

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 12

УДК 541(64+127):621.385.8

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО D → H ОБМЕНА В ПОЛИКАПРОАМИДНОЙ ПЛЕНКЕ ПУТЕМ АНАЛИЗА РЕШЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ НА ЭВМ

*В. С. Маркин, Ю. Г. Ткач, Ю. В. Моисеев,
Г. Е. Заиков*

Изучена кинетика D→H и H→D обмена в промышленной полиамидной пленке ПК-4 при диффузии паров воды при 25°. Применение специальной кюветы позволило регистрировать кинетику обмена по изменению ИК-спектра пленки непрерывным методом. Предложена схема кинетических уравнений, описывающая процесс обмена. Решение системы уравнений получено численно на ЭВМ. Анализ решения позволил определить значения эффективных констант скоростей реакций, характеризующих обмен, и показать, что в области низких давлений паров воды наличие в пленке реакции $D_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HOD$ не влияет существенно на кинетику процесса обмена.

При протекании химической реакции в матрице полимера наряду с самой химической реакцией происходят процессы диффузии исходных веществ и продуктов реакции. Реакции изотопного обмена являются удобными моделями, поскольку все участвующие в химической реакции вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Данная работа посвящена исследованию кинетики реакции изотопного D→H обмена в поликапроамидной пленке.

Как известно, метод изотопного D→H обмена с успехом применяется в различных областях химии для решения ряда проблем, связанных с идентификацией частот колебаний отдельных связей, с определением доступности и реакционной способности функциональных групп молекулы в ходе химической реакции и др. В работе [1] была показана возможность применения изотопного метода для изучения процесса проникновения воды и водных растворов неорганических кислот в полимерные пленки. Были так же отмечены трудности, связанные с количественной интерпретацией экспериментальных данных в условиях, когда скорости химической реакции и диффузии сравнимы. Поскольку аналитическое решение для системы диффузионно-кинетических уравнений существует в ограниченных случаях, общепринятым подходом в настоящее время является численное решение таких систем уравнений на ЭВМ. Цель данной работы — определение эффективных констант скоростей реакций, протекающих в поликапроамидной пленке при диффузии в нее паров D₂O.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали промышленную поликапроамидную пленку ПК-4 (ТУУХП 17-58) толщиной ~60 мкм, которую до проведения экспериментов по диффузии предварительно кипятили 5 час. в дистиллированной воде в атмосфере инертного газа. При кипячении из пленки удаляется мономер и олигомеры, а кроме того, кристаллическая фаза полностью переходит в α -модификацию [2]. Растворимость паров воды в пленке и их коэффициент диффузии при различном относительном

давлении определяли при 25° на весах Мак-Бена по методике [3]. Для изучения кинетики D→H обмена в процессе диффузии паров D₂O в пленку, ее помещали в специальную термостатированную кювету с окошками из флюорита. Кювета была соединена с вакуумной установкой, с помощью которой можно, не изменения положения пленки в луче спектрометра UR-20, удалять из нее влагу и напускать пары D₂O при необходимом давлении. Интерпретация изменений ИК-спектра пленки при дейтерировании и способ построения кинетических кривых описаны в [1].

Результаты и их обсуждение

Нами была изучена как кинетика реакции D→H обмена при диффузии паров D₂O в пленку, так и реакция обратного обмена H→D при диффузии паров H₂O в предварительно дейтерированную пленку. Во всех случаях до проведения эксперимента по изотопному обмену, пленку ва-

