

УДК 678.742:678.01:53

**ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ В СИСТЕМЕ
ПОЛИЭТИЛЕН — ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД**

A. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина

Проницаемость полиэтилена (ПЭ) для хлористого водорода независимо от того, из какой среды происходит диффузия в полимер: из водного раствора или из сухой газовой смеси, описывается уравнением [1]:

$$P = P_0 h_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

где P — проницаемость ($\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$), P_0 — константа проницаемости ($\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} (\text{мм рт. ст.})^{-1}$), h_{HCl} — парциальное давление паров HCl над соляной кислотой или в газовой смеси, при этом P_0 из газа = P_0 из кислоты. Следовательно, в стационарном состоянии перенос HCl из соляной кислоты подобен процессам газопроницаемости и не зависит от сопутствующего ему переноса воды. Однако равенство констант проницаемости еще не является свидетельством идентичности механизма процессов диффузии, так как константы проницаемости являются функциями констант сорбции и коэффициентов диффузии.

Представляло интерес выяснить, как влияет состав среды, из которой происходит диффузия HCl в полимер, на коэффициент диффузии и величину сорбции. Для этого сопоставляли диффузионные и сорбционные характеристики систем: ПЭ — HCl_{газ} и ПЭ — HCl_{кислота}.

Экспериментальная часть *

В работе были использованы пластины толщиной 1 мм из ПЭ низкой плотности марки 500, изготовленные методом прессования при режиме: температура 140°, давление 70 атм, выдержка под давлением 10 мин.

Сорбцию полимером HCl из соляной кислоты или из газовой смеси определяли по количеству HCl, выделившегося при десорбции из образца, выдержанного до установления сорбционного равновесия.

Высушенную пластину полимера размером 11 × 6 см помещали в мешочек из полизитиленовой пленки, который затем заполняли соляной кислотой и герметично зашивали. Для предотвращения изменения концентрации соляной кислоты во время сорбции, мешочки, в свою очередь, помещали в эксикаторы с кислотой. Выдержка в мешочках при температуре 50 ± 0,5° длилась не менее двух суток. Предварительными опытами было показано, что за это время процесс сорбции успевает завершиться. Сорбцию HCl газовой фазы ПЭ проводили в специальном сосуде, через который непрерывно продували смесь HCl с воздухом.

По окончании процесса сорбции пластины помещали в сосуд, где происходила десорбция **. Через него непрерывно продували сухой воздух, током которого десорбировавшийся HCl переносили в сосуд-поглотитель, заполненный водой. Количество поглощенного HCl определяли титрованием 0,01 н. NaOH. Десорбцию проводили при 90—95°, через каждый час меняя поглотители, и считали законченной, если в очередных пробах не обнаруживали HCl.

* При участии М. Д. Векшиной и Е. Ф. Бурыкиной.

** Пластины, извлеченные из кислоты, перед проведением десорбции тщательно осушали фильтровальной бумагой.

Коэффициент диффузии по методу Дайнеса [2] и проницаемость определяли на приборе, описанном в [3], при температуре $50 \pm 0,5^\circ$. Коэффициент диффузии вычисляли также из данных по проницаемости и сорбции по формулам [2]:

$$\bar{D} = \frac{P}{c_0} \quad (2)$$

$$D = \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dc}, \quad (3)$$

где \bar{D} — интегральный коэффициент диффузии; c — концентрация HCl в ПЭ; ρ — плотность полимера, D — коэффициент диффузии.

При расчетах были использованы значения c , вычисленные по эмпирическому уравнению зависимости c от h_{HCl} . Значения P вычисляли по уравнению (1), принимая $P_0 = 3,38 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \text{ час}^{-1}$ (мм рт. ст.) $^{-1}$ (в описываемых сериях экспериментов найдено P_0 из газа $= (3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{час} \cdot \text{мм рт. ст.}$, P_0 из кислоты $= (3,38 + 0,44) \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{час} \cdot \text{мм рт. ст.}$)*.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Сорбция. В общем виде распределение HCl между различными фазами может быть описано следующими уравнениями:

$$a_{\text{п, в}} = K_{\text{экстр}} \cdot a_{\text{в}} \quad (4); \quad a_{\text{п, г}} = \sigma_{\text{HCl}} \cdot h_{\text{HCl}} \quad (5); \quad a_{\text{в}} = \frac{1}{K_{\text{исп}}} \cdot h_{\text{HCl}}, \quad (6)$$

