

EWA ANDRZEJEWSKA, MARIUSZ B. BOGACKI,
MACIEJ ANDRZEJEWSKI, BEATA TYMIŃSKA

Politechnika Poznańska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

Modelowanie kinetyki polimeryzacji dimetakrylanów. Stałe kinetyczne a mechanizm terminacji

MODELING OF THE KINETICS OF POLYMERIZATION OF DIMETHACRYLATES. THE KINETIC CONSTANTS VS. TERMINATION MECHANISM

Summary — Diethylene glycol dimethacrylate was selected as a model multifunctional monomer to study the kinetics of polymerization under varying temperature and photoinitiator (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)) concentration conditions. Three kinetic models: I — monomolecular termination, II — bimolecular termination, and III — mixed type termination, were used to describe polymerization rates under nonsteady-state conditions (after initiation has been discontinued) (eqns. 10, 11 and 12, resp.). Isothermal DSC was used to measure the polymerization rate as a function of time. For model II, the ratio was determined of the bimolecular termination rate constant to the propagation rate constant, k_t^b/k_p ; for model I, the monomolecular termination rate constant k_t^m ; and, for model III, both k_t^b/k_p and k_t^m . The individual constants were established by additionally using steady-state equations with termination assumed to be mono- or bimolecular or mixed type (Figs. 2—7). Two-stage statistical analysis was applied to find the model that best reproduced the experimental data. For each model, the kinetic constants were established in relation to the degree of conversion of double bonds. Polymerization is discussed in terms of each model applied. The assumptions underlying model II are consistent with those conventionally applied to establish the kinetic constants; the relationship established as a function of the degree of conversion are consistent with those reported in the literature. Model I assumptions, *viz.*, monomolecular termination, do not affect the qualitative pattern of relations between the constants and degree of conversion. The mixed-type model (III) yielded results that tied up the relationship attained with model I and II and also described the trapping of macroradicals and the reaction of two macroradicals with each other under the experimental conditions. The present results show monomolecular reaction to be the essential mechanism of termination in the polymerization of multifunctional monomers under the experimental conditions applied.

Key words: multifunctional monomers — di(meth)acrylates, modeling of polymerization kinetics, mechanism and models of termination, kinetic constants as function of degree of conversion.

Polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych jest prostą metodą otrzymywania sieci polimerowych. Duża wytrzymałość mechaniczna oraz doskonała odporność na działanie rozpuszczalników polimerów o dużej gęstości usieciowania doprowadziły do zastosowania tych materiałów w wielu dziedzinach, np. w dentystyce, litografii, mikroelektronice, optoelektronice oraz w przemyśle powłok ochronnych. Materiały te są szczególnie

użyteczne jako powłoki ochronne, ponieważ wyjściowe monomery mają małą lepkość oraz po zainicjowaniu polimeryzują gwałtownie w warunkach otoczenia [1—3].

Polimeryzację wielofunkcyjnych monomerów o różnorodnej budowie (liczbie, rodzaju oraz reaktywności grup funkcyjnych) prowadzi się w zmiennych warunkach atmosfery, temperatury i szybkości inicjowania.

Zachowanie się układu reakcyjnego podczas polimeryzacji bezpośrednio wpływa na końcową budowę sieci polimeru oraz na jego właściwości. Dlatego bardzo istotnym problemem jest znajomość kinetyki polimeryzacji, zwłaszcza wartości i zmienności parametrów kinetycznych. Umożliwia ona przewidywanie i kontrolę zachowania się układu reakcyjnego tak, aby uzyskać optymalną strukturę sieci polimeru użyteczną do różnorodnych zastosowań.

W celu przewidywania i analizowania struktury polimeru oraz przebiegu reakcji stosuje się techniki modelowania, najczęściej z zastosowaniem metod statystycznych i kinetycznych.

POLIMERYZACJA MONOMERÓW WIELOFUNKCYJNYCH

Polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych wykazuje szereg cech szczególnych różniących ją od polimeryzacji monomerów z jednym wiązaniem podwójnym. Cechy te powodują, że polimeryzacja staje się skomplikowanym procesem, zwłaszcza w odniesieniu do kinetyki reakcji. Do najważniejszych z nich zalicza się [1—3]:

- autoakcelerację występującą już na początku polimeryzacji wskutek ograniczenia ruchliwości makrorodników w tworzącej się sieci polimerowej;

- autodecelerację, obserwowaną na późniejszych etapach reakcji, kiedy propagacja (obok terminacji) staje się również kontrolowana dyfuzją;

- przewagę tzw. dyfuzji reakcyjnej jako mechanizmu kontrolującego terminację;

- niejednorodność strukturalną sieci polimeru powstającą na skutek niejednakowej reaktywności grup funkcyjnych prowadzącej do tworzenia się cząstek mikrożelu [3, 4];

- istotny udział terminacji jednocząsteczkowej;

- opóźnienie relaksacji objętościowej względem reakcji chemicznej, w wyniku czego polimeryzujący układ kurczy się z mniejszą szybkością niż zachodzi propagacja.

Prawie natychmiastowe występowanie autoakceleracji oraz późniejsza autodeceleracja powodują, iż szybkość polimeryzacji od początku stale i szybko rośnie, aż do maksymalnej wartości, a następnie stopniowo maleje, osiągając bardzo małe wartości pod koniec reakcji (por. rys. 1).

W układach ulegających sieciowaniu ruchliwość makrorodników jest silnie ograniczona już na początku reakcji. Duża część rodników przyłączonych do sieci ulega pułapkowaniu i zostaje wyeliminowana z dalszej reakcji. W polimeryzującym układzie współistnieją więc dwie populacje rodników o całkowicie różnej reaktywności: wolne rodniki, których ruchliwość nie jest ograniczona przez czynniki przestrzenne oraz rodniki pułapkowane [4]. Prowadzi to do dwóch typów reakcji terminacji — terminacji dwucząsteczkowej (reakcja dwóch makrorodników) oraz terminacji jednocząstecz-

kowej (uwięzienie rodnikowych końców łańcuchów w sieci polimerowej). Ze względu na tworzenie cząstek mikrożelu, terminacja jednocząsteczkowa może występować już na wczesnych etapach polimeryzacji.

PRZEBIEG POLIMERYZACJI MONOMERÓW MONO- I WIELOWINYLOWYCH

Podczas polimeryzacji w masie pozorne (obserwowane) stałe kinetyczne zmieniają się wraz ze wzrostem stopnia przereagowania wiązań podwójnych. Zależność wartości stałych kinetycznych od konwersji rozpatrywano dotychczas zakładając występowanie wyłącznie terminacji dwucząsteczkowej. Ze względu na istniejącą od samego początku reakcji zależność szybkości zakończenia łańcucha od szybkości dyfuzji makrorodników, obserwowana stała szybkości terminacji maleje w miarę przebiegu polimeryzacji. W przypadku polimeryzacji monomerów zawierających jedno wiązanie podwójne, stała szybkości terminacji dwucząsteczkowej k_t , początkowo maleje ze wzrostem konwersji. Później następuje okres znacznie wolniejszych zmian (lub *plateau*) i ponowny gwałtowny spadek jej wartości [5—8]. Granice pomiędzy obszarami różnego przebiegu zależności $k_t = f(p)$ (gdzie p — stopień przereagowania wiązań podwójnych) zależą w znacznej mierze od warunków polimeryzacji. Obszar wolniejszych zmian rozciąga się w przybliżeniu od ok. 30—50% do ok. 70—80% konwersji monomeru. Jego obecność można uzasadnić występowaniem tzw. dyfuzji reakcyjnej.

Soh i Sundberg [5, 9] założyli, że proces terminacji zachodzi według dwóch alternatywnych mechanizmów — kontrolowanego przez dyfuzję translacyjno-segmentową lub kontrolowanego przez dyfuzję reakcyjną. W obszarze małych konwersji proces terminacji jest uwarunkowany występowaniem najpierw dyfuzji segmentowej (niezależnej od długości łańcucha). W miarę przebiegu reakcji zdolność makrorodników do dyfuzji maleje w sposób ciągły i jedynym możliwym sposobem spotkania się rodników staje się reakcja propagacji. Dyfuzja reakcyjna polega więc na przemieszczaniu się makrorodników wraz z aktywnym końcem łańcucha w wyniku szeregu aktów propagacji i staje się mechanizmem przeważającym w obszarze średnich i dużych konwersji. Dyfuzja reakcyjna jest niezależna od długości łańcucha. Ponieważ jest ona związana z reakcją wzrostu łańcucha, to w obszarze jej dominacji stała szybkości terminacji staje się proporcjonalna do stałej szybkości k_p oraz stężenia nieprzereagowanych wiązań podwójnych $[M]$ [5—7, 10, 11]:

$$k_t = C \cdot k_p \cdot [M] \quad (1)$$

gdzie: C — stała proporcjonalności dyfuzji reakcyjnej.

