

УДК 678.675:532.72:546.226-325

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИФФУЗИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИКАПРОАМИД МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО
 $D \rightarrow H$ ОБМЕНА

*B. С. Маркин, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков,
A. Н. Мачулис*

В настоящее время большой практический интерес представляет исследование проникновения агрессивных сред в полимерные материалы, которое сопровождается химической деструкцией последних. Изучение данного явления осложняется тем, что оно состоит из двух одновременно протекающих процессов: диффузии и химической реакции. Для исследования диффузии жидкых и газообразных сред в полимеры применяется много методов: привес, набухание, проницаемость, интерферометрический, изотопный и др. Эти методы позволяют судить о растворимости низкомолекулярных веществ в полимерах, о механизме переноса в твердом теле, что в свою очередь дает знание об упругости и конформации молекулярных цепей, об их общей морфологии. Применение аналогичных методов для изучения химической деструкции полимерных материалов, например привеса и скорости движения фронта диффузата по изменению окраски [1], оказывается неудовлетворительным, ввиду невозможности четкого разделения диффузионного и химического процессов. Трудность математического описания процесса диффузии с последующей химической реакцией заключается в том, что он идет в несколько стадий [2, 3]: 1) адсорбция молекул сорбата на поверхности полимера, 2) макродиффузия в объем полимера до установления равновесной концентрации, 3) микродиффузия в элементарную ячейку полимера, содержащую реакционноспособную группу, 4) химическая реакция. Так как константы скоростей отдельных стадий обычно не известны, получить совместное решение диффузионного и кинетического уравнений в общем виде трудно. Обычно прибегают к приближенному расчету, например, в работе [3] путем изменения условий эксперимента регулировали скорости отдельных стадий и, применяя электронно-вычислительную машину для обработки результатов, оценили константы скоростей отдельных стадий, однако подобное варьирование начальных и граничных условий не всегда возможно.

Для понимания механизма химической деструкции полимерных материалов важно знать доступность определенных функциональных групп макромолекул в процессе сорбции, так как химическая реакция начинается только при подходе сорбата к реакционноспособному центру. Данную проблему удобно изучать на такой системе, где химическая реакция достаточно проста и скорость ее превосходит скорость диффузии. В этом случае диффузия является лимитирующей стадией процесса, и кинетика химической реакции должна подчиняться диффузионному уравнению с соответствующими начальными и граничными условиями. В качестве модельной реакции нами была взята реакция изотопного обмена $H \rightarrow D$ в поликапропамидной пленке при диффузии в нее D_2O и водных растворов H_2SO_4 .

Материалы и методика исследования

В работе использовали пленки двух типов: промышленную пленку ПК-4 (ТУ УХП 17-58) и пленку, полученную прессованием гранул поликапроамида при 220° и $p = 150 \text{ кг/см}^2$.

Для дейтерирования пленок применяли 99,6% D_2O . Серную кислоту очищали кипячением с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и последующей перегонкой.

Поликапроамидную пленку известной толщины погружали в бюкс, содержащий D_2O при 25° . Через определенное время пленку извлекали из D_2O ; осушали фильтровальной бумагой и снимали ее ИК-спектр на приборе UR-20. После этого ее снова погружали в D_2O на определенное время, и описанную операцию повторяли. Во время нахождения пленки в бюксе происходит диффузия молекул D_2O в полимер с последующим обменом $\text{D} \rightarrow \text{H}$ в группе $-\text{CONH}-$. В результате обмена в ИК-спектре пленки появляются полосы поглощения валентного колебания $-\text{ND}$ в области $2200-2600 \text{ см}^{-1}$.

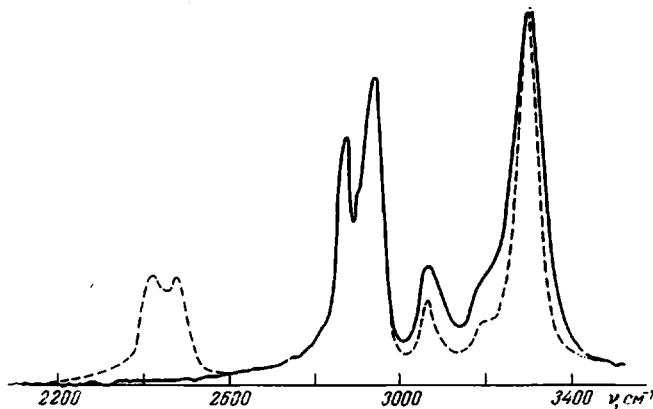


Рис. 1. Изменение ИК-спектра поликапроамидной пленки при дейтерировании ($d = 8 \text{ мк}$). Сплошная линия — исходная, пунктирующая линия — дейтерированная пленка

