

УДК 541.64.543.422.27:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДНОГО РАСТВОРА
СЕРНОКИСЛОГО ВАНАДИЛА В ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭПР

*А. Л. Иорданский, М. В. Сердобов, Ю. В. Моисеев,
Г. Е. Заиков*

Рассмотрено использование метода ЭПР для регистрации сорбции водного раствора сернокислого ванадила в пленки ПВС. При экстраполяции коэффициентов диффузии сернокислого ванадила к их бесконечно разбавленным растворам определен коэффициент диффузии воды в ПВС, что подтверждает справедливость предположения о том, что ванадил является меткой диффундирующему потока H_2O в ПВС. S-образный характер сорбционной кривой сернокислого ванадила в ПВС объяснен значительной перестройкой структуры ПВС.

Исследование проникновения агрессивных агентов в полимеры представляет значительный интерес как для понимания механизма химической деструкции, в ряде случаев лимитируемых диффузионным процессом, так и при оценке защитных свойств полимерных покрытий.

Обычно подвижность молекул низкомолекулярных веществ в полимерах выражают через коэффициенты диффузии D , измерение которых часто представляет весьма сложную экспериментальную задачу. Измеряемые с помощью разных методов D могут иметь различный физический смысл и существенно отличаться по абсолютной величине в зависимости от выбора системы координат отсчета потоков диффундирующих веществ. Кроме того, часто очень трудно проводить однозначную регистрацию движущихся молекул особенно при диффузии в полимер растворов, содержащих различные компоненты. При исследовании таких систем сорбционным методом обычно используют различные индикаторы (радиоактивные метки, красители, парамагнитные частицы), которые позволяют следить за проникновением в полимерную матрицу одного или нескольких компонентов. При этом полагают, что введенная метка существенно не влияет на диффузионные свойства исследуемого компонента. Наиболее часто для таких целей используют радиоактивные индикаторы [1].

В настоящее время широкое развитие получил метод парамагнитного зонда [2], позволяющий изучать подвижность молекул полимера и вращательную диффузию молекул диффузата.

В настоящей работе для изучения диффузии водных растворов кислот в поливиниловый спирт (ПВС) мы также применили парамагнитную метку (сернокислый ванадил), которая позволила измерять кинетику сорбции воды в полимер. Выбор этой метки определялся тем, что в кислых растворах водный комплекс ванадила весьма прочен [3] и имеет сравнительно небольшой размер (диаметр 3,3 Å). С анионом серной кислоты он образует устойчивый комплекс, который, вероятно, существует в виде ионной пары [4]. Поэтому можно полагать, что при диффузии в полимер разбавленных растворов сернокислого ванадила наблюдается совместное движение

ние молекул H_2O и метки и отсутствует ситовой эффект. Для выяснения механизма сорбции были также проведены измерения диффузии воды на весах Мак-Бена и серной кислоты — методом рН-метрии.

Экспериментальная часть

ПВС с $M_v=6,5 \cdot 10^4$, $\rho_{20}=1,295 \text{ г/см}^3$, содержащий в качестве спивающего агента 3% щавелевой кислоты, использовали для приготовления пленок толщиной 25 - 70 $\mu\text{мм}$. Пленки получали так же, как в работе [5].

Концентрацию сернокислого ванадила в растворе определяли путем титрования 0,1 н. $KMnO_4$ в подкисленной среде без индикатора, согласно методике [6].

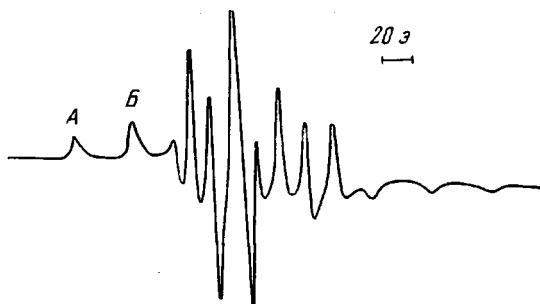


Рис. 1. Спектр ЭПР сернокислого ванадила в ПВС

Диффузию сернокислого ванадила в пленки ПВС исследовали следующим образом. Образцы ПВС помещали в раствор сернокислого ванадила при постоянной концентрации серной кислоты ($0,25 M$) при 25° и через определенные промежутки времени вынимали и тщательно осушали фильтровальной бумагой. В некоторых случаях перед измерением сорбции исследуемые пленки выдерживали в воде до равновесного набухания ($38\pm6\%$).

