

Niniejszy artykuł jest dedykowany prof. dr. hab. inż. Henrykowi Galinie z okazji Jubileuszu 75-lecia urodzin.

This article is dedicated to Professor Henryk Galina on the occasion of his 75th birthday.

Analiza składu kopolimeru na podstawie symulacji małych układów reakcyjnych

Jaromir B. Lechowicz^{1), *)} (ORCID ID: 0000-0002-7769-6363)

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.202.1.2

Streszczenie: Metodą symulacji Monte Carlo zbadano przebieg gradientowej kopolimeryzacji monomerów dwufunkcyjnych. Skład kopolimeru wyznaczono poprzez uśrednienie składu kolejnych segmentów łańcuchów makrocząsteczek. Zmiana wielkości segmentów pozwoliła na oszacowanie profilu gradientu składu małych układów reakcyjnych. Zastosowana procedura nie wymaga dużego nakładu obliczeniowego.

Słowa kluczowe: polimeryzacja gradientowa, kopolimeryzacja, modelowanie Monte Carlo.

Analysis of the copolymer composition based on the simulation of small reaction systems

Abstract: The course of gradient copolymerization of bifunctional monomers was investigated using the Monte Carlo simulation method. The copolymer composition was determined by averaging the composition of successive segments of macromolecular chains. Changing the size of the segments made it possible to estimate the gradient profile of the composition of small reaction systems. The applied procedure does not require a large computing system.

Keywords: gradient polymerization, copolymerization, Monte Carlo modeling.

Polimery gradientowe syntezuje się z różnych surowców w procesach o kontrolowanym przebiegu [1, 2]. Dotyczy to zwłaszcza procesów polimeryzacji, w których występują reakcje łańcuchowe ograniczające możliwość terminacji łańcucha polimerowego, np. żyjącej polimeryzacji anionowej [3], polimeryzacji z otwarciem pierścienia monomeru [4, 5] oraz różnych wariantów kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej [6-8].

Gradient składu w makrocząsteczkach polimeru można uzyskać różnymi metodami. W pracy [9] przedstawiono sposób otrzymywania polimerów gradientowych wykorzystując różnice w szybkości dyfuzji komonomerów. Kopolimeryzacja w układach o różnej reaktywności obu komonomerów prowadzi do powstania tzw. spontanicznego gradientu składu [10-11]. Bardziej reaktywny komonomer reaguje szybciej i następuje naturalna zmiana składu mieszaniny reakcyjnej. Kształt krzywej zależności zmian udziału od stopnia przereagowania

jednego z merów przyjmuje wtedy postać hiperboli zbliżonej do litery S [12]. Im większa jest różnica w reaktywności reagentów to tym bardziej kształt uzyskanej krzywej odbiega od zależności liniowej. Dobór reaktywności komonomerów jest trudny, ale można utworzyć odpowiedni szereg reagentów różniących się budową, np. rodzajem i położeniem podstawników, dla których można zbadać wpływ reaktywności merów na uzyskany gradient składu produktu [13]. Zmianę reaktywności komonomerów można też osiągnąć, prowadząc kopolimeryzację w różnych rozpuszczalnikach [14-15], jak również poprzez zmianę temperatury procesu [16]. Rodzaj stosowanego katalizatora wyraźnie wpływa na reaktywność komonomerów [17]. Tandemowy proces równoczesnej kopolimeryzacji metakrylanów o zbliżonej reaktywności z przemianą monomeru badano w układzie dwóch katalizatorów [18]. Jeden z katalizatorów odpowiadał za proces polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją, a drugi za transestryfikację. Do otrzymywania gradientowych poliolefin zaproponowano też układ składający się z dwóch katalizatorów i środka przenoszącego rosnący łańcuch polimeru pomiędzy centrami aktywnymi katalizatorów [19].

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

*) Autor do korespondencji: jlechow@prz.rzeszow.pl

Główną metodą pozwalającą na zmianę gradientu składu kopolimeru jest proces kopolimeryzacji z wymuszonym gradientem składu [20]. Polega on na zaplanowanej zmianie składu układu reakcyjnego w trakcie procesu poprzez dozowanie przynajmniej jednego z reagentów. Metoda jest najbardziej skuteczna dla układów o zbliżonych współczynnikach reaktywności komonomerów. Liczba, wielkości porcji oraz sposób dodawania komonomeru wynikają z projektowanych zmian składu układu reakcyjnego w trakcie kopolimeryzacji [21]. Standardowo prowadzona jest ona w reaktorach półokresowych [22], chociaż znane są też rozwiązania prowadzenia polimeryzacji w sposób ciągły [23].

