EWA WIŚNIEWSKA, BARBARA PABIN-SZAFKO

Politechnika Szczecińska Instytut Polimerów Zakład Chemii Fizycznej Polimerów ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin e-mail: ewaw@ps.pl

### Polimeryzacja akrylonitrylu w obecności funkcyjnego inicjatora azowego — propionianu 2,2'-azobis[2-metylo-ω-hydroksy--oligo(oksyetylenowego)]

Streszczenie — Scharakteryzowano przebieg polimeryzacji akrylonitrylu (AN) inicjowanej oligomerycznym azoestrem — propionianem 2,2'-azobis[2-metylo-ω-hydroksyoligo(oksyetylenowym)] [AIBN-OOE(400)] — w roztworach N,N-dimetyloformamidu (DMF) w temp. 60 °C w pełnym możliwym do zbadania przedziale zmian składu mieszaniny monomer/rozpuszczalnik (wyrażanego wartościami ułamka molowego x<sub>M</sub>). Wyznaczone parametry kinetyczne reakcji – tj. szybkość (ze stałą  $2k_df$ ) i efektywność inicjowania (f), szybkość polimeryzacji (ze stałą globalną  $\tilde{K}$ ) oraz polimeryzowalność ( $\delta$ ), a także, pośrednio, stała propagacji ( $k_p$ ) — są ilustracją zmienności warunków procesu polimeryzacji AN — homogenicznych, przejściowych i heterogenicznych w funkcji xM (efekt stężeniowy polimeryzacji). Prawdopodobnie selektywna solwatacja inicjatora przez monomer i rozpuszczalnik ma dalsze konsekwencje uzewnętrzniające się w zmianach reaktywności rosnących rodników. Badany proces polimeryzacji akrylonitrylu pod wpływem inicjatora funkcyjnego - azoestru - porównano z prowadzoną w podobnych warunkach polimeryzacją AN inicjowaną konwencjonalnym inicjatorem, mianowicie 2,2'-azobisizobutyronitrylem (AIBN). Odmienna charakterystyka kinetyczna obydwu polimeryzacji [w szczególności w warunkach  $x_M > 0.4$ , kiedy to następuje znaczne przyspieszenie polimeryzacji w obecności inicjatora AIB-OOE(400)] sugeruje możliwość wstępnego uporządkowania monomeru, któremu sprzyjają wzajemne oddziaływania grup chemicznych w monomerze i inicjatorze.

**Słowa kluczowe**: polimeryzacja rodnikowa, akrylonitryl, azowy inicjator funkcyjny, charakterystyka kinetyczna, solwatacja inicjatora, polimeryzowalność monomeru.

# POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF FUNCTIONAL AZO-INITIATOR 2,2'-AZOBIS[2-METHYL-ω-HYDROXY-OLIGO(OXYETHYLENE) PROPIONATE]

Summary — The course of acrylonitrile (AN) polymerization initiated with oligomeric azoester 2,2'--azobis[2-methyl-ω-hydroxy-oligo(oxyethylene) propionate] [AIB-OOE(400)] in N,N-dimethylformamide (DMF) solutions, at temp. 60 °C and in the whole possible to study range of monomer — solvent mixture compositions (expressed by the monomer mole fraction  $x_M$ ), was characterized (Fig. 1—4). The determined kinetic parameters of the reaction, *i.e.* rate constant  $(2k_d f)$  and efficiency (f) of initiation, polymerization rate (overall rate constant  $\tilde{K}$ ), polymerizability ( $\delta$ ) and indirectly also the propagation rate constant  $(k_p)$  illustrate the variability of polymerization conditions. They are homogeneous, transient and heterogeneous (Table 2 and 3) being functions of  $x_M$  (concentration effect of polymerization). A hypothesis was proposed that selective solvation of initiator by monomer and solvent has got further consequences expressed as changes of reactivity of growing radicals. The studied process of acrylonitrile polymerization in the presence of functional initiator (azoester) was compared with AN polymerization initiated with conventional initiator 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), carried out in similar conditions. The different kinetic characteristics of both polymerizations [particularly for  $x_M >$ 0.4, when a significant acceleration of the process takes place when AIB-OOE(400) initiator is used] suggest the possibility of preliminary arrangement of monomer, favored by mutual interactions of chemical groups in monomer and initiator.

**Key words**: radical polymerization of acrylonitrile, functional azo-initiator, kinetic characteristics, initiator solvation, monomer polymerizability.

#### SPECYFIKA KINETYKI RODNIKOWEJ POLIMERYZACJI AKRYLONITRYLU W ROZTWORZE

Polimeryzacja akrylonitrylu (AN) w roztworze, w zależności od stężenia monomeru i warunków reakcji, może mieć charakter homogeniczny lub heterogeniczny. Wynika to z faktu, że poliakrylonitryl (PAN) nie rozpuszcza się w swoim monomerze, a w obszarze większych stężeń akrylonitrylu w układzie reakcyjnym polimer wytrąca się już od początku przebiegu reakcji. Według autorów pracy [1], polimeryzacja AN inicjowana 2,2'-azobisizobutyronitrylem (AIBN) w temp. 50 °C przebiega homogenicznie w węglanie etylenu w warunkach stężenia monomeru  $\leq 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a w *N*,*N*-dimetyloformamidzie (DMF) —  $\leq 4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Natomiast w temp. 60 °C graniczne stężenie akrylonitrylu w DMF wynosi 6 mol  $\cdot \text{dm}^{-3}$  [2, 3].

