

УДК 541.64:536.7

**О РОЛИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Гусаковская И. Г.

Скорости химических превращений в кристаллах органических соединений предлагается выразить как функции параметра порядка той фазы, в которой имеет место химическая реакция. В этом случае чрезвычайно сильная температурная зависимость параметра порядка вблизи точек фазовых переходов позволяет объяснить отклонение скоростей химических реакций в большую или меньшую сторону от аррениусовой зависимости. На основании результатов гамма-резонансного метода оценена роль среднеквадратичной амплитуды колебаний молекул решетки и установлена определяющая роль кристаллической структуры для химических превращений в веществах с температурой фазового перехода  $\geq 150-200$  К.

**Введение параметра порядка в кинетические уравнения.** Исследование вблизи фазовых переходов радиационно-химических превращений за счет стабилизированных при низких температурах активных центров показывает, что реакции обычно начинаются на  $20-40^\circ$  ниже точки фазового перехода  $T_k$ . При этом скорость низкотемпературной части превращения хорошо описывается аррениусовым соотношением. Однако при приближении со стороны низких температур к точке перехода, примерно за несколько градусов ( $\geq 10^\circ$ ) до  $T_k$  аррениусовское приближение перестает выполняться. Экспериментально наблюдают два типа отклонения: скорость реакции становится значительно меньше или значительно больше [1-3] аррениусовой.

На рис. 1 показаны полученные нами кривые постполимеризации отожженных кристаллов акрилонитрила (АН), приготовленных тремя способами и имеющих разные размеры. Калориметрический анализ показывает, что тепловые эффекты в необлученных образцах АН одинаковы независимо от размера кристаллов (сплошные линии на рис. 1, *a*-*e*) с температурой эндотермического фазового перехода кристалл — кристалл  $T_k=160$  К (кривые 1) и  $T_{\text{пл}}=190$  К (кривые 2). После облучения этих кристаллов при  $77$  К одной и той же дозой тепловые эффекты, наблюдаемые в них при разогреве, существенно зависят от размера кристаллов (штриховые линии на рис. 1, *a*-*e*). Так, в мелких кристаллах АН, приготовленных отжигом быстрозамороженного жидкого образца, экзотермический тепловой эффект (рис. 1, *a*, кривая 3) за счет постполимеризации меньше, чем в кристаллах среднего размера (рис. 1, *b*, кривая 4) и значительно меньше теплового эффекта постполимеризации, наблюдаемого в крупных кристаллах (рис. 1, *e*, кривая 5). Как видно из рис. 1, после достижения максимума экзотермического теплового эффекта за счет полимеризации, расположенного при одной и той же температуре, скорость тепловыделения начинает резко уменьшаться во всех трех случаях. При этом в мелких кристаллах АН  $T_k$  фазового перехода облученного образца сдвигается вправо более чем на  $10^\circ$  по сравнению с необлученным веществом (рис. 1, *a*, кривая 3') и равна  $172$  К, в средних кристаллах  $T_k=175$  К (рис. 1, *b*, кривая 4'). Видно, что в мелких и средних кристаллах сдвиг фазового перехода сопровождается значительным уменьшением его теплового эффекта, а в крупных кристаллах тепловой эффект фазового перехода равен нулю.

