

JAROMIR B. LECHOWICZ, HENRYK GALINA
Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny,
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego,
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: jlechow@prz.rzeszow.pl

Modelowanie homopolimeryzacji stopniowej — jak udział cykli zależy od definicji modelu^{*)}

MODELING OF STEPWISE HOMOPOLYMERIZATION — HOW DOES THE DEFINITION OF A MODEL AFFECT THE FRACTION OF CYCLES?

Summary — Cycle formation courses were compared in modelled stepwise homopolymerizations of a trifunctional monomer. Long-range percolation models and pseudoclassic models were applied. Cycle fraction variations in the conversion function were characterized in relation to the range parameter value (Fig. 2) and to the molecule flexibility constant (Fig. 3); the critical degree of reaction at the gelling stage was defined in relation to the number of potential reaction partners (coordination number) (Fig. 4). A particularly well visible difference between the models applied is pronounced in the conversion values calculated at the gelling point: it rises as the rate of cycle formation is raised. Reasons are given why, at the moment, the numerical models cannot provide full agreement of the observed with the calculated data.

Key words: modeling of polymerization, long-range percolation models, pseudoclassic models, Monte-Carlo method, intramolecular reactions, cyclization.

Powszechnie wykorzystywane modele procesów polimeryzacji to albo modele klasyczne albo symulacje komputerowe typu Monte Carlo.

Mianem modeli klasycznych określa się wspólnie modele statystyczne i kinetyczne, stanowiące modele grafowe i jako takie rozpatrujące jednowymiarowy układ polimeryzacyjny. Zakłada się, że każda grupa funkcyjna dowolnego meru może reagować z każdą inną znajdującą się w układzie. Z tego powodu w modelach klasycznych nie rozpatruje się w sposób ścisły niektórych rzeczywistych cech układów polimeryzacyjnych, m.in. oddziaływania międzycząsteczkowego, objętości własnej merów, udziału dyfuzji, efektów podstawienia dalekiego zasięgu lub cyklizacji. Główną zaletą modeli grafowych jest ich zwięzłość matematyczna umożliwiającą uzyskanie analitycznego opisu modelowanych procesów. Matematycznie ścisły opis procesów jest możliwy jedynie w przypadku nieskończonego wielkiego układu polimeryzacyjnego.

W modelach klasycznych analizuje się układy w granicy termodynamicznej. Szybkość tworzenia się wiązań jest proporcjonalna do liczby grup funkcyjnych, które mogą je utworzyć. W reakcjach międzycząsteczkowych, opisywanych kinetyką II rzędu, szybkość powstawania wiązania pomiędzy cząsteczkami jest proporcjonalna do stężeń tych cząsteczek i liczb grup funkcyjnych zawartych w obu reagujących cząsteczkach.

W reakcjach wewnątrzcząsteczkowych, które są zwykle reakcjami I rzędu, reagujące grupy funkcyjne należą do tej samej cząsteczki. Szybkość takiej reakcji jest proporcjonalna do liczby kombinacji 2 elementów bez powtórzeń z liczby grup funkcyjnych w cząsteczkach. Cząsteczki o różnej budowie strukturalnej, ale zawierające jednakowe liczby grup funkcyjnych są tu nierozróżnialne.

Łatwo wykazać [1], że w granicy termodynamicznej stosunek prawdopodobieństw przebiegu reakcji cyklizacji i wzrostu dąży do zera.

Żelowanie układu wielofunkcyjnego z założeniem braku powstawania cykli prowadzi do tzw. paradoksu Malthusa, tj. sytuacji, w której rosnąca cząsteczka acykliczna nie może się zmieścić w przestrzeni trójwymiarowej.

^{*)} Opracowanie stanowiło podstawę komunikatu wygłoszonego podczas XLII Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem, Rzeszów, 6—10 września 1999 r.