(рис. 1). В наших опытах кинетику $\text{D} \rightarrow \text{H}$ обмена исследовали по изменению интенсивности полосы поглощения 2480 см^{-1} . При построении кинетической кривой процесса обмена на оси абсцисс откладывали общее время нахождения пленки в D_2O . Извлечение пленки из D_2O , осушка фильтровальной бумаги и запись ИК-спектра занимает ~ 5 мин, за это время происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения ND за счет обратного обмена $\text{H} \rightarrow \text{D}$ с влагой воздуха на поверхности пленки, однако это изменение может быть учтено *.

При изучении проникновения водных растворов H_2SO_4 методика была видоизменена. Необходимое количество пленок в виде кружков диаметром 35 мк прокладывали стеклянными кольцами и стопку опускали в бюкс, содержащий D_2O . Пленки выдерживали в D_2O несколько суток до окончания процесса обмена (время, необходимое для полного обмена, определяли в предварительных экспериментах), затем извлекали из бюкса и откачивали при комнатной температуре под давлением $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ в течение суток до исчезновения фона в области $2200-2700 \text{ см}^{-1}$, связанного с поглощением сорбированной D_2O . Если эти предварительно дейтерированные пленки погружать в раствор H_2SO_4 , на определенное время и затем снимать их ИК-спектр, будет происходить уменьшение исходной интенсивности полосы поглощения 2480 см^{-1} за счет обратного обмена $\text{H} \rightarrow \text{D}$. Преимущества этого метода в том, что нет необходимости иметь растворы D_2SO_4 различной концентрации и в том, что уменьшение интенсивности полосы поглощения на воздухе во время записи ИК-спектра меньше, чем при прямом процессе сорбции D_2O .

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для проверки предположения, что в состоянии насыщения обмен $\text{D} \rightarrow \text{H}$ происходит равномерно по всему объему пленки, а не в приповерхностной зоне, для пленок, полученных прессованием, была изучена зависимость интенсивности полосы поглощения 2480 см^{-1} в состоянии насыщения от

* Максимальная ошибка не более 5%.

толщины пленки. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что количество обменных CONH-групп пропорционально толщине образца. Определение процентного содержания амидных связей, доступных обмену при сорбции D₂O, по ИК-спектрам оказывается пока дискуссионным. Известно [4—6], что в поликарбонате помимо аморфной фазы существует несколько типов кристаллических модификаций α-, β-, γ- и т. д., которые могут присутствовать в образце одновременно. Воздействием воды, растворами некоторых солей, температурой, механическим напряжением и пр. можно изменять относительное содержание этих модификаций. Кроме того, исследованиями Миайаке [7] показано, что все полиамиды содержат не более 1% CONH-групп, не связанных водородными связями. Однако по вопросу отнесения полос поглощения валентного колебания NH 3080, 3200 и 3300 см⁻¹ к аморфной или кристаллической фазе многие авторы [8—11] придерживаются различных точек зрения. Твердо установлено лишь, что при дейтерировании падение интенсивности полос поглощения 3080 и 3300 см⁻¹ сопровождается появлением полос поглощения 2430 и 2480 см⁻¹ [9], а также, что в процентном отношении полоса 3080 изменяется сильнее, чем 3300 см⁻¹ [11].

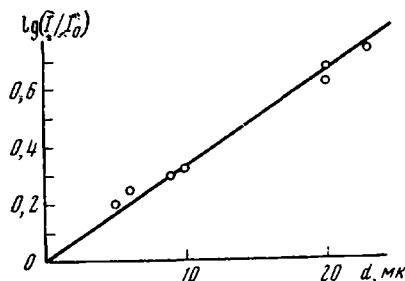


Рис. 2. Зависимость предельного значения оптической плотности полосы 2480 см⁻¹ от толщины пленки

1 — исходная пленка (содержит ~ 3% влаги); 2 — обработанная пленка (кипятование в H₂O в течение 6 час., затем сушка в вакууме 24 часа). Опыты велись параллельно на двух пленках

Нами было проведено измерение интегральных интенсивностей полос поглощения 3080 см⁻¹ и 3300 см⁻¹ до дейтерирования и после на пленке, толщиной 5 мк при комнатной температуре. Оказалось, что полоса 3080 см⁻¹ уменьшается на 50 ± 5%, а полоса 3300 см⁻¹ — на 20 ± 5%.