Измерения спектров ЭПР проводили на спектрофотометре «Varian E-4» при температуре жидкого азота.

Спектр ЭПР раствора сернокислого ванадила в ПВС (рис. 1) очень похож на спектр ЭПР застеклованных водных растворов этого соединения.

Для таких спектров анизотропия g -фактора больше констант СТС, поэтому сигналы A и B , соответствующие параллельной ориентации (рис. 1), оказываются широко разнесенными и воспроизводят интегральную форму линии. Количество сорбированного раствора можно легко найти по величине под компонентами A или B . Для измерения количества диффузата использовали компоненту B , так как она значительно больше компоненты A и сохраняет симметричную форму даже при самых низких значениях концентрации ванадила. Было показано, что ванадил, сорбированный полимером из кислых растворов, химически вполне устойчив во время хранения образцов, подготовленных к измерению спектров, как минимум в течение 24 час.

Специальными опытами с замороженными растворами ванадила известной концентрации был найден коэффициент, показывающий отношение площади компоненты B к суммарной площади всего спектра. Этот коэффициент равен $(1,48\pm0,08) \cdot 10^{-3}$. Для нахождения абсолютной величины концентрации парамагнитных частиц в тех же условиях записывали спектр центрального эталона, содержащего известное количество стабильного азотокислого радикала.

Проницаемость серной кислоты измеряли с помощью рН-метра ЛПМ-60 в двухкамерной ячейке [8], а поглощение H_2O и интервальные коэффициенты диффузии определяли на весах Мак-Бена с кварцевой пружиной [9].

Результаты и их обсуждение

В различных опытах концентрацию ванадила в пленках изменяли от $3,6 \cdot 10^{14}$ до $1,0 \cdot 10^{17}$ частиц/ см^3 (в пересчете на сухой полимер). При этом в спектре ЭПР ванадила в полимере при 77° ширина на полувысоте для второй компоненты СТС в параллельной ориентации составляла ~ 24 э и практически не менялась в исследуемом диапазоне концентраций. Это свидетельствует о том, что при таких концентрациях вклад в ширину ли-

нии диполь-дипольного взаимодействия мал и его нельзя было использовать для получения информации о пространственном распределении ванадила в ПВС.

Вкладом обменных взаимодействий в ширину линии можно было заведомо пренебречь, так как известно [10], что при концентрациях $<2 \cdot 10^{20}$ частиц/ см^3 он значительно меньше, чем вклад диполь-дипольного взаимодействия, и составляет 0,79. Таким образом, в наших опытах ширина линии *B* всегда соответствует магниторазбавленному образцу.

Проведение измерений при 77° давало возможность реализовать максимальную чувствительность метода ЭПР. Конечно, при этой температуре были заторможены все поступательные и вращательные движения моле-

