

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

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

Zakład Chemii Fizycznej Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

e-mail: szafko@mailbox.tuniv.szczecin.pl

Metodyka badania polimeryzacji rodnikowej

Cz. I. OZNACZANIE POCZĄTKOWEJ, STACJONARNEJ SZYBKOŚCI POLIMERYZACJI METODĄ DYLATOMETRYCZNĄ

METHODS FOR STUDYING RADICAL POLYMERIZATION. Part I. DILATOMETRIC DETERMINATION OF THE INITIAL STATIONARY POLYMERIZATION RATE

Summary — Methods are described for processing the primary dilatometric data to study the course of radical polymerization. The primary data include $p(t)$, *viz.*, the degree of monomer conversion (p) measured continuously as a function of time (t). The data processing methods include the graphical differentiation which is used to evaluate $d[p(t)]/dt = f(t)$, the calculation of $p(t_i)/t_i$ at the i th measurement followed by averaging of results, the calculation of $\Sigma p(t)/\Sigma \Delta t$, which also averages the results, *etc.* These methods rely on an empirical assumption, *viz.*, that at initial polymerization stages (yields < 10%), the function $p(t) = f(t)$ is rectilinear and the polymerization is described by a first-order ($n = 1$) kinetic equation. The empirical methods are shown to produce considerable errors in the calculation of the initial stationary, both uncorrelated (s^{-1}) and correlated ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot s^{-1}$), polymerization rate. A new method is suggested to process primary dilatometric data that is consistent with the kinetics of the process. Analytical integral equations are given (eqns. 10, 31, 33) that describe polymerization of the order (n) of 1, 3/2, or 2; for $1 < n < 2$, approximate solutions are given (eqns. 37, 38). The left-hand side of each equation expresses directly the initial (stationary) rate of monomer depletion from its original concentration level, $[M]_0$. When multiplied by $[M]_0$ the left-hand sides of the equations express the correlated rates of polymerization, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot s^{-1}$. The integral equations allow to establish the order of the polymerization reaction with respect to the monomer and also to disclose whether the order is dependent on, or independent from, $[M]_0$. Studies on the classical and nonclassical kinetics (involving nanotubes SWCNT that modify both the kinetics of polymerization and the properties of products) in the polymerizations of acrylonitrile (AN) and methyl methacrylate (MMA) carried out in solutions of dimethylformamide (DMF) in the presence of various azo compound initiators (Figs. 1—4) are presented to illustrate the use of the integral equations.

Key words: radical polymerization, kinetics of polymerization, dilatometry, data processing methods, vinyl monomers, acrylonitrile, methyl methacrylate, azo compound initiators.

Proces polimeryzacji rodnikowej poznano w latach 1930—1940. Stwierdzono wtedy łańcuchowy charakter

tego procesu [1], co pociągało za sobą konieczność badania poszczególnych reakcji elementarnych. Mecha-

nizm polimeryzacji, podobnie jak mechanizmy innych złożonych reakcji, może być analizowany metodami kinetycznymi. W przypadku polimeryzacji powszechnie stosuje się dylatometrię [2] ze względu na jej dokładność, ciągłość pomiaru (poczynając od tzw. czasu „zerowego” i początkowej małej konwersji monomeru) oraz powtarzalność (± 2 –3%). Początkowe stadium polimeryzacji (w przedziale małych stopni przereagowania) stanowi najbardziej dogodny etap do przeprowadzenia dokładnych badań kinetycznych. W tych bowiem warunkach produkty polimeryzacji (makrocząsteczki) nie wpływają jeszcze na przebieg procesów elementarnych, do których można wówczas stosować ogólne zasady kinetyki klasycznej.

TEORETYCZNE PODSTAWY METODY DYLATOMETRYCZNEJ

Podstawą metody dylatometrycznej [2] jest zjawisko zmniejszania się objętości właściwej polimeru (produktu) w stosunku do początkowej objętości właściwej monomeru. Pomiar zmian objętości w toku polimeryzacji pozwala na wyznaczenie stopnia przereagowania (p) w funkcji czasu (t), a w konsekwencji — na obliczenie szybkości polimeryzacji.

Jeżeli w temperaturze pomiaru (T) całkowitej polimeryzacji ulegnie 1 g monomeru, to kontrakcja objętości właściwej układu ($\Delta \bar{V}_{mks}^T$) wyniesie:

$$\Delta \bar{V}_{mks}^T = \bar{V}_M^T - \bar{V}_p^T = \frac{1}{d_M^T} - \frac{1}{d_p^T} \quad (1)$$

gdzie: \bar{V}_M^T, \bar{V}_p^T — objętość właściwa odpowiednio monomeru i polimeru ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) w temperaturze T ; d_M^T, d_p^T — gęstość odpowiednio monomeru i polimeru ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) w temp. T .

Ta zmiana (1) objętości układu odpowiada całkowitej przemianie 1 g monomeru w 1 g polimeru. Dowolny mniejszy stopień przereagowania p będzie stanowił część ($\Delta \bar{V}_i^T$) kontrakcji maksymalnej $\Delta \bar{V}_{mks}^T$, czyli:

$$p = \frac{\Delta \bar{V}_i^T}{\Delta \bar{V}_{mks}^T} = \frac{\Delta \bar{V}_i^T}{\bar{V}_M^T \frac{\bar{V}_M^T - \bar{V}_p^T}{\bar{V}_M^T}} = \frac{\bar{V}_i^T}{\bar{V}_M^T \cdot L^T} \quad (2)$$

gdzie: L^T — względna zmiana objętości właściwej układu podczas 100-proc. przereagowania monomeru (1 g), $\bar{V}_M^T - \bar{V}_p^T = \kappa^T$ — bezwzględna zmiana objętości właściwej w warunkach całkowitego przereagowania monomeru (1 g).

