

## Grafowe modele polimeryzacji

Henryk Galina

Wydział Chemiczny,

Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza,

ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

### 1. Wstęp

W niniejszej pracy przedstawiono rozważania nad wnioskami sformułowanymi, w sposób werbalny, w opracowaniu prezentowanym podczas poprzedniej Konferencji nt. teorii agregacji i koagulacji [1]. W szczególności dotyczy to wniosku o nierównoważności dwóch grafowych modeli polimeryzacji z sieciowaniem: modelu statystycznego i kinetycznego. Przedstawiona obecnie probabilistyczna analiza obu tych modeli wydaje się także potwierdzać wniosek o nieadekwatności modelu statystycznego do opisu polimeryzacji przebiegającej w reakcjach nieodwracalnych.

### 2. Definicje

Polimeryzacja jest procesem agregacji, w którym jednostki budowy, monomery, łączą się ze sobą wskutek przebiegu reakcji chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi wchodzącymi w skład monomerów. Szczegółowa znajomość budowy chemicznej monomerów, jak również procesów chemicznych

towarzyszących polimeryzacji, nie jest jednak konieczna dla analizy rozkładu wielkości tworzących się cząsteczek polimeru. W istocie, modele teoretyczne stosowane do tego celu abstrahują od budowy chemicznej układów polimeryzujących. Już pierwsze spośród nich, modele Flory'ego i Stockmayera [2,3] były w rzeczywistości modelami grafowymi.

Teoria grafów, z kolei, zajmuje się, między innymi, zagadnieniami ewolucji grafów przypadkowych. Wypracowane przy tej okazji metody mogą być z powodzeniem przeniesione na grunt teorii procesów agregacji lub polimeryzacji. Wydaje się więc celowe przytoczenie niektórych pojęć stosowanych w teorii grafów i porównanie ich z terminami polimerowymi. Ogólne definicje terminów stosowanych w teorii grafów można znaleźć w monografii Harary'ego [4], kompendium opracowanym przez Essama i Fishera [5], a także w większości podręczników i monografii z zakresu teorii grafów [6].

Teoria grafów nie jest teorią w takim sensie, w jakim termin ten rozumieją fizycy lub chemicy. Jest to po prostu zbiór reguł i twierdzeń dotyczących zbioru pewnych elementów oraz zbioru uporządkowanych lub nieuporządkowanych par tych elementów. Obiekty, którymi zajmuje się teoria grafów noszą nazwę grafów ponieważ wygodnie jest traktować elementy zbiorów jako punkty lub wierzchołki, zaś pary elementów jako linie lub krawędzie.

Krótkie definicje terminów grafowych oraz odpowiadające im pojęcia z zakresu fizykochemii polimerów przedstawione są w tabeli 1. Większość rozważań przedstawionych poniżej dotyczyć będzie homopolimeryzacji monomeru  $f$ -funkcyjnego (na ogół  $f$  będzie równe).

Tabela 1.

Porównanie terminów "polimerowych" z terminami teorii grafów

Grafy	Układy polimerowe
wierzchołek	mer, jednostka budowy
krawędź	wiązanie chemiczne (fizyczne)
stopień wierzchołka- liczba krawędzi przyległych do danego wierzchołka	liczba grup funkcyjnych meru, które przereagowały tworząc wiązania
f-graf - graf, w którym maksymalny stopień wierzchołków nie przekracza $f$	układ polimerowy z merami o funkcyjności $f$
graf (subgraf) połączony - graf (część grafu), w którym pomiędzy dowolnymi dwoma wierzchołkami istnieje co najmniej jedna droga wzdłuż krawędzi	cząsteczka polimeru
rząd grafu (subgrafu) - liczba wierzchołków w danym grafie (subgrafie) (połączonym)	stopień polimeryzacji cząsteczki
drzewo (f-drzewo) - graf (f-graf) polimeru połączony, w którym między dowolnymi dwoma wierzchołkami istnieje dokładnie jedna droga wzdłuż krawędzi	acykliczna cząsteczka (t.j. cząsteczka nie zawierająca cykli wewnątrzcząsteczkowych)
korzeń - pewien wyróżniony wierzchołek	wyodróżniony mer (np. wybrany z układu w sposób losowy)
las (f-las) - zbiór drzew (f-drzew)	zbiór cząsteczek acyklicznych
drzewo spinające - jedno z drzew uzyskanych z grafu o rzędzie $n$ po usunięciu wszystkich krawędzi ponad liczbę $n-1$ krawędzi	cząsteczka uzyskana przez usunięcie wiązań zamykających cykle wewnątrzcząsteczkowe

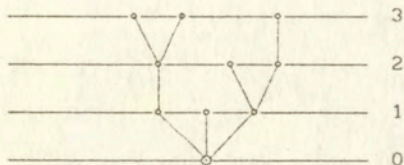
3). W układzie takim, w miarę postępu reakcji, średnie wymiary cząsteczek zwiększają się aż do tzw. punktu żelowania, tj. stopnia przereagowania, przy którym w układzie polimeryzującym pojawi się cząsteczka rozprzestrzeniająca się na całą jego objętość. W niniejszej pracy nie będzie analizowany rozkład wielkości cząsteczek po przekroczeniu punktu żelowania.

