

Предлагаемый метод позволяет определять толщину полиариленфталидных покрытий, нанесенных на нерастворимую в серной кислоте подложку (стеклянная пластина, стеклянные волокна и т. п.), в пределах 0,03 мкм и выше (табл. 3).

Таким образом, свойство полиариленфталидов давать окрашенные растворы в концентрированной серной кислоте открывает возможность их качественного и количественного определения, что может найти практическое применение при получении этих полимеров (постадийный контроль потерь), при переработке их в изделия (контроль толщины ультратонких покрытий $\approx 0,03\text{--}1$ мкм при аптретировании волокон, нанесении защитных покрытий и т. п.), в гель-золь-анализе полиариленфталидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Рафикова С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 355.
2. Салазкин С. Н., Рафикова С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 4310-80.— Опубл. в РЖХим, 1981, 1C414.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1983

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF POLYARYLENE PHTHALIDES BASED ON THEIR CAPACITY TO FORM THE INTENSIVELY COLORED SOLUTIONS IN CONCENTRATED SULFURIC ACID

Kraikin V. A., Zolotukhin M. G., Salazkin S. N., Rafikov S. R.

Summary

Polyarylene phthalides are shown to form the colored solutions in concentrated (94%) sulfuric acid ($\epsilon \approx 1 \cdot 10^4$ l/mol·cm) having rather high stability of optical density. The color of solutions depends on the chemical structure of dissolved polymer. The new high-sensitive (the minimal determined concentration is equal to 0.02 mcg/ml) method of quantitative determination of polyarylene phthalides has been worked out including photometric evaluation of their colored solutions in sulfuric acid. The advantages of proposed method and possibilities of its application to gel-sol analysis of polyarylene phthalides, determination of their content in filtrates after reprecipitation and thickness of polymer coatings are shown.

УДК 541.64:532.72

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ КОНСТАНТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕЙ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Mиркин М. А.

Показано, что при определении коэффициентов диффузии в анизотропных материалах нельзя рассматривать диффузию как одномерный процесс, а в расчетные уравнения необходимо вводить разные значения коэффициентов диффузии для разных координатных направлений. Получены соответствующие расчетные выражения и приведен пример их использования.

В прикладных задачах экспериментального определения и расчета диффузионных констант пользуются одномерным уравнением нестационарной диффузии со стационарными граничными условиями. Однако при исследовании процессов диффузии низкомолекулярных веществ в материалах с ярко выраженной анизотропией свойств, например, таких, как стеклопластики, подобное рассмотрение может привести к значительным погрешностям. Действительно, коэффициенты диффузии в этих материалах существенно зависят от направления проникновения веществ вдоль или по перек слоев армирования.

Рассмотрим уравнение Фика с постоянными коэффициентами для анизотропного материала

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2}, \quad (1)$$

где c – концентрация вещества, зависящая от координат x_i и времени t . Пусть также образец имеет форму прямоугольной пластины, на поверхности которой заданы постоянные граничные условия

$$c=c_0 \text{ при } x_i=0, x_i=l_i, \quad (2)$$

где l_i – геометрический линейный размер образца. Начальные условия выбираем нулевые, принимаем отсутствие диффундирующего вещества в образце, так как в дальнейшем будет подсчитываться количество вещества, накопленное в образце за произвольный отрезок времени, являющееся результатом процесса диффузии.

Нетрудно показать, что следующее выражение является решением рассматриваемой задачи переноса вещества

$$c=c_0 + \sum_{m=0}^{\infty} A_m \left(\prod_{i=1}^3 \sin \frac{(2m+1)\pi x_i}{l_i} \exp \left[-(2m+1)^2 \pi^2 \sum_{i=1}^3 \frac{D_i}{l_i^2} t \right] \right) \quad (1,2)$$

$$A_m = - \frac{8c_0}{l_1 l_2 l_3} \left(\prod_{i=1}^3 \int_0^{l_i} \sin \frac{(2m+1)\pi x_i}{l_i} dx_i \right) \quad (3)$$

В соответствии с методами экспериментального определения диффузионных констант [1–4] подсчитаем количество вещества Q , продиффундированного в образец за произвольный отрезок времени. Для этого проинтегрируем выражение (3) по объему

$$Q=Q_p \left\{ 1 - 8 \left(\left[\frac{\cos(2m+1)\pi-1}{(2m+1)\pi} \right]^6 \exp \left[-(2m+1)^2 \pi^2 \sum_{i=1}^3 \frac{D_i}{l_i^2} t \right] \right) \right\}, \quad (4)$$

где Q_p – равновесная величина, устанавливаемая в процессе выравнивания концентрации внутри образца.