Wartości L^T i κ^T określone przez objętości właściwe (odwrotności gęstości) są stałe dla danego układu monomer/polimer. Pomiedzy L^T i κ^T zachodzi związek:

$$L^T = \kappa^T \cdot d_M^T \quad (3)$$

Określenie wg równania (2) stopnia przereagowania p poprzez względną zmianę objętości właściwej jest równoważne określeniu p przez względną zmianę dowolnej objętości (cm^3) monomeru; wtedy L^T , z uwzględnieniem, że $d_M^T = \frac{m_M}{V_M^T}$ oraz $d_p^T = \frac{m_p}{V_p^T}$, wyraża się zależnością:

$$L^T = \frac{\bar{V}_M^T - \bar{V}_p^T}{\bar{V}_M^T} = \frac{V_M^T - V_p^T}{V_M^T} = \frac{\frac{m_M}{d_M^T} - \frac{m_p}{d_p^T}}{\frac{m_M}{d_M^T}} = \left(\frac{1}{d_M^T} - \frac{1}{d_p^T} \right) \cdot d_M^T = 1 - \frac{d_M^T}{d_p^T} \quad (4)$$

ponieważ w przypadku 100-proc. przereagowania masa polimeru jest równa masie monomeru ($m_p = m_M$). W konsekwencji, w odniesieniu do dowolnej objętości początkowej monomeru (\bar{V}_M^T) w temperaturze T obowiązuje zależność:

$$p = \frac{\Delta V_i^T}{V_M^T} \cdot \frac{1}{L^T} \quad (5)$$

Na ogół znana jest objętość monomeru dozowana do dylatomtru w temperaturze pokojowej, np. w 20°C; wtedy:

$$p = \frac{\Delta V_i^T}{V_M^{20}} \cdot \frac{1}{L^T} = \frac{\Delta V_i^T}{V_M^{20} \cdot L^T (1 + \alpha_M \Delta T)} \quad (6)$$

gdzie: α_M — współczynnik termicznej rozszerzalności objętościowej monomeru, $\Delta T = (T - 20)$, $L^T = L^{20} (1 + \alpha_M \cdot \Delta T)$.

Ze stopniem przereagowania p jest związana szybkość polimeryzacji V (tzw. nieskorelowana), która określa, jaka część monomeru uległa polimeryzacji w dowolnym czasie, t :

$$V = \frac{dp}{dt} = \frac{\Delta V_i^T}{V_M^{20} \cdot L^T \cdot t} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (7)$$

Wartość V (s^{-1}) po pomnożeniu przez stężenie początkowe monomeru $[M]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pozwala na uzyskanie tzw. skorelowanej szybkości początkowej ($R_{p,0}$) polimeryzacji ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

Przez długi czas szybkość polimeryzacji wyznaczano z nachylenia krzywej obrazującej zależność (7) od czasu [3], czyli z funkcji $p = f(t)$, z empirycznym założeniem, że w obszarze małych wartości stopni przereagowania ($p < 0,10$ – $0,12$) zależność ma charakter liniowy:

$$p = b_1 \cdot t + b_0 \quad (8)$$

Równanie (8) opisuje przebieg polimeryzacji od czasu „zerowego” gdy $p = 0$. Czas rozpoczęcia polimeryzacji ($t = 0$) określa się doświadczalnie jako czas, w którym następuje zatrzymanie ruchu menisku cieczy w kapilarze dylatomtru, wynikającego z termicznej rozszerzalności mieszaniny polimeryzującej (umieszczonej w termostacie o temperaturze pomiaru T) i kontrakcji objętości na skutek polimeryzacji. Jeżeli czas ten przekraczał 1–2 minuty, pomiar uważano za nieudany (niewystarczające oczyszczenie reagentów i niedokładne odgazowanie mieszaniny).

Tę metodykę stosowano mimo to, że znany był już klasyczny schemat kinetyczny polimeryzacji i wynikające z niego równanie:

$$R_{p,0} = \frac{d[M]}{dt} = K \cdot \sqrt{[I]_0} \cdot [M]^{n-1} \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (9)$$

gdzie: $R_{p,0}$ — początkowa, stacjonarna szybkość polimeryzacji; $[M]$ — stężenie monomeru ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w chwili t ; $[I]_0$ — stężenie początkowe inicjatora ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) uważane za stałe podczas początkowego etapu polimeryzacji, natomiast w istocie zmieniające się według równania $[I]_t = [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t}$ (k_d jest stałą szybkości reakcji rozpadu inicjatora, s^{-1}); K — globalna stała szybkości zawierająca stałe szybkości procesów elementarnych: propagacji (k_p), terminacji (k_t) i inicjowania ($2k_d \cdot f$), gdzie f jest efektywnością inicjowania: $K = \frac{k_p \cdot (2k_d \cdot f)^{0.5}}{k_t^{0.5}}$ ($\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$), n — rzędowość reakcji.

Całkowanie równania (9) z uwzględnieniem, że $[M] = [M]_0 (1 - p)$ prowadzi do wyniku:

$$\ln \frac{1}{1-p} = K \cdot \sqrt{[I]_0} \cdot t \quad (10)$$

W równaniu (10) p oznacza więc część monomeru, która przereagowała, a $(1 - p)$ — część nieprzereagowanego monomeru w chwili t . Wygodnie jest korzystać z równania (10) stosując graficzne różniczkowanie:

$$\frac{d}{dt} \ln \frac{1}{1-p} = K \cdot \sqrt{[I]_0} \quad (11)$$

W zależności (11) lewa strona wyznacza początkową (nieskorelowaną) szybkość polimeryzacji jako tangens nachylenia prostej (s^{-1}):

$$\ln \frac{1}{1-p} = a_1 \cdot t + a_0 \quad (12)$$

Jeżeli proces polimeryzacji przebiega adekwatnie do klasycznego schematu kinetycznego, tj. zgodnie z równaniem kinetycznym (9), to zależność (12) stanowi liniową funkcję czasu, przy czym czas indukcji (t_i) jest skorygowanym czasem rozpoczęcia polimeryzacji lub czasem inhibicji, jeżeli w układzie znajduje się inhibitor:

$$t_i = -\frac{a_0}{a_1} \quad (13)$$

W odniesieniu do wartości a_0 i a_1 takich, że $t_i \leq 3$ min można uważać równanie (12) za spełnione; wówczas stała globalna K wynosi:

$$K = \frac{\frac{d}{dt} \ln \frac{1}{1-p}}{\sqrt{[I]_0}} = \frac{a_1}{\sqrt{[I]_0}} \quad (\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (14)$$

Z równania (12) wynika ponadto, że stopień przereagowania (p) jest wykładniczą funkcją czasu (t):

$$p(t) = 1 - \exp[-(a_1 t + a_0)] \quad (15)$$

Rozwinięcie funkcji wykładniczej (15) w szereg potęgowy oraz ograniczenie do przybliżenia liniowego określa stopień przereagowania jako

$$p(t) \cong (a_1 t + a_0) \cong b_1 t + b_0 \quad (16)$$

Jest to uzasadnienie stosowania empirycznej zależności (8) [3], z podkreśleniem, że jest to zależność przybliżona, podobnie jak równanie (16). Szybkość polimeryzacji (nieskorelowana) jest wtedy również przybli-

żona i wynosi:

$$V = \frac{dp}{dt} = a_1 \quad (\text{s}^{-1}) \quad (17)$$

W ogólnym przypadku, według (15):

$$V = \frac{dp}{dt} = a_1 \cdot \exp[-(a_1 t + a_0)] \quad (\text{s}^{-1}) \quad (18)$$

co oznacza, że szybkość polimeryzacji V jest funkcją czasu. W odniesieniu do warunków brzegowych:

$$\frac{dp}{dt} \rightarrow 0 \text{ gdy } t \rightarrow \infty \text{ oraz } \left. \frac{dp}{dt} \right|_{p=0} \rightarrow a_1 \text{ gdy } t \rightarrow t_i \quad (19)$$

$$V = \left. \frac{dp}{dt} \right|_{t=t_i} = a_1 \quad (\text{s}^{-1}) \quad (20)$$

przy czym t_i jest określone równaniem (13).