### 3. Statystyczne modele polimeryzacji (dla $f \geq 3$ )

Większość teorii wiążących postęp polimeryzacji z wielkością cząsteczek powstającego polimeru ma charakter statystyczny. Dotyczy to zarówno klasycznych prac Flory'ego i Stockmayera [2,3], pochodzących sprzed blisko półwiecza, jak i stosunkowo nowych opracowań [7]. Wszystkie statystyczne metody analizy wykorzystują następującą procedurę.

1. Układ traktuje się jako  $f$ -graf.
2. Na podstawie informacji o sposobie reagowania grup funkcyjnych merów oraz stechiometrii reakcji chemicznych określa się rozkład stopni wierzchołków grafu w zależności od stopnia przereagowania grup (stopień przereagowania,  $\alpha$ , ma interpretację probabilistyczną: jest to prawdopodobieństwo, że losowo wybrana grupa funkcyjna przereagowała tworząc wiązanie).
3. Przez zastosowanie pewnej techniki statystycznej generuje się rozkład wielkości pojedynczej cząsteczki.

Spośród wielu znanych metod statystycznych na szczególną uwagę zasługują te, które, jak się wydaje, są najbardziej uniwersalne. Są to metody Gordona [8] oraz Macosko i Millera [9]. W metodzie Gordona, przypadkowo wybrany mer traktuje się jako korzeń drzewa i umieszcza w zerowej 'generacji genealogicznej' (por. rys.1). Prawdopodobieństwa  $a_0, a_1, \dots, a_f$ , że korzeń ma 0, 1, ..., f grup, które przereagowały, a więc tyleż 'potomków' w generacji 1, przedstawia się w postaci funkcji tworzącej.



Rys.1.

Graficzna wizualizacja cząsteczki polimeru stosowana w metodzie Gordona. Mer - korzeń drzewa jest umieszczony w generacji zerowej i łączy się z innymi merami, w wyższych generacjach, zgodnie z budową cząsteczki. Każdy mer obecny w układzie z jednakowym prawdopodobieństwem może być wybrany jako korzeń.

Funkcja ta jest wielomianem zmiennej pomocniczej  $\theta$ :

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

Zmienna  $\theta$  nie ma znaczenia fizycznego, a jedynie ułatwia matematyczne operacje na zestawie prawdopodobieństw określających rozkład dyskretnej zmiennej losowej.

Dla wierzchołków w generacjach 1,2,... analogiczna funkcja tworząca dla liczby 'potomków' meru w kolejnej, wyższej generacji ma postać

$$F_0(\theta) = \frac{a_1 + 2a_2\theta + \dots + fa_f\theta^{f-1}}{a_1 + 2a_2 + \dots + fa_f} \quad (2)$$

w której od razu wyrażono prawdopodobieństwa posiadania przez mer 0, 1,...,f-1 'potomków' (współczynniki przy odpowiednich potęgach  $\theta$ ) za pośrednictwem wartości  $a_1, a_2, \dots, a_f$ . (Mer w generacji  $i \geq 1$  ma co najwyżej  $f - 1$  potomków, gdyż jedno z wiązań musi łączyć ten mer z merem generacji  $i - 1$ ).

Technika statystyczna zastosowana przez Gordona, to podstawienie kaskadowe o postaci

$$W(\theta) = \theta F_0(\theta F_1(\theta F_1(\theta F_1(\dots)))) \quad (3)$$

które definiuje kolejną funkcję tworzącą

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

Współczynniki  $w_i$  mają, z jednej strony, znaczenie prawdopodobieństwa, że korzeń należy do drzewa o rzędzie  $i$ , z drugiej zaś, są wprost ułamkami wagowymi cząsteczek o stopniu polimeryzacji  $i$ .

Z ogólnych właściwości funkcji tworzących wynika, że wagowo średnia masa cząsteczkowa polimeru wynosi

$$M_w = M \left. \frac{dW}{d\theta} \right|_{\theta=1} \quad (5)$$

gdzie  $M$  jest masą meru. Pionowa kreska i dolny indeks oznaczają, że we wzorze występuje wartość pochodnej obliczona w punkcie  $\theta=1$ .