Stała szybkości propagacji k_p , ma względnie stałą wartość w zakresie małych i średnich konwersji. W obsza-

rze dużych konwersji szybkość propagacji staje się zależna od szybkości dyfuzji monomeru i k_p , a wraz z nią ponownie k_t , zaczynają maleć.

Stwierdzono, że podobny przebieg ma również zależność $k_t = f(p)$ oraz $k_p = f(p)$ w przypadku polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych. Jednakże wówczas rejon wolniejszych zmian na krzywej $k_t = f(p)$ zostaje przesunięty do mniejszych konwersji.

Sieciowanie chemiczne powoduje, że autoakceleracja pojawia się prawie natychmiast na początku reakcji wskutek zahamowania ruchliwości rodników włączonych do tworzącego się usieciowanego żelu. Po przekroczeniu punktu żelu, występującego po ok. 1—2% konwersji wiązań podwójnych, ruchliwość rodników generowanych w fazie zolu zostaje nieco ograniczona; są one jednak nadal aktywne oraz zdolne do reakcji propagacji i terminacji aż do chwili przyłączenia się do fazy żelu. Natomiast rodniki przyłączone już do żelu są ekranowane przez sieć polimeru i chociaż nadal mogą reagować z małymi cząsteczkami, takimi jak monomer lub rodniki pierwotne, to możliwość ich udziału w reakcji terminacji z łańcuchami polimerowymi staje się niewielka [12, 13]. Tak więc, dwucząsteczkowa terminacja w obszarze autoakceleracji będzie zdominowana przez szybkość dyfuzji nowoutworzonych (nieusieciowanych) łańcuchowych rodników do siebie lub do rodników włączonych w sieć [14]. W obszarze większych konwersji zasięg dyfuzji translacyjno-segmentowej jest tak mały, że dyfuzja reakcyjna staje się podstawowym mechanizmem terminacji dwucząsteczkowej. Przyjmuje się [5, 15], że dominacja dyfuzji reakcyjnej jako mechanizmu warunkującego terminację zaczyna się w pobliżu maksimum szybkości polimeryzacji.

MODELOWANIE KINETYKI POLIMERYZACJI — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

W modelowaniu kinetyki polimeryzacji rodnikowej można wyróżnić trzy metody:

— uwzględniając podejście statystyczne, według którego struktura polimeru rozwija się zgodnie z pewnymi regułami prawdopodobieństwa tworzenia się wiązań pomiędzy cząsteczkami monomeru;

— opierając się na podejściu kinetycznym i polegając na rozwiązywaniu równań różniczkowych opisujących stężenia reagujących indywiduów;

— opartą na symulacji struktury przestrzennej za pomocą modelu perkolacyjnego [1, 3, 16].

Zaproponowano szereg modeli kinetycznych do symulowania przebiegu polimeryzacji w różnych warunkach oraz do wyznaczania stałych szybkości na podstawie przyjętych założeń i wprowadzonych dodatkowych parametrów empirycznych [4, 14, 17, 18]. Modele te najczęściej przyjmowały mechanizm dwucząsteczkowej terminacji. Ważność mechanizmu terminacji jednocząsteczkowej doceniono w innym modelu, który

zakładał, że jest to jedyny typ terminacji podczas polimeryzacji z tworzeniem sieci [19].

Doświadczalne sposoby wyznaczania stałych propagacji k_p oraz terminacji k_t monomerów wielofunkcyjnych opierają się głównie na określonym modelu zachowania się polimeryzującego układu w warunkach stacjonarnych (inicjowanie ciągłe) oraz niestacjonarnych (po przerwaniu inicjowania) [2, 3, 20—34]. W pomiarach tych stosuje się inicjowanie fotochemiczne. Zakładając wyłącznie dwucząsteczkową terminację oraz przyjmując istnienie stanu ustalonego w chwili przerwania naświetlania, można wyznaczyć stosunek $k_p/k_t^{0.5}$ z podstawowego równania kinetycznego:

$$R_{p0} = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \cdot [M]_0 (\Phi I_n)^{0.5} \quad (2)$$

gdzie: Φ — wydajność kwantowa inicjowania, I_n — natężenie światła absorbowanego, $[M]$ — stężenie wiązań podwójnych; indeks "0" oznacza parametry w chwili przerwania naświetlania.

Po wyłączeniu światła polimeryzacja trwa jeszcze przez jakiś czas ze stale zmniejszającą się szybkością. Jeżeli rodniki propagujące P^* będą zanikać w reakcji dwucząsteczkowej, ich stężenie będzie maleć zgodnie z zależnością hiperboliczną:

$$\frac{-d[P^*]}{dt} = 2k_t + \frac{1}{[P^*]_0} \quad (3)$$

lub

$$\frac{1}{[P^*]} = 2k_t \cdot t + \frac{1}{[P^*]_0} \quad (4)$$

gdzie: $[P^*]_0$ — stężenie rodników w chwili przerwania naświetlania, t — czas reakcji w ciemności.

Podstawienie $[P^*]$ przez wyrażenie $(R_p)/k_p[M]$ prowadzi do następującego równania opisującego przebieg polimeryzacji bez inicjowania (w ciemności):

$$\frac{k_t}{k_p} \cdot t = \frac{[M]_t}{(R_p)_t} - \frac{[M]_0}{(R_p)_0} \quad (5)$$

gdzie: t — czas mierzony od chwili przerwania naświetlania, $[M]_t$ i $(R_p)_t$ — wielkości mierzone po czasie t .

Stężenie wiązań podwójnych $[M]$ oraz szybkość polimeryzacji R_p można bezpośrednio wyznaczyć z danych uzyskanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej w warunkach izotermicznych (fotokalorymetria) [3, 20—30] lub RTIR (spektroskopia w podczerwieni w czasie realnym) [2, 32—34]. Wykres zależności $[M]/(R_p)$ od t powinien być linią prostą, która umożliwi obliczenie z jej nachylenia stosunku k_t/k_p . Z wartości tego stosunku oraz z wartości $k_t/k_p^{0.5}$ wyznacza się indywidualne wartości k_t i k_t^b (k_t^b — stała szybkości terminacji dwucząsteczkowej). Otrzymane wartości stałych są uśrednione na pewien okres reakcji w ciemności, np. pierwsze kilka — kilkadziesiąt sekund. Zakłada się, że

tak wyznaczone stałe reprezentują rzeczywiste stałe szybkości.

Uzyskane w ten sposób wartości stałych kinetycznych można rozpatrywać jako złożone wielkości wynikające z wielu procesów mających swój udział w procesach propagacji i terminacji. Stosując tę metodę wyznaczono stałe k_i i k_p w polimeryzacji serii wielofunkcyjnych (met)akrylanów w warunkach różnych konwersji wiązań podwójnych w przypadku polimeryzacji monomerów w masie [21—25, 28, 29, 33, 34], w matrycy polimerowej [26, 27] oraz wobec składnika ciekłokrystalicznego [30]. Stwierdzono m.in., że początkowy poziom wartości stałej k_p był rzędu $10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (diakrylany) oraz $10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (dimetakrylany), podczas gdy stała k_i w obszarze wolniejszych zmian uzyskiwała wartości rzędu $10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (diakrylany) oraz $10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (dimetakrylany).

MODELOWANIE KINETYKI POLIMERYZACJI — WYZNACZANIE MECHANIZMU TERMINACJI

Przedstawiony powyżej sposób wyznaczania stałych kinetycznych zakładał istnienie wyłącznie terminacji dwucząsteczkowej. Jednakże w polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych udział terminacji jednocząsteczkowej jest znaczny i powinna być ona brana pod uwagę podczas określania parametrów kinetycznych. Można więc założyć, że proces terminacji może przebiegać według jednego z trzech mechanizmów:

— jednocząsteczkowego (wszystkie końce rodnikowe łańcuchów zostają uwięzione w sieci),

— dwucząsteczkowego (zwykła reakcja pomiędzy dwoma makrorodnikami),

— mieszanego (równocześnie występujące mechanizmy jedno- i dwucząsteczkowy).

W warunkach niestacjonarnych (po przerwaniu inicjowania promieniowaniem UV) przebieg polimeryzacji można więc określić za pomocą następującego zestawu równań [31]:

Etap propagacji:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P^*] \quad (6)$$

Etap terminacji:

— terminacja jednocząsteczkowa

$$R_t^m = -\frac{d[P^*]}{dt} = k_t^m \cdot [P^*] \quad (7)$$

— terminacja dwucząsteczkowa

$$R_t^b = -\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_t^b \cdot [P^*]^2 \quad (8)$$

— terminacja mieszana

$$R_t^{\text{mix}} = -\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_t^b \cdot [P^*]^2 + k_t^m \cdot [P^*] \quad (9)$$

gdzie: k_p — stała szybkości propagacji, k_t^m — stała szybkości terminacji jednocząsteczkowej, k_t^b — stała szybkości termina-

cji dwucząsteczkowej, R_t^m — szybkość terminacji jednocząsteczkowej, R_t^b — szybkość terminacji dwucząsteczkowej, R_t^{mix} — szybkość terminacji mieszanej.

