

EWA WIŚNIEWSKA, BARBARA PABIN-SZAFKO

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

## Azowe inicjatory funkcyjne — rozpad termiczny w mieszaninach akrylonitryl/*N,N*-dimetyloformamid

**Streszczenie** — Zbadano elementarną reakcję procesu polimeryzacji rodnikowej, tj. termiczny rozpad szeregu inicjatorów azowych — kwasu 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowego) (ACPA) oraz pochodnych 2,2'-azobisisobutyronitrylu (AIBN) — w mieszaninach akrylonitryl (AN)/*N,N*-dimetyloformamid (DMF), w funkcji stężenia monomeru ( $x_M$ ) w temp. 60 °C. Jednoznacznie stwierdzono I-rzędowość tej reakcji w przypadku wszystkich użytych inicjatorów. Zależności  $k_d = f(x_M)$  wyznaczone doświadczalnie są nieliniowe, różnią się przebiegiem, co wiąże się ze zróżnicowaną budową chemiczną azoinicjatorów, można je opisać modelem solwatacji inicjatora (I) monomerem (M) i rozpuszczalnikiem (S). Określono występujące w układzie postaci solwatacyjne, obliczono (stosując algorytm Marquardta) ich względne stałe stabilności, stałe szybkości termicznego rozpadu i względny udział w mieszaninie. W warunkach małych stężeń AN w roztworze DMF przeważają solwaty podwójne z rozpuszczalnikiem SIS (rozpuszczalnik, inicjator, rozpuszczalnik) i mieszane MIS (monomer + rozpuszczalnik), natomiast w stężonych roztworach, gdy  $x_M > 0,5$  zwiększa się udział podwójnych postaci solwatacyjnych z monomerem MIM, charakteryzujących się najwyższą stałą szybkości rozpadu.

**Słowa kluczowe:** polimeryzacja rodnikowa akrylonitrylu, rozpad termiczny azoinicjatorów, rzędowość reakcji rozpadu termicznego, stała szybkości rozpadu termicznego, solwatacja inicjatora.

### FUNCTIONAL AZO-INITIATORS — THERMAL DECOMPOSITION IN ACRYLONITRILE/*N,N*-DIMETHYLFORMAMIDE MIXTURES

**Summary** — The elementary reaction in radical polymerization process *i.e.* thermal decomposition of series of azo-initiators — 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic) acid (ACPA) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) derivatives (Scheme A) — in the mixtures of acrylonitrile (AN)/*N,N*-dimethylformamide (DMF), in relation to monomer concentration ( $x_M$ ) at temp. 60 °C, was investigated. It was found unambiguously that the reaction order equaled 1 for all initiators tested (Fig. 2). Experimentally determined courses of  $k_d = f(x_M)$  dependence are nonlinear (Fig. 3), their plots differ what can be connected with diverse chemical structures of azo-initiators, and they can be described by a model of initiator solvation by monomer (M) and solvent (S). The solvated forms occurring in the system were determined. Their relative stability constants and thermal decomposition rate constants were calculated (applying Marquardt's algorithm) as well as relative parts in the mixture (Table 3). At low AN concentrations in DMF solutions the double solvates with solvent SIS and mixed MIS (monomer + solvent) predominate whereas in the concentrated solutions, when  $x_M > 0.5$ , the contribution of double solvated forms with monomer MIM, characterized with the highest decomposition rate constant, increases.

**Key words:** radical polymerization of acrylonitrile, thermal decomposition of azo-initiators, order of thermal decomposition reaction, thermal decomposition rate constant, initiator solvation.

Odkrycie nowych możliwości sterowania polimeryzacją rodnikową a także niewyjaśnione do końca zagadnienia związane z procesem polimeryzacji były powodem wznowienia badań w tym zakresie [1]. Prosty łańcuchowy mechanizm polimeryzacji w ogólnych zarysach poznano i powszechnie zaakceptowano. Według niego etapami elementarnymi są: inicjowanie, wzrost i zakończenie łańcucha kinetycznego, zaś inne podstawowe reakcje, takie jak przeniesienie łańcucha (na inicja-

tor, monomer, polimer bądź rozpuszczalnik) są pomijane.

W tym prostym mechanizmie łańcuchowym szybkość polimeryzacji  $R_p$  jest proporcjonalna do stężenia inicjatora  $[I]$  i stężenia monomeru  $[M]$

$$R_p = K \cdot [I]^{0,5} \cdot [M] \quad (1)$$

Wartość wykładnika równa 0,5 oznacza, że rozpad inicjatora jest reakcją I rzędu, zaś stałość współczynnika

$K$  — jego niezależność od stężeń monomeru i inicjatora, a więc brak efektu rozcieńczenia; jest to prawidłowość kinetyczna [2].

Jednakże, w polimeryzacji rodnikowej — procesie złożonym — możliwy jest wpływ rozpuszczalnika na każdą z reakcji elementarnych, ponadto doświadczalna weryfikacja wniosków z zależności (1) spowodowała, że dopiero stosunkowo niedawno zrozumiano złożoność etapu inicjowania i doceniono jego wpływ na strukturę polimeru [3]. Początkowo uważano, że rodzaj rozpuszczalnika nie wpływa na ten proces lub jest na tyle nieznaczny, że można go pominąć [4]. W wielu przypadkach stwierdzono jednak, że efekt rozpuszczalnika jest silny na tyle, by stać się przyczyną zależności całkowitej stałej szybkości reakcji od środowiska i nie powinien być zaniedbywany [5—12].

Jednym z etapów inicjowania jest rozpad termiczny inicjatora. Zależność stałej szybkości rozpadu różnych inicjatorów od składu mieszaniny reakcyjnej była przedmiotem badań opisanych przez nas w tej publikacji i w wielu poprzednich [13, 14].

Ponieważ efekt stężeniowy nie wiąże się z włączeniem cząsteczek rozpuszczalnika lub ich fragmentów w łańcuch polimerowy, to analizie poddano czynniki inne niż udział rozpuszczalnika jako reagenta. Solwowanie inicjatora w rozpuszczalniku lub w mieszaninie rozpuszczalnik/monomer następuje w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika. W konsekwencji cząsteczki inicjatora są selektywnie solwowane przez składniki roztworu.

