

MODELOWANIE POLIMERYZACJI STOPNIOWEJ MONOMERU AB₂. PORÓWNANIE METOD STATYSTYCZNEJ I KINETYCZNEJ

Elżbieta SKÓRA, Henryk GALINA*

Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 12, tel. +48 603 950 952, e-mail: hgal@prz.edu.pl

Streszczenie

Wykorzystano dwie metody modelowania procesów polimeryzacji: metodę statystyczną i kinetyczną do obliczenia parametrów molekularnych: liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów hiperrozgałęzionych, powstających w polimeryzacji stopniowej symetrycznych monomerów typu AB₂. Obliczenia prowadzono dla monomeru, który reagował z efektem podstawienia, tj. po przereagowaniu „pierwszej” grupy B w jednostce monomerycznej, reaktywność „drugiej” grupy ulegała zmianie. Inaczej, niż w przypadku modelowania polimeryzacji innych monomerów o funkcyjności większej, niż 2, wagowo średnie stopni polimeryzacji obliczone dwiema alternatywnymi metodami nie różniły się od siebie, niezależnie od wielkości efekty podstawienia.

Słowa kluczowe: polimery hiperrozgałęzione, polimeryzacja stopniowa, metoda statystyczna, metoda kinetyczna, modelowanie

1. Wstęp

Niedawno ukazała się publikacja [1], w której przedstawione zostały alternatywne modele polimeryzacji stopniowej monomerów typu AB₂. Polimeryzacja takich monomerów, prowadzi do otrzymania polimerów hiperrozgałęzionych [2]. Monomery tego typu zbudowane z organicznego rdzenia, do którego przyłączone są grupy funkcyjne A i B, zdolne do reagowania ze sobą, np. grupy karboksylowe (A) i aminowe (B), karboksylowe (A) i hydroksylowe (B) itp. Obydwa opisane modele wykorzystują te same, tzw. klasyczne założenia dotyczące przebiegu polimeryzacji, a mianowicie [3]:

- reaktywność grup funkcyjnych nie zależy od wielkości cząsteczki, do której grupy są przyłączone,
- reakcje przebiegają zgodnie z prawem działania mas
- nie występują reakcje wewnątrzcząsteczkowe.

Pierwsze dwa założenia są dobrze spełnione w większości rzeczywistych układów polimeryzacyjnych, natomiast całkowitego wyłączenia reakcji wewnątrzcząsteczkowych, prowadzących do powstawania cząsteczek zawierających cykle, nie sposób. Tym niemniej, udokumentowane zostało pojawianie się pewnej liczby cykli dopiero przy dużym stopniu przereagowania, przekraczającym 90% grup typu A. Różnica pomiędzy alternatywnymi modelami polimeryzacji hiperrozgałęzionej monomeru typu AB₂ polega na przyjęciu różnych filozofii obliczania średnich stopni polimeryzacji powstającego polimeru w funkcji konwersji grup A. **Metoda statystyczna** posługuje się, w ogólnym przypadku, układem równań kinetycznych, opisujących zmiany stężeń (ułamków molowych) poszczególnych form merów, jakie występują w polimerze. Zestaw stężeń wszystkich możliwych typów merów jest następnie wykorzystany do generowania rozkładu stopni polimeryzacji (wielkości) cząsteczek powstającego polimeru. Wynikiem modelowania są zwykle średnie stopnie polimeryzacji makrocząsteczek, liczbowo średni i wagowo średni stopień polimeryzacji, ewentualnie wyższe średnie stopnie polimeryzacji, ilustrujące uzyskany rozkład.