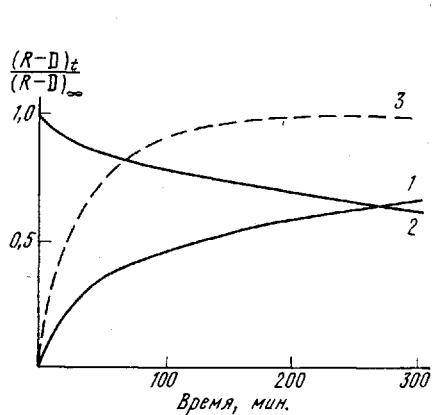


Рис. 1

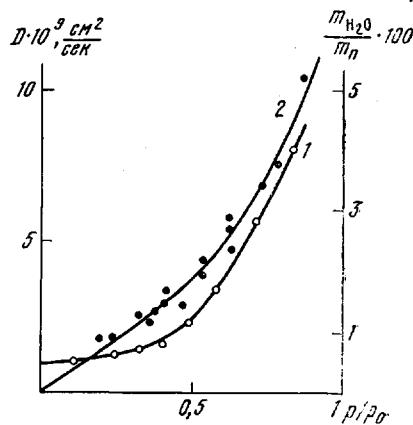


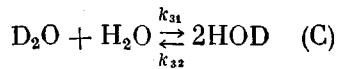
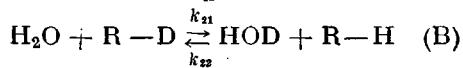
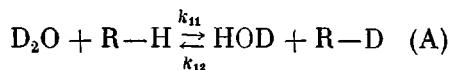
Рис. 2

Рис. 1. Кинетика прямого (1) и обратного обмена (2) в ПК-4 при 25° и давлении паров воды 10 torr и процесс сорбции паров воды при тех же условиях (3)

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии (1) и поглощения паров воды (2) от относительного давления

куумировали в течение суток при давлении $2 \cdot 10^{-2}$ torr. Типичные кинетические кривые, получающиеся при эксперименте на одной пленке, показаны на рис. 1, из которого видно, что процесс обратного обмена идет медленнее прямого. Объяснение этого эффекта будет дано ниже.

Остановимся на кинетических уравнениях, описывающих изотопный обмен. При диффузии D₂O в полиамидную пленку происходит реакция обмена D→H в амидной группе — CONH — (обменом на концевых группах NH₂ пренебрегаем ввиду малой их концентрации). В результате обмена появляются молекулы HOD, которые при вторичном обмене переходят в H₂O. Кроме того, возможен обмен между D₂O и H₂O внутри пленки. Таким образом, в пленке одновременно присутствуют три формы молекул воды, способные диффундировать по пленке и принимать участие в реакциях обмена. Если бы процесс шел в растворе, то уравнения, описывающие обмен, выглядели бы так:



Зная значения всех констант скоростей и начальные концентрации, можно написать и решить уравнения для изменения концентрации любого

реагента во времени. Однако в нашем случае необходимо учитывать изменение концентраций реагентов и за счет диффузии различных изотопных форм молекул воды, что приводит к системе нелинейных уравнений второго порядка, которая может и не иметь аналитического уравнения. Пренебрежем вначале реакцией С; это можно сделать ввиду незначительной суммарной концентрации всех трех изотопных форм воды в пленке (обоснование этого допущения будет дано в конце статьи), и для сокращения записи введем обозначения: $[D_2O] = P$; $[HOD] = Q$; $[H_2O] = Z$; $[R-H] = M$; $[R-D] = (M_0 - M)$, где M_0 — начальная концентрация доступ-

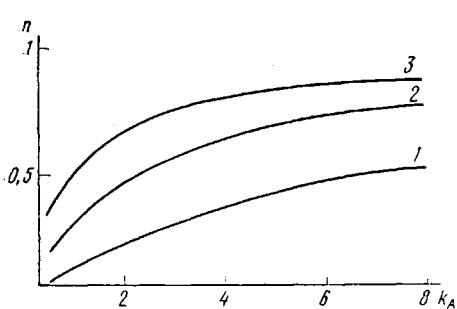


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени дейтерирования от величины K_A для растворов D_2O в H_2O с концентрациями 25 (1), 50 (2) и 75 вес. % (3)

Рис. 4. Распределение концентраций изотопных форм воды по глубине пленки при продолжительности реакции 60 мин. (прямой обмен)

1 — $[D_2O] \cdot 10^3$, 2 — $[M] \cdot 10^3$, 3 — $[HOD] \cdot 10^3$, 4 — $[H_2O] \cdot 10^3$

