

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПЛЕНКАХ ПОЛИАМИДОВ

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

Представлены сравнительные характеристики диффузии водных растворов азотной и серной кислот в полiamидные пленки. Диффузионный перенос охарактеризован стационарным коэффициентом диффузии и временем запаздывания. Показано влияние толщины мембранны на нестационарные параметры диффузии. Этот эффект может быть связан с релаксационным процессом, протекающим на поверхности полiamидной мембранны и приводящим к изменению граничных условий диффузии во времени. Показана связь стационарных и нестационарных коэффициентов диффузии.

Диффузионный перенос низкомолекулярного вещества через полимерную мембрану описывается с помощью стационарного коэффициента диффузии D_c и времени запаздывания θ , характеризующего нестационарную диффузию в полимере [1]. Время запаздывания является важным экспериментальным параметром, с помощью которого возможен прогноз эксплуатационных свойств защитных покрытий и мембран. Цель настоящей работы – исследование стационарных и нестационарных параметров диффузионного переноса кислот в промышленных образцах полiamидных смол П-54С и ПА-548, а также определение связи между D_c и θ .

В работе изучали диффузию водных растворов кислот H_2SO_4 и HNO_3 концентрации 0,1–1 н. Пленки полiamидных смол марок ПА-548 и П-54С отливали из 7%-ных водно-спиртовых растворов (80 вес.% C_2H_5OH + 20 вес.% H_2O) испарением раствора на стеклянной подложке при 80°.

Смола П-54С представляет собой сополимер гексаметиленадипината и ε-капролактама (1 : 1) с $M = (1,94 \pm 0,06) \cdot 10^4$, содержание амидных групп 38%, содержание концевых групп NH_2 $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$, групп COOH $(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ г-экв/кг.

Смола П-548 – это сополимер гексаметиленадипината с гексаметиленсебацинатом и ε-капролактамом (37 : 19 : 44) с $M = (1,8 \pm 0,02) \cdot 10^4$; содержание амидных групп 34 вес.%, содержание концевых групп NH_2 $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$, групп COOH $(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ г-экв/кг.

Количество кислоты, продиффундировавшей через полимерную мембрану регистрировали в двухкамерной ячейке с помощью pH-метра марки pH 340 при $28 \pm 0,5^\circ$ и интенсивном перемешивании [2]. Концентрация кислоты на поверхности полимера была постоянной (при $X=0$, $c=c_{HA}^0=\text{const}$). Растворимость кислот в пленках определяли десорбицией в дистиллированную воду. В кинетических экспериментах пленки предварительно вымачивали в дистиллированной воде в течение 12 ч.

Стационарные коэффициенты диффузии исследуемых кислот определяли с помощью хорошо известного соотношения, получаемого при интегрировании дифференциального уравнения Фика

$$D_c = \frac{q l X}{c_{HA}^0}, \quad (1)$$

где q – тангенс угла наклона линейного участка зависимости количества кислоты c_{HA} , продиффундировавшей через полимер, от времени t ; l – толщина образца; c_{HA}^0 – концентрация кислоты в поверхностном слое полимера; X – постоянная ячейки.

Для определения величины c_{HA}^0 традиционно используют данные по растворимости электролита в полимере. В исследуемом интервале концент-

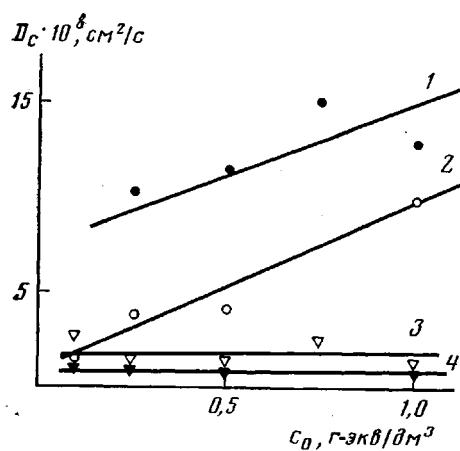


Рис. 1

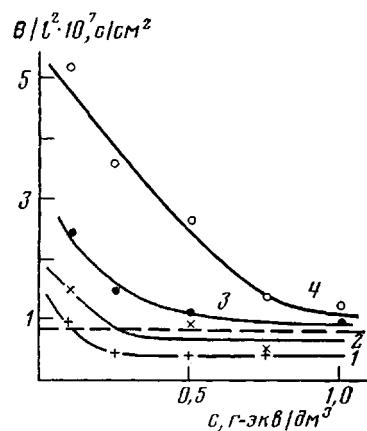


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии HNO_3 (1, 2) и H_2SO_4 (3, 4) в полиамидных смолах П-54С (1, 3) и ПА-548 (2, 4)

