

УДК 541.64 : 532.72 : 546.185

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ  
В ПЛЕНКЕ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАБУХШЕЙ В ВОДЕ**

***А. Л. Иорданский, Е. И. Меркулов, Ю. В. Моисеев,  
Г. Е. Заиков***

Для выявления закономерностей диффузии водного раствора слабой кислоты в гидрофильных полимерах исследована диффузия и электропроводность системы поливиниловый спирт (ПВС) – фосфорная кислота. Показано, что концентрационная зависимость коэффициентов диффузии электролита в ПВС обусловлена изменением соотношения концентрации диссоциированных и недиссоциированных форм кислоты и отклонением от идеальности, на основании чего рассчитаны коэффициенты активности  $H_3PO_4$  в полимерной матрице из диффузионных измерений.

Исследование диффузии кислот в полимерах представляет значительный интерес как для понимания механизма химической стойкости высокомолекулярных соединений, так и для возможности прогнозирования защитных свойств полимерных покрытий. Интересным случаем диффузии жидкой агрессивной среды в полимерные материалы является проникновение в полимер водного раствора частично диссоциированного электролита.

Естественно ожидать, что в полимере будут изменяться как термодинамические параметры системы (степень диссоциации и сольватации), так и кинетические (коэффициенты диффузии частиц электролита). Обычно информацию о термодинамических параметрах получают при исследовании электропроводности системы полимер – электролит [1].

Трудности интерпретации экспериментальных данных по электропроводности относятся скорее к гидрофобным полимерам и обусловлены отсутствием однозначного представления о механизме переноса зарядов. В случае гидрофильных полимеров и гелей диффузия электролитов в них, в первом приближении, может протекать аналогично диффузии электролитов в водных растворах [2].

В данной работе на примере системы поливиниловый спирт (ПВС) – водный раствор фосфорной кислоты показана возможность определения константы диссоциации кислоты в полимере, коэффициентов самодиффузии частиц  $H_3PO_4$  и коэффициентов активности  $H_3PO_4$  в воднобухшем ПВС.

#### Экспериментальная часть

В работе исследовали пленки ПВС марки «ПВС-4» Ереванского завода «Поливинилацетат» и ПВС Кусковского химического завода.

Характеристики исследуемых пленок представлены в табл. 1. Использовали  $H_3PO_4$  марки х. ч. Проницаемость и сорбционные измерения проводили с помощью pH-метра ЛПМ-60М по методике [4]. Коэффициенты диффузии  $H_3PO_4$  определяли по уравнению  $D = dP/d\bar{c}$ , где  $P$  – проницаемость кислоты через пленку ПВС, а  $\bar{c}$  – концентрация кислоты в полимере.  $P = \frac{\Delta c}{\Delta t} x - l$ ,  $\frac{\Delta c}{\Delta t} = \lim \frac{dc}{dt}$ , где  $c$  – концентрация

Таблица 1

## Характеристики исследованных пленок ПВС

Характеристика	ПВС	ПВС-4	Характеристика	ПВС	ПВС-4
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	20	68	$l_u$	100—150	50—70
$\varrho_{20^\circ} \text{ г/см}^3$	1,290	1,312	$H_2O, \text{ об. \%}$	78	39
Ацетатные группы, %	<6	1,7	$\varepsilon^* [3]$	68	35

\* Диэлектрическая проницаемость системы ПВС —  $H_2O$ .

прошедшой через пленку кислоты к моменту времени  $t$ ,  $x$  — длина кюветы,  $l$  — толщина пленки. Спектрофотометрические измерения проводили на УФ-спектрофотометре Hitachi-139. В качестве кислотного индикатора использовали *m*-нитроанилини, концентрация которого во всех опытах по измерению оптической плотности пленок ПВС была постоянной и равной  $1,36 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Электропроводность  $H_3PO_4$  в набухшем в воде ПВС определяли в импульсном режиме на установке, описанной в работе [5], и также мостовым методом, где в качестве индикатора баланса моста применяли осциллограф С-1-16. Прямоугольные импульсы длительностью 10 мксек подавали на мост, в диагонали которого включали импульсный трансформатор. Все измерения проводили с помощью титановых электродов, площадью  $1 \times 1 \text{ см}$ , при  $25^\circ$  и давлении насыщенных паров воды. Электроды

