

Teoria Agregacji i Koagulacji

Warszawa, 28 marca 1987

Prace IPPT 41/1987

Teoria agregacji i polimeryzacji w ujęciu Smoluchowskiego

Henryk Galina

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

Politechniki Wrocławskiej, Wyb. Wyspiańskiego 27.

50-370 Wrocław

## 1. Wstęp

Istotą licznych zjawisk występujących w przyrodzie są procesy agregacji i koagulacji. Stanowią one przedmiot badań dla wielu, często dość odległych od siebie, gałęzi fizyki [1].

Procesami agregacji są również procesy polimeryzacji - przedmiot badań nauk o polimerach [2-6].

Niniejsza praca dotyczyć będzie głównie procesów polimeryzacji, a w szczególności zależności pomiędzy *rozkładem wielkości agregatów* (cząsteczek polimeru) a *reaktywnością* centrów aktywnych (grup funkcyjnych) w agregatach. Reagując ze sobą, grupy funkcyjne tworzą wiązania łączące ze sobą jednostki składowe (mery) polimeru-agregatu.

Tym niemniej, prezentowane modele matematyczne nie ograniczają się do opisu wyłącznie chemicznych reakcji powstawania polimerów. Mogą one być stosowane do opisu tych wszystkich procesów agregacji, których cechy specyficzne wymienione są w rozdziale 2.

W rozdziale tym przedstawiono również założenia dotyczące rozważanych modeli.

W rozdziałach 3-5 opisane są, pokrótce, znane metody analizy procesów agregacji i/lub polimeryzacji polegające na:

- zastosowaniu równania Smoluchowskiego,
- użyciu metod statystycznych,
- symulacji procesów agregacji metodami numerycznymi.

Sposób uwzględnienia zmian reaktywności grup funkcyjnych tworzących wiązania chemiczne (tzw. efekt podstawienia) przedstawiono w rozdziale 6.

W tym samym rozdziale wyprowadzono równanie typu równania Smoluchowskiego opisujące rozkład wielkości cząsteczek powstających w procesie polimeryzacji monomeru zawierającego trzy grupy funkcyjne. Wynikające z tego równania parametry rozkładu wielkości agregatów przedstawiono w rozdziale 7 i porównano z analogicznymi parametrami rozkładu uzyskanymi przy użyciu jednej z metod statystycznych (teorii procesów gałęzkowych).

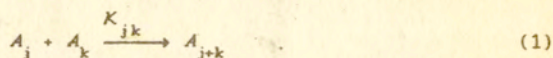
Na zakończenie przedstawiono równanie typu równania Smoluchowskiego dla kopolimeryzacji dwóch typów monomerów.

## 2. Procesy polimeryzacji - charakterystyka i założenia

Przedmiotem rozważań są procesy agregacji, w których, w czasie  $t=0$ , w układzie o niezmiennej objętości znajduje się  $N \rightarrow \infty$  jednostek strukturalnych - (mono)merów. Jednostki te tworzą agregaty reagując ze sobą za pośrednictwem grup funkcyjnych.

Każdy monomer,  $A_1$ , zawiera  $f$  grup funkcyjnych, a więc może przyłączyć  $0, 1, 2, \dots, f$  innych (mono)merów.

Równanie określające powstawanie agregatu ma postać:



gdzie  $A_j$  jest cząsteczką złożoną z  $j$  merów ( $j$ -merem), a  $K_{jk}$  jest stałą szybkości reagowania  $j$ -meru z  $k$ -merem ( $j, k=1, 2, \dots$ ).

O przebiegu procesu opisanego równaniem (1) decyduje wyłącznie funkcyjna zależność  $K_{jk}$  od  $j, k$  i, ewentualnie, od czasu,  $t$ .

Agregaty reagują w sposób całkowicie przypadkowy, a wpływ fluktuacji stężeniowych na przebieg procesu jest pomijalnie mały. Odpowiada to przyjęciu założenia "uśrednionego pola". Sens fizyczny tego założenia jest, w tym wypadku, następujący.

W układzie występują liczne zderzenia między agregatami, a każde zderzenie aktywne prowadzące do połączenia agregatów ze sobą (przereagowanie grup funkcyjnych) poprzedzone jest pewną dużą liczbą zderzeń nieaktywnych.

Równanie (1) (a ściślej schemat 1, nie ma bowiem znaku równości) określa wyłącznie niedwustronne reakcje agregacji

(polimeryzacji), którym nie towarzyszą żadne reakcje fragmentacji.

Grupy funkcyjne merów należących do  $j$ -meru ( $j > 1$ ) zachowują swoją zdolność do reagowania, a ich reaktywność nie zależy od  $j$  (postulat Flory'ego [2]).

To ostatnie założenie implikuje charakter powstających agregatów. W miarę postępu agregacji nie następuje bowiem koalescencja (zlewanie się) jednostek budowy agregatu lecz powstaje twór o strukturze fraktalu [7].

Cząsteczki polimerów liniowych lub rozgałęzionych istotnie mają strukturę fraktalu [8].

Uproszczeniem w stosunku do rzeczywistych procesów polimeryzacji jest wyłączenie z rozważań reakcji cyklizacji, tj. reakcji przebiegających z udziałem grup funkcyjnych należących do tej samej cząsteczki, a więc nie prowadzących do zwiększenia jej masy.

Zależności wyprowadzone w rozdziale 6 dotyczą procesów polimeryzacji monomeru zawierającego  $f \geq 3$  grup funkcyjnych. Układy takie są, na ogół, układami żelującymi. Przy pewnym  $t = t_{\text{kryt}}$  w układzie pojawia się cząsteczka gigant (cząsteczka żelu) rozciągająca się na cały układ polimeryzacyjny. Nota bene, o tym, czy w pewnym agregującym układzie pojawi się żel przy pewnym  $t < \infty$ , czy też nie, wnioskować można z funkcyjnej zależności  $K_{jk}$  of  $j$  i  $k$  [9].

