

УДК 541(64+15):536.7

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, АДСОРБИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

Пиллюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.

Измерены энергии активации процесса радиационной полимеризации акрилонитрила, адсорбированного на силикагеле. При заполнениях, больших монослоя, полученные величины оказались близки значению энергии активации роста цепи при полимеризации акрилонитрила в жидкости. При переходе к малым заполнениям наблюдался значительный рост энергии активации (на 20—25 кДж/моль). Из сопоставления измеренных величин энергии активации и дифференциальных теплот адсорбции сделан вывод о диффузионном механизме радиационной полимеризации адсорбированного акрилонитрила в области высоких значений теплот адсорбции (заполнения меньше монослоя).

Особенностью кинетики радиационной полимеризации ряда мономеров, адсорбированных на твердых поверхностях, является резкое увеличение скорости реакции w с ростом концентрации мономера на поверхности σ в пределах монослоя

$$w \sim \sigma^n, \quad (1)$$

где n может быть равным 4—6 [1].

Эта особенность была объяснена нами ранее зависимостью константы скорости роста цепи от концентрации молекул на поверхности, что в свою очередь связано с различной энергией связи сорбированных молекул с поверхностью [2]. Можно предположить, что наблюдаемые особенности связаны со следующим механизмом процессов: при низких концентрациях (менее монослоя) адсорбированные молекулы занимают преимущественно «более глубокие ямы» (более прочно связаны с поверхностью); рост цепи при полимеризации определяется диффузией молекул мономера на поверхности и характеризуется более высокой энергией активации. При высоких концентрациях существенно растет количество молекул, сравнительно слабо связанных с поверхностью, и процесс полимеризации может переходить в кинетическую область. Можно ожидать, что при достаточно больших концентрациях адсорбированного мономера константа скорости роста цепи k_p должна стремиться к предельному значению, характерному для жидкого мономера (при той же температуре).

Для отдельных систем известно, что величина k_p для адсорбированных молекул мономера не превышает величины, измеренные для жидкой фазы [3].

Цель настоящей работы — изучение кинетики радиационной полимеризации акрилонитрила (АН), адсорбированного на силикагеле, определение энергии активации процесса, константы скорости роста цепи, коэффициента диффузии молекул на поверхности, зависимости этих характеристик от поверхностной концентрации мономера, проверка предполагаемого механизма процессов.

Исследования проводили на калориметрической установке, описанной в работах [2, 4], с улучшенными временными и тепловыми характеристиками. Термостатирование в области температур -40 — 60° осуществляли размещением калориметра в воздушном термостате с регулируемой температурой стенок. Используемый квазиадиабатический режим работы калориметра позволял измерять разогревы $2\cdot10^{-3}$ град/мин с точностью 10%. Разрешающее время установки по скорости тепловыделения менее 1 мин, чувствительность $4\cdot10^{-2}$ Дж.

В термостатируемый калориметр, содержащий предварительно очищенный и дегазированный силикагель, напускали газообразный АН. При этом измеряли количество адсорбированного мономера, количество выделившегося тепла и рассчи-

тывали теплоту адсорбции. Затем калориметр термостатировали при выбранной температуре и вместе с термостатом размещали в поле γ -излучения ($I=4-30$ рад/с), записывая скорость тепловыделения \dot{q} при облучении и после его прекращения. За время облучения 30–40 мин при выбранных мощностях доз глубина полимеризации адсорбированного АН не превышает 10 вес.% [5], что позволило с достаточным основанием полагать не меняющимися в течение этого времени концентрацию адсорбированного мономера σ , теплоту адсорбции Q_a и полимеризации Q_p .

Скорость тепловыделения при облучении оставалась практически постоянной \dot{q}_{ct} , за исключением начального участка длительностью 3 мин. Для определения энергии активации процесса полимеризации E измеряли скорость тепловыделения при облучении одного и того же образца силикагель + АН в калориметре 3–4 раза подряд (время одного облучения 10–15 мин), термостатируя его при разных температурах. В условиях эксперимента в газовой фазе находится менее 2% всего мономера (свободный объем ~ 50 см³, сорбирующая поверхность $4,5 \cdot 10^3$ м²), поэтому изменение концентрации адсорбированного мономера при повышении или понижении температуры системы на 20–40° незначительно. Оценки применяемого метода определения E показывают, что абсолютная ошибка определения E не превышает $\pm 3,3$ кДж/моль.

В экспериментах использовали крупнопористый силикагель марки КСК с удельной поверхностью ~ 300 м²/г.

Зависимость удельной скорости тепловыделения и удельной скорости полимеризации от концентрации АН, адсорбированного на силикагеле *

σ , вес.%	\dot{q}_{yd} , кДж/моль·с	w_{yd} , с ⁻¹	σ , вес.%	\dot{q}_{yd} , кДж/моль·с	w_{yd} , с ⁻¹
2,8	1,5	0,22	6,2	42	0,54
3,7	4,4	0,42	7,7	63	0,90
4,7	20	0,48	11,0	70	1,80

* Значения Q_p (эффективной теплоты полимеризации адсорбированного АН) взяты из работы [2].