Koncepcja opisu badanego procesu za pomocą teorii solwatacji inicjatora monomerem i rozpuszczalnikiem uwzględnia wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na przebieg rozpadu inicjatora (pomijany w innych teoriach [2, 15]), pozwala na wyznaczenie rodzaju postaci solwacyjnych oraz charakterystycznych dla nich parametrów kinetycznych, tj. stałych szybkości rozpadu i stałych stabilności solwatów — niezależnych od składu mieszaniny monomer/rozwrotnik [12]. Od tego składu zależą natomiast względne stężenia solwatów, co wpływa na wartość ogólnej stałej szybkości rozpadu  $k_d$ . Stosując omawiany model opisaliśmy doświadczalne zależności kinetyczne dotyczące podstawowych procesów elementarnych, określane w pełnym zakresie zmian stężenia monomeru, w polimeryzacji w roztworze akrylonitrylu (AN) [13, 16, 17] i metakrylanu metylu (MMA) [11, 18] w *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) w obecności 2,2'-azobisizobutyronitrylu (AIBN).

Wielokierunkowa interpretacja zjawiska solwatacji ujętego zgodnie z przyjętym modelem była zachętą do sprawdzenia możliwości wpływania i sterowania procesami solwacyjnymi. Stąd pomysł zsyntetyzowania szeregu azoinicjatorów (o różnej budowie chemicznej i odmiennej zdolności solwowania), stanowiących pewną serię reaktywną [19, 20].

Zmiana hydrofobowego łańcucha bocznego (różnej długości) w azoinicjatorach będących pochodnymi po-

wszechnie znanego AIBN, wpływa na efekt solwatacji rozpuszczalnikiem i/lub monomerem, może także porządkując monomer oddziaływać na szybkość polimeryzacji.

Mechanizm rozpadu inicjatorów azowych określano (za Lindemannem) jako pseudojednocząsteczkowy i pseudopierwszorzędowy [21]. W poprzednim artykule [22], na przykładzie termicznego rozpadu propionianu 2,2'-azobis(2-metylo-4-hydroksybutylowego) (AIB-BD) w toku polimeryzacji metakrylanu metylu w DMF wykazaliśmy, że metoda graficzna (wg kryterium liniowości) stosowana w ocenie rzędowości reakcji, jest niejednoznaczna. Zaproponowaliśmy więc metodę jednoznaczną polegającą na oznaczaniu początkowych szybkości rozpadu. Podany sposób pozwala na ocenę wpływu środowiska, przejawiającego się jako zmiana stałej szybkości rozpadu  $k_d$  bez zmiany rzędowości reakcji lub zmiana rzędowości bez zmiany  $k_d$ .

O konieczności takiego właśnie, jednoznacznego ustalenia rzędowości  $x$  i  $k_d^{(x)}$ , wymagającego przeprowadzenia doświadczeń, pisaliśmy również w publikacji [23] dotyczącej rozpadu propionianu 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksy-oligo(oksyetylenowego)] [AIB-OOE(400)].

W referowanej tu pracy przedstawiamy wyniki badań termicznego rozpadu szeregu inicjatorów azowych prowadzących do jednoznacznego wyznaczenia rzędowości reakcji, a następnie wartości  $k_d$  odnoszących się do zmieniającego się składu mieszaniny monomer (AN)/rozwrotnik (DMF). Metodyka pomiarów była oparta na zmodyfikowanej metodzie wolumetrycznej [24].

Jak już wspomniano w polimeryzacji rodnikowej jedną z najpowszechniej stosowanych technik inicjowania jest termiczny rozpad inicjatorów azowych. Związki azowe zaś — zarówno konwencjonalny AIBN, jak i jego różne pochodne — stanowią wyjątkowo użyteczną klasę inicjatorów. Zwłaszcza inicjatory funkcyjne z hydroksylowymi lub karboksylowymi grupami końcowymi, w zależności od warunków reakcji, umożliwiają otrzymywanie polimerów/oligomerów ditelechelicznych o określonej, zdefiniowanej budowie [25—27], co jest właściwością pożądaną w technologii polimerów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

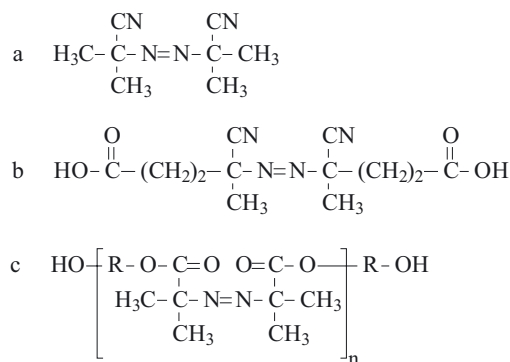
### Materiały

— Akrylonitryl (AN, prod. Merck Schuchardt) i *N,N*-dimetyloformamid (DMF, prod. POCH Gliwice) oczyszczano standardowymi metodami destylacji i rektyfikacji. Kwas 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowy) (ACPA, schemat Ab) (prod. Du Pont) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

— Inicjatory azowe (schemat Ac):

propionian 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksy-tri(oksyetylenowy)] [AIB-Tri(OE)],

propionian 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksy-tetra(oksyetylenowy)] [AIB-Tetra(OE)],



R =  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  m = 3 AIB-Tri(OE)  
 R =  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  m = 4 AIB-Tetra(OE)  
 R =  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{m-1}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   $\bar{m} \approx 4,1$  AIB-OOE(200)  
 R =  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{m-1}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   $\bar{m} \approx 8,8$  AIB-OOE(400)

Schemat A. Azoinicjatory: a — AIBN, b — ACPA, c — azoestry

Scheme A. Azo-initiator: a — AIBN, b — ACPA, c — azoesters

propionian 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksy-oligo(oksyetylenowy)][AIB-OOE(200)],

propionian 2,2'-azobis[2-metylo- $\omega$ -hydroksy-oligo(oksyetylenowy)][AIB-OOE(400)] otrzymano w reakcji Pinnera [19, 20] z AIBN (schemat Aa) i odpowiednich dioli w warunkach stosunku molowego reagentów 1:10 lub 1:4 w syntezie AIB-OOE(400).

Metody otrzymywania oraz właściwości azoestrów opisano w [20]. Jak wiadomo azoestry AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE) i AIB-OOE(200) są związkami monomerycznymi o średnich ciężarach cząsteczkowych (oznaczonych metodami VPO i grup końcowych) równych odpowiednio: 448, 506 i 582  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Natomiast AIB-OOE(400) to mieszanina mono- i dimerycznych azoestrów o  $\bar{M}_n$ (VPO i  $^1\text{H}$  NMR) = 1100  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , które są lepkiemi cieczami rozpuszczalnymi w DMF, w AN i w ich mieszaninie niezależnie od składu. ACPA jest ciałem stałym, rozpuszcza się w DMF i jego mieszaninach z AN, nie rozpuszcza się w akrylonitrylu.

W badaniach reakcji rozpadu inicjatorów w polimeryzacji akrylonitrylu jako inhibitory stosowano: 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (HTEMPO) (prod. Aldrich) lub 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl (TEMPO) (prod. Aldrich) bez uprzedniego oczyszczenia.