Z porównania równań (17) i (20) wynika, że szybkość początkową V (nieskorelowaną) wyznacza się jako:

$$V = \left. \frac{dp}{dt} \right|_{t=t_i} = \frac{d \left(\ln \frac{1}{1-p} \right)}{dt} = a_1 \quad (\text{s}^{-1}) \quad (21)$$

a więc jako tangens kąta nachylenia prostej opisującej zależność (12). Natomiast sporządzenie zależności (16) jako funkcji czasu według danych dylatometrycznych pozwala na określenie średniej (przybliżonej) wartości szybkości, zależnej od liczby punktów doświadczalnych.

BADANIA WŁASNE

W celu zilustrowania przedstawionej metodyki obliczenia początkowej szybkości polimeryzacji stacjonarnej wykorzystujemy tu wyniki dotyczące polimeryzacji rodnikowej metakrylanu metylu (MMA) w dimetyloformamidzie (DMF), inicjowanej 2,2'-azobis-(2-metylopropiononitrylem) (AIBN) w temp. 60°C. Stosowana metoda oczyszczania monomeru, rozpuszczalnika i inicjatora została podana w pracy [4]. Napelnianie dylatometrów wykonywano techniką linii próżniowej. Dylatometry miały pojemność $(2-2,5) \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$, a średnica kapilary wynosiła $0,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Zmianę wysokości słupa cieczy w kapilarze mierzono katetometrycznie z dokładnością do 10^{-5} m . Wyniki pomiarów dylatometrycznych zestawiono w tabeli 1. Tak więc, stopień przereagowania p zmienia się w funkcji czasu podobnie jak wartość $\ln[1/(1-p)]$, z tym że przebieg $p = f(t)$ jest w przybliżeniu linią prostą, a przebieg $\ln[1/(1-p)]$ jest dokładnie linią prostą. Dane zawarte w tabeli 1 są wystarczające do obliczenia szybkości początkowej (skorelowanej) zgodnie z metodą [5]:

$$R_{p,0} = \sum \frac{\Delta V_t^T}{V_{zb}^T} \cdot \frac{1}{M_M \cdot \kappa^T \cdot \sum \Delta t} = 36,922 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (22)$$

gdzie: M_M — ciężar cząsteczkowy monomeru, V_{zb}^T — objętość roztworu (monomer i rozpuszczalnik) w temperaturze pomiaru.

T a b e l a 1. Polimeryzacja metakrylanu metylu w układzie DMF/AIBN w temp. 60°C^{a)}

T a b l e 1. Polymerization of methyl methacrylate in the DMF/AIBN system at 60°C

t, min	$\Delta h, \text{cm}$	$\frac{\Delta V_t^T}{V_{zb}^T} \cdot 10^3$	$10^2 \cdot p^{b)}$	$10^2 \cdot \ln \frac{1}{1-p}$
0	0,000	0,0000		
1	0,040	0,2963	0,2943	0,2947
2	0,109	0,8076	0,8022	0,8054
3	0,179	1,3263	1,3174	1,3261
4	0,263	1,9487	1,9356	1,9546
5	0,358	2,6526	2,6348	2,6701
6	0,459	3,4009	3,3782	3,4366
7	0,536	4,1715	4,1436	4,2319
8	0,629	4,6161	4,5852	4,6936
9	0,699	5,1792	5,1446	5,2816
10	0,792	5,8683	5,8291	6,0059
11	0,880	6,5203	6,4767	6,6959
12	0,953	7,0612	7,0140	7,2721
13	1,060	7,8540	7,8015	8,1226
14	1,138	8,4319	8,3756	8,7473
15	1,234	9,1433	9,0822	9,5214
16	1,304	9,6619	9,5974	10,0897

^{a)} Stężenie metakrylanu metylu 4 mol · dm⁻³, stężenie AIBN 0,06 mol · dm⁻³, objętość zbiornika dylatometru 17,95 · 10⁻³ dm³, objętość monomeru 7,6804 · 10⁻³ dm³. ^{b)} Wartości p obliczono zgodnie z równaniem (5).

Sporządzenie zależności $p = f(t)$ według danych tabeli 1, zgodnie z metodą podaną w pracy [3], wskazuje, że jest to zależność liniowa (współczynnik korelacji $CF = 0,9996$) o nachyleniu odcinka stacjonarnego $0,6315 \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, z którego można obliczyć:

$$R_{p,0} = 0,6315 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4034 \cdot 10^{-4} = 40,437 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (23)$$

Mnożnik przeliczeniowy można wyrazić jako

$$6,4034 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-2} \cdot V_M^T \cdot d_M^T}{V_{zb}^T \cdot M_M} = \frac{10^{-2} \cdot V_M^{20} \cdot d_M^T (1 + \alpha_M \Delta T)}{V_{zb}^T \cdot M_M} \quad (24)$$

Sporządzenie na podstawie danych z tabeli 1 kinetycznie uzasadnionej zależności (12) [równanie (9)] [6] wskazuje, że jest to również zależność liniowa ($CF = 0,9999$):

$$10^2 \cdot \ln \frac{1}{1-p} = 0,6953 \cdot t - 0,8817 \quad (25)$$

która zgodnie z (21) określa szybkość polimeryzacji:

$$R_{p,0} = 0,6953 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4034 \cdot 10^{-4} = 44,523 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (26)$$

Wyniki obliczeń szybkości polimeryzacji (22), (23) i (26) według trzech różnych metod w odniesieniu do tych samych danych doświadczalnych są więc różne. Metody z opracowań [3, 5, 7] stosują obliczanie szybkości polimeryzacji na podstawie danych dylatometrycznych bez uwzględnienia kinetyki procesu.