W środowisku zarówno homo- [1], jak i heterofazowym [4] w przebiegu polimeryzacji AN stwierdzono odchylenia od klasycznego schematu kinetycznego, według którego początkową szybkość polimeryzacji ( $R_{p,0}$ ) opisuje równanie [5]:

$$R_{p,0} = K \cdot [I]_0^{0,5} \cdot [M] = k_p \left(\frac{2k_d f}{k_t}\right)^{0,5} [I]_0^{0,5} \cdot [M]$$
(1)

gdzie: K — globalna stała szybkości polimeryzacji ( $dm^{1,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot s^{-1}$ ); [I], [M] — stężenia, odpowiednio, inicjatora i monomeru (mol  $\cdot dm^{-3}$ );  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  — stałe szybkości reakcji elementarnych (kolejno — rozpadu inicjatora, propagacji oraz terminacji łańcucha); f — współczynnik efektywności inicjowania.

Anomalia występujące w procesie polimeryzacji akrylonitrylu uwzględnia się w równaniu na szybkość reakcji (1) w postaci wykładników przy stężeniach inicjatora i monomeru, odbiegających od wartości, odpowiednio, 0,5 i 1. Tak więc, w opisie polimeryzacji AN w DMF w temp. 60 °C w obecności AIBN wprowadzono wykładniki równe 0,5 i 1,5, a w przypadku polimeryzacji w masie inicjowanej fotochemicznie w temp. 25 °C — 0,6 oraz 1,3 [4].

W równaniu (1) zapisanym w postaci ogólnej:  

$$R_{p,0} = K \cdot [I]_0^m \cdot [M]^n$$

i z założeniem niezmienności stałej szybkości K, wartości wykładników m i n stanowią miarę odchylenia przebiegu polimeryzacji AN od przebiegu klasycznego opisywanego równaniem (1).

Inny sposób interpretacji kinetycznych anomalii polimeryzacji rodnikowej zakłada, że wprawdzie m = 0,5 i n = 1 (tak jak w równaniu klasycznym), lecz globalna stała szybkości reakcji *K* jest funkcją stężenia monomeru. Zapisanie równania (1) w postaci [3]:

$$R_{p,0} = \widetilde{K} \cdot \left[ I \right]_0^{0,5} \cdot \left[ M \right]$$
(3)

(2)

gdzie: 
$$\widetilde{K} = \widetilde{k}_p \left(\frac{2\widetilde{k}_d f}{\widetilde{k}_t}\right)^{0.5} = f([M])$$

wymaga wtedy wyjaśnienia, która ze stałych szybkości reakcji elementarnych zmienia się w układzie reakcyjnym w zależności od stężenia monomeru, powodując zmienność  $\tilde{K}$ .

Warunkiem właściwej interpretacji jest więc jednoznaczne wyznaczenie rzędów reakcji. W poprzednich pracach [6, 7], badając szybkość rozpadu szeregu inicjatorów azoestrowych — pochodnych AIBN — w mieszaninie AN/DMF w temp. 60 °C, wyznaczyliśmy rzędowość reakcji rozpadu tych inicjatorów, zgodną z klasycznym mechanizmem reakcji; była ona równa 1. Tym samym, w przypadku polimeryzacji AN inicjowanej badanymi azoestrami wykładnik przy stężeniu inicjatora w równaniu (3) wynosi 0,5. Jednocześnie wykazaliśmy, że stała szybkości rozpadu tych inicjatorów  $k_d$  zmienia się ze wzrostem stężenia monomeru (wyrażonego ułamkiem molowym monomeru  $x_M$ ), a przebieg tej zależności opisaliśmy modelem solwatacji inicjatora (I) przez rozpuszczalnik (S) i monomer (M) [8, 9].

Zgodnie z tym opisem, cząsteczki inicjatora w mieszaninie rozpuszczalnik/monomer są solwatowane przez składniki mieszaniny, tworząc postacie solwatacyjne — podwójne z AN (MIM) i DMF (SIS) oraz solwat mieszany (MIS). W odniesieniu do tych postaci solwatacyjnych uzyskaliśmy najlepszy opis zależności  $k_d =$  $f(x_M)$ . Solwaty charakteryzują się stałymi stabilności  $K_{MM}$ ,  $K_{SS}$ ,  $K_{SM}$  oraz indywidualnymi stałymi szybkości rozpadu  $k_{MM}$ ,  $k_{SS}$ ,  $k_{SM}$ . Wpływ każdego z solwatów na globalną stałą szybkości rozpadu azoinicjatora  $k_d$ , wyraża się poprzez stałą szybkości rozpadu danego solwatu w proporcji uwzględniającej jego stężenie względne w całym układzie:

$$k_d = k_{MM} \cdot [MIM]_r + k_{SS} \cdot [SIS]_r + k_{SM} \cdot [MIS]_r$$
(4)

gdzie:  $[MIM]_r$ ,  $[SIS]_r$ ,  $[MIS]_r$  — stężenia względne solwatów, wyrażone równaniami [3, 7]:

$$[MIM]_{r} = \frac{[MIM]}{[I]_{0}} = \frac{x_{M}^{2}}{\left(1 + H' - H'_{M}\right) \cdot x_{M}^{2} + \left(H'_{M} - 2H'\right) \cdot x_{M} + H'}$$
(5)

$$[SIS]_{r} = \frac{[SIS]}{[I]_{0}} = \frac{H' \cdot (1 - x_{M})^{2}}{(1 + H' - H'_{M}) \cdot x_{M}^{2} + (H'_{M} - 2H') \cdot x_{M} + H'}$$
(6)

$$[MIS]_{r} = \frac{[MIS]}{[I]_{0}} = \frac{H'_{M} \cdot x_{M} \cdot (1 - x_{M})}{\left(1 + H' - H'_{M}\right) \cdot x_{M}^{2} + \left(H'_{M} - 2H'\right) \cdot x_{M} + H'}$$
(7)

gdzie:  $x_M = [M]/([M] + [S]); H' = K_{SS}/K_{MM}, H'_M = K_{SM}/K_{MM} - względne stałe stabilności postaci solwatacyj$ nych.

