УДК 538.975
ББК 22.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ И СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА [1]

О.А. Давлетова, И.В. Запороцкова, Т.Ф. Панченко

В данной статье представлены результаты расчетов сорбционных свойств пиролизованного полиакрилонитрила в отношении фтора и серы, выполненные в рамках модели молекулярного кластера с помощью полуэмпирической схемы MNDO. Выполненные исследования показали возможность адсорбции атомов фтора и серы на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила. Обнаружено, что двухслойная структура ППАН является более эффективным адсорбентом для атома серы по сравнению с монослоем.

Ключевые слова: *пиролизованный полиакрилонитрил, допирование, адсорбция, сульфидирование, фторирование.*

© Давлетова О.А., Запороцкова И.В., Панченко Т.Ф., 2013

Материалы, которые использует человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. В настоящее время широчайшее распространение получили полимерные материалы, которые используются практически во всех областях техники и быта. Ученые синтезируют новые виды полимеров и получают модификации уже известных. Основным направлением исследований в этой области является развитие теоретических основ для получения и изучения структуры и свойств новых композиционных полимерных материалов. Полиакрилонитрил является наиболее интересным в связи с возможными областями применения и широко распространенным полимером. Для модифицирования его химических свойств и получения его нанообразований используют механизм самоорганизации структуры при взаимодействии ИК-излучения с полимером. В результате был получен так называемый пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН) [6]. Ранее нами была исследована сорбционная активность ППАН в отношении легких атомов газовой фазы [2; 4]. В данной статье представлены результаты расчетов сорбционных свойств пиролизованного полиакрилонитрила в отношении фтора и серы, выполненные в рамках модели молекулярного кластера (МК) с помощью полуэмпирической схемы MNDO [7; 8].

В качестве объекта исследования был выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота (от общего числа атомов). Расстояние между атомами в слое составляет 1.4 Å. Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов на поверхности монослоя полимера: 1) над атомом углерода; 2) над центром связи C – C; 3) над центром углеродного гексагона [1]. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением адсорбирующихся атомов к поверхности ППАН. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты установили возможность адсорбции атомов фтора на монослое ППАН [3; 5; 9].

Рассмотрим подробнее адсорбцию атома фтора над атомом углерода гексагона, в котором присутствует один атом азота. Анализ результатов показывает, что энергетическая кривая взаимодействия слоя полимера и атома фтора имеет один минимума на расстоянии R = 1.5 Å. Для того чтобы оказаться в точке минимум, атом F должен преодолеть потенциальный барьер E_a, отождествляемый с энергией активации, равный 0.9 эВ. Энергия адсорбции в

этом случае $E_{ад}$ = – 4.43 эВ. Данный минимум соответствует случаю химической адсорбции атома F на поверхности монослоя и его можно объяснить образованием химической связи между F и поверхностным центром углерода.

Преодоление атомом фтора потенциального барьера возможно классическим и туннельным путями. Первый способ предполагает увеличение энергии атома до тех пор, пока она не превысит максимальную точку на потенциальной поверхности. За счет дисперсии скоростей атомов всегда существуют частицы с относительно большой энергией. Используя квазиклассическое приближение, можно оценить долю атомов F, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера E_a при распределении атомов по максвелловскому закону при температуре *T*. Эта доля частиц будет определяться известной формулой:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \qquad (1)$$

где *k* – постоянная Больцмана;
T – абсолютная температура.

Считаем, что газ атомов фтора обладает температурой *T* = 1000 *K*. Простые расчеты дают a = 3.2 г 10^{-5}.

Число частиц массой *m*, присоединившихся к поверхности полимера за единицу времени (скорость реакции), можно найти, используя выражение (в приближении, что каждое столкновение приводит к положительному результату – захвату атома фтора):

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} n\alpha, \qquad (2)$$

где *n* – концентрация атомов F, масса атома фтора *m* = 3.1 г 10^{-26} кг. При описанных выше условиях скорость реакции будет равна v_s=8.5 × 10^{-6} *n*.

