

УДК 541.64:539.72

ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОМ ПОЛИАМИДЕ-6

Полищук А. Я., Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е.

Рассмотрены основные закономерности переноса азотной, соляной и серной кислот через полиамидные пленки и предложена диффузионная модель, учитывающая особенности транспорта агрессивной среды в аморфной и мезоморфной областях структурно-неоднородного полимера. Определены физико-химические параметры переноса в исследованных системах. Предложена модель структурного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в кристаллах в условиях сорбции кислоты полимером.

Широкое применение ПА-мембран в медицине и различных областях народного хозяйства стимулирует теоретические и экспериментальные исследования процессов переноса низкомолекулярных веществ в структурно-неоднородных полимерах. Закономерности диффузии минеральных кислот в ПА представляют самостоятельный интерес, так как указанные системы позволяют моделировать процессы взаимодействия низкомолекулярных компонентов агрессивных сред с умеренно гидрофильными полимерами. В настоящее время вопросы взаимосвязи полимерной структуры и кинетики диффузионных процессов в ПА рассмотрены слишком ограниченно, чтобы можно было проводить научно обоснованную оценку эксплуатационных транспортных свойств ПА-мембран (например, скорости диализа, высвобождения лекарственных средств и т. п.) и других материалов того же класса.

Ранее показано существование структурных $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходов при обработке ПА минеральными кислотами [1–3]. Получен ряд физико-химических параметров взаимодействия кислота – полимер [1–8], однако описание механизма такого взаимодействия практически отсутствует.

Цель настоящей работы – создание основанной на экспериментальных закономерностях, частично опубликованных ранее [2], диффузионной модели транспорта неорганических кислот в ПА-6, учитывающей ряд структурных особенностей полимера.

В качестве диффундирующих веществ использовали неорганические кислоты HNO_3 , HCl , H_2SO_4 в диапазоне концентраций 0,1–1 моль/л. Пленки ПА-6 промышленного производства толщиной 24–155 мкм были предоставлены фирмой «Бауег» (ФРГ). Проницаемость кислоты P и коэффициенты распределения K на границе раздела фаз водный раствор – полимер определяли по известным методикам [9] при $25 \pm 0,5^\circ$. При оценке структурных особенностей ПА-6 использовали экспериментальные данные, полученные в работах [1, 2]. Содержание воды в ПА-6 составляло 11%.

Основные закономерности переноса неорганических кислот в ПА-6. Структурные особенности исследуемых образцов ПА-6 были изучены методом рентгеноструктурного анализа в работе [2]. При этом установлено существование в полимере аморфной, кристаллической и переходной (мезоморфной) областей. В исходном состоянии кристаллическая фаза представляет собой совокупность γ^- , γ - и α -форм, которые после действия кислоты переходят в совершенную кристаллическую α -форму. Аналогичный эффект наблюдался при обработке неорганическими кислотами поликарбамида ПК-4 [1]. Приведенная в работе [1] кинетическая схема $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода не учитывает диффузию кислоты, а предложенный элементарный акт взаимодействия является чисто формальным, поскольку химическая реакция и перенос кислоты в кристаллической фазе практи-

чески неосуществимы. С нашей точки зрения элементарным актом взаимодействия кислоты с полимерной матрицей является разрыв водородных связей между амидными или концевыми группами, который сопряжен с переносом молекул кислоты в мезоморфной области. Тот же акт на границе мезаморфной и кристаллической фаз инициирует структурный $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход.

Поскольку обсуждаемая в литературе структура мезоморфной области достаточно сложна и неоднозначна, мы считаем необходимым дать интерпретацию надмолекулярной структуры полимера, которая проявляется при переносе кислоты. Ниже под аморфной фазой мы будем понимать область, где реализуется только диффузия кислоты и отсутствует процесс разрыва водородных связей (все доступные водородные связи амидных групп разорваны). В мезоморфной области диффузия идет параллельно с реакцией разрыва указанных выше водородных связей. В кристаллической фазе перенос кислоты отсутствует.