### 3. Równanie Smoluchowskiego

Równanie noszące nazwę równania Smoluchowskiego pojawiło się w pracy ówczesnego profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego opublikowanej w 1916 roku [10].

Równanie to jest, w gruncie rzeczy, układem sprzężonych równań różniczkowych określających zmiany stężeń agregatów złożonych z  $k$  jednostek budowy ( $k=1,2,\dots$ ) w czasie

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{jk} c_j(t) c_{k-j}(t) - c_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{jk} c_j(t) \quad (2)$$

Dla układów o niezmienniej objętości, stężenie  $c_k$  wyrażane jest zwykle jako stosunek liczby agregatów złożonych z  $k$  elementów jednostkowych (o masie  $k$ ),  $N_k$ , do całkowitej liczby elementów jednostkowych w układzie,  $N$ .

$$c_k = N_k / N \quad \sum_k k c_k = 1 \quad (3)$$

Pierwszy człon prawej strony równania Smoluchowskiego (2) określa szybkość powstawania agregatów o masie  $k$ . Czynniki  $1/2$  jest poprawką korygującą podwójne zliczanie tych samych par reagujących agregatów.

Drugi człon prawej strony równania (2) określa szybkość zanikania agregatów o masie  $k$  (lub  $k$ -merów). Zanikają one w reakcjach z innymi agregatami.

Reakcje pomiędzy agregatami zachodzą wskutek bimolekularnych kolizji, a  $K_{jk}$  są odpowiednimi stałymi reakcji (identycznymi ze stałymi w równaniu (1)).

Równanie Smoluchowskiego, które jest nieskończonym układem nieliniowych równań różniczkowych, nie daje się rozwiązać w sposób ogólny (tj. dla dowolnych  $K_{jk}$ ). Było ono jednak szeroko stosowane do charakteryzowania rozkładów agregatów dla różnych typów  $K_{jk}$  i rozmaitych początkowych rozkładów wielkości agregatów:  $c_k(0)$  ( $k=1,2,\dots$ ).

W szczególności, dla  $c_k(0)=\delta_{ks}$  ( $\delta_{mn}$  jest deltą Kroneckera) charakteryzowano rozkłady wielkości agregatów powstających w reakcjach, w których stałe szybkości miały następujące postaci.

1.  $K_{jk} = 1$  [10]. Proces, w którym  $K_{jk} = \text{const.}$  daje się sprowadzić do przypadku  $K_{jk} = 1$  przez redefinicję jednostki czasu.

2.  $K_{jk} = [R(j)+R(k)]^{d-2}[D(j)+D(k)]$ , gdzie  $R(j)$  i  $D(j)$  są, odpowiednio, promieniem i współczynnikiem dyfuzji agregatu (obydwa parametry są funkcjami wielkości,  $j$ ), a  $d$  jest wymiarem przestrzeni, w której przebiega proces agregacji. Proces przebiegający z taką stałą  $K_{jk}$  odpowiada agregacji cząsteczek poruszających się ruchami Browna [10].

3.  $K_{jk} = [(f-2)j+2][(f-2)k+2]$ . Polimeryzacja przypadkowa monomeru zawierającego  $f$  grup funkcyjnych o jednakowej i niezmiennej reaktywności [2-6,11-13]. Postać stałej wyznacza fakt, iż acykliczna cząsteczka polimeru złożona z  $j$  merów dysponuje  $(f-2)j+2$  grupami funkcyjnymi o jednakowej reaktywności.

4.  $K_{jk} = A + B(j+k) + Cjk$ ;  $C > 0$ . Ten uogólniony przypadek agregacji-polimeryzacji badał Spouge [14-17]. Podał on również rozwiązania równania Smoluchowskiego dla dowolnych  $A$ ,  $B$  i  $C$ .

$$5. a) K_{jk} = (jk)^\omega \quad 0 \leq \omega \leq 1 \quad [19]$$

$$b) K_{jk} = j^\omega + k^\omega \quad 0 \leq \omega \leq 1 \quad [19]$$

$$c) K_{jk} = j^\alpha k^\beta + j^\beta k^\alpha \quad \alpha + \beta \leq 2 \quad [19,20]$$

Są to dalsze uogólnienia postaci stałych szybkości agregacji, dla których nie są znane ogólne rozwiązania równania Smoluchowskiego. Przykładowo, jeżeli  $\omega = 1-1/d$ , wtedy stała  $5a$  określa koagulację kul w przestrzeni  $d$ -wymiarowej, przebiegającą z szybkością proporcjonalną do ich powierzchni [18].

6.  $K_{\lambda j \lambda k} = \lambda^\omega K_{jk}$ ;  $\omega \leq 2$ . Ta "homogeniczna w uogólniony sposób" stała, wraz z dodatkowym warunkiem:  $K_{ij} = j^v$ ;  $j \gg 1$ , była wielokrotnie przedmiotem analizy metodami skalowania [20-22]. A mianowicie, poszukiwano rozkładu wielkości agregatów o postaci

$$c_k \propto k^{-\theta} \varphi(k/M_2(t)) \quad (4)$$

gdzie  $\varphi(x)$  jest pewną funkcją szybko malejącą dla zwiększającego się  $x$ , a  $M_2(t)$  jest średnią wielkością agregatów (wagowo średnim stopniem polimeryzacji) zdefiniowaną jako

$$M_2(t) = \frac{\sum A^2 c_k}{\sum A c_k} \quad (5)$$

Zwykle

$$M_2(t) \propto t^2 \quad (6)$$

Ponadto, dla układu zamkniętego, z warunku zachowania masy ( $\sum k c_k = 1$ ;  $t < t_{\text{kryt.}}$ ) wynika, że  $\theta = 2$ .