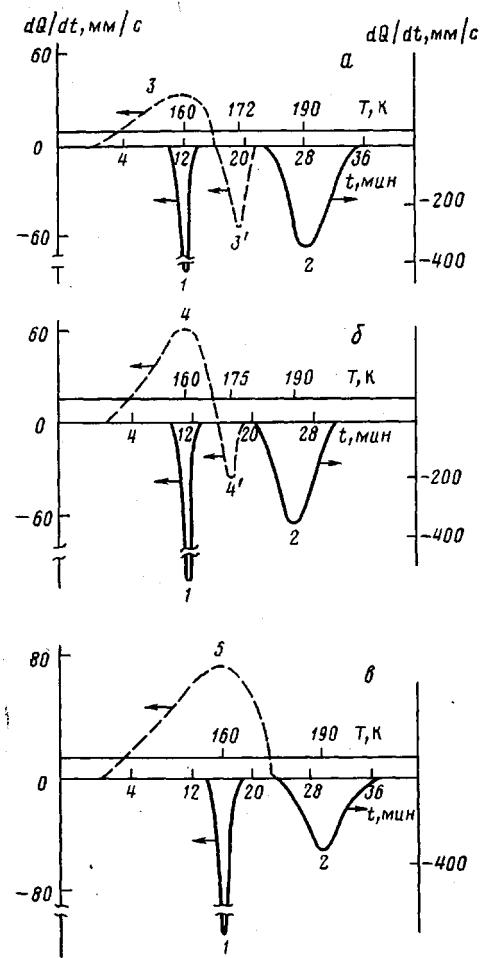


Рис. 1

Рис. 1. Скорость тепловыделения (*поглощения*)  $dQ/dt$  в зависимости от времени  $t$  и температуры  $T$  для отожженных мелких (а); более крупных, приготовленных медленным охлаждением расплава (б) и крупных, выращенных из расплава, кристаллов АН (в). Сплошные линии — необлученное вещество, штриховые — облученное. 1 — фазовый переход кристалл — кристалл, 2 — плавление, 3—5 — тепловые эффекты за счет постполимеризации в мелких, средних и крупных кристаллах соответственно; 3' и 4' — фазовый переход кристалл — кристалл. Величины амплитуд по оси ординат даны качественно при  $1 \text{ мм} \sim 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/с}$

Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка для фазовых переходов первого (1) и второго рода (2). Пояснения в тексте

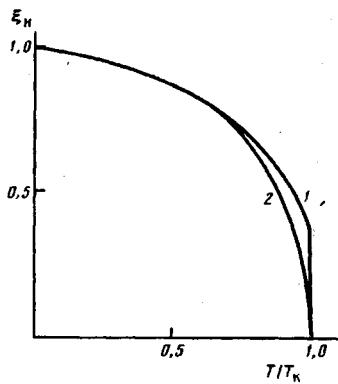


Рис. 2

На первый взгляд, необычный вид калориметрических кривых послеблужения с резким обрывом в фазовом переходе кажется связанным с геометрическим сложением двух тепловых эффектов разного знака, описываемых плавными кривыми — полимеризационной и фазового перехода. Однако проведенный нами тщательный анализ всех возможных случаев геометрического сложения показал, что это не так. Вся совокупность полученных данных (исследование реакций в кристаллах АН разного размера, повторное размораживание образцов с полимером, уменьшение скоростей разогрева и навесок образцов и т. д.) дала возможность заключить, что именно процесс постполимеризации меняет термодинамические свойства системы, сдвигая в область высоких температур  $T_c$  фазового перехода и резко уменьшая его тепловой эффект вплоть до нуля. вполне уместно предположить, что полимеризация, приводя к сильной деформации матрицы, меняет тип фазового перехода с первого рода на второй, не сопровождающийся тепловым эффектом. Аналогичные примеры изменения типа перехода при деформации имеются в литературе [4]. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция постполимеризации в АН резко прекращается при переходе вещества из низкотемпературной кристаллической фазы, благоприятной для реакции, в неблагоприятную — высокотемпературную.

Не только наши [5, 6], но и многочисленные литературные экспериментальные данные [1—3, 7—11] показывают, что для твердофазных реакций характерны высокие скорости превращения в одной определенной кристаллической модификации и практическое полное прекращение реак-

ции в другой. В работах [10, 11] с помощью рентгеновского метода было установлено, что в разных кристаллических модификациях акрилатов кальция и бария существуют различные стерические затруднения для реакционноспособной двойной связи. Поэтому в точках фазовых переходов, когда изменяется тип кристаллической структуры, следует ожидать, что экспериментально измеренные скорости превращений будут иметь аномальные по сравнению с аррениусовскими значения.