Zaletą metody adekwatnej do kinetyki procesu, wyrażonej równaniem (10), jest możliwość określenia skorygowanego czasu rozpoczęcia stacjonarnego przebiegu

polimeryzacji z warunku (13). Z zależności (25) wynika, że $t_i = 1,27 \text{ min}$ (w odniesieniu do danych z tabeli 1). Różnica 1,27 min w stosunku do czasu rozpoczęcia polimeryzacji określonego doświadczalnie powoduje zmniejszenie sumy $\Sigma \Delta t$ o 20,32 min ($16 \cdot 1,27 \text{ min}$) w porównaniu z wynikającą z tabeli 1 wartością $\Sigma \Delta t = 136 \text{ min}$. W konsekwencji, błąd względny w obliczeniu szybkości polimeryzacji (22) wg metody [5] wynosi 17,1% w porównaniu z wynikiem (26). Również wynik (23), który określa średnią szybkość polimeryzacji przyjmowaną zwykle jako szybkość początkową [3], jest mniejszy o 9,2% od wyniku (26). Są to różnice znacznie przekraczające błąd powtarzalności w metodzie dylatometrycznej.

Metodykę obliczania szybkości polimeryzacji stacjonarnej (i początkowej) według równania (21), ilustrowaną wynikami dotyczącymi metakrylanu metylu, można również stosować w przypadku polimeryzacji inhibitowanej. Dylatometryczną obserwację polimeryzacji inhibitowanej opisuje się równaniem:

$$\ln \frac{1}{1-p} = K \sqrt{[I]_i} \cdot t \quad (27)$$

gdzie: $[I]_i = [I]_0 \cdot e^{-k_i t}$ — stężenie inicjatora (mol · dm⁻³) w chwili zakończenia okresu inhibicji (t_i — czas rozpoczęcia polimeryzacji po wyczerpaniu inhibitora).

Polimeryzacja inhibitowana służy do wyznaczenia czasu inhibicji (t_i). Zakłada się, że czas ten określa szybkość zużywania efektywnego inhibitora równą szybkości inicjowania w warunkach prostej stechiometrii reakcji inhibicji (jedna cząsteczka inhibitora reaguje z jednym rodnikiem). Takimi efektywnymi inhibitorami są rodniki stabilne, np. rodnik Banfielda (RB), czyli tlenek N -[1,1-dimetylo-3-(N -oksyfenyloimino)butylo]- N -fenyloaminy [8], DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) [9], DPDH [1-(2,6-dinitrofenylo)-2,2-difenylohydrazyl] [10], HTMPO (4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylo-piperodyno-1-oksyl) [11] i inne [12].

Wyniki dylatometrycznych pomiarów polimeryzacji rodnikowej akrylonitrylu (AN) inhibitowanej rodnikiem Banfielda (RB) sumuje tabela 2. Pozwoliły one na sporządzenie zależności $p = f(t)$ i $\ln[1/(1-p)] = f(t)$, które opracowaliśmy metodą najmniejszych kwadratów. Rezultaty opracowania zawiera tabela 3. Zatem, obie liniowe zależności charakteryzują się identycznymi współczynnikami determinacji i korelacji oraz niemal tym samym błędem oznaczania. Współczynniki kierunkowe obu prostych wyznaczają, odpowiednio, szybkość średnią (przybliżoną) według równania (8) i szybkość początkową według (20). Różnica w oznaczonych wartościach szybkości wynosi 8,3%.

Spełnienie zależności (27) w przypadku inhibitowanej polimeryzacji akrylonitrylu świadczy o tym, że szybkość chwilowa (nieskorelowana) jest proporcjonalna do stężenia (chwilowego) monomeru w pierwszej potęgze. Rzędowość $n = 3/2$ w polimeryzacji i polimeryzacji inhibitowanej otrzymywano wtedy [4, 13, 14], kiedy szybkość początkową ($R_{p,0}$) (skorelowaną) wyznaczano

T a b e l a 2. Polimeryzacja inhibitowana akrylonitrylu w układzie DMF/AIBN/RB w temp. 60°C^{a)}

T a b l e 2. Inhibited polymerization of acrylonitrile in the DMF/AIBN/RB system at 60°C

t , min	h , cm	$\frac{\Delta V_t^r}{V_{zh}^r} \cdot 10^3$	$10^2 \cdot p^{b)}$	$10^2 \cdot \ln \frac{1}{1-p}$
0	41,453	0,0000	0,0000	0,0000
387	41,375	0,5992	0,6326	0,6346
388	41,336	0,8988	0,9490	0,9535
389	41,245	1,5979	1,6872	1,7016
390	41,200	1,9435	2,0522	2,0735
391	41,150	2,3276	2,4578	2,4885
392	41,096	2,8196	2,9769	3,0221
393	41,025	3,2876	3,4717	3,5334
394	40,981	3,6259	3,8286	3,9038
395	40,926	4,0484	4,2747	4,3687
396	40,867	4,5017	4,7533	4,8699
397	40,813	4,9165	5,1913	5,3309
398	40,777	5,1931	5,4834	5,6395
399	40,705	5,7461	6,0674	6,2593
400	40,665	6,0535	6,3918	6,6052
401	40,588	6,6450	7,0164	7,2747
402	40,543	6,9907	7,3814	7,6680
403	40,492	7,3824	7,7951	8,1157
404	40,436	7,8126	8,2494	8,6096
405	40,389	8,1737	8,6306	9,0259
406	40,306	8,8113	9,3039	9,7656
407	40,268	9,1032	9,6121	10,1060
408	40,196	9,6564	10,1961	10,7542
409	40,142	10,0712	10,6342	11,2432
410	40,095	10,4322	11,0154	11,6707
411	40,036	10,8855	11,4939	12,2100
412	40,003	11,1390	11,7616	12,5128
413	39,935	11,6614	12,3132	13,1399
414	39,887	12,0301	12,7026	13,5849
415	39,848	12,3297	13,0189	13,9479
416	39,784	12,8214	13,5381	14,5466
417	39,734	13,2055	13,9437	15,0168
418	39,685	13,5819	14,3411	15,4797

^{a)} Stężenie akrylonitrylu 4 mol · dm⁻³, stężenie AIBN 0,06 mol · dm⁻³, stężenie RB 0,02 mol · dm⁻³, objętość zbiornika dylatometu 17,3 · 10⁻⁴ dm³, objętość monomeru 4,5554 · 10⁻³ dm³.

^{b)} Wg równania (5).