Dla małej wartości argumentu funkcji  $\varphi(x)$ , ale dużego  $k$ , tj. dla  $1 \ll k \ll M_2(t)$

$$c_k(t) \propto k^{-2} \varphi(kt^{-z}) \quad (7)$$

i, w zależności od typu osobliwości w  $x=0$ , funkcja rozkładu ma postać wykładniczą  $\varphi(t) \propto x^{w/z}$  dając

$$c_k \propto k^{-\tau} t^{-w} \quad (8)$$

przy czym

$$w = (2-\tau)z \quad (9)$$

lub postać eksponencjalną

$$\varphi(x) \propto \exp(-x^{-\alpha}) \quad ; \quad \alpha > 0 \quad (10)$$

Dla  $k$  bliskiego  $M_2(t)$ ,  $\varphi(t) \approx 1$ , a więc

$$c_k(t) \propto k^{-2} \quad (11)$$

Funkcja rozkładu dąży do zera eksponencjalnie dla  $k \gg M_2$ .

Jak wspomniano, równanie Smoluchowskiego jest rozwiązywalne dla  $K_{jk} = A + B(j+k) + Cjk$ . Jedną z metod jego rozwiązania dla  $C=(f-2)^2$ ,  $B=4(f-2)$  i  $A=4$  (tj. dla polimeryzacji przypadkowej  $f$ -funkcyjnego monomeru,  $K_{jk}=[(f-2)j+2][(f-2)k+2]$ ) podał Kuczano [5]. Po pomnożeniu równania (2) przez  $x^{(f-2)j+2}$



i dodaniu stronami dla wszystkich  $k$ , uzyskuje się równanie [18]

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 - x \frac{\partial h}{\partial x} X(t) \quad (12)$$

dla funkcji tworzącej

$$h(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k(t) x^{d-2k+2}; \quad |x| \leq 1 \quad (13)$$

oraz

$$X(t) = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{x=1} \quad (14)$$

Cząstkowe równanie różniczkowe (12) ma rozwiązanie analityczne [5,18], a wynikający z tego rozwiązania rozkład wielkości cząsteczek dany jest wyrażeniem

$$c_k = \frac{(fk-k)! f}{k!(fk-2k+2)!} (1-\alpha)^{d-2k+2} \alpha^{k-1} \quad (15)$$

w którym

$$\alpha = ft/(1-ft) \quad (16)$$

odpowiada udziałowi grup funkcyjnych, które przereagowały.

#### 4. Metody statystyczne

Tzw. klasyczna teoria polimeryzacji z sieciowaniem [4] jest przykładem metody wnioskowania o rozkładzie wielkości agregatów przy użyciu metod statystycznych.

W fizykochemii polimerów znanych jest wiele równoważnych metod prowadzących do identycznych wyników [2,4,6,11,13,26].

Pierwsze prace Flory'ego [2,24] i Stockmayera [6] dotyczące tego zagadnienia pojawiły się już w latach czterdziestych.

W ujęciu statystycznym rozważa się stan grup funkcyjnych merów. Z udziałów przereagowanych grup (prawdopodobieństw istnienia wiązań) wnioskuje się o najbardziej prawdopodobnym rozkładzie wielkości cząsteczek w pewnym momencie reakcji polimeryzacji.

W takim ujęciu nie jest istotna historia powstawania danego rozkładu ponieważ rozkład jest rozkładem najbardziej prawdopodobnym. Rozkład taki pojawia się w układzie polimeryzacyjnym, w którym reakjom agregacji towarzyszą reakcje fragmentacji, a układ jest w cząstkowej i globalnej równowadze [25], tj. dla każdego  $k$  spełniona jest równość

$$(k-1)nc_k = \sum_{i+j=k} K_{jk} c_i c_j \quad (17)$$

gdzie  $*$  jest pewną stałą niezależną od  $k$ .

Statystyczny sposób generowania rozkładu wielkości cząsteczek polimeru można zilustrować posługując się metodą zastosowaną przez Gordona [11] i wykorzystującą elementy

stochastycznej teorii procesów gałązkowych.

W metodzie tej każdą cząsteczkę polimeru powstającego w procesie polimeryzacji  $f$ -funkcyjnego monomeru i złożoną z  $k$  merów przedstawia się jako zakorzenione drzewo molekularne [4,11,12]. Można to uczynić na  $k$  sposobów wybierając każdorazowo inny mer jako korzeń drzewa.

Układ złożony początkowo z  $N$  monomerów jest, w każdym momencie procesu, reprezentowany przez  $N$  drzew.

Dla meru wybranego jako korzeń drzewa, funkcja tworząca prawdopodobieństwa liczby merów doń przyłączonych ma postać

$$F'_0(\theta) = \sum_{i=0}^f \rho_i \theta^i \quad (18)$$

gdzie  $\rho_i$  oznacza prawdopodobieństwo, że do meru umieszczonego w korzeniu drzewa przyłączonych jest  $i$  innych merów.