Физически разумное описание подобных отклонений возможно с точки зрения теории фазовых переходов и введения в кинетические уравнения параметра порядка как характеристики кристаллической структуры. В случае изучаемых нами кристаллов органических соединений удобно определить параметром порядка  $\xi$  степень идентичности в расположении молекул по узлам определенной кристаллической решетки. Тогда по квазихимическому приближению среднего поля для двухуровневой модели порядок — беспорядок [12] имеем

$$\xi = \tanh(W_0 \xi / 2kT), \quad (1)$$

где  $W_0$  — энергия, затрачиваемая на образование первой высокотемпературной позиции на фоне идеального низкотемпературного порядка для всех остальных позиций. Качественный характер зависимости  $\xi(T)$  показан на рис. 2 для фазовых переходов первого и второго рода. Видно, что в случае фазовых переходов второго рода (непрерывных) зависимость  $\xi(T)$  представляет собой параболу с вершиной в точке  $T_k$ , а для фазовых переходов первого рода  $\xi$  меняется непрерывно только до некоторой величины, определенной для каждой конкретной системы, а затем происходит скачок  $\xi$  до 0 при  $T_k$ .

Как показывают теоретическое рассмотрение и экспериментальные данные, приближение среднего поля дает хотя и сильно упрощенное, но принципиально верное представление о фазовых переходах как второго рода, так и большинства переходов первого рода, близких ко второму [4, 13]. Для полного ознакомления с теорией фазовых переходов можно рекомендовать монографии [4, 13–15].

Модель фазового перехода порядок — беспорядок [12] была разработана для простых неорганических систем. Возникает вопрос: правомочно ли ее использование для сложных органических соединений, обладающих многочисленными внутримолекулярными степенями свободы? Проведенное исследование [16–19] ряда органических кристаллов показало, что растормаживание внутримолекулярных движений в органических кристаллах и стеклах проявляется в аномальной температурной зависимости термодинамических и динамических параметров тела, т. е. по формальным признакам может быть отождествлено с фазовыми переходами. Таким образом, кристаллы органических соединений можно отнести к системам, обладающим множественными фазовыми переходами, часть из которых обусловлена изменением структуры решетки, а часть — внутримолекулярными степенями свободы. Нами экспериментально установлено, что фазовые переходы в одном и том же веществе разделены по величинам  $kT$ , т. е. имеют отличающиеся  $T_k$ . Поэтому несмотря на сложность органических систем, для описания различных свойств в каждом из фазовых переходов можно использовать теорию, разработанную для простых систем.

Экспериментально определив тип фазового перехода и величину  $T_k$ , с помощью уравнения (1) можем оценить температурную зависимость низкотемпературного параметра порядка  $\xi_n$  для каждой изучаемой системы. Оценки, проведенные нами для многих веществ, показывают, что при температурах, лежащих на 20–40° ниже  $T_k$ , параметр порядка низкотемпературной фазы значительно меньше единицы ( $\sim 0,7–0,5$ ). Следовательно, при рассмотрении реакций в этих областях температур необходимо учитывать закономерное возникновение больших концентраций высокотемпературных состояний, которые могут повлиять на скорость реакции. Теоретически мыслимую конструкцию реакции в твердой фазе можно представить следующим образом. Если для реакции выгодна ориентация мономерных единиц в низкотемпературном состоянии (ниже  $T_k$ ), то

с ростом температуры, по мере накопления высокотемпературных (неблагоприятных для реакции) состояний, скорость превращения должна замедляться в соответствии с уменьшением параметра порядка низкотемпературного состояния  $\xi_n$ . И наоборот, при благоприятной для превращения высокотемпературной фазе скорость реакции будет возрастать с увеличением концентрации высокотемпературных состояний, т. е. с уменьшением параметра порядка низкотемпературной фазы.