T a b e l a 3. Polimeryzacja inhibitowana akrylonitrylu w układzie DMF/AIBN/RB w temp. 60°C

T a b l e 3. Inhibited polymerization of acrylonitrile in the DMF/AIBN/RB system at 60°C

	$10^2 \cdot p = f(t)$	$10^2 \cdot \ln \frac{1}{1-p} = f(t)$
Współczynnik kierunkowy: $b_1^{a)}$, $a_1^{b)}$	0,4441	0,4810
Wyraz „wolny”: $b_0^{a)}$, $a_0^{b)}$	-171,1652	-185,6166
Suma najmniejszych kwadratów	63080,4655	63077,2066
Współczynnik determinacji	0,9995	0,9995
Standardowy błąd oznaczania	0,09236	0,10004
Współczynnik korelacji	0,999762	0,999762
Czas indukcji (t_i) ^{c)}	385,40 min	385,86 min

^{a)} Wg równania (8).

^{b)} Wg równania (12).

^{c)} Wg równania (13).

metodami [3, 5] w odniesieniu do różnych stężeń początkowych monomeru $[M]_0$ w rozpuszczalniku; rzędowość polimeryzacji n określano tu jako współczynnik kierunkowy prostej:

$$\ln R_{p,0} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0} + n \ln [M]_0 \quad (28)$$

W pracy [15] podkreślono, że jeżeli rzędowość polimeryzacji względem monomeru (n) w równaniu (9) przekracza 1, to występują anomalie, natomiast wartość $n = 1$ stanowi prawidłowość kinetyczną. Ten pogląd utrwalił taką interpretację danych kinetycznych, że wykładnik n jest zawsze równy jedności. Takie założenie oznaczało *a priori*, że stała globalna K będzie zmieniała się wraz ze zmianą stężenia monomeru $[M]$ w równaniu (9) w warunkach różnych początkowych stężeń $[M]_0$. Istotny był sam fakt zmienności K w całym zakresie zmian stężenia (od stężenia w bloku do roztworów rozcieńczonych). Zmienność K z rozcieńczeniem monomeru tłumaczono przyczynami dyfuzyjnymi [16], tworzeniem kompleksów rodników z monomerem i rozpuszczalnikiem [17] lub teorią „gorących” rodników [18]. Te interpretacje związane ze zmniejszającym się stężeniem monomeru noszą nazwę efektów stężeniowych polimeryzacji w roztworze. Efekty stężeniowe stanowią jednak jednostronne wyjaśnienie anomalii kinetycznych, ponieważ obserwuje się je zakładając $n = 1$ [często bez doświadczalnego sprawdzenia rzędowości polimeryzacji według np. równania (28) lub (9) z przyjęciem $n > 1$]. Wynika z tego, że efekty stężeniowe stają się tym większe, im większy jest rzeczywisty wykładnik n , który w warunkach narzuconej w obliczeniach wartości $n = 1$ spowoduje silniejszy pozorny efekt stężeniowy.

Nie można jednak wykluczyć i tego, że anomalie oznaczają inne istotne zmiany mechanizmu (oraz kinetyki) w klasycznym przebiegu polimeryzacji. W ciągu ostatnich kilku lat ukazały się publikacje o zwiększeniu rzędowości reakcji polimeryzacji na skutek zmniejszenia efektywności inicjowania [19], obecności fullerenów [20] i innych substancji [21] oraz jako konsekwencja hipotezy o solwatacji inicjatora [22, 23]. W świetle przytoczonych faktów należałoby zweryfikować metodykę opracowywania wyników z pomiarów dylatometrycznych.

ZWERYFIKOWANA METODYKA OPRACOWYWANIA WYNIKÓW DYLATOMETRYCZNYCH

Równanie kinetyczne procesu polimeryzacji w przypadku wykładnika, określającego większą od 1 rzędowość polimeryzacji względem monomeru ma postać:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K \cdot \sqrt{[I]_0} \cdot [M]^{n>1} \quad (29)$$

Gdy $n = 1$, równanie (29) staje się znanym już równaniem (9), z rozwiązaniem w postaci równania (10), które można przedstawić również jako:

$$\ln \ln \frac{1}{1-p} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0} + \ln t = B + C \ln t \quad (30)$$

gdzie: $B = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0}$, $C = 1$

a więc w postaci linii prostej o współczynniku nachylenia $C = 1$.

Całkowanie równania (29) gdy $n = 3/2$ prowadzi do rozwiązania:

$$\sqrt{\frac{1}{1-p}} - 1 = \frac{1}{2} K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0} \cdot t \quad (K \text{ w mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (31)$$

lub do rozwiązania przybliżonego w postaci zależności liniowej o współczynniku kierunkowym $C = 1$:

$$\ln \ln \frac{1}{1-p} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0} + \ln t = B + C \ln t \quad (32)$$

gdzie: $B = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0}$, $C = 1$

Rozwiązanie równania (29) gdy $n = 2$ stanowi wyrażenie:

$$\frac{p}{1-p} = K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0} \cdot t \quad (K \text{ w mol}^{-3/2} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (33)$$

lub przybliżone w postaci również liniowej o nachyleniu $C = 1$:

$$\ln \frac{p}{1-p} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0} + \ln t = B + C \ln t \quad (34)$$

gdzie: $B = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0}$, $C = 1$

Całkując równanie (29) gdy $1 < n < 3/2$ otrzymuje się rozwiązanie przybliżone:

$$\ln \frac{1}{1-p} = K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}} \cdot t \quad (35)$$

lub również przybliżoną zależność liniową o współczynniku kierunkowym $C = 1$:

$$\ln \ln \frac{1}{1-p} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}} + \ln t = B + C \ln t \quad (36)$$

gdzie: $B = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}}$, $C = 1$

Jeżeli w wyrazie B wartość n wynosi 1, to równanie (36) przekształca się w równanie (30) lub (10), natomiast gdy $n = 3/2$, równanie (36) przekształca się w równanie (32) (przybliżone).

W wyniku całkowania równania (29), gdy $3/2 < n < 2$ otrzymuje się rozwiązanie (przybliżone) również w postaci równania (36) lub (34). Przybliżenia w rozwiązaniach (32), (34), (35) i (36) polegają na zastosowaniu reguły $\ln(1+x) \approx x$ w przypadku małych x .