Таблица 2

## Предельные эквивалентные электропроводности и константа диссоциации фосфорной кислоты в ПВС и ПВС-4, определенные по уравнению (1)

Объект исследования	$\Lambda^*$ , г-экв $^{-1}$ ом $^{-1}$ см $^2$	$\bar{K} \cdot 10^3$	$\bar{K}_B \cdot 10^3$
$H_2O$	383	7,51	$3,16 \pm 0,04$
ПВС	44,5	$7,5 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,5$
ПВС-4	14,5	$7,6 \pm 0,5$	—

впаивали в стеклянную термостатированную ячейку, которая позволяла сохранять постоянство давления паров. Перед измерением пленку насыщали водным раствором  $H_3PO_4$ , концентрацию которой меняли от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль/л. После насыщения пленки переносили в измерительную ячейку и закрепляли на электродах с помощью пружинного зажима. Благодаря высокой эластичности образцов обеспечивался надежный контакт электрод — полимер. Влияние поверхностного тока было незначительным, так как изменение геометрических размеров образца не приводило к изменению его сопротивления. Удельную электропроводность пленок ПВС при 100%-ной влажности, содержащих водный раствор  $H_3PO_4$ , рассчитывали из вольт-амперных характеристик и непосредственного измерения сопротивления пленки мостовым методом. В исследуемом диапазоне напряженностей до 500 в/см электропроводность не зависела от прикладываемого напряжения и подчинялась закону Ома.

Определение константы диссоциации  $H_3PO_4$  в ПВС. Закон действующих масс применим как к водным, так и к неводным растворам электролитов. Если рассматривать в первом приближении набухший в воде ПВС как систему, адекватную по свойствам смешанным растворам, то можно ожидать выполнения закона действующих масс и использовать классическое уравнение Оствальда для определения константы диссоциации  $H_3PO_4$ \* в набухшем в воде ПВС [6]

$$\Lambda^{-1} = (\Lambda_0)^{-2} \bar{K}^{-1} \Lambda c + (\Lambda_0)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\Lambda$  и  $\Lambda_0$  — эквивалентная и предельная эквивалентная электропроводность  $H_3PO_4$  в полимере соответственно,  $\bar{K}$  — константа диссоциации  $H_3PO_4$  в полимере. Графическое решение уравнения (1) позволяет определить  $\Lambda_0$  и  $\bar{K}$  (рис. 1).

\* Здесь и далее  $H_3PO_4$  рассматривается как одноосновная кислота.

Из табл. 2 видно, что  $\Lambda_0$  ПВС значительно падает с уменьшением содержания воды в системе, а  $\bar{K}$  остается практически неизменной. Для проверки полученных результатов нами был использован индикаторный метод [7].

Если в полимерной пленке находится кислота, диссоциирующая на ионы и индикатор, способный протонизироваться, то  $\bar{K}$  и константа основности индикатора в полимере  $\bar{K}_B$  могут быть найдены из уравнений

$$\bar{K} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_0 - [A^-]} \quad (2); \quad \bar{K}_B = \frac{[H^+](B_0 - BH^+)}{BH^+} \quad (3)$$

Кроме того, из условий электронейтральности в полимере следует

$$[H^+] + [BH^+] = [A^-] \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (3) и (4) относительно  $[A^-]$  и подставляя это значение в уравнение (2), получим

$$\bar{K} = \frac{[H^+]\{1 + [B_0]/(\bar{K}_B + [H^+])\}}{[HA]_0 - [H^+]\{1 + [B]_0/\bar{K}_B + [H^+]\}}, \quad (5)$$

где  $[HA]_0$  и  $[B]_0$  — исходные концентрации кислоты и индикатора в полимере соответственно.

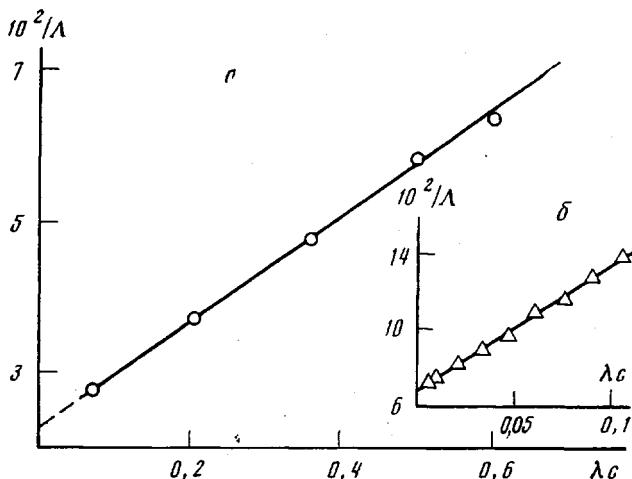


Рис. 1. Графическое решение уравнения (1) для ПВС (а) и ПВС-4 (б)

Для определения  $\bar{K}_B$  были приготовлены пленки ПВС, в которых содержалось одинаковое количество индикатора, но разная концентрация HCl.