Zarówno rozpuszczalnik, jak i monomer są silnymi czynnikami solwatującymi — inicjator nie istnieje w roztworze w postaci "wolnej", lecz wyłącznie jako odpowiednia postać solwatacyjna, z której w procesie termicznego rozpadu, wskutek dekompozycji solwatów, powstają rodniki pierwotne. Właśnie dopiero one biorą udział w inicjowaniu polimeryzacji oraz wywierają wpływ na przebieg propagacji i zakończenia łańcucha polimeru [3, 10]. Zatem klasyczny schemat kinetyczny polimeryzacji zmienia się; zgodnie z modelem solwatacji inicjatora, nowy schemat kinetyczny oraz jego rozwiązanie przedstawił Szafko na przykładzie polimeryzacji akrylonitrylu, inicjowanej konwencjonalnym inicjatorem azowym AIBN w DMF w temp. 60 °C [3, 10, 11].

Ustalenie schematu kinetycznego oraz wyznaczenie wartości stałych kinetycznych w układzie AN/DMF w temp. 60 °C w obecności azoestru — oligomerycznego inicjatora funkcyjnego jakim jest propionian 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksyoligo(oksyetylenowy)] [AIBN--OOE(400)] — a także porównanie z przebiegiem polimeryzacji inicjowanej małocząsteczkowym AIBN jest celem naszej obecnej publikacji.

Z szeregu homologicznego inicjatorów azowych [12] będących pochodnymi AIBN użyty tu azoester AIB--OOE(400) o wzorze (I)

 $m \approx 8,8; n \approx 1,1$ 

charakteryzuje się najdłuższym hydrofobowym łańcuchem bocznym i odmienną budową chemiczną (zamiana grup cyjanowych na ugrupowania estrowe), co może wpływać na jego solwatację przez rozpuszczalnik i/lub monomer.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

— Akrylonitryl (Merck-Schuchardt) i *N,N*-dimetyloformamid (POCh Gliwice) oczyszczano metodami standardowymi.

— Propionian 2,2'-azobis[2-metylo-ω-hydroksyoligo(oksyetylenowy)] [AIBN-OOE(400)], otrzymany w syntezie Pinnera z AIBN i oligooksyetylenodiolu (o masie molowej 400 g · mol<sup>-1</sup>) jest mieszaniną monoi dimerycznych azoestrów; wartość jego liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego wynosi (VPO, <sup>1</sup>H NMR) 1100 [12].

— 4-Hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (HTEMPO, Aldrich), stosowany bez dodatkowego oczyszczania jako inhibitor w badaniach szybkości inicjowania.

#### Metodyka pomiarów kinetycznych

— Szybkość inicjowania (
$$R_i$$
) wyrażono równaniem:  
 $R_i = 2k_d \cdot f \cdot [I]_0$  (8)  
gdzie:  $2k_d \cdot f$  — stała szybkości inicjowania, określana z zależ-  
ności:

$$t_i = \frac{1}{2k_d \cdot f} \cdot \frac{[Inh]_0}{[I]_0} \tag{9}$$

gdzie:  $t_i$  — czas inhibicji, [Inh]<sub>0</sub> — stężenie inhibitora (mol  $\cdot dm^{-3}$ ).

Wartość  $R_i$  wyznaczono metodą polimeryzacji inhibitowanej w obecności stabilnego rodnika HTEMPO. Wyniki pomiarów obliczano zgodnie z metodyką opracowaną przez nasz zespół i opisaną w pracy [13].

— Szybkość polimeryzacji akrylonitrylu w DMF w środowisku o zmiennym udziale AN badano metodą dylatometryczną, mierząc kontrakcję objętości monomeru w toku reakcji w temp. 60 °C. Obliczano stopień przereagowania *p* w czasie *t* zgodnie z zależnością:

$$\ln\frac{1}{1-p} = f(t) \tag{10}$$

gdzie:  $p = \Delta V_t^T / (V_M^T \cdot L)$ , przy czym  $\Delta V_t^T$  — kontrakcja objętości monomeru po dowolnym czasie reakcji t,  $V_M^T$  — objętość monomeru w dylatometrze w temperaturze pomiaru T, L względna zmiana objętości układu w warunkach całkowitego przereagowania monomeru.

#### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

#### Inicjowanie polimeryzacji AN w DMF

Proces inicjowania stanowi drugą reakcję elementarną w polimeryzacji, poza rozpadem inicjatora, który



Rys. 1. Zależność konwersji od czasu polimeryzacji AN ( $x_M = 0,32$ ) w układzie DMF/AIB-OOE(400)/HTEMPO w temp. 60 °C. Stężenia początkowe  $[AN]_0 = 4,1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ ,  $[INI]_0 = 0,06 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ ; stężenia inhibitora HTEMPO, odpowiednio:  $[INH]_0 = 0$  (a), 0,0036 (b), 0,0070 (c), 0,0100 (d), 0,0171 (e), 0,0235 (f) mol  $\cdot dm^{-3}$ 

Fig. 1. Time dependence of conversion in AN polymerization  $(x_M = 0.32)$  in DMF/AIB-OOE(400)/HTEMPO system at temp. 60 °C. Initial concentrations  $[AN]_0 = 4.1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ ,  $[INI]_0 = 0.06 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ ; HTEMPO inhibitor concentrations respectively:  $[INH]_0 = 0$  (a), 0.0036 (b), 0.0070 (c), 0.0100 (d), 0.0171 (e) and 0.0235 (f) mol  $\cdot dm^{-3}$ 

można obserwować metodą niezależną, mierząc czas inhibicji w serii polimeryzacji z udziałem różnych ilości inhibitora w warunkach stałych stężeń monomeru i inicjatora.

Pomiary szybkości inicjowania prowadziliśmy w przedziale udziału AN określonego ułamkiem molowym  $x_M = 0,11-0,86$ , stosując przy tym stałe stężenie inicjatora ( $[I]_0^{20} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i zmienne stężenie inhibitora. Serie pomiarowe dotyczyły 7 różnych wartości x<sub>M</sub> akrylonitrylu. Gdy ułamek molowy wynosił 0,11; 0,21; 0,32 lub 0,42 polimeryzacja AN, po wyczerpaniu się inhibitora, przebiegała w układzie homogenicznym z szybkością, praktycznie biorąc, równą szybkości polimeryzacji bez inhibitora; świadczy to o fakcie, że produkty reakcji inhibicji nie wpływają na przebieg polimeryzacji. Przykładową serię polimeryzacji akrylonitrylu odpowiadającą wartości  $x_M = 0.32$  przedstawia rys. 1, na którym proste wyznaczone z zależności (10) w warunkach wzrastającego stężenia inhibitora są równoległe, a punkty przecięcia tych prostych z osią odciętych wyznaczają czasy inhibicji *t<sub>i</sub>*.

Gdy udział monomeru ( $x_M$ ) wzrasta do 0,53, po upływie okresu inhibicji roztwór reakcyjny ulegał zmętnieniu, polimeryzacja przebiegała więc w układzie heterogenicznym. Po krótkim czasie (ok. 5 min) następowało przyspieszenie reakcji, które uniemożliwiało dalsze badania metodą dylatometryczną. W warunkach jeszcze większych ułamków molowych AN ( $x_M = 0,69$  i 0,85) wyznaczano wyłącznie czas inhibicji jako czas, po upływie którego roztwór reakcyjny stawał się mętny, a natychmiast po zmętnieniu polimeryzacja przebiegała wręcz wybuchowo.

T a b e l a 1. Charakterystyka kinetyczna inhibitowanej polimeryzacji akrylonitrylu w układzie AN/DMF/AIB-OOE(400)/ HTEMPO w temp. 60  $^{\circ}$ C

T a b l e 1. Kinetic characteristics of inhibited polymerization of acrylonitrile in the system AN/DMF/AIB-OOE(400)/HTEMPO at temp. 60  $^{\circ}\text{C}$ 

x <sub>M</sub>	$k_d \cdot 10^4 \ \mathrm{min}^{-1}$	$\frac{2k_df\cdot 10^4}{\text{min}^{-1}}$	f	$\frac{R_i \cdot 10^5}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}}$
0,11	6,72	6,11	0,455	3,60
0,21	6,74	6,03	0,447	3,56
0,32	6,78	6,05	0,446	3,57
0,42	6,83	6,34	0,464	3,72
0,53	6,91	5,46	0,395	3,17
0,69	7,11	6,47	0,455	3,75
0,86	7,36	6,34	0,431	3,68

W odniesieniu do wszystkich badanych przez nas stężeń monomeru zależności czasu inhibicji od stosunku  $[Inh]_0/[I]_0$  miały — zgodnie z równaniem (9) — charakter liniowy, a obliczone z równań tych prostych wartości  $2k_d \cdot f$  (tabela 1) zmieniają się liniowo ze wzrostem stężenia monomeru (rys. 2), zgodnie z równaniem (11):

 $2k_df \cdot 10^4 = 0,5118 x_M + 6,0011$  (11) Świadczy to o braku wpływu warunków topologicznych polimeryzacji na przebieg zależności  $2k_d \cdot f = f(x_M)$ .



Rys. 2. Zależność stałej szybkości inicjowania  $(2k_{df})$  od ułamka molowego  $(x_{M})$  akrylonitrylu w układzie AN/DMF/AIB--OOE(400)/HTEMPO w temp. 60 °C [por. równanie (11)] Fig. 2. Dependence of initiation rate constant  $(2k_{df})$  on acrylonitrile mole fraction  $(x_{M})$  in AN/DMF/AIB-OOE(400)/ HTEMPO system at temp. 60 °C [see equation (11)]

Znajomość wartości stałych szybkości rozpadu azoestru AIB-OOE(400) [7] oraz stałych szybkości inicjowania w układzie AN/DMF w temp. 60 °C w zależności od stężenia monomeru pozwala na obliczenie współczynników efektywności inicjowania z równania:

$$\frac{(2k_d \cdot f)_{dośw.}}{(2k_d)_{dośw.}} = f = f(x_M)$$
(12)

Wartości f dotyczące różnych stężeń AN są w przybliżeniu stałe (tabela 1); ich średnia arytmetyczna wynosi  $f_{śr.} = 0.45$ .