где $a_{\text{п, в}}$ — активность HCl в полимере при контакте с соляной кислотой; $K_{\text{экстр}}$ — константа распределения HCl между водным раствором и полимером;

$\sigma_{\text{HCl, общ}} \cdot 10^4 \text{ г/г}$

График зависимости концентрации хлористого водорода в полизтилене c_{HCl} от парциального давления паров HCl h_{HCl} . Кривые 1 и 2 показывают линейную зависимость для сорбции из растворов соляной кислоты и из газовой фазы соответственно.

$h_{\text{HCl}}, \text{мм рт. см}$	$c_{\text{HCl}}, \text{мм рт. см}$ (Кривая 1)	$c_{\text{HCl}}, \text{мм рт. см}$ (Кривая 2)
100	1.0	1.0
150	1.5	1.5
200	2.0	2.0
250	2.5	2.5
300	3.0	3.0
350	3.5	3.5
400	4.0	4.0

$a_{\text{в}}$ — активность HCl в водном растворе; $a_{\text{п, г}}$ — активность HCl в полимере при контакте с газовой фазой; σ_{HCl} — константа сорбции; $K_{\text{исп}}$ — константа распределения HCl между водным раствором и газовой фазой.

Принимая во внимание, что $K_{\text{экстр}} = K_{\text{исп}} \cdot \sigma$ [4] и подставляя уравнение (6) в уравнение (4), получаем

$$a_{\text{п, в}} = \sigma_{\text{HCl}} \cdot h_{\text{HCl}}, \quad (7)$$

т. е. активность HCl в полимере независимо от того, из какой фазы происходит сорбция, должна быть пропорциональна h_{HCl} .

Результаты опытов по определению сорбции представлены на рис. 1 в виде зависимости концентрации HCl в полимере

Рис. 1. Зависимость концентрации хлористого водорода в полизтилене от парциального давления паров HCl во внешней среде:

1 — сорбция из газовой фазы; 2 — сорбция из растворов соляной кислоты (кривая построена по значениям, вычисленным из уравнения (12))

от h_{HCl} . Статистическая обработка данных ПЭ — HCl_{газ} эта зависимость может быть представлена линейным уравнением

$$c_{\text{HCl}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot h_{\text{HCl}} \quad (8)$$

Таким образом, система ПЭ — HCl_{газ} в исследованном интервале давлений подчиняется закону Генри, т. е. для этой системы $a_{\text{п, г}} = c_{\text{HCl}}$ и коэффициент пропорциональности является константой сорбции $\sigma_{\text{HCl}} = (1,30 \pm 0,07) \cdot 10^{-6} \text{ г/г мм. рт. ст.}$ Константа сорбции была также вычислена из уравнения, связывающего константы сорбции газов ПЭ с их константами Леннарда — Джонса [5] **.

* В данном случае и в дальнейшем доверительные интервалы указаны при 0,05 уровне значимости.

** Для хлористого водорода $\varepsilon / K = 249^\circ \text{ К}$ [6]. При расчете было принято, что степень кристалличности ПЭ равна 50 %.

888

Она оказалась равной $1,29 \cdot 10^{-6} \text{ г/г} \cdot \text{мм}$ рт. ст. Таким образом, в сорбции HCl ПЭ из сухой газовой фазы нет ничего специфического и она подчиняется общим закономерностям сорбции газов, инертных по отношению к полимеру.

Разброс данных в опытах с кислотой не позволяет провести кривую по экспериментальным точкам, однако из рис. 1 видно, что при одинаковых парциальных давлениях из кислоты поглощается больше HCl, чем из газовой смеси. Характер расположения точек также показывает, что в системе ПЭ — HCl_{кислота} отношение концентрации HCl в полимере к парциальному давлению паров не постоянно, т. е. в этом случае $c_{\text{HCl}} \neq a_{\text{H}_2\text{O}}$.

