

УДК 541.64:547.458:546.131

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПАРАХ НСІ*М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский,
Ю. В. Моисеев, Г. Е. Зайков*

Изучена кинетика сорбции паров соляной кислоты различной концентрации этилцеллюлозой в широком интервале температур. Показано, что аномалия сорбции связана с химической реакцией гидролитической деструкции, проходящей в полимерной матрице под действием сорбионного вещества и влияющей на его сорбционные и диффузионные свойства.

При исследовании процессов деструкции полимеров в агрессивных средах большое значение имеет транспорт этих сред в полимерной матрице [1]. В связи с этим не только теоретический, но и практический интерес представляют закономерности диффузии воды и водных растворов электролитов в полимеры. Одним из распространенных методов исследования этих закономерностей является изучение процессов сорбции электролитов [2]. В литературе имеются сведения о кинетике сорбции водных растворов электролитов преимущественно для случаев, когда сорбат химически не взаимодействует с полимерной матрицей. В данной работе рассмотрены некоторые особенности кинетики сорбции электролита для случая, когда сорбат химически реагирует с полимерной матрицей.

В качестве объекта исследования использовали пленки этилцеллюлозы (ЭЦ) (исходный молекулярный вес полимера 52 000; $M_w/M_n \approx 2,1$, содержание этокси-групп — 52,4%). Концентрацию растворов HCl (х.ч.) определяли титрометрически. Пленки ЭЦ приготавливали из 5—6%-ных растворов полимера в дихлорэтане методом свободного испарения растворителя на стеклянной подложке. Перед проведением эксперимента пленки длительное время выдерживали в глубоком вакууме до постоянного веса. Кинетику сорбции паров воды и водных растворов HCl концентрации 28 и 36 вес.% исследовали на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,5—0,7 $\mu\text{g}/\text{м.м}$. Температуру в сорбционной ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Все измерения выполняли в интервале температур 25—60°. Сорбцию проводили по интегральной методике, при которой определяли изменение веса образца во времени при постоянном давлении паров реагента.

Определение молекулярного веса ЭЦ после десорбции HCl проводили по измерению вязкости растворов полимера в хлороформе при 25°. Среднечисленный молекулярный вес рассчитывали по формуле [3]

$$[\eta] = M_n \cdot K,$$

где $K = 3,71 \cdot 10^{-5}$. Концентрацию десорбированной HCl определяли с помощью рН-метра марки «340».

Диффузия паров HCl в пленки ЭЦ. При исследовании диффузии двухкомпонентной системы в полимеры представляет интерес определение концентрации каждого из компонентов в полимерной матрице и выяснение характера диффузии.

В работе [4] было показано, что на скорость переноса HCl через пленки полистирила, полиэтилентерефталата не влияет присутствие воды во внешней фазе; проницаемость пленок определяется только парциальным давлением HCl в газовой фазе, т. е. перенос HCl в этих полимерах осуществляется в виде негидратированных и недиссоциированных молекул. В работе [5] отмечается, что при диффузии водных растворов

HCl в полиэтилене и полиэпоксидах вода проникает с большей скоростью, чем HCl. Представляло интерес выяснить характер процесса диффузии паров HCl в пленки ЭЦ. Для этого при различных временах сорбции (при тех же временах измеряли молекулярный вес полимера) определяли количество HCl в полимере путем многократной десорбции HCl в воду. Для проверки остаточного содержания HCl в пленке методом фотокалоримет-

