

JERZY SZAFKO, BARBARA PABIN-SZAFKO,
KAROLINA ONDERKO, EWA WIŚNIEWSKA

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
Zakład Chemii Fizycznej Polimerów
70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10
e-mail: szafko@mailbox.tuniv.szczecin.pl

Metodyka badania polimeryzacji rodnikowej

Cz. II. OZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI TERMICZNEGO ROZPADU INICJATORÓW AZOWYCH METODĄ WOLUMETRYCZNĄ I SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ^{*)}

METHODS FOR STUDYING RADICAL POLYMERIZATION. PART. II.
THE VOLUMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF THE RATE CONSTANT OF THERMAL DECOMPOSITION OF AZO
INITIATORS

Summary — The relative degree (α) of thermal decomposition of initiators was defined as a measure of the process rate. This definition (eqn. 2) was introduced into the differential equation (1) of decomposition kinetics, which is of order $x \geq 1$ with respect to initiator, to simplify eqn. (7) that describes the decomposition rate and the rate constant. By eqn. (7), if the initiator decomposition rate is unrelated to initiator's initial concentration, the reaction is first-order. The rate of decomposition can be followed in terms of any physical parameter that varies with the instantaneous value of α . Equation (7) incorporating the definition (2) was adjusted to the physical parameters characteristic of the volumetric method (measurement of nitrogen volume evolving on thermal decomposition of azo initiators, eqns. 12—14 & 18) and of the spectrophotometric method (measurement of absorbance, eqns. 20—22). Authors' studies were used to discuss the merits and demerits of these methods as applied to measure the thermal decomposition of AIBN and its derivatives in *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent (Figs. 2—10). The volumetric results were affected neither by inhibitor nature nor by concentration; for systems containing both a monomer and an inhibitor, in addition to an initiator and solvent, the spectrophotometric method (UV-VIS) proved to be useless.

Key words: thermal decomposition of azo initiators, kinetics, volumetric method, spectrophotometric method.

W łańcuchowym procesie polimeryzacji szybkość elementarnej reakcji rozpadu inicjatora determinuje szybkość inicjowania łańcucha kinetycznego, a tym samym wpływa więc na globalną szybkość polimeryzacji.

Interesujące właściwości zarówno pod względem kinetycznym, jak i praktycznym wykazuje grupa inicjatorów azowych [1]. Uważa się, że ich rozpad termicz-

ny — jako monomolekularny i homolityczny — powinien być reakcją I rzędu. W odniesieniu do najbardziej popularnego przedstawiciela tej grupy inicjatorów, 2,2'-azobis(2-metylopropiononitrylu) (AIBN), wielokrotnie stwierdzono [2—4], że rozpad jest istotnie reakcją I rzędu. Termiczny rozpad innych inicjatorów azowych może przebiegać również jako pierwszorzędowy, ale nie można wykluczyć mechanizmu np. samorzutnego przyspieszenia zmieniającego rzędowość. Ewentualne zmiany rzędowości reakcji rozpadu wynikające z oddziaływania środowiska [5] mogą znaleźć odzwiercie-

^{*)} Artykuł ten stanowi kontynuację części I (por. [6]) opublikowanej w specjalnym poświęconym fizykochemii polimerów zeszycie „Polimerów” (nr 11/12 z 2001 r.).

dlenie w równaniu kinetycznym opisującym szybkość polimeryzacji [6] w postaci zwiększenia rzędowości do wartości przekraczających 1 względem monomeru i odchylenia wykładnika względem inicjatora od wartości 0,5.

KINETYKA ROZPADU INICJATORA

Równanie opisujące szybkość termicznego rozpadu inicjatora, uwzględniające wykładnik (x) dotyczący stężenia inicjatora, ma postać:

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

gdzie: $k_d^{(x)}$ — stała szybkości rozpadu inicjatora (w s^{-1} jeżeli $x = 1$); $[I]$ — stężenie inicjatora w dowolnej chwili t ; $-d[I]_t/dt$ — szybkość termicznego rozpadu inicjatora w chwili t .

W chwili t , gdy stężenie inicjatora wynosi $[I]_t$, zostaje osiągnięty stopień rozpadu inicjatora (α), który może być wyrażony ubytkiem stężenia ($[I]_0 - [I]_t$) w stosunku do stężenia początkowego $[I]_0$, czyli:

$$\alpha = \frac{[I]_0 - [I]_t}{[I]_0} \quad \text{czyli} \quad [I]_t = [I]_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (2)$$

Po zróżniczkowaniu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -[I]_0 \cdot \frac{d[I]_t}{dt} \quad (3)$$

Podstawienie równania (3) do równania (1) przekształca je do postaci (4), również różniczkowej:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_d^{(x)} \cdot (1 - \alpha)^x \cdot [I]_0^x \quad (4)$$

która wyraźnie podkreśla proporcjonalność między szybkością przyrostu względnego stopnia termicznego rozpadu α a udziałem tej części inicjatora $(1 - \alpha)$, która nie uległa rozpadowi. Równanie (4) uzależnia pochodną ($d\alpha/dt$) od wyjściowego stężenia inicjatora $[I]_0$; taki bezpośredni związek nie występował w równaniu (1).

