

Kinetika rozpúšťania polyvinylchloridu v cyklohexanóne

J. LAPČÍK, L. VALKO

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V práci sa formuluje rovnica pre rýchlosť rozpúšťania makromolekulových látok z hľadiska Kirkwoodovej teórie difúzných procesov. Modifikuje sa Ueberreiterova—Asmussenova metóda rozpúšťania polymérnych látok. Uvádzajú sa výsledky kinetiky rozpúšťania nefrakcionovaného polyvinylchloridu v cyklohexanóne.

K. Ueberreiter a F. Asmussen [1—5] sa zaoberali výskumom rozpúšťania polystyrénu v rozličných rozpúšťadlách. Vypracovali metódu sledovania rýchlosti rozpúšťania makromolekulových látok, založenú na meraní indexu lomu roztoku vzhľadom na index lomu čistého rozpúšťadla. Zistili, že v prevažnom počte rozpúšťadiel nastáva rozpúšťanie až po uplynutí indukčnej periódy napučievania — času napučievania. Veľkosť indukčnej periódy rozpúšťania závisí od vlastností rozpúšťadla, od molekulovej váhy polyméru a od teploty. Po uplynutí indukčnej periódy rozpúšťania difúzia molekúl rozpúšťadla do polyméru má stacionárny charakter a rozpúšťacie krivky $\Delta n_D = F(t)$ (Δn_D je rozdiel indexu lomu roztoku vzhľadom na rozpúšťadlo, t je čas) majú lineárny priebeh. Rýchlosť rozpúšťania sa určuje zo smernice priamky $\Delta n_D = F(t)$ a je funkciou teploty a molekulovej váhy polyméru. Indukčná perióda rozpúšťania sa určuje extrapoláciou priamkovej časti rozpúšťacej krivky na hodnotu $\Delta n_D = 0$. Autori [1—5] používali vzorky pripravené lisovaním práškoveho polystyrénu. Okrem polystyrénu zatiaľ neboli publikované výsledky rozpúšťania ostatných makromolekulových látok. Obsahom tejto práce je štúdium kinetiky rozpúšťania polyvinylchloridu v cyklohexanóne. Rozpúšťanie sa sledovalo na vzorkách polydisperzného polyvinylchloridu (ďalej len PVC) vo forme filmov s relatívne úzkou distribučnou funkciou molekulových váh [6]. Cieľom práce je zistiť jednak platnosť rovníc, ktoré určujú závislosť indukčnej periódy a rýchlosti rozpúšťania od teploty, jednak základné kinetické parametre charakterizujúce rýchlosť rozpúšťania PVC v cyklohexanóne. J. Corbiere, P. Terra a R. Paris [7] kvalitatívne posudzovali kinetické vlastnosti rozpúšťadiel z rýchlosti prenikania do PVC.

Rovnica pre pohyb fázového frontu

Pri uvedení makromolekulovej látky do styku s rozpúšťadlom dochádza k pohybu fázového frontu alebo optického rozhrania difundujúcich molekúl rozpúšťadla do vnútra vzorky polymérnej látky a k pohybu fázového rozhrania polymér—rozpúšťadlo v opačnom smere. Pohyb fázového rozhrania polymér—

rozpúšťadlo je vlastným napučiavaním alebo aj Kirkendallovým efektom [8]. Pohyb fázového frontu určuje rýchlosť napučiavania a rozpúšťania makromolekulových látok.

J. G. Kirkwood a spolupracovníci [9] sformulovali rovnice, ktoré vyjadrujú difúzny tok v rozličných súradnicových systémoch. Definovanie súradnicového systému, v ktorom sa vyjadruje difúzny tok, je dôležité z hľadiska teoretického vyšetrovania difúzných procesov v súvislosti s termodynamikou nerovnovážnych procesov, ako aj z hľadiska experimentálneho určovania difúzných koeficientov. Súvisí to s tým, že hodnota difúzneho koeficienta závisí od voľby súradnicového systému, vzhľadom na ktorý definujeme rovinu, cez ktorú dochádza k transportu častíc difundujúcej látky. To znamená, že difúzny koeficient je variabilnej povahy a jeho hodnota v rozličných súradnicových systémoch bude rôzna. Z odlišného hľadiska k vyššie uvedeným problémom pristupujú vo svojej práci G. S. Hartley a J. Crank [10]. K. Ueberreiter a F. Asmussen pri odvodzovaní rovnice pre rýchlosť penetrácie rozpúšťadla do polyméru vychádzali z práce [10]. Z ich práce však nevyplýva, v akom súradnicovom systéme je definovaná táto rýchlosť. Z uvedeného dôvodu v ďalšom odvodíme rovnicu pre rýchlosť rozpúšťania makromolekulových látok z hľadiska Kirkwoodovej teórie difúzných procesov.