Мы предположили, что большая сорбция HCl из водных растворов обусловлена тем, что в ПЭ, содержащем молекулы воды, происходит связывание части молекул HCl с образованием гидратов, и для установления равновесия HCl_{кислота} — HCl_{полимер} в полимер из кислоты переходит дополнительное количество HCl. Иными словами, концентрация HCl в полимере определяется также и равновесием между свободными молекулами HCl и молекулами HCl, связанными в гидратах. Исходя из этого, общая концентрация HCl в полимере $c_{\text{HCl}}^{\text{общ}}$ может быть выражена как

$$c_{\text{HCl}}^{\text{общ}} = c_{\text{HCl}}^{\text{своб}} + c_{\text{HCl}}^{\text{гидр}}, \quad (9)$$

где $c_{\text{HCl}}^{\text{своб}}$ и $c_{\text{HCl}}^{\text{гидр}}$ — концентрации HCl в свободном и гидратированном состояниях соответственно.

Принимая во внимание значительную энергию взаимодействия молекул HCl и H₂O, можно полагать, что гидраты существуют в полимере только в одной форме — HCl · n H₂O с максимальной степенью гидратации. Тогда концентрация гидратов может быть определена по уравнению

$$[\text{HCl} \cdot n \text{ H}_2\text{O}] = K \cdot c_{\text{HCl}}^{\text{своб}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^n, \quad (10)$$

где n — число молекул воды, приходящихся на одну молекулу HCl в гидрате; K — константа равновесия процесса гидратообразования; $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}$ — концентрация свободных молекул воды, связанная с парциальным давлением паров воды вне полимера $h_{\text{H}_2\text{O}}$ уравнением

$$c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа сорбции воды полимером.

Подставляя уравнения (10) и (11) в уравнение (9) с учетом M — молекулярного веса HCl, получаем

$$c_{\text{HCl}}^{\text{общ}} = c_{\text{HCl}}^{\text{своб}} + MKc_{\text{HCl}}^{\text{своб}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot h_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (12)$$

или после преобразования

$$\lg \left\{ \frac{c_{\text{HCl}}^{\text{общ}}}{c_{\text{HCl}}^{\text{своб}}} - 1 \right\} = \lg (MK\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^n) + n \lg h_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (13)$$

Если принятые допущения справедливы, то в координатах $\lg \left\{ \frac{c_{\text{HCl}}^{\text{общ}}}{c_{\text{HCl}}^{\text{своб}}} - 1 \right\} - \lg h_{\text{H}_2\text{O}}$ должна получаться прямая линия с угловым

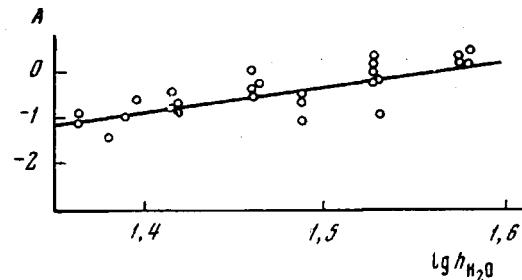


Рис. 2. Зависимость функции $\lg \left\{ \frac{c_{\text{HCl}}^{\text{общ}}}{c_{\text{HCl}}^{\text{своб}}} - 1 \right\}$ (A) от парциального давления паров воды над раствором соляной кислоты

коэффициентом, равным числу молекул воды в гидрате. Экспериментальные данные в указанных координатах приведены на рис. 2. На основании корреляционного анализа был сделан вывод о статистической значимости предполагаемого линейного соотношения и вычислены величины $\lg(MK\sigma_{H_2O}^n)$ и n . Число молекул воды в гидрате оказалось равным $5,01 \pm 1,28$. Такая величина представляется вполне допустимой, если

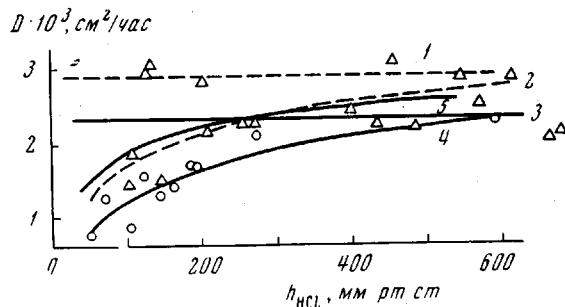


Рис. 3. Коэффициенты диффузии HCl в полиэтилене в зависимости от давления паров HCl во внешней среде в системах:

1, 3 и Δ — ПЭ — HCl_{газ}; 2, 4 и \circ , 5 — ПЭ — HCl_{кислота};
1, 2 — рассчитаны по уравнению (2); 3, 4 — по Дайнесу;
5 — по уравнению (28). Кривая 4 проведена по точкам, вычисленным по уравнению (19)