Stochastyczny charakter przebiegu procesów polimeryzacji powoduje nierównomierny wzrost cząsteczek, nawet przy najlepiej kontrolowanym procesie polimeryzacji łańcuchowej. Obserwuje się zarówno znaczące różnice w rozkładzie sekwencji merów w łańcuchach makrocząsteczek, jak i istotne różnice w długości tych łańcuchów. Prowadzi to do rozbieżności pomiędzy założoną sekwencją merów w łańcuchach, a rzeczywistym ich rozłożeniem. Czynniki te generują trudności w pełnym opisie procesu [24]. Formalnie można przyjąć, że określony sposób dozowania jednego z monomerów skutkuje uzyskaniem średniego gradientu składu wszystkich cząsteczek, zgodnego z gradientem składu w każdym łańcuchu. Wtedy można wykorzystać techniki uśredniania kluczowych wartości parametrów, np. metodę momentów [25–26]. Uzyskiwane są wówczas uśrednione wartości parametrów układu bez informacji o indywidualnych łańcuchach. Jednak znajomość wyłącznie średniego profilu składu produktu nie gwarantuje uzyskania polimeru o strukturze gradientowej. W pracy [27] podano przykład dwóch zbiorów zawierających po kilka łańcuchów komonomerów, dla których zależność średniego składu merów w stosunku do położenia w łańcuchu scharakteryzowano identycznym gradientem liniowym. Cząsteczki w jednym ze zbiorów nie posiadały jednak budowy gradientowej.

Interesujący sposób przewidywania zmian wewnętrznej struktury gradientowej łańcuchów kopolimerowych metodami deterministycznymi przedstawiono w [28]. Łańcuchy cząsteczek nie były tu zliczane jednostkowo, tak jak w innych metodach, ale w postaci rozkładu cząsteczek wzdłuż łańcucha, wg zadanego, statystycznego wzorca. Pozwoliło to na uzyskanie informacji dotyczących struktury indywidualnych łańcuchów, co było dotychczas zarezerwowane dla metod symulacyjnych Monte Carlo.

Najbardziej użytecznymi metodami w teoretycznym badaniu procesów otrzymywania polimerów gradientowych, dającymi możliwość analizy poszczególnych łańcuchów, pozostają nadal symulacje komputerowe typu Monte Carlo [29–32]. Metody te pozwalają na uzyskanie większej liczby szczegółów dotyczących cząsteczek niż metody deterministyczne, m.in. poprzez uwzględnienie wielu dodatkowych czynników, które kompli-

kują, a często nawet uniemożliwiają tradycyjny matematyczny opis procesu. Uzyskanie odpowiednich wyników wymaga dłuższego przetwarzania danych ze względu na prowadzenie symulacji w układach o dużych rozmiarach. Dla skrócenia przebiegu symulacji prowadzi się też prace optymalizacyjne obejmujące algorytm symulacji oraz sposób przechowywania i obsługi zmiennych [33].

Wraz ze wzrostem mocy obliczeniowych komputerów w zasięgu badań symulacyjnych są coraz większe układy reakcyjne, ale poziom skomplikowania niektórych modeli może powodować znaczące ograniczenia co do wielkości układów, wynikające ze znacznego obciążenia obliczeniowego podczas symulacji. Analiza wyników uzyskanych podczas symulacji stosunkowo małych układów reakcyjnych może powodować trudności w interpretacji przebiegu procesu. Dotyczy to też określenia profilu gradientu średniego składu układu reakcyjnego wzdłuż łańcuchów makrocząsteczek.




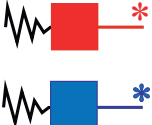
MODEL PROCESU POLIMERYZACJI

W niniejszej pracy przedmiotem badań nie był sam przebieg procesu kopolimeryzacji, ale sposób analizy sekwencji merów w łańcuchach polimeru. Stworzono zatem bardzo prosty model kopolimeryzacji żyjącej dwóch komonomerów dwufunkcyjnych A i B w obecności czynnika inicjującego kinetyczny łańcuch reakcji (I). Nie rozważano konkretnych układów reakcyjnych, dlatego pominięto szczegóły struktury chemicznej komonomerów i inicjatora. Cząsteczki były generowane w wirtualnym środowisku reakcyjnym bez definiowania ich wymiarów i określenia ich miejsca w przestrzeni, tworząc model grafowy układu reakcyjnego. Model uwzględniał jedynie reakcje propagacji.

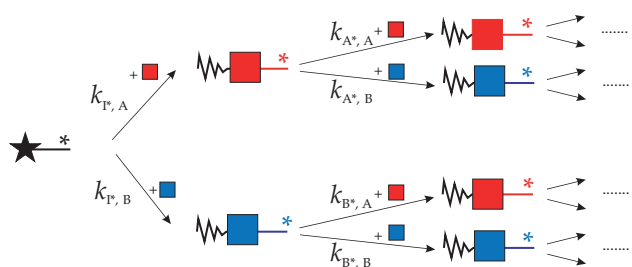
W tabeli 1 przedstawiono symbolicznie składniki układu reakcyjnego w trakcie polimeryzacji. Zygzakiem oznaczono fragment (makro)cząsteczki, który nie wpływał na jej reaktywność, a znakiem * centrum aktywne zdolne do przyłączania cząsteczki monomeru.