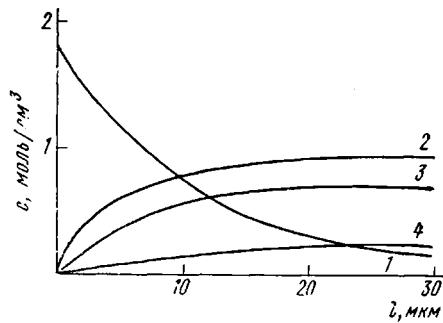


Рис. 4

ных обмену амидных групп. В предположении, что диффузия одномерная, система уравнений, описывающая изменение концентраций реагентов во времени, будет

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D(P + Q + Z) \frac{\partial P}{\partial x} \right] - k_{11}PM + k_{12}Q(M_0 - M) \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D(P + Q + Z) \frac{\partial Q}{\partial x} \right] + k_{11}PM - k_{12}Q(M_0 - M) + \\ &\quad + k_{21}Z(M_0 - M) - k_{22}QM \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D(P + Q + Z) \frac{\partial Z}{\partial x} \right] - k_{21}Z(M_0 - M) - k_{22}QM \\ \frac{\partial M}{\partial t} &= -k_{11}PM + k_{12}Q(M_0 - M) + k_{21}Z(M_0 - M) - k_{22}QM \end{aligned} \quad (I)$$

Произведем дальнейшие упрощения. Из известного соотношения для масс диффундирующих молекул и их коэффициентов диффузии $D_2/D_1 = \sqrt{m_1/m_2}$ находим, что $D_{H_2O} : D_{HOD} : D_{H_2O} = 1,05 : 1,03 : 1$. Следовательно, с хорошей точностью (5 %) можно считать коэффициенты диффузии трех изотопных форм воды одинаковыми. Далее, так как коэффициент диффузии зависит от концентраций, можно выбрать такую область относительных давлений водяного пара вне пленки, что D можно считать практически постоянным. С этой целью на весах Мак-Бена, дифференциальным методом была изучена зависимость коэффициента диффузии молекул H_2O в пленку от относительного давления паров. Из рис. 2, а видно, что до значения $p/p_0 = 0,4$ коэффициент диффузии меняется незначительно и его можно считать постоянным. После указанных упрощений система I при-

нимает более простой вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - k_{11}PM + k_{12}Q(M_0 - M) \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + k_{11}PM - k_{12}Q(M_0 - M) + k_{21}Z(M_0 - M) - k_{22}QM \quad (\text{II}) \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - k_{21}Z(M_0 - M) + k_{22}QM \\ \frac{\partial M}{\partial t} &= -k_{11}PM + k_{12}Q(M_0 - M) - k_{21}Z(M_0 - M) - k_{22}QM\end{aligned}$$

Поскольку для численного решения системы II необходимо знать граничные условия, сорбционным методом нами была определена зависимость растворимости паров воды в полимере от относительного давления при 25°. Из рис. 2, б видно, что при $p / p_0 = 0,4$ (именно при этом давлении изучали кинетику прямого и обратного изотопного обмена) максимальное влагопоглощение составляет 1,5 вес. % или $17,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Вопрос о концентрации амидных групп, доступных обмену, уже обсужден в [1]; добавим только, что по имеющимся литературным данным, различные методы дают расхождение в оценке доли доступных обмену амидных групп в одном и том же полимере. Например, в работе [4] приведены данные по определению содержания дейтерированных ($-COND-$)-групп в поликарбонате по привесу и по ИК-спектрам. Получены значения 41 и 53% соответственно. В нашей работе доля доступных обмену амидных групп являлась варьируемым параметром при решении системы II, но за отправное значение была принята величина 0,5 (это соответствует $10,3 \cdot 10^{-3}$ моль/см³), которая была получена по изменению интенсивности полосы поглощения валентного колебания связи N—H в процессе дейтерирования (3080 cm^{-1}).