Funkcja (18) zawiera wystarczający zasób informacji dla generowania rozkładu wielkości cząsteczek. A mianowicie, tzw. liczbowo-sredni stopień polimeryzacji (odwrotność zerowego momentu rozkładu wielkości agregatów)

$$DP_n = \frac{\sum k c_k}{\sum c_k} = \frac{1}{\sum c_k} = \frac{1}{M_0} = \frac{1}{1 - F'_0/2} \quad (19)$$

gdzie

$$F'_0 = \left. \frac{dF_0}{d\theta} \right|_{\theta=1} \quad (20)$$

Wagowo-sredni stopień polimeryzacji (tutaj równy drugiemu momentowi rozkładu,  $M_2$ ) obliczyć można wykorzystując podstawienie kaskadowe:

$$W(\theta) = \theta F_0(\theta F_1(\theta F_1(\dots))) \quad (21)$$

gdzie

$$F_1(\theta) = \frac{dF_0/d\theta}{F_0} \quad (22)$$

a mianowicie

$$DP_v = \sum k^2 c_k / \sum k c_k = \sum k^2 c_k = M_2 = \left. \frac{dW}{d\theta} \right|_{\theta=1} \quad (23)$$

Dla monomeru zawierającego  $f$  grup funkcyjnych reagujących jednakowo i niezależnie od siebie

$$F_0(\theta) = (1 - \alpha + \alpha\theta)^f \quad (24)$$

gdzie  $\alpha$  jest stopniem przereagowania grup funkcyjnych (prawdopodobieństwem, że przypadkowo wybrana grupa funkcyjna przereagowała tworząc wiązanie).

Podstawienie (24) do (21) i rozwinięcie funkcji  $W(\theta)$  w szereg Lagrange'a [5,26] prowadzi do wyrażenia (15). Tak więc równanie Smoluchowskiego dla  $K_{jk} = [(f-2)j+2] \cdot [(f-2)k+2]$  oraz zastosowanie dowolnej metody statystycznej [2,4,26] prowadzi do identycznego rozkładu wielkości cząsteczek dla przypadkowej polimeryzacji  $f$ -funkcyjnego monomeru.

Świadczy to o tym, że taki proces polimeryzacji, nawet przebiegający w sposób nieodwracalny, prowadzi do najbardziej prawdopodobnego (równowagowego) rozkładu wielkości cząsteczek [6,14].

Spouge udowodnił [16], że równanie Smoluchowskiego generuje najbardziej prawdopodobny rozkład wielkości agregatów wtedy i tylko wtedy, kiedy stała szybkości  $K_{jk}$  (zwana także jądrem równania Smoluchowskiego [1,19-22]) ma formę biliniową:  
$$A + BC^{j+k} + C^2jk.$$

## 5. Metody numeryczne

Eksperymentalne badanie procesów agregacji, a zwłaszcza procesów polimeryzacji, nie należą do zadań łatwych. Wynikiem takich badań są, co najwyżej, pewne wielkości związane z momentami rozkładu wielkości agregatów i dopiero z tych wielkości można wnioskować o typie rozkładu [3,4,12].

Dlatego też, w miarę zwiększania się szybkości działania i pojemności pomięci maszyn cyfrowych, coraz częściej sięgano do eksperymentów komputerowych.

Niestety, z punktu widzenia procesów polimeryzacji, takie eksperymenty wydają się uwzględniać wciąż jeszcze zbyt niewiele cech układów rzeczywistych. Pierwszoplanowym grzechem metod symulacji procesów przebiegających w układach polimerowych jest zbyt duża sztywność reagujących struktur (uwzględnienie dynamiki dużych struktur okupione jest dużym czasem obliczeń).

Nową jakość w interpretacji eksperymentów numerycznych stworzyło zastosowanie metody grup renormalizacyjnych [7,27]. Metoda ta pozwala na uogólnienie wyników uzyskiwanych dla układów modelowych o różnej wielkości i przy zastosowaniu różnych krat periodycznych.

Już w roku 1976 Stauffer sugerował [28], że tworzenie się struktur na kratkach periodycznych w procesie tzw. perkolacji przypomina proces polimeryzacji przebiegający z udziałem merów  $f$ -funkcyjnych, zwłaszcza w pobliżu punktu żelowania.

W miarę gromadzenia doświadczeń okazało się jednak, że procesy polimeryzacji rodnikowej, również modelowane przy użyciu maszyn cyfrowych, prowadzą do rozkładów wielkości agregatów różniących się od rozkładów otrzymywanych metodami perkolacji [29].

Wynik ten stanowił przykład obecnie dość powszechnie akceptowanego poglądu [3,7], że nieodwracalny (kinetyczny) proces wzrostu niekoniecznie prowadzi do takich samych struktur jak struktury generowane metodami równowagowymi (np. metodą perkolacji) [30].

Problem ten, sygnalizowany już przez Kuczanowa w odniesieniu do procesów polimeryzacji [5] i wielokrotnie poruszany i badany przez Duška [3,31], jest również jedną z konkluzji niniejszej pracy.

Spośród numerycznych metod badania procesów agregacji kinetycznej prowadzących do powstawania struktur o charakterze fraktali, na uwagę zasługuje, jak się wydaje, metoda "limitowanej dyfuzją agregacji klaster-klaster" (CL-CL DLA).

Technika ta, wprowadzona przez Meakina [32] i Kolba i wsp. [33], polega na symulowaniu agregacji pojedynczych elementów umieszczonych na kracie periodycznej lub poza kratą [34] i poruszających się na zasadzie błądzenia przypadkowego.

Jeżeli elementy dwóch agregatów zajmą sąsiadujące ze sobą pozycje, "przereagowują" one ze sobą tworząc połączenie agregatów. Odtąd cały powstały agregat porusza się błądząc przypadkowo.

Miarą zgodności modelu z eksperymentem jest wymiarowość fraktalu,  $D$ , (wymiarowość Hausdorffa) czyli wykładnik określający zależność masy od pewnego liniowego wymiaru agregatu, np. promienia bezwładności,  $R(N)$

$$N \propto R(N)^D ; N \rightarrow \infty \quad (25)$$

Im mniejsza jest wartość  $D$ , tym mniej zwartą strukturę ma fraktal-agregat.