Reakcje pomiędzy centrami aktywnymi a cząsteczkami monomeru przebiegały w sposób nieodwracalny z utworzeniem nowych cząsteczek posiadających centra

T a b e l a 1. Składniki układu reakcyjnego
T a b l e 1. Components of the reaction system

Monomer dwufunkcyjny A	
Monomer dwufunkcyjny B	
Pierwotne centrum aktywne, I*	
Cząsteczki posiadające centrum aktywne A*, B* po przyłączeniu, odpowiednio, monomeru A lub B	

aktywne. Zgodnie z teorią Flory'ego reaktywność dowolnej grupy funkcjonalnej była niezależna od długości łańcucha. Stała szybkości każdej reakcji (k) określająca, *de facto*, prawdopodobieństwo jej przebiegu, w porównaniu z pozostałymi reakcjami w układzie, zależała wyłącznie od stężeń reagentów wymienionych w tabeli 1. Stan merów zmieniał się wraz z przebiegiem procesu. Na schemacie A przedstawiono możliwe reakcje pomiędzy składnikami układu wraz z podaniem symbolu stałej szybkości reakcji $k_{i,j}$ gdzie i oznacza centrum aktywne powstałe z inicjatora (I^*) i monomeru (A^*) lub (B^*) reagujące z monomerem j (monomer A lub B).



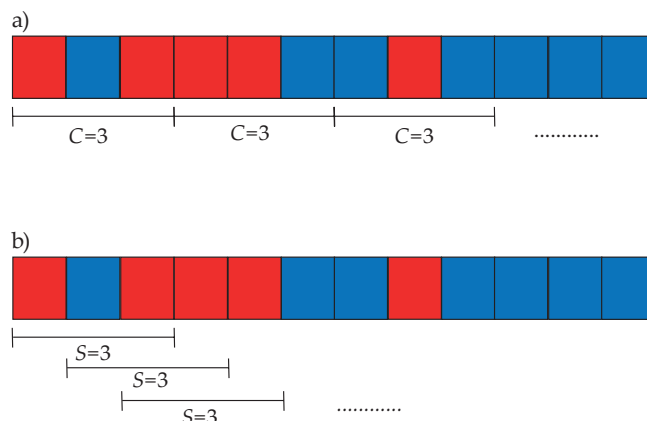
Schemat 1. Możliwe reakcje pomiędzy składnikami układu reakcyjnego

Scheme 1. Possible reactions between the components of the reaction system

ALGORYTM SYMULACJI

Do analizy modelu kopolimeryzacji wykorzystano techniki symulacyjne Monte Carlo. Na podstawie wartości danych wejściowych generowano układ reakcyjny. Dla uproszczenia składał się on, już na starcie symulacji, z zadanej liczby cząsteczek zawierających pierwotne centra aktywne I^* oraz początkowej liczby cząsteczek komonomerów. Następnie, aż do zakończenia symulacji, cyklicznie dokonywano losowania par reagentów: centrum aktywnego i monomeru. Wyznaczano wartość prawdopodobieństwa ewentualnej reakcji pomiędzy wybranymi reagentami na podstawie wartości jej stałej szybkości reakcji $k_{i,j}$ ($i=I^*, A^*, B^*$, $j=A, B$). Pozytywny wynik sprawdzenia powodował realizację kroku reakcyjnego, tj. tworzenie połączenia, odpowiednie zmniejszenie liczby cząsteczek i aktualizację pozostałych parametrów molekularnych układu. Postęp procesu monitorowano za pomocą stopnia przereagowania układu (p), który był definiowany jako udział przereagowanych grup funkcjonalnych obu monomerów. Cząsteczki komonomerów posiadały po dwie wolne grupy funkcjonalne, mery terminalne (pełniące rolę centrum aktywnego) jedyną wolną grupę funkcjonalną, a mery wewnątrz łańcucha nie posiadały reaktywnych grup funkcjonalnych, zatem były niezdolne do reakcji. Po uzyskaniu odpowiedniej wartości stopnia przereagowania do układu dodawano kolejne porcje monomerów. Program kończył działanie po osiągnięciu maksymalnego stopnia przereagowania.

W trakcie symulacji kopolimeryzacji program komputerowy zapisywał wszystkie dane niezbędne do późniejszej



Rys. 1. Przykład sposobu wyznaczania trzech kolejnych segmentów łańcucha składającego się z trzech merów: a) segmenty niezależne ($S=3$), b) segmenty nakładające się ($C=3$)

Fig. 1. An example of the method of determining three consecutive segments of a chain consisting of three mers: a) independent segments ($S = 3$), b) overlapping segments ($C = 3$)

analizy jej przebiegu. Po zakończeniu symulacji program analizował budowę indywidualnych (makro)cząsteczek kopolimeru pod względem ułożenia w nich merów A i B, a następnie wyznaczał wartość średniego udziału merów B (X_B) wzdłuż łańcuchów polimeru dla całego układu. Do obliczeń X_B brano średnie wartości udziału merów B w segmentach o zadanej wielkości, wyznaczone wzdłuż łańcuchów makrocząsteczek. W pracy zaproponowano i porównano dwa sposoby określania składu kolejnych segmentów w łańcuchach polimerowych. Ideę definiowania segmentów wzdłuż łańcuchów cząsteczek przedstawiono na rys. 1 na przykładzie trzech sąsiednich segmentów złożonych z trzech merów. Dla rozróżnienia obu metod, podczas późniejszej analizy wyników, zmienne określające wielkość segmentów oznaczano odpowiednio jako C oraz S . Wartość $C=S=1$ oznaczała ograniczenie wielkości segmentu do pojedynczego meru.