W homopolimeryzacji  $f$ -funkcyjnego monomeru, w którym reaktywności grup są od siebie niezależne (tj. dla tzw. polimeryzacji przypadkowej), funkcja tworząca określająca rozkład stopni korzenia ma postać zależną wprost od stopnia przereagowania grup funkcyjnych,  $\alpha$ :

$$F_0(\theta) = (1 - \alpha + \alpha\theta)^f \quad (6)$$

a dla wyższych generacji

$$F_i(\theta) = (1 - \alpha + \alpha\theta)^{f-1} \quad (7)$$

(Funkcje te są iloczynami funkcji tworzących dla pojedynczej grupy funkcyjnej ponieważ rozkład liczby przereagowanych grup funkcyjnych dla całego meru jest konwolucją rozkładów prawdopodobieństwa utworzenia wiązania przez poszczególne grupy;  $\alpha$  jest prawdopodobieństwem istnienia wiązania,  $1 - \alpha$ , prawdopodobieństwem jego braku.)

Tak więc

$$a_i = \binom{f}{i} (1-\alpha)^{f-1} \alpha^i \quad (8)$$

Pochodna funkcji  $F_i(\theta)$  obliczona w punkcie  $\theta=1$  określa oczekiwaną liczbę potomków meru w generacji  $i+1$ . (Mer ten jest także połączony jednym wiązaniem z merem w generacji  $i-1$ .) Jeżeli wartość tej pochodnej

przekroczy 1, w układzie musi pojawić się drzewo o rzędzie dążącym do nieskończoności. Odpowiada to pojawieniu się żelu. Ze wzoru (7) łatwo wyliczyć, że krytyczny stopień przereagowania w punkcie żelowania wynosi

$$\alpha_{kr} = 1/(f - 1) \quad (9)$$

Natomiast dla  $f = 3$ , jak wynika ze wzoru (2), warunek żelowania redukuje się do

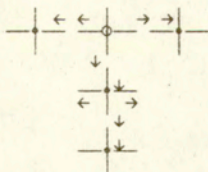
$$a_3 = 3a_1 \quad (10)$$

co oznacza, że żel pojawia się w momencie, w którym udział merów tworzących rozgałęzienia,  $a_3$ , osiągnie, a następnie przekroczy, trzykrotny udział merów wieńczących cząsteczki,  $a_1$ . W takim ujęciu, udział merów bez przereagowanych grup,  $a_0$ , jak również merów tworzących liniowe fragmenty cząsteczek,  $a_2$ , są bez znaczenia dla momentu pojawienia się żelu.

W metodzie opracowanej przez Macosko i Millera [9] wykorzystuje się w sposób rekurencyjny równanie określające całkowite prawdopodobieństwo warunkowe. W najprostszym przypadku homopolimeryzacji  $f$ -funkcyjnego monomeru, analizę rozpoczyna się od grupy funkcyjnej losowo wybranego meru. Oczekiwana masa cząsteczki patrząc od grupy funkcyjnej  $EN^{out}$  jest równa oczekiwanej masie cząsteczki patrząc do meru grupy funkcyjnej, z którą analizowana grupa jest połączona,  $EN^{in}$ , razy prawdopodobieństwo istnienia wiązania (czyli razy stopień przereagowania,  $\alpha$ )



$$EM^{out} = \alpha EM^{in} \quad (11)$$



Rys. 2.

Sposób rekurencyjnego obliczania oczekiwanej masy pojedynczej cząsteczki polimeru począwszy od losowo wybranego meru (o). Grupy funkcyjne oznaczone są kreskami. Kierunki analizy ('out' i 'in') zaznaczono strzałkami.

Oczekiwana masa cząsteczki patrząc od strony grupy wiodącej do kolejnego meru jest równa sumie masy tego meru,  $M$ , oraz  $f-1$  razy oczekiwanej masie patrząc od tego meru

$$EM^{in} = M + (f - 1)EM^{out} \quad (12)$$

Wreszcie, dla meru, od którego rozpoczęto analizę, oczekiwana masa cząsteczki, równa wagowo średniej masie cząsteczkowej, dana jest wyrażeniem

$$M_w = M + fEM^{out} \quad (13)$$

Eliminacja wartości oczekiwanych dla grup funkcyjnych  $EM^{out}$  i  $EM^{in}$  z równań (11)-(13) daje znany wzór Stockmayera [3]

$$M_w = M(1 + \alpha) / [1 - \alpha(f - 1)] \quad (14)$$

z którego wnioskować można także, że punkt żelowania wystąpi kiedy mianownik we wzorze (14) osiągnie wartość zero. Warunek ten jest identyczny z warunkiem wyrażonym wzorem (9).

