

УДК 541.64:532.72

© 1990 г. С. А. Павлов, Л. В. Павлова, М. А. Брук

О ПРИРОДЕ КОМПЕНСАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТАХ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ И РОСТА КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ В АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Экспериментальное изучение скоростей элементарных стадий поверхности диффузии и реакции роста кинетических цепей некоторых виниловых мономеров, адсорбированных на поверхности аэросила, показало существование взаимосвязи между энергиями активации и предэкспоненциальными факторами как для коэффициентов поверхностной диффузии, так и для констант скорости роста цепей. Наблюдаемое явление объясняено существованием взаимосвязи между энтропией и энталпийей адсорбированных молекул. Развитые представления подтверждены результатами изучения совместной полимеризации мономеров, характеризующихся различной силой связи с поверхностными адсорбционными центрами.

В последние годы был достигнут существенный прогресс в изучении механизма полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел. Были определены численные значения констант скоростей элементарных стадий инициирования, роста и обрыва кинетических цепей [1–3], изучены процессы молекулярного транспорта реагентов в зоне реакции, т. е. в адсорбционном слое, и их влияние на скорости роста и обрыва кинетических цепей [4, 5], обнаружено влияние силы адсорбционной связи мономеров с поверхностными адсорбционными центрами на константы скорости роста и относительную реакционную способность в процессах совместной полимеризации на поверхности [6].

В процессе исследования было показано существование взаимосвязи между энергиями активации E и предэкспоненциальными факторами L как для констант скоростей роста цепей k_p , так и для коэффициентов поверхностной диффузии мономеров D_s . Эффекты подобного рода достаточно часто встречаются в кинетике поверхностных, а также гетерогенно-каталитических реакций, однако их интерпретация неоднозначна и часто противоречива [7, 8]. В некоторых работах вопрос о возможности существования компенсационного эффекта (КЭ) ставится под сомнение, поскольку изменение энтропии активированного состояния в широких пределах при сохранении данной конфигурации активированного состояния и соответственно пути протекания и механизма реакции представляется сомнительным. Наблюдаемый же на опыте КЭ связывают с изменением кинетического уравнения реакции [7, 8]. Однако, несомненно, что имеют место случаи, когда наблюдаемый КЭ не может быть объяснен ни изменением механизма реакции, ни экспериментальными погрешностями. К ним, по нашему мнению, относится и рассматриваемая в данной работе реакция роста кинетических цепей при полимеризации адсорбированных мономеров.

Основным фактором, влияющим на величину k_p , является сила адсорбционной связи мономеров с поверхностью, которую можно охарактеризовать измеряемой на опыте теплотой адсорбции $-\Delta H_a$. При проведении реакции на поверхности двуокиси кремния прочность адсорбционной связи можно также оценивать по величине смещения частоты валентных колебаний поверхностных OH-групп в ИК-спектрах $\Delta\nu_{\text{on}}$ при их взаимодействии с адсорбированными мономерами. Увеличение теплот адсорбции

мономеров практически во всех исследованных системах приводит к возрастанию E [1], однако наблюдаемое при этом падение k_p существенно меньше, чем это следует из возрастания E . Логично предположить, что это связано с одновременным возрастанием A_p . Если возрастание потенциального барьера E (в рамках установленного экспериментально адсорбционного механизма реакции [1]) вполне естественным образом может быть связано с величиной энергии взаимодействия мономера с адсорбционным центром, то вопрос об изменении энтропийного фактора требует специального рассмотрения.

Это рассмотрение начнем с анализа КЭ в элементарных актах поверхностной диффузии мономеров, в частности винилацетата (ВА), адсорбированного на аэросиле. Следует отметить, что поверхностная диффузия, как правило, не лимитирует скорости реакции роста кинетических цепей [5], однако, как будет показано ниже, для этих процессов имеет одну и ту же физическую природу, которая в общем случае заключается во взаимосвязи между энтропией и теплотой адсорбции.

Определение эффективных коэффициентов диффузии D_s проводили двумя способами: по кинетике установления адсорбционного равновесия и по времени запаздывания потока при течении ВА через мембрану, изготовленную из аэросила¹ [2]. Оба метода давали близкие значения D_s . Коэффициенты поверхностной диффузии D_s рассчитывали по экспериментальным значениям D_e

$$D_s = \frac{1 + \beta(\sigma, T)}{\beta(\sigma, T)} D_e - \frac{1}{\beta(\sigma, T)} D_k$$

где $\beta(\sigma, T)$ – коэффициент Генри для данного заполнения поверхности, определяемой по изотермам адсорбции, полученным при различных температурах

$$\beta(\sigma, T) = (\partial \sigma / \partial p)_{T=\text{const}},$$

где p и σ – равновесное давление в газовой фазе и равновесное заполнение поверхности соответственно; D_k – коэффициент кнудсеновской диффузии.

