

УДК 541.64 : 542.954 : 547.424

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ
В ПЛЕНКЕ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**A. Л. Иорданский, Ю. В. Моисеев, В. С. Маркин,
Г. Е. Заиков**

Появление большого числа работ в области деструкции полимеров под действием жидких агрессивных сред поставило на очередь изучение диффузии агрессивного агента в полимерную матрицу. В ряде случаев диффузия является лимитирующей стадией деструкции и поэтому ее изучение представляет большой интерес для понимания процесса распада полимеров. Кроме того, исследование проникновения агрессивной среды через полимер становится важным при использовании последнего в качестве покрытия или имитации биологической мембранны. В литературе имеются работы по диффузии в поливиниловый спирт (ПВС) [1—3]. Мы изучали диффузию водных растворов минеральных кислот в пленки из ПВС.

В работе использовались пленки ПВС ($M_w = 2 \cdot 10^4$ и $\rho_{20}^0 = 1,290$) толщиной от 50 до 250 μ , полученные при выпаривании 5%-ных водных растворов ПВС на поверхности стекла в течение трех суток при 25° и водные растворы HCl, H₂SO₄, H₃PO₄. Чтобы возможно более полно устранить изменение структуры по мере вхождения кислоты в ПВС, пленки предварительно насыщали водой (Фильтр — об. доля воды 0,78), а концентрация кислоты составляла 10^{-2} — 10^{-3} моль/л. Опыты проводили при 25° в двухкамерной ячейке, камеры которой были разделены исследуемой пленкой. В одной из камер находился раствор кислоты с известной постоянной концентрацией, в другой — дистilledированная вода. Ячейка термостатировалась ($\pm 0,5^\circ$) и была снабжена мешалкой (опыты проводили при условии, когда скорость перемешивания не влияла на скорость переноса кислоты через пленку). За ходом диффузии следили по увеличению концентрации ионов водорода кислоты в камере с дистilledированной водой с помощью рН-метра ЛПМ-60М.

На кривой 1 (рис. 1) представлено изменение концентрации ионов водорода во времени при прохождении фосфорной кислоты ($pH = 2,12$) через предварительно насыщенную водой пленку толщиной 180 μ при 25°. Кривая 2 — аналогичный процесс через сухую пленку. Обе кривые имеют два характерных участка: линейный, где процесс переноса кислоты идет в стационарном режиме, и криволинейный, где процесс носит нестационарный характер. С установлением стационарного потока кислоты через пленку ПВС различия в скоростях переноса через сухую и мокрую пленку исчезают, о чем свидетельствует одинаковый наклон линейного участка кривых 1 и 2. Стационарные коэффициенты диффузии кислоты в полимере рассчитывали по формуле, полученной из уравнения Фика

$$\bar{D} = \frac{q(c_{\text{H}^+})xl}{c_{\text{H}^+} - c''_{\text{H}^+}}, \quad (1)$$

где $q(c_{\text{H}^+}) = \lim dc'_{\text{H}^+}/dt$ при $t \rightarrow \infty$; x — длина камеры ячейки; l — толщина пленки; c_{H^+} — концентрация ионов водорода в поверхностном слое полимера со стороны кислоты постоянной концентрации *; c''_{H^+} — то же, но

* В исследуемом интервале активности практически не отличались от концентраций водных растворов кислот, т. е. $d \ln a / d \ln c = 1$.

со стороны измеряемого раствора; c'_{H^+} — концентрация ионов водорода, прошедших через полимер, измеряемая в камере ячейки в момент времени t . В нашем случае $c_{H^+} > c'_{H^+}$, что упростило уравнение (1). Значения c_{H^+} определяли из данных по растворимости кислот в пленках ПВС (рис. 2). Из рис. 2 видно, что коэффициент распределения ионов водорода

кислоты между полимером и водой постоянен для HCl , H_2SO_4 , но меняется для H_3PO_4 в области концентраций в растворе ниже $5 \cdot 10^{-3}$ экв/л. Сопоставление сорбционно-десорбционных данных для H_3PO_4 показало, что часть кислоты прочно связывается в полимере. Этот процесс описывается уравнением Лэнгмюра. Рассчитанные по уравнению (1) коэффициенты диффузии представлены на рис. 3.

