

## Štúdium sorpcie pár akrylonitrilu polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom

A. HRIVÍK

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

*Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám*

Sleduje sa sorpcia pár akrylonitrilu polyvinylchloridom a polypropylénom s preadsorbovaným benzoylperoxidom pomocou sorpčných váh s kremennou špirálou. Zistili sa vzťahy medzi množstvom polymerizovaných pár akrylonitrilu a celkovým množstvom sorbátu, ako aj závislosť rýchlosti polymerizácie od relatívneho tlaku pár akrylonitrilu.

Sorpcii pár a plynov polymérmi je venovaná pozornosť predovšetkým z hľadiska štúdia fyzikálnej štruktúry polymérov, hustoty usporiadania reťazcov a ich pohyblivosti. Ak sorbátom sú pary vinylových monomérov, za vhodného spôsobu iniciácie vznikajú očkované polyméry [1—6]. Pre publikované práce tejto oblasti je charakteristické, že polymerizácia sorbovaných pár sa uskutočňuje pri relatívnom tlaku pár  $p/p_0$  rovnom jednej a teplotách, pri ktorých dochádza k zmene fyzikálnej štruktúry polymérov, ktorá v značnej miere ovplyvňuje sorpciu pár a tým aj rýchlosť očkovania [2, 5, 6]. Pretože doterajšie štúdium polymerizácie sorbovaných pár vinylových monomérov polymérmi je zamerané hlavne na získavanie interpolyméru, nie sú tieto reakcie sledované z hľadiska charakteru sorpcie pár a najmä z hľadiska priebehu heterogénnych polymerizačných reakcií. Cieľom tejto práce bolo zistiť vplyv sorpcie pár akrylonitrilu rôznymi polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom na charakter reakcie za podmienok, pri ktorých nedochádza k väčšej zmene fyzikálnej štruktúry polymérov, pričom tlak pár nemal dosiahnuť tlak nasýtených pár pri sorpčnej teplote.

### Experimentálna časť

#### *Charakteristika surovín*

Použili sa dva druhy polyvinylchloridu (PVC). PVC-A sa pripravil zrážaním z 5 %-ného roztoku polyvinylchloridu v cyklohexanóne metylalkoholom za účinného miešania. Polymér sa vylúčil v jemnej práškovej forme a vysušil sa do konštantnej váhy (30 °C, 20 torr). PVC-B sa pripravil drvením emulzného polyvinylchloridu v guľovom mlyne a frakciovaním na normalizovaných sitách. Pre prácu sa použila frakcia o 0,20 mesh.

*Polypropylén* bol nedelený, nestabilizovaný s obsahom 20 % ataktickej časti.

*Akrylonitril* sa čistil rektifikáciou v prúde dusíka. Pre prácu sa použila frakcia o b. v. 77,4 °C (760 torr). Pre sorpciu sa kvapalný akrylonitril stabilizoval hydrochinómom.

*Benzoylperoxid* (BP) sa čistil prezrážaním z nasýteného chloroformového roztoku metylalkoholom. Obsah benzoylperoxidu stanovený jodometrickou metódou bol 99,5 % s b. t. 106,8 °C za rozkladu.

Benzoylperoxid sa na polyméry nanášal vo forme chloroformového roztoku. Chloroform sa nechal najskôr voľne odpariť za miešania a zvyšok sa odstraňoval vakuove (20 °C, 2 torr) do konštantnej váhy. Pripravené polyméry s preadsorbovaným benzoylperoxidom boli práškové. Obsah benzoylperoxidu v polyméroch sa stanovoval jodometricky.