Zgodnie z modelem solwatacji inicjatora przez monomer i rozpuszczalnik, na globalne szybkości procesów elementarnych składają się szybkości reakcji postaci solwatacyjnych inicjatora obecnych w układzie. Konsekwencją występowania w badanym środowisku AN/DMF azoinicjatora AIB-OOE(400) w postaci solwatów MIM, SIS i MIS jest fakt, że w reakcji inicjowania polimeryzacji biorą udział rodniki powstałe z rozpadu tych wszystkich trzech postaci solwatacyjnych. Mechanizm procesu inicjowania można więc opisać trzema reakcjami rodników pierwotnych —  $R_{0,MM}^{\bullet}$ ,  $R_{0,SS}^{\bullet}$  i  $R_{0,SM}^{\bullet}$ — z monomerem [11]. Te reakcje inicjowania charakteryzują się własnymi szybkościami, odpowiednio, R<sub>i.MM</sub>, R<sub>i,SS</sub> oraz R<sub>i,MS</sub>, na które wpływają współczynniki efektywności inicjowania solwatów ( $f_{MM}^0$ ,  $f_{SS}^0$ ,  $f_{SM}^0$ ) a także stałe ich szybkości rozpadu  $k_{MM}$ ,  $k_{SS}$  i  $k_{SM}$ :

$$R_{i,MM} = 2k_{MM} \cdot f_{MM}^0 \cdot [MIM] \tag{13}$$

$$R_{i,SS} = 2k_{SS} \cdot f_{SS}^0 \cdot [SIS] \tag{14}$$

$$R_{i,SM} = 2k_{SM} \cdot f_{SM}^0 \cdot [MIS] \tag{15}$$

Globalną szybkość inicjowania opisuje równanie (16) [11].

Na jego podstawie można wyznaczyć współczynniki efektywności inicjowania solwatów, podstawiając wyrażenia na stężenia względne wg równań (5)—(7) (równ. 17).

$$2k_d \cdot f = \left(2k_{MM} \cdot f_{MM}^0\right) \cdot [MIM]_r + \left(2k_{SM} \cdot f_{SM}^0\right) \cdot [MIS]_r + \left(2k_{SS} \cdot f_{SS}^0\right) \cdot [SIS]_r$$
(16)

$$2k_{d} \cdot f = \frac{\left(2k_{MM} \cdot f_{MM}^{0}\right) \cdot x_{M}^{2} + \left(2k_{SM} \cdot f_{SM}^{0}\right) \cdot \left[H_{M}^{'} \cdot x_{M}\left(1 - x_{M}\right)\right] + \left(2k_{SS} \cdot f_{SS}^{0}\right) \cdot \left[H^{'} \cdot \left(1 - x_{M}\right)^{2}\right]}{\left(1 + H^{'} - H_{M}^{'}\right) \cdot x_{M}^{2} + \left(H_{M}^{'} - 2H^{'}\right) \cdot x_{M} + H^{'}}$$
(17)

W równaniu (17) wartości  $2k_d \cdot f$  są danymi doświadczalnymi, przybliżonymi równaniem prostej (11), wartości zaś stałych szybkości rozpadu solwatów ( $k_{MM} =$  $7,59 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}, k_{SS} = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}, k_{SM} = 6,89 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) a także parametrów H' = 3,909 oraz  $H'_M = 1,726$ wyznaczono i opisano w pracy [7]. Rozwiązanie równania (17) nieliniową metodą najmniejszych kwadratów, wg algorytmu Levenberga-Marquardta [14, 15], prowadzi do następujących wartości:  $f_{MM}^0 = 0,43, f_{SS}^0 = 0,45, f_{SM}^0 = 0,48$ .



Rys. 3. Zależność stałych szybkości rozpadu  $(k_d)$  [7] i inicjowania  $(2k_df)$  oraz stałych szybkości inicjowania poszczególnych postaci solwatacyjnych od ułamka molowego monomeru  $(x_M)$  w układzie AN/DMF/AIB-OOE(400) w temp. 60 °C;  $\bullet$  — punkty doświadczalne

Fig. 3. Decomposition rate constant  $(k_d)$  [7], initiation rate constant  $(2k_d f)$  and initiation rate constants for particular solvated forms as functions of monomer mole fraction  $(x_M)$  in AN/DMF/AIB-OOE(400) system at temp. 60 °C;  $\blacklozenge$  — experimental values

Zależność (17) w odniesieniu do obliczonych wartości współczynników efektywności inicjowania (w przypadku poszczególnych postaci solwatacyjnych) daje bardzo dobrą zgodność z wyznaczonymi doświadczalnie stałymi szybkości inicjowania z uwzględnieniem udziałów solwatów (rys. 3). Zależności  $k_d = f(x_M)$  i  $2k_d \cdot f =$  $f(x_M)$  biegną prawie równolegle względem siebie, a więc wartość globalnego współczynnika efektywności inicjowania *f* jest współczynnikiem proporcjonalności między tymi wielkościami.