Как указывалось ранее, в исследуемом интервале концентраций HCl практически полностью диссоциирована в пленках ПВС, т. е.  $[H^+]$  равна стехиометрической концентрации кислоты в полимере [4].

Для каждой пленки ПВС определяли оптическую плотность при равномерном набухании в растворе HCl и индикатора, а для расчета  $\bar{K}_B$  использовали уравнение

$$p\bar{K}_B = pH + \lg \frac{L_1 - L}{L - L_2}, \quad (6)$$

где  $L_1 = 1,490$  и  $L_2 = 0,210$  — оптические плотности пленок ПВС, в которых индикатор находится в непротонированной форме (пленка насыщена водой) и в протонированной форме соответственно, пленка насыщена 3% HCl

[8]. Пленки ПВС, насыщенные растворами кислот, практически не поглощали в данной области спектра (225 нм).

Значение  $\bar{K}_B$  (*m*-нитроанилин) = 2,55 ± 0,15 в ПВС (рис. 2), что совпадает с величиной  $\bar{K}_B$  в  $H_2O$ . Концентрацию ионов водорода в пленках ПВС, насыщенных различными по концентрации растворами  $H_3PO_4$ , определяли аналогичным образом по уравнению (6). На основании большого экспериментального материала [9], полученного для водных растворов кислот, принимает, что  $\bar{K}_B$  (*m*-нитроанилин) одинакова в растворах  $HCl$  и  $H_3PO_4$ .

Константа диссоциации  $H_3PO_4$ , определенная индикаторным методом с помощью уравнения (5) (табл. 2), близка к этой же константе в водном растворе.

**Определение коэффициентов самодиффузии различных компонентов  $H_3PO_4$  в ПВС при бесконечном разведении.** Коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества  $D$  в полимерах может быть выражен как произведение коэффициента самодиффузии, характеризующего молекулярную подвижность  $D^*$  на термодинамический множитель, связанный с неидеальностью диффузионной системы [10]

$$D = D^* \left( \frac{d \ln a}{d \ln c} \right), \quad (7)$$

где  $a$  и  $c$  — активность и концентрация диффузата в полимере соответственно.

При изменении концентрации  $H_3PO_4$  в исследуемой системе может изменяться как  $D^*$ , так и термодинамический множитель коэффициента диффузии. При малых концентрациях  $H_3PO_4$  (<  $10^{-2}$  г-ион/л) в растворе и при больших содержаниях воды в полимере (~78%) систему  $H_3PO_4$  — ПВС можно рассматривать как идеальную, т. е.  $d \ln a / d \ln c \rightarrow 1$  [4].

Концентрационная зависимость  $\bar{D}$  для  $H_3PO_4$  в ПВС была объяснена изменением соотношения между концентрацией недиссоциированной кислоты и концентрацией диссоциированных форм кислоты в полимере

$$\bar{D} = D_{H^+(H_3PO_4^-)}^* + D_{H_3PO_4}^* \frac{2\bar{c}_{H^+}}{\bar{K}}, \quad (8)$$

где  $\bar{c}_{H^+}$  — концентрация ионов водорода в полимере,  $D_{H^+(H_3PO_4^-)}^*$  и  $D_{H_3PO_4}^*$  — коэффициенты самодиффузии недиссоциированной и диссоциированной форм  $H_3PO_4$ , определенные для ПВС в работе [4], а величина  $\bar{D}$  связана с коэффициентом самодиффузии (уравнение (7)) соотношением

$$D^* = \alpha \bar{D}, \quad (9)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации фосфорной кислоты в ПВС.

Использование такого параметра как степень диссоциации при исследовании диффузии с помощью измерения электропроводности оказывается в нашем случае весьма удобна, так как в полимере  $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$ .

