

ŠTÚDIUM DIFÚZIE V POLYPROPYLENE (I) KINETIKA DESORPCIE VODY

J. OČADLÍK, L. VALKO

Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov pri Katedre fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Štúdium interakcie polymér—kvapalina má popri molekulovej štruktúre a povahe medzimolekulových síl značný význam z hľadiska fyzikálno-chemického charakterizovania polyméru. Od charakteru interakcie polymér—kvapalina závisí v podstatnej miere rýchlosť difúzných procesov. Doterajšie práce zaoberajúce sa problémom difúzných dejov v polyméroch hodnotia vplyv teploty, koncentrácie [1, 2, 3], kryštalického podielu, molekulovej váhy a geometrického tvaru difundujúcich molekúl [4, 5, 6] na charakter a rýchlosť sorpcie a desorpcie. O priepustnosti vodných pár a niektorých plynov cez polypropylénové filmy bolo uverejnené jedno pôvodné oznámenie [7].

V tejto práci sa zaoberáme kinetikou desorpcie vody z polypropylénových doštičiek, ktoré sa podrobili tepelnej oxydačnej deštrukcii. Vypočítali sa difúzne koeficienty a rozpustnosť vody v polypropyléne. Kinetika desorpcie vody sa sledovala zo zmeny na váhe polymérnej doštičky v závislosti od času.

Teoretická časť

Za predpokladu, že rýchlosť desorpcie v porovnaní s rýchlosťou difúzie je veľká, kinetika procesu je určovaná difúziou kvapaliny k povrchu doštičky polyméru. Ak doštička polyméru má relatívne malú hrúbku a veľkú plochu a pritom je orientovaná tak, že jeden jej povrch leží v rovine $x = 0$ a druhý v rovine $x = d$, potom uvažujeme len proces jednosmernej difúzie kvapaliny, ktorý možno opísať pomocou II. Fourier—Fickovho zákona [8]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

kde c je koncentrácia kvapaliny v polymére a D difúzny koeficient.

Pre výpočet difúzných koeficientov sa použije riešenie, ktoré má vyhovovať nasledujúcej podmienke:

$$\text{počiatočnej} \quad c(x, t) = c_0 \quad \text{pre } 0 < x < d, \quad t = 0 \quad (2)$$

$$\text{hraničnej} \quad c(x, t) = 0_0 \quad \text{pre } x = 0 \text{ a } x = d, \quad t > 0 \quad (3)$$

kde c_0 je rozpustnosť vyjadrená v gramoch kvapaliny pripadajúcich na 1 cm^3 polyméru. Keďže z experimentálnych meraní vyplýva, že rozpustnosť vody v polypropyléne je malá, môžeme predpokladať, že difúzny koeficient nie je

funkciou koncentrácie. Za tohto predpokladu proces desorpcie vody z polypropylénových doštičiek vyjadruje rovnica

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

Fourierovou metódou oddelene premenných dostaneme riešenie uvedenej rovnice vzhľadom na podmienky (2) a (3) v tomto tvare [3]:

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \sin \frac{(2k+1)}{d} \pi x \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{d^2} Dt \right] \quad (5)$$

Množstvo vody, ktoré sa desorbuje jednotkovým prierezom doštičky polyméru za čas t , je:

$$Q'(t) = \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt - \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=d} dt = 2 \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt, \quad (6)$$

čo vyplýva z dôvodov symetrie:

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=d} = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7)$$

Množstvo vody pripadajúce na jednotku plochy doštičky polyméru, ostávajúce v doštičke v čase t , je:

$$Q(t) = 2 \int_0^{+\infty} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt - 2 \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (8)$$

alebo:

$$Q(t) = 2 \int_t^{+\infty} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt = c_0 d \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{d^2} Dt \right] \quad (9)$$

Ak sa obmedzíme len na jeden člen rýchle konvergujúceho nekonečného radu (9), po logaritmovaní dostaneme:

$$\ln \frac{Q(t)}{c_0 d} = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D}{d^2} t \quad (10)$$

