

А. Л. ИОРДАНСКИЙ, Ю. В. МОИСЕЕВ, Л. И. БУЛАТНИКОВА,  
О. Н. БЕЛЯЦКАЯ, Г. Е. ЗАЙКОВ

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 19 VII 1974)

При диффузии растворов электролитов через многослойную пластину в общем виде выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{\bar{D}_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta C_i}{I} = \frac{l_0}{\bar{D}}, \quad (1)$$

где  $l_i$  и  $\Delta C_i$  — соответственно толщина и разность концентраций на границах  $i$ -го слоя среды,  $\bar{D}_i$  и  $\bar{D}$  — соответственно интегральные коэффициенты диффузии в  $i$ -ом и всей системе, толщина которой  $l$ ,  $I$  — поток раствора электролита через многослойную среду в стационарных условиях.

В работе (1) нами показано, что  $\bar{D}_i$  является функцией коэффициентов диффузии недиссоциированных и диссоциированных форм электролита и концентрации этих форм. При изучении диффузии растворов электролита через многослойную среду из эксперимента известны проницаемость и эффективное время запаздывания ( $\theta_{эф}$ ). Если во всех слоях системы диффузия носит фиковский характер, то при соблюдении закона Генри для каждого слоя имеется простое математическое выражение, связывающее  $\theta_{эф}$  с  $\bar{D}_i$  и  $l_i$  (2). Рассмотрим часто встречающийся на практике случай, когда в одном из слоев системы диффузия электролита имеет нефиковский характер.

С этой целью нами исследована диффузия водных растворов соляной кислоты через пленки поливинилового спирта (ПВС), обработанные с поверхности полиэтилгидросилоксаном (ГКЖ-94). Обработку проводили путем нанесения на пленки ГКЖ-94 с последующим прогревом в течение 0,5–5,0 час. при 100°–150°. Для контрольных экспериментов использовали пленки ПВС, термообработанные в условиях, что и пленки с покрытием из ГКЖ-94. Диффузионные исследования проводили с помощью рН-метра ЛПМ-01 при 25° (1).

Для выяснения механизма процесса диффузии в многослойной системе интересно определить диффузионные параметры в каждом из слоев. При изучении диффузии водных растворов соляной кислоты ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  М) в термообработанных пленках ПВС без покрытия ГКЖ-94 было установлено следующее: 1) отсутствие концентрационной зависимости  $\bar{D}$ ; 2) уменьшение величины  $\bar{D}$  со временем и температурой прогрева; 3) значительное расхождение между  $\bar{D}$  и коэффициентами диффузии, рассчитанными из времени запаздывания по уровню Фриша (3) ( $D_0$ ), т. е. когда процесс переноса электролита происходит в нестационарном режиме; 4)  $D_0$ , полученные при одинаковых концентрациях соляной кислоты, зависели от толщины пленки ПВС.

Первый эффект обусловлен практически полной диссоциацией соляной кислоты в полимере и был обсужден в работе (1). Второй эффект связан с увеличением при термообработке жесткости полимерных молекул за счет сшивания и образования поперечных связей, что подтверждается у.-ф.

спектрами ПВС. Третий и четвертый эффекты указывают на нефиковский характер диффузии. Одной из причин отклонения от закона Фика является зависимость граничных условий диффузии от времени, т. е. скорость изменения концентрации диффузата в поверхностном слое сопоставима со скоростью диффузионного переноса в объеме полимера и определяется некоторой константой, характеризующей среднее время релаксации полимерных молекул при взаимодействии с диффузатом ( $\bar{\tau}$ ). Для определения концентрации диффузата в поверхностном слое толщиной 0,4 мм использовался метод МНПВО (германиевая призма с  $n_D=4,02$  и 6 отражениями под углами  $30^\circ$  и  $45^\circ$ ). На рис. 1 приведено изменение оптической плотности полосы погло-

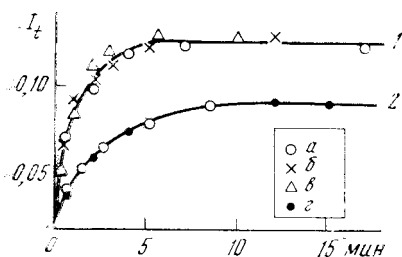


Рис. 1

Рис. 1. Изменения оптической плотности ( $I$ ) в поверхностном слое ПВС от времени контакта пленки с водным раствором кислоты. 1 — ПВС, обработанный ГКЖ-94 при  $150^\circ$  в течение 30 мин. рН внешнего раствора:  $a - 2,25$ ;  $b - 2,84$ ;  $c - 1,54$ ; 2 — ПВС — ГКЖ при  $150^\circ$  3 час. рН внешнего раствора:  $z - 3,0$

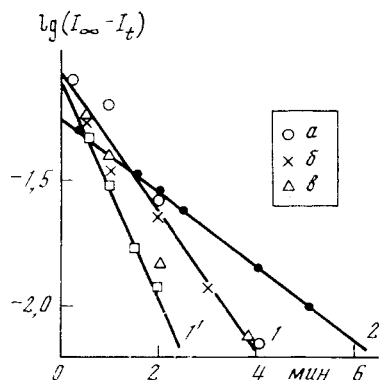


Рис. 2

Рис. 2. Графическое решение уравнения 2.  $I'$  — ПВС без обработки ГКЖ.  $150^\circ$ , 30 мин.  $I$  — ПВС-ГКЖ; 30 мин. рН внешнего раствора:  $a, b, c$  — те же, что на рис. 1