W celu wyznaczenia wartości n w zakresie $1 < n < 2$ (z wyłączeniem $n = 3/2$) korzystnie jest stosować graniczne rozwiązania (34) i (36). Otrzymuje się wówczas, gdy $n \rightarrow 1$ lub $n \rightarrow 2$, odpowiednio, następujące wyrażenia:

$$\ln \ln \frac{1}{1-p} = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}} + \frac{1}{n-1} \ln t = B + C(n) \ln t \quad (37)$$

gdzie: $B(n) = \ln K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}}$, $C(n) \neq 1$

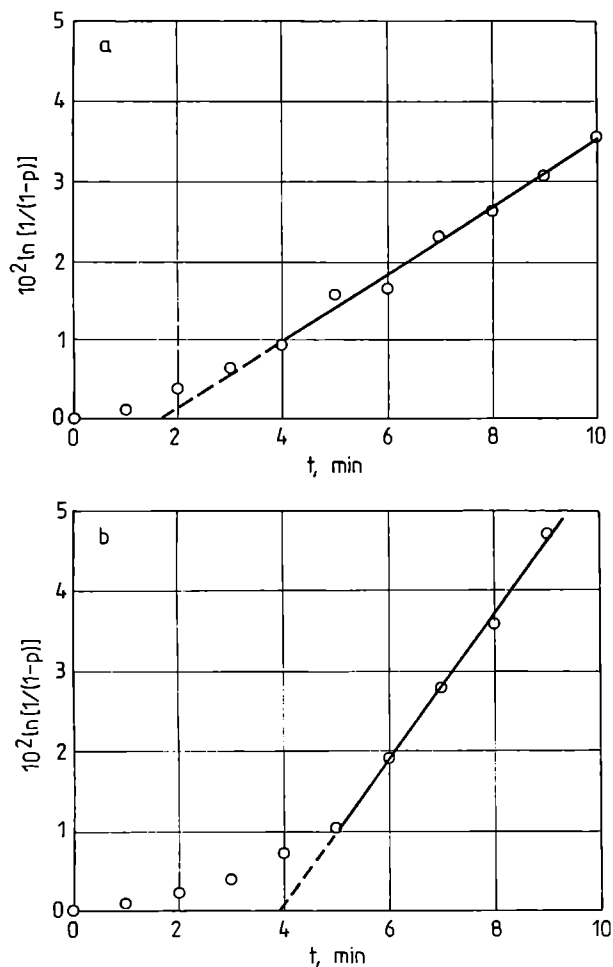
oraz

$$\ln \ln \frac{p}{1-p} = \ln[(n-1) \cdot K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}}] + C(n) \ln t \quad (38)$$

gdzie: $B(n) = \ln[(n-1) \cdot K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0^{n-1}}]$, $C(n) \neq 1$

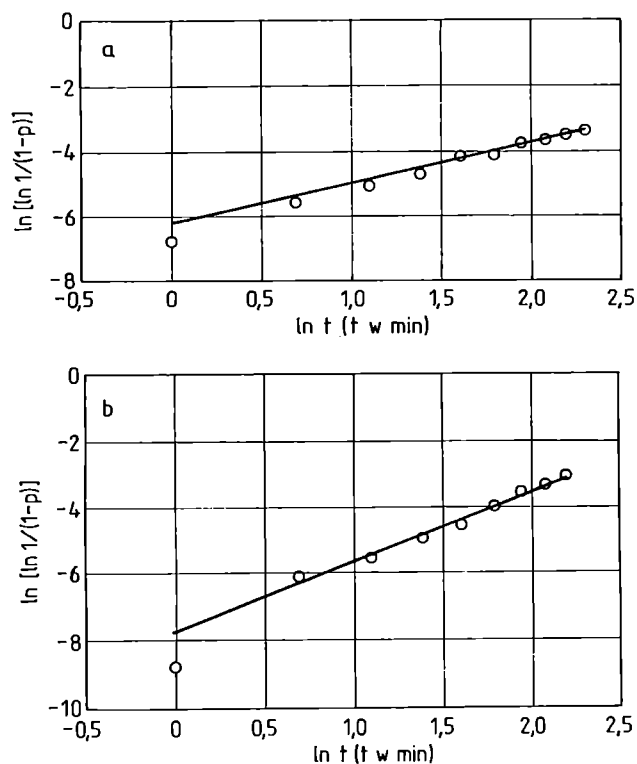
Z równań (37) i (38) można wyznaczyć wykładnik n (oraz wartość K) w zakresie $1 < n < 2$. Taki wykładnik powoduje odchylenia od wartości $C = 1$ w zależnościach (34) i (36).

Ilustrację proponowanej metody stanowią rys. 1 i



Rys. 1. Określona zgodnie z równaniem (12) zależność stopnia przereagowania monomeru (p) od czasu (t) polimeryzacji układu AN/DMF/MAI-400 w temp. 60°C : a) stężenie początkowe AN $1,28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (ułamek molowy 0,1), stężenie MAI-400 $= 0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, szybkość polimeryzacji (nieskorelowana) $a_1 = 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($a_0 = -0,71$, $t_i = 1,69 \text{ min}$); b) stężenie początkowe AN $6,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (ułamek molowy 0,5), stężenie MAI-400 $= 0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, szybkość polimeryzacji (nieskorelowana) $a_1 = 0,90 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($a_0 = -3,52$, $t_i = 3,9 \text{ min}$).

Fig. 1. The monomer conversion degree in relation to polymerization time, based on eqn. (12), in the system AN/DMF/MAI-400 at 60°C : (a) initial AN concentration, $1,28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (mol fraction, 0,1), MAI-400, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; polymerization rate (uncorrelated), $a_1 = 0,0042 \text{ min}^{-1}$ ($a_0 = -0,71$, $t_i = 1,69 \text{ min}$); (b) initial AN concentration, $6,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (mol fraction, 0,5), MAI-400, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; polymerization rate (uncorrelated), $0,009 \text{ min}^{-1}$ ($a_0 = -3,52$, $t_i = 3,9 \text{ min}$).



Rys. 2. Polimeryzacja układu AN/DMF/MAI-400 w temp. 60°C — wyznaczenie wartości $C(n)$ zgodnie z równaniem (37); stężenia początkowe AN oraz stężenia MAI-400 na rys. 2a i 2b — odpowiednio jak na rys. 1a i 1b; wartości $C(n)$: rys. 2a — 1,24, rys. 2b — 2,05