Grafický obraz funkcionálnej závislosti $\lg \frac{Q(t)}{c_0 d} = F(t)$ je priamka o smernici

$$k = -\frac{\pi^2 D}{2,303 d^2} = -\frac{d \lg \frac{Q(t)}{c_0 d}}{dt}, \quad (11)$$

z ktorej môžeme vypočítať difúzny koeficient vody v polypropyléne. Ak $W(t)$ je váha polymérovej doštičky s rozpustenou vodou v čase t a $W(\infty)$ je váha polymérovej doštičky v čase $t \rightarrow \infty$, pre $Q(t)$ vyplýva:

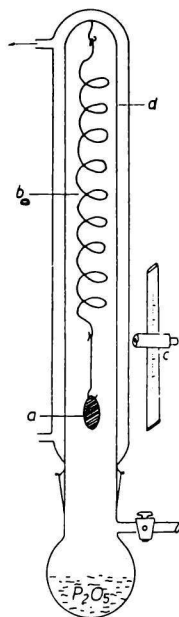
$$Q(t) = W(t) - W(\infty) \quad (12)$$

Súvislosť s rozpustnosťou vyjadruje rovnica

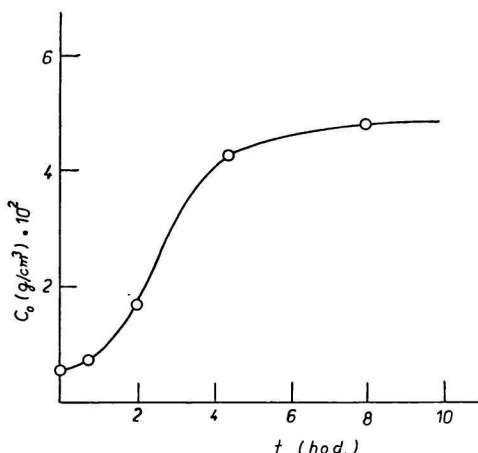
$$c_0 d = W(0) - W(\infty) \quad (13)$$

Experimentálna technika

Pre štúdium kinetiky desorpcie vody z relatívne tenkých polypropylénových doštičiek sa použil prístroj znázornený na obr. 1. Merala sa váha polymérovej doštičky a v závislosti od času z výchylky kremennej špirály b katetometrom c s presnosťou $\pm 0,002$ cm. Špirála



Obr. 1. Prístroj na sledovanie kinetiky desorpcie.



Obr. 2. Závislosť rozpustnosti vody v polypropyléne od času oxydácie.

sa zavesila v uzavretej valcovej nádobe d s dvojitém temperačným plášťom. Prakticky nulová koncentrácia vodných pár v prístroji sa udržiavala pomocou P_2O_5 . Merala sa pri $23 \pm 0,1$ °C. Citlivosť špirály bola $1340 \mu\text{mg}$. Závislosť predĺženia špirály od zataženia bola v intervale meraní lineárna.

Študovala sa kinetika desorpcie vody pri laboratórne pripravenom izotaktickom polypropyléne. Viskozita roztoku polyméru v tetralíne pri koncentrácii $c = 0,1$ g/100 ml pri 140 °C bola $[\eta] = 3,13$ ml/g. Obsah kryštalického podielu v študovanom polyméru bol 68 %. Z väčšej fólie polypropylénu, ktorá sa pripravila lisovaním z práškoveho

polyméru pri 210 °C po dobu 15 sekúnd, vysekávali sa kruhovým sekáčom vzorky o priere 21 mm. Hrúbka vzoriek bola $0,03 \pm 0,001$ cm.

Tepelná oxydačná deštrukcia sa robila pri 120 °C na vzduchu v časovom intervale 0—8 hodín. Po oxydácii sa vzorky okamžite ochladili ponorením do vody o teplote 20 °C, kde sa udržiavali, až kým sa nedosiahla rovnovážna hodnota prijatej vody v celom ich objeme (asi 2 týždne). Pred meraním sa doštička zbavila povrchovej vlhkosti osušovaním mäkkým súknom bez väčšieho trenia, aby nevznikal statický náboj v polymére. Po tejto operácii, ktorá sa musela urobiť veľmi rýchle (1 min.), zavesila sa doštička na špirálu a zmerala sa počiatočná výchylka v čase $t = 0$, z ktorej sa počítala rozpustnosť vody. Difúzne koeficienty sa vypočítali podľa rovnice (11).