## Kinetyczna charakterystyka polimeryzacji AN w DMF

Proces solwatacji dotyczy także rosnących makrorodników, które znajdując się w różnym otoczeniu mogą różnić się szybkościami wzrostu. Szybkość reakcji polimeryzacji AN w DMF, inicjowanej azoestrem AIB--OOE(400), badaliśmy w warunkach podobnych do warunków polimeryzacji inhibitowanej, tj. w temp. 60 °C, w przedziale stężeń monomeru  $[M]_0^{60} = 1,29-6,72$ mol · dm<sup>-3</sup> ( $x_M = 0,1-0,53$ ), stosując stałe stężenie inicjatora  $[I]_0^{60} = 0,058$  mol · dm<sup>-3</sup> (tabela 2). Jak już wspomniano, górną granicę stężenia AN wyznaczały możliwości pomiarowe — po przekroczeniu stężenia 6,72 mol · dm<sup>-3</sup> pomiar stopnia przereagowania był niemożliwy.

T a b e l a 2. Parametry charakteryzujące kinetykę polimeryzacji w układzie AN/DMF/AIB-OOE(400) w temp. 60 °C;  $[I]_0^{60} = 0,058 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 

T a b l e 2. Characteristic parameters of polymerization in the system AN/DMF/AIB-OOE(400) at temp. 60 °C;  $[I]_0^{60} = 0.058$  mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>

<i>x<sub>M</sub></i>	$[M]_0^{60}$ mol · dm <sup>-3</sup>	$10^5 \frac{d}{dt} \ln \frac{1}{1-p}$ , S <sup>-1</sup>	$\frac{10^4 R_{p,0}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{10^4 \ \widetilde{K}}{\mathrm{dm}^{1.5} \cdot \mathrm{mol}^{0.5} \cdot \mathrm{s}^{-1}}$
0,11	1,286	6,800	0,875	2,824
0,21	2,576	8,575	2,209	3,545
0,32	3,964	9,392	3,723	3,866
0,43	5,290	9,780	5,176	4,045
0,45	5,578	10.267	5,727	4,252
0,47	5 <i>,</i> 879	13,283	7,809	5,487
0,49	6,151	13,483	8,294	5,579
0,51	6,429	14,808	9,520	6,130
0,53	6,719	20,933	14,070	8,677

Z zależności stopnia przereagowania *p* od czasu reakcji *t* [równanie (10)] obliczano szybkość nieskorelowaną polimeryzacji (s<sup>-1</sup>) jako współczynnik kierunkowy prostej, wyznaczonej z punktów pomiarowych (tabela 2, kolumna 3). Wartość ta, po pomnożeniu przez wyjściowe stężenie monomeru  $[M]_0^{60}$ , określa początkową szybkość polimeryzacji w mol  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>  $\cdot$  s<sup>-1</sup> (tabela 2, kolumna 4). Obliczone na podstawie tego równania wartości globalnej stałej szybkości polimeryzacji  $\tilde{K}$  (tabela 2, kolumna 5) zilustrowano na rys. 4 w postaci zależności  $\tilde{K} = f(x_M)$ . Dla porównania pokazano tam także odpowiednią zależność dotyczącą polimeryzacji AN prowadzonej w analogicznych warunkach, lecz inicjowanej AIBN [3].

Jeżeli założyć, że polimeryzacja akrylonitrylu przebiega zgodnie z klasycznym schematem kinetycznym,



Rys. 4. Zależność globalnej stałej szybkości ( $\tilde{K}$ ) od ułamka molowego AN ( $x_M$ ) w polimeryzacji w DMF w temp. 60 °C inicjowanej: 1 — AIB-OOE(400), 2 — AIBN

*Fig.* 4. Overall rate constant (K) versus AN mole fraction  $(x_M)$  in the polymerization in DMF at temp. 60 °C, initiated with: 1 — AIB-OOE(400), 2 — AIBN

to wartości globalnej stałej szybkości nie powinny ulegać zmianie. Jednakże polimeryzacje AN pod wpływem zarówno AIBN, jak i AIB-OOE(400) nie spełniają tego warunku. W obszarze małych stężeń akrylonitrylu ( $\leq x_M \approx 0,4$ ) wartości  $\tilde{K}$  w obu przypadkach są zbliżone, natomiast po przekroczeniu tego stężenia globalna stała przez stałe szybkości  $k_{p,MM}$ ,  $k_{p,SM}$  i  $k_{p,SS}$  [3]. Ponadto, oznaczając stanowiące miarę polimeryzowalności stosunki  $k_t^{0,5}/k_{p,MM}$ ,  $k_t^{0,5}/k_{p,SM}$  i  $k_t^{0,5}/k_{p,SS}$  symbolami, odpowiednio,  $\delta_{MM}$ ,  $\delta_{SM}$  i  $\delta_{SS}$ , globalną szybkość polimeryzacji można opisać równaniem (18) jako sumę szybkości reakcji zainicjowanych solwatami inicjatora MIM, SIS i MIS — równanie (18).

Globalna stała szybkości polimeryzacji jest wtedy równa — równanie (19).

Uwzględnienie w wyrażeniu (19) równań (5)—(7) opisujących stężenia względne solwatów prowadzi do zależności — równanie (20).

Rozwiązując równanie (20) metodą nieliniową najmniejszych kwadratów wg algorytmu Levenberga-Marquardta [14, 15], obliczono wartości  $\delta_{MM}$  = 1,63,  $\delta_{SM}$  = 14,37 i  $\delta_{SS}$  = 10,25.

W tabeli 3 przedstawiono pełny opis warunków i parametrów kinetycznych, charakteryzujących polimeryzację AN w DMF w obecności azoestru AIB-OOE(400), z uwzględnieniem postaci solwatacyjnych inicjatora, tworzących się w układzie reakcyjnym.