На рис. 1 приведена зависимость содержания кислот в ПА-б от их концентраций c_0 в растворе. Указанный интервал концентраций (0,1–1 моль/л) соответствует амидной области сорбции. Как видно из рисунка, все зависимости $\bar{c}(c_0)$ линейны, что свидетельствует о постоянстве соответствующих констант распределения K . В ПА-б кислота распределяется между аморфной и мезоморфной областями, не затрагивая кристаллических участков

$$\bar{c} = \bar{c}_a + \bar{c}_m = K c_0, \quad (1)$$

где \bar{c} — концентрация кислоты в полимере; \bar{c}_a и \bar{c}_m — количества вещества, содержащиеся соответственно в аморфной и мезоморфной областях, отнесенные к единице объема полимера¹.

Равновесие между содержанием кислоты в аморфной и мезоморфной областях устанавливается в соответствии с реакцией



HA_a и HA_m — кислота, находящаяся в аморфной и мезоморфной фазах соответственно; θ_m — центр сорбции, характеризующий мезоморфную область; K_m — константа равновесия.

С учетом уравнения (1) и реакции (2) поверхностные концентрации в аморфной \bar{c}_{a0} и мезоморфной \bar{c}_{m0} областях связаны с концентрацией кислоты в растворе соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{c}_{a0} &= \frac{1}{2} \left(\left(K c_0 - A_0 - \frac{1}{K_m} \right) + \sqrt{\left(K c_0 - A_0 - \frac{1}{K_m} \right)^2 + \frac{4 K c_0}{K_m}} \right) \\ \bar{c}_{m0} &= \frac{1}{2} \left(K c_0 + A_0 + \frac{1}{K_m} - \sqrt{\left(K c_0 - A_0 - \frac{1}{K_m} \right)^2 + \frac{4 K c_0}{K_m}} \right) \\ A_0 &= [\theta_m]_{t=0} \end{aligned}$$

Особенности переноса HNO_3 , HCl , H_2SO_4 через мембранны ПА-б исследовали путем сравнительного анализа их проницаемости P . На рис. 2 представлены концентрационные зависимости проницаемости HNO_3 , до и после длительной обработки полимера данной кислотой (в течение 4 ч, дальнейшая обработка не приводит к изменению зависимости $P(c_0)$). Начиная с определенных концентраций в растворе обе зависимости описываются прямыми линиями вида: $P = ac_0 - b$ ($a > 0$, $b > 0$), причем угловые коэффициенты этих прямых практически совпадают, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, уменьшается после обработки полимера кислотой. Аналогичные кривые получены на мембранных различной толщины (рис. 3) для всех кислот. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при высоких концентрациях в растворе кислота

¹ В дальнейшем для краткости будем называть величины \bar{c}_a , \bar{c}_m концентрациями кислоты в соответствующей области. Отметим, что изменение традиционной терминологии не влияет на общность предлагаемых ниже уравнений.

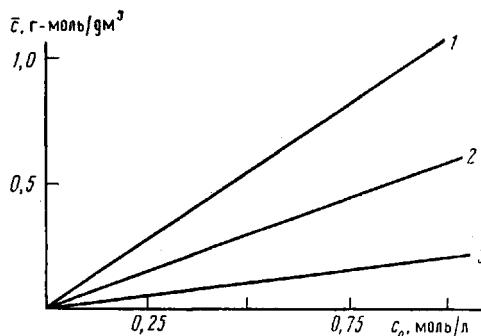


Рис. 1

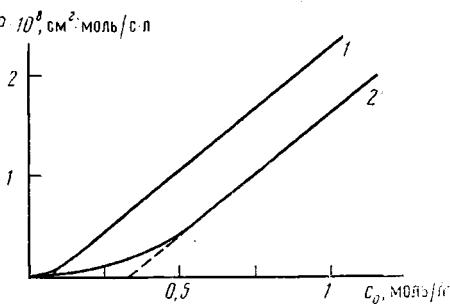


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесных концентраций кислот в ПА-6 от их содержания в водном растворе: 1 – HNO₃, 2 – HCl, 3 – H₂SO₄

Рис. 2. Концентрационная зависимость проницаемости HNO₃ через ПА-6 до (1) и после 4 ч ($c_0=1$ моль/л) обработки полимера кислотой (2); $l=53$ мкм