Experimentálne výsledky a diskusia

Hodnoty rozpustnosti vody a difúzných koeficientov rôzne starnúcich vzoriek polypropylénu sú uvedené v tab. 1. Experimentálne výsledky vedú

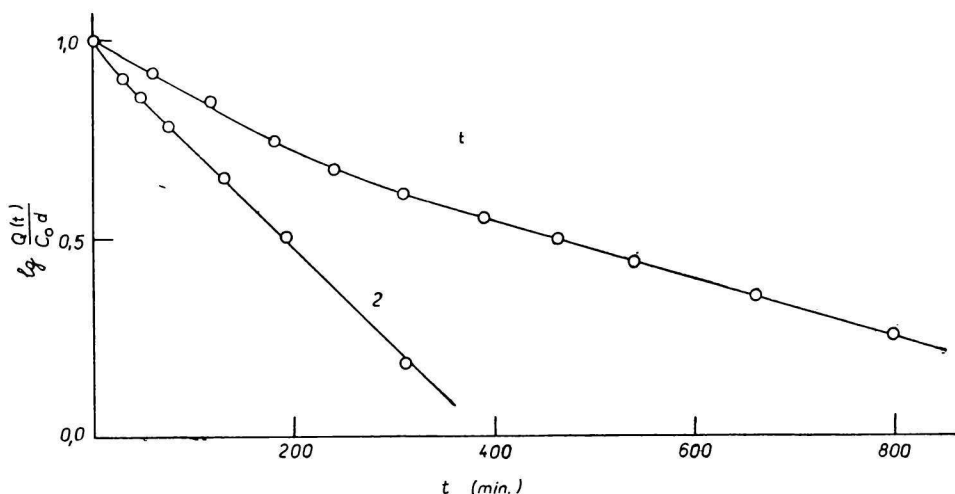
Tabuľka 1

Čas oxydácie v min. pri 120 °C	$D \cdot 10^7$ cm ² /min.	$c_0 \cdot 10^2$ g/cm ³	Opis vzorky
0	1,5	0,65	elastická
20	3,8	0,66	elastická
50	3,9	0,70	málo krehká
130	5,1	1,80	krehká
270	5,1	4,10	krehká, málo sfarbená
480	5,2	4,90	krehká, viac sfarbená do červenohneda

k rovnakým záverom ako pri desorpcii vody z polyetylénu [3], t. j. že aj v polypropyléne je voda rozpustená prevažne v jeho amorfnej časti, kde je relatívne väčší stupeň pohybu polymérových reťazcov, ako to vyplýva i zo spin-jadrovo-magnetických meraní [1]. Na obr. 2 vidíme, že rozpustnosť vody v prvých fázach oxydácie sa málo líši od rozpustnosti pri vzorke nevystavenej oxydácii. Podstatné zvýšenie rozpustnosti nastáva až v ďalšom čase oxydácie (1—4 hod.). Ďalšie predlžovanie času oxydácie už len nepatrne vplyva na rozpustnosť. Na rozpustnosť vody v oxydovanom polypropyléne vplyva amorfný podiel v polymére, koncentrácia polárnych skupín, ktoré vznikli oxydáciou, a stupeň deštrukcie. Reťazce makromolekulových segmentov po tepelnej deštrukcii sa vyznačujú intenzívnejším makro-Brownovým pohybom, čo súvisí s pravdepodobnosťou vzniku väčšieho počtu „dier“ v polymére. Predpokladáme, že v počiatočných intervaloch oxydácie je rozpustnosť vody určovaná veľkosťou amorfného podielu, zatiaľ čo v oblasti zvýšenej rozpustnosti postupne prevláda

vplyv narastania koncentrácie polárnych skupín v polymére a stupeň deštrukcie.