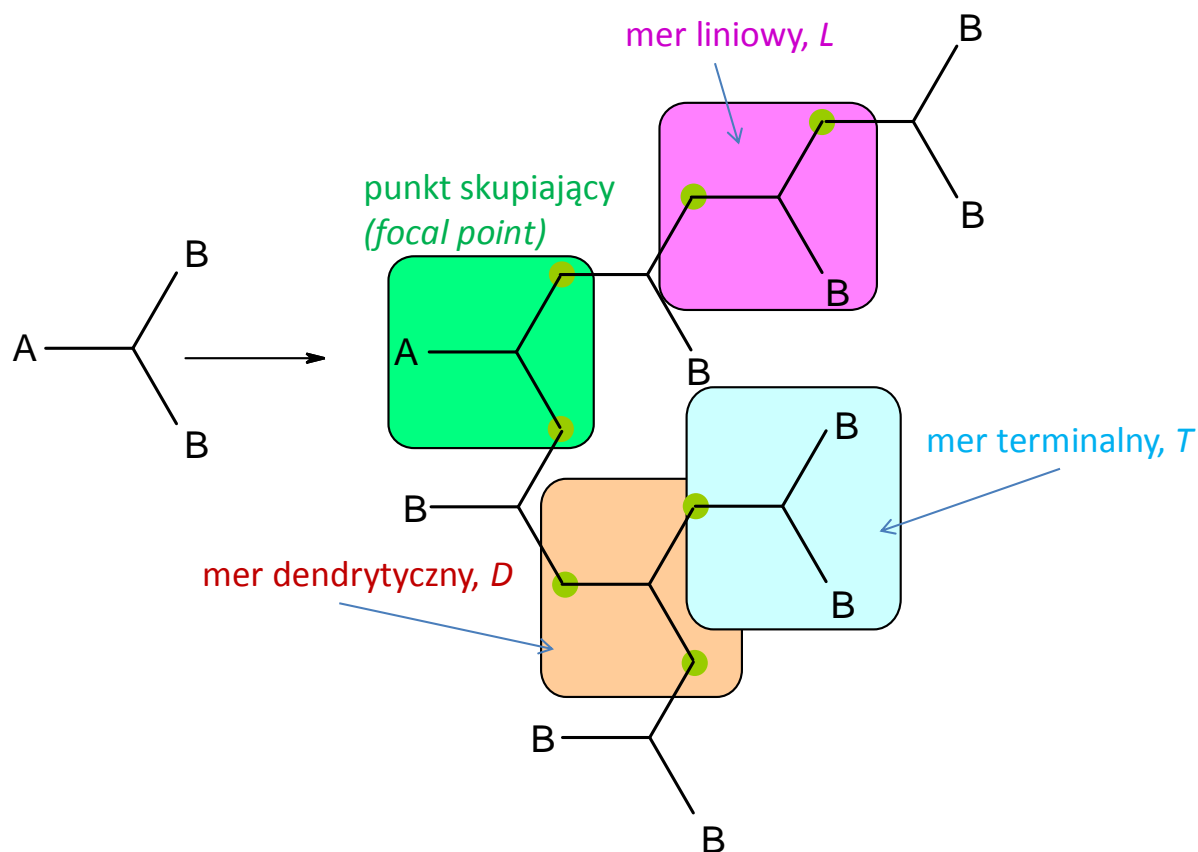
Z kolei **metoda kinetyczna** także posługuje się zestawem równań kinetycznych, ale równania kinetyczne dotyczą całych cząsteczek, opisanych zestawem kilku parametrów, charakteryzujących ich wielkość i reaktywność, a nie, jak w metodzie statystycznej, tylko poszczególnych merów. W metodzie kinetycznej rozważać należy nieskończony układ kinetycznych równań różniczkowych i konieczne jest stosowanie specjalnych zabiegów matematycznych, by wyliczyć średnie stopnie polimeryzacji.

Jeszcze w latach 1980-tych wykazano [4,5], że w przypadku homopolimeryzacji stopniowej monomeru typu A₃, w którym grupy A mogą reagować ze sobą, wyniki obliczone metodą kinetyczną nie są takie same, jak wyliczone metodą statystyczną. Obliczone tymi metodami stężenia poszczególnych typów merów, a także liczbowo średnie stopnie polimeryzacji były, odpowiednio, takie same, natomiast wagowo i wyższe średnie stopnie polimeryzacji różniły się od siebie. Także stopnie przereagowania w punkcie żelowania, wyliczone dwiema metodami były różne. Jedynym wyjątkiem, kiedy otrzymano takie same wyniki stosując obie metody modelowania, był przypadek, w którym reaktywność wszystkich grup A w monomerze była jednakowa i niezależna od stopnia przereagowania (polimeryzacja przypadkowa).

W niniejszej pracy przedstawione są wyniki modelowania polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂, z wyłączeniem możliwości tworzenia wiązań wewnątrzcząsteczkowych i z uwzględnieniem tzw. efektu podstawienia w najbliższym sąsiedztwie (first shell substitution effect) dla grup typu B. Efekt ten polega na tym, że obie grupy B w (mono)merze mają takie samo prawdopodobieństwo przereagowania (są symetryczne), ale reaktywność grupy B zmienia się, kiedy druga z nich przereagowała. Nie rozważano efektu zmiany reaktywności grup B po przereagowaniu grupy A.