Segmenty pokazane na rys. 1a były niezależne, a ich liczba dla danej cząsteczki wynikała z prostego dzielenia jej długości przez wielkość segmentu. Ten sposób definiowania segmentów wydaje się logiczny i użyteczny dla długich łańcuchów polimeru. Może się jednak nie sprawdzać dla symulacji stosunkowo małych układów reakcyjnych, szczególnie przy gwałtownych zmianach składu sąsiadujących segmentów. Dlatego zaproponowano jako alternatywę drugą metodę (rys. 1b). Pokrywające się częściowo segmenty łagodzą wpływ gwałtownych, losowych zmian w segmentach, wynikających z naturalnych fluktuacji składu i długości łańcuchów polimerów, obserwowanych zarówno w procesach rzeczywistych, jak i symulacjach stochastycznych. Liczba bloków w pojedynczym łańcuchu była wyznaczana z różnicy jego długości i wielkości segmentu.

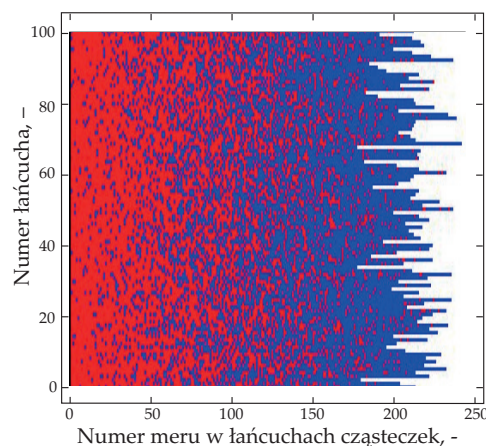
Stany merów były oznaczane jako 0 lub 1 odpowiednio dla merów A i B. Obliczenie średniej zawartości merów B w segmencie wymagało zatem podzielenia sumy stanów kolejnych merów w segmencie przez wielkość segmentu. Liczba segmentów w różnych makrocząsteczkach nie

była jednakowa, dlatego położenie segmentów w każdym łańcuchu polimeru przeliczano na położenie względne wyrażone w procentach. Najpierw wyznaczano liczbę segmentów (N) w najkrótszym łańcuchu makrocząsteczki, a segmenty wzdłuż łańcucha numerowano kolejnymi liczbami naturalnymi ($i = 1, 2, 3, \dots, N$). Położenie względne każdego z segmentów podawano jako stosunek numeru kolejnego segmentu do całkowitej liczby segmentów i wyrażano w procentach. Podobnie oznaczano kolejnymi liczbami całkowitymi segmenty w pozostałych łańcuchach polimeru. Aby uwzględnić różną długość łańcuchów, należało znormalizować położenie względne segmentów w każdej cząsteczce wg położenia odpowiednich segmentów najmniejszej cząsteczki. Następnie uśredniono zawartość frakcji B każdego i -tego segmentu makrocząsteczek w całym układzie reakcyjnym.

Program obliczeniowy napisano w języku Delphi 10.2 (32bit) wykorzystując techniki programistyczne opracowane podczas analizy grafowych modeli innych układów reakcyjnych [34–36]. Do generowania liczb pseudolosowych zastosowano generator o rozkładzie jednostajnym Marsenne-Twister [37]. Czas wykonania pojedynczych symulacji na komputerze wyposażonym w procesor AMD Ryzen 9 3900X 3,8 GHz i pamięć 32 GB RAM w systemie Windows 10 nie przekraczał kilku minut. W trakcie procesu program generował pliki dyskowe tablicujące wartość najważniejszych parametrów układu. Dodatkowo graficznie przedstawiał, aktualizowane na bieżąco, zależności niektórych parametrów molekularnych oraz zmiany składu merów w łańcuchach cząsteczek. Program nie był optymalizowany, a do symulacji nie przygotowano dedykowanego środowiska komputerowego. Czas analizy danych uzyskanych z symulacji, wraz z odpowiednimi operacjami wejścia-wyjścia, nie przekraczał kilkudziesięciu milisekund.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Początkowo przeprowadzono symulacje procesów, w których spodziewano się liniowego gradientu składu wzdłuż łańcuchów makrocząsteczek. Na rys. 2 przedstawiono diagram ilustrujący rozkład merów A i B w każdym łańcuchu polimeru po zakończeniu symulacji nr 1 procesu kopolimeryzacji. Symulacja dotyczyła układu reakcyjnego, w którym liczba cząsteczek monomerów A i B była jednakowa i równa 10000, a liczba cząsteczek inicjatora wynosiła 100 (0,5%). Monomer A był na początku procesu obecny w układzie reakcyjnym w całości podobnie, jak inicjator. Monomer B został podzielony na 20 porcji. Każda z porcji była podawana do wirtualnego układu po osiągnięciu określonej wartości całkowitego stopnia przereagowania $p = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, \dots, 0,95$. Nie różnicowano reaktywności merów. Każdy z komonomerów mógł z jednakowym prawdopodobieństwem przyłączyć się do centrum aktywnego utworzonego z inicjatora lub przyłączonych wcześniej monomerów, tj. $k_{ij} = 1$ (dla każdej kombinacji $i=I^*, A^*, B^*, j=A, B$, zgodnie ze schematem 1).



