

Autoreferat

Badania modelowe procesów polimeryzacji i degradacji

dr inż. Jaromir Lechowicz
Politechnika Rzeszowska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

Rzeszów, 25-02-2019

I. Imię i nazwisko: Jaromir (Benedykt) Lechowicz

II. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

1997 Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, doktor nauk chemicznych, rozprawa pt. „Modelowanie homopolimeryzacji stopniowej oraz degradacji polimerów metodami Monte Carlo”.

1991, Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, magister inżynier, rozprawa pt. „Wybrane zagadnienia budowy baz słownikowych dla systemu automatycznej translacji tekstów chemicznych”

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych

a) **1991 – 1997.** Asystent, Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Zakład Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

b) **1997** do chwili obecnej. Adiunkt, Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

IV. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) Jako osiągnięcie naukowe po osiągnięciu stopnia doktora, stanowiące podstawę do ubiegania się o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie technologia chemiczna, wskazuję cykl powiązanych tematycznie publikacji zatytułowany:

Badania modelowe procesów polimeryzacji i degradacji

b) wykaz publikacji

H1. Galina H., Lechowicz J., An algorithm for Monte-Carlo modeling of polymer degradation, *Computers & Chemistry*, 1998, **22(1)**, 39-41

H2. Galina H., Lechowicz J.B., Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks, *Polymer Gels and Networks*, 1998, **6(2)**, 103-111

H3. Galina H., Lechowicz J.B., Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks 2. Highly Branched Molecules, *Polymer Gels and Networks*, 1998, **6(3/4)**, 247-255

H4. Galina H., Lechowicz J.B., Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks 3. Lattice networks, *Polymer*, 2000, **41(2)**, 615-619

- H5. Galina H., Lechowicz J.B., Modelling of network Polymerization with Intramolecular Cyclization, rozdział w: *The Wiley Polymer Networks Group Review Series*, vol. 2. Synthetic versus Biological Networks, Ed. Stokke B.T. & Elgsaeter A., 1999, 15-21
- H6. Lechowicz J.B., Galina H., Modelowanie homopolimeryzacji stopniowej. Jak udział cykli zależy od definicji modelu, *Polimery*, 2000, **45(7-8)**, 503-508
- H7. Galina H., Lechowicz J.B., Off-lattice long-range percolation modelling of a network polymerisation, *Macromolecular Symposia*, 2001, **171**, 37-44
- H8. Lechowicz J.B., Galina H., Punkt żelowania w wybranych modelach polimeryzacji z sieciowaniem, *Polimery*, 2001, **46(5)**, 349-356
- H9. Galina H., Lechowicz J.B., A Monte Carlo model of hyperbranched polymerization, *Polimery*, 2001, **46(11-12)**, 840-843
- H10. Galina H., Lechowicz J.B., Modeling of hyperbranched and network polymerization, *Macromolecular Symposia*, 2001, **174**, 307-317
- H11. Galina H., Lechowicz J.B., Kaczmarski K., Kinetic models of the polymerization of an AB₂ monomer, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, **10(3)**, 174-178
- H12. Galina H., Lechowicz J.B., Walczak M., Kinetic Modeling of Hyperbranched Polymerization Involving an AB₂ Monomer Reacting with Substitution Effect, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3253-3160
- H13. Galina H., Lechowicz J.B., Potoczek M., Percolation Model of Hyperbranched Homopolymerization, *Macromolecular Symposia*, 2003, **200**, 169-180
- H14. Lechowicz J.B., Polanowski P., Galina H., Random homopolymerization of an AB₂ monomer as studied by Monte Carlo methods, *Polimery*, 2010, **55(6)**, 17-21
- H15. Galina H., Lechowicz J.B., Kinetic and Monte-Carlo modelling of hyperbranched polymerization, *e-Polymers*, 2002, **012**, 1-13
- H16. Galina H., Lechowicz J.B., Walczak M., Model of Hyperbranched Polymerization Involving AB₂ Monomer and B₃ Core Molecules Both Reacting with Substitution Effect, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3161-3265
- H17. Galina H., Lechowicz J.B., Walczak M., Methods of narrowing the molecular size distribution in hyperbranched polymerization involving AB₂ and B₂ monomers, *Journal of Macromolecular Science- Physics*, 2005, **44**, 925-940
- H18. Lechowicz J.B., Galina H., An algorithm for Monte Carlo modeling of hyperbranched polymerization, *e-Polymers*, 2010, **039**, 1-10
- H19. Lechowicz J.B., Galina H., Forced Gelation in an off-stoichiometric Copolymerization of A₂ and B₃ Monomers, *Macromolecular Symposia*, 2010, **291–292**, 271–277
- H20. Lechowicz J.B., Gelation in the non-stoichiometric step growth polymerization of two- and three-functional monomers, *Polimery*, 2010, **55(7-8)**, 594-596
- H21. Lechowicz J.B., Krawczyk M., Galina H., A method of controlling dispersity by monomer feeding protocol and forced gelation in non-gelling step-growth branched polymerization systems, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8169–8176
- H22. Lechowicz J.B., Modelowanie procesu kopolimeryzacji przemiennej cyklicznych bezwodników z epoksydami, *Polimery*, 2019, **64(4)**, 14-20