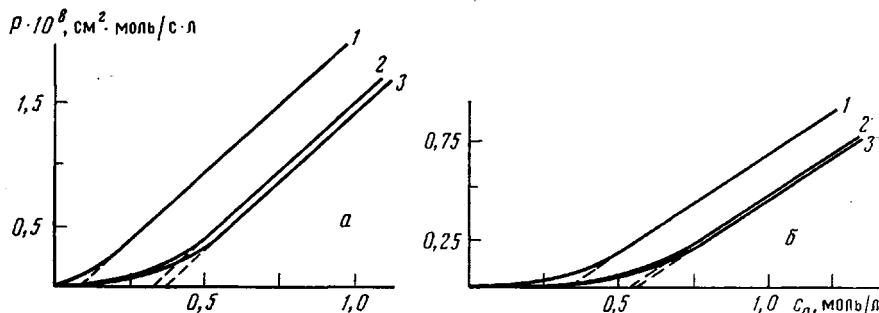


Рис. 3. Концентрационная зависимость проницаемости HNO₃ (а) и HCl (б) через ПА-6 при толщинах пленки 24 (1), 53 (2) и 100 мкм (3)

переносится через мембрану с постоянной скоростью. Замедление переноса при сравнительно небольших концентрациях связано с предысторией образца (степенью предварительной обработки) и толщиной мембранны.

Проанализируем далее линейный участок кривой $P(c_0)$ применительно к нашим экспериментальным условиям, в которых

$$\bar{c}_0 = Kc_0 = \bar{c}_{a0} + \bar{c}_{m0} \quad \text{и} \quad \bar{c}(l) = \bar{c}_a(l) = \bar{c}_m(l) = 0,$$

где c_0 – концентрация кислоты в водном растворе, \bar{c}_0 – концентрация кислоты в полимере на границе с раствором, $\bar{c}(l)$ – концентрация кислоты в полимере на границе с водой.

В предположении о постоянстве коэффициентов диффузии (D_a , D_m) в каждой фазе выражение для проницаемости мембранны примет вид $P = D_a \bar{c}_{a0} + D_m \bar{c}_{m0}$ или

$$P = D_a K c_0 - (D_a - D_m) \bar{c}_{m0} \quad (3)$$

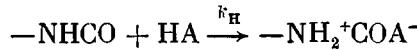
Видно, что уравнение (3) представляет собой уравнение линейного участка экспериментальной кривой при условии $\bar{c}_{m0} = \text{const}$ (т. е. \bar{c}_{m0} не зависит от концентрации кислоты в растворе), если принять очевидное, что $D_a \geq D_m$.

Полученные результаты и опубликованные ранее данные о взаимодействии неорганических кислот с ПА показывают, что диффузационная модель переноса минеральных кислот в ПА-6 должна учитывать следующие особенности процесса: равновесие на границе раздела фаз полимер – раствор устанавливается по закону Генри; концентрация кислоты в мезоморфной области имеет предел, который не зависит от ее концентрации в растворе; перенос кислоты в мезоморфной фазе сопровождается необратимой реакцией разрыва водородных связей между амидными группами.

Стационарный перенос неорганических кислот в ПА-6. Перенос кислоты в аморфной области описывается уравнением

$$\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \bar{c}_a}{\partial x^2}$$

В мезоморфной области перенос кислоты сопровождается реакцией разрыва водородных связей между амидными группами



и описывается уравнением

$$\frac{\partial \bar{c}_m}{\partial t} = D_{0m} \frac{\partial^2 \bar{c}_m}{\partial x^2} - k_h \bar{c}_m [-\text{NHCO}], \quad (4)$$

где D_{0m} — коэффициент диффузии в мезоморфной области.

В связи с уравнением (4) отметим, что стационарный перенос в мезоморфной области возможен лишь при условии $A_{0m} \gg [\text{NH}_2^+ \text{COA}^-]$, где $A_{0m} = [\text{NHCO}]_{t=0}$ — начальная концентрация амидных групп, сшитых водородными связями.

Таким образом, в наших экспериментальных условиях стационарный перенос кислоты через ПА-6 описывается следующей системой уравнений с краевыми условиями:

$$\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \bar{c}_a}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial \bar{c}_m}{\partial t} = D_{0m} \frac{\partial^2 \bar{c}_m}{\partial x^2} - k \bar{c}_m, \quad l > x > 0, \quad t > 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_a(0, t) &= \bar{c}_{a0}, & \bar{c}_m(0, t) &= \bar{c}_{m0} \\ \bar{c}_a(x, 0) &= \bar{c}_m(x, 0) = \bar{c}_a(l, t) = \bar{c}_m(l, t) = 0 \\ \bar{c}_{a0} + \bar{c}_{m0} &= Kc_0, & k &= k_h A_{0m} \end{aligned}$$