Statystyczne metody analizy układów polimeryzacyjnych opisują powstawanie wyłącznie cząsteczek acyklicznych. Jest to poważna wada tych teorii, ponieważ, w rzeczywistych układach polimeryzacyjnych, cząsteczki zawierające cykle powstają w sposób nieunikniony (można wykazać, że acykliczna cząsteczka żelu nie może być upakowana w trójwymiarowej przestrzeni [10]). Dwie metody, które przedstawiono w zarysie powyżej, są natomiast o tyle interesujące, że mogą być niemal mechanicznie zastosowane do opisu dowolnego układu; układu z niejednakową reaktywnością grup, układów złożonych z różnych typów merów (kopolimeryzacja), zawierających różne liczby grup (miejsc) aktywnych (wulkanizacja) itd. Metody te były także stosowane do analizy układów, w których występowały efekty podstawienia grup funkcyjnych. W przybliżony sposób uwzględniano także powstawanie cykli wewnątrzcząsteczkowych.

#### 4. Modele kinetyczne

W podrozdziale dodatkowym swojej pracy z 1943 roku Stockmayer wykazał [3], że rozkład wielkości acyklicznych cząsteczek powstających

w przypadkowej homopolimeryzacji monomeru  $f$ -funkcyjnego obliczony przy zastosowaniu kinetycznego równania Smoluchowskiego

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} c_i c_j - c_k \sum_j K_{jk} c_j \quad (15)$$

jest identyczny z rozkładem obliczonym metodą statystyczną. We wzorze (15)  $c_i$  jest stężeniem cząsteczek (acyklicznych) o wielkości  $i$ ,  $K_{ij}$  jest stałą szybkości reagowania, a  $t$  oznacza czas.

Stockmayer przyjął

$$K_{ij} = [i(f-2)+2][j(f-2)+2] \quad (16)$$

Jak nietrudno zweryfikować, każde z wyrażeń w nawiasie kwadratowym równe jest liczbie dostępnych dla reakcji grup funkcyjnych w acyklicznej cząsteczce.

Równanie Smoluchowskiego stało się samo w sobie atrakcyjnym obiektem badań i doczekało się szczegółowej analizy (por.[1]). Jest ono w rzeczywistości nieskończonym układem równań różniczkowych, lecz może być przekształcone w jedno cząstkowe równanie różniczkowe. Np. dla  $K_{ij}$  określonego wzorem (16), równanie Smoluchowskiego jest równoważne wyrażeniu

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial H}{\partial \theta} \right)^2 - \theta \frac{\partial H}{\partial \theta} X \quad (17)$$

dla funkcji

$$H(\tau, \theta) = \sum_k c_k \theta^{k(f-2)+2} \quad (18)$$

gdzie  $\tau$  jest parametrem proporcjonalnym do czasu, a  $X = \left. \frac{\partial H}{\partial \theta} \right|_{\theta=1}$ .

## 5. Efekt podstawienia grup funkcyjnych

W rzeczywistych układach polimeryzacyjnych często obserwuje się tzw. efekt podstawienia grup funkcyjnych. Występuje on wtedy, kiedy reaktywność grup zależy od tego, czy inne grupy w danym merze przereagowały, czy też nie.

Efekt podstawienia analizowali metodami statystycznymi Gordon i Scantlebury [11], a także Miller i Macosko [12]. Gordon i Scantlebury modyfikowali funkcję tworzącą  $F_0(\theta)$  (wzór (6)) przyjmując, np., występowanie tzw. liniowego efektu podstawienia, w którym energia swobodna reakcji grup przy merach o stopniach podstawienia  $i$  i  $j$  była liniową funkcją tych stopni:  $\Delta G_{ij}^* = \Delta G^* + (i+j)\Delta G_p$ . Alternatywną metodą było obliczanie rozkładów stopni wierzchołków (zestawu  $a_0, a_1, \dots, a_r$  w równaniu (1)) przy pomocy układu kinetycznych równań różniczkowych.