2. Część teoretyczna

W polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂ powstaje polimer silnie rozgałęziony, który powszechnie nazywany jest polimerem hiperrozgałęzionym. Proces ten zilustrowano schematycznie na rys.1.



Rys. 1. Schemat powstawania polimeru hiperrozgałęzionego w homopolimeryzacji monomeru AB₂, wraz z zaznaczonymi typami merów

Fig. 1. Schematic representation of hyperbranched polymer formation in homopolymerization of an AB₂ monomer with types of units shown

Reakcje pomiędzy poszczególnymi typami merów opisuje dwanaście równań:

1. $[ABB] + [ABB] \xrightarrow{4k} [aBB] + [ABb]$
2. $[ABB] + [aBB] \xrightarrow{2k} [aBB] + [aBb]$

3. $[ABB] + [ABb] \xrightarrow{\beta k} [aBB] + [Abb]$
4. $[ABB] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [aBB] + [abb]$
5. $[ABb] + [ABB] \xrightarrow{2k} [aBb] + [ABb]$
6. $[ABb] + [ABb] \xrightarrow{2\beta k} [aBb] + [Abb]$
7. $[ABb] + [aBB] \xrightarrow{2k} [aBb] + [aBb]$
8. $[ABb] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [aBb] + [abb]$
9. $[Abb] + [ABB] \xrightarrow{2k} [abb] + [ABb]$
10. $[Abb] + [ABb] \xrightarrow{\beta k} [abb] + [Abb]$
11. $[Abb] + [aBB] \xrightarrow{2k} [abb] + [aBb]$
12. $[Abb] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [abb] + [abb]$

W równaniach tych poszczególne mery oznaczono trzema literami. Wielka litera reprezentuje grupę funkcyjną meru, która jeszcze nie przereagowała, zaś mała, grupę, która przereagowała, tworząc wiązanie. Grupa A reaguje z „pierwszą” grupą B w (mono)merze ze stałą szybkości k . Efekt podstawienia powoduje, że reakcja pomiędzy grupą A, a „drugą” grupą B w merze przebiega ze stałą szybkości βk . Oznacza to, że mnożnik β jest tutaj miarą efektu podstawienia.

Można teraz sformułować równania szybkości pojawiania się i zaniku poszczególnych typów merów. Powstały układ równań różniczkowych ma postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[ABB]}{kdt} = -[ABB]\{2(2[ABB] + [ABb] + [Abb] + [aBB]) + \beta([ABb] + [aBb])\} \\ \frac{d[ABb]}{kdt} = 2[ABB]([ABb] + [Abb]) - [ABb]\{2[aBB] + \beta([ABB] + 2[ABb] + [aBb] + [Abb])\} \\ \frac{d[Abb]}{kdt} = \beta[ABb]([ABB] + [ABb]) - [Abb](2[ABB] + 2[aBB] + \beta[aBb]) \\ \frac{d[aBB]}{kdt} = [ABB](2[ABB] + \beta[ABb] + \beta[aBb]) - 2[aBB]([ABb] + [Abb]) \\ \frac{d[aBb]}{kdt} = 2[ABB]([aBB] + [ABb]) + [ABb](\beta[ABb] + 4[aBB]) + 2[Abb][aBB] - \beta[aBb]([ABB] + [Abb]) \\ \frac{d[abb]}{kdt} = \beta[ABB][aBb] + \beta[ABb]([Abb] + [aBb]) + 2[Abb]([ABB] + [aBB] + \beta[aBb]) \end{array} \right. \quad (1)$$

W tych równaniach symbole w nawiasach kwadratowych oznaczają udziały molowe poszczególnych typów merów. Warunki początkowe dla $t = 0$ są następujące $[ABB] = 1$, a pozostałe udziały molowe są równe 0.