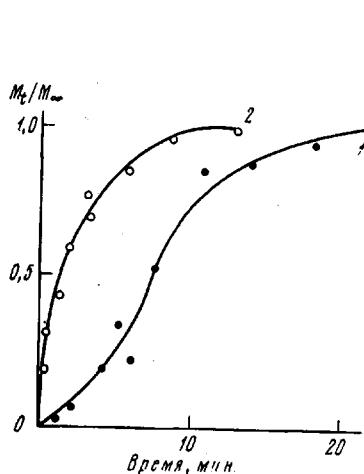


Рис. 2

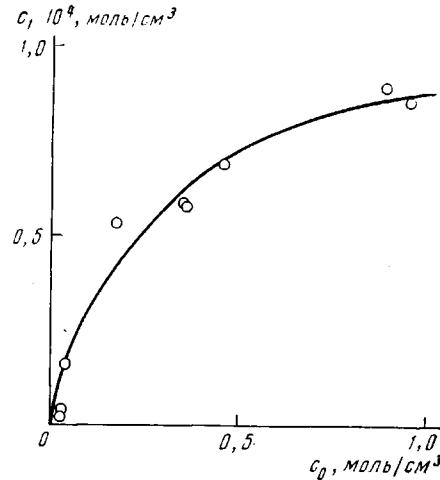


Рис. 3

Рис. 2. Сорбционные кривые для сухой (1) и предварительно набухшей в воде пленках сернокислого ванадила толщиной 70 мкм (2) при $[\text{VOSO}_4]=0,55$ и $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,30$ моль/л

Рис. 3. Зависимость c_1 в ПВС от концентрации VOSO_4 в растворе c_0

кул диффузата, что, естественно, снижало информативность метода. Однако в данной работе мы не стремились получать сведения о молекулярных движениях диффундирующих молекул, в частности о вращательной диффузии, а только измеряли общее количество частиц водного комплекса ванадила, вошедших в полимер за определенное время.

Из рис. 2 видно, что в случае сухой пленки сорбционная кривая имеет S-образный характер с точкой перегиба при $M_t/M_\infty \approx 0,5$ (M_t — количество поглощенного в ПВС ванадила к моменту времени t ; M_∞ — равновесное количество поглощенного ванадила).

Следует отметить, что положение точки перегиба на оси времени весьма близко к времени завершения нестационарного процесса при проницаемости пленок ПВС водными растворами серной кислоты той же концентрации, что и кислота в растворе сернокислого ванадила.

Дальнейшее изменение M_t/M_∞ от t ($M_t/M_\infty > 0,5$) подчиняется решению уравнения Фика [11] для конечной среды с граничными условиями: $c=c_1$; $x=0, l$; $t \geq 0$; $c=0$; $0 < x < l$; $t=0$.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2], \quad (1)$$

где l — толщина пленки; c и c_1 — концентрации ванадила в полимере на границе полимер — раствор соответственно.

Ограничиваюсь первым членом ряда, в координатах $\lg(1-M_t/M_\infty) - t$ получаем прямую, по тангенсу угла наклона которой определяется D .

Равновесные значения концентрации вещества, сорбированного полимером, можно рассчитать из предельных значений сорбционной кривой. Эти величины представлены на рис. 3, где показано изменение концентрации ванадила в полимере в зависимости от его концентрации в растворе. При диффузии сернокислого ванадила в пленки ПВС из водного раствора эти равновесные концентрации должны устанавливаться на границе полимер — раствор и оставаться постоянными вплоть до выравнивания химических потенциалов диффузата в полимере и в растворе. Если отложить

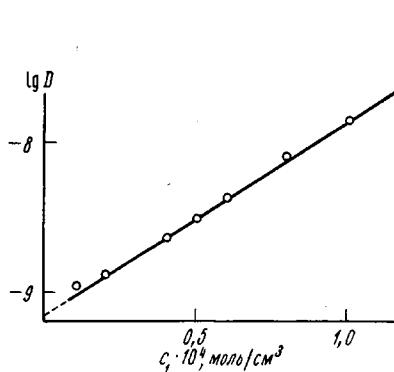


Рис. 4

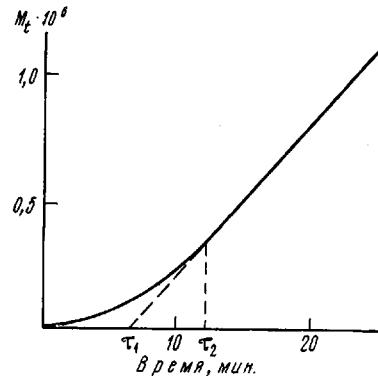


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость D от c_1

Рис. 5. Общий вид кривой проницаемости H_2SO_4 через пленку ПВС

равновесные концентрации ванадила в полимере по оси абсцисс и соответствующие им интегральные D по оси ординат, то можно показать (рис. 4), что D исследуемого вещества увеличиваются по закону

$$D = D_0 \exp(\gamma c_1), \quad (2)$$

γ — эмпирическая постоянная, равная $(3,0 \pm 0,6) \cdot 10$; $D_0 = (7,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Последняя величина близка к D воды, известному из работы [12] и измеренному нами на весах Мак-Бэна.