### *Metodika a pracovný postup*

Sorpcia pár akrylonitrilu polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom sa sledovala pomocou sorpčných váh s kremennou špirálou o citlivosti  $3,6 \pm 0,2$  mg mm<sup>-1</sup> vo vákuovom termostatovanom prístroji. Skúmaná vzorka polyméru (0,2–0,3 g) sa navážila do nádoby z hliníkovej fólie (0,1 g) a zavesila sa na kremennú špirálu. Systém sa evakuoval pri teplote 20 °C a 0,5 torr s opakovanou sorpciou a desorpciou pár monoméru a až potom sa vyhrievala vzorka pri súčasnom evakuovaní na sorpčnú teplotu. Po dosiahnutí sorpčnej teploty sa pripúšťali pary akrylonitrilu. Tlak nasýtených pár sa počítal z linearizovanej závislosti tlaku nasýtených pár akrylonitrilu od teploty [7]. Po skončení sorpcie sa robila vákuová desorpcia pri sorpčnej teplote (60 °C) a tlaku 0,5 torr tak dlho, kým sa neodstránili voľne sorbované pary akrylonitrilu. Predĺženie špirály sa odčítavalo katetometrom.

### *Závislosť množstva spolymerizovaných sorbovaných pár akrylonitrilu polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom od celkového množstva sorbovaných pár*

Použitou experimentálnou metodikou môže sa zistiť len celkové množstvo sorbovaných pár akrylonitrilu polymérom. Ak sa označí celkový prírastok sorbátu  $Q$  (mol g<sup>-1</sup>), spolymerizované množstvo pár sorbátu  $Q_1$  (mol g<sup>-1</sup>) a desorbovateľné množstvo  $Q_2$  (mol g<sup>-1</sup>), musí platiť:

$$Q = Q_1 + Q_2. \quad (1)$$

Závislosť  $Q_1 = f(Q)$  pre jednotlivé druhy polymérov sa stanovila tak, že sa uskutočnila sorpcia akrylonitrilu polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom do určitého množstva  $Q$  pri teplote 60 °C a rôznych relatívnych tlakoch. Po vákuovej desorpcii pri uvedenej teplote nedesorbovateľný zvyšok udával hodnotu  $Q_1$ . Výsledky merania sú znázornené na obr. 1.

Závislosť množstva prereagovaného akrylonitrilu v sorpčnej vrstve od celkového sorbovaného množstva pár je lineárna a nezávisí od relatívneho tlaku pár, ale len od štruktúry polyméru. Pri výpočte koeficientov priamok použila sa lineárna regresia — metóda najmenších štvorcov.

Pre polymér PVC-B:

$$Q_1 = 1,01 Q - 6,2. \quad (2)$$

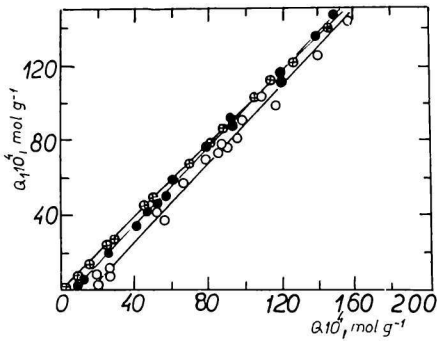
Pre polymér PVC-A:

$$Q_1 = 1,04 Q - 17,8. \quad (3)$$

Pre polypropylén:

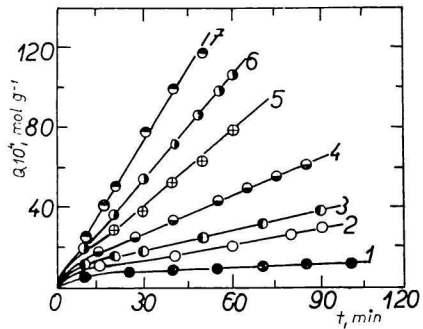
$$Q_1 = 0,97 Q - 2,7. \quad (4)$$

Rovnice (2), (3) a (4) umožňujú zistiť priebeh konverzných kriviek a v spojení s rovnicou (1) aj chovanie sorbovaného monoméru počas reakcie.

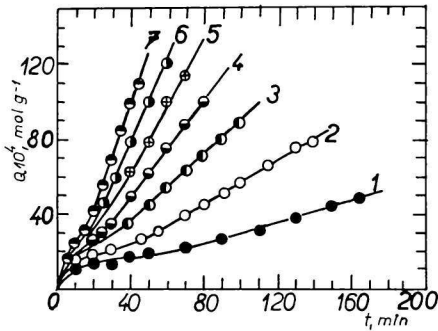


Obr. 1. Závislost množstva polymerizovaného akrylonitrilu  $Q_1$  od celkového množstva sorbovaných pár akrylonitrilu  $Q$  rôznymi polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote  $60^\circ\text{C}$ .