Dalsze obliczenia wykorzystują statystyczną teorię procesów gałązkowych [6,7]. W teorii tej wykorzystuje się obliczone ułamki molowe poszczególnych typów merów do sformułowania funkcji tworzącej prawdopodobieństwa dla merów umieszczonych w zerowej generacji drzewa molekularnego [1]:

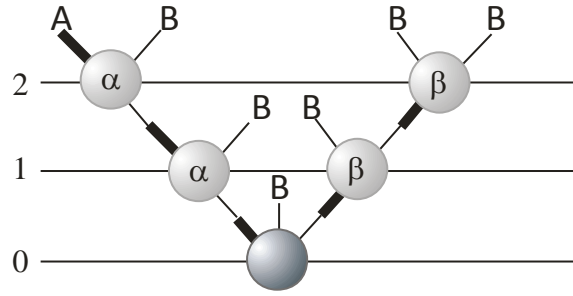
$$F_0(s) = [ABB] + [aBB]s_\alpha + [ABb]s_\beta + [aBb]s_\alpha s_\beta + [Abb]s_\beta^2 + [abb]s_\alpha s_\beta^2 \quad (2)$$

W tej kluczowej funkcji s_α i s_β są zmiennymi pomocniczymi, które nie mają znaczenia fizycznego, a wskazują jedynie na typ gałęzi, jaką tworzy mer umieszczony w zerowej generacji drzewa molekularnego. Wygodnie jest traktować te zmienne jako wektor algebraiczny $\mathbf{s} = (s_\alpha \ s_\beta)^T$.

Dla generacji 1. i wyższych drzewa molekularnego funkcje tworzące obliczamy ze wzorów:

$$F_{1\alpha}(\mathbf{s}) = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial s_\beta}}{\frac{\partial F_0}{\partial s_\beta}|_{s=1}} = \frac{[ABb] + [aBb]s_\alpha + 2[Abb]s_\beta + 2[abb]s_\alpha s_\beta}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} \quad (3)$$

$$F_{1\beta}(\mathbf{s}) = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha}}{\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha}|_{s=1}} = \frac{[aBB] + [aBb]s_\beta + [abb]s_\beta^2}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \quad (4)$$



Rys. 2. Sposób konstrukcji drzewa molekularnego, przedstawiającego losowo wybrany pentamer i umieszczenie jednego z jego merów w zerowej generacji [1]

Fig. 2. Construction of a molecular tree representing a randomly selected pentamer with one of its units placed in zeroth generation [1]

Wagowo średni stopień polimeryzacji jest obliczany w kaskadowej teorii w standardowy sposób [6], ze wzoru (5)

$$\bar{P}_w = 1 + F'_0 [I - F'_1]^{-1} j \quad (5)$$

w którym: $j^T = (1 \ 1)$

$$F'_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha} \right)_{s=(1)} = \begin{bmatrix} [aBb] + [aBb] + [abb] \\ [ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb] \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[aBb] + 2[abb]}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} & \frac{2[Abb] + 2[abb]}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} \\ 0 & \frac{[aBb] + 2[abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Dla uproszczenia wzorów wstawiano wartość $[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb] = M_\alpha$ oraz obliczono $I - F'_1$, gdzie I jest macierzą jednostkową:

$$F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[aBb] + 2[abb]}{M_\alpha} & \frac{2[Abb] + 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBb] + 2[abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$I - F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} & \frac{-2[Abb] - 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Dla obliczenia odwrotności macierzy obliczono wyznacznik:

$$D = \det |I - F'_1| = \begin{vmatrix} \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} & \frac{-2[Abb] - 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{vmatrix} \quad (10)$$

$$D = \frac{([ABb] + 2[Abb]) \cdot ([aBB] - [abb])}{M_\alpha \cdot ([aBB] + [aBb] + [abb])} \quad (11)$$

i, w rezultacie

$$[I - F'_1]^{-1} = \frac{1}{|D|} \cdot \begin{bmatrix} \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} & 0 \\ \frac{2[Abb] + 2[abb]}{M_\alpha} & \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Tak, więc wagowo średni stopień polimeryzacji wyraża się wzorem:

$$\bar{P}_w = \frac{D + [aBB] + [abb] + 4[Abb] + [ABb]}{D} \quad (13)$$

Liczbowo średni stopień polimeryzacji wyraża się wzorem [6]:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - j^T F'_0 / 2} \quad (14)$$

Po podstawieniu $j^T = (1 \ 1)$, wykorzystując wzór (6), otrzymuje się wyrażenie

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p} \quad (15)$$

w którym

$$p = \frac{1}{2} ([ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[aBb] + 3[abb]) \quad (16)$$

Nietrudno dostrzec, że człon w nawiasie, po prawej stronie równania, jest liczbą grup funkcyjnych, które przereagowały, podzieloną przez całkowitą liczbę merów w układzie polimeryzacyjnym. Połowa liczby grup odpowiada liczbie wiązań, jakie powstały w układzie. Z kolei każde powstałe wiązanie

zmniejsza początkową liczbę cząsteczek o jedną. Tak więc liczba p odpowiada stopniowi przereagowania grup A. Wzór (15) jest w istocie znanym wzorem Carothers'a.