Otrzymane przez nas wartości polimeryzowalności solwatów (z wyjątkiem  $\delta_{MM}$ ) mieszczą się w przedziale wyznaczanym wcześniej przez innych autorów w przypadku akrylonitrylu polimeryzowanego w obecności konwencjonalnych inicjatorów, w warunkach różnych stężeń monomeru, np. w zakresie 9,09 <  $\delta$  < 14,28 (por. publikacje [16—18]).

$$R_{p,0} = [M]_0 \cdot [I]_0^{0.5} \left[ \frac{(2k_{MM} \cdot f_{MM})^{0.5} [MIM]_r}{\delta_{MM}} + \frac{(2k_{SS} \cdot f_{SS})^{0.5} [SIS]_r}{\delta_{SS}} + \frac{(2k_{SM} \cdot f_{SM})^{0.5} [SIM]_r}{\delta_{SM}} \right]$$
(18)

$$\widetilde{K} = \left[\frac{(2k_{MM} \cdot f_{MM})^{0.5}[MIM]_r}{\delta_{MM}} + \frac{(2k_{SS} \cdot f_{SS})^{0.5}[SIS]_r}{\delta_{SS}} + \frac{(2k_{SM} \cdot f_{SM})^{0.5}[SIM]_r}{\delta_{SM}}\right]$$
(19)

$$\tilde{K} = \frac{\left[\frac{(2k_{MM} \cdot f_{MM})^{0.5} \cdot x_{M}^{2}}{\delta_{MM}} + \frac{(2k_{SS} \cdot f_{SS})^{0.5} \cdot H_{M}^{'} \cdot x_{M} \cdot (1 - x_{M})}{\delta_{SS}} + \frac{(2k_{SM} \cdot f_{SM})^{0.5} \cdot H^{'} \cdot (1 - x_{M})^{2}}{\delta_{SM}}\right]}{\left(1 - H^{'} - H_{M}^{'}\right) \cdot x_{M}^{2} + \left(H_{M}^{'} - 2H^{'}\right) \cdot x_{M} + H^{'}}$$
(20)

szybkości w polimeryzacji inicjowanej azoestrem gwałtownie wzrasta — krzywa 1 na rys. 4 wyraźnie zmienia charakter począwszy od wartości  $x_M = 0,43$ . Jak widać, w bardzo wąskim zakresie stężeń monomeru ( $x_M =$ 0,43-0,53) globalna stała szybkości polimeryzacji wzrasta ponad dwukrotnie, a w stosunku do wartości odpowiadającej najmniejszemu stężeniu ( $x_M = 0,11$ ) wzrost jest trzykrotny. W przypadku polimeryzacji inicjowanej AIBN w DMF (krzywa 2 na rys. 4) wartość  $\tilde{K}$ rośnie monotonicznie w całym zakresie stężeń monomeru, przy czym zależność ta ma łagodny charakter.

Kontynuując kinetyczny opis polimeryzacji wg modelu solwatacji inicjatora przez monomer i rozpuszczalnik, należy uwzględnić reakcje wzrostu łańcucha postaci solwatacyjnych w procesie propagacji, określone poW polimeryzacji AN inicjowanej AIBN, polimeryzowalności solwatów wynoszą:  $\delta_{MM} = 7,84$ ,  $\delta_{SM} = 7,72$ i  $\delta_{SS} = 13,38$  [3], tak więc wartość  $\delta_{MM} = 1,63$  charakteryzująca proces inicjowany azoestrem AIB-OOE(400) jest zdecydowanie mniejsza. Ponieważ  $\delta_{MM} = k_{t,MM}^{0.5} / k_{p,MM}$ , to, z założeniem niezmienności stałej szybkości elementarnego procesu terminacji  $k_{t,MM}$ , za małą wartość  $\delta_{MM}$ odpowiada silny wzrost stałej szybkości propagacji solwatu MIM (w porównaniu ze stałą  $k_{p,MM}$  w polimeryzacji pod wpływem AIBN), a także większe stężenie względne tego solwatu w badanym tu układzie reakcyjnym. Z faktem tym wiąże się znaczne przyspieszenie polimeryzacji AN w warunkach większych stężeń monomeru. Jednakże w obydwu porównywalnych procesach polimeryzacji AN — wobec AIBN bądź AIB- -OOE(400) — zróżnicowane wartości cząstkowych parametrów  $\delta_{MM}$ ,  $\delta_{SM}$  i  $\delta_{SS}$  świadczą o tym, że nie następuje wyrównywanie reaktywności makrorodników w zderzeniach z cząsteczkami rozpuszczalnika i monomeru, jak to jest np. w polimeryzacji metakrylanu metylu [19].

T a b e l a 3. Pełny opis kinetyczny polimeryzacji w układzie AN/DMF/AIB-OOE(400) w temp. 60 °C;  $[I]_0^{60} = 0,058 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ T a b l e 3. Overall kinetic description of polymerization in the system AN/DMF/AIB-OOE(400) at temp. 60 °C;  $[I]_0^{60} = 0.058 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 