Учитывая, что для одноосновной кислоты справедливо

$$\frac{\bar{c}_{H^+}}{\bar{K}} = \frac{1}{a} - 1 \quad (10)$$

и принимая во внимание соотношение (9), запишем уравнение (8) в виде

$$D^* = \alpha D_{H^+(H_3PO_4^-)}^* + 2(1 - \alpha) D_{H_3PO_4}^*, \quad (11)$$

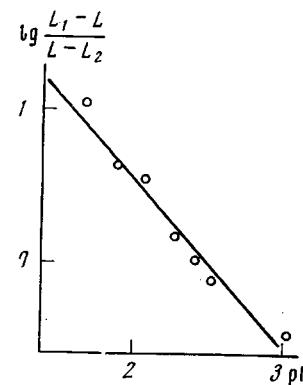


Рис. 2. Определение  $\bar{K}_B$  *m*-нитроанилина в ПВС по уравнению (6)

где

$$D_{H^+(H_2PO_4^-)}^* = \frac{2D_{H^+}^* D_{H_2PO_4^-}^*}{D_{H^+}^* + D_{H_2PO_4^-}^*} \quad (12)$$

Определение коэффициента самодиффузии отдельного иона представляет сложную задачу и чаще всего осуществляется с помощью метода радиоактивных индикаторов [11, 12].

В данной работе мы определяем коэффициенты самодиффузии, входящие в уравнение (12), путем сопоставления данных по электропроводности и диффузии. Используя предельное соотношение Нернста — Хартли для симметричного одновалентного электролита, уравнение (9) можно записать в виде

$$D_{H^+(H_2PO_4^-)}^* = \frac{2RT\Lambda_{0(H^+)}(\Lambda_0 - \Lambda_{0(H^+)})}{F^2\Lambda_0} \quad (13)$$

Решая уравнение (12) относительно  $\Lambda_{0(H^+)}$  и используя соотношение Нернста, можно определить коэффициент самодиффузии иона водорода в ПВС

$$D_{H^+}^* = \frac{RT}{2F^2} \left( \Lambda_0 - \sqrt{(\Lambda_0)^2 - \frac{2D_{H^+(H_2PO_4^-)}^* \cdot \Lambda_0 \cdot F^2}{RT}} \right), \quad (14)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — число Фарда. Величина  $D_{H_2PO_4^-}^*$  для ПВС-4 определена в предположении, что

$$\frac{D_{H_2PO_4^-(PVC-4)}^*}{D_{H_2PO_4^-(H_2O)}^*} = \frac{D_{H_2PO_4(PVC-4)}^*}{D_{H_2PO_4(H_2O)}^*} \quad (15)$$

Интересно отметить, что кажущиеся числа переноса ионов водорода ( $n_{H^+}$ ) остаются постоянными для ПВС с различным содержанием воды и для водного раствора (табл. 3), что, по-видимому, обусловлено одинаковым механизмом переноса в водном растворе и в системе ПВС — вода.

**Определение коэффициентов активности  $H_3PO_4$  в ПВС.** Для ПВС-4 с содержанием воды 39 об. % экспериментально определенные коэффициенты диффузии  $H_3PO_4$  в ПВС отличаются от рассчитанных по уравнению (8) (табл. 4).

Таблица 3  
Диффузионные параметры фосфорной кислоты в ПВС

Содержание $H_2O$ в ПВС, об. %	$D_{H^+(H_2PO_4^-)}^* \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_{H^+}^* \cdot 10^4$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_{H_2PO_4^-}^* \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_{H_3PO_4}^* \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сек	$n_{H^+}^0$	Литература
100	161	93,1	8,71	7,60	0,913	[13]
78	12	11	0,64	0,690	0,94	[4]
39	6,6	3,5	0,36	0,30	0,93	Данная работа

По всей видимости в этом случае исследуемая система не является термодинамически идеальной, т. е. необходимо учитывать влияние термодинамического члена уравнения (8), которое мы преобразуем следующим образом:

$$D = D^* \left( 1 + c \frac{d \ln y \pm}{dc} \right), \quad (16)$$

Таблица 4

Экспериментальные коэффициенты диффузии и коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению (2)