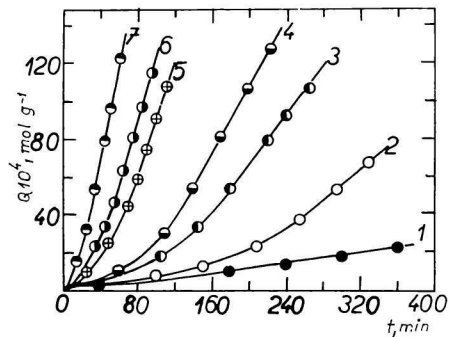
- PVC-B (BP —  $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ );
- PVC-A (BP —  $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ );
- ⊕ polypropylén (BP —  $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ).



Obr. 2. Sorpcia pár akrylonitrilu PVC-B s preadsorbovaným benzoylperoxidom ( $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,49; 2. 0,60; 3. 0,68; 4. 0,76; 5. 0,83; 6. 0,88; 7. 0,945.



Obr. 3. Sorpcia pár akrylonitrilu PVC-A s preadsorbovaným benzoylperoxidom ( $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,56; 2. 0,67; 3. 0,76; 4. 0,79; 5. 0,82; 6. 0,85; 7. 0,87.



Obr. 4. Sorpcia pár akrylonitrilu polypropylénom s preadsorbovaným benzoylperoxidom ( $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,55; 2. 0,59; 3. 0,66; 4. 0,71; 5. 0,82; 6. 0,89; 7. 0,92.

## Výsledky a diskusia

Sorpcia pár akrylonitrilu polymérmi s preadsorbovaným benzoylperoxidom sa sledovala pri teplote  $60^\circ\text{C}$  v širokom rozmedzí relatívneho tlaku pár sorbatu. Kinetické krivky pre jednotlivé druhy polymérov sú znázornené na obr. 2, 3 a 4.

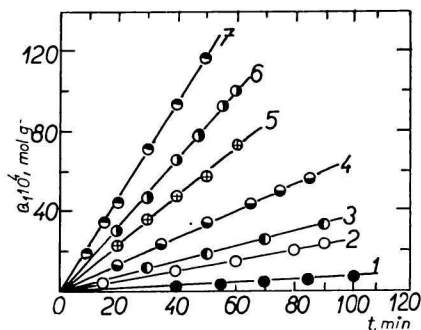
Obr. 2—4 poukazujú na to, že za daných reakčných podmienok celkové množstvo sorbovaných pár v počiatocnom štádiu nezávisí len od zrnitosti polyméru, ale predovšetkým od fyzikálnej interakcie sorbát—sorbent. Podobná závislosť sa zistila pri štúdiu sorpcie pár akrylonitrilu uvedenými polymérmi bez prítomnosti benzoylperoxidu [8].

Kinetické krivky po počiatocnej sorpčnej oblasti prechádzajú do lineárnej oblasti, ktorá je charakteristická pre polymerizáciu sorbovaných pár.

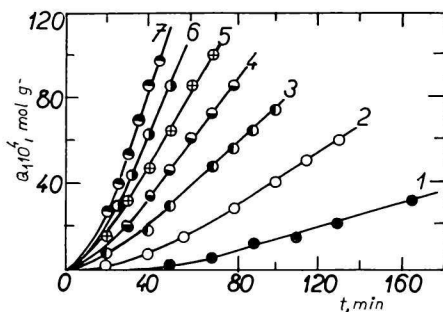
Konverzné krivky pre PVC-B (obr. 5), počítané podľa rovnice (2), majú lineárny priebeh od počiatku. Pre polyméry PVC-A a polypropylén, ktoré obsahujú nižšiu koncentráciu benzoylperoxidu ( $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  a  $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) ako polymér PVC-B ( $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), je charakteristické, že konverzné krivky počítané podľa rovnice (3) a (4) vykazujú v počiatocnom štádiu reakcie indukčnú periódu (obr. 6 a 7), pričom táto sa skracaje so zvyšovaním relatívneho tlaku pár sorbátu. Závislosť indukčnej periódy od relatívneho tlaku pár akrylonitrilu pri teplote  $60^\circ\text{C}$  je znázornená na obr. 8.