Второй способ преодоления барьера для частиц, обладающих средней энергией при заданной температуре, как говорилось выше, подбарьерный, или туннельный. Вероятность туннелирования легко посчитать, воспользовавшись формулой квазиклассического приближения, аппроксимируя потенциальный барьер с пиком в точке R_a квадратичным потенциалом:

$$E(R) = E_a - \frac{K(R - R_a)^2}{2}, \qquad (3)$$

где K = 2(E_a–E(F))/d^2 – коэффициент, который находится из граничных условий E (R) = E (F);
d – характерная полуширина потенциального барьера;
E(F) = 3*kT*/2 - кинетическая энергия налетающего на барьер атома фтора (для заданной выше температуры равна ~ 0.1 эВ).

Тогда вероятность прохождения частицы массы m через квадратичный потенциальный барьер высотой E_a и характерной полушириной *d* будет определяться формулой:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi d(E_a - 1.5kT}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E_a}}\right). \qquad (3)$$

Выбирая характерную полуширину барьера *d* = 0.4 E, получим значение вероятности *w* ~ 10^{-8} c^{-1}. Тогда вероятность прохождения исходного числа атомов F сквозь барьер будет равна *w* ~ 10^{-31} c^{-1}, то есть вероятность туннелирования чрезвычайно мала.

Анализ результатов оптимизации геометрии рассмотренный системы обнаружил, что, вследствие адсорбции атома фтора на атом углерода поверхности полимера, три связи C – C гексагона, на котором происходит присоединение F, незначительно удлинились по сравнению с начальными значениями. То есть адсорбция атома F практически не вызывает деформации поверхности монослоя (рис. 1).

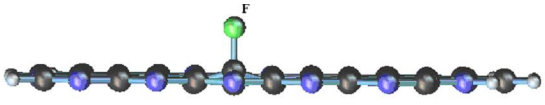

Рис. 1. Процесс взаимодействия атома фтора с монослоем ППАН: F на расстоянии R=1,5 Å

Далее были выполнены расчеты процесса присоединения атома фтора к поверхностному центру монослоя полимера в присутствии хемосорбированного фтора. Выбирались два различных атома углерода поверхности, на которые будет адсорбироваться второй атом фтора: *1* – адсорбционный центр является первым соседом атома с присоединенным фто-

ром; *2* – адсорбционный центр является вторым соседом атома с присоединенным фтором (рис. 2). Анализ результатов показал, что положение адсорбционного центра относительно атома, на котором адсорбировался фтор, оказывает существенное влияние на процесс присоединения второго атома F (рис. 3).

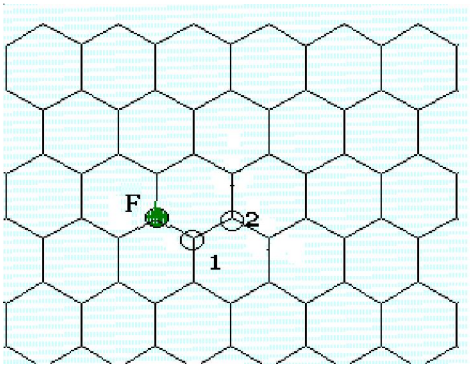

Рис. 2. Плоскость пиролизованного полиакрилонитрила с указанием положений адсорбирующегося атома фтора относительно хемосорбированного фтора

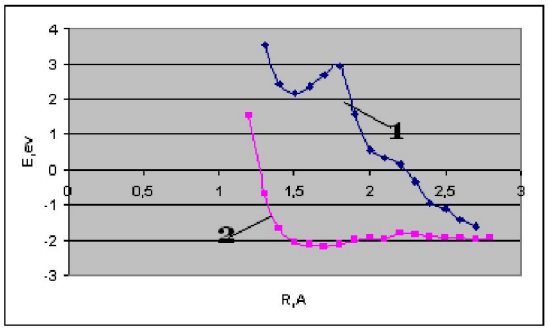

Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии процесса адсорбции атома F на поверхность ППАН в присутствии хемосорбированного атома фтора: кривая *1* – атом фтора адсорбируется на атом в положении 1; кривая *2* – атом фтора адсорбируется на атом в положении 2

