

**ОЦЕНКА КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ НСІ  
С ПОЛИКАПРОАМИДОМ ИЗ СОРБЦИОННЫХ ДАННЫХ**

*Разумовский Л. П., Анюнене И. А., Маркин В. С.,  
Аричес М. И.*

Для количественного описания процессов деструкции твердых полимеров необходимо знание коэффициентов диффузии компонент агрессивной среды  $D_i$  в полимерную матрицу. Как правило, коэффициенты диффузии не измеряют в условиях протекания деструктивных процессов, так как физико-химические свойства матрицы непрерывно изменяются, а используют для расчетов экстраполированные значения коэффициентов диффузии, получаемые при отсутствии реакций деструкции (низкие температуры и низкие концентрации агрессивных компонентов среды). Однако даже в отсутствие химических реакций экспериментально определенные коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ могут оказаться эффективными, если молекулы диффузанта теряют свою подвижность из-за взаимодействия с функциональными группами полимера. В таком случае в эффективный коэффициент диффузии будут входить константы, учитывающие это взаимодействие. Например, если диффузант в процессе сорбции необратимо связывается с полимером и концентрация связанных молекул  $[S]$  прямо пропорциональна концентрации подвижных молекул  $[C]$

$$[S] = k[C], \quad (1)$$

где  $k$  — некоторая константа, то уравнение диффузии для подвижных молекул будет иметь вид

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} - \frac{\partial [S]}{\partial t} \quad (2)$$

Подстановкой уравнения (1) в уравнение (2) получим

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = \frac{D}{1+k} \cdot \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} \quad (3)$$

Если определять коэффициент диффузии сорбционным методом, то в эксперименте будет определен  $D_{\text{эфф}}$  и, следовательно, для вычисления истинного коэффициента диффузии  $D$  необходимо значение величины  $k$ .

Для случая взаимодействия диффузанта с функциональными группами полимера А по равновесной реакции



уравнение диффузии

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} - \frac{\partial [CA]}{\partial t} \quad (4)$$

при условии  $[A] \gg [CA]$  может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial [C]}{\partial t} &= \frac{D}{1+K_p[A]_0} \\ \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} &= D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (5)$$

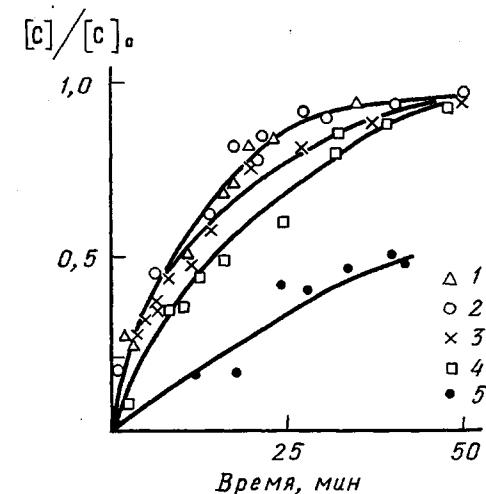


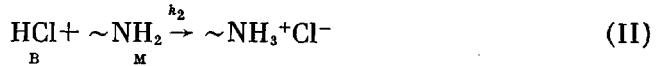
Рис. 1. Экспериментальные данные по изменению содержания кислоты в поликарбонатной пленке ( $l=70\pm7$  мкм) при сорбции из водных растворов HCl; содержание HCl, %: 5,8 (1), 3,6 (2), 1,8 (3), 0,7 (4), 0,3 (5)

Чтобы определить из сорбционного эксперимента  $D$ , необходимо знать начальную концентрацию связывающих центров  $[A]_0$  и значение константы равновесия  $K_p$ .

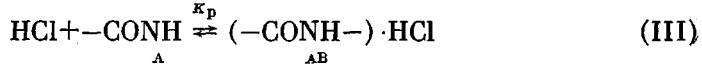
Примером диффузионной системы, в которой необходимо учитывать реакции присоединения низкомолекулярного вещества к функциональным группам полимера, может служить система полиамид — раствор соляной кислоты. Ранее [1, 2] была изучена гидролитическая деструкция блочного поликапроамида в парах и растворах соляной кислоты, причем кинетические кривые процесса гидролиза были количественно описаны с помощью эффективных коэффициентов диффузии  $D_{H_2O}$  и  $D_{HCl}$  без учета структуры коэффициента  $D_{HCl}$ . В данной работе более подробно обсуждаются экспериментальные данные по сорбции соляной кислоты поликапроамидом и делается попытка оценить константы взаимодействия молекул HCl с полимерной матрицей.