Rýchlosti polymerizácie akrylonitrilu v sorpčnej vrstve vypočítané z konverzných kriviek v lineárnej oblasti v závislosti od relatívneho tlaku pár akrylonitrilu sú znázornené na obr. 9.

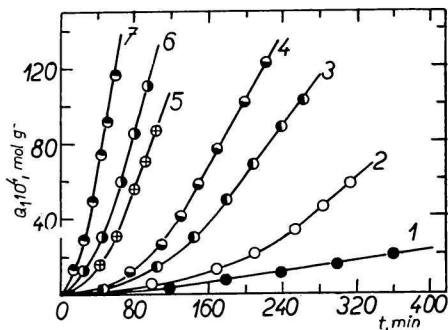
Z obr. 9 vidieť, že rýchlosť polymerizácie v sorpčnej vrstve okrem zrnitosti polyméru, fyzikálnej a chemickej štruktúry polyméru vo väčšej miere závisí od tlaku nasýtených pár akrylonitrilu. Polymerizácia za daných podmienok je uskutočniteľná len pri vyšších relatívnych tlakoch  $p/p_0 > 0,4$ . Pri nižších relatívnych tlakoch reakcia neprebíha, čo je možné vysvetliť nízkou koncentráciou pár sorbátu na polymére. Na podobnú závislosť poukázal aj A. Blumenstein [9] pri polymerizácii sorbovaných pár niektorých vinylo-



Obr. 5. Polymerizácia sorbovaných pár akrylonitrilu PVC-B s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Koncentrácia BP a relatívne tlaky pár akrylonitrilu ako na obr. 2.

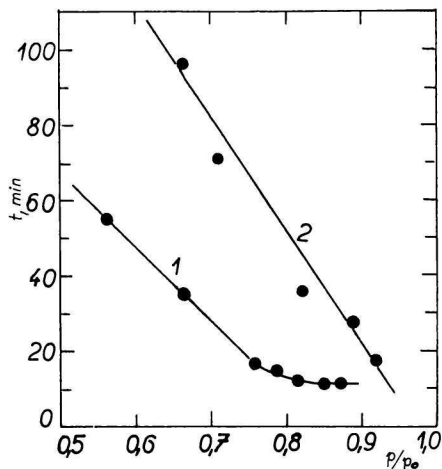


Obr. 6. Polymerizácia sorbovaných pár akrylonitrilu PVC-A s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Koncentrácia BP a relatívne tlaky pár akrylonitrilu ako na obr. 3.



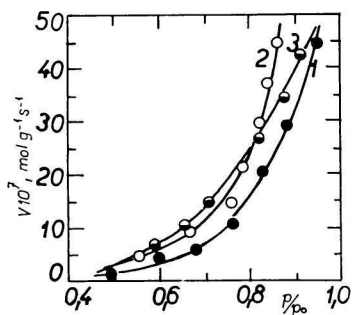
Obr. 7. Polymerizácia sorbovaných pár akrylonitrilu polypropylénom s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote 60 °C.

Koncentrácia BP a relatívne tlaky pár akrylonitrilu ako na obr. 4.

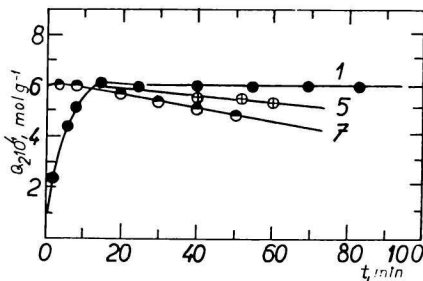


Obr. 8. Závislosť indukčnej periódy od relatívneho tlaku pár akrylonitrilu pri teplote 60 °C.