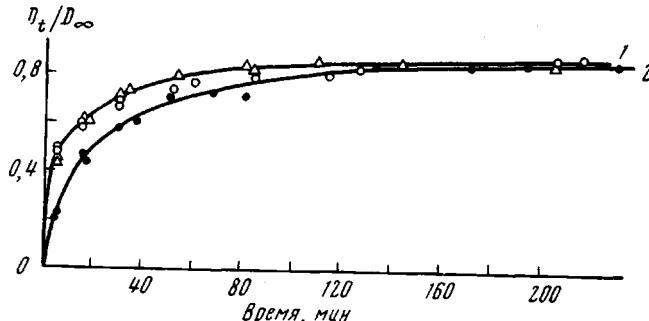


Рис. 3. Кинетика обмена D → H в ПК-4, d = 55 ± 2 мк, 25°:

1 — исходная пленка (содержит ~ 3% влаги); 2 — обработанная пленка (кипятование в H₂O в течение 6 час., затем сушка в вакууме 24 часа). Опыты велись параллельно на двух пленках

Учитывая вышесказанное, можно лишь отметить, что при комнатной температуре обменивается на дейтерий 50% групп CONH, фазовому состоянию которых соответствует полоса поглощения 3080 см⁻¹ и 20% групп CONH, фазовому состоянию которых отвечает полоса 3300 см⁻¹. Так как при толщинах пленки более 10 мк интенсивность полос поглощения 3080 и 3300 см⁻¹ слишком велика, при кинетических исследованиях мы следили за изменением интенсивности полосы валентного колебания ND 2480 см⁻¹, причем для пленок, толщиной ~ 50 мк, использовали разбавленную D₂O. На рис. 3 представлены кинетические кривые изотопного обмена в пленках ПК-4 в различном исходном состоянии. Из рисунка видно, что обмен в обработанной пленке идет медленнее, чем в необработанной. Это связано с тем, что при кипячении исходной пленки снимается ориентация, кото-

ую она получила в процессе производства (следовательно, изменяется коэффициент диффузии) из нее вымываются олигомеры*, которые находятся в аморфной фазе и легко дейтерируются.

Для изучения скорости проникновения растворов H_2SO_4 в ПК-4 нами была исследована кинетика обратного обмена $H \rightarrow D$ при сорбции пленкой

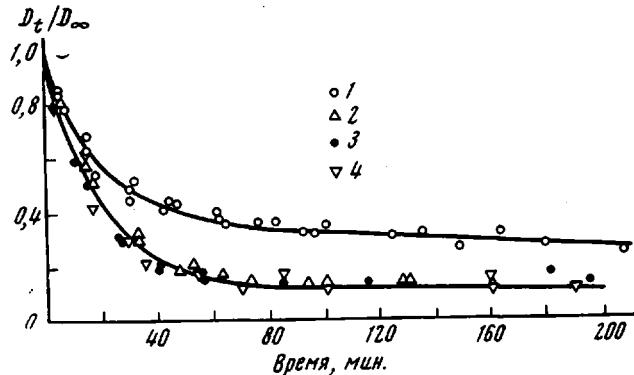


Рис. 4. Кинетика $D \rightarrow H$ обмена при сорбции воды и водных растворов H_2SO_4 пленкой ПК-4, $d = 55 \pm 2 \text{ мк}$, 25° :
1 — H_2O (3 пленки); 2 — 1,4; 3 — 3,1; 4 — 10% H_2SO_4 (2 пленки)

водных растворов H_2SO_4 . Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Можно отметить, что в пределах точности эксперимента ($\sim 5\%$) скорости обмена в растворах различной концентрации совпадают, хотя в общем они выше, чем в H_2O . Следует отметить также, что применение данной методики для изучения проникновения растворов H_2SO_4 более чем 20%-ной концентрации ограничено: пленка мутнеет и начинает сильно поглощать в области $1000-3000 \text{ см}^{-1}$, что связано, по-видимому, с растворением пленки.