учесть, что для соляной кислоты приводятся «числа гидратации» от 4 до 8 [7]. С помощью найденных эмпирических коэффициентов $\lg(MK\sigma_{H_2O}^n)$ и n по уравнению (12) вычислены значения c_{HCl} общ в зависимости от h_{HCl} *. Они представлены на рис. 1 кривой 2. Как видно из рисунка, уравнение (12) не только хорошо описывает зависимость c_{HCl} общ от h_{HCl} в исследованной области концентрации соляной кислоты, но и предсказывает резкое снижение c_{HCl} общ по мере разбавления кислоты, приводящее при $h_{HCl} \rightarrow 0$ к c_{HCl} общ $\rightarrow 0$.

Из сопоставления уравнений (5) и (7) следует, что при одинаковых h_{HCl} a_{HCl} в = a_{HCl} г, следовательно, a_{HCl} в = C_{HCl} своб. Согласно определению $a = \gamma c$, где γ — коэффициент активности, c — концентрация. Следовательно,

$$c_{HCl} \text{ общ} \cdot \gamma = c_{HCl} \text{ своб} \quad (14)$$

Объединяя уравнения (12), и (14), получаем выражение, связывающее коэффициент активности HCl в ПЭ с факторами, определяющими процесс гидратообразования:

$$\gamma = \frac{1}{1 + MK\sigma_{H_2O}^n \cdot h_{H_2O}^n} \quad (15)$$

Таким образом, можно полагать, что различие в сорбции ПЭ HCl из сухой газовой фазы и из соляной кислоты связано с влиянием воды, сорбируемой полимером из кислоты: вода связывает часть молекул хлористого водорода, что проявляется в снижении коэффициента активности HCl в ПЭ.

Диффузия. На рис. 3 представлены зависимости интегральных коэффициентов диффузии, вычисленные по уравнению (2), от давления паров HCl во внешней среде: кривая 1 относится к диффузии из сухого газа, 2 — к диффузии из кислоты. Как и следовало ожидать, вследствие того что система ПЭ — HCl_{газ} подчиняется закону Генри, интегральный коэффициент диффузии в этом случае оказывается независимым от концентрации пене-

* При вычислениях задавались h_{HCl} и по справочным данным находили соответствующую ей величину h_{H_2O} над кислотой.

транта в полимере. Действительно, принимая во внимание уравнение (8), подставим уравнение (1) в уравнение (2):

$$\bar{D} = \frac{P_0 \cdot h_{\text{HCl}}}{\sigma_{\text{HCl}} \cdot h_{\text{HCl}} \cdot \rho} = \frac{P_0}{\sigma_{\text{HCl}} \cdot \rho} = \frac{3,38 \cdot 10^{-9}}{1,3 \cdot 10^{-6} \cdot 0,9} = 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{час}$$

В системе ПЭ — HCl_{кислота} \bar{D} существенно повышается с ростом h_{HCl} , приближаясь к величине, полученной для системы ПЭ — HCl_{газ}.

На этом же рис. 3 представлены результаты определения коэффициентов диффузии по методу Дайнеса. Путем статистической обработки данных получено корреляционное уравнение с коэффициентом корреляции 0,242 при числе степеней свободы 18, это не дает оснований утверждать, что между D и h_{HCl} существует корреляционная связь [8]. Принимая во внимание характер расположения экспериментальных точек, можно полагать D независимым от h_{HCl} и равным $(2,35 \pm 0,30) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{час}^{-1}$. Как видно из рис. 3, при диффузии из кислоты с ростом ее концентрации возрастает коэффициент диффузии HCl в ПЭ. Таким образом, зависимости интегральных коэффициентов диффузии от состава среды, найденные двумя независимыми методами, находятся в качественном согласии.

На рис. 4 представлена зависимость P от c в системе ПЭ — HCl_{кислота}. В исследованной области концентрации кислоты эта зависимость линейна, следовательно, $D = 1 / \rho \cdot dP / dc$ является постоянной величиной, равной $2,89 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{час}^{-1}$. Полученный в данном случае вывод о независимости D от концентрации HCl в ПЭ, казалось бы, находится в противоречии с результатами, описанными выше.