Сорбционные кривые растворов соляной кислоты пленками поликапропамида ПК-4, полученные при  $25^\circ$  десорбционной методикой [3], представлены на рис. 1. Специальными опытами было показано, что в пределах изучаемых концентраций кислоты гидролитической деструкции образцов не происходило. Как видно из рис. 1, увеличение концентрации кислоты во внешнем растворе приводит к увеличению скорости диффузии, однако начиная с концентрации 3,6% скорость диффузии можно считать постоянной.

Зависимость скорости диффузии кислоты от концентрации раствора — следствие сложного характера взаимодействия молекул HCl с полиамидаами. В настоящее время твердо установлено [4—6], что сорбция HCl из водных растворов протекает в две стадии: при низких концентрациях внешнего раствора происходит связывание кислоты концевыми  $NH_2$ -группами макромолекул (аминная область сорбции)



После заполнения концевых групп начинается обратимое связывание молекул HCl с амидными группами (амидная область сорбции)



Концентрация концевых групп  $[C_M]_0$  в образце составляет 0,08 моль/ $\text{dm}^3$ . Естественно предположить, что для растворов кислот, имеющих растворимость  $C_B$ , сравнимую по величине с  $[C_M]_0$  (для 0,3% HCl  $[C_B]_0 = 0,096$  моль/ $\text{dm}^3$ ), замедление скорости сорбции вызвано заметным вкладом в процесс переноса реакции (II). Для концентрированных растворов ( $\geq 3,6\%$ ,  $[C_B]_0 \geq 0,69$  моль/ $\text{dm}^3$ ) влиянием реакции (II) на процесс диффузии можно пренебречь, и поэтому в таких растворах диффузия HCl протекает с одинаковой скоростью<sup>1</sup>.

Основной вклад в диффузионное поведение молекул HCl в концентрированных растворах вносит реакция (III), т. е. эффективный коэффициент диффузии находится из уравнения

$$D_B = \frac{D_B}{1 + K_p [C_A]_0} = \text{const}, \quad (6)$$

где  $[C_A]_0$  — концентрация амидных групп в образце.

Как следует из уравнения (6), эффективный коэффициент диффузии не зависит от концентрации внешнего раствора, а определяется только

<sup>1</sup> Подразумеваются растворы с концентрацией ниже 15%, так как при более высоких концентрациях возможно растворение полимера.

величинами  $K_p$  и  $[C_A]_0$ . Это наблюдали и в эксперименте (рис. 1). Оценку максимального значения константы равновесия реакции (III) можно провести следующим образом. На рис. 2 представлена расчетная кривая для воды ( $D_{H_2O} = 7,2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) и расчетная кривая для HCl ( $D_{B_{2\phi}} = 4,8 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с), наилучшим образом проходящая через экспериментальные точки. Если предположить, что максимальное значение  $D_B$  не превос-

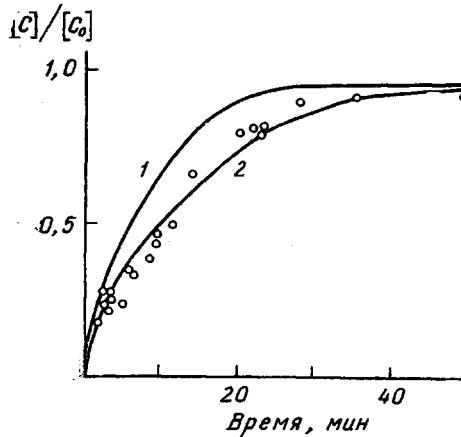


Рис. 2

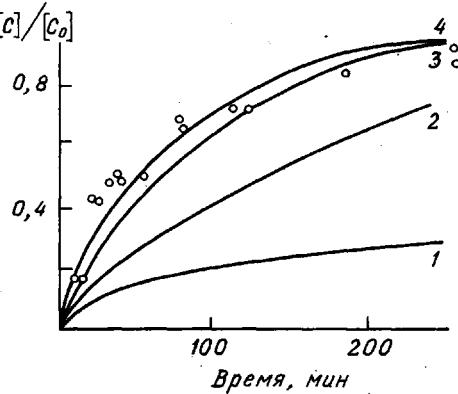


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальные данные (точки) по изменению содержания кислоты в полимере при сорбции из концентрированных растворов HCl и расчетные кривые сорбции воды (1) и кислоты (2)

