

PRÍSPEVOK K ROZPÚŠŤANIU POLYSTYRÉNU

LADISLAV VALKO

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Úvod

K. Ueberreiter a F. Asmussen [1] študovali rozpustnosť frakcií polystyrénu v amylacetáte pri rôznych teplotách. Rýchlosť rozpúšťania sledovali meraním indexu lomu roztoku. Pri interpretácii experimentálnych výsledkov vychádzali z predpokladu, že v priebehu rozpúšťania prilne k tuhému povrchu polystyrénu napučaná vrstva o určitej hrúbke δ . Z priebehu funkcionálnej závislosti zmeny indexu lomu od času [$\Delta n = F(t - \tau)$] zistili, že polystyrén sa v amylacetáte začne rozpúšťať až po uplynutí určitého časového intervalu, t. j. času napučania $t_Q - \tau$. Rozpúšťacie krivky sú lineárne. Rýchlosť rozpúšťania závisí od teploty a od molekulovej váhy frakcií polystyrénu. Z priebehu rozpúšťacích kriviek možno usúdiť, že $t_Q - \tau$ sa znižuje so zvyšovaním teploty a rastie so stúpajúcou molekulovou váhou jednotlivých frakcií.

V tejto práci sa kvantitatívne spracovali vzťahy medzi teplotou, dĺžkou makromolekulového reťazca a časom napučania. Uvádza sa metóda na určenie difúzneho koeficienta kvapaliny v makromolekulovej látke z rýchlosti postupujúceho fázového frontu $d[\xi(t) - x_0]/dt$.

Závislosť $t_Q - \tau$ od molekulovej váhy frakcií polystyrénu

Priebeh napučievania makromolekulovej látky za určitých podmienok možno opísať pomocou II. Fourier—Fickovho zákona [2]:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D' \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right], \quad (1)$$

kde $c(x, t)$ je koncentrácia a D' je difúzny koeficient molekúl kvapaliny v povrchovej vrstve skúmanej vzorky. Z fyzikálneho hľadiska difúzny koeficient D' je úmerný pravdepodobnosti prechodu difundujúcej častice z jednej rovnovážnej polohy do druhej. Difúzia molekúl kvapaliny v začiatočných štádiách napučievania prebieha prevažne v povrchovej vrstve makromolekulovej látky. Molekuly v povrchovej vrstve skúmanej vzorky sú nahustené vo väčšej miere než vo vnútri objemu, čo zrejme závisí od spôsobu prípravy vzorky. Potenciálová medzifázová bariéra o konečnej hrúbke na fázovom rozhraní kvapa-

lina—tuhá látka spomaľuje prechod molekúl kvapaliny do vnútra objemu makromolekulovej látky. Vplyv bariéry sa prejavuje najmä v začiatočných časoch napučovania. Uvedené faktory zmeňujú pravdepodobnosť prechodu častice z jednej rovnovážnej polohy do druhej. To má za následok, že difúzny koeficient D , ktorý charakterizuje pravdepodobnosť prechodu molekúl kvapaliny vo vnútri objemu skúmanej vzorky, zmeňuje sa v povrchovej vrstve na ηD . η je koeficient začiatočného brzdenia procesu napučovania určovaného difúziou, pričom vyhovuje nerovnosti

$$0 < \eta \leq 1$$

Ak zanedbáme malé objemové zmeny vyvolané napučovaním a neprihliadame na závislosť difúzneho koeficienta od koncentrácie, možno vytvorenie napučanej vrstvy (pred vlastným rozpúšťaním), ktorá prilne k tuhému povrchu makromolekulovej látky, vyjadriť rovnicou

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \eta D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t), \quad x_0 < x < \xi(t) \quad (2)$$

