

JAROMIR B. LECHOWICZ^{*)}, HENRYK GALINA
 Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
 Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
 Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
 jlechow@prz.rzeszow.pl

Punkt żelowania w wybranych modelach polimeryzacji z sieciowaniem

THE GEL POINTS IN SELECTED MODELS OF NETWORK POLYMERIZATION

Summary — Methods used to predict the conversion that produces a gel are discussed for homopolymerization of a three-functional monomer. Two classical types of models are characterized in detail; they serve to model static and kinetic network simulations using various pseudoclassical (with a fixed or with an *in situ* determined value of cyclization parameter α) and percolation (lattice and off-lattice) models are intercompared with those obtained from the so-called classical models. The assumptions are discussed that, in the models used, affect the gel point most effectively.

Key words: modeling of polymerization, long-range percolation, off-lattice models, Monte Carlo simulation, gel point.

Niniejsze opracowanie dotyczy modeli teoretycznych stosowanych do analizy przebiegu polimeryzacji z sieciowaniem; skoncentrowaliśmy się przy tym na sposobach przewidywania położenia punktu żelowania w homopolimeryzacji stopniowej trójfunkcyjnego monomeru. Punkt żelowania określa stopień przereagowania grup funkcyjnych, odpowiadający pojawieniu się w układzie żelu, tj. cząsteczek o stopniu polimeryzacji zdecydowanie (o wiele rzędów wartości) większym od stopnia polimeryzacji pozostałych cząsteczek w układzie. W pracy zostaną przedstawione wyniki badań kilku typów modeli z wykorzystaniem symulacji komputerowych; przeprowadzimy też ich porównanie z wynikami uzyskiwanymi w modelach klasycznych — statystycznych i kinetycznych.

MODELE STATYSTYCZNE

Staudinger [1] wykazał jako pierwszy, że polimery usieciowane otrzymuje się w polimeryzacji monomerów o funkcyjności większej od 2. Próbę ilościowego opisu rozkładu wymiarów cząsteczek podczas polimeryzacji podjął w latach 30. Carothers [2]. Flory [3] przedstawił statystyczną analizę polimeryzacji stopniowej prowadzącej do uzyskania polimeru o budowie liniowej. Nieco później Flory [4] oraz Stockmayer [5] zastosowali techniki statystyczne do modelowania poli-

meryzacji, w wyniku której powstają struktury rozgałęzione. Współczesne metody statystyczne wykorzystujące techniki opracowane przez Gordona [6, 7], Millera i Macosko [8, 9], Duška [10, 11] i innych autorów, pozwalają na niezwykle efektywne modelowanie przebiegu procesów polimeryzacji. Na podstawie znajomości reakcji elementarnych zachodzących podczas polimeryzacji możliwe jest obecnie obliczanie nie tylko średnich ciężarów cząsteczkowych w funkcji stopnia przereagowania grup funkcyjnych, ale i wielu innych parametrów molekularnych związanych z budową cząsteczek polimeru oraz z charakterem rozkładu stopni jego polimeryzacji.

Metody statystyczne charakteryzują się tym, że jako zmienną niezależną przyjmuje się stopień przereagowania grup funkcyjnych p . Stopień przereagowania ma znaczenie probabilistyczne; wyraża on prawdopodobieństwo, z jakim przypadkowo wybrana grupa funkcyjna przereagowała, tworząc wiązanie. Biorąc pod uwagę udziały przereagowanych grup (prawdopodobieństwa powstawania wiązań), wnioskuje się o najbardziej prawdopodobnym rozkładzie wymiarów cząsteczek w danej chwili polimeryzacji.

Analiza statystyczna opiera się zwykle na następujących przesłankach:

- układ traktuje się jako f -graf, tj. jako graf złożony z punktów, których stopień wierzchołków nie przekracza f ;
- na podstawie sposobu przereagowania grup funkcyjnych merów oraz stechiometrii reakcji przebiegających w układzie określa się rozkład stopni wierz-

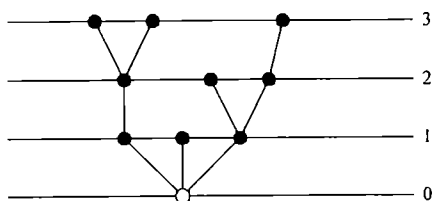
^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję.

chołków grafu w zależności od stopnia przereagowania p grup funkcyjnych;

— stosując techniki statystyczne, generuje się rozkład wymiarów cząsteczek w układzie.

Najbardziej uniwersalnym narzędziem statystycznym pozwalającym na analizę przebiegu procesu polimeryzacji okazało się twierdzenie Gooda [12] z obszaru stochastycznej teorii procesów gałązkowych, twórczo adaptowane do opisu procesów polimeryzacji przez Gordona [6] w 1962 roku.

W metodzie Gordona każdą cząsteczkę polimeru, powstającą w procesie polimeryzacji f -funkcyjnego monomeru i złożoną z k merów (zwaną k -merem), przedstawia się zespołem (lasem) k drzew molekularnych. Każdy wybrany mer może być traktowany jako korzeń drzewa i umieszczony w generacji zerowej jego „drzewa genealogicznego”. Mer ten łączy się z innymi merami w wyższych generacjach (1, 2, 3, ...), zgodnie z budową cząsteczki. Schemat cząsteczki przedstawiony w postaci drzewa genealogicznego pokazuje rys. 1.