Для объяснения полученных данных мы положили, что кислота дифундирует через насыщенную водой пленку полимера как в диссоциированном, так и в недиссоциированном виде таким образом, чтобы в каждой единице объема полимера сохранялась электронейтральность раствора, соотношение между

недиссоциированном виде таким образом, полимера сохранялась электронейтральность диссоциированной и недиссоциированной формой кислоты удовлетворяло константам диссоциации*.

В общем случае, согласно (1), стационарный поток кислоты через полимер можно записать в виде

$$I = - \sum_{n=1}^n D_{H^+(A^{-n})} \frac{dc_{H^+(A^{-n})}}{dx} - D_{HA} \frac{dc_{H_nA}}{dx}, \quad (2)$$

где c_{H_nA} — концентрация недиссоциированной кислоты в полимере; n — ее основность; x — координата диффузии; $c_{H^+(A^{-n})}$ — концентрация диссоциированных форм кислоты в полимере (круглые скобки отражают электронейтральность частиц данного сорта). Тогда для полностью диссоциированной кислоты уравнение (2) можно записать в виде

$$I = - D_{H^+(Cl^-)} \frac{dc_{H^+(Cl^-)}}{dx} \quad (3)$$

Положим $D_{H^+(Cl^-)} = \text{const}$, и во всех дальнейших случаях коэффициенты перед градиентом концентрации будем считать постоянными. Сравнение с экспериментальными данными \bar{D} для HCl (рис. 3) показывает спра-

* В работе, которая будет опубликована позже, опытами по электропроводности показано, что константа диссоциации H_3PO_4 в исследуемой системе близка к аналогичной константе в воде.

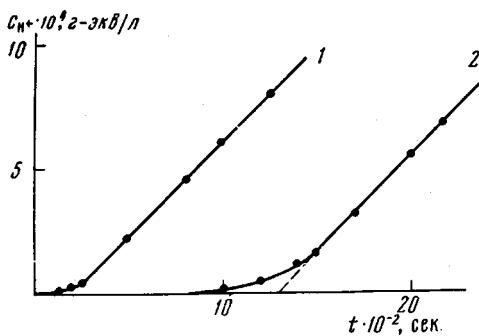


Рис. 1. Изменение концентрации ионов водорода от времени при прохождении H_3PO_4 ($pH = 2,12$) через пленку ПВС толщиной 190 мк при 25°. Пояснения кривых см. текст

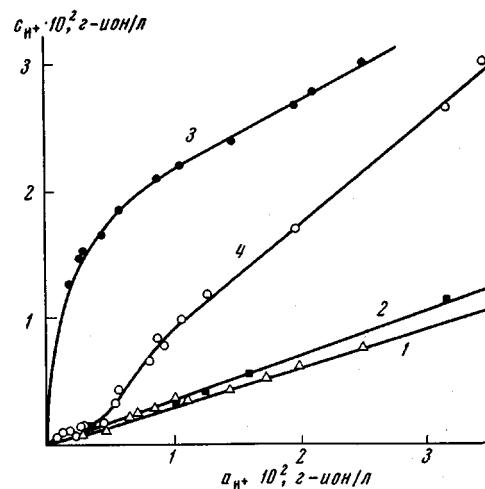


Рис. 2. Зависимость между концентрацией ионов водорода в полимере c_{H^+} и в растворе a_{H_nA} : HCl (1); H_2SO_4 (2); H_3PO_4 сорбция (3) и H_3PO_4 десорбция (4)

вердливость такого предположения. Уравнение (3) описывает характер изменения \bar{D} для HCl . $D_{\text{H}^+(\text{Cl}^-)} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^2$.

Для H_2SO_4 в исследуемом интервале концентраций кислоты происходит заметная диссоциация по второй ступени и ионы водорода диффундируют в полимерной матрице как в окружении SO_4^{2-} , так и HSO_4^- . В этом

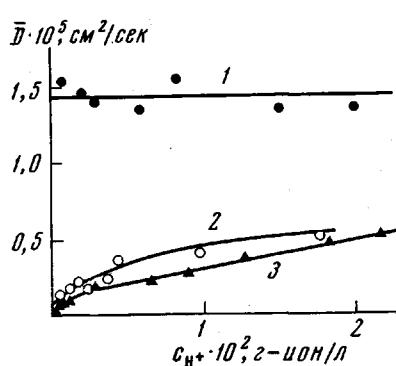


Рис. 3. D кислот, рассчитанные по уравнению (1), для HCl (1), H_2SO_4 (2) и H_3PO_4 (3)