Rys. 2. Rozkład merów w łańcuchach polimeru uzyskany w wyniku symulacji 1

Fig. 2. Distribution of mers in the polymer chains obtained by simulation 1

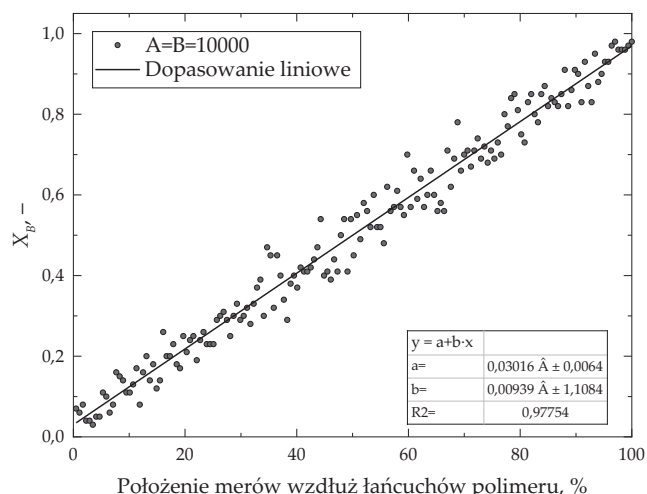
Uzyskany rozkład typów merów w cząsteczkach ukazuje wyraźnie zmiany sekwencji merów A i B wzdłuż łańcuchów polimeru, a więc pewien gradient składu. Obserwuje się też, zgodnie z oczekiwaniem, że cząsteczki rosną nierównomiernie. Długość łańcuchów (makro)cząsteczek była zbliżona do wartości oczekiwanej – 200 merów.

Na podstawie pobieżnej analizy diagramu trudno jest jednak ocenić rodzaj gradientu składu. Posłużono się zatem odpowiednimi technikami statystycznymi umożliwiającymi dopasowanie krzywej do punktów. Dla prognozowanego, liniowego gradientu składu zastosowano metodę najmniejszych kwadratów.

Na rys. 3 przedstawiono przebieg zmian wartości średniego ułamka molowego meru B (X_B) układu reakcyjnego wzdłuż łańcuchów polimerowych, uzyskany w symulacji 1. Otrzymano dość dobrą zależność liniową, o czym świadczy kwadrat współczynnika korelacji liniowej Pearsona $R^2 = 0,978$. Potwierdza to poprawność przyjętej wielkości układu reakcyjnego i sposobu dodawania monomeru. Dlatego przeprowadzono kolejną symulację, w której dziesięciokrotnie zmniejszono wielkość układu reakcyjnego. Na rys. 4 przedstawiono zależności uzyskane w symulacji 2. Pomimo wyraźnej tendencji rosnącej, na podstawie wartości średnich udziałów monomeru X_B (przy $S=C=1$) nie można z całą pewnością stwierdzić, czy przybliżenie liniowe jest właściwe, gdyż kwadrat współczynnika Pearsona $R^2 = 0,827$.

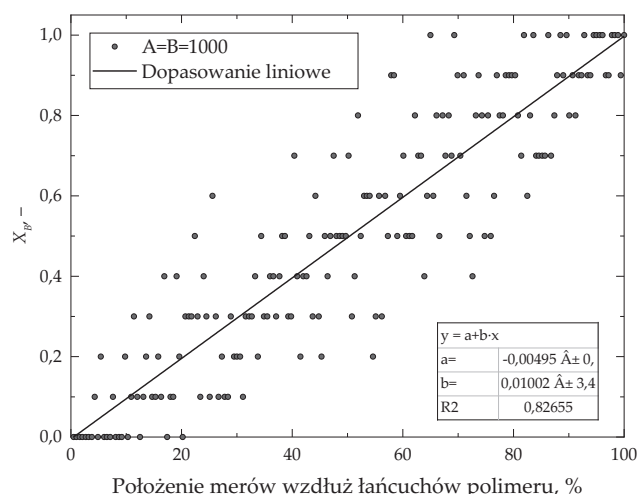
W symulacji 2 przy obliczaniu średniej wartości udziału monomeru B brano pod uwagę nie pojedyncze mery, ale ich średnią zawartość w segmentach o zadanej wielkości. Na rys. 5 przedstawiono zmiany średniego udziału merów B (X_B) w stosunku do położenia w łańcuchu. Porównano wyniki uzyskane dla obu metod definiowania segmentów, przy założonej wielkości segmentu 5 otrzymano dla $S=5$ i $C=5$ odpowiednio $R^2 = 0,959$ i $0,960$.