Результаты изучения поверхностной диффузии ВА на аэросиле приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, значения D_s существенно (на ~2 порядка) возрастают при увеличении заполнения поверхности мономером в изученном интервале. Согласно рис. 1, б в этом же интервале заполнений происходит падение энергии активации поверхностной диффузии² E_s от 71 кДж/моль, близкой к теплоте адсорбции (при заполнении менее 0,3 монослоя) до 29 кДж/моль, т. е. до $\sim \Delta H_a/2$ (при заполнении, близком к монослойному).

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [9], коэффициент поверхностной диффузии можно представить в виде

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) = e \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_s^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор, λ – длина элементарного скачка, ΔS_s^\ddagger – энтропия активации элементарного скачка. Экспериментальная зависимость D_0 от E_s приведена на рис. 2. Видно, что эта зависимость носит практически линейный характер и является довольно крутой (увеличение E_s на 10 кДж/моль приводит к возрастанию D_0 более чем на порядок). На этом же рисунке приведены результаты по диффузии ВА на метилированном аэросиле, а также диффузии воздуха. Располагая экспериментальными значениями D_0 и информацией о величине λ , по формуле (1) оценим энтропию активации диффузационного скачка ΔS_s^\ddagger .

При малом заполнении поверхности мономером E_s близка к $-\Delta H_a$. Это свидетельствует о том, что с достаточно большой вероятностью диффузи-

¹ Опыты проводили на аэросиле марки А-175 с удельной поверхностью по N₂ 190 м²/г, прокаленном в вакууме при 400°.

² Погрешность при экспериментальном определении энергий активации как поверхностной диффузии, так и реакции роста составляет ~4 кДж/моль, что вносит погрешность в расчетные значения $\lg D^0 \pm 0,5$ и в $\Delta S_{ij}^\ddagger \pm 3$ э. е.

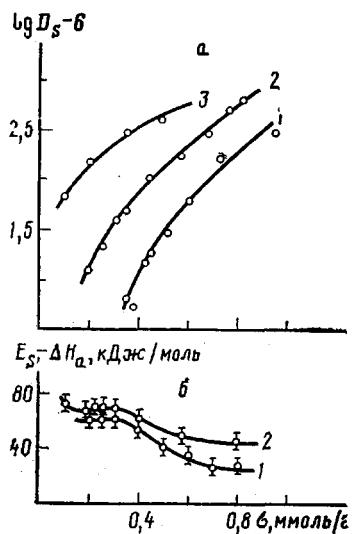


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости коэффициента поверхностной диффузии D_s при 30 (1), 50 (2) и 70° (3) (а), энергии активации поверхностной диффузии E_s (1) и теплоты адсорбции $-\Delta H_a$ (2) (б) от поверхностной концентрации ВА на аэросиле

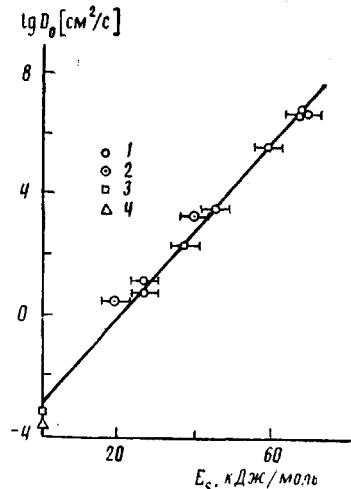


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость предэкспоненты D_0 от энергии активации поверхностной диффузии ВА на аэросиле (1) и метилированном аэросиле (2). Точка 3 получена по течению сухого воздуха, 4 – рассчитана по формулам кинетической теории

онный скачок сопровождается вылетом молекулы с поверхности в газовую фазу. Очевидно, что в условиях кнудсеновского режима течения, который реализуется в рассматриваемых системах [2], средняя длина диффузионного скачка λ ограничивается лишь средним размером пор адсорбента. Полагая, что для использованного в данной работе аэросила А-175 средний диаметр пор составляет $\sim 150-200 \text{ \AA}$, получим величину 25–30 э.е. Обращает на себя внимание также то, что полученное значение ΔS_s^* приближается к энтропии адсорбции ВА (рис. 3). Все это позволяет предположить, что диффузионный скачок в данном случае сопровождается размораживанием степеней свободы молекулы, потерянных при адсорбции. Интересно отметить, что энтропия активации диффузионного скачка в жидкости близка к 0 [9]. Это связано с тем, что преодоление потенциального барьера в этом случае не сопряжено с появлением новых степеней свободы.