Rys. 1. Reprezentacja cząsteczki jako drzewa molekularnego stosowana w metodzie Gordona [6]

Fig. 1. Representation of the molecule as a molecular tree in Gordon's method of modeling [6]

Skoro każdy mer może być wybrany jako korzeń drzewa, układ polimeryzacyjny jest reprezentowany przez las molekularny złożony z tylu drzew, z ilu merów się składa. Prawdopodobieństwo a_0, a_1, \dots, a_f ($a_0 + a_1 + \dots + a_f = 1$) oznaczające, że mer będący korzeniem ma odpowiednio 0, 1, ..., f grup, które przereagowały (ma 0, 1, ..., f „potomków”) przedstawia się w postaci funkcji tworzącej. Funkcja ta jest wielomianem [13]. Opisuje ona rozkład prawdopodobieństwa liczby wiązań $0 \leq i \leq f$, łączących mer występujący w korzeniu drzewa z odpowiednią liczbą merów w generacji 1:

$$F_0(s) = a_0 + a_1 s + \dots + a_f s^f \quad (1)$$

gdzie: s — zmienna pomocnicza, nie mająca znaczenia fizycznego, wprowadzona dla ułatwienia matematycznych operacji na zestawie prawdopodobieństw określających rozkład dyskretnej zmiennej losowej.

W odniesieniu do meru generacji $n \geq 1$ rozpatruje się stan przereagowanych, co najwyżej $f-1$ grup funkcyjnych, gdyż jedna z grup tworzy już wiązanie z merem poprzedniej generacji. Rozkład prawdopodobieństwa liczby merów jest wtedy przedstawiany w postaci funkcji tworzącej prawdopodobieństwa $F_n(s)$ równej:

$$F_n(s) = \frac{a_1 + 2 \cdot a_2 \cdot s + \dots + f \cdot a_f \cdot s^{f-1}}{a_1 + 2 \cdot a_2 + \dots + f \cdot a_f} \quad (2)$$

Technika statystyczna zastosowana przez Gordona wykorzystuje podstawienie kaskadowe o postaci:

$$W(s) = s \cdot F_0 \cdot (s \cdot F_n \cdot (s \cdot F_n \cdot (s \cdot F_n \cdot (\dots)))) \quad (3)$$

które definiuje funkcję tworzącą:

$$W(s) = w_1 \cdot s + w_2 \cdot s^2 + \dots \quad (4)$$

Współczynniki w_i są prawdopodobieństwami, że korzeń należy do drzewa o rzędzie i . Są zatem ułamkami wagowymi cząsteczek o stopniu polimeryzacji i .

Z właściwości funkcji tworzących wynika, że waga średni ciężar cząsteczkowy polimeru złożonego z merów o masie molowej M wynosi:

$$\bar{M}_w = M \left. \frac{dW}{ds} \right|_{s=1} \quad (5)$$

Zastosowany zapis oznacza, że w pierwszym kroku różniczkuje się funkcję, a dopiero potem podstawia wartość $s = 1$.

W przypadkowej homopolimeryzacji f -funkcyjnego monomeru, w którym reaktywności grup są od siebie niezależne, funkcja tworząca, określająca rozkład stopni korzenia, ma postać wyrażoną wprost za pośrednictwem stopnia przereagowania grup funkcyjnych, p :

$$F_0(s) = (1 - p + p \cdot s)^f \quad (6)$$

a w przypadku wyższych generacji

$$F_n(s) = (1 - p + p \cdot s)^{f^n} \quad (7)$$

Pochodna funkcji $F_n(s)$ obliczona w punkcie $s = 1$ określa oczekiwaną liczbę potomków meru w generacji $n + 1$. Jeżeli ta oczekiwana wartość przekroczy 1, w układzie musi pojawić się drzewo o rzędzie dążącym do nieskończoności. Odpowiada to pojawieniu się żelu.

Korzystając ze wzoru (7) łatwo obliczyć, że w homopolimeryzacji przypadkowej krytyczny stopień przereagowania w punkcie żelowania p_c , wynosi:

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad (8)$$

Twierdzenie Gooda dotyczące podstawienia kaskadowego w układach wieloskładnikowych umożliwiło analizę przebiegu zarówno homo-, jak i kopolimeryzacji.

MODELE KINETYCZNE

Modelowanie przebiegu reakcji polimeryzacji stopniowej z zastosowaniem modeli kinetycznych polega na ogół na rozwiązywaniu układu nieliniowych równań różniczkowych. Równania te określają szybkość tworzenia i zaniku poszczególnych typów cząsteczek w czasie. W kinetycznej analizie układów polimeryzacyjnych jako zmienną niezależną przyjmuje się czas, t , a nie stopień przereagowania, p , jak w metodach statystycznych.