Lineárny priebeh závislosti $\lg \frac{Q(t)}{c_0 d} = F(t)$ uvedený na obr. 3 potvrdzuje nezávislosť difúzneho koeficienta od koncentrácie a teda charakter Fickovej difúzie vody v polypropyléne. I keď štúdium difúzie organických pár pri niektorých polyméroch v okolí teploty vzniku sklovitého stavu (T_g) vykazuje určité anomálie [1], tieto v prípade polypropylénu nepozorujeme. Teplota, pri ktorej sa študovala desorpcia vody, je ďaleko od teploty vzniku sklovitého stavu, takže vplyv oneskorenej segmentovej reorientácie počas desorpcie nie je pozorovateľný.



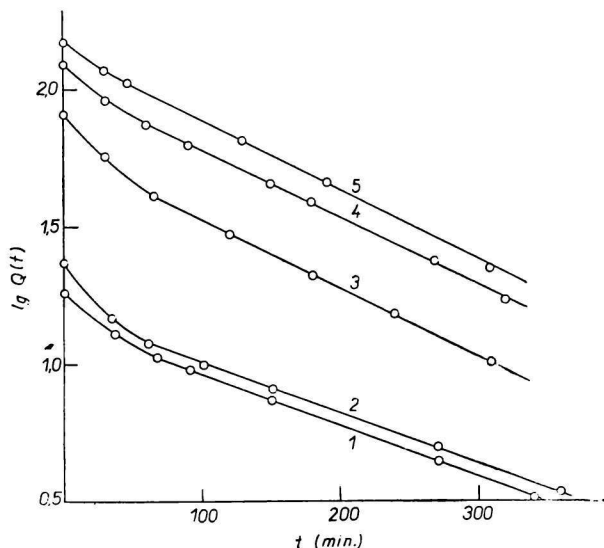
Obr. 3. Závislosť $\lg \frac{Q(t)}{c_0 d}$ od času pre desorpciu vody z polypropylénu.

1. neoxydovaná vzorka, 2. vzorka oxydovaná 8 hodín pri 120 °C.

Z porovnania hodnôt (tab. 1) vidíme, že už v počiatočnom štádiu oxydácie (20 min.) difúzny koeficient vody v polypropyléne vzrastie približne na dvojnásobok hodnoty difúzneho koeficienta neoxydovanej vzorky. Táto náhla zmena kinetického charakteru desorpcie je vyvolaná zmenšením hraničného odporu na fázovom rozhraní polymér—para [9]. Pri oxydovaných vzorkách sa nepozoroval statický náboj na povrchu.

Z priebehu desorpčných kriviek (obr. 4) vyplýva, že rýchlosť desorpcie v počiatočných časových intervaloch po odštartovaní difúzneho deja je vysoká. S trvaním oxydácie počiatočné rýchlosti desorpcie v absolútnej hodnote vzrastajú. Relatívne vysoká počiatočná rýchlosť desorpcie spôsobuje, že závislosť $\lg Q(t) = F(t)$ v oblasti počiatočného časového intervalu nie je lineárna. Vysoká

rýchlosť desorpcie v počiatočných intervaloch sa pozorovala aj v prípade sorpcie pri iných polyméroch [10]. Zvýšená rýchlosť desorpcie môže byť zapríčinená tým, že v počiatočných časových intervaloch prebieha desorpcia v atmosfére s prakticky nulovou koncentráciou vodných pár. Po určitom čase sa v systéme ustáli gradient koncentrácie málo rôzny od nuly. Časový interval nelineárneho priebehu kinetických kriviek sa s dobou oxydácie skracuje.



Obr. 4. Závislosť $\lg Q(t)$ od času pre difúziu vody v polypropyléne pri vzorkách oxydovaných do rôzneho stupňa.

Čas oxydácie: 1. 20 minút; 2. 50 minút; 3. 130 minút; 4. 270 minút; 5. 480 minút.