Porównanie współczynnika dopasowania prowadzi do wniosku, że obie metody są odpowiednie dla szacunko-



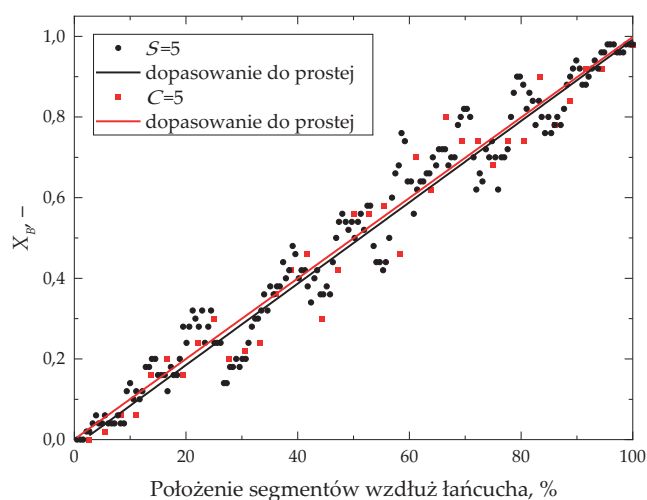
Rys. 3. Średni udział merów B układu reakcyjnego wzdłuż łańcuchów polimeru (X_B) uzyskany w wyniku symulacji 1 (punkty) oraz wyznaczona zależność liniowa

Fig. 3. The average B mers content of the reaction system along the polymer chains (X_B) obtained by simulation 1 (points) and the determined linear fit



Rys. 4. Średni udział merów B układu reakcyjnego wzdłuż łańcuchów polimerów (X_B) uzyskany w wyniku symulacji 2 (punkty) oraz wyznaczona zależność liniowa

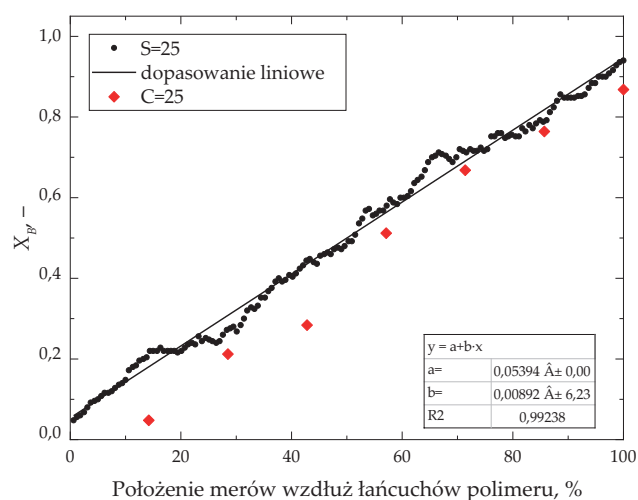
Fig. 4. The average B mers content of the reaction system along the polymer chains (X_B) obtained by simulation 2 (points) and the determined linear fit



Rys. 5. Średni udział merów B w segmentach łańcuchów układu reakcyjnego w stosunku do położenia segmentów w łańcuchu (X_B) (punkty) oraz liniowe dopasowanie punktów uzyskane w wyniku symulacji 2

Fig. 5. The average B mers content in the chain segments of the reaction system in relation to the position of the segments in the chain (X_B) (points) and the linear fit of points obtained by simulation 2

wego określenia rodzaju gradientu składu układu reakcyjnego. Metoda definiująca segmenty niezależne ma jednak pewne ograniczenia. W przypadku symulacji wieloetapowych procesów kopolimeryzacji małych układów reakcyjnych parametry opisujące segment mogą obejmować dane z kilku etapów. Ma to miejsce, gdy kolejne, niekoniecznie jednakowe porcje monomerów są dodawane w krótkim czasie i/lub po niewielkich zmianach stopnia przereagowania. Na rys. 6 przedstawiono hipotetyczną sytuację, w której dane symulacji 2 uśredniano przy zało-

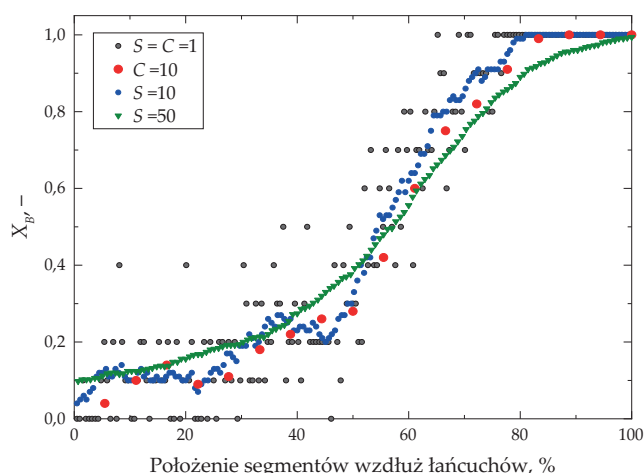


Rys. 6. Średni udział merów B w segmentach łańcuchów układu reakcyjnego w stosunku do położenia segmentów w łańcuchu (X_B) uzyskany w wyniku symulacji 2

Fig. 6. The average B mers content calculated for the entire reaction system in segments of a given size vs. position along the chains (X_B) obtained by simulation 2

zeniu zbyt dużej wartości wielkości segmentów $C=25$. Ponieważ proces kopolimeryzacji przebiega w 20 etapach, to segmenty niezależne obejmują po 3 etapy procesu. Analogiczne zwiększenie wielkości segmentu $S=25$ nie stwarza takich problemów i pozwala na uzyskanie lepszej zależności liniowej niż na rys. 5 ($R^2=0,992$).