В таблице представлена зависимость измеренных величин удельной скорости тепловыделения

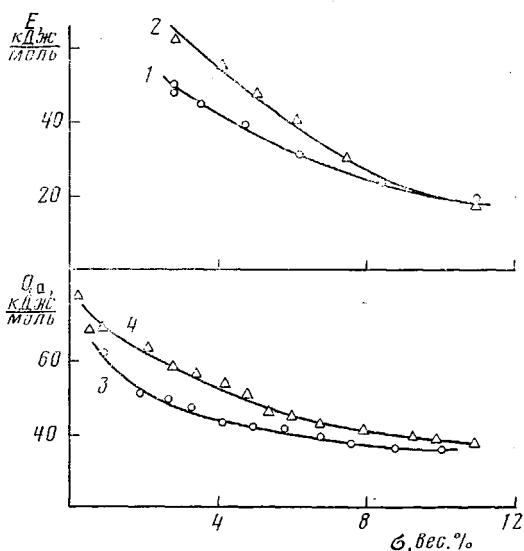
$$\dot{q}_{yd} = \frac{\dot{q}_{ct}}{\sigma} \quad (2)$$

и удельной скорости полимеризации

$$w_{yd} = \frac{\dot{q}_{ct}}{\sigma Q_p} k_p [R]_{ct} \quad (3)$$

(k_p – константа скорости роста, $[R]_{ct}$ – стационарная концентрация активных центров) от концентрации адсорбированного АН. Как видно, в интервале концентраций 3–11 вес.% ($\sigma=7,5$ вес.%, АН – концентрация, соответствующая монослойному покрытию) w_{yd} возрастает почти в 10 раз, т. е. наблюдается зависимость, подобная зависимости (1). Вместе с тем, как было установлено при изучении радиационной полимеризации адсорбированного АН, выход полимерных молекул, выход активных центров, ведущих полимеризацию, и время жизни полимерной цепи практически не зависят от концентрации мономера [5, 6]. Это означает, что для изучаемой системы наблюдаемый рост w_{yd} при заполнении монослоя может быть вызван только симбатным ростом величины k_p . Таким образом, в интервале концентраций 3–11 вес.% k_p для радиационной полимеризации адсорбированного АН возрастает в 10 раз, составляя при $\sigma=11$ вес.% и 300К величину $k_p \approx 2 \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹ ($[R]_{ct} \approx 3,5 \cdot 10^{-8}$ см⁻² при $I=10$ рад/с [5]). Приняв толщину слоя, в котором идет реакция, равной 10^{-8} см, можно оценить значение константы скорости роста цепи для объема: $k_p \approx 2 \cdot 10^{-20}$ см³·с⁻¹. Полученное значение константы скорости роста при заполнении поверхности, большем монослоя, как видно, близко к значению константы скорости роста полимерной цепи в жидком АН [7]. Константа скорости роста при малых степенях заполнения на порядок меньше.

Для указанного интервала концентраций адсорбированного АН определены эффективные энергии активации процесса. Результаты этих изме-



Зависимость эффективной энергии активации полимеризации АН, адсорбированного на силикагеле (1) и на силикагеле+1 вес.% H_2O (2), от концентрации мономера на поверхности; 3, 4 – дифференциальные теплоты адсорбции АН на силикагеле и на силикагеле+1 вес.% H_2O соответственно

рений представлены на рисунке (кривая 1). Здесь же для сравнения приведены дифференциальные теплоты адсорбции АН на силикагеле (кривая 3). Как видно, при $\sigma > \sigma_m$ величина E составляет 17–21 кДж/моль, что совпадает с известным из литературы значением энергии активации для реакции роста цепи при полимеризации АН в жидкости [7]. При переходе к малым покрытиям ($\sigma < \sigma_m$) наблюдали значительный рост E . Сравнение измеренных при больших покрытиях ($\sigma > \sigma_m$) значений величин

$$E = E_p - E_o,$$

где E_p и E_o – энергии активации роста и обрыва цепи, с литературными, а также наблюдаемое в экспериментах (при различных σ и T) постоянство константы обрыва [5] позволяют считать вклад энергии активации обрыва в величину E не превышающим 0–4 кДж/моль. Таким образом, измеренные величины E характеризуют, по-видимому, реакцию присоединения молекулы АН к растущей полимерной цепи.

Высокие энергии активации, полученные при малых покрытиях, не характерны для химически лимитируемых процессов присоединения молекулы мономера к активному центру, энергии активации которых составляют обычно 12–25 кДж/моль.

Наблюдаемый рост E до 40–50 кДж/моль при снижении σ от 11 до 3 вес.% должен приводить к снижению скорости кинетически контролируемой реакции на ~ 5 порядков. Экспериментально же наблюдали снижение скорости в 10 раз (таблица). Вместе с тем, из сопоставления величин E и Q_a (рисунок, кривые 1 и 3) видно, что между ними существует определенная корреляция: с увеличением Q_a энергия активации полимеризации также растет, при этом $E < Q_a$ и область наибольшего резкого изменения E совпадает с областью изменения Q_a .

