

21. Okt. 1991

Diss. ETH Nr. 9500

Sorptionsverhalten von Kunststoffen:

Versuche in der Dampfphase und deren Auswertung zur Ermittlung von Kennwerten

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
WERNER RUDOLF THALMANN
dipl. Ing. Chem. ETH
geboren am 6. Februar 1925
von Fischingen TG

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. H. Böhni, Referent
Prof. Dr. U.W. Suter, Korreferent



1991

Kurzfassung

Die Fachliteratur wurde bis in die neueste Zeit miterfasst und eine Darstellung gegeben betreffend

- . wichtigste Sorptions- und Diffusionstheorien
- . charakteristische Strukturmerkmale von Kunststoffen und Einfluss auf das Sorptions-/Diffusionsverhalten
- . Auswirkungen der Lösungsmittelcharakteristiken auf das Sorptions-/Diffusionsverhalten
- . Wechselwirkungen Lösungsmittel-Polymere, in Zusammenhang mit dem Sorptions-/Diffusionsverhalten in einem System
- . Messtechnik, mit Besprechung der Möglichkeiten bzw. Grenzen einzelner Methoden, welche zur Entscheidung meiner Apparatur- und Versuchsmethodenwahl führten.

Sodann wurde eine Modellvorstellung mit Angaben über Eigenschaften bzw. Situationen dargelegt, die das Sorptions-/Diffusionsverhalten beeinflussen. Es wird von einer Mehrphasen- und/oder Mehrarten-Sorptionshypothese ausgegangen, welche in der Fachliteratur dargelegte Erkenntnisse und einzelne Gesichtspunkte der "Freie Volumen"-Theorie miteinschliesst. Es bestehen für Sorptions-/Diffusionsvorgänge mit nichtkonstanten Diffusionskoeffizienten keine Gleichungen, welche in zusammenfassender Weise alle Gesichtspunkte der Modellhypothese erfassen und - den starken Streuungen bei Kunststoffmustern Rechnung tragend - Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung statistischer Aspekte in dem Sinne auswerten liessen, dass einschlägige Kenndaten aus einer auf Messdaten basierenden, berechneten Sorptionskurve ermittelbar sind.

Die Modellvorstellung wird im Sinne der Auswertung von auf Messpunkten beruhenden Sorptionskurven mit der Idee eines Ausgleichsprozesses verbunden. Eine entsprechende Gleichung, welche angibt, wie sich der Quellungsgrad (aufgenommene Lösungsmittelmenge, bezogen auf den Gleichgewichtszustand) in Abhängigkeit von der Zeit und von einem Versuchssystem entsprechenden Systemparametern entwickelt, wurde formuliert. Es handelt sich um eine Sorptionsverlauf-Umschreibungs-gleichung, welche eine schlüssige und mit kleinsten Fehlerabweichungen behaftete Auswertung von Sorptionskurven ermöglicht. Die Kurven tragen den im Modell dargelegten Gesichtspunkten Rechnung, ohne dass man aber daraus spezifische, zuordnende Aussagen über die Diffusion machen könnte.

Es handelt sich bei der postulierten Gleichung für den Sorptionsverlauf nicht um eine Diffusionsgleichung. Um zu Aussagen über die Diffusion und entsprechende Kennwerte zu gelangen sowie die Systemparameter der Umschreibungsgleichung in Relation zur Diffusion zu bringen, wurde die Sorptionsverlauf-Umschreibungsgleichung in Verbindung zu bekannten, für gewisse Sorptionsbereiche gültige Diffusionsgleichungen gestellt. Wie weit dies statthaft ist, wurde im Rahmen der Arbeit diskutiert. Während in der Umschreibungsgleichung der Systemparameter τ insbesondere kennzeichnend für den zeitlichen Verlauf der Sorption (Geschwindigkeit) ist, kann der Systemparameter α aussagen, welche Diffusionsart(-en) im Kunststoff beim geprüften System aufgetreten ist bzw. sind.