Trudność w określeniu kształtu gradientu średnich stężeń wzdłuż łańcuchów cząsteczek polimerów może dotyczyć również symulacji w układach zamkniętych, w których obserwuje się dość znaczące zmiany składu



Rys. 7. Średni udział merów B w segmentach łańcuchów układu reakcyjnego w stosunku do położenia segmentów w łańcuchu (X_B) uzyskany w wyniku symulacji 3

Fig. 7. The average B mers content calculated for the entire reaction system in segments of a given size vs. position along the chains (X_B) obtained by simulation 3

podczas kopolimeryzacji, wynikające z różnej reaktywności składników. Na rys. 7 przedstawiono średnie zmiany zawartości merów B wzdłuż łańcuchów polimeru uzyskane w symulacji 3. Symulacji poddano jednoetapowy proces kopolimeryzacji 1000 cząsteczek monomeru A, 1000 cząsteczek monomeru B i 10 cząsteczek inicjatora (0,5%). Wartość stałych szybkości reakcji przyłączenia monomeru A do centrum aktywnego była dziesięciokrotnie większa niż monomeru B, tj. gdy $k_{i-A}=10$ to $k_{i-B}=1$ ($i=I^*=A^*=B^*$ zgodnie ze schematem 1). Badany układ reakcyjny charakteryzuje się dużym rozrzutem X_B ($S=C=1$), dlatego trudno jest określić profil gradientu stężeń merów B i A. Można próbować dopasować uzyskane punkty doświadczalne do równania i wybrać najlepiej pasującą zależność, ale taki wybór nie byłby merytorycznie poprawny ze względu na brak podstaw do przyjęcia określonego typu krzywej.

Zwiększając wielkość segmentów przy uśrednianiu zawartości merów B uzyskano lepsze dopasowanie punktów do krzywej. Można oczekiwać, że kształt krzywej wynika z natury przebiegu procesu, a nie z przyjęcia najlepiej dopasowanej zależności. Średnia zawartość merów B przy założonej wielkości segmentów $S=10$ lub $C=10$ sugeruje charakterystyczny kształt litery S, ale widać jeszcze wyraźne fluktuacje składu początkowych fragmentów łańcuchów. Zwiększenie wielkości segmentów do $S=50$ pozwala uzyskać gładki, monotoniczny przebieg krzywej. Analogiczne zwiększenie $C=50$ staje się bezużyteczne z powodu obecności tylko kilku punktów.

PODSUMOWANIE

Zaproponowana metoda analizy średniego składu (makro)cząsteczek wzdłuż ich łańcuchów poprzez uśred-

nianie nie pojedynczych merów, ale segmentów cząsteczek o założonej wielkości wydaje się metodą odpowiednią do szybkiego oszacowania gradientu składu polimeru. Stwierdzono, że zwiększenie wielkości analizowanych segmentów powoduje lepsze dopasowanie krzywej gradientu wzdłuż łańcucha polimeru do wyników doświadczalnych niż w przypadku wzięcia pod uwagę tylko pojedynczych merów w łańcuchu.

Zaproponowane 2 metody definiowania wielkości segmentów w cząsteczkach dają, w większości przypadków, zbliżone wyniki. Ze względu na krótszy czas przetwarzania danych metoda definiująca segmenty jako niezależne od siebie ma przewagę nad metodą, w której segmenty zachodzą na siebie. Może się ona sprawdzać szczególnie podczas analizy większych układów oraz mniejszych, w których nie następuje gwałtowna zmiana składu.

Metoda definiująca segmenty jako fragmenty sąsiednich segmentów wydaje się być korzystniejsza dla małych układów reakcyjnych, szczególnie procesów wieloetapowych oraz układów o dużej różnicy reaktywności składników. Liczba uśrednianych segmentów jest w tej metodzie większa, co skutkuje mniejszym wpływem przypadkowych fluktuacji na przebieg zależności średniej zawartości monomerów w układzie wzdłuż łańcuchów polimeru. Uśrednianie większej liczby segmentów wydłuża czas przetwarzania danych w porównaniu z metodą bloków niezależnych. Koszt obliczeniowy obu metod jest niewielki, co może być alternatywą wobec konieczności stosowania do symulacji dużych układów reakcyjnych.