PRÓBY UWZGLĘDNIENIA TWORZENIA SIĘ CYKLI
W MODELACH KLASYCZNYCH

Brak możliwości tworzenia się układów cyklicznych stał się najbardziej kontrowersyjnym i krytykowanym elementem teorii klasycznych. Większość rozważań dotyczących możliwości powstawania cykli dotyczy też wyłącznie procesów polimeryzacji dwufunkcyjnych monomerów. Istniejące, klasyczne modele homopolimeryzacji prowadzącej do otrzymania struktur rozgałęzionych lub usieciowanych, w których uwzględnia się tworzenie cykli wydają się być przybliżone, a poczynione w nich założenia — często sztuczne. Niekiedy też uzyskanych równań analitycznych nie udaje się rozwiązać [2—4], więc alternatywą stają się symulacje komputerowe takich modeli.

Przybliżone modele statystyczne, uwzględniające tworzenie się cykli, przedstawiono w przeglądowej pracy [5]. Modele takie nie będą tu szczegółowo rozważane, ponieważ opisują one powstawanie cząsteczek w polimeryzacji równowagowej, podczas gdy większość procesów polimeryzacji to procesy nieodwracalne, które modeluje się z większym powodzeniem z wykorzystaniem założeń kinetycznych.

Irzhak i współpracownicy [6] modelowali kinetyczny proces liniowej polimeryzacji stopniowej z uwzględnieniem cyklizacji. Autorzy rozdzielali procesy wzrostu i tworzenia cykli. W przypadku procesu polimeryzacji liniowej podejście takie nie prowadzi do błędów, ponieważ cząsteczka tworząca cykl nie może uczestniczyć w dalszych reakcjach wzrostu z powodu braku wolnych grup funkcyjnych. Natomiast w przypadku polimeryzacji z sieciowaniem założenie, że cząsteczka cykliczna nie może reagować z innymi reagentami nie wydaje się realistyczne. Takie założenie przyjęli Lu i Bak [7] proponując modyfikację ogólnego równania koagulacyjnego Smoluchowskiego [8] przez wprowadzenie do niego członu uwzględniającego szybkość tworzenia się cykli:

$$\frac{dc_{kl}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} k_{imjn} c_{im} c_{jn} - c_{kl} \sum_{l=1}^{\infty} K_{klp} c_{lp} - K_{kl} c_{kl} + K_{kl-1} c_{kl-1} \quad (1)$$

$$\text{gd } l \leq \frac{1}{2} [k(f-2) + 2]$$

gdzie: K_{kl} — stała szybkości cyklizacji; c_{kl} — stężenie cząsteczek o stopniu polimeryzacji k , zawierających l cykli; K_{imjn} — stała szybkości reagowania cząsteczki o stopniu polimeryzacji i zawierającej m cykli z cząsteczką o stopniu polimeryzacji j , zawierającą n cykli; c_{im} — stężenie cząsteczek o stopniu polimeryzacji i , zawierających m cykli; c_{jn} — stężenie cząsteczek o stopniu polimeryzacji j , zawierających n cykli; K_{klp} — stała szybkości reagowania cząsteczki o stopniu polimeryzacji k , zawierającej p cykli, z cząsteczką o stopniu polimeryzacji l , zawierającą q cykli; c_{lp} — stężenie cząsteczek o stopniu polimeryzacji l , zawierających p cykli; f — funkcyjność monomeru.

Lu i Bak podali analityczne wyrażenia określające rozkład stężeń c_{ij} , obliczonych na podstawie równania (1), zakładając, że:

— w chwili pojawienia się pierwszego cyklu w cząsteczce ta ostatnia przestaje rosnąć,

— szybkość cyklizacji albo nie zależy od wielkości cząsteczek, albo jest do niej proporcjonalna.

Wydaje się, że przyjęte założenia są mało realistyczne, z jednej bowiem strony procesowi wzrostu podlegają jedynie acykliczne cząsteczki, co determinuje tworzenie się acyklicznej struktury żelu, z drugiej zaś — na początku procesu dominują reakcje cyklizacji monomeru (ze względu na jego dominujące stężenie), a produkty powstające w wyniku cyklizacji małowielkościowych substratów są nieaktywne w dalszych procesach wzrostu.