Kuczanow [13] zwrócił uwagę na pojawienie się różnic w wynikach opisu układów polimeryzujących przy zastosowaniu metod statystycznych i kinetycznych, po uwzględnieniu efektu podstawienia. Różnice te pokazano na rys.3 i w tabeli 2. Na wykresach przedstawiono wyniki obliczeń wagowo średnich stopni polimeryzacji,  $P_w$ , dokonane po zastosowaniu równań przedstawionych uprzednio [1]. Cienką linią zaznaczono zmiany  $P_w$  w funkcji stopnia przereagowania względem krytycznego stopnia przereagowania lub względnego czasu reakcji dla przypadkowej homopolimeryzacji

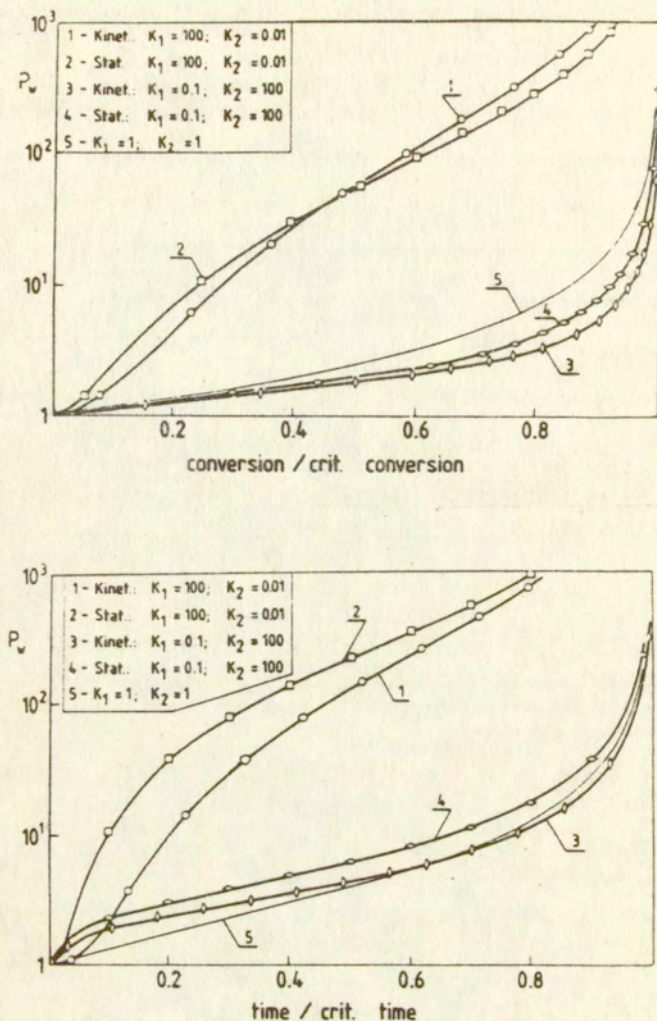
3-funkcyjnego monomeru. Metoda statystyczna i kinetyczna daje dla tego przypadku wynik jednakowy. Różnice pojawiają się kiedy zmieniają się reaktywności grup funkcyjnych wyrażone stałymi  $K$ . Stała  $K_1$  określa szybkość reakcji grup funkcyjnych monomeru, w którym dokładnie jedna grupa już przereagowała, w stosunku do pierwotnej reaktywności grup. Stała  $K_2$ , podobnie, określa zmianę reaktywności 'ostatniej' grupy funkcyjnej monomeru w stosunku do reaktywności początkowej. Jak widać z wykresu obliczenia wskazują na istotne różnice w wynikach uzyskiwanych przy zastosowaniu dwóch omawianych modeli.

W bezwzględnej skali stopni przereagowania lub czasu różnice na wykresach stałyby się jeszcze bardziej widoczne, bowiem również punkty żelowania obliczone dwiema metodami nie pokrywają się ze sobą.

Tabela 2.

Krytyczny czas,  $\tau_{kr}$  i krytyczny stopień przereagowania,  $\alpha_{kr}$  obliczone metodami kinetyczną (indeks górny 'k') i statystyczną (indeks 's') dla homopolimeryzacji 3-funkcyjnego monomeru. Znaczenia stałych  $K_1$  i  $K_2$  objaśniono w tekście [14].

$K_1$	$K_2$	$\tau_{kr}^s$	$\tau_{kr}^k$	$\alpha_{kr}^s$	$\alpha_{kr}^k$
100	0.01	1.110	0.3865	0.4593	0.2856
1	1	3.000	3.000	0.5000	0.500
0.1	100	28.96	13.34	0.4979	0.4433



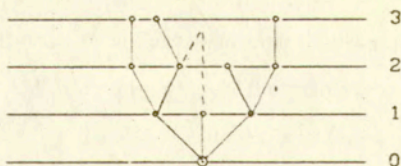
Rys. 3

Wagowo średni stopień polimeryzacji cząsteczek polimeru powstających w homopolimeryzacji trójfunkcyjnego monomeru przebiegającej z efektem podstawienia grup funkcyjnych. Wartości przedstawiono w funkcji stopnia przereagowania (wykres górny) lub czasu (wykres dolny) względem odpowiednich wartości krytycznych w punkcie żelowania. Obliczeń dokonano metodami statystycznymi (krzywe 2,4) lub kinetycznymi (krzywe 1,3). Znaczenie stałych  $K$  podano w tekście.