При увеличении степени заполнения поверхности до монослоя величина E_s существенно уменьшается. Одновременно с этим падает значение $[\lambda^2 \exp(\Delta S_s^*/R)]^{1/2}$, определяемое по формуле (1) по экспериментальным значениям D_0 . В связи с тем что E_s становится существенно ниже теплоты адсорбции и соответственно вероятность десорбции молекулы в газовую фазу невелика, величину λ целесообразно положить порядка нескольких молекулярных диаметров (т. е. 10–50 Å). Эта дает значение $\Delta S_s^* \approx 5$ э.е., что указывает на возможность возникновения лишь одной новой вращательной степени свободы молекулы в переходном состоянии по сравнению с мономером, находящимся на адсорбционном центре.

Таким образом, полученные результаты позволяют связать природу установленного компенсационного эффекта для поверхностной диффузии с тем обстоятельством, что преодоление потенциального барьера можно в первом приближении рассматривать как «частичную десорбцию» молекулы с поверхности, которая естественным образом должна сопровождаться возрастанием энтропии на вершине потенциального барьера, причем тем большим, чем больше этот барьер. Величина ΔS_s^* в этом случае определяется как высотой барьера E_s , так и потерей энтропии молекулой на адсорбционном центре, которая тесно связана с механизмом адсорбции.

Изложенные представления, видимо, носят общий характер и могут быть применены к рассмотрению реакции роста кинетических цепей при полимеризации на поверхности. Константу скорости роста в этом случае можно записать в следующем виде:

$$k_p = e \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_R F_M} \exp(-E_p/RT), \quad (2)$$

где E_p — энергия активации роста; F_R и F_M — статистические суммы макрорадикала и мономера соответственно; F^* — статистическая сумма активированного комплекса. Представим F^* в виде

$$F^* = f_R^* f_M^*, \quad (3)$$

где f_R^* и f_M^* — составляющие статистической суммы, относящиеся к растущему макрорадикалу и вступающему в реакцию роста мономеру в активированном комплексе. Правомерность такой операции вытекает непосредственно из определения статистической суммы [10]. Так как в акте присоединения непосредственно участвует только концевое звено растущего макрорадикала, то f_R^* должно быть близко к F_R и соответственно отношение $f_R^*/F_R \approx 1$; т. е. предэкспоненциальный фактор константы скорости роста определяется главным образом отношением f_M^*/F_M .

$$A_p = e \frac{kT}{h} \frac{f_M^*}{F_M} = e \frac{kT}{h} \exp(\Delta S_p^*/R) \quad (4)$$

Отсюда непосредственно следует, что энтропия активации роста ΔS_p^* определяется разностью энтропий мономера в активированном комплексе S_M^* и на адсорбированном центре S_a

$$\Delta S_p^* = S_M^* - S_a \quad (5)$$

Далее обратим внимание на тот факт, что обратный процесс деполимеризации является по своей природе мономолекулярным и протекает с энтропией активации, близкой к 0. Заметим также, что состояние мономера в переходном состоянии при прямой и обратной реакции идентично, поэтому ΔS_p^* не должно существенно отличаться от энтропии реакции полимеризации ΔS_n в целом. Соответственно можно считать, что активированное состояние в реакции роста достаточно близко к конечному, а величина S_M^* в выражении (5) близка к энтропии, приходящейся на одно звено в синтезированном на поверхности полимере. Далее для упрощения вычислений будем полагать, что указанная энтропия близка к энтропии локализованной адсорбции, когда молекула теряет поступательные и вращательные степени свободы, присущие ей в газовой фазе. Строго говоря, $S_{лок}$ и S_n несколько различаются вследствие различий конфигурационных составляющих, однако эти различия несущественны по сравнению с вкладами от потерь поступательных и вращательных степеней свободы и не вносят принципиальных погрешностей в дальнейшие рассуждения.