Przykładem kinetycznej analizy polimeryzacji stop-

niowej może być zastosowanie koagulacyjnego równania Smoluchowskiego [14]. Równanie Smoluchowskiego stanowi w istocie nieskończony układ równań różniczkowych względem czasu t :

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -c_1 \sum_{j=1}^{\infty} K_{j,1} \cdot c_j \\ \frac{dc_2}{dt} &= \frac{1}{2} \cdot K_{1,1} \cdot c_1^2 - c_2 \sum_{j=1}^{\infty} K_{j,2} \cdot c_j \\ \frac{dc_3}{dt} &= \frac{1}{2} \cdot K_{1,2} \cdot c_1 \cdot c_2 - c_3 \sum_{j=1}^{\infty} K_{j,3} \cdot c_j \end{aligned} \quad (9)$$

Kolejne równania opisują zmiany stężeń makrocząsteczek o kolejnych stopniach polimeryzacji, m (w odniesieniu do $m = 1, 2, 3, \dots$), w toku reakcji. Układ tych równań jest najczęściej rozpatrywany w zwartej postaci:

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{m-1} K_{n,m-n} \cdot c_n(t) \cdot c_{m-n}(t) - c_m \sum_{n=1}^{\infty} K_{n,m} \cdot c_n(t) \quad (10)$$

gdzie: $K_{n,m} = K_{m,n}$ — stała szybkości reakcji pomiędzy merami o stopniach polimeryzacji n oraz m ; c_n oraz c_m — stężenia cząsteczek acyklicznych o stopniach polimeryzacji, odpowiednio, n oraz m .

W przypadku układów o niezmiennej objętości, stężenie to wyraża się zwykle jako stosunek liczby cząsteczek o stopniu polimeryzacji m (N_m) do całkowitej liczby cząsteczek w tym układzie (N):

$$c_m = \frac{N_m}{N} \quad (11)$$

stąd:

$$\sum m \cdot c_m = 1 \quad (12)$$

Pierwszy, dodatni człon prawej strony równania Smoluchowskiego (10) określa szybkość powstawania m -merów. Czynniki $1/2$ jest poprawką korygującą podwójne zliczanie tych samych par reagujących cząsteczek. Drugi, ujemny człon określa szybkość zanikania cząsteczek o masie m w reakcjach z innymi cząsteczkami.

Stałe szybkości reakcji odpowiednich merów powinny zawierać możliwie pełną informację o sposobach reagowania cząsteczek. W najprostszym ujęciu, stałe te mogą być niezależne od wymiaru cząsteczek lub być iloczynem liczb grup funkcyjnych w reagujących cząsteczkach. Z pierwszym przypadkiem mamy do czynienia w procesie polimeryzacji monomeru dwufunkcyjnego. Każda cząsteczka, niezależnie od stopnia polimeryzacji, zawiera tylko 2 grupy funkcyjne zdolne do reakcji wzrostu.

Równania Smoluchowskiego nie daje się rozwiązać w sposób ogólny, tj. w odniesieniu do dowolnych stałych kinetycznych. Jest ono jednak szeroko stosowane do charakteryzowania ewolucji rozkładów wymiarów cząsteczek w różnych typach polireakcji i innych procesach agregacji.

W modelowaniu polimeryzacji równanie Smoluchowskiego zastosował po raz pierwszy Stockmayer [15].

Wykazał on, że rozkład wymiarów acyklicznych cząsteczek powstających w przypadkowej homopolimeryzacji monomeru f -funkcyjnego, obliczony z zastosowaniem tego równania, jest identyczny z rozkładem wyznaczonym za pomocą użytej przez niego metody mnożników Lagrange'a (metoda statystyczna). Stałą szybkości reakcji wyraził on następująco:

$$K_{n,m} \sim [n \cdot (f-2) + 2] \cdot [m \cdot (f-2) + 2] \quad (13)$$

Stała ta zawiera iloczyn liczb grup funkcyjnych cząsteczek o stopniach polimeryzacji n oraz m . Acykliczna cząsteczka polimeru złożona z n merów dysponuje bowiem $(f-2) \cdot n + 2$ dostępnymi dla reakcji grupami funkcyjnymi o jednakowej reaktywności, a zgodnie z prawem działania mas szybkość reakcji określa iloczyn liczb grup funkcyjnych.

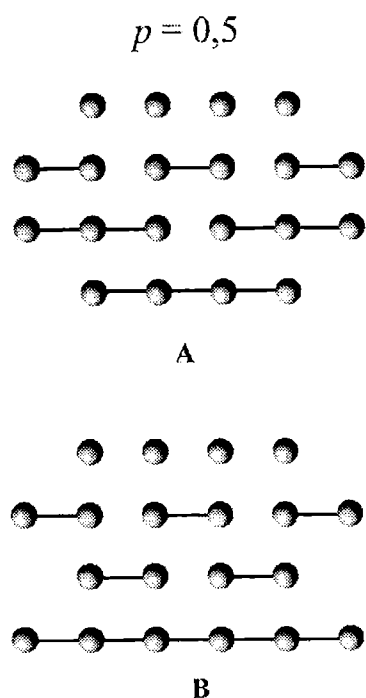
Rozwiązanie tak przekształconego równania Smoluchowskiego doprowadziło Stockmayera do określenia stopnia przereagowania w punkcie żelowania opisanego identycznym wyrażeniem, jak w przypadku modeli statystycznych [wzór (8)]. Stwierdził on więc, że oba typy modeli są sobie równoważne. Zastosowanie równania Smoluchowskiego do modelowania różnych procesów polimeryzacji, a także sposoby jego rozwiązywania przedstawiono w pracy [16].