Рис. 2. Зависимость приведенного времени запаздывания от концентрации HNO_3 , диффундирующей через пленки П-54С толщиной 110 (1) и 40 мкм (2) и пленки ПА-548 толщиной 80 (3) и 35 мкм (4). Штриховой линией показано предельное значение θ/l^2 при диффузии азотной кислоты в ПА-6 [8]

раций наблюдается линейное увеличение растворимости

$$c_{\text{HA}}^0 = Kc^0, \quad (2)$$

где K — коэффициент растворимости, а c^0 — концентрация электролита в окружающем водном растворе. Результаты измерения растворимости серной и азотной кислот в полиамиде представлены в табл. 1. Как видно, во-первых, коэффициент растворимости практически не зависит от концентрации исследуемых кислот. Во-вторых, растворимость кислот в пределах ошибки эксперимента не зависит от химического состава сополимера. Присутствие в химической структуре ПА-548 гексаметиленсебацинатового фрагмента мало изменяет равновесное распределение азотной и серной кислот по сравнению с П-54С, причем в обоих полимерах азотная кислота сорбируется в 5 раз больше, чем серная. При низкой концентрации серной кислоты (0,1—0,25) в окружающем растворе количество концевых групп в объеме полимера и молекул сорбированной кислоты близки между собой.

Концентрационная зависимость D_c исследуемых кислот, рассчитанного по уравнению (1), показана на рис. 1. В исследуемом интервале концентраций электролита D_c для H_2SO_4 практически постоянны, тогда как D_c для HNO_3 увеличиваются с ростом содержания HNO_3 в системе. Экспериментальные данные свидетельствуют о значительном расхождении в величинах D_c электролитов в сополимерах различного состава. Более низкие значения D_c , наблюдавшиеся для диффузии кислот в полиамиде ПА-548, коррелируют с содержанием воды в полимере (для П-54С оно меньше),

Таблица 1

Растворимость азотной и серной кислот в полиамидных смолах

$c^0, \text{г-экв}/\text{дм}^3$	$c_{\text{HA}}^0, \text{моль}/\text{дм}^3$		$c^0, \text{г-экв}/\text{дм}^3$	$c_{\text{HA}}^0, \text{моль}/\text{дм}^3$	
	П-54С	ПА-548		П-54С	ПА-548
0,10	0,14/0,03	0,16/0,03	0,75	1,05/0,22	1,12/0,21
0,25	0,36/0,07	0,38/0,07	1,0	1,40/0,28	1,47/0,28
0,50	0,70/0,14	0,75/0,14			

Примечание. В числителе — азотная, в знаменателе — серная кислота.

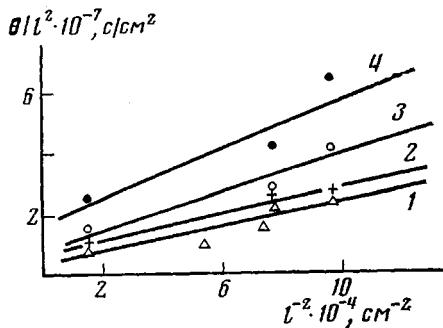


Рис. 3

Рис. 3. Графическое решение уравнения (5) для системы ПА-548 – HNO₃ при $c^0 = 1,0$ (1); 0,5 (2); 0,25 (3) и 0,1 н. (4)

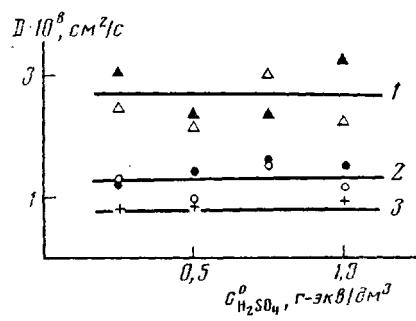


Рис. 4

Рис. 4. Стационарные коэффициенты диффузии D_c (светлые точки) и коэффициенты диффузии D_0 , рассчитанные по уравнению (7), (темные) в системе П-54С – H₂SO₄ (1, 2) и в системе ПА-548 – H₂SO₄ (3). Толщина полиамидных пленок 200 (1), 100 (2) и 40 мкм (3)

что демонстрирует влияние растворителя на механизм диффузионного переноса.