Hustota difúzneho toku i -tej zložky difundujúcej látky vzhľadom na steny nádoby $(\vec{J}_i)_C$ (súradnicový systém C) súvisí s hustotou difúzneho toku $(\vec{J}_i)_R$, ktorý je vzhľadom na optické rozhranie R (súradnicový systém R) definovaný rovnicou

$$(\vec{J}_i)_C = (\vec{J}_i)_R + c_i \vec{u}_{RC}, \quad (1)$$

kde c_i je koncentrácia a $\vec{u}_{RC}$ je vektor rýchlosti súradnicového systému R vzhľadom na C v určitom mieste a čase.

Hustotu difúzneho toku v určitom súradnicovom systéme, napríklad X , za predpokladu, že medzi difundujúcimi zložkami nedochádza k chemickým reakciám a neuplatňuje sa vplyv vonkajšieho silového poľa na difúzny proces, možno vyjadriť v tvare

$$(\vec{J}_i)_X = - (D_i)_X \nabla c_i, \quad (2)$$

kde $(D_i)_X$ je difúzny koeficient v súradnicovom systéme X .

Napučiavanie a rozpúšťanie makromolekulových látok (pri voľbe vzorky v tvare filmu) je určované difúziou rozpúšťadla v smere hrúbky. Proces budeme študovať za podmienok izotermického deja, pričom smer postupu fázového frontu stotožníme s kladným smerom súradnice x . Za uvedených predpokladov možno hustotu difúzneho toku, kolmého na zvolený prierez príslušného súradnicového systému, vyjadriť rovnicou

$$(J_i)_X = - (D_i)_X (\partial c_i / \partial x). \quad (3)$$

Keďže difúzny tok molekúl rozpúšťadla $(J_1)_R$ vzhľadom na optické rozhranie R sa rovná nule, pre rýchlosť pohybu rozhrania u_{RC} z rovnice (1) vyplýva:

$$u_{RC} = (J_1)_C / c_{1\xi} = (J_1)_I / c_{1\xi}, \quad (4)$$

kde $c_{1\xi}$ je koncentrácia molekúl rozpúšťadla v mieste fázového frontu $x = \xi$. Ak pri zmiešaní polyméru s rozpúšťadlom nedochádza k objemovej zmene, súradnicový systém C je totožný s objemovým súradnicovým systémom V , a preto $(J_1)_C = (J_1)_I$.

Tok molekúl rozpúšťadla cez fázové rozhranie sa rovná:

$$(J_1)_I = -D_I (\partial c_1 / \partial x)_{x=\xi}, \quad (5)$$

kde $(\partial c_1 / \partial x)_{x=\xi}$ je koncentračný gradient v mieste fázového frontu ξ a D_I je koeficient vzájomnej difúzie, ktorý je mierou vzájomnej pohyblivosti jednotlivých difundujúcich zložiek. Veličina D_I súvisí s koeficientom jednosmernej difúzie molekúl rozpúšťadla D_1 podľa vzťahu

$$D_I = D_I / [1 - c_1 \bar{v}_1], \quad (6)$$

kde $\bar{v}_1$ je parciálny špecifický objem rozpúšťadla a D_1 je mierou individuálnej pohyblivosti príslušnej zložky. Vyjadrenie u_{RC} v tvare (4) vzhľadom na (5) a (6) nadobudne tvar

$$u_{RC} = d\xi/dt = -[D_1(1 - c_1 \bar{v}_1)/c_{1\xi}](\partial c_1 / \partial x)_r \quad (7)$$

Rýchlosť pohybového fázového frontu u_{RC} , vyjadrená v tvare (7), je určovaná difúziou rozpúšťadla do polyméru a je mierou rýchlosti rozpúšťania makromolekulových látok za podmienok stacionárneho procesu.