Wymiarowość fraktali generowanych metodą CL-CL DLA waha się zależnie od niuansów modelu (prawdopodobieństwa reagowania przy pierwszym zbliżeniu, uprzywilejowanych kierunkach błądzenia, itp.) w granicach od 1.26 - 1.42 w przestrzeni dwuwymiarowej do 1.42 - 1.78 w przestrzeni trójwymiarowej [34,35].

Wadą metody CL-CL DLA jest niezbyt wielkie stężenie reagujących monomerów. Zbyt duże stężenie ograniczałoby możliwość błądzenia przypadkowego.

Znane są liczne inne, bezpośrednie metody symulowania procesów polimeryzacji uwzględniające, w lepszy lub gorszy

sposób, bądź to rzeczywistą budowę reagujących cząsteczek [36],  
bądź to wyłącznie sposób ich reagowania [31].

## 6. Efekt podstawienia grup funkcyjnych

W rzeczywistych procesach polimeryzacji bardzo często obserwuje się tzw. efekt podstawienia grup funkcyjnych w monomerach.

Jak wspomniano w rozdziale 2, każda spośród  $f$  grup funkcyjnych monomeru wchodzi w reakcję z jednakowym prawdopodobieństwem. Ich reaktywność jest jednakowa. Natomiast po przereagowaniu jednej z grup, reaktywność pozostałych  $f-1$  grup ulega zmianie. Są one nadal jednakowo reaktywne, ale ich "nowa" reaktywność jest inna niż początkowa reaktywność każdej spośród  $f$  grup funkcyjnych monomeru.

Podobnie, reaktywność każdej spośród  $f-2$  grup meru połączonego z dwoma innymi merami może być inna, niż reaktywność grupy funkcyjnej w monomerze lub w merze dysponującym  $f-1$  grupami zdolnymi do reakcji.

Stosunkowo prosta argumentacja [36] prowadzi do wniosku, że energia aktywacji reakcji meru, którego  $i$  grup funkcyjnych przereagowało (meru w stanie  $i$ ) z merem z  $j$  przereagowanymi grupami (w stanie  $j$ ) ma postać sumy

$$\Delta E_{i,j} = \Delta E^* + \psi(i) + \psi(j) \quad (26)$$



w której  $\Delta E^*$  oznacza energię aktywacji, np. reakcji pomiędzy grupami monomeru ( $i=0$ ), a  $\psi(i)$  określa wkład efektu podstawienia związanego z przereagowaniem  $i$  grup funkcyjnych do całkowitej energii aktywacji.

Z równania (26) wynika, że efekt podstawienia ma zasięg ograniczony wyłącznie do grup funkcyjnych należących do tego samego meru. Dla reakcji chemicznych takie przybliżenie jest najczęściej wystarczające.

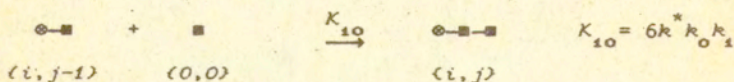
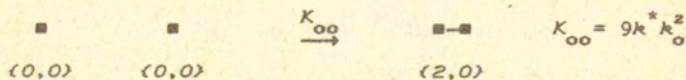
Stała szybkości reagowania grupy funkcyjnej meru w stanie  $i$  z grupą meru w stanie  $j$

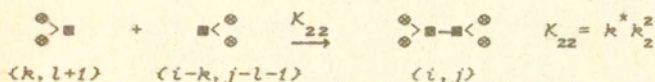
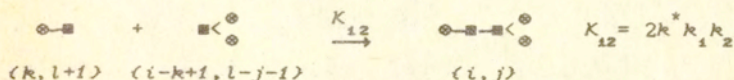
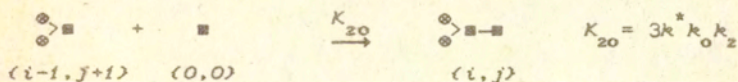
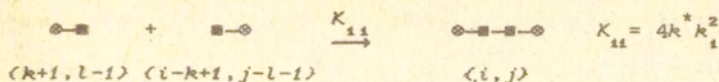
$$K_{ij} = \exp(-\Delta E_{ij}^*/RT) = \exp(-\Delta E^*/RT) \exp(-\psi(i)/RT) \exp(-\psi(j)/RT)$$

$$= k^* k_i k_j \quad (27)$$

może być przedstawiona jako iloczyn składowej niezależnej od podstawienia,  $k^*$ , i składowych związanych ze stopniem podstawienia reagujących merów,  $k_i$  i  $k_j$ .

W homopolimeryzacji  $f$ -funkcyjnego monomeru przebiegającej z efektem podstawienia grup funkcyjnych wyróżnić można  $f(f+1)/2$  typów reakcji. Oto one dla  $f=3$





Zestaw  $f(f+1)/2$  reakcji pomiędzy merami w stanach  $0, 1, \dots, f$ , analogiczny do przedstawionego powyżej, można analizować dwójako.

Gordon i Scantlebury [37] analizowali ewolucję udziałów poszczególnych typów merów w układzie polimeryzacyjnym,  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_f$ , formułując układ  $f+1$  równań różniczkowych opisujących zanik i powstawanie poszczególnych typów merów

$$-d\rho_i/k^* dt = [k_i \langle f-i \rangle \rho_i - k_{i-1} \langle f-i-1 \rangle \rho_{i-1}] \sum_{j=0}^{f-1} k_j \langle f-j \rangle \rho_j \quad (28)$$

Ułamki  $\rho_i$  odpowiadają prawdopodobieństwom w funkcji tworzącej określonej równaniem (18).