Inne założenia zaproponował jeden z autorów niniejszej pracy [2]. Wyprowadził on równanie analogiczne do równania Smoluchowskiego, modelujące homopolimeryzację trójfunkcyjnego monomeru i uwzględniające zarówno efekt podstawienia, jak i cyklizację. Cyklizację modelowano przez wprowadzenie układu trzech parametrów zwanych dalej parametrami cyklizacji λ_i ($i = 1, 2, 3$). Parametry te określały prawdopodobieństwa utworzenia cykli pomiędzy parami merów różnych typów.

Omawiane równanie typu Smoluchowskiego ma następującą postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \tau} = & \frac{1}{2} \cdot \left(auH_0 + bx \frac{\partial H}{\partial u} + y \frac{\partial H}{\partial v} + \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \\ & -(H_0 + H_u + H_v + H_x) \left(H_0 + au \frac{\partial H}{\partial u} + bv \frac{\partial H}{\partial v} + bx \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ [(bv)^2 - (au)^2] \lambda_1 \frac{\partial^2 H}{\partial u^2} + \right. \\ & \left. + 2[y \cdot bv - au \cdot bx] \lambda_2 \frac{\partial^2 H}{\partial u \partial x} + [y^2 - (bx)^2] \lambda_3 \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

w przypadku funkcji tworzącej:

$$H(\tau, x, y, z) = H_0(\tau) + \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_{i,j,k,l}(\tau) \cdot (au)^i (bv)^j (bx)^k y^l$$

gdzie: a oraz b — względne stałe szybkości reakcji pomiędzy grupami funkcyjnymi w merach o różnych stopniach podstawienia; τ — wielkość proporcjonalna do czasu; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — wspomniane parametry cyklizacji; u, v, x, y — zmienne pomocnicze; składowe funkcji tworzącej wynoszą:

$$H_u = \frac{\partial H}{\partial u} \Big|_{u=1, v=1, x=1, y=1}; H_v = \frac{\partial H}{\partial v} \Big|_{u=1, v=1, x=1, y=1}; H_x = \frac{\partial H}{\partial x} \Big|_{u=1, v=1, x=1, y=1}$$

Równanie (2) opisuje zmianę rozkładu wymiarów cząsteczek w toku polimeryzacji. Rozkład ten ma postać funkcji tworzącej H . Prawa strona linii I tego równania opisuje szybkość wzrostu cząsteczek acyklicznych, linia II szybkość ich zaniku wskutek reagowania z innymi cząsteczkami, natomiast linia III i IV opisuje zmiany stężeń cząsteczek cyklicznych. Parametry cyklizacji $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ mogą być wartościami stałymi lub zmiennymi. Sposób obliczania tych parametrów zaproponowaliśmy w jednej z poprzednich prac [9]. Oszacowano w niej wartości względne parametrów i uśredniono je

w całym układzie polimeryzacyjnym. Oczywiście nie było możliwe uzyskanie ich bezwzględnych wartości, a jedynie ustalenie wzajemnych relacji pomiędzy nimi.

Dalsze nasze prace pozwoliły na uproszczenie wyrażenia (2), dzięki czemu przybrało ono postać:

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \left[(ax)H_0 + (by) \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} \right]^2 - (H_0 + H_x + H_y) \cdot \left[H_0 + (ax) \frac{\partial H}{\partial x} + (by) \frac{\partial H}{\partial y} \right] + \frac{1}{2} \left\{ \lambda_1 [(ax)^2 - (by)^2 z] \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + 2\lambda_2 [(ax) - z](by) \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial y} + \lambda_3 [(by)^2 - z] \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} \right\} \quad (3)$$

Niestety równań (2) i (3) nie udało się rozwiązać ani analitycznie, ani numerycznie nawet w przypadku stałych, niezerowych wartości λ_1 , λ_2 i λ_3 .

SYMULACJE KOMPUTEROWE A CYKLIZACJA

Dzięki metodom symulacyjnym Monte Carlo możliwe jest badanie zarówno prostych modeli, jak i tych, w przypadku których komplikacje opisu matematycznego uniemożliwiały analizę metodami klasycznymi. Metody te pozwoliły na analizowanie modeli definiowanych równaniami (2) i (3).