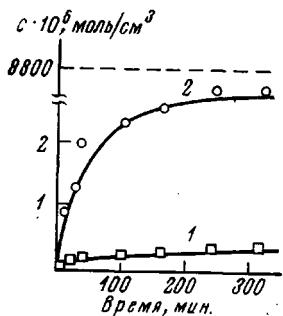


Рис. 1

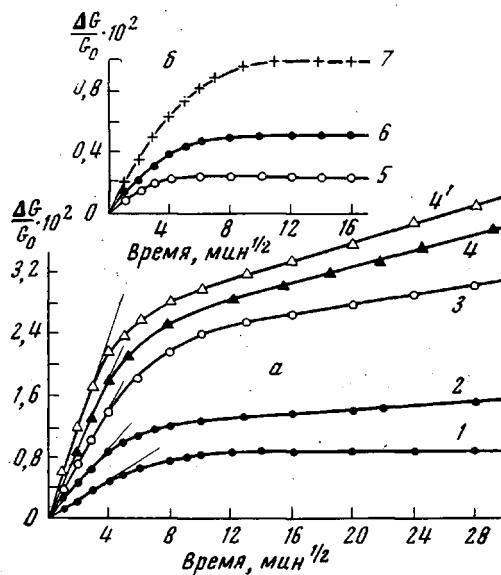


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества сорбированного HCl (1) и H₂O (2) в ходе процесса диффузии 28%-ной HCl от времени при 45°

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров HCl (a) и воды (б) в ЭЦ при 25 (1, 2, 5); 35 (3, 6); 45 (4, 7) и 60° (4') и давлениях насыщенного пара HCl, равных 5 (1); 14 (2); 45 (3); 60 (4) и 80 torr (4')

Рис. 3. Изотермы сорбции воды в пленки ЭЦ (a) и зависимость количества сорбированной воды от молекулярного веса ЭЦ (б) до (1) и после взаимодействия с парами 28%-ной HCl в течение 120 (2) и 180 мин. (3)

рии был проведен анализ на Cl. Результаты, полученные этими двумя методами, оказались весьма близкими.

Из рис. 1 видно, что HCl и H₂O сорбируются полимерной матрицей в соотношении ~1 : 10. Из табл. 1 следует, что в ходе эксперимента отношение между введенной H₂O и HCl практически остается постоянным и не

Таблица 1
Отношение HCl и H₂O в полимере при различных временах сорбции

[HCl], вес. %	Время, мин.	[HCl] · 10 ⁵ , моль/см ³		[H ₂ O] · 10 ⁴ , моль/см ³		[H ₂ O]/[HCl]	
		45°	60°	45°	60°	45°	60°
28	30	7,1	8,9	9,1	9,0	12,9	10,1
	60	14,9	11,8	—	11,1	—	9,4
	90	9,1	—	9,7	—	10,6	—
	180	11,9	13,0	11,9	12,5	10,0	10,4
36	60	6,6	—	9,8	—	15	—
	120	11,0	12,9	10,4	12,3	9,4	9,5
	180	13,0	13,2	12,0	13,2	9,3	10,0

меняется с повышением температуры, но несколько падает с увеличением концентрации HCl (10,5±1 для 28%-ной HCl до 9,3±1 для 36%-ной HCl). Таким образом, мы приходим к выводу, что HCl и H₂O диффундируют в пленку ЭЦ с одинаковыми скоростями, и диффузионный поток может быть определен одним коэффициентом диффузии D кислоты.

Анализ сорбционных кинетических кривых (рис. 2) показывает, что в зависимости от температуры, давления паров HCl и их состава наблюда-

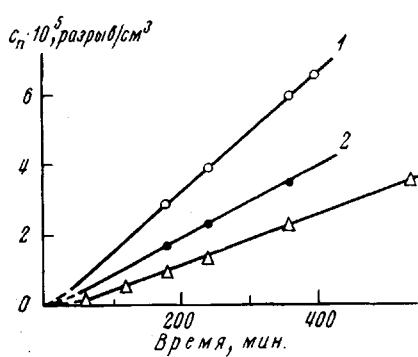


Рис. 4

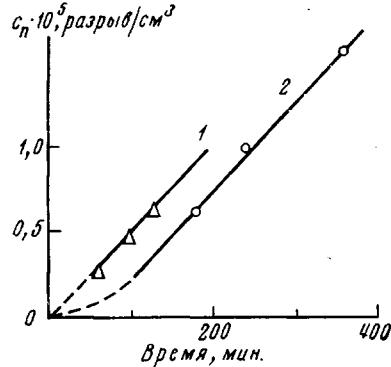


Рис. 5

Рис. 4. Изменение молекулярного веса ЭЦ в процессе сорбции 36 (1, 2) и 28%-ной HCl (3) при 60 (1) и 45° (2, 3)