### Metodyka pomiarów

Reakcję termicznego rozpadu azoinicjatorów prowadzoną w środowisku różnych rozpuszczalników badano metodą wolumetryczną w biurecie gazowej, w temp. 60 °C. Mierzono objętość azotu wydzielającego się podczas reakcji w ilości stechiometrycznej i wyznaczano stopień przereagowania. Wyniki pomiarów obliczano zgodnie z metodyką opracowaną przez nasz zespół i opisaną w [24].

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W metodzie wolumetrycznej stopień postępu reakcji termicznego rozpadu inicjatora ( $\alpha$ ) wyznaczany jest w zależności [24]:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = f(t) \quad (2)$$

gdzie:  $V_\infty$  — objętość azotu wydzielonego po całkowitym rozpadzie inicjatora o stężeniu początkowym  $[I]_0$  (po czasie  $t \rightarrow \infty$ );  $V_t$  — objętość azotu wydzielonego po czasie  $t$ .

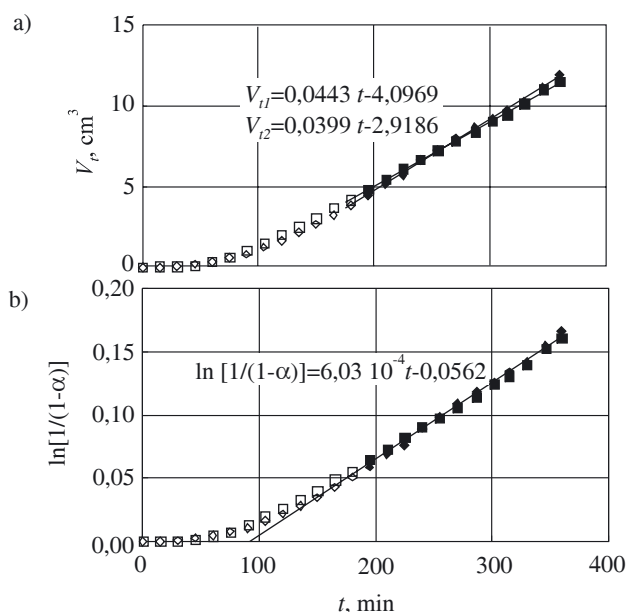
Początkowa szybkość rozpadu ( $R_{d,0}$  w  $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ ) zdefiniowana jest równaniem różniczkowym [23]:

$$R_{d,0} \equiv -\frac{d[I]_0}{dt} = [I]_0 \frac{d}{dt} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = k_d^{(x)} \cdot [I]_0^x \quad (3)$$

które po zlogarytmowaniu umożliwia na podstawie pomiarów szybkości rozpadu ( $R_{d,0}$ ), prowadzonych w warunkach zmiennego początkowego stężenia inicjatora  $[I]_0$ , wyznaczenie rzędowości reakcji  $x$  względem inicjatora:

$$\ln R_{d,0} = x \ln [I]_0 + \ln k_d^{(x)} \quad (4)$$

Pomiary wolumetryczne reakcji rozpadu azoestrów AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE), AIB-OOE(200) oraz ACPA prowadzono w roztworach rozcieńczonych, zmieniając



Rys. 1. Rozpad termiczny inicjatora AIB-Tri(OE) w DMF (temp. 60 °C): a — zależność objętości wydzielającego się azotu ( $V_t$ ) od czasu reakcji ( $t$ ); b — zależność logarytmiczna wg równania (2);  $\square$ ,  $\blacksquare$ ,  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  — wartości wyznaczone doświadczalnie

Fig. 1. Thermal decomposition of the initiator AIB-Tri(OE) in DMF (temp. 60 °C): a — dependence of the volume of nitrogen released ( $V_t$ ) on reaction time ( $t$ ); b — logarithmic plot according to eq. (2);  $\square$ ,  $\blacksquare$ ,  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  — experimentally determined values

ich stężenie w zakresie  $[I]_0 = 0,03 - 0,18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , podobnie jak w przypadku AIB-OOE(400) w [23]. Przebieg zależności stopnia postępu reakcji azoestrów w czasie wyznaczono w warunkach brzegowych, tj. w DMF i AN oraz w ich mieszaninach, gdzie ułamki molowe AN/DMF ( $x_M$ ) = 0,52 i 0,87, natomiast szybkość rozpadu ACPA mierzono w DMF oraz w mieszaninach AN/DMF o składzie  $x_M = 0,52, 0,78$  oraz 0,90.

Przykładowy przebieg zmian objętości azotu wydzielającego się w czasie reakcji oraz zależności (2) w odniesieniu do inicjatora AIB-Tri(OE) przedstawiono na rys. 1. Początkowo proces rozpadu przebiega w sposób nieustalony, w tym czasie roztwór inicjatora ogrzewa się do temperatury pomiaru, a wydzielający się azot ulega częściowo rozpuszczeniu w wodzie. Iloczyn współczynnika kierunkowego wyznaczonego z prostoliniowego przebiegu zależności  $d/dt \ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)]$  (rys. 1b) i stężenia początkowego inicjatora (w temperaturze pomiaru  $[I]_0^{60}$ ), zgodnie z równaniem (3), daje wartość początkowej szybkości  $R_{d,0}$ . Tabela 1 przedstawia obliczone wartości  $R_{d,0}$  i  $d/dt \ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)]$  odpowiadające różnym początkowym stężeniom inicjatora  $[I]_0^{60}$  i różnym składom mieszaniny reakcyjnej ( $x_M = 0; 0,52; 0,87; 1$ ).