Całkowanie równania (4) w granicach zmiany stężenia od początkowego $[I]_0$ do bieżącego $[I]_t$, oraz w granicach upływu czasu od $t = 0$ do t prowadzi do zależności:

$$\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)^{x-1} = 1 + (x - 1) \cdot [I]_0^{x-1} \cdot k_d^{(x)} \cdot t \quad (5)$$

która po przekształceniu do postaci:

$$(x - 1) \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \ln \left\{ 1 + (x - 1) \cdot [I]_0^{x-1} \cdot k_d^{(x)} \cdot t \right\} \cong \cong (x - 1) \cdot [I]_0^{x-1} \cdot k_d^{(x)} \cdot t \quad (6)$$

określa szybkość zmian stopnia postępu rozpadu w czasie dt :

$$\frac{d}{dt} \ln \frac{1}{1 - \alpha} = k_d^{(x)} \cdot [I]_0^{x-1} \quad (7)$$

Szybkość zmian opisanych równaniem (7) wygodnie jest obliczać na drodze graficznego różniczkowania funkcji $\ln[1/(1 - \alpha)] = f(t)$, otrzymywanych w odniesieniu do różnych wartości $[I]_0$. Jednakowe wartości $d\{\ln[1/(1 - \alpha)]\}/dt$ dotyczące różnych $[I]_0$ świadczą o rzędowości $x = 1$. Wtedy całkowanie równania (4) prowadzi do postaci:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k_d^{(1)} \cdot t \quad (8)$$

lub

$$k_d^{(1)} = \frac{d}{dt} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (9)$$

Taki sam wynik otrzymuje się całkując równanie (1), ale z założeniem, że $x = 1$.

W celu wyznaczenia wartości α w równaniu (5) lub (7) można stosować rozmaite metody fizyczne [7].

METODA WOLUMETRYCZNA

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko rozpadu ugrupowania azowego, polegające na tworzeniu rodników pierwotnych z jednoczesnym wydzielaniem gazowego azotu [8]. Pomiar objętości wydzielonego N_2 (V_t) w toku reakcji rozpadu (w czasie t) staje się wygodną miarą obserwacji jej postępu (α). Całkowity rozpad inicjatora występującego w stężeniu początkowym $[I]_0$ powoduje wydzielanie azotu o objętości V_∞ (po czasie $t \rightarrow \infty$), natomiast objętość V_t jest związana z ilością inicjatora, który uległ już rozpadowi, tj. $[I]_0 - [I]_t$. Wobec tego stopień postępu reakcji termicznego rozpadu inicjatora, a więc stopień przereagowania inicjatora (α) określony metodą wolumetryczną można zdefiniować jako

$$\alpha = \frac{[I]_0 - [I]_t}{[I]_0} = \frac{V_t}{V_\infty} = f(t) \quad (10)$$

lub

$$V_t = \alpha \cdot V_\infty = \alpha \cdot [I]_0 \quad (11)$$

Równanie (11) podkreśla proporcjonalność między objętością azotu po czasie t (V_t), a osiągniętym po tym czasie stopniem przereagowania inicjatora α . Równanie (11) nie uwzględnia kinetyki procesu (rzędowości rozpadu), natomiast jego postać różniczkowa określa średnią początkową szybkość rozpadu jako tangens kąta nachylenia prostoliniowej części zależności $V_t = f(t)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{V_\infty} \cdot \frac{dV_t}{dt} \quad \left(\text{w } s^{-1} \right) \quad (12)$$

Stacjonarne nachylenie (dV_t/dt) jest zależne od początkowego stężenia inicjatora $[I]_0$.

Wolumetryczna definicja stopnia postępu reakcji rozpadu [równanie (10)] uwzględniona w równaniach (6) i (8) prowadzi, odpowiednio, do wyrażen:

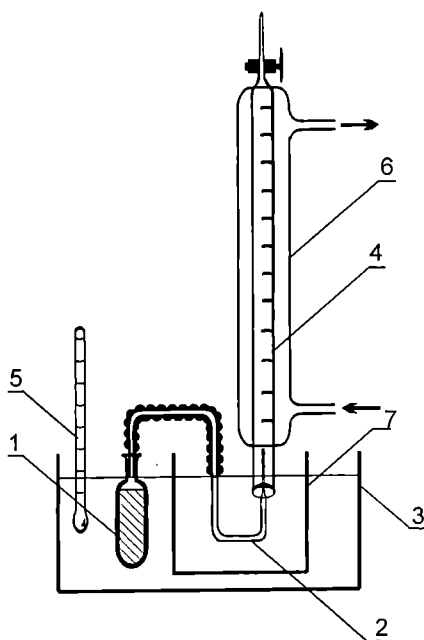
$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = k_d^{(x)} \cdot V_\infty^{x-1} \cdot t \quad (13)$$

oraz

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = k_d^{(1)} \cdot t \quad \text{gdy } x=1 \quad (14)$$

Tak więc, zgodnie z równaniem (14), kąt nachylenia prostej $d[\ln(V_\infty - V_t)]/dt = f(t)$ nie zależy od początkowego stężenia inicjatora i wyznacza wartość $k_d^{(1)}$.

W metodzie wolometrycznej pomiary objętości V_t i V_∞ wykonuje się najczęściej za pomocą biurety gazowej [9]. Schemat aparatury przedstawia rys. 1. Biuretę



Rys. 1. Aparatura do pomiaru objętości azotu w trakcie termicznego rozpadu inicjatorów azowych: 1 — naczynie z roztworem inicjatora pojemności ok. 30 cm³; 2 — rurka łącząca naczynie z biuretą, zakończona kapilarą; 3 — termostat wodny; 4 — termostatowana i kalibrowana biureta gazowa pojemności 25 cm³; 5 — termometr; 6 — płaszcz szklany ogrzewany wodą z termostatu; 7 — naczynie zabezpieczające przed przedostawaniem się powietrza do biurety z wody mieszanej pompą termostatu