Рис. 5. Зависимость c_n от времени для процесса деструкции пленок толщиной 30 (1) и 180 мкм (2) в парах 28%-ной HCl при 35°

ется два вида сорбции. При небольших давлениях паров HCl (5 tor), так же как и для паров воды имеет место сорбция, подчиняющаяся закону Фика. В этом случае D определяли по уравнению [6]

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

где M_t и M_∞ — количества реагента, сорбированные пленкой полимера толщиной l в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно. Ошибка в определении D составляла ±5%.

При повышении давления паров HCl наблюдается аномальная сорбция, характерной чертой которой является отсутствие насыщения на сорбционной кинетической кривой. В этом случае эффективный коэффициент диффузии определяли по уравнению [7]

$$D = -\frac{4l^2 \lg Z_2}{\pi^2 t_1 \lg l}, \quad (2)$$

где Z_2 — корень квадратного уравнения, решенного для времен t_1 и t_2 , выбранных с учетом, что $D \cdot t/l^2 \geq 0,1$, т. е. при которых образец насыщен ~ на 40%, а рассчитанное значение Q_∞ в условиях постоянства $D_{\text{эфф}}$

$$Q_\infty = 2Q_1 / 1 - \frac{8}{\pi^2} Z_2. \quad (3)$$

Таблица 2

Коэффициенты диффузии воды и HCl в ЭЦ при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$		
	36%-ная HCl	28%-ная HCl	H ₂ O
25	0,81	0,11	1,2
45	1,41	2,8	2,6
60	2,36	3,4	—

Значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 2. Энергия активации диффузии составляет 6,7 и 9,3 ккал/моль для H₂O и HCl соответственно.

Известно, что отклонение от законов Фика при сорбции низкомолекулярных веществ полимерами появляется либо вследствие структурных изменений, либо в результате релак-

сационных явлений, вызываемых в полимерной матрице сорбированным веществом и доминирующих над скоростью диффузии [8]. Однако какими бы аномалиями ни характеризовалась кинетика сорбции в изобарно-изотермических условиях в образце, как правило, устанавливается равновесное содержание диффундирующего вещества. В случае сорбции паров водных растворов HCl в ЭЦ такого насыщения на сорбционной кинетической кривой не наблюдается. Этот тип аномальной сорбции связан с изменением молекулярного веса ЭЦ в процессе сорбции (табл. 3), т. е. он обусловлен

Таблица 3

$k_{\text{оф}}$ гликозидных связей, энергии и энтропии активации для 28- и 36%-ной HCl при разных температурах

[HCl], вес. %	T, °C	Время, мин.	$M_n \cdot 10^{-4}$	$c_n \cdot 10^5$ разрывов/ см ³	$c_{\text{HCl}} \cdot 10^5$, мол/см ³	$k_{\text{оф}} = c_n / c_{\text{HCl}}$, см ³ ·мол ⁻¹ ·мин ⁻¹
28	35	180	3,6	0,65	12	0,066
		240	3,4	1,00	15	0,055
		180	3,3	1,00	10	0,12
		240	3,1	1,36	12	0,10
		360	2,0	2,30	14	0,11
		60	180	2,38	13	0,22
		240	1,9	3,17	14	0,21
	45	180	3,1	1,27	11	0,14
		240	2,7	1,67	12	0,13
		360	2,3	2,35	12	0,12
		180	2,7	1,60	11	0,18
		240	2,4	2,30	13	0,17
		360	1,8	3,50	14	0,16
36	35	180	2,1	2,80	13	0,26
		240	1,7	3,76	15	0,23
		360	1,2	5,86	16	0,23

лен химическими превращениями полимера, которые влияют на его сорбционные и диффузионные свойства. Как видно из рис. 3, сорбционная емкость образца возрастает по мере увеличения времени взаимодействия кислоты с ЭЦ. На том же рисунке представлена зависимость количества сорбированной воды от молекулярного веса ЭЦ, которая описывается уравнением:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = b - aM_n, \quad (4)$$

где a и b — постоянные, зависящие от активности паров воды.