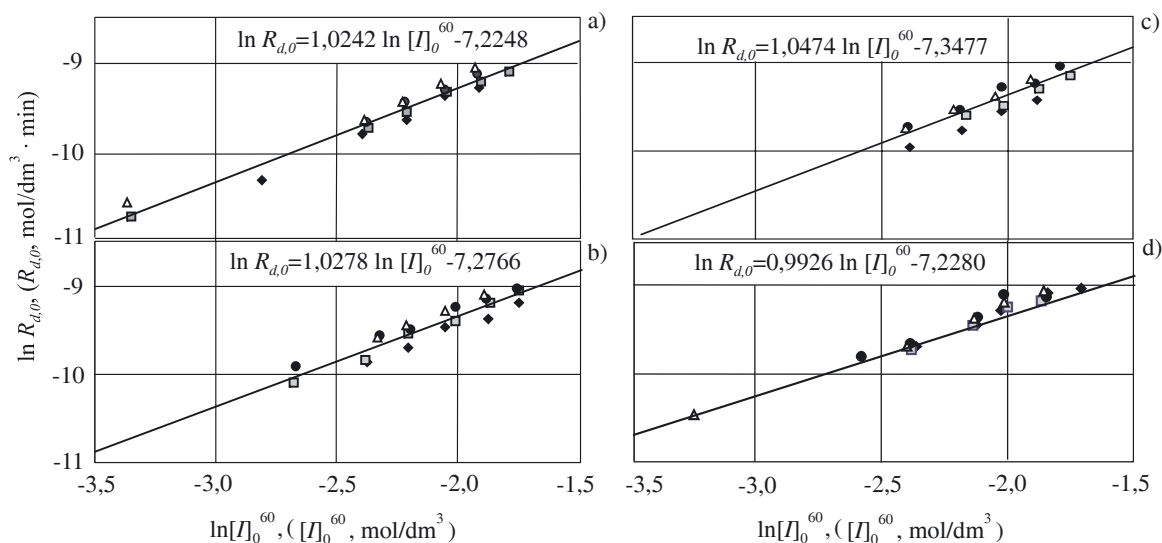
Wyniki analogicznych pomiarów dotyczących pozostałych inicjatorów AIB-Tetra(OE), AIB-OOE(200) oraz ACPA przedstawiono na rys. 2 w postaci wykresów funkcji  $\ln R_{d,0} = f(\ln[I]_0^{60})$  określonej dla zmiennego stężenia początkowego inicjatora. Jak widać, na podstawie punktów pomiarowych można wyznaczyć uśrednioną prostą, której równanie określa rząd reakcji  $x$ . Wartości współczynników kierunkowych ( $1,023 \pm 0,030$ ) świadczą jednoznacznie, że niezależnie od środowiska reakcji

**T a b e l a 1.** Obliczone na podstawie równania (3) wartości charakteryzujące reakcję rozpadu termicznego (temp. 60 °C) azoinicjatora AIB-Tri(OE) w układzie AN/DMF w odniesieniu do różnego składu mieszaniny

**T a b l e 1.** Values characterizing the reaction of thermal decomposition (at temp. 60 °C) of AIB-Tri(OE) azoinitiator in AN/DMF system, for various compositions of the mixture, calculated according to eq. (3)

$x_M$	$[I]_0^{60}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{d}{dt} \ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_i} \cdot 10^4, \text{min}^{-1}$	$\Delta^*)$ , %	$R_{d,0} \cdot 10^5$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
0	0.0603	5.73	7.70	3.454
	0.0915	6.18	0.45	5.653
	0.1097	6.03	2.87	6.617
	0.1283	6.76	8.89	8.675
	0.1485	6.34	2.13	9.412
		średnia: 6.21	3.58	
0.52	0.0352	6.54	1.78	2.300
	0.0941	6.44	3.28	6.060
	0.1102	6.63	0.43	7.309
	0.1298	6.92	3.93	8.982
	0.1492	6.75	1.38	10.069
		średnia: 6.66	1.83	11.167
0.87	0.0933	7.02	3.51	6.548
	0.1091	7.40	1.72	8.076
	0.1289	7.17	1.44	9.240
	0.1476	7.51	3.23	11.085
		średnia: 7.28	2.47	
1	0.0344	7.81	1.91	2.686
	0.0919	7.16	6.58	6.579
	0.1081	7.56	1.36	8.172
	0.1269	7.79	1.64	9.885
	0.1460	8.00	4.38	11.682
		średnia: 7.66	3.17	

<sup>\*)</sup> Błąd względny.



Rys. 2. Zależność służąca do wyznaczenia rzędowości reakcji termicznego rozpadu (temp. 60 °C) azoinicjatorów: a — AIB-Tri(OE), b — AIB-Tetra(OE), c — AIB-OOE(200), dla  $x_M$  równego:  $\diamond$  — 0;  $\blacksquare$  — 0,52;  $\bullet$  — 0,87;  $\Delta$  — 1; d — ACPA, dla  $x_M$  równego  $\diamond$  — 0;  $\blacksquare$  — 0,52;  $\bullet$  — 0,78;  $\Delta$  — 0,9

Fig. 2. Dependence used for determination of thermal decomposition (60 °C) order of azoinitiators: a — AIB-Tri(OE), b — AIB-Tetra(OE), c — AIB-OOE(200), for  $x_M$  equal to:  $\diamond$  — 0;  $\blacksquare$  — 0.52;  $\bullet$  — 0.87;  $\Delta$  — 1; d — ACPA, for  $x_M$  equal to:  $\diamond$  — 0;  $\blacksquare$  — 0.52;  $\bullet$  — 0.78;  $\Delta$  — 0.9



**T a b e l a 2.** Stałe szybkości ( $\text{min}^{-1}$ ) rozpadu azoinicjatorów w układzie AN/DMF (temp. 60 °C) wyznaczone i obliczone wg równania (5) w odniesieniu do różnych składów mieszaniny

**T a b l e 2.** Decomposition rate constants ( $\text{min}^{-1}$ ) of azoinitiators in AN/DMF system (temp. 60 °C) (determined experimentally and calculated according to eq. (5)) for various compositions of monomer — solvent mixture

Inicjator	$x_M$	$10^4 \cdot k_{d\text{dośw.}}$	$10^4 \cdot k_{d\text{obl.}}$	$\Delta^*)$ , %	Inicjator	$x_M$	$10^4 \cdot k_{d\text{dośw.}}$	$10^4 \cdot k_{d\text{obl.}}$	$\Delta^*)$ , %
AIB-Tri(OE) [I] <sub>0</sub> <sup>60</sup> = 0,11 <sup>**</sup>	0.00	6.03	5.98	0.80	AIB-OOE(400) [I] <sub>0</sub> <sup>60</sup> = 0,07	0.00	6.67	6.71	0.57
	0.17	5.76	5.93	2.95		0.05	6.69	6.71	0.34
	0.33	6.27	6.09	2.80		0.11	6.40	6.72	5.00
	0.52	6.63	6.49	2.05		0.21	6.93	6.74	2.73
	0.69	6.34	6.92	9.23		0.32	7.04	6.78	3.74
	0.78	7.57	7.15	5.58		0.42	6.70	6.83	1.96
	0.87	7.40	7.36	0.59		0.52	6.79	6.91	1.74
	1.00	7.56	7.62	0.86		0.61	6.94	7.00	0.90
		średni	3.11						
AIB-Tetra(OE) [I] <sub>0</sub> <sup>60</sup> = 0,10	0.00	5.59	5.58	0.19		0.81	7.40	7.30	1.31
	0.17	5.40	5.51	2.01		0.83	7.66	7.33	4.31
	0.34	5.69	5.66	0.48		0.87	7.44	7.40	0.49
	0.52	5.82	6.01	3.29		0.92	7.11	7.47	5.12
	0.69	6.29	6.44	2.31		1.00	7.61	7.59	0.28
	0.87	7.19	6.91	3.93				średni	2.12
	1.00	7.11	7.23	1.75					
			średni	1.99					
AIB-OOE(200) [I] <sub>0</sub> <sup>60</sup> = 0.11	0.00	4.84	4.84	0.04	ACPA [I] <sub>0</sub> <sup>60</sup> = 0.11	0.00	6.99	6.92	1.03
	0.17	5.00	4.82	3.53		0.17	6.53	6.87	5.18
	0.25	4.48	4.89	9.24		0.34	7.21	6.85	5.02
	0.34	5.59	5.04	9.91		0.52	7.00	6.92	1.20
	0.40	4.74	5.16	8.88		0.65	6.70	7.09	5.85
	0.52	5.63	5.46	3.09		0.78	7.69	7.46	2.95
	0.69	5.83	5.88	0.93		0.90	8.01	8.05	0.46
	0.87	6.25	6.25	0.04		1.00		8.69	—
	1.00	6.44	6.45	0.10				średni	3.10
			średni	3.97					