O ile w obliczeniach statystycznych spełniony jest warunek (10), o tyle w metodzie kinetycznej obserwuje się przesunięcie punktu żelowania w stronę krótszych czasów (mniejszych stopni przereagowania) [14]. Wynika to z faktu, że przy obecności silnego efektu podstawienia nie można już pominąć udziału, np., merów tworzących liniowe fragmenty cząsteczek w powstawaniu cząsteczki żelu.

## 6. Cyklizacja wewnątrzcząsteczkowa

Jak wspomniano, w rzeczywistych układach polimeryzacyjnych pojawiają się zawsze wiązania wewnątrzcząsteczkowe. Metody statystyczne, których procedury wymagają acykliczności struktur, pozwalają jednak na uwzględnienie obecności cykli w sposób przybliżony. Zasadę postępowania w metodzie tzw. przybliżenia drzewa spinającego (spanning tree approximation [15]) pokazano na rys.4. Wiązanie zamykające cykl wewnątrzcząsteczkowy rozłącza się (linia przerywana), a grupy, pomiędzy którymi to wiązanie faktycznie istnieje traktuje się jako grupy o innym charakterze, niż pozostałe, chemicznie identyczne grupy. Następnie stosuje się procedurę analogiczną, jak dla kopolimeryzacji.



Rys. 4

Sposób analizy cząsteczki polimeru zawierającej cykl wewnątrzcząsteczkowy metodą przybliżenia drzewa spinającego. Grupy funkcyjne połączone wiązaniem zamykającym cykl traktuje się jako grupy o innym charakterze niż pozostałe grupy.

Konieczność uwzględnienia reakcji zamykających cykle wewnątrzcząsteczkowe w kinetycznym opisie polimeryzacji znacznie komplikuje stosowne wyrażenia matematyczne. Formalnie można napisać równanie typu równania Smoluchowskiego, tak jak uczynili to Bingham i Bak [16]:

$$\frac{dc_{kl}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l+j=k \\ m+n=l}} K_{lmjn} c_{lm} c_{jn} - c_{kl} \sum K_{kplq} c_{pq} - K_{kl} c_{kl} + K_{kl-1} c_{kl-1}$$

$$l \leq \frac{1}{2} [k(f-2) + 2] \quad (19)$$

Jednak korzystanie z niego wymaga przyjęcia dodatkowych założeń. We wzorze (19)  $c_{kl}$  oznacza stężenie cząsteczek o stopniu polimeryzacji  $k$  zawierających  $l$  cykli, a  $K_{lmjn}$  jest stałą szybkości reagowania cząsteczki o stopniu polimeryzacji  $i$  zawierającej  $m$  cykli z cząsteczką o stopniu polimeryzacji  $j$  i  $n$  cyklami.  $K_{kl}$  jest odpowiednią stałą szybkości utworzenia cyklu wewnątrzcząsteczkowego.



Binglin i Bak [16] podali analityczne wyrażenia określające rozkład stężeń  $c_{ij}$ , obliczonych na podstawie równania (19) przy założeniach, że (i) w momencie pojawienia się pierwszego cyklu cząsteczki przestają 'rosnąć' (t.j. jedyne reakcje, jakim mogą ulegać to reakcje dalszej cyklizacji) i (ii) szybkość cyklizacji jest proporcjonalna do wielkości cząsteczki lub, że od wielkości cząsteczek w ogóle nie zależy.

Analiza istniejących wyników eksperymentalnych, zwłaszcza położenia punktu żelowania, i porównanie ich z wynikami obliczonymi pozwala na wyciągnięcie następującego wniosku. Efekt podstawienia i cyklizacja powodują przesunięcie punktu żelowania w przeciwnych kierunkach. Wpływ efektu podstawienia jest jednak znacznie mniejszy od wpływu cyklizacji. W rzeczywistości nie obserwuje się występowania żelowania przy mniejszych stopniach przereagowania, niż przewidują to teorie statystyczne. Jak wskazują wyniki zamieszczone w tabeli 2, znaczące przesunięcie punktu żelowania wywołane efektem podstawienia wymagałoby bardzo dużej jego wartości.

