае толуола плавление сопровождается скачком частоты ν_c и в точке плавления по спектрам э.п.р. можно различить сосуществование твердой и жидкой фазы с «замороженными» и «вращающимися» молекулами ПМЗ. В застеклованных образцах толуола при переходе в «квазижидкость», так же как и в случае ЦДК, частота реориентационных движений ПМЗ $\nu_c \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$.

Итак, сопоставление полученных данных позволяет заключить, что в рассмотренных выше случаях (АН, АК, ЦДК) молекулы ПМЗ действительно находятся в непосредственном контакте с окружающей кристаллической решеткой и их реориентационная подвижность обусловлена молекулярными движениями матрицы. В случае же плохого контакта ПМЗ с матрицей (см. циклогексан), как мы видели, ν_c от температуры практически не зависит. При этом следует подчеркнуть, что в твердой матрице молекулы ПМЗ способны приобрести столь же высокую реориентационную подвижность, как и в жидкости. Различный вид спектра э.п.р. для α - и β -фазы растворов ПМЗ может быть использован для исследования кинетики фазового перехода.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Freed, G. K. Frankel, J. Chem. Phys., 39, 326 (1963). ² А. М. Васерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., А10, № 8, 1930 (1968). ³ А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., Хим. высоких энергий, 3, № 5 (1969). ⁴ А. И. Большаков, А. И. Михайлов и др. там же, 5, № 1 (1971). ⁵ I. P. McCullough et al., J. Phys. Chem., 61, 1105 (1957). ⁶ В. К. Ермолаев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Киветика и катализ, 3, 58, 315 (1962). ⁷ В. А. Толкачев, Хим. высоких энергий, 4, № 4 (1970). ⁸ G. Adler, J. H. Petropoulos, J. Phys. Chem., 69, 3712 (1965). ⁹ В. В. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, № 3, 626 (1968).