KORELACJE CZASOWE

Nierównoważność modeli statystycznych i kinetycznych wykazał po raz pierwszy Kuchanov [17]. Co prawda, w polimeryzacji przypadkowej obydwie typy modeli opisują proces w jednakowy sposób, ale po wprowadzeniu różnej reaktywności grup funkcyjnych w merach (efekt podstawienia) sytuacja się zmienia. Za zmianę tę odpowiedzialne są korelacje czasowe wpływające na rozkład wymiarów cząsteczek. Korelacje czasowe wiążą się z historią przebiegu procesu.

Rysunek 2 przedstawia dwa warianty uproszczonego układu, w którym dwufunkcyjne mery osiągnęły stopień przereagowania $p = 0,5$. Rozkład A wydaje się bardziej „równomierny”, a więc taki, jaki może powstawać w procesie równowagowym (rozmieszczenie wiązań powoduje, że funkcja podziału zapewnia minimum energii swobodnej). Jeżeli jednak zmiana względnej reaktywności grup funkcyjnych zachodząca w trakcie nieodwracalnego procesu polimeryzacji doprowadzi układ do stanu B, mamy do czynienia z rozkładem nierównowagowym, w którym znajduje swoje odbicie specyficzna kolejność łączenia się merów. Warto zwrócić uwagę, że liczbowo średni stopień polimeryzacji jest w obu wariantach taki sam, natomiast inne są wagowy i wyższe średnie stopnie polimeryzacji.

W modelach statystycznych na każdym etapie procesu, na podstawie rozkładu stopni podstawienia merów, generuje się od nowa rozkład wymiarów cząsteczek, zatem i rozkład równowagowy. Natomiast modele kine-



Rys. 2. Dwa warianty schematycznie przedstawiające wpływ korelacji czasowych na rozkład wymiarów cząsteczek w hipotetycznym układzie polimeryzacyjnym (objaśnienia w tekście)
 Fig. 2. Two variants schematically showing the effect of time correlations on molecular size distribution in hypothetical polymerization system (for explanations see main text)

tyczne zachowują informacje o połączeniach powstałych pomiędzy cząsteczkami w ciągu całego procesu, aż do rozpatrywanego etapu. Utworzone pomiędzy merami wiązania są nienaruszalne. Modele kinetyczne lepiej więc oddają przebieg procesów polimeryzacji, w których reakcje elementarne przebiegają w sposób nieodwracalny. Okazuje się, że istnienie korelacji czasowych, uwzględnianych w modelach kinetycznych, skutkuje wyznaczeniem innego niż w modelach statystycznych rozkładu wymiarów cząsteczek.

Korelacje czasowe w rozkładzie wymiarów cząsteczek pojawiają się m.in. w reagujących układach, w których występuje efekt podstawienia grup funkcyjnych. Do modelowania tego efektu najczęściej wykorzystuje się metodę Gordona i Scantlebury'ego [18]. Korzysta się w niej z założenia o addytywności wkładów reagujących cząsteczek w wynikową energię aktywacji. Dzięki temu ogólne stałe szybkości można przedstawić w postaci iloczynów poszczególnych składowych. Składowe te, tzw. elementarne stałe kinetyczne, mają wartość zależną od stopnia podstawienia reagujących merów. Wyrażenie na ogólną stałą kinetyczną reakcji $K_{i,j}$ pomiędzy parą merów o i - oraz j -tym stopniu podstawienia precyzuje wyrażenie

$$K_{i,j} = (f-i)k_i \cdot (f-j)k_j k^{\mp} \quad (14)$$

gdzie: f — funkcyjność monomeru, k^{\mp} — składnik niezależny od stopnia podstawienia reagujących cząsteczek, k_i oraz k_j

— elementarne stałe kinetyczne określające wkłady merów o stopniach podstawienia odpowiednio i oraz j w ogólną stałą szybkości.

Zmiany elementarnych stałych kinetycznych powodują zmiany w położeniach punktu żelowania wyznaczonych w modelach zarówno statystycznych, jak i kinetycznych. Szczegółowe informacje wraz z liczbowymi wartościami stopnia przereagowania w punkcie żelowania przedstawiono w jednej z poprzednich prac [19].

KORELACJE DALEKIEGO ZASIĘGU

W procesach rzeczywistych, obok reakcji wzrostu, występują także reakcje wewnątrzcząsteczkowe, w których powstają ugrupowania cykliczne, w skrócie — cykle. Tworzenie cykli wprowadza znane w innych działach fizyki, także fizyki polimerów, tzw. korelacje dalekiego zasięgu. Wpływ na przebieg reakcji wywierają również procesy dyfuzyjne. Czynniki te są niezwykle trudne do uwzględnienia w typowych modelach klasycznych. W modelach statystycznych stosuje się rozmaite przybliżenia, np. ideę drzewa spinającego [20], a w modelach kinetycznych próbuje się to czynić modyfikując stałe kinetyczne procesu [21—23]. Możliwe jest również sformułowanie odpowiednich równań różniczkowych opisujących przebieg polimeryzacji z uwzględnieniem wspomnianych czynników. Część takich modeli często razi jednak oderwaniem od rzeczywistości, czyli wprowadzeniem wysoce nierealistycznych założeń [24]. Z kolei bardziej eleganckie wyrażenia [25] dotychczas nie doczekały się rozwiązań ani analitycznych, ani numerycznych.