В практических расчетах пользуются первым членом разложения (4)

$$Q=Q_p \left\{ 1 - (8/\pi^2)^i \exp \left[-\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \frac{D_i}{l_i^2} \right) t \right] \right\} \quad (5)$$

Из выражения (5), вводя время полунасыщения пластины τ , соответствующее величине $Q=0,5 Q_p$, получим уравнение вида

$$\sum_{i=1}^3 (D_i/l_i^2) = -(1/\pi^2 \tau) \ln(\pi^2/8)^{i/2}$$

В эту систему уравнений входят три неизвестных коэффициента диффузии. Для решения задачи определения констант по каждому направлению следует составить дополнительные уравнения, варьируя геометрические и временные характеристики образцов

$$\sum_{i,j=1}^3 \frac{D_i}{l_{ij}^2} = -(1/\pi^2 \tau_j) \ln(\pi^2/8)^{i/2}, \quad (6)$$

где i – направление координатных осей, j – номер серии экспериментов.

Решая систему уравнений (6) относительно D_i , нетрудно получить выражения, включающие произвольные величины l_i в j -м эксперименте. Эти зависимости достаточно громоздки. В действительности для определения диффузионных констант можно использовать пластины с заданными геометрическими характеристиками: длиной a , шириной b и толщиной d в соответствующих координатных направлениях x_1 , x_2 и x_3 . Поэтому в каждой серии экспериментов, а их должно быть не менее трех, достаточно варьировать один из геометрических размеров, оставляя два других неизменными.

Наиболее простые формулы для расчета следуют из выражения (6) для серии экспериментов со следующими характеристиками образцов: $a, b, d, \tau_1; a, 2b, d, \tau_2; a, b, 2d, \tau_3$. Система уравнений для этого случая имеет вид

$$\begin{aligned} a^{-2} D_1 + b^{-2} D_2 + d^{-2} D_3 &= -K_3 \tau_1^{-1} \\ a^{-2} D_1 + (2b)^{-2} D_2 + d^{-2} D_3 &= -K_3 \tau_2^{-1} \\ a^{-2} D_1 + b^{-2} D_2 + (2d)^{-2} D_3 &= -K_3 \tau_3^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

Решая ее относительно D_1 , D_2 и D_3 , получим формулы вида

$$D_1 = -a^2 K_3 \frac{4\tau_1(\tau_2 + \tau_3) - 5\tau_2\tau_3}{3\tau_1\tau_2\tau_3} \quad (8)$$

$$D_2 = -b^2 K_3 \frac{4(\tau_2 - \tau_1)}{3\tau_1\tau_2}, \quad D_3 = -d^2 K_3 \frac{4(\tau_3 - \tau_1)}{\tau_1\tau_3}$$

Приближенное значение выражения $K_3 = (1/\pi)^2 \ln (\pi^2/8)^3/2 = -63,92 \cdot 10^{-4}$. Подставляя его в формулы (8), получим

$$D_1 = 21,3 \cdot 10^{-4} a^2 \frac{4\tau_1(\tau_2 + \tau_3) - 5\tau_2\tau_3}{\tau_1\tau_2\tau_3} \quad (9)$$

$$D_2 = 85,2 \cdot 10^{-4} b^2 \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1\tau_2}, \quad D_3 = 85,2 \cdot 10^{-4} d^2 \frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_1\tau_3}$$

В тех случаях, когда один из геометрических размеров образцов значительно превышает два других и потоком в этом направлении можно пренебречь, достаточно воспользоваться системой уравнения вида

$$\begin{aligned} a^{-2} D_1 + d_1^{-2} D_2 &= -K_2/\tau_1 \\ a^{-2} D_1 + d_2^{-2} D_2 &= -K_2/\tau_2 \end{aligned}$$

Здесь d_1 — толщина образцов в первой серии экспериментов; d_2 — толщина образцов во второй; a — ширина (величина, постоянная для всех исследуемых образцов).

Решая эту систему относительно D_1 и D_2 , получим следующие выражения:

$$D_1 = -K_2 \frac{a^2(d_1 d_2^2 - \tau_2 d_1^2)}{\tau_1 \tau_2 (d_2^2 - d_1^2)}, \quad D_2 = -K_2 \frac{d_1^2 d_2^2 (\tau_2 - \tau_1)}{\tau_1 \tau_2 (d_2^2 - d_1^2)}$$

Если во второй серии экспериментов использовать образцы удвоенной толщины $d_2 = 2d_1$, то выражения для коэффициентов диффузии упростятся

$$D_1 = -K_2 a^2 (4\tau_1 - \tau_2) / 3\tau_1\tau_2, \quad D_2 = -K_2 d_1^2 (4\tau_2 - \tau_1) / 3\tau_1\tau_2$$

Учитывая, что $K_2 = (1/\pi^2) \ln (\pi^2/8)^2/2 = -27,67 \cdot 10^{-3}$, получим расчетные формулы для определения коэффициентов диффузии в двух направлениях вида

$$\begin{aligned} D_1 &= 9,22 \cdot 10^{-3} a^2 (4\tau_1 - \tau_2) / \tau_1\tau_2 \\ D_2 &= 36,89 \cdot 10^{-3} d_1^2 (\tau_2 - \tau_1) / \tau_1\tau_2 \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь a — ширина образцов, постоянная в двух сериях экспериментов; d_1 — толщина образцов в первой серии экспериментов, которой соответствует время τ_1 ; τ_2 — время полунасыщения образцов удвоенной толщины $2d_1$.