После решения системы уравнений (5) получим выражения для стационарного потока

$$I = \frac{D_a \bar{c}_{a0}}{l} + \sqrt{\frac{D_{0m} k}{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{kl^2}{D_{0m}}}}} \bar{c}_{m0}$$

и проницаемости кислоты

$$P = D_a K c_0 - D_a \left(1 - \frac{D_{0m} y}{D_a \operatorname{sh} y} \right) \bar{c}_{m0},$$

где ²

$$y = \sqrt{\frac{kl^2}{D_{0m}}}, \quad \bar{c}_{m0} = \frac{K_m A_0 \bar{c}_{a0}}{K_m \bar{c}_{a0} + 1}$$

Рассмотрим рис. 2, где представлены концентрационные зависимости проницаемости кислоты через пленки различной степени обработки. Видно, что предварительное выдерживание пленок в кислоте приводит к уменьшению параметров A_{0m} , k , y и, как следствие, к увеличению проницаемости.

Увеличение толщины мембранны (рис. 3) приводит, как ясно из изложенного выше, к уменьшению эффективного коэффициента диффузии в мезоморфной области $D_m = D_{0m} y / \operatorname{sh} y$, что выражается в меньших значениях проницаемости у более толстых пленок. На рис. 3 кривые проницаемости стремятся к пределу, как и следует из вида функции $y / \operatorname{sh} y$. Физически это означает, что начиная с определенных значений l переносом кислоты через мезоморфную область можно пренебречь в силу следующих неравенств $y \ll 1$, $D_m \ll D_a$, и толщина мембранны перестает влиять на скорость переноса.

² $y / \operatorname{sh} y$ — убывающая функция переменной y , причем $\lim_{y \rightarrow 0} \frac{y}{\operatorname{sh} y} = 1$, $\lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{y}{\operatorname{sh} y} = 0$.

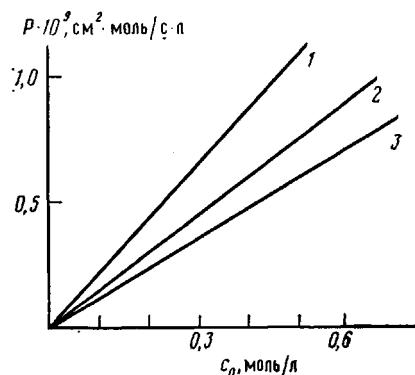


Рис. 4. Концентрационная зависимость проницаемости H_2SO_4 через ПА-6 при толщинах пленки 24 (1), 53 (2) и 155 мкм (3)

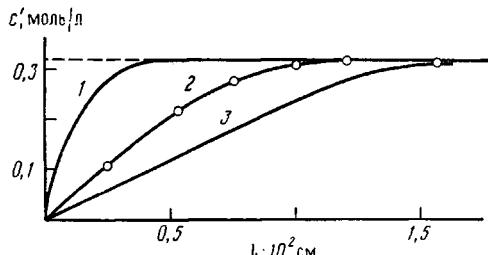


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальной (точки) зависимостей c' от толщины мембраны при $k \cdot 10^3 = 5$ (1); 3,6 (2) и 1 с⁻¹ (3)

При соотношении $Kc_0 \ll 1$ характер концентрационной зависимости $P(c_0)$ изменяется, как это видно на примере диффузии двухосновной (серной) кислоты (рис. 4). Выражение для проницаемости становится линейным

$$P = \frac{D_a K c_0}{1 + K_m A_0} \left(1 + \frac{D_{0m} y}{D_a \operatorname{sh} y} K_m A_0 \right), \quad (6)$$

причем коэффициент проницаемости P_0 (угловой коэффициент прямой $P(c_0)$) уменьшается с увеличением толщины (рис. 4).

Используя диффузионную модель, можно экспериментально определить все физико-химические параметры, характеризующие систему кислота — полимер. Для примера рассмотрим диффузию в ПА-6 азотной кислоты (рис. 3, а).

Обозначим отрезок, отсекаемый асимптотами кривых проницаемости на оси концентраций c' . Рассмотрим, теперь c' как функцию толщины мембраны (рис. 5)

$$c' = \left(1 - \frac{D_{0m} y}{D_a \operatorname{sh} y} \right) \frac{A_0}{K}, \quad y = y(l),$$

экспериментальные значения которой нам известны. С учетом $(y/\operatorname{sh} y) \rightarrow 0$ при $y \gg 1$ предельное значение c' равно A_0/K . Эффективная константа скорости протонизации амидных групп k — единственный неизвестный параметр, определяющий вид функциональной зависимости $c'(y(l))$, определяется путем численного анализа.