Так, при адсорбции фтора на атом 1, реализуется только физическая адсорбция, а при адсорбции на атом 2 присутствие на поверхности еще одного атома фтора не оказывает существенного влияния на энергетические характеристики. Для образования химической связи между F и поверхностным центром C необходимо, чтобы частица преодолела потенциальный барьер высотой E_a, который на 0.79 эВ ниже соответствующего барьера для случая одиночной адсорбции. Однако энергия образования химической связи E_{ch} = – 2.19 эВ, что почти в 2 раза меньше соответствующего значения для случая одиночной адсорбции. Расстояние, на котором наблюдается химическая адсорбция, совпадает со случаем одиночной адсорбции (рис. 4).

Исследования сульфидирования данного нанополимерного материала (как теоретические, так и экспериментальные) к настоящему моменту практически не проводились. Поэтому были выполнены расчеты процесса адсорбции атома серы на поверхности ППАН, это позволит определить возможность создания полимеров на основе ППАН, которые, благодаря связующему их атому серы, могут обладать выдающимися упругими свойствами, намного превосходящими упругие свойства отдельных материалов. В качестве адсорбента были выбраны монослой полимера варианта 1 и его симметричная двухслойная структура. Исследованы 3 варианта присоединения атома S к поверхности слоя: 1) над атомом углерода поверхности; 2) над серединой связи C – C; 4) над центром углеродного гексагона.

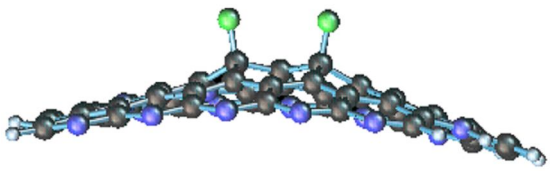

Рис. 4. Монослой ППАН с двумя хемосорбированными атомами фтора

Пошаговое приближение атома серы вдоль перпендикуляра к поверхности полимера позволило построить зависимости полной энергии получающихся адсорбционных комплексов от расстояния атома S до выбранного центра на поверхности. Для всех предложенных вариантов адсорбции и для двух выбранных адсорбентов кривые потенциальной энергии качественно подобны, на кривых существуют минимумы энергии (см. рис. 5). Для всех рассмотренных адсорбционных комплексов установлено оптимальное расстояние адсорбции и определена энергия адсорбции (см. табл. 1).

Таблица 1

Энергии ($E_{ад}$) и расстояния адсорбции ($R_{ад}$) атома серы на внешней поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

Тип адсорбента	Способы присоединения					
	1		2		3	
	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, $\overset{0}{A}$	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, $\overset{0}{A}$	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, $\overset{0}{A}$
монослой	–0.33	2.1	–0.4	2.0	–0.3	2.2
двухслойная структура	–1.12	2.1	–1.44	2.0	–1.09	2.3

Анализ результатов показал, что предложенные три варианта адсорбции для всех рассмотренных типов ППАН являются практически равновероятными, энергетически более выгодным является адсорбция атома серы на середине связи С – С. Расстояния адсорбции велики и соответствуют слабому ван-дер-ваальсовскому взаимодействию, то есть реализуется физическая адсорбция. Необходимо отметить, что для двухслойной структуры энергия адсорбции больше, чем для монослоя. Это свидетельствует о том, что двухслойная структура является более эффективным адсорбентом для атома серы (рис. 6).

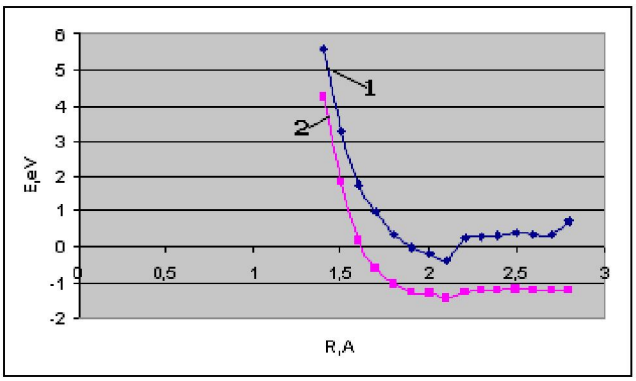

Рис. 5. Кривая потенциальной энергии процесса адсорбции атома серы как функция расстояния между атомом водорода и адсорбента: кривая *1* – адсорбентом является монослой ППАН; кривая *2* – адсорбент – двухслойная структура полимера