Известно, что теплота адсорбции различных молекул на силикагеле меняется в зависимости от содержания полярных групп (молекул) на его поверхности. В части экспериментов, представленных в настоящей работе, на силикагель перед адсорбцией АН напускали незначительное количество паров воды (1 вес.%) и измеряли влияние их на теплоту адсорбции мономера и кинетические характеристики последующей полимеризации. Результаты этих экспериментов приведены на рисунке. Вид экспериментальных кривых для этой системы такой же, как и на чистом СГ, причем как величины Q_a , так и величины E выше в присутствии воды.

Корреляция величин E и Q_a и относительно небольшое уменьшение $w_{уд}$ (в 10 раз) при значительном росте E (на 20–25 кДж/моль) позволяют сделать вывод о диффузионном механизме радиационной полимеризации АН в области высоких значений теплот адсорбции ($Q_a=60–100$ кДж/моль). В этом случае значения энергии активации, измеренные при малых σ , относятся не к акту химического взаимодействия, а представляют собой характеристики диффузионного процесса. Тот факт, что $E < Q_a$, свидетельствует, по-видимому, о том, что при движении молекул мономера по поверхности им не нужно полностью разрывать связь с подложкой.

В предположении диффузионного механизма полимеризации были оценены значения коэффициента поверхностной диффузии АН D , среднего времени жизни молекулы на одном центре адсорбции τ_g и на поверхности τ_a , а также среднего времени химического взаимодействия τ_p при 300К.

Коэффициент поверхностной диффузии получили из уравнения, подобного уравнению Смолуховского для числа встреч частиц на поверхности [8]

$$k_p = 2\pi D$$

Так как

$$D = 0,5\lambda^2 v,$$

где v — частота перескоков ($v=1/\tau_g$), а λ — среднее расстояние, на которое смещается молекула мономера при перескоке, то

$$\tau_a = 10^{-13} e^{Q_a/RT}$$

Приняв $\lambda=6 \cdot 10^{-8}$ см (расстояние между центрами адсорбции при монослоистом покрытии), а $D=0,3 \cdot 10^{-13}$ см² с⁻¹ ($\sigma=3$ вес. %, $k_p \approx 2 \cdot 10^{-13}$ см² с⁻¹), получим $\tau_g=5 \cdot 10^{-2}$ с.

Среднее время, в течение которого молекула мономера находится в адсорбированном состоянии, вычисленное по формуле

$$\tau_a = 10^{-13} e^{Q_a/RT},$$

при $\sigma=3$ вес. % составляет ~ 1 с. Среднее время химического акта присоединения молекулы к растущей цепи

$$\tau_p = \tau_0 \frac{G_{ap}}{G_{pm}\bar{\mu}},$$

где τ_0 — время развития цепи, G_{ap} — выход активных центров, G_{pm} — выход полимерных молекул, $\bar{\mu}$ — длина полимерной молекулы (τ_0 , G_{ap} , G_{pm} , $\bar{\mu}$ — определены в работах [5, 6]), оказалось равным $\tau_p=10^{-2}$ с. Из сопоставления полученных времен видно, что $\tau_p \ll \tau_g \ll \tau_a$. Следовательно, при низких концентрациях АН молекулы мономера, дифундируя по поверхности, действительно находятся в зоне реакции дольше, чем это необходимо им для вступления в химическую реакцию полимеризации. При этом за время жизни в адсорбированном состоянии молекула мономера успевает много раз перескочить с одного центра адсорбции на другой, не отрываясь от поверхности подложки полностью.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных подтверждает представление о том, что процесс полимеризации АН, адсорбированного на силикагеле, протекает в диффузионной области при низких концентрациях мономера и большой теплоте адсорбции (60–100 кДж/моль) и в кинетической области — при высокой концентрации АН на поверхности и низкой Q_a .

ЛИТЕРАТУРА

- Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
- Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2020.
- Брук М. А., Павлов С. А., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 3, с. 626.
- Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 807.
- Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Химия высоких энергий, 1981, № 6, с. 493.

6. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Тальрове В. Л. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 5, с. 1148.
7. Веселовский Ю. С. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 98.
8. Каминский В. А., Окунев Б. Н., Овчинников А. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 636.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.VIII.1980

ACTIVATION ENERGY OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION
OF ACRYLONITRILE ADSORBED ON SILICA GEL

Pilyugin V. V., Kritskaya D. A., Ponomarev A. N.

S u m m a r y

The activation energies of the process of the radiation-induced polymerization of acrylonitrile adsorbed on silica gel have been measured. For filling degrees being more than mono-layer the values obtained are close to the value of the activation energy of chain propagation for the polymerization of acrylonitrile in the liquid. For small degrees of filling the essential increase of the activation energy was observed (20-25 kJ/mol more). From the comparison of measured values of activation energy and differential adsorption heats the conclusion about the diffusion mechanism of the radiation-induced polymerization of adsorbed acrylonitrile in the region of high values of adsorption heats (and filling lesser than mono-layer) was made.