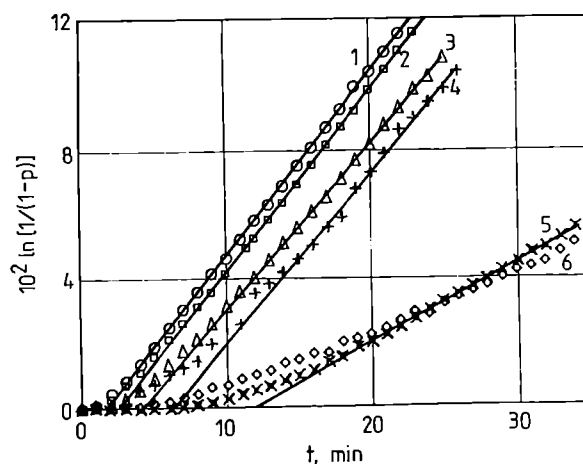
Fig. 2. Determination of polymerization factor $C(n)$ in eqn. (37) for polymerization in the AN/DMF/MAI-400 system at 60°C: (a) initial AN concentration, 1.28 mol · dm⁻³ (mol fraction, 0.1), MAI-400, 0.06 mol · dm⁻³; $C(n) = 1.24$; (b) initial AN concentration, 6.7 mol · dm⁻³ (mol fraction, 0.5), MAI-400, 0.06 mol · dm⁻³; $C(n) = 2.05$

rys. 2, na których przedstawiono początkowy przebieg inicjowanej makroinicjatorem azowym — 2,2'-azobis[2-metylopropionianem- ω -hydroksy-oligo(oksyetylenowym)] (MAI-400) — polimeryzacji AN w DMF w temp. 60°C. Rys. 1a i 1b przedstawiają stopień przereagowania AN w zależności od czasu polimeryzacji w warunkach podanych w podpisie. W obu przypadkach zależności odzwierciedlają klasyczny schemat kinetyczny (I rząd reakcji względem monomeru). Przebiegi zależności są bardzo podobne: stan stacjonarny w pierwszym przypadku (rys. 1a) zostaje osiągnięty po ok. 3–4 min, w drugim (rys. 1b) po 5 minutach. Takie różnice w początkowym przebiegu krzywych kinetycznych uważano dotychczas za nieistotne, niewpływające na szybkość stacjonarną (nachylenie linii prostej). W naszym przypadku szybkości te wynoszą odpowiednio: rys. 1a — $a_1 = 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ oraz rys. 1b — $a_1 = 0,90 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Rysunki 2a i 2b przedstawiają zależności z rys. 1a i 1b, lecz sporządzone zgodnie z równaniem (37). Jak widać, w obu przypadkach są to linie proste. Współczynniki kierunkowe $C(n)$ wynoszą, odpowiednio, $C(n) =$

1,24 gdy $[M]_0 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $C(n) = 2,05$ gdy $[M]_0 = 6,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jest to różnica zasadnicza, wymagająca interpretacji kinetycznej; będzie to przedmiotem innej publikacji.

Rysunek 3 ilustruje przebieg początkowego etapu po-



Rys. 3. Określona zgodnie z równaniem (12) zależność stopnia przereagowania monomeru (p) od czasu (t) polimeryzacji układu MMA/DMF/MAI-90 w obecności nanorurek SWCNT; stężenie początkowe MMA 5,8 mol · dm⁻³ (ułamek molowy 0,57), stężenie MAI-90 = 0,06 mol · dm⁻³; zawartość SWCNT (% mas. względem monomeru): 1 — 0%; 2 — 0,17%; 3 — 0,3%; 4 — 0,6%; 5 — 1%; 6 — 1,5%

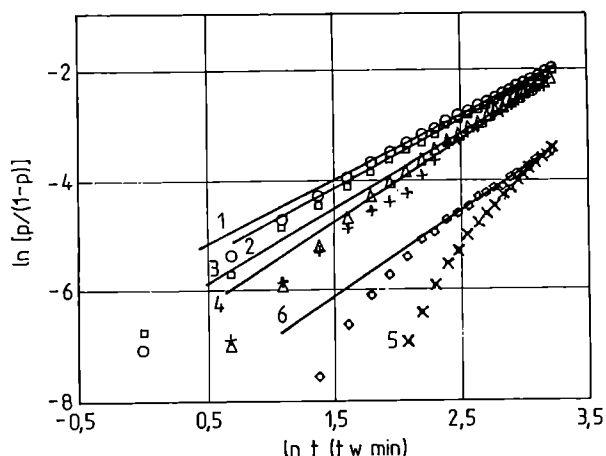
Fig. 3. The monomer conversion degree in relation to polymerization time, based on eqn. (12), for polymerization in the MMA/DMF/MAI-90 system at 60°C in the presence of SWCNT nanotubes; initial MMA concentration, 5.8 mol · dm⁻³ (mol fraction, 0.57), MAI-90, 0.06 mol · dm⁻³, SWCNT concentration (wt % based on monomer): 1 — 0, 2 — 0.17, 3 — 0.3, 4 — 0.6, 5 — 1, 6 — 1.5

limeryzacji MMA w DMF inicjowanej 2,2'-azobis(2-metylopropionianem-4-hydroksybutylovym) (MAI-90) w temp. 60°C, w zależności od czasu w warunkach różnej zawartości nanorurek^{*)} (% mas. względem monomeru) typu SWCNT (Single Wall Carbon Nanotubes o czystości 98%, producent MER Corp., USA). Rysunek ten wskazuje, że w przypadku zawartości SWCNT nieprzekraczającej 1% (krzywe 1–4) zakrzywienia zależności $\ln[1/(1-p)] = f(t)$ wyznaczają coraz dłuższe czasy indukcji (korygowany czas rozpoczęcia polimeryzacji) w zakresie 1–5 minut. Gdy zawartości te wynoszą 1,0% lub 1,5% mas. (krzywe 5 i 6) czasy indukcji są niemal jednakowe — ok. 7 minut. Wartości początkowej szybkości stacjonarnej (nachylenia odcinków prostych) nieznacznie różnią się w zakresie zawartości SWCNT mniejszej niż 1%, natomiast nanorurki znacznie zmniej-

*) Nanorurki — substancja na podstawie fullerenów C₆₀ modyfikująca zarówno kinetykę polimeryzacji, jak i właściwości produktu.

szą szybkość polimeryzacji MMA, gdy ich zawartość przekracza 1% mas.

Rysunek 4 ilustruje przebiegi krzywych z rys. 3



Rys. 4. Polimeryzacja układu MMA/DMF/MAI-90/SWCNT w temp. 60°C — wyznaczenie wartości $C(n)$ zgodnie z równaniem (38); stężenia MMA oraz MAI-90 i zawartości SWCNT jak na rys. 3. Wartości $C(n)$: 1 — 1,19; 2 — 1,25; 3 — 1,37; 4 — 1,50; 5 — 2,16; 6 — 1,55

Fig. 4. Determination of polymerization factor $C(n)$ in eqn. (38) for polymerization in the MMA/DMF/MAI-90/SWCNT system at 60°C: initial MMA concentration, $5,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (mol fraction, 0,57); MAI-90, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; SWCNT content (wt %) and reaction order $C(n)$: 1 — 1,19, 2 — 1,25, 3 — 1,37, 4 — 1,50, 5 — 2,16, 6 — 1,55

przedstawione wg zależności (38), tj. $\ln[p/(1-p)] = f(\ln t)$. Tak więc są to krzywe obejmujące odcinki prostoliniowe o nachyleniu $C(n) \neq 1$. Również i w tym przypadku ilościowy udział nanorurek wywiera wpływ na przebieg polimeryzacji w układzie MMA/DMF/MAI-90 zmieniając wartość $C(n)$.