Рис. 3. Экспериментальные данные (точки) по изменению содержания кислоты в полимере при сорбции из 0,3%-ной HCl и ряд расчетных кривых, полученных при решении на ЭВМ системы уравнений (10) со значениями  $k_2=4 \cdot 10^{-2}$  (1), 0,4 (2), 4,0 (3), 40,0 дм<sup>3</sup>/моль·мин (4) ( $C_B=9,6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $D_{B_{2\phi}}=4,8 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с)

ходит  $D_{H_2O}$ , то из уравнения (6) можно вычислить предельное значение константы равновесия

$$K_p = \frac{1}{[C_A]_0} \left( \frac{D_{H_2O}}{D_{B_{2\phi}}} - 1 \right) \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль} \quad (7)$$

Таким образом, из кинетики сорбции воды и водных растворов HCl поликарбамидом можно сделать вывод, что значение  $K_p$  реакции (III) лежит в диапазоне  $0-5 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>3</sup>/моль. При сорбции слабых растворов HCl ( $[C_B]_0 \leq 0,69$  моль/дм<sup>3</sup>) необходимо учитывать протекание реакций (II) и (III). Система уравнений, описывающая процесс диффузии, будет иметь вид

$$\frac{\partial [C_B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [C_B]}{\partial x^2} - \frac{\partial [C_{AB}]}{\partial t} - k_2 [C_B] [C_M] \quad (8)$$

$$\frac{\partial [C_M]}{\partial t} = -k_2 [C_B] [C_M]$$

Продифференцируем выражение для константы равновесия (реакция (III)), учитывая, что  $[C_A] \approx [C_A]_0 \gg [C_B]_0$ , и найдем производную

$$\frac{\partial [C_{AB}]}{\partial t} = K_p [C_A]_0 \frac{\partial [C_B]}{\partial t} \quad (9)$$

Подставив выражение (9) в выражение (8), получим следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial [C_B]}{\partial t} = \frac{D_B}{1+K_p C_A} \cdot \frac{\partial^2 [C_B]}{\partial x^2} - \frac{k_2}{1+K_p [C_A]_0} [C_B] [C_M] \\ \frac{\partial [C_M]}{\partial t} = -k_2 [C_B] [C_M] \end{array} \right. \quad (10)$$

Как и для концентрированных растворов, эффективный коэффициент диффузии  $D_{B,\text{эфф}} = D_B / (1 + K_p [C_A]_0) = 4,8 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Если при решении системы (10) использовать значение  $K_p = 5 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>3</sup>/моль, то, подбирая значения  $k_2$  до наилучшего совпадения расчетной сорбционной кривой с экспериментальной, можно сделать определенные выводы о величине  $k_2$ .

Поскольку система неоднородных нелинейных уравнений второго порядка (10) не имеет аналитического решения, при ее решении нами был использован численный метод. Расчеты проводили на ЭВМ при следующих начальных и граничных условиях:

$$[C_B](x, 0) = 0 \quad \text{для } 0 < x < l, \\ [C_B](0, t) = [C_B](l, t) = [C_B]_0 \quad \text{для всех } t \text{ и } [C_M](x, 0) = [C_M]_0.$$

Объектом численного моделирования процесса сорбции слабых растворов был выбран 0,3%-ный раствор HCl, так как для него величины  $[C_B]_0$  (0,096 моль/дм<sup>3</sup>) и  $[C_M]_0$  (0,08 моль/дм<sup>3</sup>) близки и, следовательно, влияние реакции (II) на процесс сорбции должно быть особенно ощутимым.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные и ряд кривых, рассчитанных при различных значениях  $k_2$ . Как показал анализ, все расчетные сорбционные кривые для значений  $k_2 = 40$  дм<sup>3</sup>/моль·мин и выше совпадают между собой. Таким образом, из сорбционных данных можно найти лишь нижний предел значения  $k_2$  ( $\geq 40$  дм<sup>3</sup>/моль·мин).