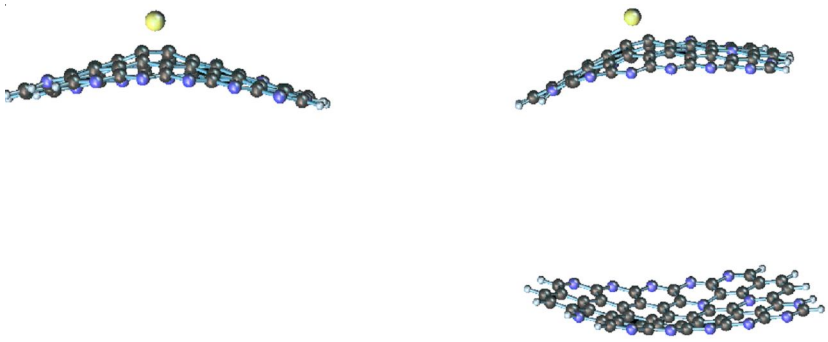

Рис. 6. Адсорбция атома серы на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

Заключение

В процессе выполнения работы были получены следующие основные результаты и сделаны выводы.

1. Выполненные исследования доказали возможность адсорбции атомов фтора и серы на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила.

2. Изучены механизмы присоединения атомарного фтора к поверхности монослоя ППАН. Установлено, что атом азота в структуре не влияет на процесс фторирования.

3. Изучен процесс сульфидирования монослоя ППАН и установлен факт реализации слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия, соответствующего физической адсорбции. Обнаружено, что двухслойная структура ППАН является более эффективным адсорбентом для атома серы по сравнению с монослоем.

ПРИМЕЧАНИЕ

[1] Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.B37.21.0080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлетова, О. А. MNDO-исследования процесса адсорбции легких атомов на монослое пиролизованного полиакрилонитрила / О. А. Давлетова // 15 Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15). – Кемерово-Томск : АСФ Россия, 2009. – С. 57–59.

2. Запороцкова, И. В. Адсорбционные свойства однослойного и многослойного пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Вестник ВолГУ. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2009–2010. – № 4. – С. 37–41.

3. Запороцкова, И. В. Исследование процесса адсорбции атома фтора на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, В. В. Козлов // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : сб. тр. I Междунар. казахст.-рос.-япон. науч. конф. и VI рос.-япон. семинара. – Усть-Каменогорск : Интерконтакт Наука, 2008. – С. 356–359.

4. Запороцкова, И. В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Материалы электрон. техники. – 2008. – № 1. – С. 59–65.

5. Запороцкова, И. В. Фторирование углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф., г. Волгоград, 10–11 дек. 2008 г. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2008. – С. 363–371.

6. Козлов, В. В. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В. В Козлов [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Материалы электрон. техники. – 2004. – № 4. – С. 45–49.

7. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.

8. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

9. Zaporotskova, I. V. Fluorination of carbon nanostructures on the base of pyrolized polyacrylonitrile / I. V. Zaporotskova, O. A. Davletova // Fullerenes and Atomic clusters : abstracts of invited lectures, 6–10 July, 2009 & contributed papers. – Saint-Peterburg : Nauka, 2009. – P. 246.

RESEARCH OF FLUORIATION AND SULPHIDATION PYROLYZED POLYACRYLONITRILE

O.A. Davletova, I.V. Zaporotskova, T.F. Panchenko

This article presents the results of calculations of the sorption properties of pyrolyzed polyacrylonitrile against fluorine and sulfur, made in the framework of the molecular cluster using semiempirical MNDO scheme. Performed studies showed the possibility of adsorption of fluorine and sulfur on the surface of the pyrolyzed polyacrylonitrile. Found that the two-layer structure PPAN is more efficient adsorbent for the sulfur atom in comparison with the monolayer.

Key words: *pyrolyzed polyacrylonitrile, doping, adsorption, sulfidizing, fluoridation.*