PODSUMOWANIE

Przedstawione dane dotyczące zależności wyników pomiarów dylatometrycznych od sposobu ich opracowania prowadzą do następujących wniosków:

— Opracowania wyników przedstawione we wcześniejszych pracach [3, 5, 7], a oparte na empirycznych założeniach, że wydajność procesu polimeryzacji w zakresie małych (< 0,1) stopni przereagowania jest liniową funkcją czasu, należy odrzucić, jako powodujące zbyt duże błędy. Tym bardziej należy odrzucić — ze względu na jeszcze większe błędy — metodę grawimetryczną i to zarówno jako niezależną, wciąż jeszcze stosowaną [24—27], jak i w postaci kalibracji w metodzie dylatometrycznej [28]; kalibracja polega bowiem na oznaczeniu stałej dylatometrycznej L^I (4) lub L^{II} (6) na podsta-

wie wydajności masowej polimeru. Niekiedy [24] metoda grawimetryczna wyznacza ujemny czas rozpoczęcia polimeryzacji, gdy wydajność ekstrapoluje się do zera.

— Pozostałe metody (adekwatne do kinetyki procesu) winny być stosowane w przypadku wyników uzyskanych w pełnych seriach pomiarowych, tzn. przebieg procesu należy wówczas badać w całkowitym przedziale zmian stężenia monomeru w rozpuszczalniku oraz w odniesieniu do czystego monomeru (polimeryzacja w masie).

— Wyniki badania serii pomiarowych podlegają opracowaniu według analitycznych rozwiązań równania kinetycznego, tj. zakładając $n = 1$ należy sprawdzić słuszność zastosowania równania (10), określającego stałość wyrażenia $K \cdot \sqrt{[I]_0}$ w serii o zmiennych wartościach $[M]_0$. Rząd reakcji polimeryzacji w bloku ($[M]_b$) należy ekstrapolować do stężenia $[M]_0 \rightarrow [M]_b$; analogicznie należy sprawdzić możliwość zastosowania równania (31) otrzymanego z założeniem $n = 3/2$ i określić stałość wyrażenia $K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0}$, a następnie — możliwość zastosowania równania (33) odnoszącego się do $n = 2$ oraz stałość wyrażenia $K \cdot \sqrt{[I]_0 \cdot [M]_0}$. Wartość $n = 2$ stanowi największą wartość wykładnika n stwierdzoną doświadczalnie [25].

— Wyniki badań serii pomiarowych należy także opracować według rozwiązań przybliżonych zgodnie zarówno z równaniem (37), jak i (38); daje to odpowiedź na pytanie, czy rząd reakcji polimeryzacji (różny od 1, 3/2 i 2) wyrażony poprzez $C(n)$ zmienia się ze składem układu polimeryzującego.

— Otrzymane informacje o rzędowości reakcji polimeryzacji (o jej stałości lub zmienności) należy zweryfikować według obustronnie logarytmicznej postaci równania (28).

Przedstawiona metodyka opracowania uzyskiwanych doświadczalnie wyników dylatometrycznych z uwzględnieniem ustalonych zależności kinetycznych może być podstawą interpretacji mechanizmów polimeryzacji.

LITERATURA

1. Taylor H., Vernon A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 4708.
2. Schulz G. A., Harbooth G.: *Angew. Chem.* 1947, 59, 90.
3. Bagdasaryan Kh. S.: „Teoriya radikalnoi polimerizacii”, Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskwa 1959, str. 10, 13.
4. Szafko J.: *Zeszyty Nauk. Polit. Śląskiej* 1979, 600, 1—103.
5. Gladyshev G. P.: „Polimerizaciya vinilnych monomerov”, Alma-Ata, Izd. Akademii Nauk SSSR 1964, str. 154, 155, 176.
6. Burnett G. M.: „Mechanism of polymer reactions”, Interscience Publ. Inc., Nowy Jork—Londyn 1954, str. 14—17.

7. Henrici-Olivé G., Olivé S.: „Polymerization“, Verlag Chemie 1969, str. 7, 13, 67—68.
8. Benfield F. M., Kenyon J.: *J. Chem. Soc.* 1926, 1612.
9. Barlett P., Kwart W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1950, **72**, 1051.
10. Tüdös F., Bereznich T. F., Azori M.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1960, **24**, 91.
11. Szafko J., Mańczyk K.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1980, **1**, 449.
12. Buchachenko A. L., Vasserman I. M.: „Stabilnye radikaly“, Izd. Khimiya, Moskwa 1973, str. 375.
13. Szafko J., Turska E.: *Makromol. Chem.* 1975, **176**, 2981.
14. Srinivasan J., Santappa M.: *Makromol. Chem.* 1958, **26**, 80.
15. Scott G. E., Senogles E.: *J. Makromol. Sci. Rev. Makromol. Chem.* 1973, **9**, 49.
16. Yokota K., Itoh M.: *J. Polym. Sci.* 1968, **B-6**, 825.
17. Henrici-Olivé G., Olivé S.: *Z. Phys. Chem.* 1968, **48**, 35, 51.
18. Tüdös F.: *Acta Chim. Hung.* Budapest 1965, **44**, 403.
19. Cowie J. M. G.: „Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials“, 2. wyd., Blackie Academic and Professional, Nowy Jork 1996, str. 60.
20. Ford W. T., Nishioka T., McCleskey S. C., Mouray T. H., Kahol P.: *Macromolecules* 2000, **33**, 3143.
21. Milczarska T., Szafko J.: *Angew. Makromol. Chemie.* 1994, **218**, 171.
22. Szafko J., Feist W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 1643.
23. Szafko J., Feist W., Pabin-Szafko B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 2156.
24. Seno M., Fukunada H., Sato T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 2905.
25. Seno M., Maeda M., Sato T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 2572.
26. Fernandez-Garcia M., Martinez J. J., Madruga E. L.: *Polymer* 1998, **39**, 991.
27. McKenna T. F., Villanueva A.: *Entropic* 1998, **212/213**, 81.
28. Reháč A., Tüdös F.: *Eur. Pol. J.* 1980, **16**, 241.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.