Таким образом, предэкспоненциальный фактор в уравнении для константы скорости роста определяется изменением энтропии перехода молекулы из адсорбированного в локализованное на поверхности (в виде мономерного звена) состояния. При этом чем ниже подвижность адсорбированных молекул, т. е. чем более прочно связаны они с поверхностью, тем меньше степеней свободы могут они потерять при таком переходе $\Delta S_{адс} \rightarrow \Delta S_{лок}$ и тем меньше должно быть падение энтропии полимеризации и выше значение предэкспоненциального фактора. Действительно, энтропия полимеризации ВА на аэросиле, вычисленная по известной формуле [11]

$$-\Delta S_n = -R \ln \frac{A_d}{A_p} + R \ln \sigma, \quad (6)$$

где A_d — предэкспоненциальный множитель константы скорости деполимеризации (принимался равным 10^{13} с^{-1}) оказывается близким к значению $\Delta S_{лок}$ для ВА (30–40 э.е., рис. 3). Этот рисунок наглядно показывает, что

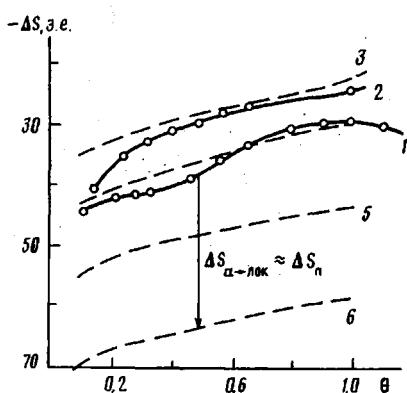


Рис. 3

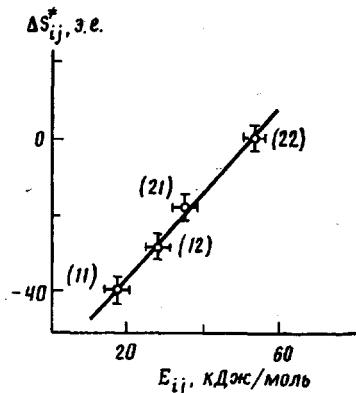


Рис. 4

Рис. 3. Экспериментальные зависимости энтропии адсорбции ВА на аэросиле (1) и метилированном аэросиле (2) от степени заполнения поверхности мономером θ . Кривые 3–6 рассчитаны в предположении потери молекулой одной поступательной степени свободы (3), одной поступательной и одной вращательной степени свободы (4), трех поступательных степеней свободы (5), трех поступательных и трех вращательных (при локализованной адсорбции) степеней свободы (6)

Рис. 4. Взаимосвязь между энтропией активации $\Delta S_{ij} \neq$ и энергией активации E_{ij} в реакциях гомо- и перекрестного роста при сополимеризации ВА с 4-винилпиридином на аэросиле при $\theta=1$. В скобках указан тип реакции присоединения в соответствии с индексами констант в выражениях (7)

значение $-\Delta S_n$ оказывается существенно большим, чем при полимеризации в массе или растворе. Это обстоятельство, видимо, является главной причиной более низких значений k_p при полимеризации ВА на поверхности по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе, так как значения E в массе и на поверхности практически одинаковы [2].

Развитые представления подтверждаются также результатами изучения совместной полимеризации на поверхности слабосвязанных мономеров (ВА и ММА) с сильносвязанными (4-винилпиридином, метакриловой кислотой, N-винилпирролидоном, образующими на гидроксилированной поверхности аэросила значительно более прочные адсорбционные комплексы). Подробно эти результаты изложены в работе [6]. Было установлено, что сополимеры, синтезированные на поверхности, значительно обеднены звеньями сильносвязанного компонента по сравнению с сополимерами, полученными в жидкой фазе в сравнимых экспериментальных условиях. Эти различия уменьшаются при повышении температуры полимеризации, а также по мере увеличения толщины адсорбционного слоя. Для изученных систем характерна достаточно сильная температурная зависимость констант сополимеризации (табл. 2 в работе [6]). Значения констант сополимеризации при двух температурах, рассчитанные по составам сополимеров методом Файнемана – Росса, а также данные по энергиям активации реакций роста цепей при гомополимеризации соответствующих мономеров позволили независимым образом оценить энергии и энтропии активации реакций перекрестного роста по известным формулам

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} \exp\left(-\frac{E_{11}-E_{12}}{RT}\right) \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{A_{22}}{A_{21}} \exp\left(-\frac{E_{22}-E_{21}}{RT}\right)$$

Здесь r_1 и r_2 – константы сополимеризации слабо- и сильносвязанного мономера; k_{11} , k_{22} и k_{12} , k_{21} – константы скорости; E_{11} , E_{22} и E_{12} , E_{21} – энергии активации для реакции гомо- и перекрестного роста; A_{11} , A_{22} и A_{12} , A_{21} – соответствующие предэкспоненциальные факторы уравнения Аррениуса. Первый индекс относится к макрорадикалу, второй – к мономеру. Соотношение предэкспонент, согласно теории абсолютных скоростей

реакции [9], может быть записано как

$$\frac{A_{11}}{A} = \exp(\Delta S_1^*/R), \quad \frac{A_{22}}{A} = \exp(\Delta S_2^*/R), \quad (8)$$