Более сложным вопросом является определение значений констант скоростей k_{11} , k_{12} , k_{21} и k_{22} в реакциях А и В. Значения этих констант в твердой фазе неизвестны. Имеющиеся данные для жидкой фазы относятся не к растворам полимеров, а к модельным соединениям. Так, в работе [5] исследовали реакции изотопного обмена А и В в N-метилацетамиде. Было показано, что k_{11} и k_{21} в нейтральной водной среде близки. Однако мы не могли воспользоваться этими данными, поскольку значения констант скоростей в работе [5] определяли при избытке D₂O или H₂O, так что авторы пренебрегали как обратными реакциями, так и реакцией С. При изучении кинетики реакции D→H обмена в пленках с низкой сорбционной способностью пренебрегать обратными реакциями нельзя, поскольку концентрации изотопных форм воды могут быть сравнимы. В нашей работе были экспериментально оценены значения констант равновесий реакций А и В (K_A и K_B соответственно) следующим образом. Известно [6], что константа равновесия реакции С при 25° равна 4. Пользуясь этим, для реакций А и В легко получить соотношение $K_A \cdot K_B = 4$. Если дейтерировать пленку в различных по концентрации растворах D₂O в H₂O, то в зависимости от значений K_A и K_B степень дейтерирования будет различной. Из простых соображений можно получить формулу, определяющую степень дейтерирования — CONH-групп в зависимости от K_A и изотопного состава раствора, в котором проводят дейтерирование (предполагается, что исходный раствор берется в избытке, так что изменениями концентраций форм D₂O, H₂O и HOD можно пренебречь)

$$n = \frac{[R - D]}{[M_0]} = k_A \left/ \left(k_A + \frac{[HOD]}{[D_2O]} \right) \right., \quad (1)$$

где n — степень дейтерирования, $[R - D]$ и $[M_0]$ — равновесное и начальное значения концентраций групп ($-COND-$) и ($-CONH-$) соответственно, $[HOD]$ и $[D_2O]$ — концентрации изотопных форм воды в исходном растворе.

Для эксперимента были использованы растворы объемом 15 см³, содержащие 25, 50 и 70 вес.% D₂O; вес полимерной пленки ~0,020 г. На рис. 3 представлены графики зависимости степени дейтерирования от K_A для растворов различной концентрации, рассчитанные по уравнению (1). Степень дейтерирования определяли экспериментально по изменению интенсивности полосы поглощения 3080 см⁻¹. Значения равновесных концентраций HOD, H₂O и D₂O используемых растворов и полученные степени дейтерирования в них приведены в табл. 1.

Таблица 1
Степень дейтерирования в растворах D₂O + H₂O

D ₂ O, вес.%	D ₂ O _{равн} моль/л	H ₂ O _{равн} моль/л	HOD _{равн} моль/л	HOD D ₂ O	n
70	25,14	5,83	24,21	0,96	0,73±0,02
50	12,10	15,66	27,53	2,27	0,57±0,03
25	2,94	32,82	19,66	6,68	0,27±0,02

Из сопоставления экспериментально полученных степеней дейтерирования и рассчитанных по уравнению (1) (рис. 3) можно сделать вывод, что значение K_A находится в интервале 2,3–3,5. Поскольку значение K_A сильно влияет на совместное описание экспериментальных кинетических кривых процесса прямого и обратного обмена, было выбрано значение K_A=3, наилучшим образом удовлетворяющее экспериментальным данным. Как будет показано ниже, чем больше значение K_A, тем процесс обратного обмена медленнее прямого. После того как области значений K_A и K_B определены, для задания всех констант скоростей реакций A и B через k₁₁ необходимо ввести соотношение y=k₂₂/k₁₂, которое не может быть определено экспериментально, но значение которого также влияет на хорошее совместное описание процессов прямого и обратного обмена. Таким образом, поскольку значения отдельных констант, входящих в систему II, определены экспериментально с некоторой ошибкой, либо вообще неизвестны, варьируемых параметров при решении системы II оказалось четыре: k₁₁, K_A, y и M₀.