<sup>\*)</sup> Błąd względny, <sup>\*\*)</sup> wartość [I]<sub>0</sub><sup>60</sup> podano w mol/dm<sup>3</sup>.

(DMF, AN, AN/DMF), badane inicjatory azowe ulegają termicznemu rozpadowi według mechanizmu I rzędu i na szybkość rozpadu nie wpływa wartość początkowego stężenia inicjatora.

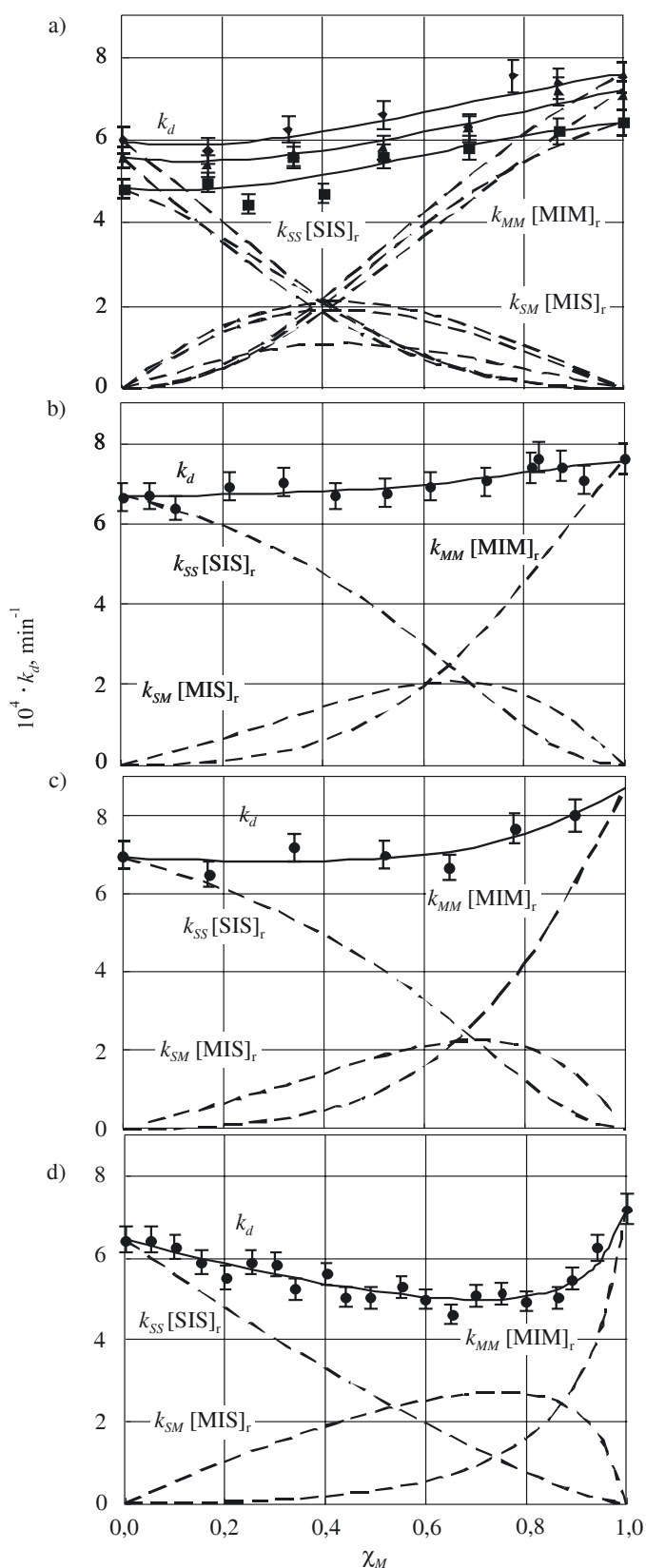
Wobec tego równanie (2) pozwala w tym przypadku na bezpośrednie wyznaczenie stałej szybkości rozpadu  $k_d^{(0)} = d/dt \ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)]$ .

W celu określenia wpływu stężenia monomeru na  $k_d$  pomiary prowadzono w warunkach stałego stężenia badanych inicjatorów w mieszaninie AN/DMF i różnych udziałów AN (tabela 2). Zależności stałej szybkości rozpadu azoinicjatora ( $k_d$ ) od ułamka molowego akrylonitrylu  $x_M$  w układzie są nieliniowe, wyraźnie różnią się od zależności addytywnej, uważanej powszechnie za prawidłową. Wartości  $k_d$  azoinicjatorów są najmniejsze w „czystym” DMF ( $x_M = 0$ ), następnie monotonicznie rosną ze wzrostem stężenia monomeru osiągając najwyższą wartość w „czystym” AN ( $x_M = 1$ ). Przebieg zmian  $k_d$  jest podobny w przypadku azoestrów (rys. 3a, b), natomiast krzywa odpowiadająca inicjatorowi ACPA (rys. 3c) ma nieco inny charakter ( $k_d$  zmienia się nieznacznie do  $x_M = 0,5$ , po czym szybko wzrasta). Najwyższa zmierzona wartość  $k_d$  tu również odpowiada największej możliwej zawartości akrylonitrylu w miesza-

nie ( $x_M = 0,90$ ), przy której proces rozpadu mógł być prowadzony w warunkach homogenicznych. Rysunek 3d przedstawia zależność  $k_d = f(x_M)$  dla AIBN [14]. Na wykresie jest widoczne wyraźne minimum w zakresie  $0,6 < x_M < 0,8$ ; podobnie jak w przypadku badanych azoinicjatorów wartość  $k_d$  w punkcie  $x_M = 0$  jest niższa od  $k_d$  w monomerze ( $x_M = 1$ ), natomiast w obszarze występowania wspomnianego minimum (por. 3d) azoinicjatory charakteryzują się wyraźnym wzrostem szybkości rozpadu (por. 3a—c).