Numeryczne rozwiązanie układu równań (28) i zastosowanie podstawienia kaskadowego (21) pozwala na obliczenie momentów najbardziej prawdopodobnego rozkładu wielkości cząsteczek zgodnie z równaniami (19) i (23).

Niestety, poza szczególnym przypadkiem tzw. liniowego efektu podstawienia [38], funkcja rozkładu wielkości cząsteczek nie daje się wyrazić w postaci jawnej.

Drugi sposób analizy ewolucji rozkładu, to sformułowanie równań typu równania Smoluchowskiego dla wszystkich typów struktur. Wymaga to kodowania typów cząsteczek zgodnie z liczbą merów w poszczególnych stanach przereagowania grup funkcyjnych.

Dla cząsteczki acyklicznej złożonej z  $n$  merów, zawierającej  $n_1$  merów z jedną przereagowaną grupą funkcyjną,  $n_2$  merów z dwiema przereagowanymi grupami itd., można napisać następujące dwie relacje

$$n = \sum_{i=1}^f n_i \quad (29)$$

$$2(n-1) = \sum_{i=1}^f i n_i \quad (30)$$

Pierwsza spośród tych relacji jest oczywista, druga zaś określa liczbę grup, które przereagowały. W cząsteczce acyklicznej jest bowiem  $n-1$  wiązań, z których każde powstaje w reakcji dwóch grup funkcyjnych.

Relacje te pozwalają jednoznacznie charakteryzować cząsteczki (z punktu widzenia ich reaktywności) przy zastosowaniu jedynie  $f-1$  spośród  $f+1$  parametrów:  $n, n_1, n_2, \dots, n_f$ .

Przykładowo, liczby merów w stanie 1,  $n_1$ , i w stanie 2,  $n_2$ , wystarczająco charakteryzują cząsteczki podczas homopolimeryzacji 3-funkcyjnego monomeru. A mianowicie, wielkość cząsteczki dana jest wyrażeniem

$$n = 2n_1 + n_2 - 2 \quad (31)$$

Jedynie dla monomeru ( $n=1$ ) wzór (31) nie jest prawdziwy (podobnie jak wzór (29)). Rzecz jasna, dotyczy on wszystkich izomerów strukturalnych danej cząsteczki. Izomery strukturalne nie różnią się zestawem wartości  $n, n_1, \dots, n_f$ .

Liczbę członów stałych szybkości reakcji można również zredukować do  $f-1$  wartości. Po redefinicji czasu

$$\tau = f k_0^* k_0 N t \quad (32)$$

dla  $f=3$ , wystarczy posłużyć się dwiema, zredukowanymi stałymi szybkości

$$a = 2k_1/3k_0 \quad b = k_2/3k_0 \quad (33)$$

Po tych zabiegach można już napisać wszystkie człony równania analogicznego do równania Smoluchowskiego określającego powstawanie (34a) i zanikanie (34b) cząsteczki charakteryzowanej dwoma parametrami  $\langle i, j \rangle$  określającymi liczby merów w stanach 1 i 2 (porównaj równania reakcji, powyżej).

$$\begin{aligned} \frac{dc_{ij}}{d\tau} = & X_0 [a i c_{i,j-1} + b(j+1) c_{i-1,j+1}] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k=2}^{i-2} \sum_{l=1}^{j-1} a^2 (k+1)(i-k+1) c_{k+1,l-1} c_{i-k+1,j-l-1} + \\ & + \sum_{k=2}^{i-2} \sum_{l=0}^{j-1} ab(i-k+1)(l+1) c_{kl+1} c_{i-k+1,j-l-1} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{k=2}^{i-2} \sum_{l=0}^{j-1} b^2 (l+1)(j-l+1) c_{kl+1} c_{i-kj-l+1} \quad (34a)$$

$$\begin{aligned} - \frac{dc_{ij}}{d\tau} &= X_0 (a i c_{ij} + b j c_{ij}) + \\ &+ c_{ij} [a i (\sum_k \sum_l a k c_{kl} + \sum_k \sum_l b l c_{kl}) + \\ &+ b j (\sum_k \sum_l a k c_{kl} + \sum_k \sum_l b l c_{kl})] \end{aligned} \quad (34b)$$

Pomnożenie równań (34) przez  $(ax)^i (by)^j$  oraz dodanie ich dla wszystkich  $i \geq 2$  i  $j \geq 0$  prowadzi do wyrażenia

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial \tau} &= \frac{1}{2} [(ax)X_0 + (by)\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y}]^2 - (X_0 + X_1 + X_2) \cdot \\ &[X_0 + (ax)\frac{\partial h}{\partial x} + (by)\frac{\partial h}{\partial y}] \end{aligned} \quad (35)$$

dla funkcji tworzącej

$$h(\tau, x, y) = X_0(\tau) + \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_{ij}(\tau) [ax]^i [by]^j \quad (36)$$

przy czym

$$X_1 = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{x=1/a, y=1/b} \quad X_2 = \left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_{x=1/a, y=1/b} \quad (37)$$

Zupełnie analogiczne rozumowanie [39] dla dowolnego  $f$  prowadzi do bardziej ogólnej wersji równania (35)

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \left[ (a_1 x_1) X_0 + (a_2 x_2) \frac{\partial h}{\partial x_1} + \dots + (a_{f-1} x_{f-1}) \frac{\partial h}{\partial x_{f-2}} + \frac{\partial h}{\partial x_{f-1}} \right]^2 +$$

$$-(X_0 + X_1 + \dots + X_{f-1}) \left[ X_0 + (a_1 x_1) \frac{\partial h}{\partial x_1} + \dots + (a_{f-1} x_{f-1}) \frac{\partial h}{\partial x_{f-1}} \right] \quad (38)$$

dla funkcji tworzącej

$$h(\tau, x_1, x_2, \dots, x_{f-1}) + X_0(\tau) + \sum_{n_1=2}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{f-1}=0}^{\infty} c_n(\tau) \prod_{r=1}^{f-1} (a_r x_r)^{n_r} \quad (39)$$

gdzie  $n = n_1, n_2, \dots, n_{f-1}$ .