W kinetycznej metodzie modelowania polimeryzacji monomeru AB₂, nieskończony układ kinetycznych równań różniczkowych dla wszystkich rodzajów cząsteczek powstających w trakcie polimeryzacji z efektem podstawienia grup B można przekształcić w pojedyncze równanie różniczkowe cząstkowe [8]:

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = H \left[(\alpha y) \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} \right] - H_1 \left[x \frac{\partial H}{\partial x} + (\alpha y) \frac{\partial H}{\partial y} \right] - H(H_x + H_y) \quad (17)$$

Opisuje ono zmiany rozkładu wielkości cząsteczek zachodzące w czasie reakcji polimeryzacji. Rozkład ten ma formę funkcji tworzącej (zliczającej) o postaci:

$$H = H(\tau, x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} [i, j] x^i (\alpha y)^j \quad (18)$$

w której x i y są zmiennymi pomocniczymi a $\tau \equiv 2kt$ oznacza czas, którego jednostki zostały przeskalanowane przez podwojoną stałą szybkości reakcji grupy A z „pierwszą” grupą B w (mono)merze. Pojedyncze cząsteczki powstające w procesie polimeryzacji są kodowane dwoma liczbami, i oraz j . Ta pierwsza określa liczbę merów cząsteczce, w których obie grupy B nie uległy jeszcze reakcji (mery terminalne, a także cząsteczka monomeru). Drugi parametr, j , określa liczbę merów w cząsteczce, w których „pierwsza” grupa B przereagowała. Parametry i oraz j zawierają pełną informację o reaktywności cząsteczki (każda z nich ma dokładnie jedną grupę A), a także o jej wielkości, gdyż, jak łatwo sprawdzić, stopień polimeryzacji danej cząsteczki (izomeru strukturalnego), n wyraża się wzorem:

$$n = 2i + j - 2 \quad (19)$$

W równaniu (17) H_1 , H_x i H_y są cząstkowymi momentami rozkładu wielkości cząsteczek polimeru, otrzymanymi przez podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ do równania stanowiącego definicję funkcji H lub jej różniczkowanie względem, odpowiednio, x i y , a następnie podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$. Parametr α jest miarą efektu podstawienia. Jest on analogiczny do parametru β w metodzie statystycznej. W istocie parametry te są związane ze sobą relacją:

$$\beta = 2\alpha \quad (20)$$

Równanie (17) można wykorzystać do obliczenia momentów rozkładu, w szczególności liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji cząsteczek w funkcji czasu lub stopnia przereagowania grup funkcyjnych. Jego różniczkowanie względem x i y oraz podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ prowadzi do układu równań:

$$\begin{cases} \frac{dH_1}{d\tau} = -H_1 H_x \\ \frac{dH_x}{d\tau} = -H_1 (H_x + H_y) \\ \frac{dH_y}{d\tau} = \alpha H_1 (H_x - H_y) \end{cases} \quad (21)$$

Ponowne różniczkowanie pochodnych względem x i y oraz podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ daje:

$$\begin{cases} \frac{dH_{xx}}{d\tau} = 2H_x (H_{xx} + H_{xy}) - 2H_1 H_{xx} \\ \frac{dH_{yy}}{d\tau} = 2H_y (\alpha H_x + H_{xy} + H_{yy}) + 2\alpha H_1 (H_{xy} - H_{yy}) \\ \frac{dH_{xy}}{d\tau} = H_y (H_{xx} + H_{xy}) + H_x (H_{xy} + H_{yy}) + \alpha H_x^2 + H_1 [\alpha (H_{xx} - H_{xy}) - H_{xy}] \end{cases} \quad (22)$$

Biorąc pod uwagę wzory (18) i (19) wyliczyć można średnie stopnie polimeryzacji, gdyż kolejne pochodne funkcji H względem x i y są cząstkowymi momentami rozkładu wielkości makrocząsteczek, jej wartość w punkcie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ jest zerowym momentem rozkładu, M_0 , a pierwszy moment M_1 jest równy jedności. Tak więc [7]:

$$\bar{P}_n = M_1/M_0 = 1/H_1 \quad (23)$$

oraz

$$\bar{P}_w = M_2/M_1 = 4H_{xx} + H_{yy}/\alpha^2 + 4H_{xy}/\alpha - H_y/\alpha + H_1 \quad (24)$$