Тангенс угла наклона φ линейного участка кривой проницаемости связан с коэффициентом диффузии в аморфной области соотношением $\operatorname{tg} \varphi = D_a K$, что позволяет рассчитать D_a .

Значения констант равновесия K_m определяются с использованием значений проницаемости для малых концентраций, например, в соответствии с выражением (6). Параметры переноса исследованных неорганических кислот в ПА-6 сведены в таблицу. Из таблицы видно, что наибольшим коэффициентом диффузии в аморфной области обладает азотная

Параметры переноса неорганических кислот через ПА-6

Кислота	$D_a \cdot 10^8$	$D_{0m} \cdot 10^8$	$\frac{D_{0m}}{D_a}$	$K, \text{ л}/\text{дм}^3$	A_0	K_m	$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$
	$\text{см}^2/\text{с}$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$			$\text{дм}^3/\text{моль}$		
HNO_3	2,3	1,7	0,7	1,08	0,32	3,0	0,36
HNO_3^*	2,3	1,7	0,7	1,08	0,32	3,0	0
HCl	1,6	0,6	0,4	0,58	0,32	3,0	0,63
H_2SO_4	0,8	0,6	0,75	0,22	0,16	3,0	0,17

* Полимер предварительно обработан азотной кислотой в течение 4 ч.

кислота, причем значение D_a не зависит от предыстории образца. В процессе обработки полимера кислотой эффективная константа скорости протонизации стремится к нулю, что связано с уменьшением концентрации амидных групп, сщитых водородными связями. Кислородсодержащие кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) характеризуются более высокими относительными (D_{0m}/D_a) значениями коэффициентов диффузии в мезоморфной области и меньшими по сравнению с HCl константами скорости реакции разрыва водородных связей. Параметры A_0 и K_m характеризуют прежде всего полимер. Вдвое меньшее значение A_0 в случае H_2SO_4 обусловлено, на наш взгляд, двухосновностью серной кислоты.

Сорбция кислоты; структурный переход в кристаллической фазе. В качестве примера использования полученных параметров переноса для количественной оценки взаимодействия ПА-6 с агрессивной средой приведем обсуждавшийся выше структурный $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход [1-3].

Предполагается, что данный переход является каталитической реакцией первого порядка $\gamma + \text{HA} \rightarrow \alpha + \text{HA}$, для инициирования которой необходимо, чтобы концентрация кислоты на границе мезоморфной и кристаллической фаз (равная концентрации кислоты в мезоморфной фазе) достигла критического значения $c_{kp} = 7 \cdot 10^{-2}$ г-моль/дм³, равного концентрации концевых NH_2 -групп.

Кинетика образования α -формы в полимере описывается уравнением

$$d\beta/dt = k_\alpha (\beta_1 - \beta),$$

где β_1 — объемная концентрация кристаллов, на границе с которыми соблюдается условие $c_m \geq c_{kp}$; β — концентрация кристаллов, перешедших в α -форму.

Предположим, что кристаллы распределены равномерно по толщине мембранны; общая концентрация кристаллов равна β_0 , а концентрации кислоты в мезоморфной области на обеих границах полимера с раствором равны. Возможны следующие варианты: 1) при любом значении $x (0 < x < l)$ $c_m(x) \geq c_{kp}$; тогда, очевидно, $\beta_1 = \beta_0$ и $\beta = \beta_0(1 - e^{-k_\alpha t})$; 2) при любом $x (0 < x < l)$ $c_m(x) < c_{kp}$, тогда $\beta_1 = 0$ и $\beta = 0$; 3) существует $X (0 < X < l/2)$, при котором

$$\begin{aligned} c_m(X) &= c_m(l-X) = c_{kp} \\ c_m(x) &< c_{kp}, \quad X < x < l-X \\ c_m(x) &> c_{kp}, \quad x < X \text{ или } x > l-X \end{aligned}$$

В этом случае для одномерной диффузии

$$\beta_1 = 2\beta_0 X/l$$

и учитывая, что $X = X(t)$, получим

$$\beta = \frac{2\beta_0 e^{-k_\alpha t}}{l} \int_0^t k_\alpha X(\tau) e^{k_\alpha \tau} d\tau$$