### 7. Parametry rozkładu wielkości agregatów w polimeryzacji i kopolimeryzacji przebiegającej z efektem podstawienia

Nie udało się, jak dotąd, rozwiązać równania (35) (lub (38)) i uzyskać jawnej postaci rozkładu wielkości cząsteczek polimeru. Łatwo jednak dostrzec, że momenty rozkładu

$$M_k(\tau) = X_0(\tau) + \sum_i \sum_j (2i+j-2)^k c_{ij}(\tau) \quad (40)$$

zawierają pochodne funkcji tworzącej (36) względem  $x$  i  $y$  stopni od 0 do  $k$ , np.

$$\sum_i \sum_j i^2 c_{ij} = \sum_i \sum_j i(i-1) c_{ij} + \sum_i \sum_j i c_{ij} = a^{-2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \Big|_{x=1/a, y=1/b} +$$

$$+ a \frac{\partial h}{\partial x} \Big|_{x=1/a, y=1/b} = X_{11}(\tau)/a^2 + X_1(\tau)/a \quad (41)$$

Pochodne funkcji obliczone w punkcie  $(\tau, 1/a, 1/b)$  można obliczyć rozwiązując układy równań różniczkowych otrzymanych ze wzoru (35). I tak, podstawienie  $x=0, y=0$  daje

$$\frac{dh}{d\tau} \Big|_{x=0, y=0} = \dot{X}_0 = -X_0(X_0 + X_1 + X_2) \quad (42a)$$

Dwa dalsze równania

$$\dot{X}_1 = -a(X_1 - X_0)(X_0 + X_1 + X_2) \quad (42b)$$

$$\dot{X}_2 = -b(X_2 - X_1)(X_0 + X_1 + X_2) \quad (42c)$$

otrzymuje się przez różniczkowanie (35) względem, odpowiednio,  $x$  i  $y$ , a następnie podstawienie  $x=1/a, y=1/b$ .

Równania (42) są identyczne z równaniami Gordona i Scantlebury [37] (por. równania (28)). Dalsze, wyższe pochodne oblicza się podobnie różniczkując (35), a następnie podstawiając  $x=1/a, y=1/b$ .

W tabeli 1 przedstawiono wyrażenia określające średnie stopnie polimeryzacji uzyskiwane w polimeryzacji 3-funkcyjnego monomeru oraz warunek żelowania podczas tej polimeryzacji. Wielkości te wyrażone są za pośrednictwem pochodnych funkcji  $h$  obliczonych w punkcie  $\tau, 1/a, 1/b$  (oraz  $X_0$ ).

Wyrażenia otrzymane ze wzoru (35) są porównane z analogicznymi wyrażeniami uzyskanymi metodą statystyczną (z podstawienia kaskadowego).

Tabela 1.

Srednie stopnie polimeryzacji i warunek punktu żelowania w polimeryzacji f-funkcyjnego monomeru przebiegającej z efektem podstawienia. Porównanie kinetycznej i statystycznej metody obliczeń

Metoda kinetyczna wzór (35)	Metoda statystyczna wzory (19)-(23)
$DP_n = 1/M_0(\tau) = 1/h(\tau, 1/a, 1/b):$ $(1/2)(3X_0 + 2X_1/a + X_2/b - 1)$	
Punkt żelowania	
$3X_0 + 4X_1/a + X_2/b - 1$	
$DP_v = M_2$	
$3X_0 - 2(1/b)X_2 + (2/a)^2 X_{11} +$ $+ 2(2/a)(1/b)X_{12} + (1/b)^2 X_{22}$	$\left  \frac{1 + [(2/a)X_1 + (1/b)X_2 - 3(1-X_0)]^2}{[(4/a)X_1 + (3/b)X_2 - 3(1-X_0)]} \right.$
$DP_v DP_z = M_3$	
$4 - 3X_0 + (3/b)X_2 - (6/ab)X_{12} -$ $(3/b)^2 X_{22} + (2/a)^3 X_{111} + 3(2/a)^2$ $(1/b)X_{112} + (6/a)(1/b)^2 X_{122} +$ $(1/b)^3 X_{222}$	$\left  \frac{1 - 3[(2/a)X_1 + (1/b)X_2 - (1-X_0)] \cdot [(2/a)X_1 + (1/b)X_2 - 3(1-X_0)]}{[(4/a)X_1 + (3/b)X_2 - 3(1-X_0)]^3} \right.$

Kinetyczna metoda obliczania parametrów rozkładu wielkości cząsteczek w procesie polimeryzacji, wykorzystująca równanie typu równania Smoluchowskiego, nie ogranicza się do homopolimeryzacji.

Rozumowanie całkowicie analogiczne do rozumowania przedstawionego powyżej prowadzi do uogólnienia opisu na



przypadki kopolimeryzacji z udziałem dowolnej liczby składników układu.