Fig. 1. A set-up to measure volume of nitrogen evolved on thermal decomposition of azo initiator: 1 — initiator-holding ampoule (~ 30 mL), 2 — capillary-terminated tube connecting ampoule with gas buret, 3 — water thermostat, 4 — thermostatted and calibrated gas buret (~ 25 mL), 5 — thermometer, 6 — glass jacket heated with thermostatted water, 7 — vessel preventing ingress of air from water stirred with thermostat pump into gas buret

wypełnia się wodą lub inną cieczą (o małej absorpcji azotu) [10], w której wydzielający się azot zajmuje objętość V_t' . Objętość ta zależy od średniego ciśnienia atmosferycznego podczas pomiaru (p_{atm}^{pom}), ciśnienia hy-

drostatycznego słupa wody w biurecie (p_{hydr}) oraz od prężności pary wodnej (p_{pary}) i cząstkowego ciśnienia azotu (p_{N_2}):

$$p_{N_2} + p_{pary} = p_{atm}^{pom} - p_{hydr} = p_{kor}^{pom} \quad (15)$$

Uwzględnienie ciśnienia skorygowanego (p_{kor}^{pom}) wg równania (15) pozwala na przeliczenie mierzonej wartości V_t' na wartość V_t — względem ciśnienia standardowego (p_{atm}^{st}) [np. 1 atm = 760 mmHg lub 1013 hPa]:

$$V_t = V_t' \cdot \frac{p_{kor}^{pom}}{p_{atm}^{st}} \quad (16)$$

Jeżeli pomiar V_t' prowadzi się w niskiej temperaturze (T) — takiej, w której $p_{pary} \ll p_{atm}^{pom}$ — i jeżeli p_{hydr} można pominąć, to:

$$p_{kor}^{pom} = p_{N_2} = p_{atm}^{pom} \quad \text{oraz} \quad V_t = V_t' \cdot \frac{p_{atm}^{pom}}{p_{atm}^{st}} \quad (17)$$

W odniesieniu do warunków z równania (17) oblicza się V_∞ z zależności:

$$V_\infty = \frac{nRT}{p_{atm}^{st}} \quad (\text{w cm}^3) \quad (18)$$

gdzie: n — liczba moli inicjatora [$n = m_i/M_i$, gdzie m_i — ilość (w g) inicjatora o masie molowej M_i (w g/mol)]; R — stała gazowa = 82,06 cm³ · atm · mol⁻¹ · K⁻¹, T — temperatura rozpadu inicjatora (K), p — ciśnienie (atm).

Objętość V_∞ nie może przekraczać objętości biurety, dlatego też ilość inicjatora użyta do pomiaru nie może być większa od ilości m_i obliczonej w odniesieniu do V_∞ . Wartość V_∞ jest osiągana w odniesieniu do czasów $t \rightarrow \infty$, np. rozpad AIBN w dimetyloformamidzie (DMF) w temp. 60°C wymaga czasu ok. 1 tygodnia ($k_d = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ [4]).

METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

W metodzie spektrofotometrycznej wykorzystuje się zależność między stężeniem inicjatora i absorbcją wiązania azowego (na podstawie prawa Lamberta—Beera). Stężeniu początkowemu $[I]_0$ odpowiada absorbcja A_0 i, odpowiednio, stężeniu $[I]_t$ absorbcja A_t . Wtedy stopień termicznego rozpadu inicjatora [według równania (10)] może być określony metodą spektrofotometryczną w następujący sposób:

$$\alpha = \frac{[I]_0 - [I]_t}{[I]_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (19)$$

Gdy definicję tę uwzględnia się w równaniach opisujących szybkość rozpadu inicjatora — zarówno w (6), jak i w (8) — otrzymuje się:

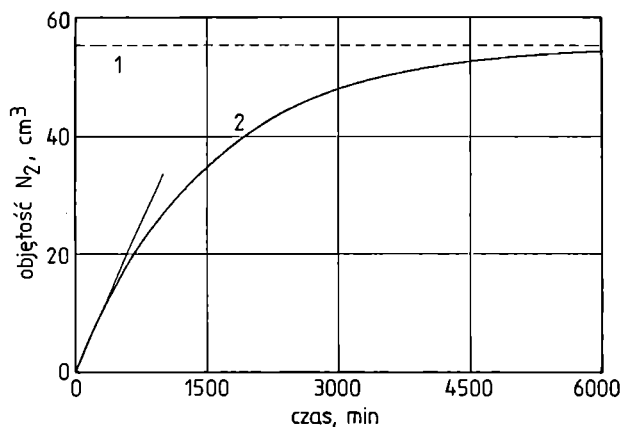
$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (20)$$

Metodę spektrofotometryczną UV-VIS po raz pierwszy z powodzeniem zastosowali Talât-Erben i Bywater [11]. Nie jest to jednak metoda bezpośrednia — wymaga kalibracji, która polega na ilościowej analizie widm i wyznaczeniu wartości absorbancji dotyczących roztworów wzorcowych inicjatora o znanym stężeniu (nieogrzewanych) odnoszących się do różnych długości fali. Krzywa wzorcowa pozwala na wyznaczenie stężenia badanego roztworu w odniesieniu do danej długości fali. Zaletą metody spektrofotometrycznej UV-VIS jest możliwość prowadzenia termicznego rozpadu inicjatora w temperaturze T , a pomiaru absorbancji w temperaturze pokojowej (po ochłodzeniu próbki).