Krzywe zależności  $k_d = f(x_M)$  inicjatorów AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE) i AIB-OOE(200) (rys. 3a) są współbieżne, a szybkość rozpadu maleje ze wzrostem ich ciężaru cząsteczkowego. Mianowicie, wartości  $k_d$  w reakcji AIB-Tri(OE) o najkrótszym łańcuchu diolu ( $m = 3$ ) są największe, mniejsze o ok. 7 % w przypadku AIB-Tetra(OE) ( $m = 4$ ), a najmniejsze, o ok. 10 %, w układzie AIB-OOE(200) ( $\bar{m} = 4,1$ ). Ponadto, stałe szybkości rozpadu w środowisku monomeru są o 25—30 % większe od wartości  $k_d$  w DMF.

Dłuższy łańcuch w inicjatorze AIB-OOE(400) ( $\bar{m} = 8,8$ ), otrzymanym z poldispersyjnego oligodiolu, powoduje wyraźny wzrost stałej  $k_d$  (rys. 3b) w porównaniu z wartością odpowiadającą AIB-OOE(200), a mniejsza



przy tym różnica (ok. 15 %) między wartościami stałych  $k_d$  w warunkach brzegowych sprawia, że krzywa opisująca zmiany  $k_d$  wraz ze zmianą składu mieszaniny jest bardziej płaska.

Jeszcze większe wartości osiągają stałe szybkości rozpadu ACPA (rys. 3c) — inicjatora, w którego strukturze,

Rys. 3. Zależność całkowitej stałej szybkości rozpadu  $k_d$  obliczonej wg równ. (5) (linia ciągła) oraz udział stałych szybkości rozpadu postaci solwatacyjnych MIM, SIS, MIS wg równ. (6) — (8) (linie przerywane) od składu mieszaniny AN/DMF ( $x_M$ ): a — AIB-Tri(OE) (◆), AIB-Tetra(OE) (▲) i AIB-OOE(200) (■); b — AIB-OOE(400); c — ACPA; d — AIBN [14]; ◆, ▲, ■, ● — wartości  $k_d$  wyznaczone doświadczalnie; równania (5)—(8) oraz znaczenie symboli solwatów por. dalszy tekst

Fig. 3. Dependence of total decomposition rate constant  $k_d$ , calculated according to eq. (5), (solid line) and the contribution of decomposition rate constants of MIM, SIS and MIS solvated forms, according to eq. (6)—(8) (broken lines) on the composition of AN/DMF mixture ( $x_M$ ): a — AIB-Tri(OE) (◆), AIB-Tetra(OE) (▲) and AIB-OOE(200) (■); b — AIB-OOE(400); c — ACPA; d — AIBN [14]; ◆, ▲, ■, ● — experimentally determined values; equations (5)—(8) and denotations of solvates' symbols — see further text

w porównaniu ze strukturą AIBN występują, oprócz grup nitrylowych, końcowe grupy karboksylowe. Różnica między  $k_d$  w monomerze i w rozpuszczalniku w przypadku tego inicjatora wynosi ok. 25 %.

Aby wyjaśnić zmianę  $k_d$  w zależności od stężenia monomeru w mieszaninie AN/DMF, zastosowano model oparty na solwatacji inicjatora rozpuszczalnikiem i monomerem [11—13] opisujący to zjawisko równaniami kinetycznymi, uwzględniającymi zależności stałych szybkości rozpadu oraz stężeń względnych poszczególnych solwatów w układzie od składu mieszaniny ( $x_M$ ). Określenie tych relacji daje możliwość ilościowej interpretacji wpływu środowiska reakcji na mechanizm rozpadu inicjatorów.

#### Interpretacja efektu stężeniowego stałej $k_d$

W modelu solwatacji inicjatora monomerem i rozpuszczalnikiem [11, 13] przyjęto, że:

— inicjator (I) po rozpuszczeniu w DMF (S) ( $x_M = 0$ ) występuje jako postać solwatacyjna IS lub (wykluczając się) SIS, w zależności od jakości termodynamicznej DMF jako rozpuszczalnika;

— inicjator (I) po rozpuszczeniu w AN (M) ( $x_M = 1$ ) występuje jako postać solwatacyjna IM lub (wykluczając się) MIM, w zależności od jakości termodynamicznej monomeru jako rozpuszczalnika;

— inicjator (I) po rozpuszczeniu w mieszaninie M/S, o dowolnym składzie {wyrażonym ułamkiem molowym  $x_M = [M]/([M]+[S])$ } może występować w postaci solwatu mieszanego MIS (podwójna warstwa solwacyjna o równomolowym składzie), jeżeli jakość termodynamiczna obu rozpuszczalników jest jednakowa, w przeciwnym wypadku zmienia się na postaci solwacyjne IM, MIM lub IS, SIS.

Zastosowanie modelu solwatacji inicjatora do interpretacji wyników (por. rys. 3, punkty doświadczalne)

pozwała na sformułowanie równania (opisującego na tym rysunku linię ciągłą):

$$k_d = \frac{k_{MM} \cdot K_{MM} \cdot [M]^2 + k_{SS} \cdot K_{SS} \cdot [S]^2 + k_{SM} \cdot K_{SM} \cdot [S] \cdot [M]}{K_{MM} \cdot [M]^2 + K_{SS} \cdot [S]^2 + K_{SM} \cdot [S] \cdot [M]} =$$

$$= k_{MM} [MIM]_r + k_{SS} [SIS]_r + k_{SM} [MIS]_r \quad (5)$$

gdzie:  $[M]$ ,  $[S]$  — początkowe stężenia monomeru i rozpuszczalnika w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $k_{MM}$ ,  $k_{SS}$ ,  $k_{SM}$  — stałe szybkości reakcji termicznego rozpadu odpowiednich postaci solwatacyjnych MIM, SIS, MIS w  $\text{min}^{-1}$ ;  $K_{MM}$ ,  $K_{SS}$ ,  $K_{SM}$  — stałe stabilności solwatów;  $[MIM]_r$ ,  $[SIS]_r$ ,  $[MIS]_r$  — względne stężenia odpowiednich solwatów.

Na rysunku 3 jest widoczna zgodność opisu (modelem solwatacji) z wartościami doświadczalnymi  $k_d$  w warunkach różnych składów mieszaniny monomer/rozpuszczalnik w odniesieniu do wszystkich badanych inicjatorów. Z równania (5) wynika, że w skład badanych układów reakcyjnych wchodzi następujące postacie solwatacyjne inicjatora: MIM, SIS, MIS, co oznacza także równoważność jakości termodynamicznej składników mieszaniny (M i S).