Очень часто приходится исследовать диффузионные процессы в анизотропных полимерных материалах, характеризуемое коэффициентами, близкими по значению в двух направлениях и на несколько порядков отличающимися от коэффициента в третьем направлении. Тогда для квадратной пластины со стороной a , толщиной d_1 в первой и d_2 во второй серии экспериментов из уравнения (6) следует простая система уравнений

$$\begin{aligned} a^{-2}(D_1 + D_2) + d_1^{-2} D_3 &= -K_3/\tau_1 \\ a^{-2}(D_1 + D_2) + d_2^{-2} D_3 &= -K_3/\tau_2 \end{aligned}$$

Решая ее относительно $D_1 + D_2$ и D_3 , получим выражения

$$D_1 + D_2 = -K_3 a^2 \frac{\tau_1 d_2^2 - \tau_2 d_1^2}{\tau_1 \tau_2 (d_2^2 - d_1^2)}, \quad D_3 = -K_3 \frac{d_1^2 d_2^2}{d_2^2 - d_1^2} \cdot \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1 \tau_2} \quad (11)$$

Еще более простые зависимости для расчета коэффициентов диффузии можно получить из уравнений (11) для случая, когда $d_2 = 2d_1$

$$\begin{aligned} D_1 + D_2 &= 21,306 \cdot 10^{-4} a^2 (4\tau_1 - \tau_2) / \tau_1\tau_2 \\ D_3 &= 85,226 \cdot 10^{-4} d_1^2 (\tau_2 - \tau_1) / \tau_1\tau_2 \end{aligned} \quad (12)$$

В случае, если выполняется условие $D_1 \approx D_2$, получим

$$D_1 = D_2 = 10,653 \cdot 10^{-4} a^2 (4\tau_1 - \tau_2) / \tau_1\tau_2$$

Видно, что зависимости для D_3 уравнений (9) и (12) совпадают, так как $\tau_2 = \tau_3$ и τ_2 введено в уравнения (11) вместо τ_3 из удобства нумерации. Поэтому для плоского случая диффузии достаточно двух серий экспериментов.

В качестве примера определения и расчета диффузионных констант низкомолекулярных веществ в анизотропных полимерных материалах рассмотрим случай проникновения воды в стеклопластик. На рисунке представлена типичная зависимость

водопоглощения двух образцов армированных стеклопластиков различной толщины. Подставляя геометрические характеристики образцов, а также время полунасыщения $\tau_1=4,4 \cdot 10^5$ с, $\tau_2=1,4 \cdot 10^6$ с (из кривых 1, 2) в выражения (11), находим значения коэффициентов диффузии поперечного и продольного (торцевого) относительно слоев армирования. $D_1+D_2=6,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_3=4,7 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

Для сравнения с коэффициентами, полученными по формулам (11), приведем значения коэффициентов, подсчитанные по теории одномерной диффузии $D=0,05l^2/\tau$ для первой и второй кривой кинетики сорбции. Наименьшее значение коэффициента диффузии $4,4 \cdot 10^{-10}$ см²/с следует для первой кривой кинетики сорбции, которая соответствует образцам толщиной 0,2 см. Почти в 2 раза большее значение коэффициента $9 \cdot 10^{-9}$ см²/с получим для образцов толщиной 0,5 см (для кривой 2). Такое

различие значений обычно связывали с зависимостью коэффициента диффузии от толщины. В действительности, как показывают расчеты по формулам (11), различные геометрические размеры армированных стеклопластиков даже на два десятичных порядка еще не позволяет гарантировать точность определения диффузионных констант, если рассчитывать их по формулам одномерной диффузии.

Сравнивая величины коэффициентов D_3 , полученные по формуле одномерной диффузии, нетрудно заметить, что они находятся между значениями D_1+D_2 и D_3 , найденными по формулам (11)

$$6,6 \cdot 10^{-8} > 9 \cdot 10^{-9} > 4,4 \cdot 10^{-9} > \\ > 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ (в см}^2/\text{с)}$$

Сорбционные кривые образцов эпоксидного стеклопластика размером $5 \times 5 \times 0,2$ (1) и $5 \times 5 \times 0,5$ см (2)

ближается к значениям D_1+D_2 . Для совпадения значений D_3 требуется различие геометрических размеров образцов минимум на три порядка величины, т. е. в нашем случае пластина представляла бы квадратный лист материала со стороной 50 и толщиной 0,2 см. Экспериментальные исследования таких образцов из стеклопластиков значительно более трудоемки, чем образцов, рассмотренных в приведенном примере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, 504 с.
2. Михайлов М. М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.-Л.: Госэнергопиздат, 1960. 164 с.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979. 304 с.
4. Манин В. Н. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 6, с. 1361.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
21.IX.1983

METHOD OF DETERMINATION OF DIFFUSIONAL CONSTANTS OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN ANISOTROPIC POLYMERIC MATERIALS

Mirkin M. A.

S u m m a r y

For determination of coefficients of diffusion in anisotropic materials diffusion should not to be considered as one-dimensional process. It is necessary to introduce various values of coefficients of diffusion for various plot directions. The corresponding expressions are derived, and an example of their usage is presented.