PRACE WŁASNE

Wyniki pomiarów wolumetrycznych

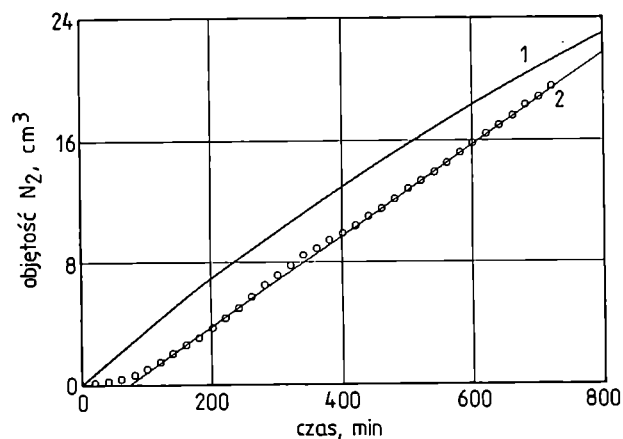
Rysunek 2 przedstawia symulowany przebieg zależności $V_i = f(t)$ w przypadku rozpadu AIBN w temp. 60°C . Zatem, nawet po upływie 100 h objętość V_i nie osiąga wartości $V_\infty = 55,16 \text{ cm}^3$, obliczonej z równania (18). Długi czas wymagany do uzyskania pełnego przebiegu krzywych, jak na rys. 2, spowodował liczne pro-



Rys. 2. Symulowany przebieg wydzielania gazowego N_2 podczas rozpadu AIBN w temp. 60°C w odniesieniu do wartości $k_d = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ [1]; 1 — objętość $V_\infty = 55,16 \text{ cm}^3$ wg równania (18); 2 — objętość V_i (ilość AIBN 0,3313 g; ciśnienie 1013 hPa; $dV_i/dt = 0,03618 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2. A simulated course of nitrogen evolution on thermal decomposition of AIBN (60°C) at $k_d = 0.000656 \text{ min}^{-1}$: 1 — $V_\infty = 55.16 \text{ cm}^3$ (after eqn. 18), 2 — volume V_i (AIBN amount, 0.3313 g; pressure, 1013 hPa; volume gradient, $dV_i/dt = 0.03618 \text{ cm}^3/\text{min}$)

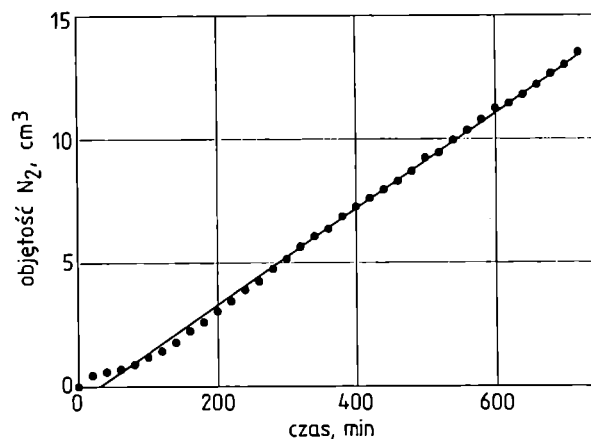
pozycje [3, 7, 9], aby za V_∞ przyjmować wyznaczoną doświadczalnie wartość V_i po 24 h prowadzenia eksperymentu. Nasze doświadczenia wskazują, że czas pomiaru arbitralnie ograniczony do 24 h powoduje znacznie większe błędy w oznaczeniu V_∞ niż obliczona z równania (18) teoretyczna wartość V_∞ . Rysunek 3 obra-



Rys. 3. Porównanie symulowanego (krzywa 1) i doświadczalnego (krzywa 2) przebiegu rozpadu AIBN w DMF w temp. 60°C ; stężenie początkowe AIBN = $0,081 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($m_1 = 0,3313 \text{ g}$), ciśnienie 1013 hPa; szybkość zmian objętości: 1 — $dV_i/dt = 0,03618 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 2 — $dV_i/dt = 0,0353 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

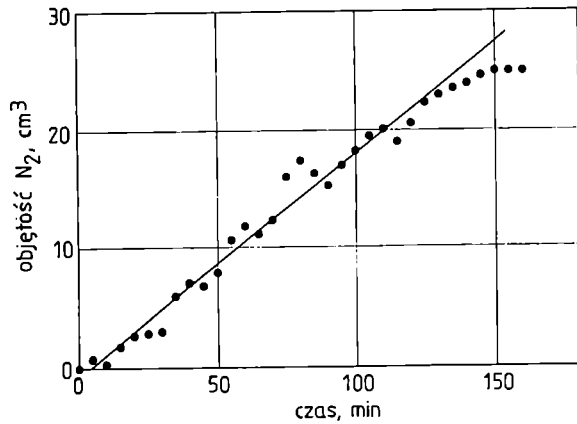
Fig. 3. (1) Simulated and (2) experimental decomposition of AIBN in DMF at 60°C , $[\text{AIBN}]_0 = 0.081 \text{ mol/L}$ ($m_1 = 0.3313 \text{ g}$); pressure, 1013 hPa; volume gradient (dV_i/dt); 1 — 0.03618 , 2 — $0.0353 \text{ cm}^3/\text{min}$

zuje przebieg zależności $V_i = f(t)$ opisujących symulowany i doświadczalny rozpad AIBN w DMF. Punkty doświadczalne układają się więc niemal równolegle w stosunku do krzywej symulowanej. Ekstrapolacja prostoliniowego odcinka do $V_i = 0$ określa pewien czas t_i



Rys. 4. Zależność objętości N_2 od czasu rozpadu inicjatora [2,2'-azobis(2-metylopropionianu-4-hydroksybutylowego)] w mieszaninie metakrylan metylu/DMF (ułamek molowy monomeru 0,63); temp. 60°C , stężenie początkowe inicjatora $0,081 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($m_1 = 0,7021 \text{ g}$), ciśnienie 1013 hPa. Prosta została wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów na podstawie punktów doświadczalnych

Fig. 4. Nitrogen volume in relation to 2,2'-azobis(2-methyl-4-hydroxybutyl propionate) decomposition time in (63:37 by moles) methyl methacrylate—DMF mixture at 60°C , initiator's starting concentration, 0.081 mol/L ($m_1 = 0.7021 \text{ g}$); pressure, 1013 hPa