**Постполимеризация акрилонитрила и метакрилонитрила.** Поскольку постполимеризация АН и метакрилонитрила (МАН), согласно нашим и литературным [7, 8] данным, протекает в низкотемпературной фазе,

Скорость постполимеризации МАН как функция параметра порядка

| $\xi_n$ | T, K  | $10^3/T, \text{K}^{-1}$ | $\lg \xi_n$ | $\lg v_0/\nabla_{\max}$ | T, K | $10^3/T, \text{K}^{-1}$ |
|---------|-------|-------------------------|-------------|-------------------------|------|-------------------------|
| 0,05    | 208   | 4,81                    | -1,3010     | 0                       | 210  | 4,76                    |
| 0,1     | 206,7 | 4,84                    | -1,00       | -0,1487                 | 205  | 4,88                    |
| 0,2     | 205   | 4,88                    | -0,6990     | -0,3098                 | 200  | 5,00                    |
| 0,3     | 201   | 4,98                    | -0,5229     | -0,4737                 | 195  | 5,13                    |
| 0,4     | 196   | 5,10                    | -0,3979     | -0,6517                 | 190  | 5,26                    |
| 0,5     | 188,5 | 5,31                    | -0,3010     | -0,8386                 | 185  | 5,41                    |
| 0,6     | 180   | 5,56                    | -0,2218     | -1,0339                 | 180  | 5,56                    |
| 0,7     | 168   | 5,95                    | -0,1549     | -1,2381                 | 175  | 5,71                    |
| 0,8     | 151   | 6,62                    | -0,0969     | -1,4597                 | 170  | 5,88                    |
| 0,9     | 127   | 7,87                    | -0,0458     | -1,6904                 | 165  | 6,06                    |
| —       | —     | —                       | —           | -1,9355                 | 160  | 6,25                    |
| —       | —     | —                       | —           | -2,2007                 | 155  | 6,45                    |

скорость полного превращения в этих веществах может быть описана скоростью  $v_n$  для одного только низкотемпературного состояния молекул. Тогда, по нашему предположению,  $v_n = v_0 \xi_n$ , где  $v_0$  — значение скорости при  $\xi=1$  и равно  $k_0 \exp(-E/RT)$ .

$$\lg v_n = \lg v_0 + \lg \xi_n \quad (2)$$

В случае МАН речь идет о постполимеризации в области фазового перехода второго рода с  $T_k=208$  К. Предполагая, что при  $T_k \xi_n = 0,05 \rightarrow 0$ , имеем из уравнения (1)  $0,05 = \text{th} \frac{W_0 \cdot 0,05}{2 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 208}$ . Отсюда определяем

величину  $W_0$ . Теперь, подставляя  $\xi_n = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  и т. д. и  $W_0$  в уравнение (1), находим температурный интервал изменения  $\xi_n$  (таблица). Аналогичный расчет  $\xi_n(T)$  с учетом перехода первого рода проведен нами для АН. Рассчитывая оба слагаемых в уравнении (2) и складывая  $\lg v_0$  и  $\lg \xi_n$ , в работе [20] получены теоретические кривые для скорости постполимеризации этих веществ вблизи фазовых переходов, качественно близкие экспериментальным. Теоретическая кривая для МАН показана на рис. 3, а. Правильность предположений, лежащих в основе нашей модели, следует из построения аналогичных зависимостей, учитывающих экспериментальные данные [8] для скорости постполимеризации МАН. Кривая 1 на рис. 3, б — экспериментальная скорость постполимеризации МАН в аррениусовских координатах (величины скоростей нормировали относительно  $v_{\max}$ , принятой за единицу); кривая 2 — зависимость параметра порядка  $\xi_n$  от температуры в аррениусовских координатах; кривая 3 — значения  $\lg v_0$ , определенные по разности  $\lg v_n - \lg \xi_n$ , в аррениусовских координатах дают прямую линию для всего исследованного интервала температур полимеризации, показывая тем самым, что в отсутствие фазового перехода скорость постполимеризации  $v_0$  описывается уравнением Аррениуса. Как видно, согласие между теоретической кривой 3 на рис. 3, а и экспериментальными данными рис. 3, б (кривая 1) очень неплохое. Поэтому с достаточной уверенностью можем рассматривать данные рис. 3, б как разложение скорости постполимеризации  $v_n$  на элементарные процессы. Прямая 3 представляет температурную зависи-