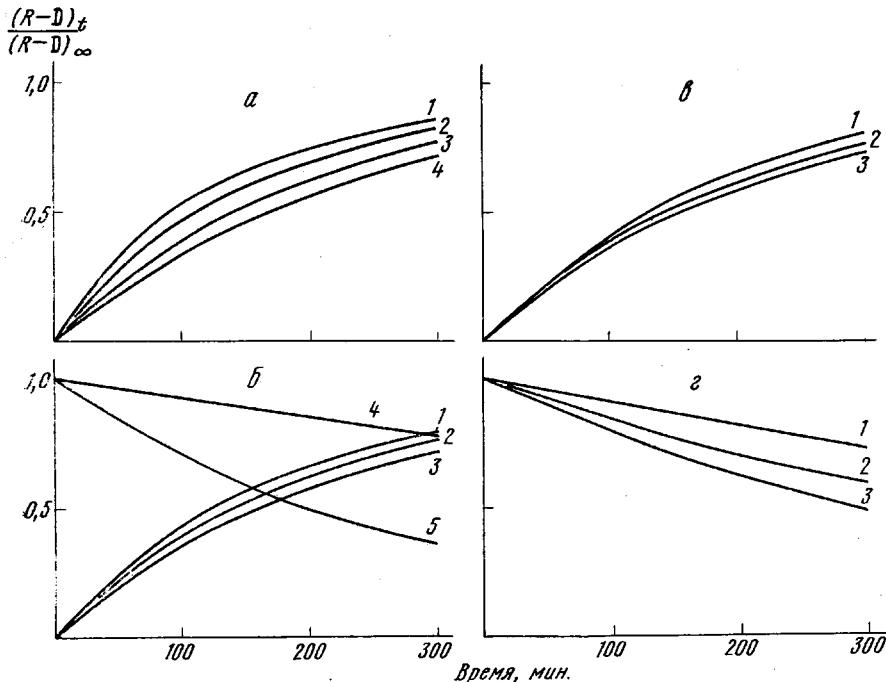
Известно, что при использовании метода конечных разностей для решения неоднородных уравнений параболического типа возникают два принципиальных вопроса: 1) устойчивость решения и 2) сходимость решения при уменьшении размеров сетки [7]. В нашем случае проблема упрощается благодаря тому, что известно аналитическое решение уравнения диффузии в слой толщины l, которое для одномерного случая и при постоянных граничных условиях имеет вид

$$\frac{\Phi_t}{\Phi_\infty} = 1 - \frac{8}{\eta^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \eta^2 D t}{l^2}}, \quad (2)$$

где Φ_t и Φ_∞ – текущее и равновесное количество сорбированной воды соответственно.

Это означает, что какое бы ни было соотношение концентраций трех изотопных форм воды в полимере, для любого момента времени можно указать их суммарное содержание в пленке, пользуясь решением уравнения (2). Именно существование аналитического решения уравнения (2) позволяет контролировать погрешность решения системы II путем сравнения содержания трех изотопных форм воды в пленке в ходе реакции со значением, даваемым уравнением (2). Такой контроль дает возможность выбрать оптимальный шаг по времени и координате, обеспечивающий минимальное время счета одного варианта констант на БЭСМ-4 (~1,5 мин.).

В качестве примера на рис. 4 показаны распределения концентраций трех изотопных форм воды и $-\text{CONH}$ -групп по толщине пленки, полученные при решении системы II для времени 60 мин. Так как диффузия в пленку — двухсторонняя, распределение концентраций симметрично относительно центра пленки ($l/2=30 \text{ мкм}$). На рис. 5 показано влияние изменения значений варьируемых параметров на характер решения системы



Гр. 5. Влияние варьируемых параметров k_{11} (а, γ), y (б) и M_0 (δ) на характер решения системы II при $K_A=3$ и $K_B=1,33$. Кривые 4 и 5 на рис. б относятся к обратному обмену:

а — $y=0,5$; $M_0=10,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$; б — $k_{11}=1,8 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль·мин}$; $M_0=10,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$;
в — $y=0,5$; $k_{11}=1,8 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль·мин}$; г — $y=0,5$; $M_0=10,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$.