Rys. 5. Zależność objętości N_2 od czasu rozpadu inicjatora [2,2'-azobis(2-metylopropionianu-4-hydroksybutylowego)] w mieszaninie metakrylan metylu/DMF (ułamek molowy monomeru 0,3); temp. 90°C , stężenie początkowe inicjatora $0,024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($m_i = 0,2072 \text{ g}$), ciśnienie 1013 hPa . Prosta została wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów na podstawie punktów doświadczalnych

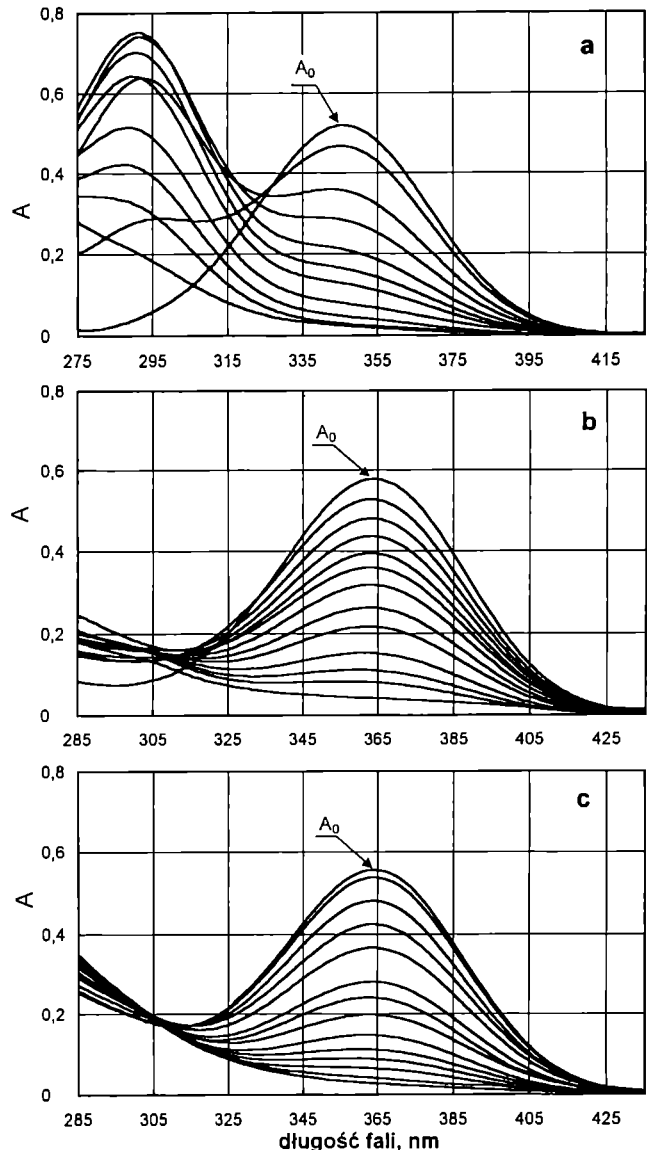
Fig. 5. Nitrogen volume in relation to 2,2'-azobis(2-methyl-4-hydroxybutyl propionate) decomposition time in (3:7 by moles) methyl methacrylate — DMF mixture at 90°C , initiator's starting concentration, 0.024 mol/L ($m_i = 0.2072 \text{ g}$); pressure, 1013 hPa

spowodowany termostatowaniem próbki. Pomiar (krzywa 2) interpretowany zgodnie z równaniem (14) wyznacza $k_d = 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, natomiast interpretowany wg równania (12) wyznacza $k_d = 10,93 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, co jest zgodne z innymi wynikami: $k_d = 10,94 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [2] i $k_d = 10,75 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [4]. W pracy [4] wartość k_d otrzymano w odniesieniu do V_∞ wyznaczonej doświadczalnie (po długotrwałym pomiarze trwającym ok. 1 tygodnia).

Innym sposobem uniknięcia długich czasów całkowitego rozpadu (V_∞ gdy $t \rightarrow \infty$) jest stosowanie wysokiej temperatury. Dzięki skróceniu wówczas czasu całkowitego rozpadu inicjatora staje się możliwe doświadczalne wyznaczenie V_∞ . Sposób ten jest jednak obciążony dużymi błędami. Rysunki 4 i 5 ilustrują porównanie przebiegów $V_i = f(t)$ w temperaturze, odpowiednio, 60°C i 90°C ; jednoznacznie wskazują one na większą dokładność pomiarów objętości azotu w niższej temperaturze.

Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych

AIBN oraz inne badane przez nas inicjatory azowe — 2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutylowy) i 2,2'-azobis[2-metylopropionian- ω -hydroksyoligo(oksyetylenowy)] — wykazują w widmie UV-VIS symetryczną absorbcję wiązania azowego odpowiadającą długości fali, odpowiednio, $\lambda_{maks} = 344,7 \text{ nm}$, $361,7 \text{ nm}$ oraz $362,7 \text{ nm}$ (rys. 6). Przesunięcie maksimum pasma charakterystycznego dla wiązania azowego w kierunku fal dłuższych (w odniesieniu do inicjatorów będących pochodnymi AIBN) jest spowodowane oddziaływa-



Rys. 6. Zależność absorbcji (A) od długości fali (UV-VIS) podczas termicznego rozpadu inicjatorów azowych w DMF w temp. 75°C (czas rozpadu od 0 min do 1050 min): a — AIBN, b — 2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutylowy), c — 2,2'-azobis[2-metylopropionian- ω -hydroksyoligo(oksyetylenowy)]

Fig. 6. Absorbance (A) in relation to wavelength (UV-VIS) and to time (0—1050 min) of thermal decomposition of azo initiators in DMF at 75°C : a — AIBN, b — 2,2'-azobis(2-methyl-4-hydroxybutyl propionate), c — 2,2'-azobis(2-methyl- ω -hydroxy-oligo(oxyethyl)propionate)