Die Versuchsergebnisse und ihre Auswertung haben interessante Einblicke in diesem Sinne erlaubt, Kennwerte für den Sorptions- bzw. Diffusionsverlauf berechnen lassen und erlauben in wesentlichen Punkten modellorientierte Aussagen, beispielsweise

- . ob bzw. wie weit eine FICK'sche Sorption bzw. Diffusion bei einem gewählten System vorliegt,
- . ob bzw. wie weit Relaxationseinflüsse bestehen,
- . ob Barriereeffekte im Sinne der Modelldiskussion vorhanden sind,
- . ob ein Platzen gefüllter Leerstellen und damit verbunden ein Ausstossen gewisser Lösungsmittelmengen im Sättigungsbereich auftritt und wie weit sich dies mengenmässig etwa auswirkt im Q_{∞} -Bereich (Abschätzung anhand des Auftretens zeitlicher Q -Wertschwankungsintervalle und einer eventuellen Möglichkeit der Bildung neuer Leerstellen),
- . wie weit α in Beziehung zu anderen das Sorptionsausmass umschreibenden, allgemein gefassten Gleichungen der Fachliteratur steht.

Gezeigt werden sodann unter anderem Zusammenhänge zwischen dem Diffusionskoeffizienten und Lösungsmittelmolekül-Kennwerten, über den Einfluss der Temperatur, die Veränderung von Diffusionskoeffizienten in Relation zum Sorptions-/Quellungsgrad. Die Aktivierungsenergie der Diffusion wurde für verschiedene Sorptionsphasen bzw. -grade berechnet. Zahlreiche Diagramme und Tabellen, welche sich zum Teil im Anhang der Promotionsarbeit befinden, stellen die Versuchsergebnisse und Auswertungsergebnisse dar.

Abstract

The most recent published findings have been taken into consideration and summarised in respect of:

- major sorption and diffusion theories
- characteristic structural features of plastics and their influence on sorption/diffusion behaviour
- effects of solvent characteristics on sorption/diffusion behaviour
- interactions between solvents and polymers with respect to sorption/diffusion behaviour in a system
- measuring technology with discussion of the scope and limitations of the individual methods which led to my choice of apparatus and test methods.

Then a model concept is defined with details of properties and situations affecting sorption/diffusion behaviour. A multi-phase and/or multi-category sorption hypothesis has been assumed which includes the findings from the specialist literature and individual aspects of the "free volume" theory. There are no equations available for sorption/diffusion processes with non-constant diffusion coefficients which cover all aspects of the model hypothesis and which - in view of the wide dispersion in plastics samples - allow test results to be evaluated giving due consideration to the statistical aspects that would allow pertinent information to be deduced from a calculated sorption curve based on measured data.

The model concept is linked with the idea of an equalising process in respect of evaluating sorption curves based on measured points. A corresponding equation is formulated which shows how the degree of swelling (quantity of absorbed solvent in relation to state of equilibrium) develops subject to time and the system parameters of a particular test system. It is here a question of an equation describing the sorption process which enables a conclusive evaluation of sorption curves with only very slight error deviation. Although the curves take into consideration the aspects defined in the model, it is not possible for specific attributive information about diffusion to be deduced.

The postulated equation for the sorption process is not a diffusion equation. In order to gain information concerning diffusion and corresponding characteristic values and to relate the system parameters of the equation to diffusion, the sorption process equation was compared with known diffusion equations which are valid for certain sorption ranges. How far this is admissible will be discussed within the scope of the present work. While in the sorption process equation the system parameter τ is particularly characteristic for the time taken by the sorption process (speed), the system parameter α can express which type(s) of diffusion is/are to be found in the plastic with the system tested.

The test-results and their evaluation have supplied interesting insights regarding the calculation of characteristic values for the sorption and/or diffusion process and provide model-oriented data concerning significant points such as:

- whether or in how far sorption respectively diffusion in accordance with FICK's law exists in the case of a selected system
- whether or in how far relaxation influences are present
- whether barrier effects exist in respect of the model discussion
- whether there is any bursting of filled microvoids and concomitant expulsion of certain quantities of solvent in the saturation range, and in how far this has a quantitative effect in the Q_{∞} -range (assessment on the basis of the presence of Q -value deviation intervals and a possible formation of new microvoids),
- in how far α is in relation to other generally formulated equations in the specialist literature which describe the extent of sorption.

Additionally, data is presented concerning connections between diffusion coefficients and the characteristics of the solvent molecule, the influence of temperature, and the change in diffusion coefficients in relation to the degree of sorption/swelling. The activating energy of the diffusion has been calculated for various phases and degrees of sorption. A wide variety of figures and tables, some of which are contained in the appendix to the dissertation, show the results of the tests and evaluations.