При исследовании сорбции ПЭ HCl было обнаружено, что в ПЭ, содержащем молекулы воды, часть молекул HCl связывается, образуя гидраты примерного состава HCl · 5H₂O. Такие крупные образования должны обладать очень малой подвижностью в полимере, и, следовательно, в переносе HCl, по-видимому, не участвуют. В пользу такого предположения свидетельствуют данные, представленные на рис. 4. В исследованной области концентраций кислоты зависимость P от c может быть представлена уравнением $P = dP / dc(c - c_0)$, где c_0 — экстраполированное значение c при $P = 0$. Сопоставление величины c_0 с величиной разности между общей концентрацией HCl в полимере и концентрацией свободных молекул HCl показало, что они равны. Следовательно, проницаемость оказывается пропорциональной не общей концентрации HCl в полимере на границе с кислотой, а лишь эффективной концентрации, равной концентрации свободных молекул, т. е. перенос HCl через мембранны осуществляется только свободными молекулами. Используемая при вычислении \bar{D} по уравнению (2) величина c содержит в качестве слагаемого концентрацию гидратированных молекул HCl, которые в переносе не участвуют. Это приводит к возникновению кажущейся зависимости коэффициента диффузии от концентрации пленкера в полимере. Подобные явления были обнаружены рядом авторов при исследовании закономерностей диффузии воды [9] и метанола [10] через некоторые полимерные пленки. В этих случаях кажущаяся концентрационная зависимость коэффициентов диффузии и невыполнение закона

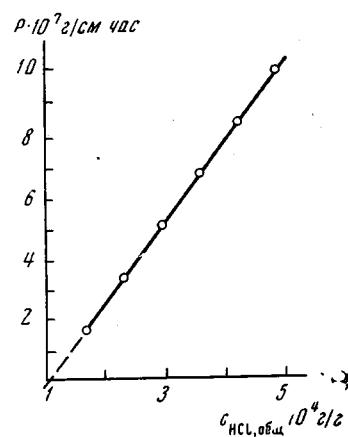


Рис. 4. Зависимость проницаемости ПЭ P от концентрации HCl в полимере на границе с раствором кислоты

Генри явились следствием ассоциации полярных молекул воды и метанола в полимере.

Связь между коэффициентом диффузии свободных молекул и экспериментально определяемым интегральным коэффициентом диффузии может быть найдена из следующих соображений. В случае диффузии свободных молекул (диффузия из сухого газа)

$$P = D_0 \cdot c_{\text{HCl своб}} \cdot \rho, \quad (16)$$

где D_0 — коэффициент диффузии свободных молекул. Проницаемость ПЭ не зависит от того, из какой фазы диффундирует HCl в полимер, поэтому,

подставив уравнение (16) в уравнение (2) получим

$$\bar{D} = \frac{D_0 \cdot c_{\text{HCl своб}}}{c_{\text{HCl общ}}} \quad (17)$$

С учетом уравнения (14) уравнение (17) может быть записано как

$$\bar{D} = D_0 \gamma \quad (18)$$

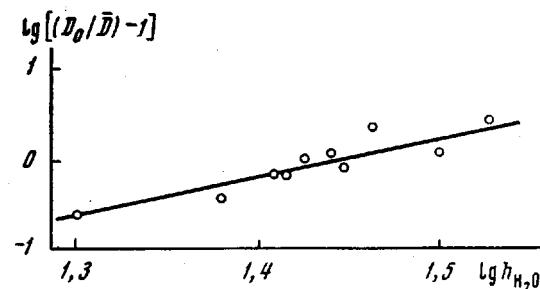


Рис. 5. Зависимость функции $(D_0 / D - 1)$ от парциального давления паров воды над раствором соляной кислоты

определенным как $\lim_{c \rightarrow 0} D(c) = D_0$, было получено в работе [11] для случая диффузии органических паров в полимерах. Представляется важным тот факт, что, несмотря на различие механизмов изменения коэффициента диффузии с концентрацией пенетранта (в одном случае — пластификация полимера, в другом — связывание молекул пенетранта), соотношение между интегральным коэффициентом диффузии и коэффициентом активности остается неизменным.