В отличие от равновесных параметров (величины K) кинетические коэффициенты более чувствительны к химической структуре полимера. Еще более структурно-чувствительными должны быть коэффициенты диффузии, рассчитанные из времени запаздывания, так как они должны отражать структурную перестройку полимерной матрицы, протекающую по мере сорбции кислоты полимером. Однако связь между параметром θ и D_c в общем случае не очевидна, и совершенно необоснованно использовать классическое соотношение $D_c = l^2/6\theta$, справедливое только при отсутствии взаимодействий между компонентами диффузионной системы.

Нестационарные характеристики диффузионного переноса представлены на рис. 2, где показана концентрационная зависимость приведенного времени запаздывания θ/l^2 . Приведенные времена запаздывания азотной кислоты зависят от концентрации. Кроме того, из рис. 2 явно видно влияние толщины пленки на величину θ/l^2 . Уже сам по себе этот результат представляется необычным: в соответствии с классическим механизмом переноса диффузионный параметр l^2/θ не может возрастать с толщиной мембранны, он вообще не должен зависеть от длины диффузионного пути.

Причиной подобной аномалии могла бы быть анизотропия пленки, возникающая в процессе испарения растворителя при ее отливке. Однако, как было установлено специальными опытами, величина диффузионного потока и θ не зависит от направления проникновения кислоты. Этот результат не исключает формирование в полиамидах идентичных поверхностных слоев, кристаллическая структура которых может отличаться от структуры объемного слоя [3]. Следует отметить, что равновесные параметры (водопоглощение, коэффициент распределения) не зависят от размеров образца — влияние толщины мембранны проявляется только в кинетических экспериментах.

Еще одной возможной причиной изменения диффузионного параметра l^2/θ от l могло бы быть сопротивление прилегающего к поверхности полимерной пленки гидродинамического слоя. Его толщина регулируется скоростью перемешивания раствора [4]. В этом случае должно выполняться соотношение

$$\frac{c_{HA}^0}{I} = \frac{l}{D_c} + r, \quad (3)$$

где r — гидродинамическое сопротивление потоку кислоты I через мембрану. Экспериментальные результаты не удовлетворяют этому соотношению и показывают, что вкладом гидродинамического сопротивления в изученном случае можно пренебречь.

В процессе поглощения кислоты сорбционная емкость полимера меняется, причем скорость размещения молекул электролита вблизи макромолекул может быть сопоставима со скоростью диффузии. В работах [5, 6] было представлено несколько видов уравнений, описывающих возрастание поверхностной концентрации вследствие релаксационных процессов, контролирующих структурные переходы в полимере. В работе [7] показано, что для растворов фосфорной и соляной кислот, диффундирующих в ПВС, их поверхностная концентрация устанавливается не мгновенно, а изменяется в соответствии с уравнением

$$c_{\text{HA}}^0 = c_0 + (c_\infty - c_0) (1 - \exp[-kt]), \quad (4)$$

где k — эффективная константа, характеризующая среднее время релаксации полимерной структуры; c_{HA}^0 — концентрация раствора кислоты в поверхностном слое полимера в момент времени t ; c_0, c_∞ — соответственно начальная и равновесная концентрации в поверхностном слое полимера.

Решая диффузионное уравнение $\partial c / \partial t = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ при граничном условии, описывающем изменение поверхностной концентрации электролита в соответствии с формулой (4), можно получить следующее выражение для эффективного времени запаздывания:

$$\Theta/l^2 = [\Theta_c/l^2] + \left[\frac{c_\infty - c_0}{c_\infty} \right] (kl^2)^{-1}, \quad (5)$$

где Θ_c — диффузионное время запаздывания, зависящее от коэффициента диффузии кислоты в полимере. Это уравнение чрезвычайно важно, поскольку позволяет связать эффективное время запаздывания Θ и стационарный коэффициент диффузии D_c . Различие между Θ и Θ_c объясняет существование релаксационного процесса, характеризующего структурные изменения в полимере. Время, необходимое для установления стационарного потока, зависит от диффузионного времени запаздывания и от константы релаксационного процесса.

Графическое решение уравнения (5) в координатах $\Theta/l^2 - l^{-2}$ показано на рис. 3 для азотной кислоты, диффундирующей через сополимер ПА-548. Методом наименьших квадратов были рассчитаны значения Θ_c/l^2 . Результаты расчета представлены в табл. 2.