Najczęściej stosowane symulacje komputerowe wykorzystują modele perkolacyjne na kracie reakcyjnej. Jednym, ale nie jedynym parametrem wpływającym w istotny sposób na liczbę tworzących się cykli w tych modelach jest liczba koordynacyjna kraty. Definiuje ona liczbę par potencjalnych partnerów do reakcji. Na powstawanie wiązań cyklicznych wpływa również geometria kraty reakcyjnej.

Znane są też modele perkolacyjne, w których krata jest zdefiniowana w sposób niejawni. Cząsteczki (lub mery) umieszcza się w hiperwymiarowej kratce reakcyjnej, a każdej z nich przypisuje się określone współrzędne geometryczne. Ze względu na ograniczoną dokładność reprezentacji liczb w komputerze, liczba kombinacji możliwych współrzędnych geometrycznych jest skończona. Układ może być zatem traktowany jako reprezentowany przez kratę, ale jest on znacznie "rozciągnięty". Taki typ modeli nosi nazwę perkolacji poza kratą (*off-lattice*). W języku polskim trafniejszym terminem wydaje się termin "model bezkratowy".

Należy też wspomnieć o grupie modeli, także często określanymi jako bezkratowe, w których mery (lub cząsteczki) nie posiadają określonych współrzędnych geometrycznych. To upodabnia je do klasycznych układów grafowych. W modelach tych przyjmuje się założenie o uśrednionym polu. Każda grupa funkcyjna układu może zatem przereagować z dowolną inną. Modele te można dużo precyzyjniej określić mianem pseudoklasycznych. Taka nazwa oddaje istotę ich cech, jakie wynikają z przyjęcia podstawowych założeń modeli klasycznych. Najczęstszym odstępstwem od założeń

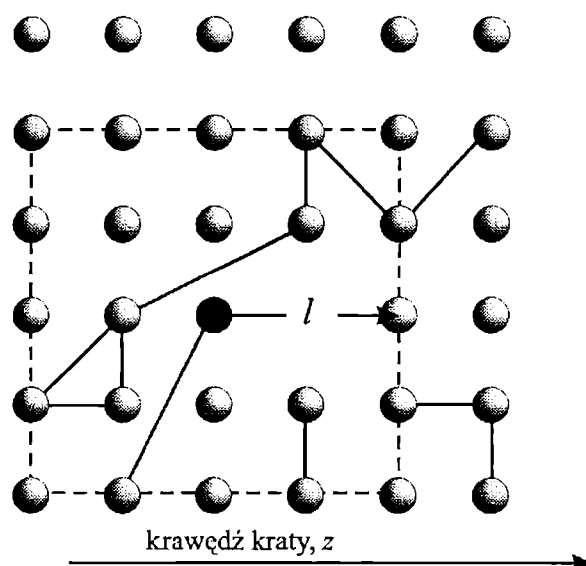
klasycznych jest wprowadzenie dodatkowych warunków determinujących przebieg procesów towarzyszących polireakcji, np. transportu masy i cyklizacji. W tak definiowanych modelach pseudoklasycznych warunkiem powstawania cykli wewnątrzcząsteczkowych jest stworzenie czynników wymuszających tego rodzaju procesy. Jednym z takich czynników może być wprowadzenie wspomnianych wcześniej parametrów cyklizacji. W modelach pseudoklasycznych nie zaniebduje się zwykle powstawania cykli wskutek losowych reakcji grup funkcyjnych (inaczej niż w modelach klasycznych), ale ich liczba zależy w głównej mierze od wymiarów wirtualnego układu polimeryzacyjnego.

MODELE I UKŁAD REAKCYJNY

Za układ modelowy przyjęliśmy homopolimeryzację stopniową monomeru trójfunkcyjnego. Jej przebieg symulowano w komputerze metodą perkolacji na kratach: jedno-, dwu- i trójwymiarowej. Dla porównania przedstawiamy wyniki badań modeli pseudoklasycznych z parametrami cyklizacji wymuszającymi powstawanie wiązań wewnątrzcząsteczkowych.

W prezentowanych dalej rozważaniach ograniczyliśmy się do układów, w przypadku których nie uwzględniono efektu podstawienia, tj. niejednakowej reaktywności grup funkcyjnych lub zmian tej reaktywności w miarę przebiegu procesu. Wprowadzenie efektu podstawienia nie prowadzi do jakościowych zmian uzyskiwanych wyników.