Po odpowiednim połączeniu i następnym scałkowaniu równań (6), (7), (8) i (9) otrzymujemy 3 modele przebiegu polimeryzacji w warunkach braku inicjacji i braku założenia stanu ustalonego. Każdy z modeli zakłada różny mechanizm terminacji:

— model terminacji jednocząsteczkowej (model I)

$$-\ln(1-p) = \frac{k_p}{k_t^m} [P^*]_0 \cdot (1 - \exp(-k_t^m \cdot t)) \quad (10)$$

— model terminacji dwucząsteczkowej (model II)

$$-\ln(1-p) = \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_t^b} \ln(1 + 2 \cdot [P^*]_0 \cdot k_t^b \cdot t) \quad (11)$$

— model terminacji mieszanej (model III)

$$-\ln(1-p) = \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_t^b} \ln \left\{ 1 + 2 \cdot [P^*]_0 \cdot \frac{k_t^b}{k_t^m} \cdot (1 - \exp(-k_t^m \cdot t)) \right\} \quad (12)$$

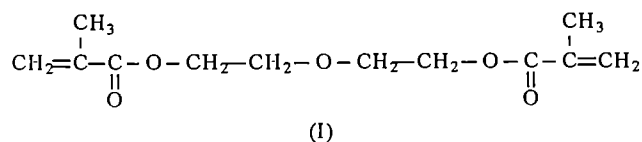
gdzie: p — stopień konwersji wiązań podwójnych w ciemności mierzony od chwili przerwania naświetlania.

Na podstawie powyższych modeli można wyznaczyć parametry: k_t^m , $k_t^b/[P^*]_0$, $k_p/[P^*]_0$ oraz stosunek k_t^b/k_p . Parametry te wykorzystano w omówieniu przebiegu polimeryzacji akrylanów w polimerowych środkach wiążących [35] oraz fotosieciowania akrylowanych silikonów [36, 37]. W publikacjach tych wnioski dotyczące mechanizmu wyciągano na podstawie podobieństwa stałych kinetycznych uzyskanych na podstawie różnych modeli.

W jednej z naszych wcześniejszych prac [31] wykorzystaliśmy wyżej przedstawione modele do wyznaczenia parametrów kinetycznych polimeryzacji serii monomerów di(met)akrylanowych o równej długości łańcucha estrowego, różniących się obecnością i rodzajem heteroatomu zawartego w tym łańcuchu; w polimeryzacji zmieniano konwersję, natężenie światła inicjującego oraz atmosferę (powietrze lub gaz obojętny). Do wyboru modelu najlepiej opisującego przebieg terminacji di(met)akrylanów zastosowano dwustopniową analizę statystyczną. Wykazała ona, iż w badanych warunkach terminacja przebiega według mechanizmu mieszane, a udział procesu jedno- i dwucząsteczkowego zależy od budowy monomeru, obecności tlenu atmosferycznego oraz stopnia przereagowania. Na podstawie porównania wyników uzyskanych z zastosowaniem modeli II i III udowodniono ponadto, że dyskusowanie mechanizmu terminacji jedynie na podstawie stałych kinetycznych wyznaczonych za pomocą modelu II może prowadzić do błędnych wniosków. Tylko model III prawidłowo opisywał obserwowane zależności kinetyczne.

W niniejszym artykule przeanalizowano kinetykę polimeryzacji modelowego monomeru wielofunkcyjnego — OEDM czyli 2,2-dimetakrylanu 2,2-oksydietylu [wzór (I)]. Reakcje różniły się konwersją grup funkcyj-

nych, temperaturą i stężeniem inicjatora. Do wyznaczenia stałych kinetycznych wykorzystano technikę modelowania z zastosowaniem metody kinetycznej, uwzględniając różne mechanizmy procesu terminacji przedstawione równaniami (10)—(12).



W dotychczasowych doniesieniach literaturowych określano zależność stałych kinetycznych od stopnia przereagowania wiązań podwójnych zakładając występowanie wyłącznie terminacji dwucząsteczkowej. W prezentowanej pracy po raz pierwszy przedstawiamy zależności stałych kinetycznych od konwersji wyznaczone z założeniem różnych mechanizmów terminacji: jednocząsteczkowego, dwucząsteczkowego oraz mieszanego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary

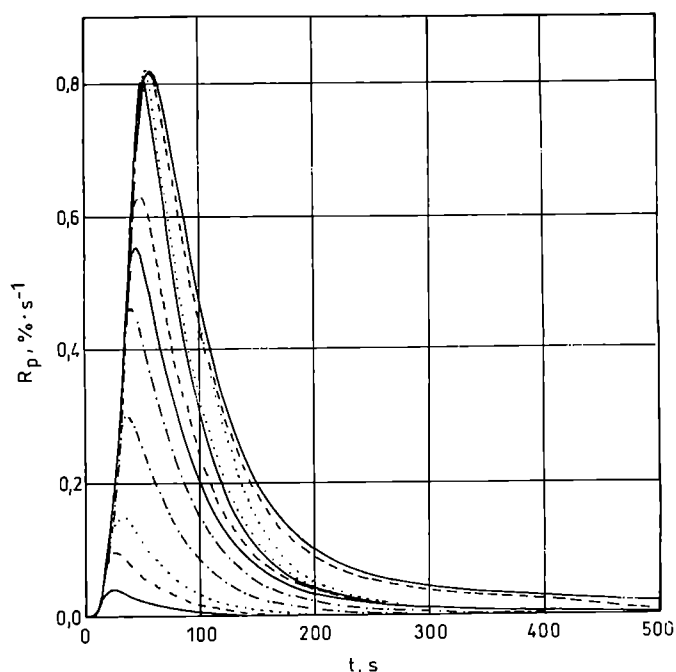
Przebieg polimeryzacji monitorowano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego (model DSC 605M, UNIPAN-TERMAL, Warszawa) zaopatrzonego w specjalnie zaprojektowaną pokrywę do badań fotokalorymetrycznych. Stosowano metodykę przedstawioną w pracy [31]. Polimeryzację inicjowano światłem o $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ (filtr kobaltowy) w obecności 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu (DMPA, "Irgacure 651", Ciba-Geigy) użytego w stężeniach 0,006, 0,03 lub 0,06 M. Natężenie światła padającego wynosiło $1,3 \text{ mW/cm}^2$. Do obliczeń przyjęto ciepło polimeryzacji 56 kJ/mol wiązań podwójnych [31].

Próbki monomeru — OEDM firmy Aldrich — o masie 10 mg umieszczano w otwartych aluminiowych naczynkach DSC średnicy 6,8 mm. Badania prowadzono w temperaturze 40 i 60°C. Przed pomiarem przez komorę kalorymetryczną przepuszczano argon specjalnej czystości przez ok. 10 min, w celu wyparcia powietrza z komory oraz usunięcia tlenu rozpuszczonego w próbce.

Pomiary z przerwaniem naświetlaniem prowadzono zamykając przesłone komory pomiarowej po wybranym czasie prowadzenia reakcji. Przykładowe krzywe kinetyczne w przypadku pomiarów po przerwaniu naświetlania wobec różnych stopni przereagowania przedstawia rys. 1.

Obliczenia

Analiza równań (10)—(12) wykazuje, że na ich podstawie można wyznaczyć k_t^m oraz iloczyny $k_p[P^\bullet]_0$ i $k_t^b[P^\bullet]_0$. Wartości te są rzeczywistymi parametrami modeli kinetycznych (I)—(III). Parametry te szacowano wykorzy-



Rys. 1. Szybkość polimeryzacji (R_p) OEDM [wzór (1)] w funkcji czasu (t) w przypadku różnych czasów naświetlania; maksimum każdej krzywej odpowiada chwili, w której przerwano naświetlanie. Najwyższa krzywa przedstawia przebieg polimeryzacji z ciągłym naświetlaniem; stężenie DMPA (2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu) 0,03 M, temp. 40°C
Fig. 1. Rate (R_p) of polymerization of OEDM (formula 1) as a function of time (t) at varying exposure times; in each curve the maximum corresponds to the moment when exposure was discontinued; the highest curve shows polymerization occurring under continuous exposure conditions; 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA), 0.03 M, temp. 40°C

stując doświadczalnie uzyskane wartości konwersji wiązań podwójnych (p) w ciemności. Ponieważ są to modele nieliniowe, szacowanie oparto na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów przez minimalizowanie funkcji przedstawionej równaniem (13) w odniesieniu do parametrów kinetycznych.

$$\text{SSE}(k_p[P^\bullet], k_t^m, k_t^b[P^\bullet]_0) = \left(\sum_{i=1}^N -\ln(1-p_i^{\text{exp}}) - f(k_p[P^\bullet], k_t^m, k_t^b[P^\bullet]_0, t_i) \right)^2 \quad (13)$$

gdzie: N — liczba punktów doświadczalnych, p_i^{exp} — ustalona doświadczalnie wartość współrzędnych p w punkcie " i " krzywej konwersji (w czasie t_i), $f(k_p[P^\bullet], k_t^m, k_t^b[P^\bullet]_0, t_i)$ — wartość funkcji opisanej przez jeden ze stosowanych modeli matematycznych (10)—(12).