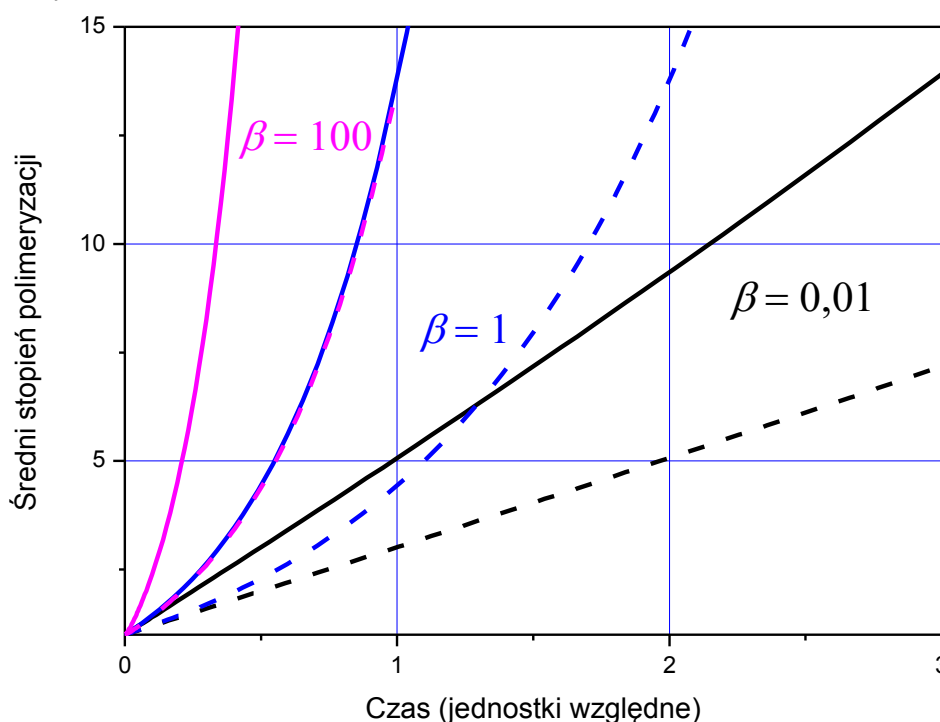
3. Wyniki i ich omówienie

Celem pracy było porównanie wyników obliczeń parametrów molekularnych, w szczególności: liczbowo i wagowo średnich stopni polimeryzacji, uzyskanych w wyniku zastosowania dwóch klasycznych modeli polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂, modelu statystycznego – wykorzystującego teorię procesów gałęzkowych [5] – oraz kinetycznego – z zastosowaniem równania typu równania koagulacyjnego Smoluchowskiego [9].

Układy równań różniczkowych rozwiązano wykorzystując komercyjny program PTC® Mathcad® Prime 3.1.

Obliczono średnie stopnie polimeryzacji dla układów, w których efekt podstawienia grup typu B zmieniał się w szerokim zakresie: od $\beta = 0,01$ do $\beta = 100$ ($\alpha = 0,005 \div 50$).