1. PVC-A; 2. polypropylén.



Obr. 9. Závislosť rýchlosti polymerizácie sorbovaných pár akrylonitrilu polymérmí od relatívneho tlaku pár pri teplote 60 °C. 1. PVC-B; 2. PVC-A; 3. polypropylén.



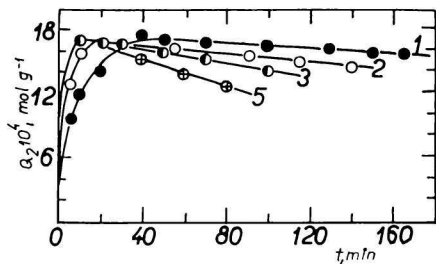
Obr. 10. Desorbovatelné množstvo monoméru počas polymerizácie sorbovaných pár akrylonitrilu PVC-B s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote 60 °C. Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,49; 5. 0,83; 7. 0,93.

vých monomérov na montmorillonite. Ak sa vyjadrí závislosť rýchlosti polymerizácie ( $V$ , mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) od relatívneho tlaku pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ) rovnicou (5):

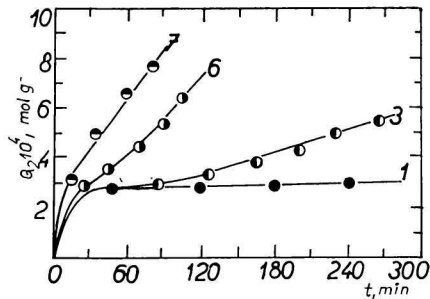
$$V = k(p/p_0)^n, \quad (5)$$

potom pre polypropylén je  $n = 4$ . Pre PVC-A a PVC-B je  $n = 6$  v celej sledovanej oblasti relatívneho tlaku pár sorbátu.

Chovanie voľne sorbovaného akrylonitrilu v priebehu reakcie na skúmaných polyméroch s preadsorbovaným benzoylperoxidom je rôzne. Časový priebeh desorbovateľného monoméru, vypočítaný z kinetických kriviek (obr. 2, 3 a 4) podľa rovnice (1) za použitia rovníc (2), (3) a (4), je znázornený na obr. 10, 11 a 12.



Obr. 11. Desorbovateľné množstvo monoméru počas polymerizácie sorbovaných pár akrylonitrilu PVC-A s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote 60 °C. Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,56; 2. 0,67; 3. 0,76; 5. 0,82.



Obr. 12. Desorbovateľné množstvo monoméru počas polymerizácie sorbovaných pár akrylonitrilu polypropylénom s preadsorbovaným benzoylperoxidom pri teplote 60 °C. Relatívny tlak pár akrylonitrilu ( $p/p_0$ ): 1. 0,55; 3. 0,66; 6. 0,89; 7. 0,92.

Pre všetky polyméry je charakteristické, že v počiatočnom štádiu dochádza vo väčšej miere k sorpcii než k polymerizácii až do dosiahnutia určitého maxima koncentrácie sorbovaných pár polymérom. Množstvo sorbovaných pár počas polymerizácie závisí len od druhu použitého polyméru. Pri polyméroch vinylchloridu nastane po dosiahnutí určitého maxima sorpcie jej postupný pokles, pričom prírastok polyméru je väčší ako úbytok sorbátu. V prípade polypropylénu nedochádza k poklesu sorpcie, ale táto sa zväčšuje tak, ako pribúda polyakrylonitrilu. Príčiny takéhoto chovania sorpcie v prípade polypropylénu možno vysvetliť fyzikálnou štruktúrou polypropylénu, najmä hustotou usporiadania refazcov v ataktickej časti.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ АКРИЛОНИТРИЛА ПОЛИМЕРАМИ  
С ПЕРЕАДСОРБИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

А. Гривик

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе изучается сорбция паров акрилонитрила поливинилхлоридом и полипропиленом с переадсорбированной перекисью бензоила с помощью сорбционных весов с кварцевой спиралью при температуре 60°.