Modele układów reakcyjnych można uogólnić wykorzystując ideę perkolacji dalekiego zasięgu. Rysunek 1



Rys. 1. Krata reakcyjna na określonym etapie procesu polimeryzacji (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. Reaction lattice at a well-defined polymerization stage (see main text for explanations)

przedstawia fragment kwadratowej kraty reakcyjnej ilustrujący tę ideę.

Na początku procesu polimeryzacji mery zajmują ściśle określone miejsce w kratce reakcyjnej. Wybrany mer, zaznaczony na rysunku jednolicie na czarno, może reagować z każdym innym, który znajduje się w jego otoczeniu, tu wyznaczonym jako kwadrat o boku $2l + 1$, gdzie l jest tzw. parametrem zasięgu. Parametr z wyznacza wymiar kraty reakcyjnej i odpowiada liczbie merów wzdłuż jej krawędzi. Ogólna liczba merów w układzie, N , odpowiada wyrażeniu z^D , w którym D oznacza wymiar kraty. Wykorzystując w budowie kraty okresowe warunki brzegowe można łatwo zauważyć, że już gdy parametr zasięgu $l = z/2$, układ odpowiada układowi klasycznemu.

Badane modele były zdefiniowane następująco:

— W modelu perkolacyjnym na kratkach o wymiarach $D = 1, 2$ i 3 parametr zasięgu l był arbitralnie ustalany na początku procesu i pozostawał niezmienny. Wartości parametrów cyklizacji były równe jedności, czyli $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$ (cyklizacja przypadkowa).

— W modelu pseudoklasycznym ze stałą wartością parametru cyklizacji, λ , przyjęto, że wartości wszystkich parametrów cyklizacji występujących we wzorach (2) lub (3) były jednakowe ($\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$).

— W kolejnym modelu pseudoklasycznym aktualną wartość parametru cyklizacji wyznaczano w trakcie procesu na podstawie analizy struktury cząsteczki. Jego wartość była proporcjonalna do giętkości makrocząsteczki i wyrażona jako:

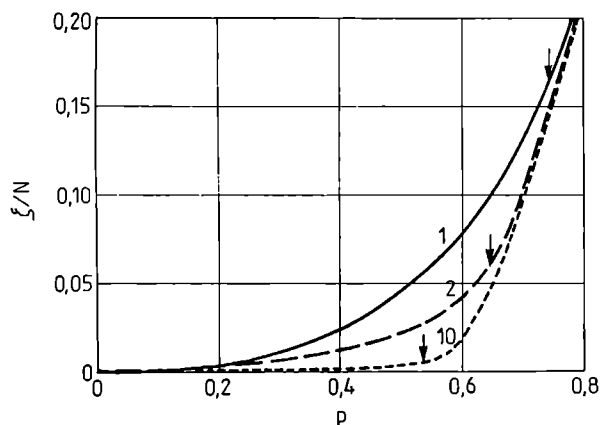
$$\lambda_i \approx C \cdot x^{-1,5} \quad (4)$$

gdzie: C — stała giętkości cząsteczki, x — parametr określający liczbę segmentów pomiędzy reagującymi merami, wykładnik $-1,5$ wynika z przyjęcia gaussowskiego modelu liniowych fragmentów makrocząsteczki w przestrzeni trójwymiarowej.

WYNIKI I DISKUSJA

Rysunek 2 przedstawia zmiany udziału powstających wiązań cyklicznych ze stopniem przereagowania grup funkcyjnych na kwadratowej kratce reakcyjnej. Wraz ze zwiększaniem wartości parametru zasięgu l udział cykli odpowiadający danemu stopniowi przereagowania maleje. Efekt ten obserwuje się szczególnie wyraźnie w przypadku małych wartości parametru zasięgu. Już w przypadku umiarkowanej wartości tego parametru ($l=10$), udział cykli w punkcie żelowania (patrz strzałki na rys. 2) zmniejsza się prawie do zera^{*)}.