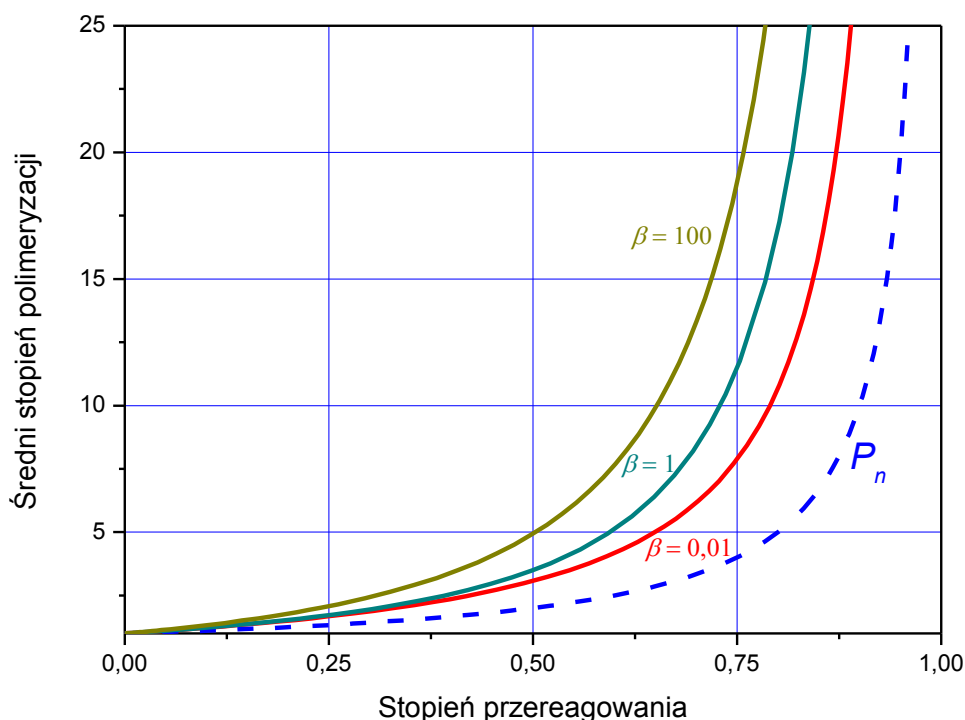
Na rys. 3 przedstawiono obliczone wartości średnich w funkcji czasu wyrażonego w jednostkach względnych dla wybranych wartości β . Podobnie na rys. 4, który przedstawia te same wartości w funkcji stopnia przereagowania. Zgodnie z równaniem (15) liczbowo średni stopień polimeryzacji nie zależy od efektu podstawienia grup B. Dlatego zależność \bar{P}_n od stopnia przereagowania reprezentuje pojedyncza krzywa.



Rys. 3. Zależność liczbowo (linia przerywana) i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów AB₂ od czasu wyrażonego w jednostkach względnych ($\tau = kt$) dla kilku parametrów β określających efekt podstawienia

Fig. 3. Number- (broken line) and weight average polymerization degree of AB₂ polymers vs. time in relative units ($\tau = kt$) for a few parameters β defining the substitution effect

Największym zaskoczeniem był fakt, że wagowo średnie stopnie polimeryzacji, \bar{P}_w obliczone dwiema metodami były takie same dla danych wartości parametru określającego efekt podstawienia. Ten wynik różni się od rezultatów otrzymanych dla homopolimeryzacji merów o funkcyjności $f > 2$, jak również dla stopniowej kopolimeryzacji monomerów trójfunkcyjnego i dwufunkcyjnego [10], a także dla układów, w których powstaje polimer hiperrozgałęziony i nie dochodzi do żelowania [11]. Jak się wydaje, przyczyną jest charakterystyczna budowa makrocząsteczek powstających w czasie polimeryzacji hiperrozgałęzionej. A mianowicie, każda cząsteczka polimeru, otrzymanego z monomeru AB₂, zawiera dokładnie jedną grupę A. Jest zatem w układzie znajduje się tyle (makro)cząsteczek ile pozostało nieprzereagowanych grup A. Z tego względu rozkłady stopni polimeryzacji wyliczone dwiema metodami, a zatem także momenty rozkładu, wyrażone w formie liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji, nie różnią się od siebie.



Rys. 4. Zależność liczbowo (linia przerywana) i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów monomeru AB2 od stopnia przereagowania grup A dla kilku parametrów β określających efekt podstawienia

Fig. 4. Number- (broken line) and weight average polymerization degree of AB2 polymers vs. conversion of A groups for a few parameters β defining the substitution effect

4. Wnioski

1. Wyprowadzono wzory służące do obliczenia liczbowo- i wagowo średnich stopni polimeryzacji polimerów hiperrozgałęzionych, otrzymanych w homopolimeryzacji monomeru AB2. Zastosowano do tego celu statystyczną teorię procesów gałęzkowych oraz metodę kinetyczną, wykorzystującą równanie kinetyczne typu równania koagulacyjnego Smoluchowskiego.
2. Rozwiązano numerycznie układy równań różniczkowych wynikające w zastosowania obu modeli, stosując komercyjny program PTC® Mathcad® Prime 3.1.
3. Efekt podstawienia modelowano zmieniając wartość parametru β , który zdefiniowano jako stosunek stałej szybkości reakcji „drugiej” grupy typu B w stosunku do grupy „pierwszej” w jednostce monomerycznej. W jednostce monomerycznej dysponującej obiema nieprzereagowanymi grupami B, ich reaktywność jest jednakowa (są symetryczne).
4. Wartość parametru β wynosiła 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50 i 100.
5. Stwierdzono, że zarówno liczbowo średnie stopnie polimeryzacji obliczone obiema alternatywnymi metodami modelowania, jak i wagowo średnie były jednakowe. Wynik stanowił pewne zaskoczenie, gdyż w modelowaniu polimeryzacji innych monomerów o funkcyjności f , większej od 2, metodami stosowanymi w pracy, otrzymano takie same liczbowo średnie stopnie polimeryzacji, ale inne były wagowo średnie.