W celu sprawdzenia poprawności otrzymanych modeli oraz znalezienia mechanizmu, według którego terminacja rzeczywiście przebiega (jednocząsteczkowego, dwucząsteczkowego lub mieszanego), zastosowaliśmy techniki statystyczne.

Pierwszy stopień analizy statystycznej oparty na analizie współczynnika korelacji (R^2) oraz wartości testu

F-Snedecora (F_{calc}) wykazał, że każdy z modeli dobrze pasuje do danych doświadczalnych i może być stosowany do wyznaczenia stałych kinetycznych. Wynika z tego, że mamy trzy prawidłowe modele, ale tylko jeden z nich opisuje rzeczywisty mechanizm terminacji. W celu wyboru tego modelu ponownie zastosowano analizę statystyczną. Na drugim etapie tej analizy przeprowadzono porównania modeli.

Ponieważ model mieszany można rozpatrywać jako model "pełny", pozostałe dwa modele powstają w wyniku redukcji modelu mieszanego. Oznacza to, że modele I i II są zagnieżdżone w modelu III i porównanie tych modeli można przeprowadzić za pomocą następującego równania:

$$F_{calc}^{comp} = \frac{\sigma_{mix}^2 - \sigma_{red}^2}{\sigma_{red}^2} \quad (14)$$

gdzie: σ_{mix}^2 — wariancja modelu mieszanego, σ_{red}^2 — wariancja modelu zredukowanego.

Procedura ta wymaga porównania modeli w parach (III z I i III z II), więc w każdym zestawie danych doświadczalnych uzyskiwaliśmy dwie wartości F_{calc}^{comp} . Wyznaczone wartości F_{calc}^{comp} porównywano z wartościami funkcji F-Snedecora podanymi w tabelach statystycznych w przypadku N-1 i 1 stopnia swobody oraz w przypadku poziomego ufności $\alpha = 0,05$. Jeżeli F_{calc}^{comp} jest mniejszy lub równy wartości krytycznej F-Snedecora (F_{crit}) obydwie modele, tj. model mieszany oraz rozpatrywany model zredukowany są równoważne w opisywaniu danych doświadczalnych. Oznacza to, że jeden rodzaj procesu terminacji (opisywany przez model zredukowany) jest dominujący i drugi rodzaj procesu terminacji można pominąć. Jeżeli obydwie wartości stosunku F_{calc}^{comp} są większe od wartości krytycznych funkcji F-Snedecora, obydwie procesy terminacji, tj. jedno- i dwucząsteczkowy są tak samo ważne i dane eksperymentalne najlepiej opisuje model mieszany.

Obliczenia wykazały, że w większości badanych przypadków $F_{calc}^{comp} \gg F_{crit}$, co oznacza występowanie w rzeczywistości mechanizmu mieszanego terminacji.

Jak wspomniano wyżej, podczas obliczeń wartości stałych kinetycznych uwzględnia się przedział czasowy reakcji w ciemności rzędu kilku do kilkudziesięciu sekund. Zbyt krótkie przedziały (kilkusekundowe) uniemożliwiają rozróżnienie pomiędzy modelami (wszystkie modele są równie dobrze dopasowane). W pracy niniejszej jako koniec zakresu czasowego przyjęto punkt, w którym pochodna względem czasu zmniejsza się do wartości rzędu 10^7 . Ze względu na pewną bezwładność aparatury DSC, chwila przerwania inicjowania nie powoduje ostrego spadku rejestrowanej szybkości polimeryzacji, natomiast zaraz po odcięciu dopływu światła na krzywej $R_p = f(t)$ pojawia się niewielkie zaokrąglenie. Dlatego jako punkt początkowy obliczeń przyjęto punkt przegięcia omawianej krzywej. Otrzymane wartości stałych kinetycznych są więc uśrednione na przyjęty okres reakcji w ciemności.

Aby uzyskać indywidualne wartości stałych kinetycznych, przyjęliśmy założenie punktowego stanu pseudo-stacjonarnego w chwili przerwania naświetlania [25] (czas pomiaru jest tak krótki, że zmiana stężenia rodników w tym czasie jest do pominięcia). Wykorzystano następujące równania:

— w przypadku modelu terminacji jednocząsteczkowej (model I):

$$R_{p0}^m = \frac{2k_p}{k_t^m} [M]_0 \phi \quad (15)$$

— w przypadku modelu terminacji dwucząsteczkowej (model II):

$$R_{p0}^b = \frac{2k_p}{(k_t^b)^{0,5}} [M]_0 \phi^{0,5} \quad (16)$$

— w przypadku modelu terminacji mieszanej (model III):

$$R_{p0}^{mix} = \frac{k_p}{4k_t^b} [M]_0 \left\{ \left[(k_t^m)^2 + 16\phi k_t^b \right]^{0,5} - k_t^m \right\} \quad (17)$$

gdzie: $\phi = I_a \cdot \Phi$, I_a — natężenie światła absorbowanego, Φ — wydajność kwantowa inicjowania przez DMPA; indeks "0" oznacza parametry w chwili przerwania naświetlania.

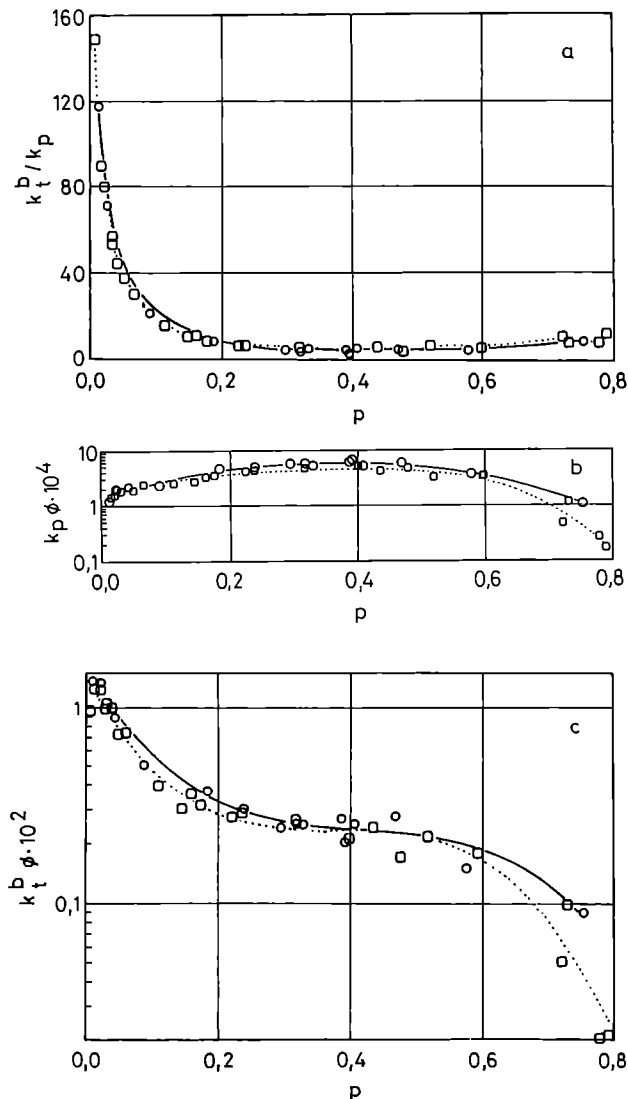
Wykorzystując wartości parametrów k_t^b/k_p oraz k_t^m określone z modeli I—III oraz równań (15)—(17) wyznaczyliśmy iloczyn $k_p\phi$ oraz $k_t^b\phi$. W przypadkach, gdy stosowano różne stężenia inicjatora, zmianie ulegał również współczynnik ϕ . Aby umożliwić porównanie wyników, w przypadku stężeń DMPA 0,006 oraz 0,06 M przeliczano wyznaczone wartości liczbowe stałych kinetycznych tak, aby wartość stałej ϕ odpowiadała stężeniu DMPA 0,03 M.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wyniki analizy statystycznej wskazujące na model najlepiej dopasowany nie są jednoznaczne w przypadku najmniejszych stopni przereagowania wiązań podwójnych. Od ok. 7% przereagowania analiza statystyczna zaczyna wskazywać wyraźnie na najlepsze dopasowanie modelu III, czyli na mieszany mechanizm terminacji. Mechanizm ten występuje do dużych stopni przemiany. Gdy konwersje są największe pojawia się mechanizm jednocząsteczkowy, co jest zgodne z ogólnie akceptowanym poglądem o stopniowym wzroście udziału terminacji jednocząsteczkowej wraz ze stopniem przereagowania, aż do dominacji tego mechanizmu po przekroczeniu temperatury zeszklenia układu. Na uwagę zasługuje fakt, że w żadnym przypadku analiza statystyczna nie wykazała występowania czystego mechanizmu dwucząsteczkowego. Sugeruje to, że w polimeryzacji badanych monomerów już od początku reakcji udział terminacji jednocząsteczkowej jest znaczny i nie można dyskutować przebiegu polimeryzacji jedynie na podstawie terminacji dwucząsteczkowej.