Если лимитирующей стадией процесса обмена является диффузия, то кинетика обмена должна описываться соответствующим диффузионным уравнением. Однако в силу того, что сам процесс диффузии включает несколько стадий, применение уравнения диффузии для одномерного случая с постоянным коэффициентом диффузии [12]

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}} \quad (1)$$

(где M_t — количество сорбированного вещества к моменту времени; M_{∞} — равновесное количество сорбата; l — толщина пленки; D — коэффициент диффузии) может дать лишь полукачественное описание процесса. Вычисления показывают, что для времени диффузии 5 мин. (1) можно ограничиться первым членом ряда и из соотношения

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} \quad (2)$$

по известным значениям $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ и t найти коэффициент диффузии. В таблице приведена зависимость D от времени для процесса $D \rightarrow H$ обмена в исходной и обработанной водой пленках. Коэффициент D вычисляли из уравнения (2). Зависимость D от времени для исходной пленки говорит о том, что применение уравнение (2) в данном случае неоправдано, оно может

* В нашем эксперименте пленка ПК-4 после кипячения в воде в течение 6 час. теряла 10% веса.

Таблица
**Значения коэффициента диффузии D ,
 вычисленные по уравнению (2) для
 кинетических кривых $D \rightarrow H$ обмена в D_2O
 $(d = 55 \pm 2 \text{ мк}, 25^\circ)$**

Исходная пленка ПК-4		Обработанная пленка ПК-4	
Время, мин.	$D \cdot 10^9, \text{ см}^2/\text{сек}$	Время, мин.	$D \cdot 10^9, \text{ см}^2/\text{сек}$
5	5 ± 1	5	$0,20 \pm 0,04$
15	$2,9 \pm 0,5$	15	$1,1 \pm 0,2$
30	$2,0 \pm 0,4$	30	$1,1 \pm 0,2$
60	$1,5 \pm 0,3$	60	$0,9 \pm 0,2$
100	$1,0 \pm 0,2$	100	$0,7 \pm 0,2$

лишь оценить порядок коэффициента диффузии — $\sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Более удовлетворительным оказалось применение уравнения (2) к описанию процесса обмена в обработанной пленке. Из таблицы видно, что только на начальном участке процесс сорбции не подчиняется уравнению диффузии. Подобное явление отмечалось ранее [2] при изучении сорбции паров полимерами, где было показано, что после проведения цикла сорбции — десорбции повторная сорбция хорошо описывается диффузионным уравнением.

Следовательно, метод ИК-спектроскопии (с использованием реакции изотопного обмена) можно применять для исследования кинетических закономерностей и механизма диффузии водных растворов кислот в полiamиды.

Выводы

1. Раазработана методика исследования диффузии воды и водных растворов H_2SO_4 в полiamидные пленки по реакции изотопного обмена $D \rightarrow H$.
2. Изучено влияние предварительной обработки пленки на кинетику изотопного обмена $D \rightarrow H$ при сорбции воды.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Тихомирова и др., Пласт. массы, 1962, № 12, 40.
2. Р. М. Васенин, И. О. Чернова, Высокомолек. соед., 8, 2006, 1966.
3. Радиационная химия полимеров, под ред. В. Л. Карпова, изд-во «Наука», 1966, стр. 228.
4. Y. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
5. D. C. Vogel song, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
6. H. Arimoto, J. Polymer Sci., A2, 2283, 1964.
7. A. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 28, 2685, 1963,
10. B. Schneider et al., Collect. Czechosl. Chem. Communic., 27, 1749, 1962.
11. Б. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., 2, 1015, 1969.
12. W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases. Academic Press, Inc., N. Y., 1952.

KINETICS OF DIFFUSION OF SULFURIC ACID SOLUTIONS INTO POLYCAPROAMIDE FILM AS STUDIED BY ISOTOPE $D \rightarrow H$ EXCHANGE

V. S. Markin, Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov, A. N. Machulis

Summary

Technique for study of diffusion of aqueous acid solutions in polyamide film on isotope exchange reaction has been developed. Kinetics of $H \rightarrow D$ and $D \rightarrow H$ exchange in aqueous H_2SO_4 solutions have been studied on the commercial polycaproamide film (I) and the one prepared by moulding from granulae (II). The rate of H_2O diffusion into II is lower than into I. Addition of the acid strongly increases the diffusion rate into II and hardly into I. The results are explained in terms of multistage character of the diffusion process and of differences of the film structure. The effect of prior treatment of I on the following D_2O sorption has been studied.