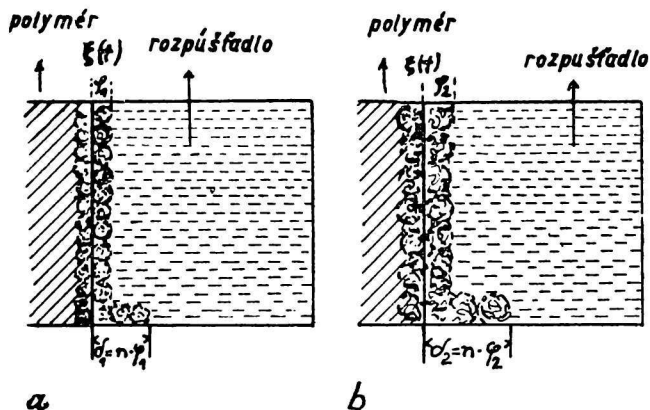
Pred rozpúšťaním polyméru na fázovom rozhraní kvapalina—tuhý polymér $x = x_0$ je splnená hraničná podmienka:

$$c(x_0, t) = c(x_0) = \text{konšt.}, \quad \text{pre } \tau < t \leq t_0 \quad (3)$$

a na pohybujúcom sa fázovom rozhraní $x = \xi(t)$ (obr. 1):

$$c[\xi(t), t] = c(\xi) = \text{konšt.}, \quad \text{pre } t > \tau, \quad (4)$$

kde τ je začiatočný okamih napučovania a $c(\xi)$ je koncentrácia, vyjadrená počtom gramov kvapaliny pripadajúcich na objemovú jednotku polyméru.



Obr. 1. Molekuly v povrchu napučanej vrstvy makromolekulovej látky o rôznej dĺžke reťazca v priebehu rozpúšťania.

S ohľadom na podmienku (3) a (4) riešenie rovnice (2) môžeme napísať v tvare

$$c(x, t) = A_1 + A_2 \operatorname{erf} \left[\frac{x - x_0}{\sqrt{4\eta D(t - \tau)}} \right], \quad (5)$$

kde A_1 a A_2 sú konštanty a $\operatorname{erf} \lambda$ je error funkcia definovaná podľa rovnice

$$\operatorname{erf} \lambda = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\lambda e^{-z^2} dz$$

Z podmienky (3) vyplýva, že $A_1 = c(x_0)$ a $A_2 \neq 0$. Z (4) pre A_2 dostaneme:

$$A_2 = \frac{c(\xi) - c(x_0)}{\operatorname{erf} \left[\frac{\xi(t) - x_0}{\sqrt{4\eta D(t - \tau)}} \right]} = \frac{c(\xi) - c(x_0)}{\operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{x}{\eta}} \right]}$$

S ohľadom na hodnoty konštant A_1 a A_2 rovnicu (5) vyjadríme v tvare

$$c(x, t) = c(x_0) + \frac{c(\xi) - c(x_0)}{\operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{x}{\eta}} \right]} \operatorname{erf} \left[\frac{x - x_0}{\sqrt{4\eta D(t - \tau)}} \right], \quad (6)$$

kde

$$x = \frac{[\xi(t) - x_0]^2}{4D(t - \tau)} = \text{konšt.}$$

Pre rýchlosť k -tej ekvikoncentračnej hladiny o koncentrácii $c_k(x, t) = \alpha c(\xi)$ (kde $k = 1, 2, \dots$) z rovnice (6) vyplýva:

$$\left[\frac{d}{dt} (x - x_0) \right]_{c_k(x, t)} = \left\{ \operatorname{argerf} \left[\frac{\alpha c(\xi) - c(x_0)}{c(\xi) - c(x_0)} \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{x}{\eta}} \right] \right] \right\} \sqrt{\frac{\eta D}{t - \tau}} \quad (7)$$

$x_0 = \text{konšt.}$ v intervale $\langle \tau, t_Q \rangle$, pričom α vyhovuje nerovnosti

$$0 < \alpha \leq 1$$

Pre rýchlosť pohybujúceho sa fázového frontu difundujúcich častíc o koncentrácii $c[\xi(t), t] = \alpha c(\xi)$ z rovnice (7) vyplýva:

$$\left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}_{c[\xi(t), t]} = \sqrt{\frac{x D}{t - \tau}} \quad (8)$$

Rovnica (8) vyjadruje závislosť pohybu fázového rozhrania od času.