SYMULACJE KOMPUTEROWE

Trudności w uwzględnieniu korelacji dalekiego zasięgu i niektórych innych czynników wpływających na przebieg polimeryzacji z sieciowaniem w modelach klasycznych spowodowały rozwinięcie się technik symulacyjnych typu Monte Carlo. Modele, w których zostaje zachowana większość klasycznych założeń, ale dla których nie udało się uzyskać analitycznego rozwiązania, a jedyne znane rozwiązania polegają na wykorzystaniu technik Monte Carlo, noszą nazwę modeli pseudoklasycznych. W prowadzonych przez nas badaniach do modelowania układu reakcyjnego podczas homopolimeryzacji trójfunkcyjnego monomeru wykorzystaliśmy 2 typy modeli pseudoklasycznych, mianowicie:

- ze stałą wartością tzw. parametru cyklizacji,
- z parametrem cyklizacji wyznaczanym *in situ*.

Konstrukcję tych modeli opisaliśmy szczegółowo w jednej z poprzednich prac [26].

Reakcje pomiędzy parami merów, między którymi istniało już połączenie, a więc wewnątrzcząsteczkowe reakcje prowadzące do tworzenia się cyklu, były tam traktowane inaczej niż reakcje międzycząsteczkowe.

Możliwość wystąpienia reakcji wewnątrzcząsteczkowych uwzględniono wprowadzając parametr, zwany parametrem cyklizacji, λ . Parametr ten, w modelach klasycznych równy 0, zwiększał szansę reakcji cyklizacji. Podatność układu do tworzenia się cykli zależała od wartości tego parametru oraz od liczby obecnych w cząsteczce grup funkcyjnych. Reakcja cyklizacji była tu reakcją pierwszego rzędu. Nie sposób pominąć faktu, że funkcjonowanie modelu zależało od wymiarów analizowanego w komputerze układu.

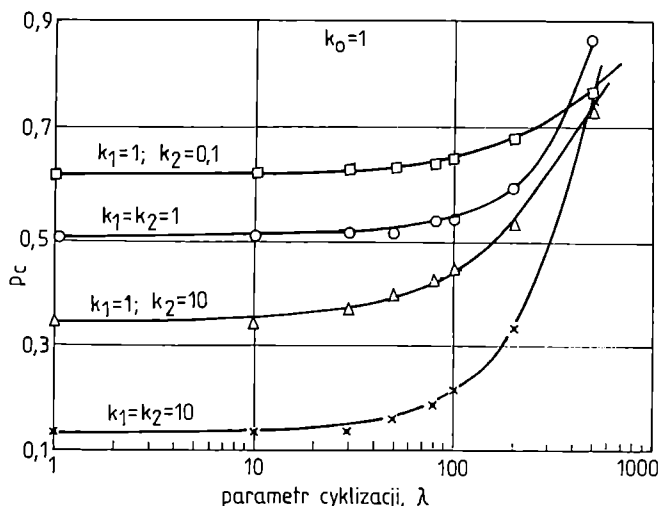
Pierwszy omawiany model wykorzystywał w badaniach zadaną na początku procesu stałą wartość parametru cyklizacji, w drugim zaś przyjęto gaussowski model łańcucha liniowych fragmentów makrocząsteczki w przestrzeni trójwymiarowej. Podatność cząsteczki na tworzenie się cyklu wyznaczano w trakcie procesu polimeryzacji. Aktualną wartość parametru cyklizacji wybranej (makro)cząsteczki określano na podstawie liczby wiązań x , pomiędzy reagującymi merami jako:

$$\gamma \approx C \cdot x^{-1,5} \quad (15)$$

W wyrażeniu tym wartością stałą, zależną od podatności cząsteczki na skłębianie, był parametr C , zwany dalej stałą giętkości makrocząsteczki.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność zmiany krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania, p_c , od wartości parametru cyklizacji, λ , w przypadku kilku wybranych kombinacji elementarnych stałych kinetycznych.