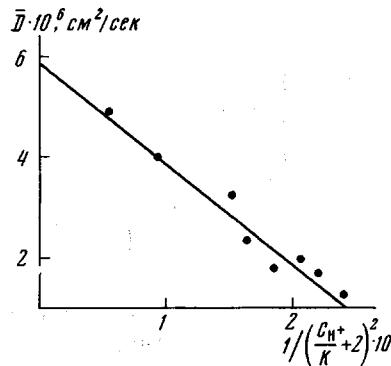


Рис. 4. Графическое определение $D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)}$ и $D_{\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})}$ по уравнению (5а)

случае представим уравнение (2) в виде

$$I = -D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)} \frac{dc_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)}}{dx} - D_{\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})} \frac{dc_{\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})}}{dx} \quad (4)$$

Полагая, что $D_{\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})}/D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)} = \alpha$, где α постоянная величина, не зависящая от концентрации кислоты, и выражая $c_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{k_2}{1 + 2k_2/c_{\text{H}^+}}$,

где k_2 — константа диссоциации H_2SO_4 по второй ступени ($1,20 \cdot 10^{-2}$).

Путем некоторых преобразований уравнение (4) запишем в виде

$$I = -D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)} \left[1 + \frac{2\alpha - 4}{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{k_2} + 2 \right)^2} \right] \frac{dc_{\text{H}^+}}{dx}, \quad (5)$$

откуда следует

$$\bar{D} = D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)} \left[1 + \frac{2\alpha - 4}{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{k_2} + 2 \right)^2} \right] \quad (5a)$$

На рис. 4 представлено графическое решение уравнения (5а). Значения $D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)}$ и α были найдены и равны соответственно $5,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $0,30 \pm 0,04$.

В случае слабой кислоты H_3PO_4 уравнение (2) имеет вид

$$I = - \sum_{n=1}^{n=3} D_{\text{H}^+(\text{A}-n)} \frac{dc_{\text{H}^+(\text{A}-n)}}{dx} - D_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{dc_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{dx} \quad (6)$$

Пренебрегая диссоциацией кислоты по второй ступени и учитывая, что $c = (c_{\text{H}^+})^2/k_1$ и $D_{\text{H}_3\text{PO}_4}/D_{\text{H}^+(\text{H}_3\text{PO}_4^-)} = \beta$, получаем из (6)

$$D = D_{\text{H}^+(\text{H}_3\text{PO}_4^-)} \left[1 + \frac{2\beta}{k_1} c_{\text{H}^+} \right], \quad (7)$$

где β — постоянная величина, аналогичная a ; k_1 — константа диссоциации H_3PO_4 по первой ступени; D — коэффициент диффузии H_3PO_4 .

Линейный рост D с ростом концентрации ионов водорода в полимере, согласно уравнению (7), наблюдается в исследуемом интервале концентраций, но для разбавленных растворов $< 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л линейность нарушается.

Коэффициент диффузии исследуемых кислот

| $D_{\text{эксп}} \cdot 10^4$, см ² /сек | $D_{\text{воды}} \cdot 10^4$, см ² /сек [9, 10] | $D_{\text{теор}} \cdot 10^4$, см ² /сек |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $D_{H^+ (Cl^-)}$ 14,4 | 30,0 | 12,3 |
| $D_{H^+ (HSO_4^-)}$ 5,9 | 12,0 | 4,9 |
| $D_{H^+ (H_2PO_4^-)}$ 1,2 | 8,7 | 3,6 |

коэффициента диффузии от концентрации диффузата. В стационарном переносе H_3PO_4 через полимерную пленку можно записать

$$\bar{D} = D (dc_{H^+} / dc_{H^*}), \quad (8)$$

где c_{H^+} — концентрация свободно диффундирующих твердых ионов; c^* — суммарная концентрация диффундирующих ионов водорода, равная сумме свободных и связанных в полимере ионов ($c^*_{H^+}$); D — коэффициент диффузии свободно диффундирующей кислоты; \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии всей кислоты через пленку ПВС.