Деструкция пленок ЭЦ в парах HCl. При деструкции полимеров в агрессивных средах в общем случае скорость распада химически нестабильных связей в полимере под действием агрессивной среды равна

$$w = \frac{dc_n}{dt} = k(c_n^0 - c_n) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5)$$

где c_n^0 — начальная концентрация гликозидных связей в ЭЦ, c_n — концентрация распавшихся гликозидных связей, c_{HCl} — концентрация HCl в полимере, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды в полимере, k — константа скорости разрыва химически нестабильных связей. Концентрация HCl может быть найдена из уравнения Фика

$$\frac{\partial c_{\text{HCl}}}{\partial t} = D_{\text{HCl}} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \sum_i^0 c_{\text{HCl}} \cdot c_i \cdot K_{p_i}, \quad (6)$$

где c_i — концентрация функциональных групп в полимере, способных вступать в реакции комплексообразования или протонизации; K_{p_i} — константы равновесия этих реакций.

В работе [9] методом ЯМР было показано, что в реакции деструкции производных целлюлозы HCl практически не расходуется ни на комплексообразование, ни на протонизацию, поэтому вторым членом уравнения (6) можно пренебречь, и оно принимает следующий вид:

$$\frac{\partial c_{\text{HCl}}}{\partial t} = D_{\text{HCl}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

Так как в случае реакции гидролиза происходит расходование воды при актах распада глюкозидных связей, концентрацию растворителя можно найти из уравнения

$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x^2} - K(c_n^0 - c_n) c_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Выше было показано, что HCl и H₂O диффундируют с одинаковой скоростью, поэтому при решении этих уравнений учтем, что

$$D = D_{\text{HCl}} = D_{\text{H}_2\text{O}}$$

Обоснуем ряд допущений для использования этих уравнений. 1. Система полимер — агрессивная среда является, как правило, весьма разбавленной по отношению к агрессивной среде, т. е. можно принять, что D_{HCl} и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ не зависят от концентрации соответствующих компонентов в полимере. Расчеты показали, что при сорбции паров водных растворов HCl в ЭЦ в процессе опыта в связи с изменением полимерной матрицы (сорбционная емкость, молекулярный вес) происходит изменение D не более чем на 30—40%.

2. Значение k является постоянным. Это справедливо при низких растворимостях агрессивной среды в полимере. Мы принимаем, что для нашего случая k является практически постоянной величиной.

3. Реакция распада глюкозидных связей практически необратима. Это условие соблюдается при протекании процесса деструкции до небольшой степени превращения ($\alpha < 0,02$). В этом случае концентрация химически нестойких связей сохраняется практически постоянной

$$c_n^0 - c_n \approx c_n^0$$

4. Полимер изотропен по своим свойствам. ЭЦ является аморфным полимером, поэтому для этого случая можно пользоваться средней скоростью, отнесенной ко всему объему полимера, и объемными концентрациями.

Таким образом, задача определения скорости распада химически нестойких связей в полимере под действием кислоты сводится к совместному решению уравнений (6) — (8).

Решая эти уравнения совместно с учетом сделанных допущений, можно получить общее уравнение, определяющее количество разорвавшихся химически нестойких связей [10]

$$c_n = k_{\text{eff}} \cdot c_{\text{HCl}}^0 \cdot t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi l} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{k_{\text{eff}} (b_m^2 D) + k_{\text{eff}} + b_m^2 D [1 - \exp(-(b_m^2 D + k_{\text{eff}}) t)]}{(2m-1) b_m (b_m^2 D + k_{\text{eff}})^2 \cdot t} \right\} \quad (9)$$

где $b_m = \frac{\pi (2m-1)}{l}$; k_{eff} — эффективная константа скорости деструкции.