где ΔS_1^* и ΔS_2^* – разности энтропий активации присоединения к данному макрорадикалу собственного и чужого мономера при образовании активированного комплекса

$$\Delta S_1^* = \Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^*, \quad \Delta S_2^* = \Delta S_{22}^* - \Delta S_{21}^* \quad (9)$$

Для системы ВА – 4-винилпиридин на аэросиле было установлено, что энергия активации присоединения сильносвязанного компонента к ВА-концевому радикалу E_{12} составляет 29,4 кДж/моль (при $\theta=1$), в то время как энергия активации присоединения к нему собственного мономера E_{11} (близкое к E_p при гомополимеризации ВА) составляет 19,6 кДж/моль. Акт присоединения сильносвязанного мономера (4-винилпиридина) к собственному концевому радикалу характеризуется еще более высоким значением энергии активации $E_{22}=54$ кДж/моль. Величина E_{21} оказалась равной 34,6 кДж/моль.

Таким образом, оценки наглядно демонстрируют эффект возрастания энергии активации роста с усилением адсорбционной связи мономера, а также концевого звена макрорадикала с поверхностью.

Вместе с тем оценка соотношения предэкспонент, а по ним величин ΔS_1^* и ΔS_2^* (ΔS_1^* оказалось равным $-10,6$ э.е., $\Delta S_2^*=18$ э.е.) свидетельствует о том, что $|\Delta S_{11}^*| > |\Delta S_{12}^*|$, а $|\Delta S_{21}^*| > |\Delta S_{22}^*|$. Иначе говоря, при образовании активированного комплекса слабосвязанный мономер присоединяется к макрорадикалам как со слабо-, так и с сильносвязанным концевым звеном с большей потерей энтропии, чем сильносвязанный компонент. Значение ΔS_{11}^* мы полагали близким к ΔS_n при гомополимеризации ВА (~ 40 э.е. [2]). Что касается ΔS_{22}^* то, так как состояние молекул 4-винилпиридина при адсорбции уже является локализованным [12], следует ожидать, что ΔS перехода молекулы мономера в полимерную цепь близко к 0. Приведенная на рис. 4 корреляция между ΔS_{ij} и E_{ij} наглядно демонстрирует КЭ в процессе сополимеризации на поверхности, показывая, как с возрастанием энергии активации роста (и падением предэкспоненты в уравнении Аррениуса) происходит одновременное падение изменения энтропии при образовании активированного комплекса (рост предэкспоненты). Следует отметить, что приведенные выше данные основаны на изучении составов сополимеров, т. е. не кинетики, а продуктов реакции, поэтому наблюдаемый КЭ не может быть обусловлен изменением кинетического уравнения или другими артефактами.

Таким образом, основной причиной КЭ, обнаруженного нами в поверхностных процессах диффузии и полимеризации, является зависимость энтропии адсорбированных молекул от силы связи с поверхностными адсорбционными центрами. И энтропия и энергия активации оказываются зависящими от силы адсорбционной связи (и соответственно теплоты адсорбции) мономера и противоположным образом влияют на константу скорости процесса, причем изменение ΔS^* происходит не из-за изменения конформации активированного комплекса, а вследствие изменения энтропии исходного состояния мономера, которая уменьшается с возрастанием силы адсорбционной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. № 1. С. 148.
2. Павлов С. А. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
3. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 1. С. 159.
4. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. // Адсорбция и адсорбенты. Киев, 1981. Вып. 9. С. 61.
5. Павлов С. А., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 2. С. 387.
6. Павлова Л. В., Павлов С. А., Изюмников А. Л., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 142.

7. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М., 1979. С. 106.
8. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых реакций в жидкости. М., 1980.
9. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Т. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
10. Глестон С. Теоретическая химия. М., 1950.
11. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М., 1979.
12. Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 145.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
03.10.89

S. A. Pavlov, L. V. Pavlova, M. A. Bruk

ON THE NATURE OF THE COMPENSATIONAL EFFECT
IN ELEMENTARY ACTS OF SURFACE DIFFUSION AND GROWTH
OF KINETIC CHAINS IN THE COURSE OF POLYMERIZATION
OF MONOMERS IN THE ADSORBED STATE

S u m m a r y

From the experimental study of rates of elementary stages of surface diffusion and growth of kinetic chains of some vinyl monomers adsorbed on the aerosil surface the correlation between energies of activation and preexponents has been found both for coefficients of surface diffusion and rate constants of chain propagation. The observed phenomenon is explained by the existence of the correlation between the entropy and enthalpy of adsorbed molecules. These assumptions are confirmed by results of the study of copolymerization of monomers having the different strength of binding with surface adsorption centres.