Ekvikoncentračná hladina $c_k(x, t) = \alpha c(\xi)$, pohybujúca sa rýchlosťou (7), dosiahne bod $x_{c_k(x, t)} \in \langle x_0, \xi(t) \rangle$ v čase

$$t - \tau = \frac{(x - x_0)_{c_k(x, t)}^2}{4\eta D \left\{ \operatorname{argerf} \left[\frac{\alpha c(\xi) - c(x_0)}{c(\xi) - c(x_0)} \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{x}{\eta}} \right] \right] \right\}^2} \quad (9)$$

Pre čas napučania $t_Q - \tau$, potrebný na to, aby fázový front difundujúcich častíc $c[\xi(t), t] = \alpha c(\xi)$ postúpil do vzdialenosti $\xi(t_Q) - x_0 = \delta = n\varphi$ od po-

vrchu tuhej makromolekulovej látky (do okamihu $t_Q - \tau$ ešte nenastáva rozpúšťanie), z rovnice (9) vyplýva:

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \varphi^2}{4\kappa D}, \quad (10)$$

kde φ je priemer makromolekulového klobka a n je počet klobiek. Na základe rovnice P. J. Floryho pre φ platí [1]:

$$\varphi \approx \sqrt[3]{\bar{h}^2} = \sqrt[3]{\frac{12K}{5\pi N L}} M^A = k_3 M^A, \quad (11)$$

kde M je molekulová váha frakcie polyméru a $A = \frac{1+a}{3}$, pričom a je exponent vystupujúci v rovnici H. Marka pre charakteristickú viskozitu:

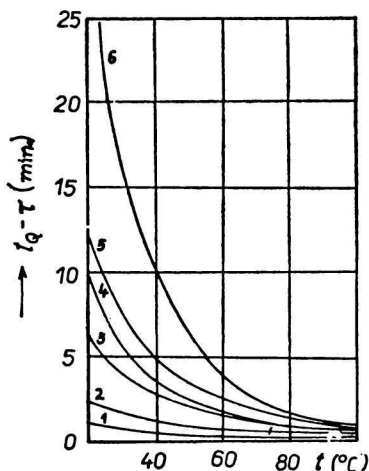
$$[\eta] = K_0 M^a$$

Z rovnice (10) s ohľadom na rovnicu (11) dostaneme:

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 k_3^2}{4\kappa D} M^{2A} \quad (12)$$

Z rovnice (12) vyplýva, že čas napučania pri danej teplote rastie s $2A$ -mocninou molekulovej váhy frakcie polyméru. Čas napučania závisí aj od afinity rozpúšťadla k funkčným skupinám makromolekuly, ktoré sa zúčastňujú na tvorbe medzimolekulových väzieb. Rovnica (12) za predpokladu, že poznáme hodnotu koeficienta A , umožňuje určiť molekulovú váhu frakcie polyméru. V prípade polystyrénu je táto metóda citlivá pre frakcie o vysokej molekulovej váhe, ako to možno pozorovať na obr. 2. Logaritmovaním uvedenej rovnice dostaneme:

$$\ln(t_Q - \tau) = \ln \frac{n^2 k_3^2}{4\kappa D} + 2A \ln M \quad (13)$$



Obr. 2. Závislosť času napučania jednotlivých frakcií polystyrénu od teploty v amylacetáte. 1. 1225, 2. 4590, 3. 20 100, 4. 93 000, 5. 153 400, 6. 235 000.

Z hodnoty smernice grafickej závislosti $\ln(t_Q - \tau) = F(\ln M)$ v ďalšej časti určíme hodnotu exponenta A , ktorý je mierou veľkosti makromolekulového kľbka v rozličných rozpúšťadlách. Rovnica (12) platí za predpokladu, že priemer makromolekulového kľbka, ktoré je prítomné v napučanej vrstve o hrúbke δ , môžeme vyjadriť pomocou rovnice P. J. Floryho (11), pričom predpokladáme, že je splnená nerovnosť $A \leq (1 + a)/3$.