II, значения параметров приведены в табл. 2. Из рис. 5, а и г видно, что система наиболее чувствительна к изменению k_{11} как при прямом, так и при обратном обмене. Изменение y незначительно влияет на кинетику процесса при прямом обмене, но сильно — при обратном (рис. 5, б). Объ-

Таблица 2

Значения варьируемых параметров на рис. 5

Кривая, №	a	б	γ	δ
	$k_{11} \cdot 10^2$, л/моль·мин	y	$M_0 \cdot 10^3$, моль/см ³	$k_{11} \cdot 10^2$, л/моль·мин
1	6,0	2	8,24	0,16
2	3,0	0,5	10,30	1,2
3	1,8	0,1	12,36	1,3
4	1,2	0,1	—	—
5	—	1,0	—	—

яснение этого факта ясно из кинетического смысла величины y и из рассмотрения рис. 4. Значение y играет роль только при концентрациях реагентов реакции В сравнимых или больше, чем концентрации реагентов реакции А. Из рис. 4 видно, что при прямом обмене Z меньше, чем Р и Q, поэтому вклад реакции В в систему II при прямом обмене незначителен;

ситуация меняется, когда идет обратный обмен: тогда концентрация Z больше, чем P и Q. Ранее отмечалось, что определение степени доступности амидных групп дейтерированию по изменениям в ИК-спектре может быть выполнено с точностью 10–15 %. Для того чтобы выяснить влияние ошибки в определение M_0 на величину k_{11} , мы варьировали величину M_0 от $8,24 \cdot 10^{-3}$ до $12,36 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Как видно из рис. 5, σ , неточность определения M_0 в пределах 20 % не может привести к значительной ошибке в определении k_{11} из экспериментальных данных. Как было показано, для значений K_A и K_B справедливо соотношение $K_A \cdot K_B = 4$ и, кроме того,

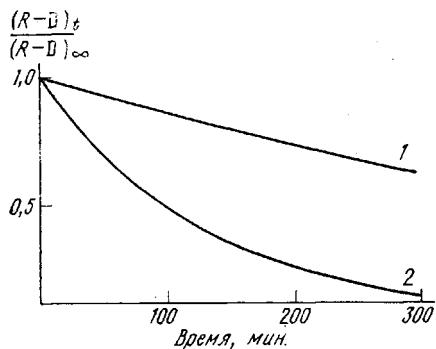


Рис. 6

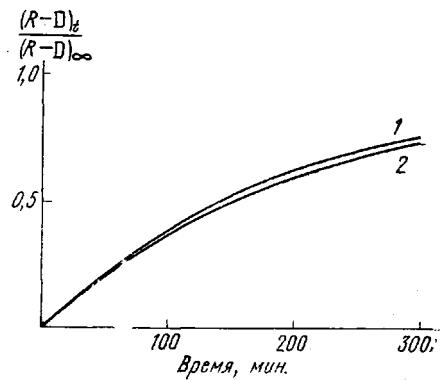


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость скорости обратного обмена от значения K_A при $k_{11}=1,8 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин; $y=0,5$; $M_0=10,3 \cdot 10^{-3}$ моль/см³; 1 – $K_A=4$, 2 – $K_A=1$

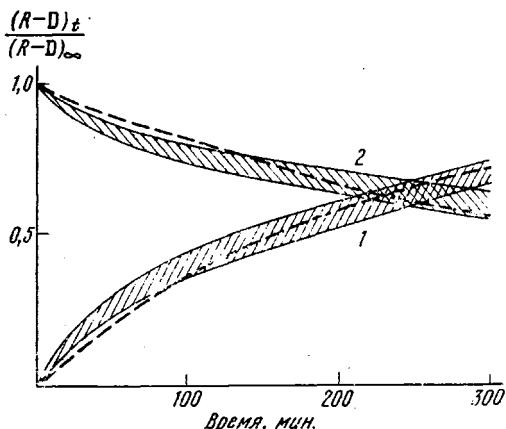


Рис. 7

Рис. 7. Сравнение расчетных кинетических кривых (пунктир) с экспериментальными данными (сплошная линия) для прямого (1) и обратного обмена (2). Заштрихованные участки – область нахождения экспериментальных кривых для пяти пленок при $K_A=3$, $k_{11}=1,5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин; $y=0,5$; $M_0=10,3 \cdot 10^{-3}$ моль/см³

Рис. 8. Влияние наличия равновесия изотопных форм воды в пленке на кинетику обмена без учета (1) и с учетом равновесия (2). Значения констант см. рис. 7