Из хода кинетических кривых следует, что одновременно с сорбцией паров происходит также их полимеризация. Количество сорбированных паров в начальной стадии зависит от зернистости полимера а также от физического взаимодействия сорбат — сорбент. Количество сорбированных паров в течение полимеризации зависит только от типа примененного полимера. У полимеров винилхлорида после достижения определенного количества сорбированных паров наблюдается их постепенное понижение при чем прибыль полимера больше, чем убыль сорбата. У полипропилена не происходит понижение сорбции, но эта растет в том мере, как повышается концентрация полиакрилонитрила. Причины такого поведения сорбции в случае полипропилена приписываются физической структуре полипропилена, особенно плотности упаковки цепей в атактической части.

Скорость полимеризации в сорбционном слое кроме зернистости полимера, физической и химической структуры полимера в большой степени зависит от давления насыщенных паров акрилонитрила. Полимеризацию сорбированных паров можно наблюдать только тогда, если относительное давление паров сорбата больше, чем 0,4.

*Preložil M. Fedoroňko*STUDIUM DER SORPTION VON ACRYLNITRILDÄMPFEN DURCH POLYMERE  
MIT VORADSORBIERTEM BENZOYLPEROXID

A. Hrivík

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Sorption von Acrylnitril durch Polyvinylchlorid und Polypropylen mit voradsorbiertem Benzoylperoxid unter Zuhilfenahme von Sorptionswaagen mit einer Quarzspirale bei einer Temperatur von 60 °C einem Studium unterzogen.

Aus dem Verlauf der kinetischen Kurven geht hervor, daß es zugleich mit der Sorption der Dämpfe auch zu deren Polymerisation kommt. Die Menge der sorbierten Dämpfe hängt im Anfangsstadium sowohl von der Körnung des Polymers als auch von der physikalischen Interaktion von Sorbat-Sorbens ab. Die Menge der sorbierten Dämpfe während der Polymerisation hängt lediglich von der Art des verwendeten Polymers ab. Bei Polymeren des Vinylchlorids beobachtet man nach Erreichung einer bestimmten Menge der sorbierten Dämpfe deren allmähliches Sinken, wobei der Zuwachs des Polymers größer als die Abnahme des Sorbats ist. Beim Polypropylen kommt es zu keinem Sinken der Sorption, sondern diese wächst in dem Maße an, wie das Polyacrylnitril zunimmt.

Die Ursachen eines solchen Verhaltens der Sorption im Falle des Polypropylens schreibt man der physikalischen Struktur des Polypropylens zu, insbesondere der Dichte der Anordnung der Ketten im ataktischen Teil.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit in der Sorptionsschicht hängt außer von der Körnung des Polymers, der physikalischen und chemischen Struktur des Polymers in größerem Maße vom Druck der gesättigten Acrylnitrildämpfe ab. Man kann die Polymerisation der sorbierten Dämpfe nur dann beobachten, wenn der relative Druck der Dämpfe des Sorbats größer als 0,4 ist.

*Preložil K. Ullrich*

#### LITERATÚRA

1. Bevington J., Eaves D., *Nature* **178**, 1112 (1956).
2. Mičko M., Hrivík A., Maňásek Z., Berek D., Lazár M., Pavlinec J., Čs. pat. 108 656 (1963).
3. Maňásek Z., Mičko M., Pavlinec J., Lazár M., *Chim. volokna* **1963**, 20.
4. Tosiaki T., *Reps. Inst. Phys. and Chem. Res.* **37**, 1 (1961); *Referat. ž., Chimija* **1962**, 11 P 2 52.
5. Tosiaki T., Keniti S., *Reps. Inst. Phys. and Chem. Res.* **37**, 285 (1961); *Referat. ž., Chimija* **1963**, 15 c 76.
6. Tosiaki T., Keniti S., *Reps. Inst. Phys. and Chem. Res.* **38**, 1 (1962).
7. Stull D. R., *Ind. Eng. Chem.* **39**, 517 (1945).
8. Hrivík A., Neuvěřené výsledky.
9. Blumenstein A., *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 899.

Do redakcie došlo 23. 7. 1965  
V revidovanej podobe 29. 9. 1965

*Adresa autora:*

*Inž. Alexander Hrivík, CSc., Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*