Závislosť $t_Q - \tau$ od teploty

Ak stredná vzdialenosť medzi dvoma po sebe nasledujúcimi rovnovážnymi polohami molekuly je λ a koeficient transmisie difundujúcich molekúl je K ($K \simeq 1$), z Eyringovej teórie [3] absolútnych rýchlostí pre ηD v závislosti od teploty vyplýva:

$$\eta D = \eta_0 K e \lambda^3 \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad (14)$$

kde ΔS^\ddagger je aktivačná entropia, E je aktivačná energia procesu napučievania určovaného difúziou, ktorá vyjadruje prácu potrebnú na oddialenie makromolekulových segmentov (navzájom viazanými van der Waalsovými silami) od seba na takú vzdialenosť, aby molekula kvapaliny mohla zaujať novú rovnovážnu polohu. Rovnica (10) s ohľadom na rovnicu (14) nadobudne tvar

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \varphi^2 \eta \exp\left[\frac{E}{RT}\right]}{4\pi \eta_0 K e \lambda^3 \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right]} \quad (15)$$

Z experimentálnych výsledkov vyplýva [4], že v úzkom intervale teplôt

$$D_0 = K e \lambda^3 \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] = \text{konšt.},$$

pričom rovnicu (15) môžeme napísať v tvare

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \varphi^2 \eta}{4\pi \eta_0 D_0} \exp\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (15')$$

Ak φ a E v študovanom intervale teplôt pokladáme za konštantné veličiny, logaritmovaním rovnice (15') dostaneme:

$$\ln(t_Q - \tau) = \ln \frac{n^2 \varphi^2 \eta}{4\pi \eta_0 D_0} + \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Z rovnice (15') vyplýva, že čas napučania so zvyšovaním teploty klesá. V limitnom prípade, ak $T \rightarrow \infty$, z rovnice (15') vyplýva:

$$t_Q - \tau = \frac{n^2 \varphi^2 \eta}{4\pi \eta_0 D_0} = \text{konšt.} \quad (16')$$

Uvedené závery sú v súhlase s experimentálnymi výsledkami K. Ueberreitera a F. Asmussena (obr. 2). Grafický obraz funkcionálnej závislosti

$\ln(t_Q - \tau) = F(T^{-1})$ je priamka. Z hodnoty smernice uvedenej závislosti určíme v ďalšej časti aktivačnú energiu procesu napučievania.

Aktivačnú energiu napučievania možno určiť aj na základe rýchlosti pohybu fázového rozhrania $d[\xi(t) - x_0]/dt$. S ohľadom na rovnicu (14) z rovnice (8) vyplýva:

$$\left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}^2 = \frac{\kappa}{\eta(t - \tau)} \eta_0 K e \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (17)$$

Ak uvážime predpoklady, ktoré boli vyslovené pri odvodení rovnice (16), logaritmovaním poslednej rovnice dostaneme:

$$\ln \left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}^2 (t - \tau) = \ln \frac{\kappa}{\eta} \eta_0 D_0 - \frac{E}{RT} \quad (17')$$

Grafický obraz funkcionálnej závislosti $\ln \left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}^2 (t - \tau) = F(T^{-1})$ je priamka. Z hodnoty smernice uvedenej závislosti možno takisto určiť aktivačnú energiu napučievania.

Určenie difúzneho koeficienta

Difúzny koeficient kvapaliny v makromolekulovej látke možno určiť z rýchlosti pohybu ostrého fázového rozhrania o veľkom koncentračnom gradiente. Ostré fázové rozhranie možno pozorovať v takom prípade napučievania, keď pri interakcii medzi molekulami rozpúšťadla a funkčnými skupinami makromolekuly dochádza ku vzniku molekulových zlúčenín. Pre difúzny koeficient z rovnice (8) vyplýva:

$$\eta D = \left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}^2 \frac{\eta}{\kappa} (t - \tau) \quad (18)$$

$d[\xi(t) - x_0]/dt$ určíme grafickou deriváciou experimentálne zistenej závislosti $\xi(t) - x_0 = F(t - \tau)$. Pomer κ/η určíme nasledujúcim spôsobom: Rýchlosť pohybu fázového frontu difundujúcich častíc spĺňa kinematickú podmienku (19):

$$c(\xi) \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] = -\eta D \lim_{x \rightarrow \xi(t)} \left[\frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right], \quad (19)$$

ktorá je nelineárnou funkciou. Po dosadení rovnice (6) a (8) do rovnice (19) dostaneme:

$$\varepsilon = \frac{c(x_0) - c(\xi)}{c(\xi)} = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi \eta}} \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{\kappa}{\eta}} \right] \exp \left[\frac{\kappa}{\eta} \right] > 0, \quad (20)$$