Rovnica pre rýchlosť rozpúšťania

Rýchlosť rozpúšťania makromolekulových látok je výsledkom viacerých faktorov. Predovšetkým je určená rýchlosťou difúzie rozpúšťadla do vzorky polymérnej látky. Rýchlosť difúzie závisí od molekulového objemu rozpúšťadla, od jeho chemickej štruktúry a od vzájomnej interakcie molekúl rozpúšťadla s funkčnými skupinami („aktívnymi kontaktmi“) siete polymérnych reťazcov. Významne závisí od hrúbky napučanej vrstvičky, ktorá predstavuje medzifázový odpor určitej medzifázovej potenciálovej bariéry. Rozpúšťanie makromolekulových látok nastáva však až po uplynutí indukčnej periódy rozpúšťania t_Q [1]. Od okamihu $t > t_Q$ dochádza k samovoľnému rozpúšťaniu polyméru. Rýchlosť rozpúšťania pri stálej teplote a pri nezmenených hydrodynamických podmienkach (pri stálej rýchlosti miešania) má stacionárny charakter. Po celú dobu stacionárneho izotermického rozpúšťania hrúbka napučanej vrstvičky sa nemení [5]. Po uplynutí indukčnej periódy rozpúšťania rýchlosť pohybu fázového frontu polymér—rozpúšťadlo v zápornom smere súradnice x sa rovná

nule. Pokiaľ polymér iba napučia, hustota difúzneho toku polyméru cez rozhranie polymér—rozpúšťadlo je nulová. Od okamihu $t > t_Q$ dochádza k rozpúšťaniu a hustota difúzneho toku polyméru je rôzna od nuly. Za podmienok stacionárneho rozpúšťania polyméru rýchlosť pohybu fázového rozhrania polymér—rozpúšťadlo je čo do veľkosti aj smeru totožná s rýchlosťou pohybu fázového frontu u_{RC} . Z uvedeného vyplýva, že mierou rýchlosti rozpúšťania makromolekulových látok je rýchlosť postupu fázového frontu difundujúcich častíc u_{RC} , vyjadrená v tvare (7).

Za podmienok stacionárneho rozpúšťania gradient $(\partial c_1/\partial x)_{x=\xi}$ už nie je funkciou času. Z výsledkov K. Ueberreitera a F. Asmussena vyplýva [5], že v prvom priblížení možno rozloženie koncentrácie rozpúšťadla v napučanej vrstvičke o efektívnej hrúbke δ aproximovať lineárnym koncentračným gradientom. Za uvedených podmienok s prihliadnutím na to, že difúzny koeficient je funkciou koncentrácie, môžeme u_{RC} vyjadriť v tvare

$$u_{RC} = \bar{D}_1 \alpha / \delta, \quad (8)$$

kde $\bar{D}_1$ je integrálny jednosmerný difúzny koeficient rozpúšťadla, definovaný rovnicou

$$\bar{D}_1 = (\varphi_{10} - \varphi_{1\xi})^{-1} \int_{\varphi_{10}}^{\varphi_{1\xi}} D_1 (1 - \varphi_1) d\varphi_1, \quad (9)$$

kde $\varphi_{1\xi}$ je objemový zlomok rozpúšťadla na vnútornej a φ_{10} na vonkajšej strane napučanej vrstvičky. Pritom predpokladáme, že parciálny špecifický objem rozpúšťadla nie je funkciou koncentrácie a $\varphi_{1\xi} \neq 0$. Koncentračný faktor α je definovaný rovnicou

$$\alpha = (\varphi_{10} - \varphi_{1\xi}) / \varphi_{1\xi}. \quad (10)$$

Podľa Eyringovej teórie aktivovaného komplexu možno difúzny koeficient vyjadriť v tvare

$$D = K \lambda^2 \exp(\mathbf{k}T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta E_D^\ddagger/RT), \quad (11)$$

kde $\Delta E_D^\ddagger$ je aktivačná energia difúzneho procesu pri rozpúšťaní, K je transmisný koeficient a $\Delta S^\ddagger$ je aktivačná entropia. Ostatné symboly majú obvyklý význam.