Подставляя значение γ из уравнения (15) в уравнение (18), находим:

$$\bar{D} = \frac{D_0}{1 + MK\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot h_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (19)$$

или

$$\lg \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) = \lg (MK\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^n) + n \lg h_{\text{H}_2\text{O}} \quad (20)$$

С помощью уравнения (20) из данных по коэффициентам диффузии, определенных по методу Дайнеса, может быть найдено n . На рис. 5 экспериментальные данные представлены в координатах $\lg(D_0 / D - 1) - \lg h_{\text{H}_2\text{O}}$ (использовано значение $D_0 = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{час}$). Оказалось, что число молекул воды в гидрате равно $(4,13 \pm 1,69)^*$. Таким образом, при определении числа молекул воды в гидратах двумя независимыми методами — из данных по сорбции и данных по коэффициентам диффузии — получены достаточно близкие величины $(5,01 \pm 1,28)$ и $(4,13 \pm 1,69)$, что является косвенным подтверждением предположения об образовании гидратов хлористого водорода в полимере, находящемся в контакте с кислотой.

Приведенные выше соображения о том, что истинный коэффициент диффузии HCl в ПЭ постоянен и не зависит от присутствия малых количеств воды в полимере, справедливы только в случае стационарного процесса. Можно полагать, что в условиях нестационарного процесса коэффициенты диффузии для систем ПЭ — HCl_{газ} и ПЭ — HCl_{кислота} должны

* При использовании величины $D_0 = 2,35 \cdot 10^{-3}$, полученной при определении коэффициента диффузии газообразного HCl, найдено $n = (6,77 \pm 3,12)$.

отличаться, так как во втором случае диффузия сопровождается связыванием молекул пенетранта, что проявляется в увеличении длительности нестационарного процесса, а это, в свою очередь, сказывается на величине «времени отставания» при определении D по Дайнесу [2]. Мы пытались найти зависимость коэффициента диффузии HCl в ПЭ от концентрации кислоты, использовав уравнение Фриша [12] для определения времени отставания L

$$L = \frac{\int_0^l xc_s(x) dx}{\int_0^{c_0} D(u) du}, \quad (21)$$

где l — толщина пластины, $c_s(x)$ — стационарная концентрация HCl в полимере на расстоянии x от границы полимер — кислота, $\int_0^{c_0} D(u) du = P$.

При нахождении функции $c_s(x)$ были приняты следующие допущения: при любых x общая концентрация HCl в полимере равна сумме концентраций свободных и гидратированных молекул; зависимость концентраций свободных молекул HCl $c_{\text{св},x}$ и H_2O , $c_{\text{в},x}$ от x определяется уравнениями

$$c_{\text{св},x} = (1 - x/l)c_{\text{св}} \text{ и } c_{\text{в},x} = (1 - x/l)c_{\text{в}},$$

где $c_{\text{св}}$ и $c_{\text{в}}$ — концентрации свободных молекул HCl и H_2O на границе полимер — кислота. В полимере существуют гидраты с различным числом молекул воды в гидрате i , предельная степень гидратации n . Концентрация гидратов определенного вида связана с концентрациями свободных молекул уравнением $c_{\text{гидр } x,i} = K_i \cdot c_{\text{св},x} \cdot c_{\text{в},x}^i$, тогда суммарная концентрация HCl

в гидратах разных видов запишется как $\sum_{i=1}^n K_i c_{\text{св},x} c_{\text{в},x}^i$, а общая концен-

трация $c_s(x)$ как $\sum_{i=0}^n K_i c_{\text{св},x} c_{\text{в},x}^i$ или

$$c_s(x) = \sum_{i=0}^n K_i \left[c_{\text{св}} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \right] \left[c_{\text{в}} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \right]^i \quad (22)$$

Предположив, что присоединение каждой новой молекулы воды к гидрату не зависит от наличия других молекул воды в гидрате, можно использовать методику расчета сложных равновесий [13] для преобразования уравнения (22):

$$c_s(x) = c_{\text{св}} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)! i!} \left[K c_{\text{в}} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \right]^i \quad (23)$$

Подставляя уравнения (23) и (16) в уравнение (21) и интегрируя, получаем

$$L = \frac{l^2}{6D_0} \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)! i!} \cdot \frac{6(K c_{\text{в}})^i}{(i+2)(i+3)} \quad (24)$$