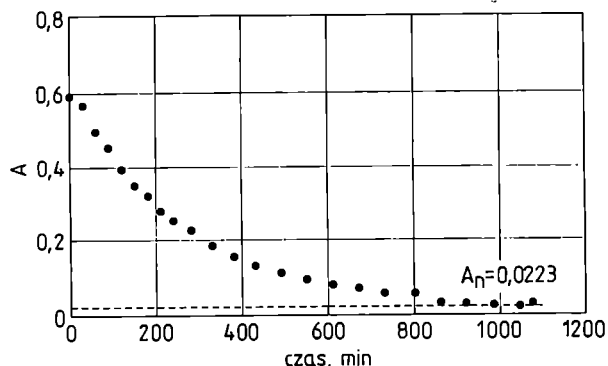
niem dłuższych łańcuchów sąsiadujących z wiązaniem azowym.

W miarę postępu reakcji rozpadu, w widmie UV-VIS każdego inicjatora pojawia się drugie maksimum (w przypadku AIBN $\lambda_{maks} = 290 \text{ nm}$), które początkowo rośnie (absorbancja wzrasta), a następnie obniża się. Obecność dodatkowego pasma wynika z tworzenia się produktów przejściowych rozpadu inicjatorów azo-

wych. Efekt wpływu tych produktów na kształt widma UV-VIS jest widoczny zwłaszcza w odniesieniu do AIBN (rys. 6a). W przypadku dwóch pozostałych badanych przez nas inicjatorów dodatkowe maksimum w znacznie mniejszym stopniu zakłóca przebieg widm absorpcyjnych (rys. 6b i 6c), a ponadto ich intensywności sugerują odmienny niż w AIBN, bardziej jednorodny rozpad na produkty przejściowe.

Drugą zmienną cechą metody spektrofotometrycznej w badaniu inicjatorów azowych jest utrzymywanie się wartości absorbancji na pewnym poziomie A_{II} mimo całkowitego już rozpadu inicjatora. Ta szczątkowa absorbancja wiąże się również z produktami rozpadu; może być ona ilościowo określona, jak to ilustruje rys. 7, i uwzględniona jako poprawka A_{II} w równaniu (20), zgodnie z propozycją autorów [11]:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln \frac{A_0 - A_{II}}{A_t - A_{II}} \quad (21)$$



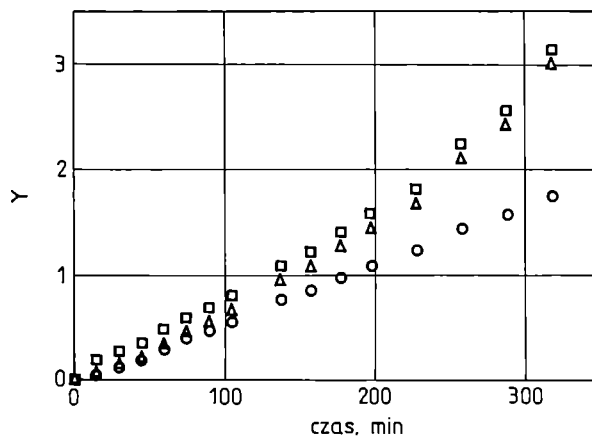
Rys. 7. Zależność absorbancji (A) od czasu rozpadu inicjatora — 2,2'-azobis(2-metylopropionianu-4-hydroksybutylowego) — w DMF w temp. 75°C; stężenie początkowe $[I]_0 = 6,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 7. Absorbance (A) in relation to time of thermal decomposition of 2,2'-azobis(2-methyl-4-hydroxybutyl propionate) in DMF at 75°C; initiator's starting concentration, 0.0685 mol/L

Ponieważ na początkowym etapie rozpadu inicjatora ilość produktów przejściowych jest znikoma w porównaniu ze stanem całkowitego rozpadu, w naszych badaniach zaproponowaliśmy uwzględnienie poprawki A_{II} tylko w pomiarach A_t . Otrzymuje się wtedy zależność:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln \frac{A_0}{A_t - A_{II}} \quad (22)$$

Przebieg rozpadu AIBN w temp. 80°C zinterpretowany wg trzech równań — (20), (21) i (22) — ilustruje rys. 8. Z wartości tangensów kątów nachylenia prostoliniowych odcinków zależności (20), (21) i (22) obliczyliśmy stałe rozpadu, odpowiednio, $k_d = 5,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_d = 7,80 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $k_d = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Tak więc, wartość k_d uzyskana bez uwzględnienia poprawki (20) różni się od wartości k_d otrzymanych z jej uwzględnieniem (21) i



Rys. 8. Zależność szybkości termicznego rozpadu AIBN w toluenie w temp. 80°C od czasu (stężenie początkowe inicjatora $[I]_0 = 6,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): ○ — $Y = \ln(A_0/A_t)$, Δ — $Y = \ln[(A_0 - A_{II})/(A_t - A_{II})]$, □ — $Y = \ln[A_0/(A_t - A_{II})]$, według równań, odpowiednio, (20), (21) i (22)

Fig. 8. Thermal decomposition rate of AIBN ($[I]_0 = 0.0677 \text{ mol/L}$) in toluene at 80°C in relation to time: ○ — $Y = \ln(A_0/A_t)$, Δ — $Y = \ln[(A_0 - A_{II})/(A_t - A_{II})]$, □ — $Y = \ln[A_0/(A_t - A_{II})]$ (by eqns. 20, 21 and 22, resp.)