Dla przemiennej kopolimeryzacji meru trójfunkcyjnego (początkowy udział molowy:  $X(0)$ ) i dwufunkcyjnego (początkowy udział:  $Y(0)$ ;  $X(0)+Y(0)=1$ ) odpowiednie równanie kinetyczne ma postać

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} = \left[ axX + by\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y} \right] \left[ czY + \frac{\partial h}{\partial z} \right] - (X + h_x + h_y) \left[ Y + cz\frac{\partial h}{\partial z} \right] - (Y + h_z) \left[ X + ax\frac{\partial h}{\partial x} + by\frac{\partial h}{\partial y} \right] \quad (43)$$

dla funkcji tworzącej

$$h(\tau, x, y, z) = X(\tau) + Y(\tau) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} c_{ijk}(\tau) [ax]^i [by]^j [cz]^k \quad (44)$$

w której  $a, b$  i  $c$  oznaczają odpowiednie względne stałe szybkości reakcji, a  $h_x$ , pochodne funkcji  $h$  względem odpowiednich zmiennych obliczone w punkcie  $\tau, 1/a, 1/b, 1/c$ .

Momenty rozkładu wielkości cząsteczek dane są wyrażeniem

$$M_q(\tau) = X(\tau) + Y(\tau) + \sum \sum \sum (4i+2j+3k-5)^q c_{ijk}(\tau) \quad (45)$$

Na zakończenie należy dodać, że, jak wynika ze wstępnej analizy numerycznej, wyrażenia zaprezentowane w rozdziałach 6 i 7 istotnie dają momenty rozkładu różniące się od momentów obliczonych metodami statystycznymi (por. Tabela 1). Tak więc, w granicach przyjętych uproszczeń, metoda wykorzystująca

równanie Smoluchowskiego wydaje się być bardziej adekwatna do opisu procesów polimeryzacji rządzonej kinetyką, i w których występuje efekt podstawienia grup funkcyjnych, niż metody znane i stosowane dotąd.

---

Niniejsza praca jest częścią badań prowadzonych w ramach Centralnego Programu Badań Podstawowych 02.02.

#### Literatura

1. F.Family, D.P.Landau (redaktorzy), *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Elsevier, North Holland, Amsterdam (1984).
2. P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1953).
3. K.Dušek, *Br. Polym. J.*, **17**, 185 (1985).
4. H.Galina, *Klasyczna teoria polimeryzacji z sieciowaniem*, (*Pr. Nauk. Inst. Techn. Org. Tw. Szl. Pol. Wroc. nr 37, Ser. Monogr. nr 8*), Wrocław (1984).
5. S.I.Kuczanzow, "Metody kinetyczeskich rasczotow w chemii polimerow", *Izd.Chimia, Moskwa* (1978).
6. W.H.Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943); **12**, 125 (1944).
7. H.E.Stanley, N.Ostrowsky (redaktorzy), *On Growth and Form. Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics*, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht (1986).
8. M.Muthukumar, H.H.Winter, *Macromolecules*, **19**, 1284 (1986).

9. P.G.J. van Dongen, M.H.Ernst, *J. Stat. Phys.*, **44**, 785 (1986).
10. M.Smoluchowski, *Phys.Z.*, **17**, 585 (1916).
11. M.Gordon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 227**, 54 (1962).
12. K.Dušek, W.Prins, *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 1 (1969).
13. C.W.Macosco, D.R.Miller, *Macromolecules*, **9**, 199; 206 (1976).
14. J.L.Spouge, *Macromolecules*, **16**, 121 (1983).
15. J.L.Spouge, *J. Statys. Phys.*, **31**, 363 (1983).
16. J.L.Spouge, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **16**, 767 (1983).
17. J.L.Spouge, *Proc. Roy. Soc. A* **387**, 351 (1983).
18. R.M.Ziff, G.Stell, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3492 (1980).
19. F.Leyvraz, H.R.Tschudi, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **15**, 1951 (1982).; E.M.Hendriks, M.H.Ernst, R.M.Ziff, *J. Stat. Phys.*, **31**, 519 (1983).
20. M.H.Ernst, E.M.Hendriks, F.Leyvraz, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **17**, 2137 (1984).
21. P.G.J. van Dongen, M.H.Ernst, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 27 (1987).
22. F.Leyvraz w [7] str.136
23. C.M.Bruneau, *Ann. Chim.*, **1**, 271 (1966).
24. P.J.Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083; 3091; 3097 (1941)  
*Chem. Revs.*, **39**, 137 (1946).
25. P.Whittle, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **61**, 475 (1965).
26. M.Gordon, G.R.Scantlebury, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 604 (1964).
27. S.Ma, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 589 (1973).
28. D.Stauffer, *J. Chem. Phys.*, *Faraday Trans.*, **72**, 1354 (1976)
29. H.J.Hermann, D.P.Landau, D.Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, **49**,

- 912 (1982).
30. P.Meakin, F.Leyvraz, H.E.Stanley, *Phys.Rev.A*, **37**, 1195 (1985).
31. K.Dušek, J.Mikeš, *Macromolecules*, **15**, 93 (1982).
32. P.Meakin, *Phys.Rev.Lett.*, **51**, 1119 (1983).
33. M.Kolb, R.Botet, R.Jullien, *Phys.Rev.Lett.*, **51**, 1123 (1983).
34. R.Jullien, *Phys.Rev.Lett.*, **55**, 1697 (1985); *J.Phys.A: Math.Gen.*, **19**, 2129 (1986).
35. P.Meakin w [7] str.111.
36. L.Y.Shy, Y.K.Leung, B.E.Eichinger, *Macromolecules*, **18**, 983 (1985).
37. M.Gordon, G.R.Scantlebury, *Proc.Roy.Soc. (London) A* **292**, 360 (1966).
38. M.Gordon, T.G.Parker, *Proc.Roy.Soc.(Edinbourg) A* **89**, 181 (1970-71).
39. H.Galina, *Europhys.Lett.*, **3**, 1155 (1987).