Zgodnie z przypuszczeniem, wraz ze zwiększaniem podatności cząsteczek na tworzenie się cykli punkt

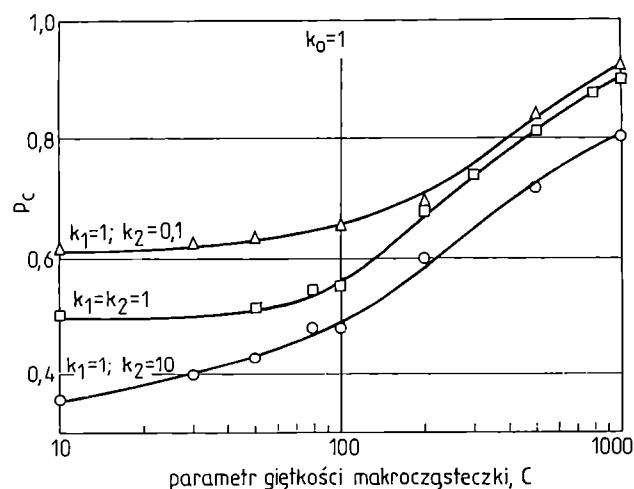


Rys. 3. Zależność zmiany krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania (p_c) od wartości parametru cyklizacji (λ) w przypadku wybranych kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji; wejściowy układ zawierał 10^5 cząsteczek trójfunkcyjnego monomeru

Fig. 3. The critical conversion degree at the gel point (p_c) in relation to cyclization parameter (λ) for selected combinations of elementary reaction rate constants; the input system contained 100 000 molecules of a three-functional monomer

żelowania przesuwa się w kierunku większych wartości stopnia przereagowania, albowiem tworzenie wiązań wewnątrzcząsteczkowych wiąże się z ubywaniem liczby grup funkcyjnych bez zwiększania średniego wymiaru cząsteczek. Wzrost wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania jest stosunkowo niewielki gdy wartość parametru cyklizacji zwiększa się od 1 do 100, natomiast dalsze zwiększanie parametru λ powoduje coraz szybszą zmianę stopnia przereagowania w punkcie żelowania. Stwierdziliśmy, że udział cykli w punkcie żelowania w stosunku do liczby merów jest wprost proporcjonalny do wartości stopnia przereagowania w tym punkcie. W przypadku dużych wartości parametru cyklizacji zaobserwowaliśmy tworzenie się trwałych, cyklicznych cząsteczek, które nie były zdolne do dalszej reakcji. Cząsteczki takie powstawały wskutek wewnątrzcząsteczkowego przereagowania w nich wszystkich grup funkcyjnych. Zjawisko dotyczyło zatem cząsteczek o parzystej liczbie merów. Bardziej szczegółowy opis tego zjawiska przedstawiono w pracy [27].

Rysunek 4 przedstawia zależność stopnia przereagowania w punkcie żelowania od stałej giętkości makrocząsteczki, C ; zależność tę uzyskano w wyniku badania modelu, w którym parametr cyklizacji wyznaczano w toku badania. Wpływ udziału cykli tworzących się podczas procesu na przebieg żelowania jest podobny do omawianego powyżej. Nie zaobserwowaliśmy tu jednak zjawiska tworzenia się trwałych cząsteczek o małych stopniach polimeryzacji. Może to tłumaczyć zmianę w kształcie krzywych, które w poprzednim mo-



Rys. 4. Zależność zmiany krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania (p_c) od wartości stałej giętkości cząsteczki (C) w przypadku wybranych kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji; wejściowy układ zawierał 10^5 cząsteczek trójfunkcyjnego monomeru

Fig. 4. The critical conversion degree at the gel point (p_c) in relation to flexibility constant (C) for selected combinations of elementary reaction rate constants; the input system contained 100 000 molecules of a three-functional monomer

delu miały charakter zdecydowanie monotoniczny, podczas gdy w modelu z parametrem cyklizacji wyznaczonym podczas procesu obserwuje się występowanie charakterystycznego punktu przegięcia [28]. Szczególnie wyraźnie można zaobserwować występowanie tego punktu w przypadku krzywej zbudowanej z wyników symulacji z założeniem zwiększonej szybkości tworzenia się struktur rozgałęzionych ($k_0 = k_1 = 1$, $k_2 = 10$; dolna krzywa na rys. 4).

MODELE PERKOLACYJNE

Alternatywę dla modeli pseudoklasycznych stanowią modele perkolacyjne [29—31]. Polegają one na prowadzeniu eksperymentów komputerowych na kratkach reakcyjnych o określonej charakterystyce geometrycznej (perkolacja na kracie). Wyróżnia się także tzw. modele perkolacyjne bezkratowe. W pierwszej grupie modeli, monomery biorące udział w reakcji polimeryzacji rozmieszcza się w węzłach kraty definiowanej w pamięci komputera [32]. Reakcja pomiędzy merami jest zwykle możliwa jedynie w przypadku merów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie. Wadą metod perkolacyjnych jest więc ograniczenie ruchliwości reagentów narzucone przez obecność kraty reakcyjnej.

W celu zmniejszenia nienaturalnego braku ruchliwości reagujących cząsteczek wprowadza się do algorytmów rozmaite techniki „relaksowania” układu. W modelach takich po każdym akcie procesu doprowadza się do przemieszczenia merów [33, 34]. Często też rozcieńcza się badane układy, umieszczając w niektórych węzłach kraty cząsteczki obojętne (rozpuszczalnik) [35]. Wpływ oddziaływań rozpuszczalnik-monomer na przebieg polimeryzacji badali m.in. Coniglio i współautorzy [36] oraz Liu i Pandey [37].

