

УДК 541.64:532.72

СТАЦИОНАРНАЯ ДИФФУЗИЯ КИСЛОТ В ПОЛИАМИДЕ-6

Косенко Р. Ю., Чалых А. Е., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е.

Определены диффузионные характеристики в системах полиамид-6 – водные растворы азотной, серной и соляной кислот. Установлено влияние толщины полимерной пленки на диффузионные параметры, обусловленное неоднородной структурой полиамида. Для оценки химической стойкости ПА изделий предложена трехслойная диффузионная модель.

Диффузия электролитов в гидрофильных полимерах представляет значительный интерес при изучении химической стойкости материалов [1], крашения [2], применения полимеров в медицине [3] и т. д. Очень часто в процессе эксплуатации полимера приходится сталкиваться со стационарной диффузией, когда скорость переноса электролита через полимерную мембрану остается постоянной во времени. Практическую важность стационарной диффузии трудно переоценить, однако теоретические вопросы переноса рассмотрены в литературе недостаточно, особенно это касается описания взаимосвязи структуры мембранных и диффузионных характеристик. В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел и на примере систем поли- ϵ -капролактам (ПА-6) – водные растворы минеральных кислот исследовать влияние на стационарную диффузию структурно-морфологических особенностей мембранных и природы диффузанта.

Изучали диффузию водных растворов азотной, серной и соляной кислот в пленки ПА-6 толщиной 25–150 мкм в интервале концентраций кислот от 0,1 до 1 н. Коэффициенты диффузии и растворимость кислот в ПА-6 определяли по известным методикам [4] при $28 \pm 0,5^\circ$. Концентрацию кислоты в полимере определяли методом десорбции. Структуру пленок исследовали методом оптической поляризационной микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии. Объектами исследования в этом случае служили тонкие поперечные срезы с пленок ПА-6 толщиной 20–30 мкм. Для выявления их структурно-морфологических особенностей использовали метод травления в плазме ВЧ кислородного разряда. Режим травления не отличался от условий, описанных в работе [5]. Протравленную поверхность среза исследовали с помощью угольно-платиновых реплик, которые получали с использованием методики «прицельного препарирования».

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость приведенной проницаемости¹ (P^* , моль/см·с) азотной кислоты через пленки ПА различной толщины. Видно, что эта зависимость нелинейна. При постоянном коэффициенте распределения электролита [4] это свидетельствует о существовании концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии данного электролита (D_{HA} , см²/с).

Аналогичное отклонение от линейной зависимости $P(c_{\text{HA}})$ наблюдается и для соляной кислоты, тогда как для серной кислоты в исследуемом интервале концентраций проницаемость линейно возрастала. Коэффициенты диффузии для всех названных кислот, рассчитанные по уравнению

$$D_{\text{HA}} = P/c_{\text{HA}}, \quad (1)$$

представлены на рис. 2. Здесь c_{HA} – концентрация кислоты в полимере. Для серной кислоты коэффициент диффузии постоянен, а для соляной и азотной кислот он линейно увеличивается с ростом c_{HA} .

¹ $P^* = \alpha P$, где α – отношение толщины пленки к стандартной толщине 24 мкм, а P – проницаемость кислоты [4].

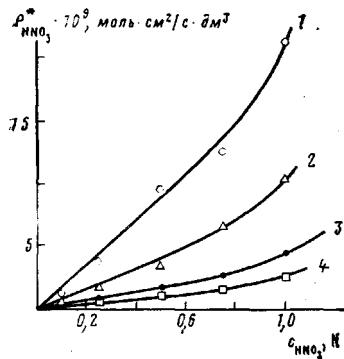


Рис. 1

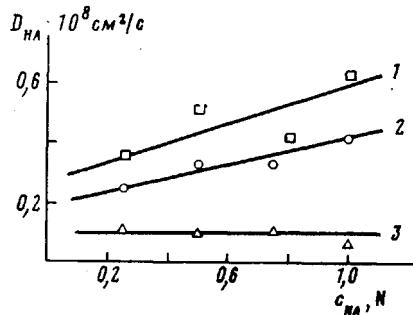


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной проницаемости P азотной кислоты, диффундирующей через ПА-6 толщиной 24 (1), 55 (2), 100 (3) и 155 мкм (4)

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии азотной (1), соляной (2) и серной кислот (3) в пленках ПА-6 толщиной 100 мкм от их концентрации