Na podstawie ustalonej doświadczalnie zależności  $k_d = f(x_M)$ , algorytm Levenberga — Marquadta [22] wyznacza jednoznacznie w równaniu (5) wartości stałych szybkości rozpadu, występujących w układzie solwatów:  $k_{MM}$ ,  $k_{SS}$ ,  $k_{SM}$  oraz ich względne stałe stabilności  $K_{SS}$  i  $K_{SM}$  przy założeniu  $K_{MM} = 1$  (tabela 3). Można zatem określić, zmieniające się ze składem ( $x_M$ ), względne stężenia postaci solwatacyjnych:

$$[MIM]_r = \frac{x_M^2}{(1 + H' - H'_M) \cdot x_M^2 + (H'_M - 2H') \cdot x_M + H'} \quad (6)$$

$$[SIS]_r = \frac{H' \cdot (1 - x_M)^2}{(1 + H' - H'_M) \cdot x_M^2 + (H'_M - 2H') \cdot x_M + H'} \quad (7)$$

$$[MIS]_r = \frac{H'_M \cdot x_M \cdot (1 - x_M)}{(1 + H' - H'_M) \cdot x_M^2 + (H'_M - 2H') \cdot x_M + H'} \quad (8)$$

gdzie:  $[MIM]_r + [SIS]_r + [MIS]_r = 1$  oraz  $[MIM] + [SIS] + [MIS] = [I]_0$  (początkowe stężenie inicjatora),  $H' = K_{SS}/K_{MM}$  i  $H'_M = K_{SM}/K_{MM}$ .

W szeregu trzech azoestrów AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE) i AIB-OOE(200) (por. rys. 3a) udział SIS w układzie monotonicznie maleje ze wzrostem stężenia AN i od punktu odpowiadającego wartości  $x_M = 0,8$  jest niewielki, podczas gdy udział MIM szybko rośnie. Natomiast stężenie solwatu mieszanego MIS osiąga maksimum przy  $x_M = 0,4$ .

Stałe stabilności solwatów MIM, SIS i MIS różnią się nieznacznie, mianowicie w odniesieniu do AIB-Tri(OE) i AIB-Tetra(OE)  $K_{MM} \approx K_{SM} > K_{SS}$ , a w przypadku AIB-OOE(200)  $K_{MM} > K_{SM} \approx K_{SS}$ . Jeżeli stałym stabilności przypiszemy znaczenie czasu życia odpowiednich postaci solwatacyjnych ( $\tau_{MM}$ ,  $\tau_{SS}$ ,  $\tau_{SM}$ ) i przyjmujemy, że  $\tau_{MM} = 1$ , wówczas czasy życia pozostałych solwatów wyniosą  $\tau_{SS} = 1/2 \tau_{MM}$ , a  $\tau_{SM} \approx \tau_{MM}$ , gdy inicjatorem jest AIB-Tri(OE) lub AIB-Tetra(OE), zaś  $\tau_{SM} \approx \tau_{SS} = 1/2 \tau_{MM}$ , gdy użyjemy AIB-OOE(200). Tak więc w przypadku tych inicjatorów solwaty z monomerem MIM oraz mieszanina MIS są trwalsze niż solwat z rozpuszczalnikiem SIS.

W roztworach inicjatorów AIB-OOE(400) (rys. 3b) i ACPA (rys. 3c) krzywe zmian udziału postaci solwatacyjnych mają przebieg zbliżony do krzywych odpowiadających solwatom AIBN (rys. 3d). Stężenie solwatu SIS powoli maleje w całym zakresie stężeń monomeru, a stężenie MIM rośnie już przy  $x_M > 0,2$ . Udział solwatu mieszanego MIS osiąga wartość maksimum, gdy  $x_M = 0,6—0,7$ .

Postacie solwatacyjne w roztworze AIB-OOE(400) charakteryzują się większymi wartościami stałych stabilności niż w roztworach pozostałych azoestrów. Częsteczki AIB-OOE(400) są silnie solwatowane przez roz-

**T a b e l a 3.** Wartości stałych szybkości rozpadu ( $\text{min}^{-1}$ ) wyznaczone doświadczalnie i obliczone wg równania (5) oraz względnych stałych stabilności solwatów MIM, SIS, MIS

**T a b l e 3.** Values of decomposition rate constants ( $\text{min}^{-1}$ ), determined experimentally and calculated according to eq. (5) and of relative stability constants of MIM, SIS and MIS solvates

Inicjatory	AIBN		ACPA		AIB-Tri(OE)		AIB-Tetra(OE)		AIB-OOE(200)		AIB-OOE(400)	
	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.
$k_d$ dla $x_M=1$	7.20		8.01 <sup>a)</sup>		7.56		7.11		6.44		7.61	
$k_{MM}$		7.20		8.69		7.63		7.24		6.45		7.59
$k_d$ dla $x_M=0$	6.45		6.99		6.03		5.59		4.84		6.67	
$k_{SS}$		6.45		6.92		5.98		5.58		4.84		6.71
$k_d$ dla $x_M=0.5$	5.19		7.00		6.63		5.82		5.63		6.79	
$k_{SM}$		4.09		6.22		5.35		5.00		4.15		6.89
$H' = K_{SS}/K_{MM}$		8.72		5.856		0.557		0.571		0.606		3.911
$H'_M = K_{SM}/K_{MM}$		11.86		2.789		0.837		1.089		0.556		1.727

<sup>a)</sup> Dla  $x_M = 0.9$ .

puszczalnik (SIS), a także przez mieszaninę (MIS). Stałe stabilności można zatem uszeregować w kolejności  $K_{SS} > K_{SM} > K_{MM}$ , a czasy życia solwatów  $\tau_{SS} \approx 4 \cdot \tau_{MM}$  i  $\tau_{SM} \approx 2 \cdot \tau_{MM}$ . Tak więc w odniesieniu do cząstek inicjatora AIB-OOE(400), gorszym rozpuszczalnikiem, pod względem termodynamicznym, jest DMF.

W przypadku ACPA (rys. 3c) stałe stabilności solwatów MIM, SIS i MIS zmniejszają się w takiej samej kolejności, a ich czas życia również świadczy o większej trwałości solwatu z rozpuszczalnikiem (SIS) niż z monomerem (MIM) ( $\tau_{SS} \approx 6 \cdot \tau_{MM}$ ,  $\tau_{SM} \approx 3 \cdot \tau_{MM}$ ).

Natomiast w procesie rozpadu AIBN (rys. 3d) najbardziej stabilną postacią jest solwat mieszany (MIS) ( $\tau_{SM} \approx 12 \cdot \tau_{MM}$ ,  $\tau_{SS} \approx 9 \cdot \tau_{MM}$ ) [14].