Na przebieg procesu w istotny sposób wpływa charakterystyka geometryczna kraty reakcyjnej. W przypadku prowadzenia procesu na tzw. kracie Bethego [38, 39] uzyskuje się wyniki zgodne z modelami klasycznymi. Krata Bethego jest strukturą rozgałęziającą się w nieskończoność (jak w idealnym dendrymerze) i nie daje się upakować w przestrzeni o skończonej liczbie wymiarów. Na kratkach definiowanych w odniesieniu do skończonej liczby wymiarów (jedno-, dwu-, trój- lub więcej wymiarowych) odstępstwa od wartości klasycznych są tym większe, im mniejsza jest wymiarowość kraty, co zostało stwierdzone po raz pierwszy przez Kirkpatricka [40]. Stwierdził on również, że w przypadku liczby wymiarów równej 6 lub większej obserwuje się „klasyczny” przebieg procesu.

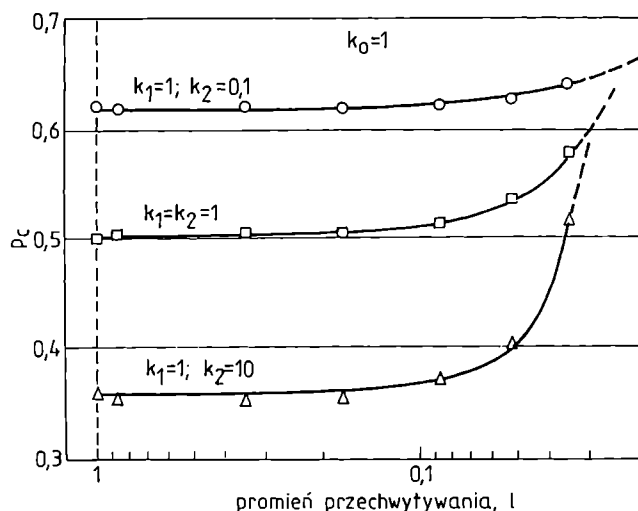
Kolejnym krokiem ograniczającym nienaturalność modeli kratowych w badaniach procesów polimeryzacji jest wprowadzenie doń techniki tzw. „dalekiego zasięgu” [41]. W technice tej reakcja pomiędzy merami jest dozwolona w przypadku, gdy odległość pomiędzy nimi nie przekracza zadanej z góry wartości. Tę graniczną odległość określa parametr zasięgu. Zmiany stopnia

przereagowania w punkcie żelowania w zależności od wartości parametru zasięgu w odniesieniu do krat jedno-, dwu- i trójwymiarowej przedstawiliśmy w jednej z poprzednich publikacji [26].

Do modelowania polimeryzacji stopniowej diizocyjanianów i wielofunkcyjnych polioli autorzy pracy [42] opracowali metodę perkolacji bezkratowej. Algorytm polega tu na losowym rozmieszczeniu reagujących cząsteczek w przestrzeni wirtualnej, zgodnie z ich równowagową konformacją, oraz na losowym doborze reagującej grupy funkcyjnej. Grupa ta może reagować z dowolną inną, zawartą w obszarze definiowanym przez tzw. promień przechwytywania. Określa on maksymalną odległość pomiędzy reagującymi grupami funkcyjnymi. Na początku wartość promienia jest ograniczona. Wraz z postępem procesu promień stopniowo rośnie, co symuluje dyfuzyjne przemieszczanie się reagentów w czasie.

Model Eichingera, charakteryzujący się dużą uniwersalnością, powszechnie stosuje się do badania procesu sieciowania makrocząsteczek liniowych [43—45]. Został on zmodyfikowany dla potrzeb homopolimeryzacji monomeru f -funkcyjnego przez Gupta i współautorów [46].

Ze względu na skończoną dokładność reprezentacji liczb w komputerach, modele bezkratowe są w istocie specjalną wersją modeli kratowych. Zasadniczą różnicę stanowi tu występujące w modelach bezkratowych znaczne rozcieńczenie układu. Promień przechwytywania powinien odpowiadać parametrowi zasięgu w perkolacji na kracie. W prowadzonych przez nas badaniach



Rys. 5. Zależność zmiany krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania (p_c) od promienia przechwytywania (l) w przypadku wybranych kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji; wejściowy układ zawierał 10^5 cząsteczek trójfunkcyjnego monomeru

Fig. 5. The critical conversion degree at the gel point (p_c) in relation to capture radius (l) for selected combinations of elementary reaction rate constants; the input system contained 100 000 molecules of a three-functional monomer

polimeryzacji przyjęto, że w modelach zarówno kratowych, jak i bezkratowych wartości parametrów opisujących objętość, w której może przebiegać reakcja, powinny być niezmiennie w czasie.

Na rys. 5 przedstawiono zależność zmiany stopnia przereagowania w punkcie żelowania od wartości promienia przechwytywania w bezkratowym modelu homopolimeryzacji stopniowej trójfunkcyjnego monomeru. Przyjęto, że układ reakcyjny ma objętość jednostkową, tj. że współrzędne geometryczne merów (oraz wartość promienia przechwytywania) mogą przybierać wartości z przedziału od 0 do 1.