$\alpha c \cdot 10^3$ , моль/л	$D_{\text{акси}} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$D^* \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$\alpha c \cdot 10^3$ , моль/л	$D_{\text{эксп}} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$D^* \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$\alpha c \cdot 10^3$ , моль/л	$D_{\text{эксп}} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$D^* \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек
0,50	6,30	6,60	3,45	5,6	6,55	5,69	5,2	6,52
0,89	6,2	6,60	3,95	5,5	6,55	6,11	5,2	6,51
1,62	6,0	6,64	4,38	5,4	6,54	6,46	5,1	6,53
2,30	5,90	6,56	4,84	5,4	6,52	6,83	5,0	6,52
2,90	5,8	6,55	5,29	5,3	6,53	7,14	4,8	6,52

где  $y \pm$  — средний мольный коэффициент активности кислоты в полимере, значения которого могут быть определены путем преобразования уравнения (16)

$$y \pm = 0,869 \int_0^{c^{1/2}} \left( \frac{D^*}{D} - 1 \right) c^{-1/2} dc^{1/2} \quad (17)$$

и графического интегрирования правой части уравнения.

Расчет коэффициентов активности электролита можно провести другим способом. Принимая во внимание, что

$$\lim \frac{\left( \frac{D}{D^*} - 1 \right)}{c^{1/2}} = \frac{\partial \ln y \pm}{2\partial c^{1/2}} = 0,869 A \quad (18)$$

$$\lg y \pm = \frac{-A(\alpha c)^{1/2}}{1 + BS(\alpha c)^{1/2}}, \quad (19)$$

где  $A, B$  — коэффициенты в уравнении Дебая — Хюкеля,  $S$  — расстояние наибольшего сближения ионов. Величину  $A$  можно также вычислить по формуле

$$A = 1,29 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-1/2}, \quad (20)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость системы.

Коэффициент  $B$  может быть определен из соотношения

$$\frac{B_{\text{H}_2\text{O}}}{B_{\text{ПВС}-4}} = \left[ \frac{\epsilon_{\text{ПВС}-4}}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right]^{1/2}, \quad (21)$$

где  $\epsilon_{\text{ПВС}-4}$ ,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  — диэлектрическая проницаемости для системы ПВС — вода и для чистой воды соответственно.

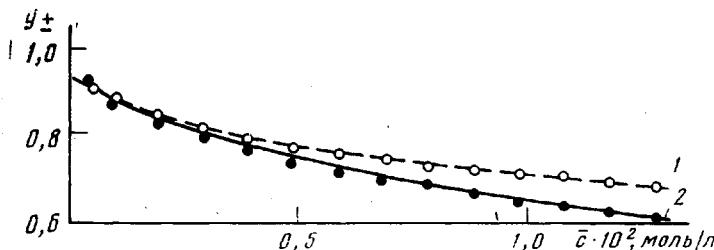


Рис. 3. Изменение коэффициентов активности фосфорной кислоты в ПВС-4, рассчитанных по уравнениям (17) (1) и (19) (2)

Как видно из рис. 3, совпадение рассчитанных значений свидетельствует о справедливости наших предположений относительно того, что концентрационная зависимость коэффициентов диффузии электролита в системе ПВС —  $\text{H}_2\text{O}$  обусловлена изменением соотношения между компонентами кислоты, имеющими различную подвижность, и отклонением систем

от термодинамической идеальности вследствие взаимодействия компонентов кислоты между собой и полимерной матрицей.

Последний эффект особенно усиливается с уменьшением содержания воды в полимере, что находит свое отражение не только в изменении активности кислоты в ПВС, но и в уменьшении коэффициентов самодиффузии и предельной электропроводности при переходе от чистой воды к ПВС.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
2. Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, М. В. Повицкая, Электрохимия ионитов, «Наука», 1972.
3. J. Komiyata, R. M. Fuoss, Proc. Nat. Acad. Sci., 69, 829, 1972.
4. А. Л. Иорданский, В. С. Маркин, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Зайков, Высокомолек. соед. A14, 801, 1972.
5. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Физ. и техн. полупроводников, 3, 1196, 1969.
6. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», 1966.
7. П. С. Ныс, Е. М. Савицкая, Сб. Физическая химия растворов, «Химия», 1972.
8. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
9. М. И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, 1966.
10. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
11. К. Б. Заборенко, Б. З. Иофга, В. Б. Лукьянов, И. О. Богатырев, Метод радиоактивных индикаторов в химии, Высшая школа, 1964.
12. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in polymers, London — New York, 1968.
13. O. W. Edwards, E. O. Huffman, J. Phys. Chem., 67, 1830, 1959.