экспериментально мы определили, что значение K_A лежит в области 2,5–3,5. Решение системы II позволяет более точно указать значение K_A , так как при правильном выборе K_A должен хорошо описываться как прямой, так и обратный обмен. На рис. 6 показано влияние изменения значения K_A на кинетику обратного обмена. Видно, что изменение данного параметра оказывает сильное влияние; это позволяет уменьшить размеры области допустимых значений K_A путем сравнения расчетной кинетической кривой обратного обмена с экспериментальной. Таким образом, основным критерием уточнения значений констант равновесий и констант скоростей реакций A и B является хорошее совместное описание кинетики прямого и обратного обменов. В результате варьирования набора констант, характеризующих реакции A и B, получены следующие значения, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные: $K_A=3,0 \pm 0,2$; $K_B=1,3 \pm 0,1$; $k_{11}=(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин; $k_{21}=0,20 \pm 0,07$ л/моль·мин. На рис. 7 показано решение системы II для указанных значений констант и области нахождения экспериментальных кривых. Из рисунка вид-

но, что до 100 мин. расчетные кривые дают заниженные скорости процесса в целом как для прямого, так и для обратного обменов. Это, по-видимому, связано с тем фактом, что система уравнений II описывает процесс обмена в пленке, лишенной дефектов: пор, трещин, неоднородностей поверхности и объема. В действительности на поверхности этих дефектов происходит быстрый обмен, что и приводит к относительному увеличению содержания обменных групп в пленке при небольших временах диффузии.

Перейдем теперь к вопросу о влиянии на кинетику обмена реакции С. Введение в систему II реакции С вносит еще один неизвестный параметр: k_{31} . Поскольку нас интересует не абсолютное значение этой константы, а только ее связь с k_{11} , можно моделировать режим протекания реакции обмена при различном соотношении скоростей изотопного обмена в системах вода — вода и полимер — вода. Анализ решения системы II с учетом реакции С показал, что для соотношений $k_{31}/k_{11}=0,1$ и 10 при равенстве остальных варьируемых параметров кинетические кривые совпадают как между собой, так и с кривой, не учитывающей реакцию С. Был исследован так же случай, когда $k_{31} \rightarrow \infty$ (это соответствует наличию в пленке в любой момент времени равновесных концентраций изотопных форм воды, удовлетворяющих соотношению $[HOD]^2/[D_2O] \cdot [H_2O]=4$). С этой целью программа была составлена так, что, решая систему II без учета реакции С, можно было в любой момент времени вводить условие равновесности концентраций и в дальнейшем его поддерживать. Такой ввод был осуществлен в одном варианте на пятой минуте, в другом — на двадцатой. Оба варианта дали сходные результаты, но отличные от случая, когда реакция С не учитывалась (рис. 8). Анализ распределений изотопных форм воды в пленке показал, что введение условия равновесных концентраций изменяет значительно только концентрацию H_2O , но ввиду малости ее значения по сравнению с HOD и D_2O , это не приводит к сильному влиянию на кинетику процесса в целом. Можно предсказать, что влияние k_{31} будет сильным в случае, когда велика растворимость воды в полимере, и доступность амидных связей больше, чем 50–60 %.

В заключение отметим, что исследование химических реакций в полимерных материалах путем решения кинетических уравнений на ЭВМ с варьированием параметров является наиболее простым методом, поскольку экспериментальное изучение отдельных стадий реакции в гетерогенных условиях оказывается в настоящее время практически недоступным.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Маркин, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, А. Н. Мачулис, Высокомолек. соед., A12, 2174, 1970.
2. А. Н. Мачулис, А. В. Квиклис, Э. Э. Торнау, В. С. Маркин, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Труды АН ЛитССР, серия Б, 1(64), 151, 1971.
3. И. В. Чернова, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 1704, 1964.
4. R. Jeffries, J. Polymer Sci., A2, 5161, 1964.
5. S. O. Nielsen, Biochim. et biophys. acta, 37, 146, 1960.
6. Р. Д. Рихтмайер, Разностные методы решения краевых задач, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 18.
7. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 85.