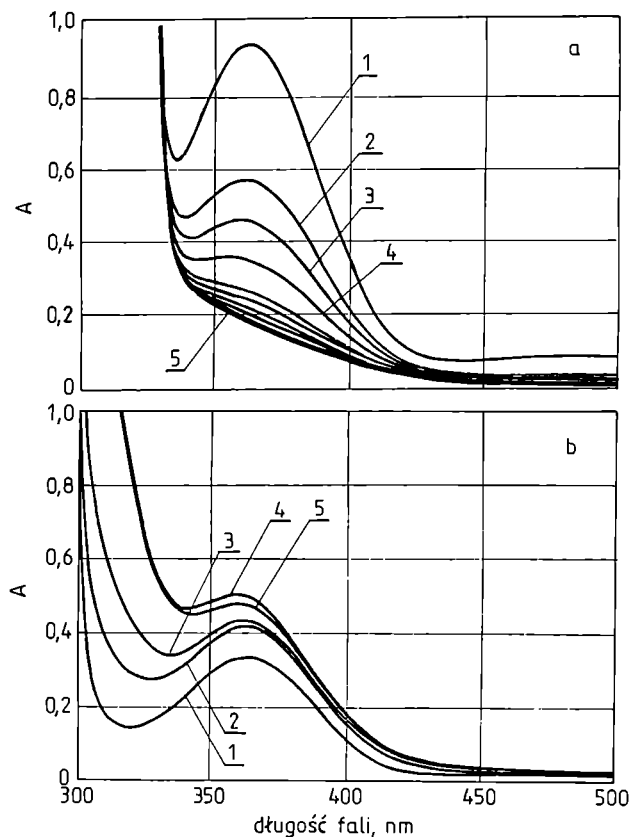
(22); natomiast te dwie ostatnie wartości są prawie identyczne. Świadczy to o konieczności wprowadzania poprawki w pomiarach UV-VIS, przy czym sposób jej uwzględnienia nie ma istotnego znaczenia.

Mimo występowania efektów ubocznych, takich jak przesunięcie maksimum absorbancji, pojawienie się innych maksimów, absorbancja szczątkowa itp., metoda spektrofotometryczna UV-VIS jest wciąż stosowana w oznaczaniu stałej szybkości rozpadu inicjatorów [7, 12–14].

W przypadku rozpadu inicjatorów w monomerach lub w ich mieszaninach z rozpuszczalnikami i w temperaturze, w której monomery są zdolne do polimeryzacji, konieczna jest obecność inhibitorów. Przykład wyników pomiarów absorbancji takich układów w funkcji czasu przedstawia rys. 9. Na rysunku tym obserwuje się zniekształcenie widma układu hydrochinon/2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutylowy)/DMF w temp. 85°C (rys. 9a). Jeszcze bardziej zniekształcenie to jest widoczne i uniemożliwia pomiar w obecności monomeru, tj. w układzie hydrochinon/2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutylowy)/akrylonitryl/DMF w temp. 85°C (rys. 9b). Zamiana hydrochinonu na stabilny rodnik — 4-hydroksy-tetrametylo-piperydino-1-oksyl (HTMPO) — również zniekształca widmo UV-VIS i uniemożliwia jego interpretację, niezależnie od ilości monomeru w układzie (rys. 10).

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

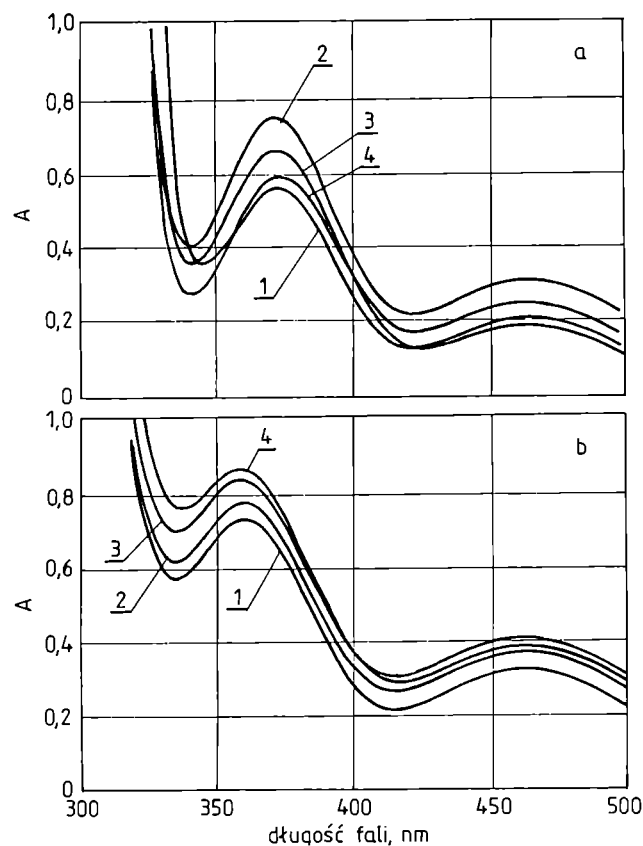


Rys. 9. Zależność absorbancji (A) od długości fali (UV-VIS) i od czasu rozpadu inicjatora w układzie 2,2'-azobis[2-metylopropionian- ω -hydroksyoligo(oksyetylenowy)]/DMF w temp. 85°C; a — układ + hydrochinon, czas rozpadu: 1 — 0 min, 2 — 2 min, 3 — 4 min, 4 — 6 min, 5 — 24 min; b — układ + hydrochinon + akrylonitryl (ułamek molowy akrylonitrylu 0,1), czas rozpadu: 1—4 jak na rys. 9a, 5 — 8 min

Fig. 9. Absorbance (A) in relation to wavelength (UV-VIS) and to time of thermal decomposition of 2,2'-azobis(2-methyl- ω -hydroxy-oligo(oxyethyl)propionate) in DMF at 85°C in (a) — system containing hydroquinone within: 1 — 0 min, 2 — 2 min, 3 — 4 min, 4 — 6 min, 5 — 24 min; (b) system containing hydroquinone/acrylonitrile (9:1 by moles) within: 1 — 0 min, 2 — 2 min, 3 — 4 min, 4 — 6 min, 5 — 8 min

— Metody zarówno wolumetryczna, jak i spektrofotometryczna UV-VIS umożliwiają ocenę, czy termiczny rozpad inicjatorów jest reakcją I rzędu; decyduje o tym niezależność szybkości rozpadu inicjatora od jego początkowego stężenia.