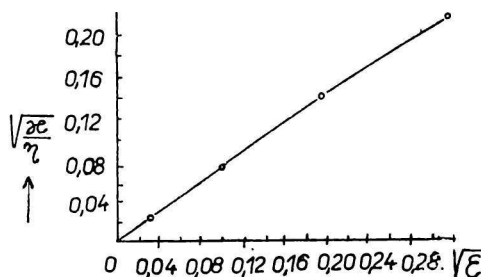
kde ε je parameter napučania, ktorý možno experimentálne určiť. V špeciálnom prípade ak $\kappa/\eta \ll 0,05$, $\exp[\kappa/\eta] \approx 1$ a $\operatorname{erf}[\sqrt{\kappa/\eta}] \approx 2\sqrt{\kappa/\eta} \cdot \pi$ a teda:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{\varepsilon}{2} \quad (21)$$

Na základe toho

$$\eta D = \left\{ \frac{d}{dt} [\xi(t) - x_0] \right\}^2 \frac{2}{\varepsilon} (t - \tau) \quad (22)$$

Pre ostatné prípady napučievania možno pomer \varkappa/η , ak poznáme parameter napučania ε , určiť z grafického obrazu funkcionálnej závislosti $\sqrt{\varkappa/\eta} = F(\sqrt{\varepsilon})$, ktorý je uvedený na obr. 3.

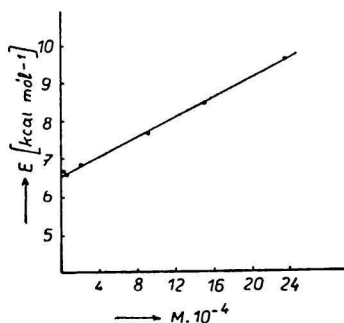
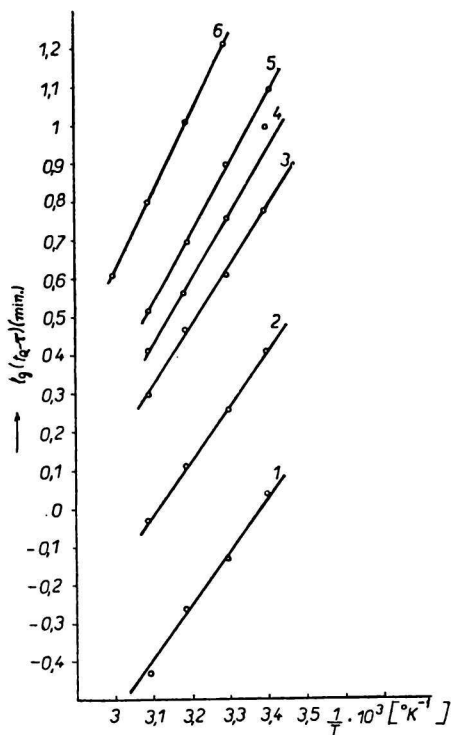


Obr. 3. Závislosť $\sqrt{\varkappa/\eta} = F(\sqrt{\varepsilon})$, ktorá umožňuje určiť hodnotu difúzneho koeficienta.

Diskusia

Pre kvantitatívne overenie vzťahov medzi teplotou, dĺžkou makromolekulového reťazca a časom napučania sa použila K. Ueberreiterom a F. Asmussenom experimentálne zistená závislosť $t_Q - \tau = F(t)$ (obr. 2) pre jednotlivé frakcie polystyrénu. Grafický priebeh závislosti $\lg(t_Q - \tau) = F(T^{-1})$, uvedený na obr. 4, potvrdzuje správnosť rovnice (16) pre všetky frakcie polystyrénu. Z obr. 5 vyplýva, že grafický obraz funkcionálnej závislosti $E = F(M)$ je priamka. Rastúci charakter závislosti $E = F(M)$ sa pokúsime osvetliť Eyringovou teóriou „dier“ difúzných procesov [3]. Diery v makromolekulovej látke sa obnovujú a zanikajú v dôsledku fluktuácií tepelného pohybu makromolekulových segmentov. V štádiu intermicelárneho napučievania molekuly rozpúšťadla vnikajú medzi náhodne stočené makromolekulové reťazce, pričom ich od seba oddávajú a napínajú. Súčasne sú od seba oddávané aj vnútro-molekulové a medzimolekulové spoje sieťovej štruktúry polyméru. V štádiu intramicelárneho napučievania molekuly rozpúšťadla spôsobujú trhanie jednotlivých spojov (začínajúc spojmi o najmensej energii), v dôsledku čoho sa jednotlivé makromolekuly uvoľňujú a prechádzajú do roztoku. Z uvedeného vyplýva, že aktivačná energia procesu napučievania určovaného difúziou v rozhodujúcej miere závisí od stupňa chaotického stočenia makromolekulového reťazca a od počtu medzimolekulových a vnútro-molekulových spojov. Uvedené faktory vplývajú na veľkosť a koncentráciu dier v makromolekulovej látke. Priebeh závislosti aktivačnej energie od molekulovej váhy (obr. 5) možno vysvetliť tým, že so stúpajúcou molekulovou váhou sa zväčšuje stupeň