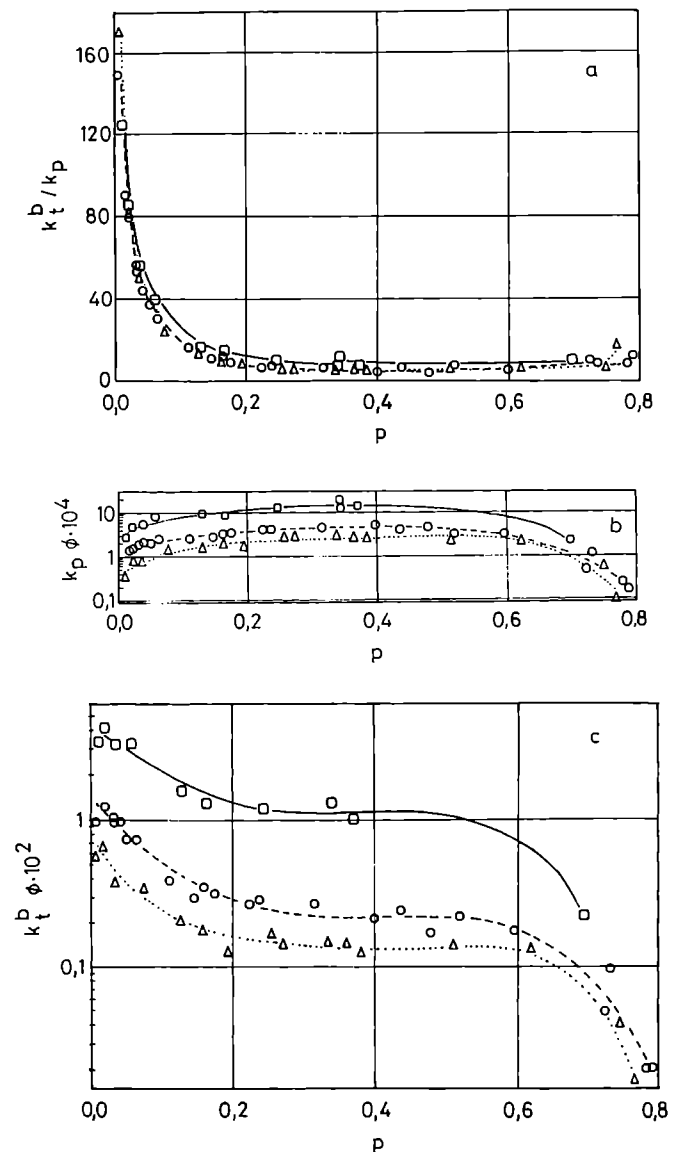
Opis przebiegu polimeryzacji za pomocą modelu terminacji dwucząsteczkowej (model II)

Rysunki 2 i 3 przedstawiają zależności stałych kinetycznych od stopnia przereagowania wiązań podwój-



Rys. 2. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu II w funkcji konwersji wiązań podwójnych w różnej temperaturze: 40°C (···) i 60°C (—) (stężenia DMPA 0,03 M): a) k_t^b/k_p ; b) $k_p \phi$; c) $k_t^b \phi$, gdzie k_t^b — stała szybkości terminacji dwucząsteczkowej, k_p — stała szybkości propagacji, ϕ — iloczyn natężenia światła absorbowanego i wydajności kwantowej inicjowania. Podano wartości stałych w przypadku wszystkich pomiarów, niezależnie od wskazań analizy statystycznej na model najlepiej dopasowany

Fig. 2. Model II kinetic constants in relation to the degree of conversion of double bonds at temperatures of 40°C (···) and 60°C (—); DMPA, 0.03 M: (a) k_t^b/k_p , (b) $k_p \phi$, (c) $k_t^b \phi$, where k_t^b is the bimolecular termination rate constant, k_p is the propagation rate constant, ϕ is the product of absorbed light intensity by quantum yield of initiation. Constants are given for all measurements regardless of which model is seen in terms of statistical analysis to yield the best fit.



Rys. 3. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu II w funkcji konwersji wiązań podwójnych wobec różnych stężeń DMPA: 0,006 M (—); 0,03 M (---); 0,06 M (···) (temp. 40°C): a) k_t^b/k_p ; b) $k_p \phi$; c) $k_t^b \phi$. Oznaczenia parametrów jak na rys. 2. Wartości stałych zostały przeliczone tak, że w każdym przypadku ϕ odpowiada stężeniu DMPA 0,03 M
 Fig. 3. Model II kinetic constants in relation to the degree of conversion of double bonds at various DMPA concentrations: 0.006 M (—), 0.03 M (---), 0.06 M (···) (temp. 40°C); (a) k_t^b/k_p , (b) $k_p \phi$, (c) $k_t^b \phi$ (for symbols, see Fig. 2). Constants are recalculated so that in each case ϕ corresponds to DMPA concentration of 0.03 M

nych, obliczone za pomocą modelu II. Widać z nich, że od samego początku reakcji stosunek k_t^b/k_p , gwałtownie maleje (rys. 2a i 3a). Po przekroczeniu ok. 20% konwersji stosunek ten stabilizuje się na prawie stałym poziomie, co wskazuje, że mechanizm terminacji staje się całkowicie uwarunkowany dyfuzją reakcyjną. Stosunek k_t^b/k_p osiąga prawie stałą wartość ok. 6, co jest wartością zbliżoną do przytaczanych w literaturze [23, 33].

Doniesienia literaturowe wskazują, że mierzona stała szybkości propagacji powinna mieć względnie niezmienną wartość od początku reakcji aż do dużego stopnia przereagowania. Uzyskane przez nas wartości $k_p \cdot \phi$ początkowo nieco rosną wraz z konwersją, by osiągnąć poziom zbliżony do stałego począwszy od ok. 10% przereagowania (rys. 2b i 3b). Taki wzrost k_p od początku reakcji może wynikać z dużego błędu pomiaru w obszarze małych konwersji. Ponadto, względne błędy założenia istnienia stanu pseudostacjonarnego są największe w obszarach, w których stałe kinetyczne zmieniają się gwałtownie, a więc na początku i na końcu reakcji. Stałość wartości $k_p \cdot \phi$ wynika z faktu, iż propagacja kontrolowana jest reakcją chemiczną do dość dużych stopni przereagowania. W chwili, gdy staje się ona uzależniona od dyfuzji (ok. 50% przereagowania), k_p zaczyna maleć.

Rysunki 2c i 3c przedstawiają zmiany pozornej stałej szybkości terminacji $k_t^b \cdot \phi$ wraz ze wzrostem konwersji. Kształt tych krzywych jest zgodny z danymi literaturowymi [20, 23, 24, 26, 27]. Obserwuje się początkowe zmniejszenie stałej szybkości do ok. 20% konwersji (w pobliżu maksymalnej szybkości polimeryzacji), następnie odcinek bardzo powolnego spadku i ponowne szybkie zmniejszanie $k_t^b \cdot \phi$ (ok. 50% konwersji). Odpowiada to kolejno etapom polimeryzacji, w których proces terminacji jest uwarunkowany dyfuzją translacyjno-segmentową (pierwszy szybki spadek k_t^b), a następnie dyfuzją reakcyjną. Ze względu na proporcjonalność k_t^b do $k_p \cdot [M]$ na tym drugim etapie, $k_t^b \cdot \phi$ maleje powoli, proporcjonalnie do zużywania się monomeru. W obszarze największych konwersji $k_p \cdot \phi$ staje się również kontrolowana dyfuzją i zaczyna maleć, a równocześnie następuje ponownie szybszy spadek $k_t^b \cdot \phi$.