LITERATURA

- [1] Zaremski M.Y., Kalugin D.I., Golubev V.B.: *Polymer Science, Seria A Polymer Physics* **2009**, 51, 103. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09010088>
- [2] Alam M.M., Jack K.S.Hill D.J.T. i in.: *European Polymer Journal* **2009**, 116, 394. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.028>
- [3] Liu P., Ma H., Huang W. i in.: *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 1778. <https://doi.org/10.1039/c6py02229d>
- [4] Oleszko-Torbus N., Utrata-Wesołek A., Wałach W. i in.: *European Polymer Journal* **2017**, 88, 613. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.008>
- [5] Feng R., Jie S., Braunstein P. i in.: *Journal of Polymer Science* **2020**, 58, 2108. <https://doi.org/10.1002/pol.20200174>
- [6] Phan T.N.T., Maiez-Tribut S., Pascault J.-P. I in.: *Macromolecules* **2007**, 40, 4516. <https://doi.org/10.1021/ma062395y>
- [7] Zhao Y., Luo Y.-W., Ye C. i in.: *Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry* **2008**, 47, 69. <https://doi.org/10.1002/pola.23121>
- [8] Yañez-Macias R., Kulai I., Ulbrich J. i in.: *Polymer Chemistry* **2017**, 9, 5023. <https://doi.org/10.1039/c7py00495h>

- [9] Akovali G., Biliyar K., Shen M.: *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, 20, 2419.
<https://doi.org/10.1002/app.1976.070200911>
- [10] Min K., Li M., Matyjaszewski K.: *Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry* **2005**, 43, 3616.
<https://doi.org/10.1002/pola.20809>
- [11] Alam M.M., Peng H., Jack K.S. i in.: *Journal of Polymer Science. Part A Polymer Chemistry* **2017**, 55, 919.
<https://doi.org/10.1002/pola.28453>
- [12] Chae C.G., Bak I.-G., Lee J.-S. i in.: *Macromolecules* **2019**, 52, 3530.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00397>
- [13] Gleede T., Markwart J.C., Huber N. i in.: *Macromolecules* **2019**, 52, 9703.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01623>
- [14] Bera D., Sedlacek O., Jager E. i in.: *Polymer Chemistry* **2019**, 10, 5116.
<https://doi.org/10.1039/C9PY00927B>
- [15] Von Tiedemann P., Blankenburg J., Maciol K. i in.: *Macromolecules* **2019**, 52, 796.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02280>
- [16] Steube M., Johann T., Plank M. i in.: *Macromolecules* **2019**, 52, 9299.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01790>
- [17] Hua X., Liu X., Cui D.: *Polymer Chemistry* **2019**, 10, 4042.
<https://doi.org/10.1039/C9PY00424F>
- [18] Ogura Y., Terashima T., Sawamoto M.: *Macromolecules* **2017**, 50, 822.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02358>
- [19] Arriola D.J., Carnahan E.M., Hustad P.D. i in.: *Science* **2006**, 312, 714.
<https://doi.org/10.1126/science.1125268>
- [20] Li X., Wang W.-J., Weng F. i in.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53, 7321.
<https://doi.org/10.1021/ie402799u>
- [21] Li X., Liang S., Wang W.-J. i in.: *Macromolecular Reaction Engineering* **2015**, 9, 409.
<https://doi.org/10.1002/mren.201500012>
- [22] Beginn U.: *Polymer* **2006**, 47, 6880.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.035>
- [23] Saubern S., Nguyen X., Nguyen V. i in.: *Macromolecular Reaction Engineering* **2017**, 11, 1600065.
<https://doi.org/10.1002/mren.201600065>
- [24] Gody G., Zetterlund P.B., Perrier S., i in.: *Nature Communications* **2016**, 7, 10514.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10514>
- [25] Wang R., Luo Y., Li B.-G. i in.: *AIChE Journal* **2007**, 53, 174.
<https://doi.org/10.1002/aic.11063>
- [26] Ye Y., Shork F.J.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 10827.
<https://doi.org/10.1021/ie901032y>
- [27] Zhang J., Farias-Mancilla B., Destarac M. i in.: *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39, 1800357.
<https://doi.org/10.1002/marc.201800357>
- [28] Kryven I., Zhao Y.R., McAuley K.B. i in.: *Chemical Engineering Science* **2018**, 177, 491.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.12.017>
- [29] Shi Y., Qiu F., Meng Q. i in.: *e-Polymers* **2008**, 115, 1.
<https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1316>
- [30] Al-Harhi M., Khan M.J., Abbasi S.H. i in.: *Macromolecular Reaction Engineering* **2009**, 3, 148.
<https://doi.org/10.1002/mren.200800055>
- [31] Cho A.S., Broadbelt L.J.: *Molecular Simulation* **2010**, 36, 1219.
<https://doi.org/10.1080/08927020903513035>
- [32] Sosnowski S., Szymański R., Lorandi F. i in.: *Macromolecules* **2021**, 54, 9837.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01930>
- [33] Wang L., Broadbelt L.J.: *Macromolecular Theory and Simulations* **2011**, 20, 54.
<https://doi.org/10.1002/mats.201000041>
- [34] Galina H., Lechowicz J.B.: *Macromolecular Symposia* **2001**, 174, 307.
[https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200109\)174:1<307::AID-MASY307>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200109)174:1<307::AID-MASY307>3.0.CO;2-S)
- [35] Lechowicz J.B., Galina H.: *e-Polymers* **2010**, 039, 1.
<https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.399>
- [36] Lechowicz J.B.: *Polimery* **2019**, 64, 252.
<https://doi.org/10.14314/polimery.2019.4.2>
- [37] Matsumoto M., Nishimura T.: *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation* **1998**, 8, 3.
<https://doi.org/10.1145/272991.272995>

Otrzymano 12 XI 2021.