Podobnie jak w modelu kratowym, zmniejszenie parametru opisującego objętość reakcyjną, czyli promienia przechwytywania, powoduje zwiększenie wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania. Zależność ta jest szczególnie widoczna w obszarze odpowiednio małych wartości promienia.

Podobnie jak w przypadku perkolacji kratowej, na zmianę stopnia przereagowania w punkcie żelowania wpływa zarówno liczba tworzących się cykli, jak i charakterystyka geometryczna układu reakcyjnego. Zależność stopnia przereagowania w punkcie żelowania od liczby cykli w tym punkcie ma charakter wykładniczy w obu grupach modeli perkolacyjnych i różni się od liniowych zależności uzyskiwanych podczas badania modeli pseudoklasycznych.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant nr 3T09A 069 19.

LITERATURA

1. Staudinger H., Heuer W.: *Ber.* 1935, **67**, 1164.
2. Carothers W. H.: *Trans. Faraday Soc.* 1936, **32**, 34.
3. Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1936, **58**, 1877.
4. Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1941, **63**, 3083.
5. Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1944, **12**, 125.
6. Gordon M.: *Proc. Roy. Soc.* 1962, **A268**, 240.
7. Dobson G. R., Gordon M.: *J. Chem. Phys.* 1965, **43**, 705.
8. Macosko C. W., Miller D. R.: *Macromolecules* 1976, **9**, 199.
9. Miller D. R., Macosko C. W.: *Macromolecules* 1976, **9**, 206.
10. Dušek K.: *Polym. Bull.* 1979, **1**, 523.
11. Dušek K.: *Makromol. Chem., Suppl.* 1979, **2**, 35.
12. Good I. J.: *Proc. Camb. Philos. Soc.* 1955, **51**, 240.
13. Feller W.: „Wstęp do rachunku prawdopodobieństwa”, PWN, Warszawa 1980.
14. von Smoluchowski M.: *Z. Phys. Chem.* 1917, **92**, 129.
15. Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 45.
16. Galina H., Lechowicz J. B.: *Adv. Polym. Sci.* 1998, **137**, 135.
17. Kuchanov S. I., Povolotskaya Y. S.: *Vysokomol. Soedin. A* 1982, **24**, 2179.
18. Gordon M., Scantlebury G. R.: *Trans. Faraday Soc.* 1964, **60**, 604.
19. Galina H.: *Polimery* 1997, **42**, 421.
20. Gordon M., Scantlebury G. R.: *Proc. Roy. Soc.* 1966, **A292**, 380.
21. Oshanin G., Moreau M.: *J. Chem. Phys.* 1995, **102**, 2977.
22. Kurdikar D. L., Šomvarský J., Dušek K., Peppas N. A.: *Macromolecules* 1995, **28**, 5910.
23. Dušek K.: *Polym. Gels Networks* 1996, **4**, 383.
24. Lu B. Bak T. A.: w „Biological and Synthetic Polymer Networks” (red. Kramer O.), Elsevier, Amsterdam 1988.
25. Galina H.: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990, **40**, 42.
26. Lechowicz J. B., Galina H.: *Polimery* 2000, **45**, 496.
27. Galina H., Lechowicz J. B.: w „The Wiley Polymer Networks Group Review Series”, tom 2. (red. Stokke B. T., Elgseater A.), Chichester 1999.
28. Galina H., Lechowicz J.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1996, **102**, 1.
29. Stauffer D.: *Pure Appl. Chem.* 1981, **53**, 1479.
30. Ischenko M. B.: *Rev. Modern Phys.* 1992, **64**, 961.
31. Korotkov V. N., Varyukhin S. E.: *Vysokomol. Soedin., A* 1999, **41**, 271.
32. Stauffer D., Coniglio A., Adam M.: *Adv. Polym. Sci.* 1982, **44**, 103.
33. Bansil R., Herrmann H. J., Stauffer D.: *Macromolecules* 1984, **17**, 998.
34. Bansil R., Carvalho B., Herrmann H. J.: *J. Phys. A: Math. Gen.* 1985, **18**, L159.
35. Termonia Y.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1995, **33**, 279.
36. Coniglio A., Stanley H. E., Klein W.: *Phys. Rev. B* 1982, **25**, 6805.
37. Liu Y. M., Pandey R. B.: *Phys. Rev. E* 1996, **54**, 6609.
38. Fisher M. E., Essam J. W.: *J. Math. Phys.* 1961, **2**, 609.
39. Essam J. W.: *Rep. Prog. Phys.* 1980, **43**, 833.
40. Kirkpatrick S.: *Phys. Rev. Lett.* 1976, **36**, 69.
41. Ray T. S., Klein W.: *J. Stat. Phys.* 1988, **53**, 773.
42. Leung Y. K., Eichinger B. E.: *J. Chem. Phys.* 1984, **80**, 3877.
43. Shy L., Eichinger B. E.: *Br. Polym. J.* 1985, **17**, 200.
44. Taylor G. T., Castner E. S., Galiatsatos V.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 1995, **91**, 2655.
45. Rolfes H., Stepto R. F. T.: *Polym. Gels Networks* 1994, **2**, 149.
46. Gupta A. M., Hendrickson R. C., Macosko C. W.: *J. Chem. Phys.* 1991, **95**, 2097.