Wpływ temperatury

Wpływ temperatury na wartości stałych kinetycznych pokazuje rys. 2. Ustabilizowany poziom wartości stosunku k_t^b/k_p , wydaje się mało zależeć od temperatury, chociaż w wyższej temperaturze początkowy spadek wartości k_t^b/k_p jest nieco mniej gwałtowny. Wyznaczone wartości $k_t^b \cdot \phi$ i $k_p \cdot \phi$ są nieco większe w wyższej temperaturze, co jest zgodne z ogólnym wpływem temperatury na stałe kinetyczne. Wzrost temperatury powoduje również przesunięcie odcinka powolnych zmian wartości $k_t^b \cdot \phi$ (a więc i k_t^b/k_p) do obszaru większych konwersji. Wynika to z faktu, iż wzrost temperatury reakcji zwiększa dyfuzyjność cząstek reagujących oraz ruchliwość sieci polimerowej i proces terminacji staje się kontrolowany przez dyfuzję reakcyjną w zakresie większych stopni przereagowania.

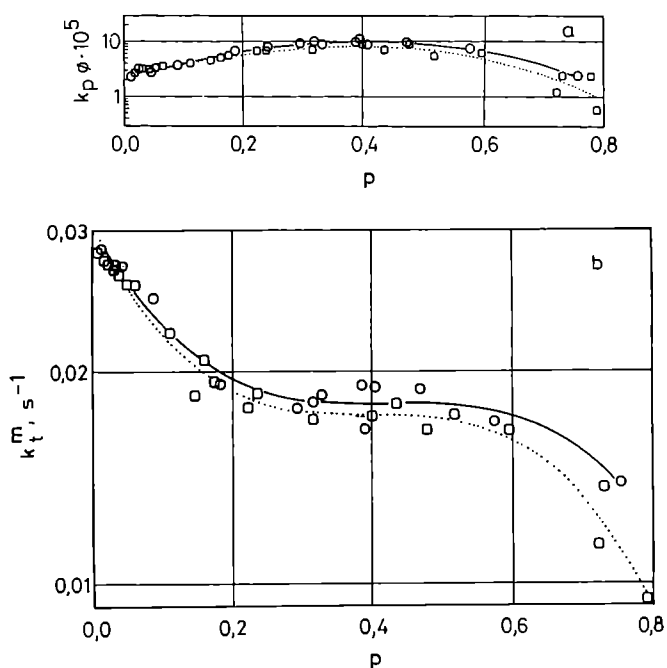
Wpływ stężenia inicjatora

Dane przytoczone na rysunku 3 wskazują, że wzrost szybkości inicjowania powoduje spadek $k_t^b \cdot \phi$ oraz $k_p \cdot \phi$. Zwiększenie stężenia inicjatora prowadzi też do zwiększenia szybkości reakcji, a więc i gęstości usieciowania (w wyniku opóźnienie relaksacji objętościowej wzglę-

dem reakcji), co może spowodować zmniejszenie wartości stałych kinetycznych. Ponieważ stosunek k_t^b/k_p , również maleje ze wzrostem stężenia, oznacza to, że wzrost gęstości sieci silniej hamuje k_t^b niż k_p .

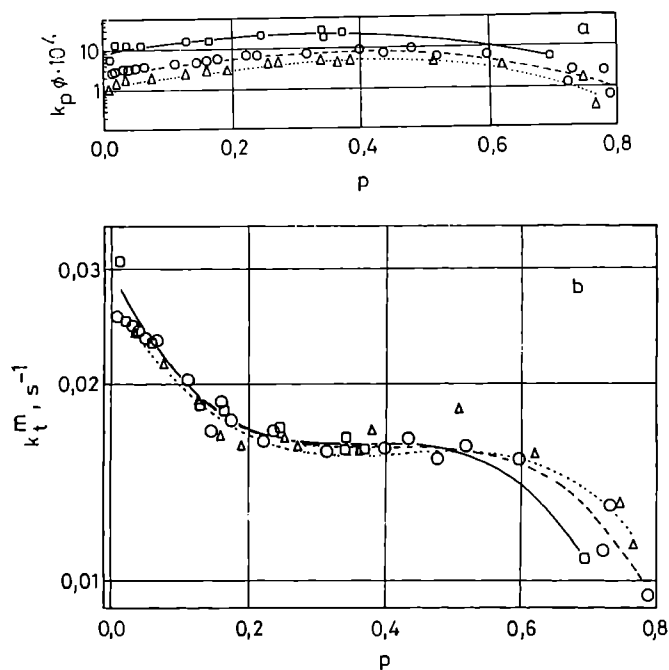
Opis przebiegu polimeryzacji za pomocą modelu terminacji jednocząsteczkowej (model I)

W doniesieniach literaturowych nie dyskutowano dotychczas zależności stałych kinetycznych wyznaczonych z założeniem terminacji wyłącznie jednocząsteczkowej od stopnia przereagowania. Dane przedstawione na rys. 4 i 5 (dotyczące wszystkich oznaczeń, niezależnie od wskazania analizy statystycznej) wyraźnie pokazują, że przyjęcie takich założeń do wyznaczenia stałych kinetycznych nie zmienia ogólnie przyjętego obrazu zależności tych stałych od stopnia przereagowania. Obserwujemy pewne *plateau* na krzywych $k_p \cdot \phi = f(p)$ (z wyjątkiem bardzo małych konwersji) oraz zmniejszanie się wartości $k_t^b \cdot \phi$ w obszarze dużych kon-



Rys. 4. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu I w funkcji konwersji wiązań podwójnych w różnej temperaturze: 40°C (···) i 60°C (—) (stężenie DMPA 0,03 M); a) $k_p \cdot \phi$; b) $k_t^b \cdot \phi$, gdzie k_t^b — stała szybkości terminacji jednocząsteczkowej, pozostałe oznaczenia parametrów jak na rys. 2. Podano wartości stałych w przypadku wszystkich pomiarów, niezależnie od wskazań analizy statystycznej na model najlepiej dopasowany

Fig. 4. Model I kinetic constants in relation to the degree of conversion of double bonds at temperatures of 40°C (···) and 60°C (—) (DMPA concentration 0.03 M), where k_t^b is the monomolecular termination rate (for other symbols, see Fig. 2). Constants are given for all measurements regardless of which model is indicated by statistical analysis to be the best fit



Rys. 5. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu I w funkcji konwersji wiązań podwójnych wobec różnych stężeń DMPA: 0,006 M (—); 0,03 M (---); 0,06 M (···) (temperatura 40°C); a) $k_p \phi$; b) k_t^m . Oznaczenia parametrów jak na rys. 3 i 4. Wartości stałych zostały przeliczone tak, że w każdym przypadku ϕ odpowiada stężeniu DMPA 0,03 M

Fig. 5. Model I kinetic constants in relation to the degree of conversion of double bonds at varying DMPA concentrations: 0.006 M (—), 0.03 M (---), 0.06 M (···) (temp. 40°C); (a) $k_p \phi$, (b) k_t^m (for symbols, see Figs. 3 and 4). Constants are recalculated so that in each case ϕ corresponds to DMPA concentration of 0.03 M

wersji. Wyraźnie widoczne są również trzy zakresy krzywej $k_t^m = f(p)$: szybki spadek, zakres powolnych zmian oraz ponowny spadek. Należy jednak pamiętać, że stałe terminacji wyznaczone za pomocą zarówno modelu I, jak i II odzwierciedlają wszystkie procesy wpływające na przebieg terminacji, a więc przede wszystkim procesy dyfuzyjne oraz udział procesów terminacji o innym mechanizmie (w przypadku modelu I — udział terminacji dwucząsteczkowej, w przypadku modelu II — udział terminacji jednocząsteczkowej). Sugeruje to, że w warunkach ciągłego inicjowania wszystkie procesy terminacji, w tym modelu reprezentowane przez k_t^m , ulegają spowolnieniu w miarę przebiegu reakcji.

Wpływ temperatury

Wzrost temperatury reakcji powoduje zwiększenie wartości obydwu stałych kinetycznych, k_p i k_t^m (rys. 4).

Wpływ stężenia inicjatora

Wzrost stężenia inicjatora wywołuje spadek stałych szybkości $k_p \phi$, analogicznie jak w modelu II (rys. 5a). Zakres powolnych zmian zaczyna się najwcześniej w przypadku największego stężenia DMPA (rys. 5b).

Wskazuje to, że szybszy wzrost gęstości sieci wywołuje wcześniejsze uzależnienie terminacji od dyfuzji reakcyjnej. Zakres wolnych zmian kończy się najpóźniej (w obszarze największych konwersji) również w warunkach największego stężenia inicjatora. W tym przypadku największa szybkość polimeryzacji powoduje największe opóźnienie relaksacji objętościowej względem reakcji chemicznej, a więc najdłuższe utrzymanie zwiększonej ruchliwości polimeryzującego układu. Tak więc proces propagacji staje się uzależniony od dyfuzji monomeru tym później, im szybsze jest inicjowanie. Podobny wniosek można wyciągnąć również z wyników uzyskanych na podstawie modelu II (rys. 3c), jednakże ze względu na różnicę w wartościach $k_t^b \phi$ w przypadku różnych stężeń inicjatora, zależność ta jest słabiej zauważalna.