K. Ueberreiter a F. Asmussen [1] pri štúdiu rozpúšťania polystyrénu v rozličných rozpúšťadlách zistili, že efektívna hrúbka napučanej vrstvičky, ktorá tesne prilieha ku vzorke polymérnej látky, závisí od teploty podľa vzťahu

$$\delta = \delta_0 \exp(-A_\delta/T), \quad (12)$$

kde δ_0 je hrúbka napučanej vrstvy pri teplote $T \rightarrow \infty$, A_δ je empirická konštan-

ta a T absolútna teplota. Vzhľadom na (11) a (12) rýchlosť rozpúšťania závisí od teploty podľa vzťahu

$$u_{RC} = u_{RC}^0 \exp(-\Delta E_r/RT), \quad (13)$$

kde ΔE_r je aktivačná energia rozpúšťania:

$$\Delta E_r = \Delta E_D^r - RA_\delta. \quad (14)$$

ΔE_D^r je efektívna aktivačná energia difúzie spojená s rozpúšťaním polyméru. Predexponenciálny faktor u_{RC}^0 je definovaný rovnicou

$$u_{RC}^0 = \alpha K e^{\lambda^2(kT/h\delta_0)} \exp(\Delta S^\ddagger/R). \quad (15)$$

Z práce [5] vyplýva, že konformácia siete makromolekulových reťazcov je v rozličných častiach (zónach) napučanej vrstvičky rôzna. To umožňuje pozerat sa na difúziu rozpúšťadla do polyméru z hľadiska kinetiky multibariérových procesov [11]. Z uvedeného dôvodu aktivačná energia difúzie, ako aj aktivačná energia napučievania sú efektívne hodnoty, prislúchajúce určitému potenciálovému profilu multibariérového systému.

Pre závislosť indukčnej periódy rozpúšťania od teploty druhý z autorov odvodil rovnicu [12]:

$$t_Q - \tau = n^2 \varphi^2 / (4D\kappa); \quad (\tau = 0, \quad n\varphi = \delta), \quad (16)$$

kde n je počet klbkov makromolekulovej látky v napučanej vrstvičke, φ je priemer klbka, κ je parameter vystupujúci vo výraze pre rýchlosť postupu optického rozhrania a D je difúzny koeficient.

Vzhľadom na (11) a (12) závislosť indukčnej periódy od teploty má tvar

$$t_Q = t_Q^0 \exp(\Delta E_n/RT), \quad (17)$$

kde ΔE_n je efektívna aktivačná energia napučievania, ktorá vyjadruje strednú energiu napučania jednotlivých zón napučanej vrstvičky:

$$\Delta E_n = \Delta E_D^n - 2RA_\delta. \quad (18)$$

ΔE_D^n je efektívna aktivačná energia multibariérového difúzneho procesu spojená s napučívaním polyméru. Predexponenciálny faktor t_Q^0 je definovaný rovnicou

$$t_Q^0 = \delta_0^2 \exp(-\Delta S^\ddagger/R) / [4\kappa K \lambda^2 e^{(kT/h)}]. \quad (19)$$

Experimentálna časť

Použitý polymér

Študovala sa kinetika rozpúšťania troch emulzných polymérov vinylchloridu: obchodného označenia Lonza G (Švajčiarsko), Geon 121 (Anglicko) a PVC-S (Československo).

Polyméry sa zbavili zvyškov katalyzátorov, emulgátorov a iných nečistôt niekoľko-

násobnou extrakciou s destilovanou vodou a metylalkoholom pri laboratórnej teplote. Vysušené pri teplote okolia sa chránili pred účinkom svetla a vzdušného kyslíka. Stredné hodnoty molekulových váh sa stanovili z viskozimetrických meraní pomocou Markovej – Houwinkovej rovnice $[\eta] = K \cdot M^\alpha$. F. Danusso, G. Moraglio a S. Gazzera [13] na základe osmotických meraní zistili, že pre roztok emulzného PVC v cyklohexanóne pri 25 °C je $K = 2,4 \cdot 10^{-5}$ a $\alpha = 0,77$ (koncentrácia polyméru sa vyjadruje v g l⁻¹). Molekulová váha skúmaných vzoriek pre Geon 121 bola 62 000, pre PVC-S 90 000 a pre Lonza G 47 000.

Rozpúšťadlá

Použil sa cyklohexanón čistoty p. a., tesne pred meraním čerstvo rektifikovaný s bezvodým síranom sodným [14]. Index lomu frakciovaneho cyklohexanónu bol v rozmedzí 1,45090–1,45110 pri 20 °C.