Wartości globalne parametrów w polimeryzacji w warunkach różnych stężeń monomeru						
x <sub>M</sub>	$[M]_0^{60}$ mol $\cdot \text{ dm}^{-3}$	$10^4 2k_d f$ min <sup>-1</sup>	$\delta (mol \cdot s \\ \cdot dm^{-3})^{0,5}$	[MIM] <sub>r</sub>	[SIS]r	[ <i>SIM</i> ] <sub>r</sub>
0,11	1,286	6,06	11,26	0,0037	0,9448	0,0516
0,21	2,576	6,11	8,96	0,0159	0,8807	0,1034
0,32	3,964	6,17	8,22	0,0448	0,7909	0,1643
0,43	5,290	6,22	7,93	0,0985	0,6763	0,2253
0,45	5,578	6,23	7,56	0,1090	0,6573	0,2337
0,47	5 <i>,</i> 879	6,24	5,85	0,1240	0,6316	0,2444
0,49	6,151	6,25	5,76	0,1414	0,6036	0,2550
0,51	6,429	6,26	5,25	0,1587	0 <i>,</i> 5771	0,2642
0,53	6,719	6,27	3,72	0,1794	0,5471	0,2735
0,53	6,719	6,27	3,72	0,1794	0,5471	0,2735

Wartości parametrów odnoszące się do poszczególnych postaci solwatacyjnych

1 77 7				
	$rac{k_{d,i}\cdot 10^4}{ ext{min}^{-1}}$	fi	$\delta_i$ $(mol \cdot s \cdot dm^{-3})^{0,5}$	
MIM	7,59	0,43	1,63	
SIM	6,89	0,48	14,37	
SIS	6,71	0,45	10,25	
	H' = 3,909	)	<i>H′<sub>M</sub></i> = 1,726	

Wyjaśnieniem takiego przyspieszenia reakcji polimeryzacji akrylonitrylu w obecności nowego oligomerycznego inicjatora AIB-OOE(400) może być hipoteza, że monomer zostaje wstępnie uporządkowany wzdłuż polimeru tworzącego się na wczesnym etapie reakcji oraz wzdłuż łańcucha oligooksyetylenowego azoestru, a to na skutek oddziaływań dipol–dipol grup polarnych -CN w monomerze i -O- w inicjatorze. Wystąpienie podobnego efektu matrycowego wzdłuż łańcucha PAN opisano w literaturze [20] w przypadku inicjowanej promieniowaniem γ polimeryzacji AN w masie.

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników otrzymanych w ramach pracy opisanej w niniejszej publikacji oraz wcześniej uzyskanych danych doświadczalnych [7] stwierdzono, że nie tylko stała szybkości rozpadu inicjatora  $k_d$ , ale i efektywność inicjowania f (w nieznacznym stopniu) oraz szybkość inicjowania (ze stałą  $2k_d \cdot f$ ) są funkcją składu mieszaniny reakcyjnej. Zmienność polimeryzowalności  $\delta$ również sugeruje, że wartość stałej propagacji zmienia się w zależności od środowiska reakcji. Zjawiska te są składowymi efektu rozpuszczalnikowego (stężeniowego), występującego w polimeryzacji AN inicjowanej azoestrem AIB-OOE(400). Zastosowanie modelu solwatacji do opisu wyników badania kinetyki polimeryzacji akrylonitrylu w DMF inicjowanej oligomerycznym funkcjonalnym azoestrem doprowadziło do wniosku, że wartość cząstkowej polimeryzowalności  $\delta_{MM}$ , odmienna w badanej polimeryzacji od wartości  $\delta_{MM}$  w układzie AN/DMF/AIBN, może być odpowiedzialna za przyspieszenie reakcji w obszarze zawartości monomeru > $x_M = 0,43$ . Solwatacja inicjatora nie jest jednak jedyną przyczyną efektu stężeniowego, należy bowiem uwzględnić także chemiczną specyfikę polireakcji w obecności użytego przez nas niekonwencjonalnego inicjatora azowego.

#### LITERATURA

- Vidotto G., Crosato-Arnaldi A., Talamini G.: Makromol. Chem. 1969, 122, 91.
- Guyot A.: Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1987, 10-11, 461.
- 3. Szafko J., Pabin-Szafko B.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2002, **10**, nr 4, 11.
- Bamford C. H., Barb W. G., Jenkins A. D.: "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms", Butterworths Scientific Publications, London 1958.
- 5. Matyjaszewski K., Davis T. P.: "Handbook of Radical Polymerization", Wiley-Interscience 2002.
- Szafko J., Wiśniewska E., Pabin-Szafko B.: *Polimery* 2002, 47, 563.
- Wiśniewska E., Pabin-Szafko B.: *Polimery* 2007, 52, 562.
- Szafko J., Feist W.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1995, 33, 1643.
- Szafko J., Feist W.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1995, 33, 1637.
- 10. Szafko J., Pabin-Szafko B.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2002, **10**, nr 1, 66.
- 11. Szafko J., Feist W., Pabin-Szafko B.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2000, **38**, 2156.
- Pabin-Szafko B., Wiśniewska E., Szafko J.: Polimery 2005, 50, 271.
- Szafko J., Pabin-Szafko B., Wiśniewska E., Onderko K.: Polimery 2001, 46, 752.
- 14. Marquardt D. W.: Soc. Ind. Appl. Math. 1963, 11, 431.
- 15. Statistica 6.0 PL, Statsoft.
- Srinivasan N., Santappa M.: *Makromol. Chem.* 1958, 26, 80.
- 17. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R.: *Proc. Roy. Soc.* 1957, **241**, 364.
- Sinicina Z. A., Bagdasarian Z. A.: Z. Phys. Chim. 1960, 12, 2736.
- 19. Szafko J.: prywatna informacja.
- Burillo G., Chapiro A., Mankowski Z.: J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980, 18, 327.

Otrzymano 20 XII 2006 r.