Opis przebiegu polimeryzacji za pomocą modelu terminacji mieszanej (model III)

Zależności parametrów kinetycznych od konwersji wyznaczone na podstawie modeli I i II układają się w określony ciąg logiczny niezależnie od wskazań analizy statystycznej na model najlepiej dopasowany w odniesieniu do danego pomiaru (danej wartości p).

W przypadku modelu mieszanego sytuacja jest odmienna. Parametry kinetyczne układają się w ciąg logiczny jedynie wtedy, gdy analiza statystyczna wskazuje na poprawność tego modelu. Jeśli model mieszany jest statystycznie niepoprawny, to wyznaczone parametry kinetyczne przybierają wartości znacznie odbiegające od oczekiwanych lub wyznaczenie parametrów jest wręcz niemożliwe. Dlatego w dyskusji można brać pod uwagę jedynie wartości parametrów kinetycznych określone w przypadkach, gdy model III najlepiej opisuje dane doświadczalne. Tylko takie wyniki przedstawiają rys. 6 i 7; jest to również pierwsza próba wyznaczenia zależności stałych kinetycznych od stopnia przebiegu reakcji za pomocą modelu terminacji mieszanej.

Ze względu na skomplikowane obliczenia, otrzymane wyniki, zwłaszcza indywidualne stałe kinetyczne, są bardzo wrażliwe na błędy pomiaru oraz niedokładności instrumentalne. Z tego powodu należy oczekiwać

Rys. 6. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu III w funkcji konwersji wiązań podwójnych w różnej temperaturze: 40°C (···) i 60°C (—) (stężenie DMPA 0,03 M); a) k_t^b/k_p ; b) $k_p \phi$; c) $k_t^b \phi$; d) k_t^m . Oznaczenia parametrów jak na rys. 2 i 4. Podano wartości stałych tylko w przypadku wyników najlepiej opisywanych przez model terminacji mieszanej

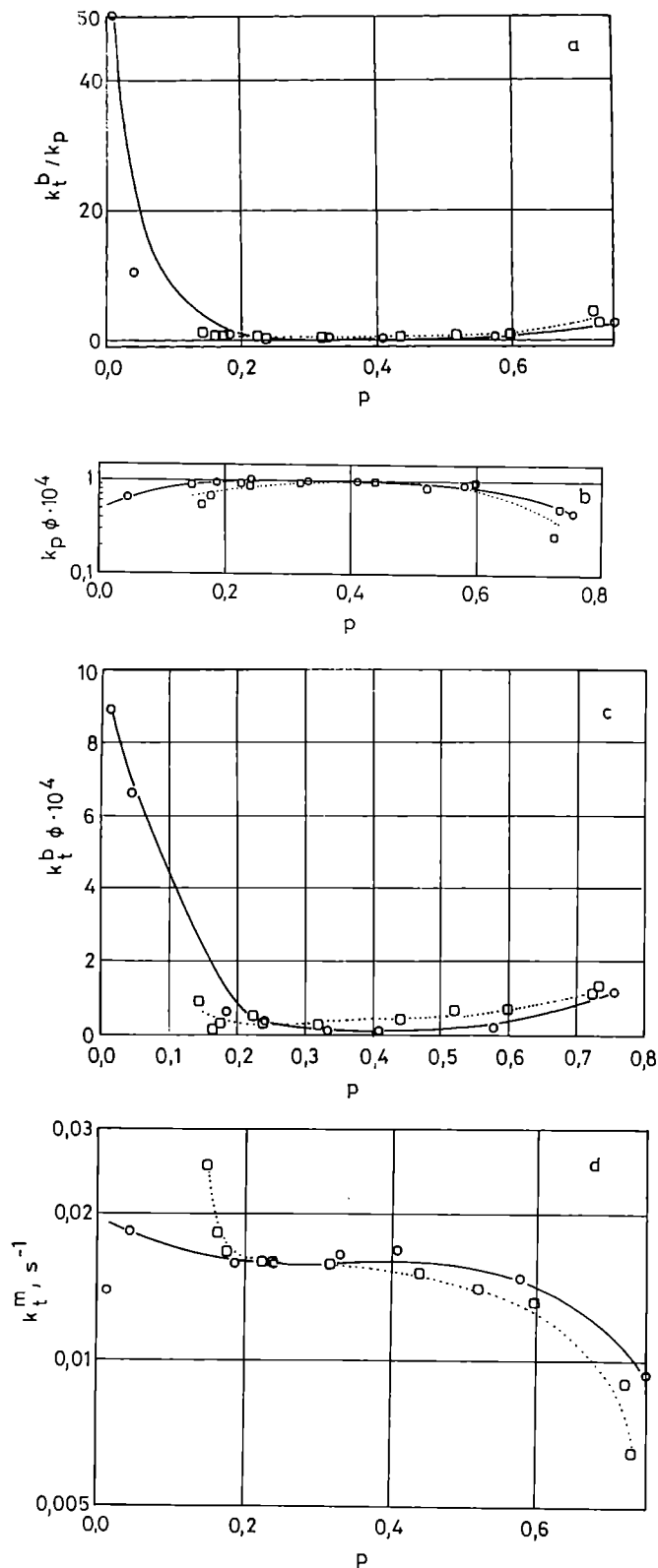
Fig. 6. Model III constants in relation to the degree of conversion of double bonds at temperatures of 40°C (···) and 60°C (—) (DMPA concentration, 0.03 M); (a) k_t^b/k_p , (b) $k_p \phi$, (c) $k_t^b \phi$, (d) k_t^m (for symbols, see Figs 2 and 4). Constants are given only for data best reproduced by the mixed-type model

mniejszej dokładności wyników niż w przypadku pozostałych modeli.

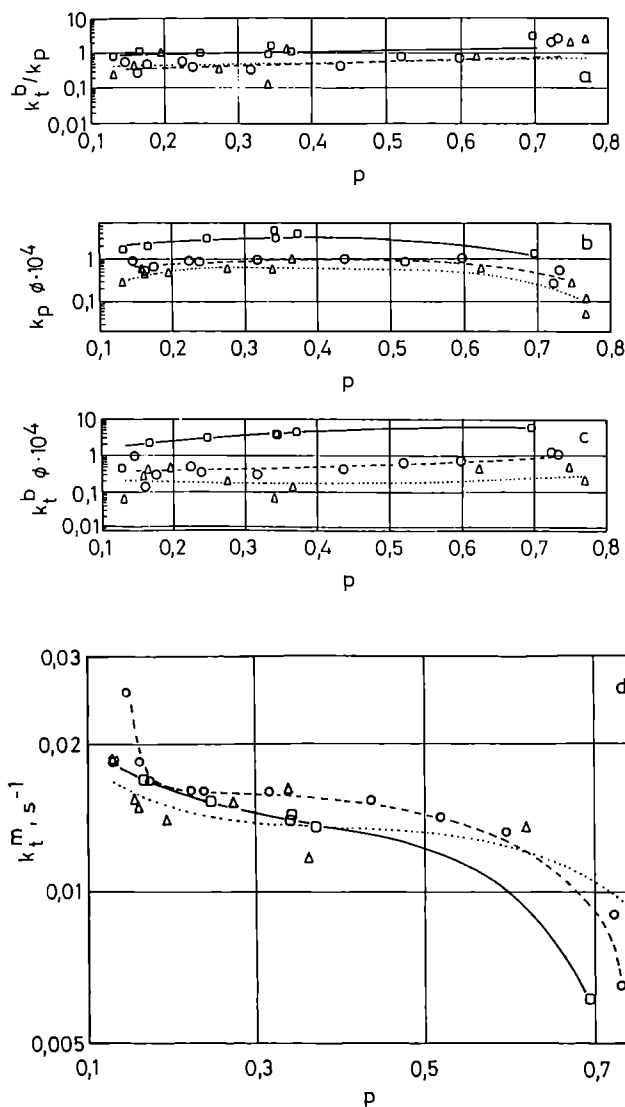
Otrzymane rezultaty wykluczają możliwość uwzględnienia na wykresach wartości stałych kinetycznych w obszarze małych stopni przereagowania, gdzie następuje gwałtowna zmiana tych stałych ($k_t^b\phi$, k_t^m ,

k_t^b/k_p^m). Dlatego w większości przypadków obserwujemy dopiero ich ustabilizowany poziom oraz ewentualne dalsze zmiany.

Porównanie wyników uzyskanych na podstawie modeli I i III wskazuje, że stałe k_t^m są w modelu III nieco



Rys. 6.