## 7. Procesy losowe stanowiące teoretyczną bazę grafowych modeli polimeryzacji

W niniejszym rozdziale dokonana będzie próba uzasadnienia dwóch wniosków - wniosku o nierównoważności modeli statystycznego i kinetycznego oraz wniosku o adekwatności tych metod w stosunku do mechanizmu

procesu polimeryzacji. Ten drugi wniosek stwierdza, że metody statystyczne są adekwatne wyłącznie w odniesieniu do procesów polimeryzacji przebiegających poprzez stany równowagi (t.j. w każdym momencie procesu ustala się stan równowagi globalnej i cząstkowej [17], zaś metody kinetyczne powinny być stosowane w stosunku do reakcji nieodwracalnych.

Fakt, iż statystyczny i kinetyczny opis procesu polimeryzacji przypadkowej prowadzi do identycznego rozkładu wielkości cząsteczek polimeru jest zbiegiem okoliczności. By uzasadnić tę tezę wystarczy przeanalizować procesy losowe stanowiące teoretyczną podstawę obu modeli.

#### Proces losowy I

1. Proces rozpoczyna się od pojedynczego wierzchołka, który stanowi korzeń drzewa.
2. Korzeń jest połączony z  $X_0$  wierzchołkami.  $X_0$  jest zmienną losową przybierającą wartości  $0, 1, \dots, f$ .
3. Każdy wierzchołek odległy od korzenia o  $k$  krawędzi przylega do  $X_k$  wierzchołków odległych od korzenia o  $k+1$  krawędzi.  $X_k$  jest zmienną losową przyjmującą wartości  $0, 1, \dots, f-1$ .
4. Proces jest zakończony, jeśli nie ma wierzchołków odległych od korzenia o więcej niż  $k$  krawędzi.

Rozkład wielkości drzewa (zmiennej losowej  $Y$ ),  $P(Y=k) = w_k$ , określonego powyższym procesem jest funkcją rozkładów  $X_0, X_1, \dots, X_k$  oraz zależy od  $f$ .

## Proces losowy II

1. Dla pewnych liczb całkowitych  $N$  i  $E$  ( $E < N$ ), zdefiniuj  $f$ -graf  $G_0$  zawierający  $N$  wierzchołków i  $0$  krawędzi.
2. Jeżeli  $j \leq E$  wybierz z jednakowym prawdopodobieństwem dwa wierzchołki nie należące do tego samego składnika grafu i utwórz między nimi krawędź. Powstaje nowy  $f$ -graf  $G_j$ .
3. Proces kończy się na  $G_E$ . Graf  $G_E$  jest  $f$ -lasem.

Statystyczne metody opisu procesów polimeryzacji, a ściślej techniki statystyczne generujące rozkład wielkości cząsteczek, odpowiadają procesowi losowemu I.  $f$ -Drzewo powstające w tym procesie ma rozkład dany jednoznacznie zestawem rozkładów  $X_0, X_1, \dots$ . Z reguły, te rozkłady nie są znane, poza  $X_0$ . Rozkłady  $X_1, X_2, \dots$  są wyliczane z  $X_0$ , np., na podstawie znajomości prawdopodobieństwa istnienia wiązania,  $\alpha = E/fN$ .

Układ polimeryzacyjny symulowany metodami statystycznymi jest  $f$ -lasem utworzonym z  $N$  drzew z korzeniem, o rozkładzie danym procesem I. Jakakolwiek zmiana rozkładów  $X_0, X_1, \dots$  zmienia rozkład wielkości jednego  $f$ -drzewa i dopiero za jego pośrednictwem zmienia skład całego  $f$ -lasu. Metody statystyczne są więc adekwatne w odniesieniu do procesów równowagowych, w których wiązania między merami mogą powstawać i znikać, a udziały cząsteczek o danym stopniu polimeryzacji odpowiadają prawdopodobieństwom  $w_k$ .

Wydaje się oczywiste, że proces losowy II odpowiada polimeryzacji 'rządzonej kinetyką'. Niech  $s_k$  oznacza liczbę miejsc aktywnych (grup funkcyjnych) we wszystkich składnikach  $G_E$  posiadających rząd  $k$ . Po dodaniu  $\Delta E$  krawędzi, liczba tych składników zmieni się o  $\Delta n_k$ . Prawdopodobieństwo powstania krawędzi pomiędzy składnikami rzędu  $i$  i  $j$  wynosi

$s_i s_j / (\sum_k s_k)^2$ . (W procesie II:  $s_k = [k(f-2)+2]n_k$ ;  $\sum_k s_k = fN - 2E$ ). Dla  $\Delta E$  małego w porównaniu z  $N$ , ale dużego w stosunku do  $n_k$ , można napisać

$$\Delta n_k = \left[ \frac{1}{2} \sum_i s_i s_{k-1} - s_k \sum_j s_j \right] \Delta E / (fN - 2E)^2 \quad (20)$$

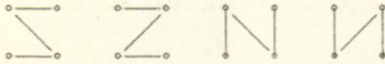
co w granicy  $\Delta E \rightarrow 0$  prowadzi do równania Smoluchowskiego z dyskretnym czasem,  $\tau = E / (fN - 2E)^2$ .