Cykle nie powstają w ogóle przed osiągnięciem punktu żelowania w przypadku maksymalnej (wobec założonego wymiaru układu) wartości parametru zasięgu.



Rys. 2. Zmiany udziału cykli (ζ/N) w funkcji stopnia przereagowania (p), w układzie polimeryzacyjnym w przypadku różnych wartości parametru zasięgu (l) podczas symulacji na kwadratowej kratce reakcyjnej (układ reakcyjny zawiera 10^6 merów); wartości l podano przy krzywych, strzałki określają punkt żelowania (p_g)

Fig. 2. Cycle fraction (ζ/N) as a function of degree of conversion (p) in the polymerization system at varying range parameters (l) in a simulation on a square lattice of reactions (reacting system contains 10^6 mers); numbers on curves are l -parameter values; arrows define gel points (p_g)

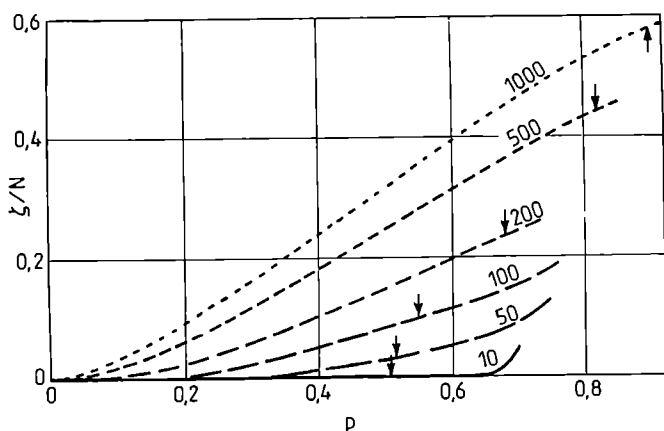
Na tym samym rys. 2 można zaobserwować również przesunięcie punktu żelowania w kierunku większych wartości stopnia przereagowania ze zmniejszeniem wartości parametru zasięgu. Warto też zauważyć, że już w przypadku stosunkowo małej wartości parametru zasięgu (np. $l=10$) uzyskuje się wartość zbliżoną do wartości klasycznej wynoszącej 0,5 [10, 11]. Położenie punktu żelowania, określonego jako stopień przereagowania w punkcie żelowania (p_g), zaznaczono na rysunku strzałkami.

Wraz ze zmniejszaniem wartości parametru zasięgu obserwuje się zarówno wzrost wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania, jak i wzrost udziału wiązań cyklicznych w tym punkcie. Świadczy to o zużyciu części wiązań na tworzenie cykli, które nie powodują wzrostu makrocząsteczki i powstawania cząsteczki żelu.

Rysunek 3 przedstawia podobną zależność jak poprzednio, ale uzyskaną podczas analizy modelu pseudoklasycznego z parametrem cyklizacji wyznaczanym na podstawie analizy struktury reagującej cząsteczki. Zwiększając podatność cząsteczek na tworzenie cykli, osiąganą poprzez zwiększanie wartości stałej giętkości cząsteczki C , obserwuje się przesunięcie punktu żelowania w kierunku większych wartości p . Jednocześnie następuje zwiększenie udziału cykli w punkcie żelowania. Podobny przebieg zależności uzyskuje się podczas badania modelu ze stałą wartością parametru cyklizacji oraz w przypadku większej funkcyjności monomeru.

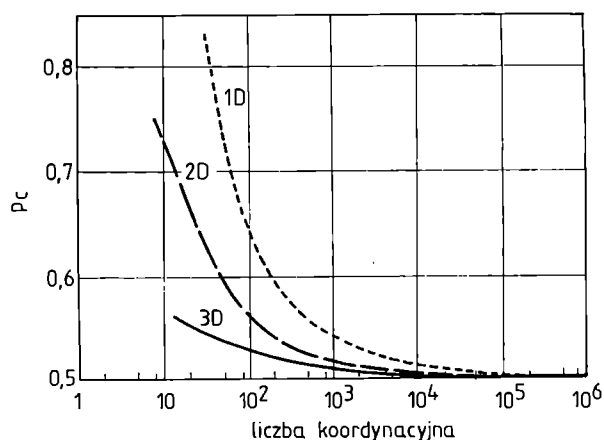
Rysunek 4 ilustruje zależność krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania od liczby potencjalnych partnerów do reakcji w modelach perkolacyj-

*) Krata kwadratowa zawierająca 10^6 merów ma krawędź złożoną z 1000 merów.