мость константы роста  $k_p$ , а прямая 2 — константы обрыва  $k_t$ . Можно полагать, что речь идет о «структурном обрыве» цепей на возникающих неблагоприятных для реакции высокотемпературных позициях, определяемых зависимостью  $\xi_n(T)$ . В работе [20] показано, что значения  $\xi_n$  отвечают равновесным значениям, и предположено, что разупорядочение начинается на дефектных местах кристаллической решетки, где величина барьера для диффузии вакансий составляет  $\sim 13-17$  кДж/моль. Если бы разупорядочение было связано с возникновением высокотемпературных позиций в идеальном кристалле, прочность связей молекул в котором для АН и МАН, по нашим оценкам, 38–42 кДж/моль, в температурном ин-

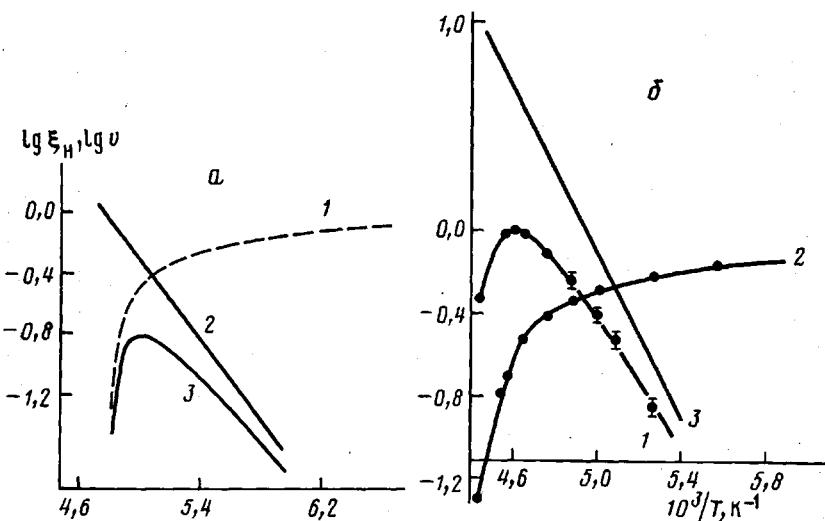


Рис. 3. Постполимеризация МАН: *a* — рассчитанные зависимости от  $1/T$ : 1 —  $\lg \xi_n$ , 2 —  $\lg v_0$ , 3 —  $\lg v_n = \lg \xi_n + \lg v_0$ , значения  $v_0$  нормированы к единице при 200 К; *б* — такие же зависимости, построенные с учетом данных работы [8], величины  $v_0$  нормированы к единице при 217 К. Нормировка при разных  $T$  учитывает влияние постполимеризации на  $T_k$  фазового перехода

тервале полимеризации наблюдалась бы скорости превращения, на несколько порядков меньшие экспериментальных.

Изложенному выше рассмотрению не противоречат и данные рис. 1 об увеличении выхода полимера в более крупных кристаллах АН. Поскольку крупные кристаллы обычно менее дефектны, в них начало разупорядочения затруднено по сравнению с мелкими, т. е. должно характеризоваться более высокими значениями  $kT$ . Поэтому при сравнении полимеризационных кривых для мелких и крупных кристаллов для каждой температуры полимеризации величина  $\xi_n$ , которой пропорциональна скорость превращения и выход полимера, будет иметь большее значение для крупных кристаллов

$$k_0 \exp(-E/RT) \xi_{n \text{ кр}} > k_0 \exp(-E/RT) \xi_{n \text{ мелк}}$$

Аналогичным образом в работе [6] описаны химические реакции, скорость которых вблизи фазовых переходов существенно выше значений, следующих из аррениусовой зависимости.

Предложенное рассмотрение кинетических процессов вблизи фазовых переходов представляется нам физически обоснованным. Даже простейшие теоретические модели, построенные для идеальных кристаллов, дают хорошее согласие с экспериментом. Роль дефектов, существующих в реальных кристаллах, по-видимому, сводится к тому, что начало разупорядочения облегчается по сравнению с идеальной решеткой. Реальный процесс в результате уменьшения  $W_0$  может начаться и начинается при существенно более низких температурах, чем в идеальном кристалле.