Literatura

- [1] A. Ryczek, J.B. Lechowicz, M. Walczak, H. Galina, Condensation polymerization of AB2 monomers – modeling and validation of model of polyreaction performed at the room temperature, *Polimery W*, 2016, 71, 780-787.
- [2] D. Yan, Ch. Gao, H. Frey (pod red.) *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [3] J.P. Flory, *Principles of Polymerization*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.

- [4] S.I. Kuchanov, Ye.S. Povolotskaya, Raschot gel-tochki pri nerovnovesnoj polikondensacii s uchotom „effekta zameshchenia”, *Vysokomol.Soed.*,1982, A24,2190-2196.
- [5] H. Galina, A. Szustalewicz, A kinetic theory of stepwise crosslinking polymerization with substitution effect, *Macromolecules*, 1989, 22, 3124-3129
- [6] M. Gordon, Good's Theory of Cascade Processes Applied to the Statistics of Polymer Distribution, *Proc.Roy.Soc. (London)* 1962, A268,240-259.
- [7] H. Galina, Klasyczna teoria polimeryzacji z sieciowaniem, *Pr.Nauk.Inst.Techn.Org.Tw.Szt.Pol.Wr.* 1984, 37, 1-48.
- [8] H. Galina, Jaromir B. Lechowicz, M. Walczak, Kinetic Modeling of Hyperbranched Polymerization Involving an AB₂ Monomer Reacting with Substitution Effect, *Macromolecules* 2002, 35, 3253-3260
- [9] H. Galina, J.B. Lechowicz, Mean-Field Kinetic Modeling of Polymerization: The Smoluchowski Coagulation Equation, *Adv. Polym. Sci.*, 1998, 137, 135-172.
- [10] H. Galina, A. Szustalewicz, A kinetic approach to the network formation in an alternating stepwise copolymerization, *Macromolecules*, 1990, 23, 3833-3838.
- [11] J.B. Lechowicz, M. Krawczyk, H. Galina, A Method of Controlling Dispersity by Monomer Feeding Protocol and Forced Gelation in Nongelling Step-Growth Branched Polymerization Systems, *Macromolecules*, 2011, 44, 8169-8176.

MODELING OF STEP POLYMERIZATION OF AN AB₂ MONOMER. COMPARISON OF STATISTICAL AND KINETIC METHODS

Summary

Two methods of modeling polymerization processes: statistical and kinetic ones were used to calculate molecular parameters: number- and weight average polymerization degree of hyperbranched polymers, formed in the step polymerization of symmetric monomer of AB₂ type. Calculations were carried out for monomers reacting with the first shell substitution effect, i.e. after the “first” group B has reacted, the reactivity of the “second” group changed. Unlike for the results of modeling polymerization systems involving other monomers of functionality higher than 2, the weight average polymerization degrees calculated using the two methods were not different, irrespectively of the magnitude of substitution effect.

Keywords: hyperbranched polymers, step polymerization, statistical method, kinetic method, modeling

Conclusions (English version added upon suggestion by Reviewer)

1. Equations have been derived to calculate number and weight average polymerization degrees of hyperbranched polymers prepared in homopolymerization of an AB₂ monomer. The results obtained using the statistical theory of branching processes were compared with those calculated from a kinetic model based on the Smoluchowski coagulation equation.
2. The sets of differential equations following from applying the both models were solved numerically using a commercial software PTC® Mathcad® Prime 3.1.
3. The substitution effect was modelled by varying the parameter β defined as the ratio of rate constant of the reaction of ‘second’ B group relative to the ‘first’ in the unit. In the units with both B groups unreacted, their reactivity was the same (symmetric structure).
4. The value of β parameter was 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, or 100.
5. The calculated number and weight averages of polymerization degrees were found to be the same irrespectively of the modeling method used. It was some kind of a surprise as in the results of modeling polymerizations involving other monomers of functionality $f > 2$ by using the same methods, the number averages were found the same, but the weight averages were different.

Przesłano do redakcji: 01.06.2017

Przyjęto do druku: 20.06.2017