Значения Θ_c/l^2 не зависят от толщины образца, так как соответствуют приведенному времени запаздывания для пленок такой большой величины, что вкладом поверхностной релаксации можно пренебречь.

Как было показано на рис. 1 и 2, диффузионные параметры зависят от концентрации азотной кислоты. Для системы ПА-548 — HNO_3 интегральный коэффициент диффузии D_c линейно возрастает с c^0 в соответствии с уравнением

$$\bar{D}_c = D_0 (b_c c^0 + 1), \quad (6)$$

где b_c — эмпирическая константа, равная $6,6 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Связь между интегральным коэффициентом диффузии и временем запаздывания в данном конкретном случае можно получить, преобразуя

Таблица 2

Диффузионные параметры системы ПА-548 — HNO_3

c^0 моль/дм ³	$\frac{\Theta_c}{l^2} \cdot 10^4$, с/см ²	$\frac{l^2}{6\Theta_c} \cdot 10^4$, см ² /с	$1 + \frac{b_c}{2} \cdot c^0$	$D_\Theta \cdot 10^4$, см ² /с	$D_c \cdot 10^4$, см ² /с
				по уравнению (7)	по уравнению (1)
0,1	0,166	1,00	1,17	1,2	1,5
0,25	0,0961	1,74	1,41	2,5	3,6
0,50	0,0779	2,14	1,83	3,9	4,0
1,0	0,0456	3,62	2,65	9,6	9,9

Примечание. Величина $b_c = 6,6 \cdot \text{дм}^3/\text{г}\cdot\text{экв}$ рассчитана из уравнения (6).

уравнение Фриша [4], что в окончательном виде дает

$$D_0 = \frac{l^2}{6\theta_c} \left[1 + \frac{b_c}{2} \cdot c^0 \right]. \quad (7)$$

Результаты расчета коэффициентов диффузии азотной кислоты, проведенного по уравнению (7) (в дальнейшем обозначаются как D_0) представлены в табл. 2; там же в последней колонке для сравнения даны значения D_c . Удовлетворительное совпадение значений D_c и D_0 , рассчитанных двумя различными способами, свидетельствует о правомерности описания диффузии в полиамидах в рамках релаксационной модели. Небольшое расхождение между указанными коэффициентами, наблюдаемое при низких концентрациях электролита, по-видимому, можно приписать влиянию ионогенных групп полимера.

Для серной кислоты коэффициенты диффузии не зависят от концентрации (рис. 4), поэтому уравнение (7) упрощается и для достаточно толстых пленок справедливо уравнение (8)

$$D_0 = \frac{l^2}{6\theta_c} = \frac{l^2}{4\theta} \quad (8)$$

при $\theta_c = 2/3\theta$.

Таким образом, диффузия электролита в полиамидные смолы является сложным процессом. Ее описание должно учитывать изменение поверхностной концентрации от времени, обусловленное структурной релаксацией, а также концентрационную зависимость коэффициента диффузии. Связь между временем запаздывания и D_c в общем случае неоднозначна и зависит от вида функциональной зависимости $D_c(c)$, поэтому нельзя использовать распространенное соотношение $D = l^2/6\theta$. Релаксационный эффект не влияет на стационарный коэффициент диффузии, но может вносить весьма существенный вклад в величину θ . Механизм релаксации в полиамиде, однако, остается не вполне ясным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Second Edition. Oxford: Clarendon Press, 1975, p. 48.
2. Иорданский А. Л., Маркин В. С., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 801.
3. Мачюлис А. Н., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс: Минтис, 1974. 256 с.
4. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 240 с.
5. Васенин Р. М. Высокомолек. соед. 1964, т. 6, № 4, с. 624.
6. Long F. A., Richman D. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 1, p. 513.
7. Иорданский А. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
8. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. М.: Химия, 1979. 254 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
. 8.VIII.1984

DIFFUSION OF INORGANIC ACIDS IN POLYAMIDES FILMS

Kosenko R. Yu., Jordanskii A. L., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

The comparative characteristics of diffusion of aqueous solutions of nitric and sulfuric acids into polyamide films are presented. Diffusional transfer is characterized by stationary coefficient of diffusion and retardation time. The influence of membrane thickness on nonstationary parameters of diffusion is shown. This effect is related with the relaxational process on the surface of polyamide membrane resulting in the change of boundary conditions of diffusion with time. The relation between stationary and nonstationary coefficients of diffusion is shown.