Оценки роли подвижности и ориентации мономерных единиц как факторов, способствующих химическим реакциям в твердом состоянии. В 1961 г. В. А. Каргиным с сотр. [21] была высказана гипотеза относи-

тельно необходимых условий протекания химических реакций в твердой фазе. Такими условиями являются сочетание подвижности молекул с их благоприятной для реакции ориентацией, что может иметь место при фазовых превращениях.

Нами был оценен относительный вклад каждого из этих условий и показано, что он определяется абсолютной величиной температуры фазового перехода  $T_k$ .

Для реакционноспособных веществ с  $T_k \geq 150-200$  К (АН, МАН) с помощью гамма-резонансного метода в работах [16, 17] были получены данные как относительно изменения подвижности молекул при фазовом переходе — по величине скачка среднеквадратичной амплитуды колебаний

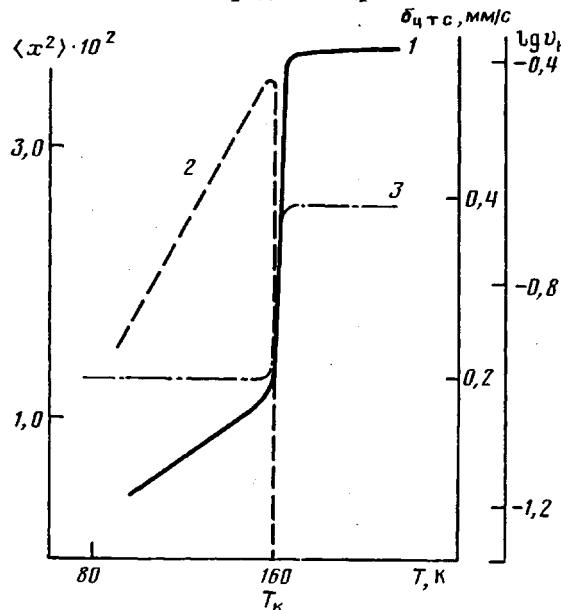


Рис. 4. Изменение  $\langle x^2 \rangle$  (1), скорости постполимеризации (2) и  $\delta_{\text{цтс}}$  (3) для отожженных кристаллов АН в фазовом переходе кристалл — кристалл.  $\delta_{\text{цтс}} - \delta$  центр тяжести мессбауэровского спектра,  $v$  нормированы к единице при 160 К

молекул  $\langle x^2 \rangle$ , так и об изменении кристаллической структуры. Хорошо известно, что при фазовых переходах типа кристалл — кристалл, стекло — кристалл меняется не только симметрия кристалла в целом, но и его локальная структура [22] или ближний порядок. Поэтому такие параметры мессбауэровского спектра, как химический сдвиг  $\delta$  и квадрупольное расщепление  $\Delta$ , связанные с геометрией ближнего порядка, имеют в точках фазовых переходов аномальную температурную зависимость. Переход в высокотемпературную кристаллическую модификацию в случае АН и МАН сопровождается скачкообразным изменением структурных параметров гамма-резонансных спектров и таким же (скаккообразным) возрастанием  $\langle x^2 \rangle$ . На рис. 4 мы сравниваем калориметрические данные по постполимеризации АН с результатами мессбауэровского исследования  $\langle x^2 \rangle$  и  $\delta$  в отожженных кристаллах АН с введенной мессбауэрской меткой. Видно, что величины  $\langle x^2 \rangle$  существенно меньше в низкотемпературной фазе, однако ориентация мономерных единиц в ней, косвенно отраженная в зависимости  $\delta(T)$ , способствует полимеризации. При переходе кристаллов АН и МАН в высокотемпературную фазу, несмотря на возрастание  $\langle x^2 \rangle$ , реакция прекращается, поскольку геометрия двойных связей в этой фазе неблагоприятна для реакции. Эти эксперименты показывают, что для веществ с  $T_k \geq 150-200$  К определяющая для химических реакций роль принадлежит типу ориентации мономерных единиц по кристаллу, неарренусовски ускоряющей или замедляющей скорость реакции. Величины  $\langle x^2 \rangle$  в данном температурном интервале являются достаточными для ре-

акций как ниже, так и выше  $T_c$ . Роль  $\langle x^2 \rangle$ , по нашим и литературным [23] оценкам, становится определяющей для фазовых переходов с  $T_c < 100$  К.