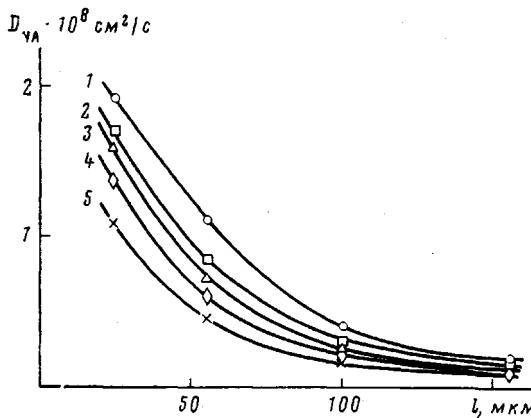


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии азотной (1–3), соляной (4) и серной кислот (5) от толщины пленки ПА-6 при концентрациях кислот 1 (1); 0,5 (2) и 0,25 н. (3–5)

Отметим, что величины коэффициентов диффузии минеральных кислот коррелируют как с размерами анионов (для азотной и соляной кислот они составляют в среднем 1,8 Å, а для серной кислоты 2,3 Å), так в значительной степени и с влагопоглощением в присутствии этих кислот (влагопоглощение из 1 н. кислот для соляной кислоты 0,13 г H₂O/г, а для серной= =0,09 г H₂O/г).

Влияние толщины полимерной пленки на эффективный коэффициент диффузии наиболее наглядно проявляется в системах азотная и соляная кислота – ПА-6 (рис. 3). Специальными опытами было показано, что в экспериментальных условиях диффузионное сопротивление внешнего, прилегающего к полимерному образцу, слоя раствора электролита пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением самого полимера. Поэтому монотонное уменьшение D_{HA} с ростом толщины пленки можно объяснить структурной неоднородностью образца. Действительно, результаты оптических и электронно-микроскопических исследований показали, что поверхностные слои ПА толщиной ~20 мкм не содержат ярко выраженной сферолитной структуры, характерной для срединной части пленки (рис. 4). В центральной части образца толщиной более 40 мкм присутствует сферолитная структура, с диаметром сферолитов ~1 мкм. Можно полагать, что в поверхностных слоях возникает транскристаллитная структура.

В соответствии с результатами структурных исследований интерпретации результатов по $P(l)$ нами предложена сандвичевая модель мембранны,

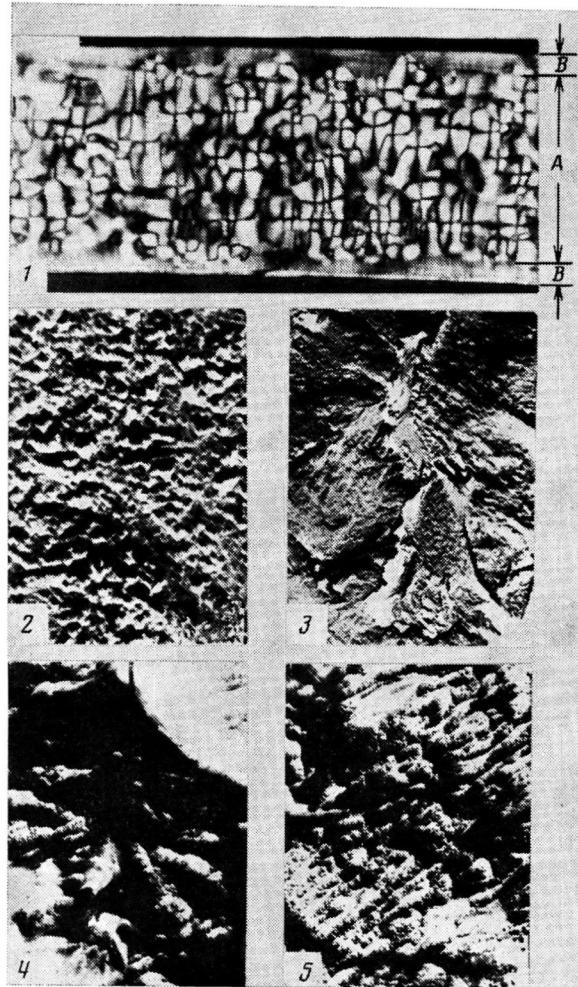


Рис. 4. Микрофотографии пленки ПА-6: 1 – поперечный срез в поляризованном свете ($A+2B=155$ мкм); 2 – слой В ($1:10^4$); 3 – слой А ($1:10^4$); 4 – слой В ($1:10^6$); 5 – слой А ($1:10^6$)

в которой поверхностные слои толщиной l_1 имеют проницаемость P_1^0 , а центральная часть толщиной $l-2l_1$, проницаемость P_2^0 , причем в данном случае $P_1^0 > P_2^0$. Суммарное диффузионное сопротивление полимерной пленки по отношению к кислоте l/P_0 выражается уравнением [6]

$$\frac{l}{P^0} = \frac{2l_1}{P_1^0} + \frac{l-2l_1}{P_2^0}, \quad (2)$$

где P^0 – эффективный коэффициент проницаемости всей пленки, l – толщина всей пленки, P_1^0 и P_2^0 – соответствующие коэффициенты проницаемости поверхностного и центрального слоев полиамидного образца.