Tetrahydrofurán (THF) používaný pri príprave polymérnych filmov sa zbavil peroxidov refluxovaním s NaOH (tuhý) po dobu troch hodín. Potom sa rektifikoval, pričom sa odoberala frakcia v rozmedzí 64–66 °C.

Príprava vzoriek a postup merania

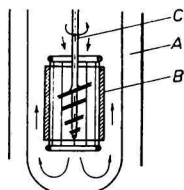
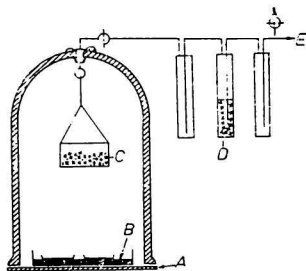
Používali sa vzorky obdĺžnikového prierezu o ploche $1,1 \times 8,5 \text{ cm}^2$ a hrúbke 0,4 až 1,8 mm. Vzorky sa pripravovali odlieváním a odparovaním z roztoku PVC v THF na Petriho miske na hladine ortuti. Zariadenie na prípravu filmov je na obr. 1. Tetrahydrofurán sa odparoval v miernom prúde dusíka. Film potrebnej hrúbky sa zbavil zvyškov THF evakuovaním. Vzorky vyrezané z filmov sa upevnili v meracej nádobke (obr. 2). Vzorka tvorí plášť valca, vo vnútri ktorého miešadlo pretláča rozpúšťadlo. Smer prúdenia kvapaliny sa mení na dne temperačnej nádobky na opačný a pokračuje medzikružím medzi vzorkou a temperovanou stenou. Za týchto podmienok rozpúšťanie prebieha rovnakou rýchlosťou. Celkové usporiadanie pokusu je na obr. 3.

Vzorka sa symetricky umiestila v dolnej časti rozpúšťacieho priestoru nádobky, aby bola chránená od silných hydrodynamických nárazov prúdiacej kvapaliny.

Rýchlosť rozpúšťania sa určovala meraním relatívnej zmeny indexu lomu roztoku

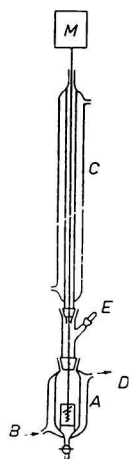
Obr. 1. Zariadenie na prípravu filmov.

A. podložka s privodom dusíka; B. nádoba s ortuťou; C a D. bezvodý chlorid vápenatý; E. napojenie vákuu.



Obr. 2. Uchytenie vzorky v rozpúšťacej nádobke.

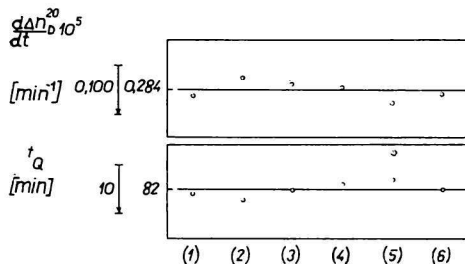
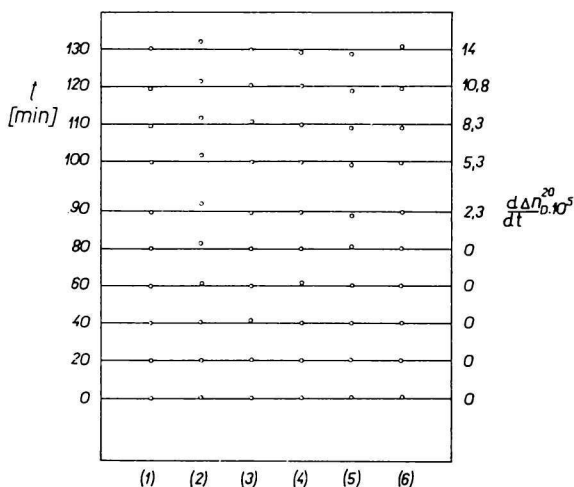
A. temperačný plášť; B. vzorka; C. miešadlo.



Obr. 3. Experimentálne zariadenie na sledovanie kinetiky rozpúšťania.

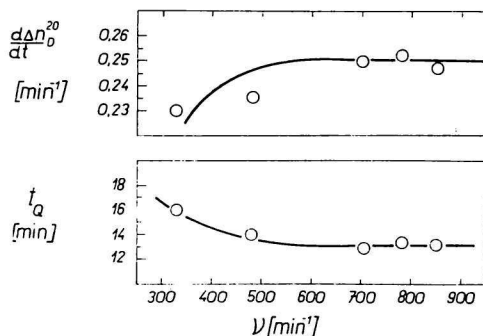
A. rozpúšťacia nádoba; B a D. prívod a odvod temperačnej kvapaliny; C. chladič; E. otvor na vracanie vzoriek; M. motor miešadla.