Известно [11], что распад производных целлюлозы происходит по закону случая, причем отношение M_w/M_n сохраняется равным двум в процессе деструкции. Таким образом, при протекании процесса деструкции в условиях, когда вся полимерная пленка насыщена кислотой, можно определить количество разорвавшихся связей по уравнению

$$c_n = \left(\frac{m_0}{M_n} - \frac{m_0}{M_n^0} \right),$$

где M_n^0 — начальный молекулярный вес ЭЦ, $m_0=220$ (молекулярный вес звена ЭЦ).

Как видно из рис. 4, после некоторого начального отрезка времени имеется прямолинейная зависимость между c_n и t , что может быть только в случае, когда процесс протекает в условиях полного насыщения полимерной матрицы кислотой, т. е.

$$(b_m^2 D + k_{\text{аф}}) t \gg 1$$

и тогда уравнение (9) принимает вид

$$c_n \approx k_{\text{аф}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot t \quad (10)$$

Согласно уравнению (10), скорость процесса деструкции определяется только $k_{\text{аф}}$ и концентрацией кислоты в ЭЦ. Из рис. 5 видно, что, когда выполняется условие $(b_m^2 D + k_{\text{аф}}) t \gg 1$, кинетические кривые параллельны и константы скорости равны. По уравнению (10) были рассчитаны $k_{\text{аф}}$ распада глюкозидных связей для 28 и 36 %-ной HCl при разных температурах. Значения $k_{\text{аф}}$, а также энергии и энтропии активации приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание низкое значение E (9,8 ккал/моль), которое значительно отличается от энергии активации процесса гидролиза производных целлюлозы в водных растворах кислот [12]. Следует полагать, что такое низкое значение энергии активации связано с диэлектрическими свойствами среды. В самом деле, если в водных растворах кислот, где $\epsilon \approx 80$, величина E для деструкции метилцеллюлозы* составляет 30 ккал/моль, то в растворах ацетилирующих смесей (уксусный ангидрид, уксусная кислота, метиленхлорид), где $\epsilon \approx 10-15$, величина E для деструкции триацетата целлюлозы равна 21–26 ккал/моль [13]. При введении в ацетилирующую смесь вместо уксусной кислоты хлороформа ($\epsilon \approx 8$), величина E понижается до 17 ккал/моль [14], а процесс деструкции триацетата целлюлозы в растворе бензол – уксусный ангидрид (9 : 1), когда $\epsilon \approx 3,5$, идет с энергией активации в 9,3 ккал/моль [15]. Рассматривая полимер как неводную среду $\epsilon \approx 4$, видим, что полученные результаты хорошо согласуются с общими закономерностями по влиянию полярности среды на кислотно-кatalитическую деструкцию эфиров целлюлозы. В растворах бензола величина энтропии активации [15] равна $\Delta S = -49$ э. ед., в нашем случае $\Delta S = -52,4$ э. ед.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. А. Л. Штерензон, Диссертация, 1970.
3. W. R. More, A. M. Broun, J. Appl. Chem., 8, 363, 1958.
4. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, 33.
5. А. А. Шевченко, Диссертация, 1972.
6. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, N. Y., 1952.
7. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.
8. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1968.
9. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2686.
10. Г. Е. Заиков, Ю. В. Мусеев, Пласт. массы, 1972, № 11, 43.
11. Е. К. Подгородецкий, Труды НИКФИ, 27, 7, 1958.
12. Н. А. Халтуринский, Ю. В. Мусеев, В. И. Винник, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2664.
13. Н. К. Пятакина, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A13, 200, 1971.
14. M. A. Bhatt, P. Howard, Preprint International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 5, p. 43.
15. В. Ю. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 2319, 1966.

* Скорее всего, нет существенного различия в значениях E для этил- и метилцеллюлозы.