Rys. 3. Zmiany udziału cykli (ξ/N) w funkcji stopnia przereagowania (p) w przypadku różnych wartości stałej giętkości cząsteczki (C) (układ reakcyjny zawiera 10^5 merów); wartości C podano przy krzywych, strzałki określają punkt żelowania (p_g)

Fig. 3. Cycle fraction (ξ/N) as a function of degree of conversion (p) at various molecule flexibility constants (C) (reacting system contains 10^5 mers); C -values are given on curves; arrows define gel points (p_g)



Rys. 4. Zależność krytycznego stopnia przereagowania w punkcie żelowania (p_c) od liczby koordynacyjnej (liczby potencjalnych partnerów do reakcji); kraty: jedno- (1D), dwu- (2D) i trójwymiarowa (3D) (układ reakcyjny zawiera 10^6 merów)

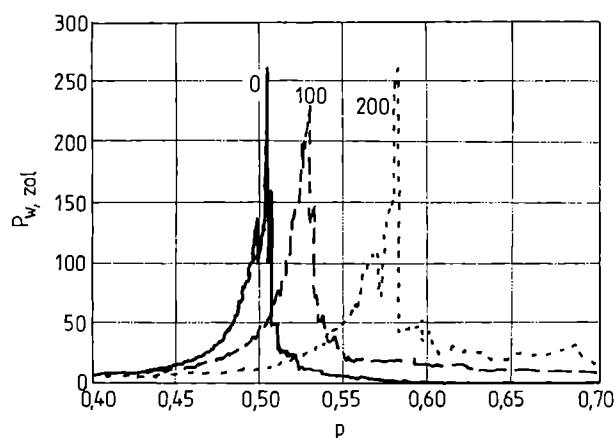
Fig. 4. Critical degree of conversion at gel point (p_c) in relation to coordination number (number of potential reaction partners); lattices are mono- (1D), bi- (2D) and three-dimensional (3D) (reacting system contains 10^6 mers)

nych dalekiego zasięgu na kratach jedno-, dwu- i trójwymiarowej. Zamiast parametru zasięgu na osi rzędnych podano liczbę partnerów do reakcji (liczbę koordynacyjną), która jest znacznie wygodniejszym parametrem podczas porównywania krat o różnych wymiarach. Charakter zmian jest podobny w przypadku krat o różnym wymiarze, krzywe jednak nie pokrywają się. Świadczy to o wpływie, jaki wywiera budowa kraty re-

akcyjnej na położenie punktu żelowania. Stopień przereagowania w punkcie żelowania nie zależy więc jedynie od liczby koordynacyjnej wymuszanej wartością parametru zasięgu; przypuszczenie to potwierdzają wstępne badania na kratach o jeszcze innej budowie.

Możliwa jest też taka modyfikacja parametrów wejściowych układu, że podczas homopolimeryzacji powstają trwałe produkty małowymiarowe w wyniku połączenia poszczególnych merów wiązaniami wielokrotnymi, co prowadzi do powstawania cykli o małych wymiarach. Ze względu na przereagowanie wszystkich grup funkcyjnych cząsteczki te nie są zdolne do dalszych reakcji. Utworzone cząsteczki, nawet o większym stopniu polimeryzacji, pozostają we frakcji zolu tworząc tzw. mikrożele.