chaotického stočenia makromolekulového reťazca a súčasne rastie počet jednotlivých spojov, pripadajúci na celkovú dĺžku makromolekulového reťazca. Predpokladáme, že so zväčšovaním priemeru makromolekulového kĺbka sa zmenšujú amplitúdy segmentových vibrácií, kolmé na os makromolekuly, s čím súvisí malá pravdepodobnosť vzniku dostatočne veľkého voľného priestoru medzi segmentmi makromolekulového reťazca. S ohľadom na uvedené



Obr. 5. Závislosť aktivačnej energie procesu napučievania určeného difúziou od molekulej váhy frakcií polystyrénu.

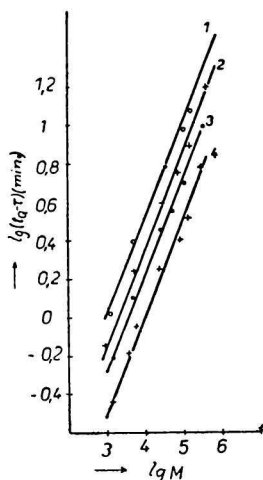
Obr. 4. Potvrdenie rovnice (16).
1. 1225, 2. 4590, 3. 20 100, 4. 93 000,
5. 153 400, 6. 235 000.

skutočnosti molekuly amylacetátu prechádzajú z jednej rovnovážnej polohy do druhej cez priemerne vyššiu energetickú bariéru. Z priebehu závislosti $E = F(M)$ možno urobiť záver, že aktivačná energia napučievania sa lineárne mení so zväčšovaním priemeru makromolekulového kĺbka a so znižovaním priemeru amplitúd segmentových vibrácií.

Proces napučievania pre časové okamihy $t > t_Q$ sa vyznačuje tým, že makromolekulové kĺbká naplnené molekulami amylacetátu predstavujú takú veľkú potenciálovú bariéru pre vstup ostatných molekúl rozpúšťadla do nenapučanej časti polyméru, že niektoré kĺbká začínajú prechádzať z napučanej vrstvy do roztoku. Po uplynutí časového intervalu napučania $t_Q - \tau$ nastáva určitá rovnováha medzi rýchlosťou napučievania a rozpúšťania. Od tohto okamihu α_0 sa stáva funkciou času. K. Ueberreiter a F. Asmussen zistili pre

aktivačnú energiu difúzneho procesu rozpúšťania hodnotu 2,13 kcal/mól. Z porovnania difúzneho procesu napučovania a rozpúšťania vyplýva, že napučovanie, ktoré predbieha vlastné rozpúšťanie, je po energetickej stránke značne odlišné od procesu rozpúšťania.

Vplyv dĺžky makromolekulového reťazca frakcií polystyrénu na čas napučania, uvedený na obr. 6, potvrdzuje správnosť rovnice (13). Z priebehu



Obr. 6. Potvrdenie rovnice (13).
1. 20 °C, 2. 30 °C, 3. 40 °C, 4. 50 °C.