щения при  $\lambda=1670 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{ОН}}$ ) от времени. Экспериментальные данные описываются уравнением

$$\ln(I_\infty - I_t) = \ln(I_t - I_0) - t/\bar{\tau}, \quad (2)$$

которое является выражением изменения поверхностной концентрации по закону (1)

$$C_t = C_0 + (C_\infty - C_0)(1 - \exp[-t/\bar{\tau}]), \quad (3)$$

где  $I_0$ ,  $I_t$  и  $I_\infty$  — соответственно, оптические плотности полосы поглощения при  $\lambda=1670 \text{ см}^{-1}$  в начальный момент времени, в момент времени  $t$  и при  $t \rightarrow \infty$ ; эти же индексы справедливы при обозначении концентраций в уравнении (3). Графическое решение уравнения (2) представлено на рис. 2 для ПВС различной степени термообработки в присутствии и отсутствии ГКЖ-94. Рассчитанные значения  $\bar{\tau}$  помещены в табл. 1, где показано, что с увеличением температуры времени термообработки  $\bar{\tau}$  растет, тогда как  $I_\infty$  уменьшается.

При решении уравнения Фика для случая переноса через плоскопараллельную пластину в стационарном режиме и с граничными условиями, зависящими от времени, согласно уравнению (3) получим выражение для времени запаздывания

$$\theta/l^2 = 1/6\bar{D} + \bar{\tau}(1 - C_0/C_\infty)t^2, \quad (4)$$

которое показывает, что  $\theta_{\text{ф}}$  является суммой времени запаздывания, обусловленной диффузионным фиковским переносом и временем, связанным с адсорбцией в поверхностном слое. Справедливость этого уравнения подтверждена графически на рис. 3. Таким образом мы получили количест-

Т-ра обработки, °С	Продолжит. обработки, час	$(\theta_{эф}/l^2)$ , сек/см <sup>2</sup>	$(\frac{\theta}{l^2}) \cdot 10^{-6}$ , сек/см <sup>2</sup>	$\tau \cdot 10^{-2}$ , сек	$I_{\infty}$	$l \cdot 10^3$ , см	$\bar{D} \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /сек
115	3	11,4	9,2	1,2	0,15	2,0	27
115	5	17,8	10,6	1,6	0,11	2,5	7,7
150	0,5	—	9,1	0,6	0,44	—	—
150	0,5	18,4	9,1	1,0	0,13	1,5	1,4
150	3	36,3	16,5	1,7	0,09	2,5	1,0

венное объяснение экспериментальным эффектам, найденным для термообработанных пленок. Слой ГКЖ-94 после термообработки невозможно исследовать изолированно, поскольку взаимодействие молекул полиэтиленгидросилоксана с молекулами ПВС определяет специфику этого слоя. Исследования и.к. спектров м.н.п.в.о. пленок с покрытием из ГКЖ-94 позволили определить толщину слоя ( $l_1$ ) и определить величину  $\tau$ . Толщина слоя ГКЖ была определена по полосе поглощения при  $\lambda = 2165 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

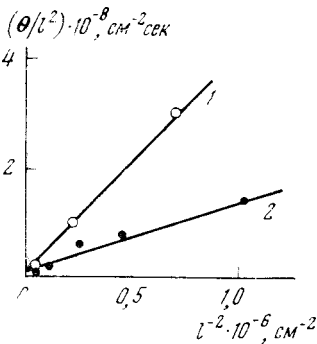


Рис. 3. Зависимость приведенного времени запаздывания от голщины пленки. 1 — ПВС — ГКЖ при 150° 30 мин. 2 — ПВС — ГКЖ при 135° 1 час

и изменяется в зависимости от времени и температуры термообработки. При термообработке происходит хемосорбционное взаимодействие молекул полиэтиленгидросилоксана с молекулами ПВС, вследствие чего затрудняется движение молекул полимера и увеличивается среднее время релаксации (табл. 1). Из уравнения (1) и (4) получаем выражение для коэффициента диффузии водного раствора соляной кислоты в слое ГКЖ-94 \*

$$D_1 = \frac{2l_1 l_0}{6[(\theta_{эф} - \theta) - \tau(1 - I_0/I_{\infty})]} \quad (5)$$

Значения  $D_1$  приведены в табл. 1.

Таким образом, поверхностный слой ГКЖ оказывает комплексное влияние на диффузию водных растворов электролита в многослойной пленке: создает дополнительный барьер на пути электролита путем понижения растворимости и коэффициента диффузии и увеличивает релаксационный эффект на границе ПВС — ГКЖ, сопровождаемый увеличением времени установления равновесной поверхностной концентрации, за счет конечного времени релаксации макромолекул ПВС.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
30 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Л. Норданский, Ю. В. Моисеев и др., Высокомолек. соед., т. 14А, 801 (1972).  
<sup>2</sup> J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, London — N. Y., 1968. <sup>3</sup> H. L. Frisch, J. Phys. Chem., v. 61, 93 (1957). <sup>4</sup> P. M. Васенин, Высокомолекул. соед., т. 6А, 625 (1964).

\* Полагаем, что движение воды и кислоты в ПВС взаимосвязано.