Zjawisko jest szczególnie widoczne w układach modelowanych stałą wartością parametru cyklizacji. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany wagowo średniego



Rys. 5. Zmiany wagowo średniego stopnia polimeryzacji frakcji zolu ($P_{w, \text{zol}}$) w funkcji stopnia przereagowania (p) podczas homopolimeryzacji w przypadku różnych wartości parametrów cyklizacji λ ; wartości λ podano przy krzywych (układ reakcyjny zawiera 10^5 merów)

Fig. 5. Weight-average degree of polymerization of a sol fraction ($P_{w, \text{zol}}$) as a function of degree of conversion (p) in homopolymerization at varying cyclization parameters (λ); λ -values are indicated on curves (reacting system contains 10^5 mers)

stopnia polimeryzacji frakcji zolu, $P_{w, \text{zol}}$, wraz ze stopniem przereagowania, p . W przypadku układu spełniającego klasyczne założenia ($\lambda = 0$) wartość $P_{w, \text{zol}}$ początkowo rośnie aż do punktu żelowania, a po jego przekroczeniu obserwuje się gwałtowny spadek aż do wartości równej 1, która oznacza, że frakcję zolu tworzy wyłącznie nieprzereagowany monomer. Po połączeniu wszystkich cząsteczek z utworzeniem wyłącznie żelu, frakcja zolu zanika w ogóle. Inne zachowanie się układu reakcyjnego obserwuje się zakładając znacznie większe wartości parametru cyklizacji λ . W takich przypadkach, nawet po istotnym prze-

kroczeniu punktu żelowania, obserwuje się istnienie mikrożeli. W przypadkach pewnych kombinacji stałych kinetycznych, tj. z uwzględnieniem efektu podstawienia, zjawisko tworzenia się trwałych małowcząsteczkowych produktów jeszcze się pogłębia.

WNIOSKI

Tworzenie się cykli jest istotnym, lecz nie jedynym czynnikiem wpływającym na zmianę wartości parametrów molekularnych układu (np. położenia punktu żelowania lub rozkład stopni polimeryzacji) podczas procesu polimeryzacji. W zależności od poczynionych założeń, konstrukcji modelu i wartości stałych kinetycznych obserwuje się różny wpływ liczby powstających cykli na wspomniane parametry molekularne modelowanego układu. Szczególnie widoczna różnica pomiędzy badanymi modelami występuje w przypadku obliczonych wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania.

Porównując założenia leżące u podstaw zastosowanych modeli można stwierdzić, że we wszystkich pojawiają się arbitralnie dobrane parametry. Ustalenie ich wartości w modelowaniu rzeczywistych procesów jest trudne, a często wręcz niewykonalne. Trudność polega na tym, że mechanizm konkretnego, rzeczywistego procesu nie jest znany wystarczająco szczegółowo, by można było w sposób ścisły modelować układ reakcyjny. Zakwalifikowanie procesu do konkretnej grupy modeli jest dodatkowo utrudnione faktem, że wartości parametrów nie są stałe w trakcie procesu. Za zmiany war-

tości odpowiadają m.in. zjawiska fizyczne towarzyszące procesowi. Zjawiska te są wyjątkowo istotne podczas żelowania układu. Ponadto, charakter zmian parametrów nie może być jednoznacznie określony zanim nie zostanie poznany szczegółowy mechanizm procesu. W chwili obecnej nie można zatem uzyskać pełnej zgodności danych doświadczalnych z danymi obliczonymi za pomocą modeli numerycznych.

LITERATURA

1. Galina H.: *Polimery* 1997, **42**, 421.
2. Galina H.: *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* 1990, **40**, 42.
3. Galina H., Lechowicz J. B.: w "The Wiley Polymer Networks Group Review Series"; t. 2., Wiley, Chichester 1999.
4. Dušek K., Šomvársky J., Smréková M., Simonsick W. J., Jr., Wilczek L.: *Polym. Bull.* 1999, **42**, 489.
5. Ross-Murphy S. B., Stepto R. F. T.: w "Cyclization, Gelation and Network Formation", Elsevier, Londyn 1986.
6. Irzhak T. F., Peregudov N. I., Irzhak V. I.: *Vysokomol. Soedin. B* 1995, **37**, 518.
7. Lu B., Bak T. A.: w "Biological and Synthetic Polymer Networks", Elsevier, Amsterdam 1988.
8. Smoluchowski M.: *Z. Phys. Chem.* 1917, **92**, 129.
9. Galina H., Lechowicz J., Para B., Sanecka B.: *Polimery* 1994, **39**, 429.
10. Flory P. J.: *J. Am. Soc.* 1941, **63**, 3083.
11. Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1944, **12**, 125.