Súhrn

Študoval sa priebeh desorpcie vody z izotaktického polypropylénu pri 23 °C po tepelnej oxydačnej deštrukcii v vzduchu pri 120 °C v časovom intervale 0—8 hodín. Vypočítali sa difúzne koeficienty a rozpustnosť vody v polypropyléne a usudzuje sa na kinetiku desorpčných procesov. Z kinetickej analýzy procesu vyplýva, že difúzia vody v polypropyléne sa riadi II. Fourier—Fickovým zákonom, teda difúzne koeficienty nie sú funkciou koncentrácie vody. Predpokladá sa, že rozpustnosť vody v prvých fázach oxydácie je určovaná amorfným podielom. Prudký vzrast rozpustnosti po dlhšej oxydácii sa vysvetľuje zvýšenou deštrukciou a narastaním polárnych produktov oxydácie.

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ (I)
КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ВОДЫ

И. ОЧАДЛИК, Л. ВАЛКО

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы, Научная лаборатория физической химии высокомолекулярных соединений и углеводов в Братиславе

Выводы

Изучен ход десорбции воды из изотактического полипропилена при 23° после окислительной деструкции в воздухе проходящей в течение 0—8 часов при 120 °C. Вычислены значения коэффициентов диффузии и растворимости воды в полипропилене. Кинетический анализ показывает, что диффузия воды в полипропилене проходит по второму закону Фурье—Фика. Коэффициенты диффузии следовательно не являются функцией концентрации воды. Предполагается, что растворимость воды на первых стадиях окисления определяется долей аморфной фазы. Быстрое повышение растворимости воды после продолжительного окисления объясняется повышенной степенью деструкции и увеличением количества полярных продуктов окисления.

Поступило в редакцию 30. 1. 1960 г.

STUDIUM DER DIFFUSION IN POLYPROPYLEN (I)
KINETIK DER DESORPTION DES WASSERS

J. OČADLÍK, L. VALKO

Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlenwasserstoffen, und Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Verlauf der Desorption des Wassers aus isotaktischem Polypropylen bei 23 °C untersucht, u. zw. nach einer oxydativen Wärmedestruktion an der Luft bei 120 °C im Zeitintervall von 0—8 Stdn. Dabei wurden die Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit des Wassers in Polypropylen berechnet und auf die Kinetik der Desorptionsprozesse geschlossen. Aus der kinetischen Analyse des Prozesses geht hervor, dass sich die Diffusion des Wassers in Polypropylen nach dem II. Fourier—Fickschen Gesetz richtet, d. h. dass die Diffusionskoeffizienten also keine Funktionen der Konzentration des Wassers sind. Es wird angenommen, dass die Löslichkeit des Wassers in den ersten Phasen der Oxydation durch den amorphen Anteil bestimmt wird. Der rasche Anstieg der Löslichkeit nach längerer Oxydation wird durch eine erhöhte Destruktion und durch das Anwachsen polarer Produkte der Oxydation erklärt.

In die Redaktion eingelangt den 30. 1. 1960

LITERATÚRA

1. Long F. A., Thompson L. J., J. Polymer Sci. 15, 413 (1955). — 2. Žukov S. N., Ryvkin G. J., Ž. techn. fiz. 24, 797 (1954). — 3. McCall D. W., J. Polymer Sci. 26, 151 (1957). — 4. McCall D. W., Ambrose J. F., Lanza V. L., J. Polymer Sci. 26, 165 (1957). — 5. Hauser P. M., McLaren A. D., Ind. Eng. Chem. 40, 112 (1948). — 6. Prager S., Long F. A., J. Am. Chem. Soc. 73, 4062 (1951). — 7. Myers A. W., Stannett V., Seware M., J. Polymer Sci. 35, 285 (1959). — 8. Barrer R. M., *Diffusion in and through Solids*, Cambridge 1951. — 9. Šanin L. L., Dokl. Akad. nauk SSSR 93, 1053 (1954). — 10. Crank J., Park G. S., Trans. Faraday Soc. 47, 1072 (1951).

Do redakcie došlo 30. 1. 1960

Adresa autorov:

Inž. Jozef Očadlík, inž. Ladislav Valko, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.