Obr. 4. Planárny diagram reprodukovateľnosti kinetických údajov pre vzorku PVC-S pri teplote 50 °C a rýchlosti miešania 850 min⁻¹ (čísla 1 až 6 označujú poradie experimentu).



Obr. 5. Grafické vyhodnotenie reprodukovateľnosti merania času napučievania a rýchlosti rozpúšťania pre polymér PVC-S pri teplote 50 °C a rýchlosti miešania 850 min⁻¹.

Obr. 6. Závislosť kinetických údajov od rýchlosti premiešavania pre polymér PVC-S pri teplote 50 °C.

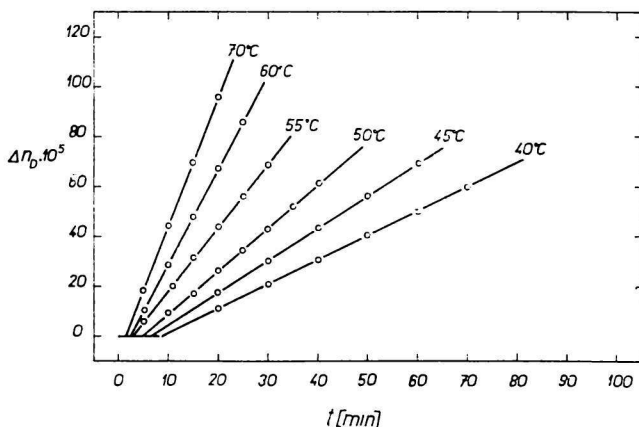


vzhľadom na čisté rozpúšťadlo. Index lomu sa meral Zeissovým ponorným refraktometrom s presnosťou $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ pri 20 °C.

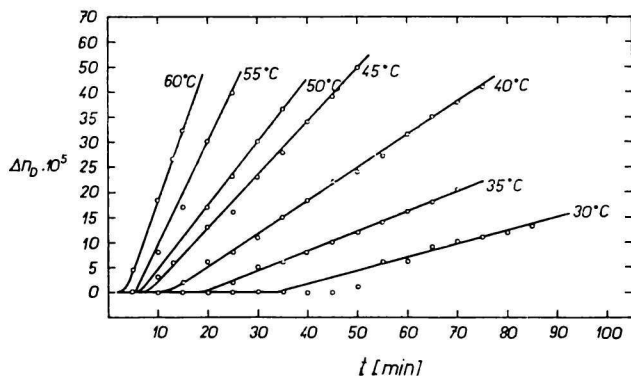
Reprodukovateľnosť kinetických údajov a presnosť stanovenia rýchlosti rozpúšťania a času napučievania je na obr. 4 a 5. Pri stálej teplote rýchlosť rozpúšťania a čas napučievania závisia predovšetkým od počtu otáčok miešadla. Treba však pripomenúť, že od určitej rýchlosti miešania [16] so zvyšovaním počtu otáčok sa nemenia (obr. 6). Preto sa kinetické merania robili pri 850 ot/min.

Výsledky a diskusia

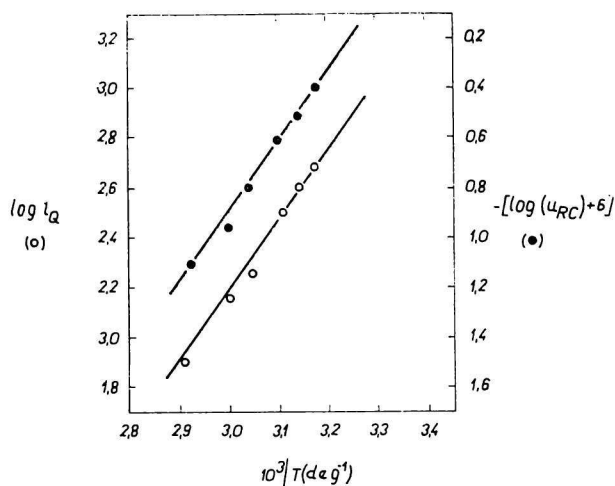
Výsledky kinetiky rozpúšťania PVC v cyklohexanóne, zahrnujúce indukčnú periódu rozpúšťania a rýchlosť rozpúšťania v závislosti od teploty, potvrdzujú správnosť rovnice (13) a (17) (obr. 7—10). Hodnoty aktivačných energií napučievania a rozpúšťania, zistené metódou najmenších štvorcov, ako aj prislúchajúce „frekvenčné faktory“ sú uvedené v tab. 1. Rýchlosť pohybu fázového