Если в расчетах использовать не максимальное значение  $K_p$ , а какое-либо другое значение, лежащее в интервале  $0 - 5 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>3</sup>/моль, в частности  $K_p = 0$ , то система уравнений (10) переходит в

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [C_B]}{\partial x^2} - k_2 [C_B] [C_M] \\ \frac{\partial [C_M]}{\partial t} = -k_2 [C_B] [C_M] \quad (11)$$

Решение системы уравнений (11) показывает, что нижняя граница  $k_2 = 60$  дм<sup>3</sup>/моль·мин. Таким образом, при всех возможных значениях  $K_p$  величина  $k_2$  не может быть меньше 40 дм<sup>3</sup>/моль·мин.

Проведенное в данной работе рассмотрение процесса сорбции растворов соляной кислоты поликапроамидом ограничено модельными представлениями, развитыми в работах по деструкции поликапроамида в парах и растворах соляной кислоты [1, 7]. В этих исследованиях для объяснения связи наблюдаемых констант скоростей гидролиза от содержания в образце кислоты и воды было использовано предположение о существовании равновесия (III) и наличия необратимой реакции (II), что позволило описать в рамках единой модели протекание процесса деструкции в кинетическом и диффузионном режимах. Однако ни в цитируемых работах, ни в многочисленных ранних исследованиях по сорбции соляной кислоты полиамидами в твердой фазе не предпринималось попытки оценить величины  $K_p$  и  $k_2$  каким-либо методом [4–6, 8–13]. Полученные нами из сорбционных данных предельные значения  $K_p$  и  $k_2$  представляют определенный интерес для интерпретации результатов исследований гидролитической деструкции всего класса полиамидов в соляной кислоте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 8, с. 587.
2. Markin V. S., Razumovskii L. P., Artsis M. I., Zaikov G. E. Kunststoffe Fortschrittsberichte, 1980, B, 5, № 1, S. 38.
3. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1357.
4. Мягков В. А., Пакшвер А. Б. Ж. прикл. химии, 1956, т. 29, № 8, с. 1242.
5. Marshall J. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 6, p. 1583.
6. Iijima T., Ikeda S. Angew. Makromolek. Chemie, 1970, B, 614, № 187, S. 177.
7. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1732.
8. Peters L. A. J. Text. Inst., 1960, v. 51, № 12, p. T1290.
9. Lück W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1968, B, 223, № 2, S. 110.
10. Mathieson A. R., Whewell C. S. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 8, № 8, p. 2029.
11. McGregor R., Harris P. W. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 2, p. 513.
12. Rusznak I., Lepenye G. Kolorizst. Ert., 1967, v. 9, № 9–10, p. 243.
13. Crespo R., Tomas J. Ann. Quim., 1975, v. 71, № 2, p. 238.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.IV.1982

УДК 541.64:543.422.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА НА АКТИВНОСТЬ БУТИЛАКРИЛАТА В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Мун Г. А., Голубев В. Б., Василева В. В.,  
Зубов В. П.

Известно, что реакционная способность мономеров в полимеризации может изменяться при введении в систему комплексообразователей типа кислот Льюиса. Так, бутилакрилат, дающий со стиролом сополимер со слабо выраженной тенденцией к чередованию, в присутствии хлористого цинка образует строго чередующийся сополимер [1]. Это можно объяснить тем, что в результате комплексообразования бутилакрилата и его радикала с хлористым цинком энергия сопряжения и акцепторные свойства мономера возрастают и соответственно резко увеличиваются значения констант перекрестного роста цепи.

В настоящей работе мы попытались непосредственно обнаружить изменение реакционной способности бутилакрилата (БА) в результате комплексообразования с хлористым цинком, используя в качестве модельной реакции присоединения *трет*-бутильного радикала к БА в присутствии спиновой ловушки [2] — 2-метил-2-нитрозопропана (МНП).

МНП синтезировали по методике работы [3]. БА, стирол и ацетон после обычной очистки выдерживали над гидридом кальция. Хлористый цинк дважды перегоняли под вакуумом. Образцы готовили смешением растворов МНП в БА и хлористого цинка в ацетоне. Все операции проводили в камере, заполненной сухим азотом, при слабом зеленом свете (светофильтр ЗС-2). После приготовления образцы тщательно дегазировали.

*Трет*-бутильный радикал  $\text{g}^{\cdot}$  образовывался при фотолизе растворов МНП видимым светом ( $\lambda > 600$  нм), не вызывающим никаких других фотохимических процессов в данной системе.



В следующем акте радикал  $\text{g}^{\cdot}$  может присоединиться к молекуле БА