При определении коэффициента диффузии по Дайнесу

$$D = \frac{l^2}{6L} \quad (25)$$

и объединяя уравнения (24), (25), находим

$$D = D_0 \frac{1}{\sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)! i!} \frac{6(Kc_B)^i}{(i+2)(i+3)}}. \quad (26)$$

Отметим, что при отсутствии связывания, когда $i = 0$, $D = D_0$, ориентировочные расчеты показали, что найденная экспериментально зависимость D от h_{HCl} над кислотой не может быть описана уравнением (26), что, по-видимому, связано с ошибочностью предположения о существовании в полимере всего набора гидратов с $i = 1, 2, 3 \dots n$. Можно полагать, что из-за сильного взаимодействия молекул воды и хлористого водорода в ПЭ существуют только гидраты с максимальной или близкой к ней степенью гидратации. Поэтому были проведены расчеты по уравнению, полученному из уравнения (26) с использованием только членов суммы с $i = 0, i = n - 1$ и $i = n$:

$$D = D_0 \frac{1}{1 + \frac{n \cdot 6(Kc_B)^{n-1}}{[(n-1)+2][(n-1)+3]} + \frac{6(Kc_B)^n}{(n+2)(n+3)}} \quad (27)$$

Результаты этих расчетов приведены на рис. 3, кривая 4*. Как видно из рисунка, характер кривой, полученной на основании уравнения (27), совпадает с характером экспериментальной кривой. Таким образом, зависимость коэффициента диффузии HCl в ПЭ от концентрации кислоты в условиях нестационарного процесса является следствием взаимодействия молекул HCl и H_2O в полимере.

Выводы

1. Исследованы сорбционные и диффузионные характеристики в системах полиэтилен — $HCl_{газ}$ и полиэтилен — $HCl_{кислота}$.
2. В системе полиэтилен — $HCl_{газ}$ сорбция подчиняется закону Генри, и коэффициент диффузии не зависит от концентрации.
3. При диффузии HCl в полимер из соляной кислоты истинный коэффициент диффузии в условиях стационарного процесса не зависит от состава внешней среды и зависит от последнего в нестационарном процессе.
4. Зависимости концентрации HCl в полимере и интегрального коэффициента диффузии от состава внешней среды объяснены и описаны с помощью представления о взаимодействии молекул HCl и H_2O в полиэтилене с образованием гидратов.

Уральский научно-исследовательский
химический институт

Поступила в редакцию
8 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1.
2. С. E. Rogers, Phys. and chem. organ. Solid state, v. 2 New York — London — Sydney. Interscience, 1965.
3. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Заводск. лаб., 34, 892, 1968.
4. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова, Высокомолек. соед., 6, 1668, 1964.
5. A. S. Michaels, H. I. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
6. R. Bird, J. O. Hirschfelder, C. E. Curtiss, Trans. ASME, 76, 4011, 1954.
7. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 78, 426.

* При расчетах было принято, что $n = 5$, $Kc_B = K\sigma_{H_2O} h_{H_2O}$, величина $K\sigma_{H_2O} = 0,0383$.

8. К. А. Браунли, Статистические исследования в производстве, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 79.
 9. R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Polymer Sci., 28, 377, 1958; H. Jasuda, V. Stannett, J. Polymer Sci., 57, 907, 1962; J. A. Barrie, B. Platt, Polymer, 4, 303, 1963.
 10. J. A. Barrie, J. Polymer Sci., 4A-1, 3081, 1966.
 11. J. R. Kuppers, C. E. Reid, J. Appl. Polymer Sci. 4, 124, 1960.
 12. H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 61, 93, 1957.
 13. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 602.
-

DIFFUSION AND SORPTION IN SYSTEM POLYETHYLENE - HYDROGEN CHLORIDE

A. L. Shterenzon, S. A. Reitlinger, L. P. Topina

Summary

Sorption of hydrogen chloride on polyethylene has been studied from gaseous media and from aqueous solutions. Sorption from gas phase obeys Henry's law, from aqueous solutions higher sorption due to partial binding of hydrogen chloride with water dissolved in polyethylene is observed. Hydrogen chloride diffusion in polyethylene from gas phase and aqueous solutions has been studied. In former case diffusion coefficient does not depend on partial pressure of hydrogen chloride. From aqueous solutions it depends on partial pressure which is owing to growth of «lag time» due to rising of HCl hydrates in initial (nonstationary) period of diffusion.