Rys. 7. Stałe kinetyczne wyznaczone na podstawie modelu III w funkcji stopnia konwersji wiązań podwójnych wobec różnych stężeń DMPA: 0,006 M (—), 0,03 M (---), 0,06 M (···) (temperatura 40°C): a) k_t^b/k_p ; b) $k_p\phi$; c) $k_t^b\phi$, d) k_t^m . Oznaczenia parametrów jak na rys. 2, 4 i 6. Podano wartości stałych tylko w przypadku pomiarów najlepiej opisanych przez model terminacji mieszanej. Wartości stałych zostały przeliczone tak, że w każdym przypadku ϕ odpowiada stężeniu DMPA 0,03 M

Fig. 7. Model III kinetic constants in relation to the degree of conversion of double bonds at various DMPA concentrations: 0.006 M (—), 0.03 M (---), 0.06 M (···) (temp. 40°C): (a) k_t^b/k_p , (b) $k_p\phi$, (c) $k_t^b\phi$, (d) k_t^m (for symbols, see Figs. 2, 4 and 6). Constants are given only for measurements best reproduced by the model; they are recalculated so that in each case ϕ corresponds to DMPA concentration of 0.03 M

mniejsze. Stosunki k_t^b/k_p osiągają wartości znacznie mniejsze niż wyznaczone zgodnie z modelem II. Wynika to z faktu, że ogólna stała terminacji k_t została rozdzielona na dwie składowe: k_t^b i k_t^m .

Zachowanie się stałej $k_p\phi$ jest analogiczne do obserwowanego w przypadku modelu II: stała rośnie wraz z temperaturą reakcji oraz maleje ze wzrostem stężenia inicjatora.

Wartości stałej k_t^m maleją z konwersją w sposób analogiczny do obserwowanego w modelu I, jak również analogiczny jest wpływ temperatury oraz stężenia inicjatora na ten parametr (rys. 6d 7d). Wyraźnie zaznaczona w obszarze większych konwersji tendencja do wzrostu wartości stałej k_t^m ze wzrostem stężenia DMPA dobrze oddaje fakt, że pułpowanie rodników jest bardziej nasilone pod wpływem większej gęstości sieci (lub większej liczby mikrożeli). Równocześnie poziom stałej $k_t^b\phi$, która zależy od ruchliwości rodników, jest największy w przypadku najmniejszego stężenia inicjatora (najmniejsza gęstość sieci).

Także w tym modelu stosunek k_t^b/k_p rośnie ze zmniejszaniem się stężenia inicjatora ponownie wskazując, że wzrost gęstości sieci w większym stopniu wpływa na k_t^b niż na k_p . Niewielka (ułamkowa) wartość tego stosunku sugeruje, że w warunkach doświadczenia udział terminacji dwucząsteczkowej nie jest duży (stała szybkości terminacji mniejsza od stałej szybkości propagacji), a przeważającym mechanizmem terminacji jest pułpowanie rodników w sieci.

PODSUMOWANIE

Zależności stałych kinetycznych od konwersji otrzymane z wykorzystaniem trzech różnych modeli procesu terminacji są jakościowo zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi przebiegu polimeryzacji monomerów zarówno dwufunkcyjnych, jak i wielofunkcyjnych. W dotychczas publikowanych pracach zależności te otrzymywano w przypadku multi(met)akrylanów z uwzględnieniem terminacji jedynie dwucząsteczkowej — równania (2) i (5). Wykorzystywany przez nas model II jest odpowiednikiem równania (5), bez stosowanych w nim uproszczeń obliczeniowych. Użycie równań (16) i (17) opisujących stan stacjonarny z założeniem terminacji jednocząsteczkowej lub mieszanej [obok klasycznego równania (16) dotyczącego modelu II] pozwoliło na wyznaczenie indywidualnych stałych kinetycznych z modeli I i III.

Wyniki obliczeń otrzymane na podstawie wszystkich trzech stosowanych modeli prawidłowo obrazują zależność stałych kinetycznych od takich parametrów reakcji, jak temperatura i stężenie fotoinicjatora. Model terminacji mieszanej, opisując oddzielnie wpływ warunków reakcji na proces pułpowania rodników oraz na chemiczną reakcję makrorodników ze sobą, najlepiej odzwierciedla procesy zachodzące podczas polimeryza-

cji monomerów wielofunkcyjnych. Wyniki uzyskane za pomocą tego modelu wiążą ze sobą zależności otrzymane z zastosowaniem modelu I (analogiczne zachowanie się k_t^m) oraz modelu II (analogiczne zachowanie się pozostałych parametrów). Wyniki te wskazują również, że w warunkach doświadczalnych stosowanych w niniejszej pracy udział terminacji jednocząsteczkowej jest istotny.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego KBN, grant nr 3 T09b 075 16.

LITERATURA

1. Kloosterboer J. G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **84**, 1.
2. Decker C.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 539.
3. Anseth K. S., Newman S. M., Bowman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 177.
4. Kurdikar D. L., Peppas N. A.: *Macromolecules* 1994, **27**, 4084.
5. Soh S. K., Sundberg D. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982, **20**, 1315.
6. Sack R., Schulz G. V., Meyerhoff G.: *Macromolecules* 1988, **21**, 3345.
7. Ballard M., Napper D. H., Gilbert R. G.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984, **22**, 320.
8. Carswell T. G., Hill D. J. T., Londero D. I., O'Donnel J. H., Pomery P. J., Winzor C. L.: *Polymer* 1992, **33**, 137.
9. Soh S. K., Sundberg D. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982, **20**, 1299.
10. Sticler M.: *Makromol. Chem.* 1983, **184**, 2563.
11. Buback M., Huckestein B., Russel G. T.: *Makromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 539.
12. Zhu S., Tian Y., Hamielec A. E., Eaton D. R.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1144.
13. Okay O.: *Polymer* 1994, **35**, 796.
14. Cook W. D.: *Polymer* 1992, **33**, 2152.
15. Cook W. D.: *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* 1993, **31**, 1053.
16. Anseth K. S., Bowman C. N.: *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* 1995, **33**, 1769.
17. Bowman C. N., Peppas N. A.: *Macromolecules* 1991, **24**, 1914.
18. Buback M.: *Makromol. Chem.* 1991, **191**, 1575.
19. Batch G., Macosko C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **44**, 1711.
20. Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Polymer* 1994, **35**, 15.
21. Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Polymer* 1994, **35**, 3243.
22. Anseth K. S., Bowman C. N., Peppas N. A.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1994, **32**, 139.
23. Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1994, **27**, 650.
24. Anseth K. S., Kline L. M., Walker T. A., Anderson K. J., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2491.

25. Tryson G. R., Shulz A. R.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979, **B17**, 2059.
26. Mateo J. L., Serrano J., Bosch P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 1285.
27. Mateo J. L., Calvo M., Serrano J., Bosch P.: *Macromolecules* 1999, **32**, 5243.
28. Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Polymer* 1999, **40**, 1403.
29. Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1999, **B151**, 285.
30. Nwabunma D., Kim K. J., Lin Y., Chien L. C., Kyu T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6806.
31. Andrzejewska E., Bogacki M. B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 1649.
32. Anseth K. S., Decker C., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1995, **28**, 4040.
33. Decker C., Elzaouk B.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 1155.
34. Decker C., Elzaouk B., Decker D.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 173.
35. Timpe H.-J., Strehmel B.: *Macromol. Chem.* 1991, **192**, 771.
36. Müller U.: *J. Macromol. Sci.-Pure. Appl. Chem.* 1994, **A31**, 1905.
37. Müller U., Jockusch S., Timpe H.-J.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 2755.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów. Cz. II. Wielowymiarowa teoria zarodkowania i przykłady jej stosowania
- Kinetyka modelowania fotopolimeryzacji sieciującej i liniowej. Część II (*wersja angielska*)
- Modyfikowane poliuretany do zastosowań biomedycznych
- Badania nad syntezą oligomerycznych węglanów sililenowych — reakcje modelowe
- Rola chlorku magnezu jako nośnika katalizatorów Zieglera—Natty
- Temperaturowa kalibracja różnicowego kalorymetru 605 firmy UNIPAN-TERMAL w trybie chłodzenia (*wersja angielska*)
- Korelacja pomiędzy wydłużeniem względnym przy zerwaniu utwardzonych spoiw a odpornością zawierających je kompozytów na działanie niskiej temperatury
- Akryloamidowe pochodne skrobi w układach dwufazowych służących do oczyszczania białek. Cz. I. Synteza, właściwości i diagramy fazowe
- Modelowanie problemu odwrotnego do problemu rozszerzenia strugi polimerów za pomocą systemu "POLYFLOW"
- Badania właściwości żywic epoksy-oksotiolanowych (*wersja angielska*)