Учитывая, что $c^*_{H^+} = \frac{c_{H^+}}{a + bc_{H^+}}$, $c^* = c_{H^+} + c^*_{H^+}$, $a = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$, $b = (5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-1}$, запишем

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial c^*_{H^+}} = \frac{1}{\partial c^*_{H^+} / \partial c_{H^+}} = \frac{1}{\left[\frac{a}{(a + bc_{H^+})^2} + 1 \right]} \quad (9)$$

и подставляя уравнения (7) и (9) в уравнение (8), находим

$$\bar{D} = \frac{D_{H^+ (H_2PO_4^-)} \left[1 + \frac{2\beta}{k_1} c_{H^+} \right]}{\frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{(1,5 \cdot 10^{-3} + 5,2 \cdot 10^{-1} c_{H^+})^2} + 1} \quad (10)$$

Полученное уравнение (10) описывает изменение коэффициента диффузии кислоты в исследуемом интервале концентраций. Значение $D_{H^+ (H_2PO_4^-)}$ находится экстраполяцией линейного участка уравнения (10) на ось ординат

$$D_{H^+ (H_2PO_4^-)} = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$\beta = 0,58 \pm 0,07; H_3PO_4 = (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$$

Сравнение полученных коэффициентов диффузии исследуемых кислот в ПВС с коэффициентами диффузии этих же кислот в воде показывает, что они близки между собой (таблица). Можно предположить, что в матрице, содержащей до 78 об. % воды, влияние полимера на диффундирующую низкомолекулярное вещество невелико и сводится в основном к огибанию диффундирующими молекулами молекул ПВС (исключением является H_3PO_4). Теория Мэкки — Мейерса, учитывающая такое огибание [8], дает коэффициенты диффузии, близкие к экспериментальным (таблица).

Следует отметить, что, применяя описанный выше прием для любой кислоты, принадлежащей исследуемым типам кислот (слабая, сильная од-

ноосновная, сильная двуосновная), по-видимому, возможно предсказать концентрационное изменение коэффициентов диффузии при условии, что $d \ln a / d \ln c = 1$.

Выводы

1. Исследована диффузия водных растворов неорганических кислот в пленки из поливинилового спирта, набухшие в воде.
2. Определены растворимости водных растворов кислот в полимере.
3. Рассчитаны коэффициенты диффузии и предложено объяснение зависимости их от концентрации ионов водорода в полимере.
4. Показано, что коэффициенты диффузии исследуемых кислот в насыщенным водой поливиниловом спирте близки к коэффициентам диффузии этих же кислот в воде и удовлетворяют теории Мэкки — Мейерса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Myors, J. A. Myer, C. E. Rogers, V. Stannet, M. Szwarc, Tappi, **44**, 1961, 1961.
2. P. M. Hauser, A. McLaren, Industr. and Engng Chem., **40**, 112, 1948.
3. F. A. Long, L. J. Thompson, J. Polymer Sci., **15**, 413, 1955.
4. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., **A11**, 887, 1969.
5. R. M. Barrer, J. A. Barrer, J. Polymer Sci., **28**, 377, 1958.
6. H. Jasuda, V. Stannet, J. Polymer Sci., **57**, 907, 1962.
7. H. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, **8**, 271, 1953.
8. J. S. Mackie, J. Mears, Proc. Roy. Soc., **A232**, 510, 1955.
9. Handbook of Chemical and Physics, Klivlend, 1955, p. 2026.
10. O. W. Edwards, E. O. Huffman, J. Phys. Chem., **63**, 1830, 1959.

STUDY OF THE DIFFUSION OF AQUEOUS ACID SOLUTIONS INTO POLY(VINYL ALCOHOL) FILMS

A. L. Jordanskii, Yu. V. Motseev, V. S. Markin, G. E. Zaikov

Summary.

The diffusion of aqueous solutions of inorganic acids into poly(vinyl alcohol) films has been studied. The solubilities of these solutions in polymer have been determined. The diffusion coefficients have been calculated and an explanation of their dependence on the hydrogen ions concentration in polymer is suggested. It is shown that the diffusion coefficients of the acids studied in water-saturated poly(vinyl alcohol) are close to those of these acids in water and agree with the Mackie — Mears theory.