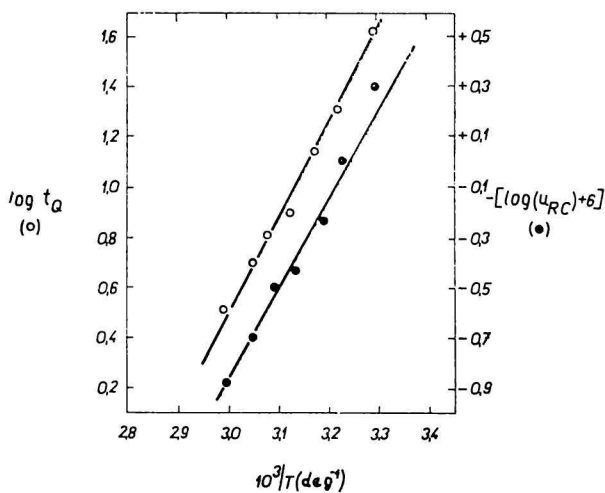
Obr. 7. Kinetické krivky rozpúšťania vzorky Lonza G v cyklohexanóne.



Obr. 8. Kinetické krivky rozpúšťania vzorky Geon 121 v cyklohexanóne.



Obr. 9. Závislosť času napučievania (○) a rýchlosti rozpúšťania (●) vzorky Lonza G od teploty.



Obr. 10. Závislosť času napučievania (○) a rýchlosti rozpúšťania (●) vzorky Geon 121 od teploty.

Tabuľka 1

Základné kinetické parametre rozpúšťania polyvinylchloridu v cyklohexanóne

Polymér	M_n	ΔE_n kcal mol ⁻¹	ΔE_r kcal mol ⁻¹	t_Q^0 s	u_{RC}^0 cm s ⁻¹
Lonza G	47 000	$13,5 \pm 1,0$	$12,7 \pm 1,0$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^3$
Geon 121	62 500	$15,1 \pm 1,0$	$17,0 \pm 1,0$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^5$

frontu difundujúcich častíc u_{RC} sa určila z rýchlosti zmeny indexu lomu roztoku podľa času $d\Delta n/dt$. Možno teda písať:

$$u_{RC} = \beta(d\Delta n/dt),$$

kde β je konštanta pre danú teplotu, zahrnujúca jednotlivé parametre príslušnej vzorky.

Veľkosť aktivačnej energie napučievania a rozpúšťania jednotlivých vzoriek PVC (tab. 1) je v súhlase so zistením, že aktivačná energia napučievania a rozpúšťania sa zväčšuje so stúpajúcou molekulovou váhou [12, 6].

Rýchlosť napučievania je kontrolovaná difúziou molekúl rozpúšťadla do povrchovej vrstvičky vzorky makromolekulovej látky. Proces difúzie je spojený s trhaním aktívnych medzireťazcových a vnútroreťazcových kontaktov siete polymérnych reťazcov. Z rovnice (18) a (14) vyplýva, že aktivačná energia napučievania, ako aj aktivačná energia rozpúšťania sú súčasťou celkovej aktivačnej energie difúzie spojennej s napučívaním a rozpúšťaním makromolekulových látok. Druhým príspevkom k celkovej aktivačnej energii napučievania a rozpúšťania je „aktivačná energia“ vyjadrená členom $A_\delta \mathbf{R}$ ($A_\delta > 0$). Vzhľadom na to, že zatiaľ sa nezistil fyzikálny význam empirickej konštanty A_δ , nemožno robiť konečné závery. Difúzia je kooperatívnym procesom, pri ktorom v intervale indukčnej periódy napučievania dochádza nielen k transportu molekúl difundujúcej látky, ale aj k zmene konformácie polymérnych reťazcov. Druhý príspevok k celkovej aktivačnej energii difúzie $A_\delta \mathbf{R}$ pravdepodobne súvisí s expanznou prácou kĺbka a je vo vzťahu s vnútorným tlakom systému. K expanzii makromolekulových kĺbiek dochádza po zrušení prevažnej časti medzireťazcových a vnútroreťazcových kontaktov siete polymérnych reťazcov. Výsledkom toho je, že jednotlivé kĺbká v kvapalnej časti napučanej vrstvičky zaujmú uvoľnenú konformáciu. Na základe uvedených myšlienok možno aktivačnú energiu $A_\delta \mathbf{R}$ považovať za „konformačnú aktivačnú energiu“.