— Metoda wolumetryczna jest optymalna w obszarze średniej temperatury, gdzie pomijalne są poprawki. Objętość (V_i) wydzielanego azotu należy mierzyć pod znanym ciśnieniem p_{atm}^{pom} i przeliczać na ciśnienie standardowe p_{atm}^{st} ; podobnie należy obliczać objętość V_x . Umożliwia to porównanie szybkości rozpadu (dV_i/dt) wg równania (12) z wartością $d[\ln[V_x/(V_x - V_i)]]/dt$ wg równań (13) lub (14).



Rys. 10. Zależność absorbancji (A) od długości fali (UV-VIS) i od czasu rozpadu inicjatora w układzie 2,2'-azobis[2-metylopropionian- ω -hydroksyoligo(oksyetylenowy)]/DMF: a — układ + HTMPO + akrylonitryl (ułamek molowy akrylonitrylu 0,1), w temp. 80°C, czas rozpadu odpowiednio: 1 — 0 min, 2 — 20 min, 3 — 40 min, 4 — 60 min; b — układ + HTMPO + akrylonitryl (ułamek molowy akrylonitrylu 0,5), w temp. 50°C, czas rozpadu odpowiednio: 1 — 0 min, 2 — 60 min, 3 — 120 min, 4 — 180 min

Fig. 10. Absorbance (A) in relation to wavelength (UV-VIS) and to time of thermal decomposition of 2,2'-azobis(2-methyl- ω -hydroxy-oligo(oxyethyl)propionate) in DMF in (a) system containing HTMPO/acrylonitrile (9:1 by moles) at 80°C within: 1 — 0 min, 2 — 20 min, 3 — 40 min, 4 — 60 min; (b) system containing HTMPO/acrylonitrile (1:1 by moles) at 50°C within: 1 — 0 min, 2 — 60 min, 3 — 120 min, 4 — 180 min

— Obecność inhibitorów i ich stężenie nie wpływa w metodzie wolumetrycznej na objętość wydzielanego azotu.

— Metoda spektrofotometryczna UV-VIS wymaga wykonania kalibracji i jest, praktycznie biorąc, nieprzydatna do badania rozpadu inicjatorów azowych w układach z monomerami i w mieszaninach rozpuszczalnik + monomer (monomery) + inhibitor.

— Obie omówione metody po wykonaniu szeregu badań pomocniczych, ustalających warunki optymalne do ich stosowania, odznaczają się dużą powtarzalnością (wolumetryczna do 1%, a spektrofotometryczna do 3%).

LITERATURA

1. Moad G., Solomon D. H.: „The Chemistry of Free Radical Polymerization”, Elsevier Science Ltd, 1995, rozdział 3.3, str. 53.
2. Barton I., Borsig E.: „Kompleksy w radikalowej polimerizacji”, Wyd. Veda, 1984, str. 120.
3. Moroni A. F.: *Makromol. Chem.* 1967, **105**, 43.
4. Szafko J., Feist W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 1995, **33**, 1637.
5. Tsuruta Tejdz: „Reakcji polucheniya sinteticheskikh polimerov”, Izd. Chim. Lit., Moskwa 1963, str. 23.
6. Szafko J., Pabin-Szafko B., Wiśniewska E., Onderko K.: *Polimery* 2001, **48**, 752.
7. Cheikhalard T., Tighzert L., Pascault J. P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1998, **256**, 49.
8. Engel P. S.: *Chem. Rev.* 1980, **80**, 99.
9. Overberger C. G., O’Shaughnessy M. T., Shalit H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1949, **71**, 2661.
10. „Poradnik fizykochemiczny”, WNT, Warszawa 1974.
11. Talât-Erben M., Bywater S.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1955, **77**, 3712.
12. Önen A., Denizligil S., Yagci Y.: *Angew. Makromol. Chem.* 1994, **217**, 79.
13. Sugiyama K., Ohga K., Kikukawa K.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 1341.
14. Ganachaud F., Theretz A., Erout M. N., Llauro M. F., Pichot C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 1811.

W kolejnym zeszycie ukażą się następujące artykuły:

- Modelowanie kinetyczne reakcji następczych w kontrolowanym procesie stopniowej poliaddycji diizocyanianów i polioli
- Kompleksy chlorków metali przejściowych z tetrahydrofuranem $[M\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$ jako prekursorzy katalizatorów polimeryzacji etylenu (*wersja angielska*)
- Badania krystaliczności folii polipropylenowej na podstawie widm dyfrakcji rentgenowskiej analizowanych metodą Marquarta—Levenberga
- Charakterystyka fizykochemicznych właściwości nieorganicznych składników mieszanin polimerowych o budowie „jądro-powłoka”. Cz. I. Układy zawierające krzemionkę strącaną
- Zagospodarowanie odpadów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanuranowych w wyniku ich alkoholizy połączonej z aminolizą
- Utylizacja odpadów laminatów poliestrowo-szklanych
- Analiza geometryczno-kinematyczna przepływu w ślimakowym układzie uplastyczniającym
- Modelowanie procesu wypełniania gniazda formy wtryskowej
- Badanie za pomocą systemu POLYFLOW wpływu warunków przepływu na rozszerzanie strugi polimerów
- Wytwarzanie kompozytów polimerowo-glinkowych metodą fotochemiczną (*wersja angielska*)