Стационарное распределение кислоты в мезоморфной области (решение системы (5) при граничных условиях $\bar{c}_0 = c(l) = Kc_0$) имеет вид

$$\bar{c}_m(x) = \bar{c}_{m0} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{k}{D_{0m}}} \left(\frac{l}{2} - x \right)^2 / \operatorname{ch} \sqrt{\frac{kl^2}{4D_{0m}}}$$

и

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_{ct} = \beta_0 \left(1 - \sqrt{\frac{4D_{0m}}{kl^2}} \operatorname{Arch} \frac{c_{kp}}{\bar{c}_{m0}} \operatorname{ch} \sqrt{\frac{kl^2}{4D_{0m}}} \right) \\ \beta &= f_{ct} (1 - e^{-k_\alpha t}) \end{aligned} \quad (7)$$

Видно, что скорость структурного перехода зависит от параметров переноса. Анализ выражения (7) показал, что увеличение $\sqrt{\frac{kl^2}{4D_{0m}}}$ и c_{kp}/c_{m0} приводит к снижению значения β_{ct} и скорости образования α -формы.

Сопоставим данный вывод с результатами работ [1, 2], где проводился рентгеноструктурный анализ взаимодействия неорганических кислот с ПА. Краевые условия экспериментов соответствовали рассмотренным выше условиям сорбции.

При экспериментальном исследовании структурного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в ПА под действием соляной, серной [1] и азотной [2] кислот установлено, что кинетика образования α -формы на начальном этапе взаимодействия идет по закону первого порядка и характеризуется существованием промежуточного предела α -кристаллической модификации. Скорость необратимой реакции $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода и значение указанного предела зависят от природы кислоты, увеличиваются с возрастанием ее концентрации и уменьшением толщины мембранны. Эти экспериментальные факты можно легко объяснить с помощью диффузионной модели, если предположить, что наблюдаемый [1, 2] предел кристаллов, находящихся в α -форме, соответствует стационарному участку сорбции. В этом случае природа кислоты определяется параметрами k и D_{0m} , а кинетика структурного перехода, как следует из выражения (7), согласуется с изложенными выше экспериментальными данными. Отметим, что модель объясняет отсутствие структурного перехода под действием кислот малых концентраций ($\beta_{cr}=0$, так как $c_{kp} > c_{m0}$) и увеличение концентрации α -формы при больших временах, что связано с нарушением условий стационара.

Таким образом, предложенная диффузионная модель позволяет объяснить основные закономерности переноса неорганических кислот в ПА-6, записать кинетику структурных преобразований в матрице и рассчитать параметры, достаточно полно характеризующие свойства системы кислота — полимер. Использование основных положений модели в совокупности с произвольными краевыми условиями реального взаимодействия ПА с агрессивной средой дает возможность прогнозировать рабочие характеристики изделий из данного материала. Предложенный подход может найти применение и при оценке свойств других умеренно гидрофильных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мачюлис А. Н., Квиклис А. В., Торнау Э. Э., Маркин В. С., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. // Тр. АН ЛитССР. Б. 1971. Т. 1 (64). С. 151.
2. Разумова Л. Л., Шаталова О. В., Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 4. С. 936.
3. Мачюлис А. Н., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс, 1974. 255 с.
4. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. С. 120.
5. Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., 1979. 287 с.
6. Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 878.
7. Iijima T., Obara T., Ikeda S. // Kogyo Kagaki Zasshi. 1971. V. 74. № 9. P. 1874.
8. Iijima T., Isshiki M. // Chem. Letters. 1972. № 10. P. 909.
9. Мадюскин Н. Н., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. // Композиционные материалы. Т. 29. Киев, 1986. С. 78.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.XII 1986

DIFFUSIONAL MODEL OF INORGANIC ACIDS TRANSFER IN STRUCTURALLY HETEROGENEOUS POLYAMIDE-6

Polishechuk A. Ya., Kosenko R. Yu., Iordanskii A. L.,
Zaikov G. Ye.

Summary

The main regularities of transfer of nitric, hydrochloric and sulfuric acids throughout polyamide films are discussed and the diffusional model taking into account the features of transport of the hostile medium in amorphous and mesamorphous regions of structurally heterogeneous polymer is proposed. The physico-chemical parameters of transfer have been determined. The model of structural $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in crystals in conditions of sorption of an acid by the polymer is proposed.