závislosti $\lg(t_Q - \tau) = F(\ln M)$ vyplýva, že jednotlivé izotermy sú lineárne a navzájom paralelné s priemernou hodnotou parametra $\bar{A} = 0,25$. Hodnota parametra A , ktorú K. Ueberreiter a F. Asmussen zistili z rýchlosti rozpúšťania, je 0,52. Na základe takto zistenej hodnoty parametra A urobili autori predpoklad, že priemer makromolekulového kĺbka frakcie polystyrénu „plávajúceho“ v rozpúšťadle a prítomného v napučanej vrstve polystyrénu je rovnaký. Tento predpoklad, ako vyplýva z hodnoty parametra \bar{A} určeného z času napučania, nie je opodstatnený. Z uvedeného vyplýva, že koeficient β ($\beta = \varphi_r / \varphi_n$, kde φ_r je priemer makromolekulového kĺbka prítomného v rozpúšťadle a φ_n v napučanej vrstve) pre frakciu polystyrénu o molekulej váhe 1225 je $\beta \approx 7$ a pre $M = 235\,000$ $\beta \approx 28$. Výsledok, že priemer makromolekulového kĺbka v amylacetáte pre jednotlivé frakcie polystyrénu je rádovo desaťkrát väčší ako v napučanej vrstve, bude potrebné potvrdiť aj inými metódami.

Súhrn

Odvodili sa rovnice pre závislosť času napučania od teploty a dĺžky makromolekulového reťazca. Aplikácia odvodených rovníc na výsledky experimen-

tálneho štúdia rozpúšťania polystyrénu v amylacetáte, ktorú urobili K. Ueberreiter a F. Asmussen, potvrdzuje ich správnosť. Uvádza sa metóda na určenie difúzneho koeficienta kvapaliny v makromolekulovej látke zo známej závislosti pohybu ostrého fázového rozhrania difundujúcich častíc od času.

Zistilo sa, že aktivačná energia procesu napučievania, určeného difúziou molekúl amylacetátu do polystyrénu, lineárne vzrastá v závislosti od stúpajúcej molekulovej váhy frakcií polystyrénu. Vzrast aktivačnej energie sa vysvetľuje Eyringovou teóriou absolútnych rýchlostí.

К РАСТВОРЕНИЮ ПОЛИСТИРОЛА

ЛАДИСЛАВ ВАЛКО

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Выведены уравнения зависимости времени набухания от температуры и длины макромолекулярной цепи. Применение полученных уравнений к результатам экспериментального изучения растворения полистирола в амилацетате, которые провели К. Уберрейтер и Ф. Асмуссен, подтверждает их правильность. Приведен метод определения коэффициента диффузии жидкости в макромолекулярном веществе по знакомой зависимости движения резкой фазовой границы диффундирующих частиц от времени.

Определено, что энергия активации процесса набухания, определяемая диффузией молекул амилацетата до полистирола, прямолинейно увеличивается в зависимости от возрастающего молекулярного веса фракции полистирола. Повышение энергии активации объясняется теорией абсолютных скоростей Г. Эйринга.

Поступило в редакцию 14. 3. 1960 г.

BEITRAG ZUM LÖSEN VON POLYSTYROL

LADISLAV VALKO

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden Gleichungen für die Abhängigkeit der Quellungsdauer von der Temperatur und Länge der Makromolekülkette abgeleitet. Die Applikation dieser abgeleiteten Gleichungen auf die Resultate des experimentellen Studiums der Lösung von Polystyrol in Amylacetat, welches K. Ueberreiter und F. Asmussen durchgeführt haben, bestätigt deren Richtigkeit. Es wird eine Methode der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Flüssigkeit im makromolekularen Stoff angegeben, u. zw. aus der bekannten Abhängigkeit der Bewegung der scharfen Phasengrenze der diffundieren den von der Zeit.

Es wurde festgestellt, dass die Aktivationsenergie des Quellungsprozesses, bestimmt durch die Diffusion der Amylacetatmoleküle in das Polystyrol, linear in Abhängigkeit vom ansteigenden Molekulargewicht der Polystyrolfraktionen anwächst. Das Wachstum der Aktivationsenergie wird mit Hilfe der Eyringschen Theorie der absoluten Geschwindigkeiten erklärt.

In die Redaktion eingelangt, den 14. 3. 1960

LITERATÚRA

1. Ueberreiter K., Asmussen F., J. Polymer Sci. 23, 75 (1957). — 2. Hartley G. S., *Diffusion and Swelling of High Polymers*, A General Discussion Held by the Faraday Society, September 1946. — 3. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941. — 4. Van Amerongen G. J., J. Polymer Sci. 5, 307 (1950).

Do redakcie došlo 14. 3. 1960

Adresa autora:

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