Преобразуя уравнение (2) к виду, удобному для графического анализа, получаем

$$\frac{l}{P^0} = \frac{l}{P_2^0} + 2l_1[(P_1^0)^{-1} - (P_2^0)^{-1}] \quad (3)$$

Зависимость l/P^0 от l для образцов с $l > 50$ мкм линейна (рис. 5), что позволяет рассчитать P_2^0 (из тангенса угла наклона прямой) и l_1 (по отсекаемому отрезку, предварительно определив P_1^0). Значения P_1^0 и P_2^0 в исследуемой системе равны соответственно $15 \cdot 10^{-9}$ и $8 \cdot 10^{-9}$ см²/с, а толщина поверхностного слоя пленки составляет 20 мкм, что хорошо согласуется с результатами электронной микроскопии.

При достаточно больших толщинах образца $l/l_1 > 3$ ($l=100-155$ мкм), т. е. когда созданы подходящие условия для беспрепятственного формиро-

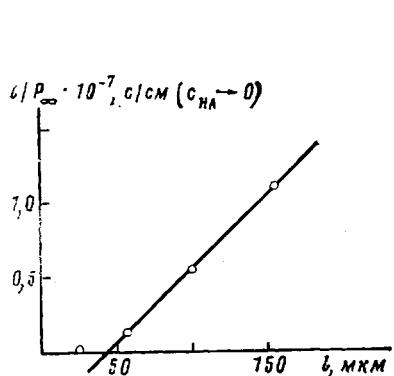


Рис. 5

Рис. 5. Графическое решение уравнения (3)

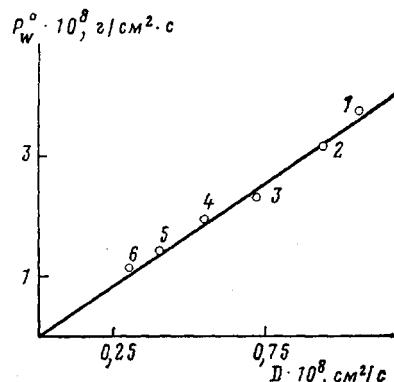


Рис. 6

Рис. 6. Корреляция между проницаемостью воды в ПА-6 и коэффициентом диффузии азотной кислоты в тех же образцах для пленок толщиной 24 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70 мкм (6)

вания совершенной сферолитной структуры в его центральной части, наибольший вклад дает именно эта срединная часть. Напротив, для относительно тонких пленок $3 > (l/l_1) > 1$ зависимость коэффициента диффузии от толщины образца выражена наиболее ярко, а вклад в эффективную проницаемость вносят поверхностные слои и тонкий сферолитный слой.

Таким образом, зависимость диффузионных параметров (P^0 , D_{HA}) от толщины полимерной пленки в экспериментах по измерению проницаемости — кажущийся эффект, связанный с неоднородностью структуры ПА, которая формируется в процессе его получения.

Для соляной и серной кислот влияние толщины пленки проявляется в несколько меньшей степени, чем для азотной. Здесь же уместно отметить, что проницаемость паров воды через эти же пленки также уменьшается с ростом толщины образца. На рис. 6 показана вполне удовлетворительная корреляция между параметром, характеризующим диффузию электролита D_{HA} и диффузию воды P_w^0 в ПА-6 для образцов различной толщины. По-видимому подобная корреляция не случайна. Она отражает совместное движение потоков воды и электролита в гидрофильном полимере, т. е. достаточно низкий коэффициент разделения компонентов электролита.

Подобные результаты проясняют механизм диффузионного переноса в гидрофильных полимерах и полезны для практических расчетов эксплуатационных параметров и оценки химической стойкости изделий из ПА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусеев Ю. В., Заико Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Кричевский Г. Е. Активные красители. М.: Легкая индустрия, 1968. 340 с.
3. Полимеры медицинского назначения/Под. ред. Сэндо Манабу. Пер. с японского под ред. Сладкова А. М. М.: Медицина, 1981. 248 с.
4. Заико Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 240 с.
5. Петрова И. И., Чалых А. Е., Авгонов А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7.
6. Crank J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968. 452 p.

Институт химической физики АН СССР
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
30.IV.1985

STATIONARY DIFFUSION OF ACIDS IN POLYAMIDE 6
Kosenko R. Yu., Chalykh A. Ye., Iordanskii A. L., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

The diffusional characteristics in polyamide 6 - aqueous solutions of nitric, sulfuric and hydrochloric acidsystems have been determined. The influence of the thickness of the polymer film on diffusional parameters is shown related with the inhomogeneity of the polyamide structure. To evaluate the chemical resistance of polyamide products the three-layer diffusional model is proposed.