Таким образом, экстраполяция D к бесконечно разбавленным растворам приводит к D воды в пленки ПВС.

Полученный результат не является неожиданным, если учесть, что ион ванадила прочно окружен четырьмя молекулами H_2O , которые, видимо, экранируют его от взаимодействия с полимером. Благодаря значительному содержанию H_2O в пленках ПВС (38%) этот комплекс устойчив в наихудшей полимерной матрице, о чем свидетельствует аналогичный характер спектров ЭПР в полимере и кислых застеклованных водных растворах. Вероятно, такой водный комплекс подобен молекулярному ассоциату H_2O в полимере и его диффузионные свойства будут близки к диффузионным свойствам ассоциатов H_2O . Такой эффект проявляется при малых концентрациях ванадила, где его роль сводится к индикации диффузии растворителя.

При малых временах сорбции, т. е. при малых количествах диффундирующих веществ, весьма заметны структурные изменения ПВС под действием входящих потоков H_2O и H_2SO_4 . Можно считать, что S-образный характер сорбционной кривой (рис. 2, кривая 1) связан с перестройкой структуры ПВС, которая в процессе сорбции переходит от стеклообразного до высокоэластичного состояния. В пользу этого свидетельствует исчезновение S-образного характера при вхождении ванадила в пленки полиме-

ра, предварительно набухшие в воде (рис. 2, кривая 2). Исходя из нестационарности процесса сорбции на начальных участках времени, интересно сопоставить время, соответствующее точке перегиба на рис. 2 (кривая 1) с временем завершения нестационарного переноса серной кислоты через пленки ПВС, полученным из опытов по проницаемости. Как известно, кривая проницаемости при изучении диффузии через полимерную пленку в большинстве случаев имеет нестационарный и стационарный участки. Параметром, характеризующим нестационарный процесс, является время удержания τ_1 .

Мы измеряли время завершения нестационарного процесса τ_2 (рис. 5), которое связано с τ_1 по уравнению

$$\tau_2 = \tau_1 + M_{\tau_2} / \frac{\Delta M_t}{\Delta t}, \quad (3)$$

где

$$\frac{\Delta M_t}{\Delta t} = \lim \frac{dM_t}{dt} \text{ при } t \rightarrow \infty;$$

M_{τ_2} и M_t — количества кислоты, перенесенные через мембрану ко времени t и τ_2 соответственно. Рассчитанное значение $1/2\tau_2$ по уравнению (3) вполне удовлетворительно совпадает со временем, соответствующим точке перегиба на сорбционной кривой (рис. 2).

Можно предположить, что к моменту времени τ_2 полимерная матрица насыщена кислотой, и перестройка структуры полимера в основном заканчивается. Начиная с последующего момента времени, диффузия ванадила в полимер приобретает нормальный, «фиковский» характер с значительным пластифицирующим эффектом, характеризующимся экспоненциальной зависимостью D от концентрации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wright, Disc. Faraday Soc., 16, 58, 1954.
2. A. M. Вассерман, А. А. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
3. D. C. McCain, R. J. Myers, J. Phys. Chem., 71, 192, 1967.
4. А. Т. Никитаев, Диссертация, 1972.
5. Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1967, № 3, 8.
6. Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия», 1965.
7. О. Я. Гринберг, А. Т. Никитаев, К. И. Замараев, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 10, 230, 1969.
8. А. Л. Иорданский, В. С. Маркин, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 801, 1972.
9. J. W. McBain, A. M. Bark, J. Amer. Chem. Soc., 48, 690, 1926.
10. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, London — New York, 1968, p. 21.
11. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1970, p. 45.
12. P. M. Hauser, A. D. McLaren, Industr. and Engng Chem., 40, 112, 1948.