Jednotlivé príspevky k celkovej aktivačnej energii difúzie spojennej s napučívaním závisia od „kinetickej aktivity“ rozpúšťadla, od štruktúry a veľkosti molekulovej váhy polyméru a od spôsobu prípravy vzorky (lisovanie, odlievanie atď.). Frekvenčný faktor napučievania určuje indukčnú periódu napučievania pri nekonečne veľkej teplote. Súvisí s aktivačnou entropiou napučievania a s ďalšími parametrami podľa rovnice (19).

Sú známe prípady, keď nie rýchlosť difúzie, ale rýchlosť relaxačných procesov kontroluje stupeň napučievania polymérnych látok [15]. Možno predpokladať určitý vplyv relaxačných procesov na indukčnú periódu napučievania, ale len v začiatkových štádiách napučievania, a to z dôvodu, že nahromadenie molekúl rozpúšťadla v povrchovej vrstvičke polyméru silne zväčšuje rýchlosť relaxačných procesov.

Možno konštatovať, že rýchlosť rozpúšťania je určovaná rýchlosťou pohybu

fázového frontu difundujúcich častíc nielen v prípade rozpúšťania vzoriek polystyrénu pripravených lisovaním, ako to prvýkrát pozorovali K. Ueberreiter a F. Asmussen, ale aj v prípade vzoriek PVC pripravených odlieváním z roztoku. Je zrejmé, že rýchlosť pohybu fázového frontu (13) je vo vzájomnom vzťahu s rýchlosťou prechodu uvoľnených makromolekulových kĺbiek z napučanej vrstvičky do rozpúšťadla. Štruktúra napučanej vrstvičky a indukčná perióda rozpúšťania sú predpokladom na vytvorenie predstavy, že rozpúšťanie makromolekúl sa riadi zákonitostami kinetiky multibariérových procesov [11]. Z uvedeného dôvodu aktivačná energia rozpúšťania a aktivačná energia napučievania (tab. 1) sú efektívne hodnoty prislúchajúce určitému profilu multibariérového procesu. Zaujímavý je pozoruhodný rozdiel v hodnote frekvenčného faktora rozpúšťania pre jednotlivé vzorky PVC (tab. 1). Zrejme tento rozdiel súvisí s odlišnou hodnotou aktivačnej entropie rozpúšťania (15).

Zatiaľ čo aktivačná energia napučievania bude v podstatnej miere určovaná štruktúrou napučanej vrstvičky polymérnej vzorky, aktivačná energia rozpúšťania závisí od štruktúry segmentov polymérnych reťazcov, ktoré rozhodujú o veľkosti medzireťazcových a vnútroreťazcových síl vzájomnej interakcie, ďalej od hustoty usporiadania balíkov polymérov a od obsahu kryštalického podielu vo vzorke.

Ďakujeme prof. dr. V. Kellöovi, vedúcemu Katedry fyzikálnej chémie SVŠT, za rady a pripomienky k práci. Za urobenie sklárskych prác ďakujeme G. Jurkovičovi, pracovníkovi našej katedry.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЦИКЛОГЕКСАНОНЕ

Л. Лапчик, Л. Валко

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе сформулировано уравнение скорости растворения макромолекулярных веществ с точки зрения теории диффузионных процессов Кирквуда и сотрудников. Описывается видоизмененный метод К. Уберрейтера и Ф. Асмуссена для растворения макромолекулярных веществ. Приводятся результаты и количественный расчет кинетики растворения полидисперсного эмульсионного поливинилхлорида зарубежного и домашнего производства в циклогексаноне. Отдельные образцы поливинилхлорида характеризуются кинетическими параметрами, а именно — энергией активации набухания и растворения, а также предэкспоненциальными множителями растворения и набухания.

Preložila T. Dillingerová