Proces losowy II, w którym miejsca tworzenia krawędzi wybierane są z jednakowym prawdopodobieństwem, prowadzi do rozkładu wielkości  $f$ -drzew opisywanym równaniem Smoluchowskiego z  $K_{ij} = [i(f-2)+2][j(f-2)+2]$ . Tylko wtedy rozkład ten jest taki sam, jak uzyskany metodami statystycznymi. Wprowadzenie jakiegokolwiek modyfikacji prawdopodobieństw tworzenia krawędzi prowadzi do rozkładu, którego nie da się wygenerować metodami statystycznymi.

Na zakończenie rozważmy, dla ilustracji, różnice w rozkładach 2-grafów ( $N=4$ ,  $E=3$ ) otrzymanych przez (i) wprowadzenie wszystkich krawędzi i rozmieszczenie ich w sposób proporcjonalny do liczby możliwych realizacji grafów (metoda 'równowagowa') i (ii) stopniowe wprowadzanie krawędzi (metoda 'kinetyczna'). Jak wynika z rys.4, prawdopodobieństwa wystąpienia dwóch typów grafów są, w każdej z metod, inne.



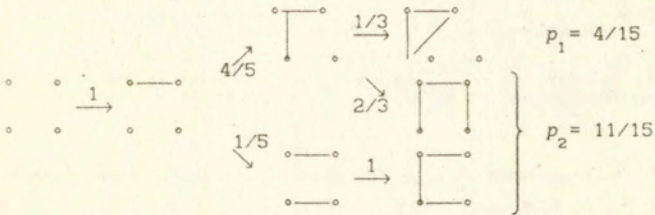
$$p_1 = 1/4$$



$$p_2 = 3/4$$



a) metoda "równowagowa"



b) metoda "kinetyczna"

Rys. 4.

Udziały (prawdopodobieństwa występowania) 2-grafów złożonych z 4 wierzchołków i 3 krawędzi uzyskane przez wprowadzenie krawędzi i pozostawienie grafu do ustalenia się "równowagi" oraz przez stopniowe wprowadzanie krawędzi. Różnice w prawdopodobieństwach pojawienia się danego grafu uzyskane dwiema metodami potwierdzają fakt, że zbieżność rozkładów poszczególnych typów grafów może być przypadkiem, raczej niż regułą.

## 8. Literatura

1. Galina, H., Referat prezentowany podczas Konferencji "Teoria Agregacji i Koagulacji", Warszawa, 28 marca 1987, Prace IPPT PAN 41/87, Warszawa 1988, s.32.
2. Flory, P., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
3. Stockmayer, W.H., *J.Chem.Phys.*, 1943, 11, 45; 1944, 12, 125.
4. Harary, F., *Graph Theory*, Adison-Wesley, Reading, MA, 1969.
5. Essam, J.W., Fisher, M.E., *Rev.Mod.Phys.*, 1970, 42, 272.
6. Korzan, B., *Elementy teorii grafów i sieci. Metody i zastosowania*, WNT, Warszawa 1978.
7. np. Klonowski, W. w *Applications of Graphs in Chemistry and Physics*, North Holland, Amsterdam, 1988.
8. Gordon, M. *Proc.Roy.Soc.(London)*, 1962, A272, 54.
9. Macosko, C.W., Miller, D.R., *Macromolecules*, 1976, 9, 199; 206.
10. Gordon, M. Ross-Murphy, S.B., *Pure Appl.Chem.*, 1975, 43, 1.
11. Gordon, M., Scantlebury, G.R., *Proc.Roy.Soc.(London)*, 1966, A292, 380.
12. Miller, D.R., Macosko, C.W. w *Biological and Synthetic Polymer Networks* (pod red. O.Kramer), Elsevier, Amsterdam 1988, s.219.
13. Кучанов, С.И., *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*, Изд. Химия, Москва.
14. Galina, H., *Macromolecules*, 1989, 22, 3124.
15. Gordon, M., Scantlebury, G.R., *Trans.Faraday.Soc.*, 1964, 60, 805.
16. Binglin, L., Bak, T.A. w *Biological and Synthetic Polymer Networks* (pod red. O.Kramer), Elsevier, Amsterdam 1988, s.207.

Autor wyraża podziękowanie kierownictwu CPBP 02.02. za finansowanie niniejszej pracy.