Stała szybkości rozpadu inicjatora  $k_d$  w rozpuszczalniku równoważna jest stałej  $k_{SS}$ , a w monomerze —  $k_{MM}$ . Porównanie obliczonych wartości  $k_{SS}$  i  $k_{MM}$  postaci solwatacyjnych (odpowiednio SIS i MIM) z wartościami  $k_d$  wyznaczonymi doświadczalnie w warunkach brzegowych (por. tabela 3) prowadzi do wniosku, że różnią się one nieznacznie w zakresie błędów pomiarowych. Natomiast różnice między stałymi szybkości rozpadu solwatu mieszanego  $k_{SM}$ , a odpowiadającymi im  $k_d$ , doświadczalnie wyznaczonymi w równomolowej mieszaninie AN/DMF na ogół są większe. Obliczona wartość  $k_{SM}$  odpowiada mieszaninie idealnej (o jednakowej jakości termodynamicznej rozpuszczalnika i monomeru), natomiast  $k_d$  określa proces rozpadu w mieszaninie rzeczywistej (o różnej termodynamice składników). Różnica między stałymi szybkości oznacza więc „odchylenie” roztworu rzeczywistego od „idealnego”.

Równanie kinetyczne opisujące szybkość rozpadu inicjatora w mieszaninach AN/DMF, we wszystkich badanych przypadkach, przyjmuje postać:

$$-\frac{d[I]_t}{dt} = (k_{MM}[MIM]_r + k_{SS}[SIS]_r + k_{SM}[MIS]_r)[I]_t^x \quad (9)$$

Z drugiej strony, niezależnie od środowiska:

$$-\frac{d[I]_t}{dt} = k_d \cdot [I]_t^{x=1} \quad (10)$$

gdzie:  $[I]_t$  — stężenie inicjatora w chwili  $t$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Równania (9) i (10) są równoważne, gdy wykładnik  $x$  w równaniu (9) przyjmuje wartość 1 [zgodnie z równaniem (5)], a to oznacza, że w badanych układach reakcyjnych występują trzy postacie solwatacyjne inicjatora. Pośrednio więc wynika z tego wniosek, że efekt stężeniowy nie powoduje zmiany rzędowości tej reakcji.

#### WNIOSKI

Na jakościowe zmiany zależności  $k_d = f(x_M)$  w odniesieniu do badanych inicjatorów azowych wpływa budowa związków, mianowicie:

w przypadku inicjatorów z grupami nitrylowymi AIBN, ACPA funkcja  $k_d = f(x_M)$  charakteryzuje się wystę-

powaniem minimum (bardzo wyraźnym dla AIBN, znacznie mniejszym dla ACPA),

w przypadku azoestrów, począwszy od AIB-OOE(400) o najdłuższym łańcuchu hydrofobowym, omawiana zależność monotonicznie rośnie i upodabnia się charakterem do zależności addytywnej.

Termiczny rozpad inicjatorów azowych AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE), AIB-OOE(200) i AIB-OOE(400) w mieszaninach monomer/rozpuszczalnik opisuje jedno równanie (9), a ilościowa interpretacja relacji z rys. 3, oparta na modelu solwatacji inicjatora, pozwoliła na wyjaśnienie istnienia odchylenia doświadczalnie wyznaczonej zależności  $k_d = f(x_M)$  od addytywnej, tłumaczące to zjawisko zmiennością względnego stężenia postaci solwatacyjnych, rozpadających się według takiego samego, jednocząsteczkowego mechanizmu.

W badanych układach jeden typ solwatacji (MIM-SIS-MIS) opisuje rozpad inicjatorów azowych o dość zróżnicowanej budowie chemicznej. Konsekwencje istnienia różnych solwatów inicjatorów azowych (różnej reaktywności rodników powstałych z ich rozpadu) na dalszym etapie procesu inicjowania będą tematem następnego artykułu.

Pracę tę poświęcamy pamięci prof. dr. hab. inż. Jerzego Szafko.

#### LITERATURA

1. Matyjaszewski K.: w „Handbook of radical polymerization” (red. Davis T. P.), Wiley-Interscience 2002.
2. Scott G. E., Senogles E.: *J. Macromol. Chem.: Rev. Macromol. Chem.* 1973, **10**, 49.
3. Moad G., Solomon D. H.: „The Chemistry of Radical Polymerization”, Pergamon, Elsevier Science Ltd. 1995.
4. Overberger C. G., O’Shaughnessy M. T., Shalit H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1949, **71**, 2661.
5. Moroni A. F.: *Makromol. Chem.* 1967, **105**, 43.
6. Schildknecht C. E.: „Polymerization Processes”, J. Willey & Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1977.
7. Idage B. B., Vernekar S. P., Ghatge N. D.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983, **21**, 2145.
8. Cheikhaldar T., Tighzert L., Pascault J. P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1998, **256**, 49.
9. Fernandez-Garcia M., Martinez I. I., Madruga E. L.: *Polymer* 1998, **39**, 991.
10. Miller A., Szafko J.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1980, **18**, 1177.
11. Szafko J., Feist W.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 1637.
12. Szafko J., Feist W.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 1643.
13. Szafko J., Feist W., Pabin-Szafko B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1996, **34**, 613.
14. Szafko J., Feist W., Pabin-Szafko B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 2156.



15. Bartoň J., Borsig E.: „Complexes in Free-Radical Polymerization”, Elsevier, Amsterdam 1988.
16. Szafko J., Pabin-Szafko B.: *Fibres & Textiles in EE* 2002, 10 (nr 1), 66.
17. Szafko J., Pabin-Szafko B.: *Fibres & Textiles in EE* 2002, 10 (nr 4), 11.
18. Szafko J., Pabin-Szafko B.: *Polimery* 2002, 47, 822.
19. Walz R., Bömer B., Heitz W.: *Makromol. Chem.* 1977, 178, 2527.
20. Pabin-Szafko B., Wiśniewska E., Szafko J.: *Polimery* 2005, 50, 271.
21. Walling C.: „Free Radicals in Solution”, Wiley, New York 1957.
22. Szafko J., Onderko K., Pabin-Szafko B.: *Polimery* 2003, 48, 329.
23. Szafko J., Wiśniewska E., Pabin-Szafko B.: *Polimery* 2002, 47, 563.
24. Szafko J., Pabin-Szafko B., Onderko K., Wiśniewska E.: *Polimery* 2002, 47, 22.
25. Eroglu M. S., Hazer B., Güven O., Baysal B. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 2141.
26. Simionescu C. I., i in.: *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* 1994, 32, 3123.
27. Wódka T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 407.

Otrzymano 7 VI 2006 r.