Автор выражает признательность В. Ф. Флерову и Я. С. Лебедеву за полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hsia Chen C. S. J. Polymer Sci.*, 1962, v. 58, № 166, p: 389.
2. *Hardy G., Varga J. Europ. Polymer J.*, 1965, v. 1, p. 427.
3. *Chapiro A., Perek H. Compt. Rend. C.*, 1967, v. 264, № 3, p. 285.
4. *Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы*. М.: Мир, 1984, с. 72.
5. *Гусаковская И. Г., Гольданский В. И. Химия высоких энергий*, 1968, т. 2, № 1, с. 46.
6. *Гусаковская И. Г., Ларкина Т. И., Гольданский В. И. Физика твердого тела*, 1975, т. 17, № 6, с. 1808.
7. *Каплан А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН ССР*, 1970, т. 190, № 6, с. 1387.
8. *Кирюхин Д., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А*, 1974, т. 16, № 7, с. 1536.
9. *Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л. Химия высоких энергий*, 1968, т. 2, № 1, с. 54, 61.
10. *Morawetz H. J. Polymer Sci. C*, 1963, № 1, p. 65.
11. *Lando J. B., Morawetz H. J. Polymer Sci. C*, 1963, № 4, p. 789.
12. *Займан Дж. Принципы теории твердого тела*. М.: Мир, 1974. 472 с.
13. *Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики*. М.: Мир, 1981. 698 с.
14. *Фишер М. Природа критического состояния*. М.: Мир, 1968. 221 с.
15. *Ма Ш. Современная теория критических явлений*. М.: Мир, 1980. 298 с.
16. *Гусаковская И., Ларкина Т. Физика твердого тела*, 1973, т. 15, № 5, с. 1329.
17. *Гусаковская И. Г., Ларкина Т. И., Трухтанов В. А., Шербакин Ю. С., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. А*, 1972, т. 14, № 6, с. 1390.
18. *Гусаковская И. Г., Ларкина Т. И., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. Журн. структур. химии*, 1982, т. 23, № 6, с. 53.
19. *Гусаковская И. Г., Гольданский В. И. Физика твердого тела*, 1974, т. 16, № 10, с. 2934.
20. *Гусаковская И. Г. Высокомолек. соед. Б*, 1980, т. 22, № 11, с. 813.
21. *Каргин В. А., Кабанов В. А., Паписов И. М., Зубов В. П. Докл. АН ССР*, 1961, т. 141, № 2, с. 389.
22. *Bethe H. A., Wills H. H. Proc. Roy. Soc. A*, 1935, v. 150, p. 552.
23. *Benderskii V. A., Goldanskii Y. I., Ovchinnikov A. A. Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 73, № 3, p. 492.

Отделение Института химической физики  
АН ССР

Поступила в редакцию  
13.III.1985

#### ON THE ROLE OF PHASE TRANSITIONS IN CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN CRYSTALS OF ORGANIC COMPOUNDS

Gusakovskaya I. G.

#### Summary

The rates of chemical transformations in crystals of organic compounds are proposed to be expressed as functions of the parameter of order of the phase where the chemical reaction proceeds. In this case the very strong temperature dependence of the parameter of order near the points of phase transitions permits to explain the deviation of the rates of chemical reactions from the Arrhenius dependence. Basing on results of gamma-resonance method the role of the mean-square amplitude of vibrations of lattice molecules is evaluated and the essential role of the crystalline structure for chemical transformations in compounds having the temperature of the phase transition  $\approx 150$ -200 K is shown.