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Moje podstawowe zainteresowania badawcze obejmują teoretyczne modelowanie procesów polimeryzacji w różnych wariantach. Krótkotrwale zajmowałem się też modelowaniem procesów degradacji, wykorzystując te same techniki obliczeniowe. Wszystkie prowadzone przeze mnie procesy przemian związków wielkocząsteczkowych realizowałem w wirtualnej przestrzeni reakcyjnej, wykorzystując symulacje komputerowe typu Monte Carlo. Zmiana wartości danych wejściowych lub modyfikacja sposobu prowadzenia procesu polimeryzacji w symulowanej przestrzeni reakcyjnej, miała na celu uzyskanie wiedzy o wpływie założonych czynników na przebieg procesu. Ta wiedza w zakresie badań podstawowych wchodzi w zakres inżynierii reakcji polimeryzacji i degradacji mogąc być istotna dla chemika technologa przy planowaniu procesów z udziałem związków wielkocząsteczkowych dla uzyskania materiałów o konkretnych właściwościach. Wyniki badań modeli teoretycznych mogą przyczynić się do zrozumienia przebiegu niektórych procesów przemysłowych, które inaczej wymagałyby wykonania znaczącej liczby eksperymentów produkcyjnych. Te zaś mogłyby być zbyt czasochłonne i kosztowne, aby je realizować w dowolnej skali laboratoryjnej lub przemysłowej.

Moje badania prowadziłem na dużym stopniu ogólności tj. tak, aby dać podstawową informację dotyczącą przemian (makro)cząsteczek układu, ale bez odniesienia do konkretnych substratów czy warunków prowadzenia reakcji. Wyniki takich badań miały za zadanie unaocznić procesy zachodzące w układach zawierających związki wielkocząsteczkowe w sposób uniwersalny i odnosić się do wielu możliwych typów reakcji, wykorzystujących substraty często o znacznie zróżnicowanej budowie chemicznej. Pominięcie szczegółów budowy chemicznej substratów jest typowe w modelach, w których cząsteczki opisywane są w układzie reakcyjnym za pomocą teorii grafów. Układ reakcyjny stanowił więc graf molekularny, a przemiany odpowiednich cząsteczek układu realizowane były jako przekształcenia odpowiednich subgrafów układu. Odbływały się one na podstawie zaprojektowanych do każdego procesu algorytmów komputerowych. Algorytmy te wynikały zarówno z mechanizmu modelowanej reakcji, jak i innych czynników uwzględnianych w procesach. Takimi czynnikami, wpływającymi na przebieg procesu, mogą być przykładowo czynniki przestrzenne. Na tym poziomie ogólności znajomość bardzo szczegółowego mechanizmu reakcji przebiegu reakcji nie jest niezbędna. W praktyce najważniejsze jest, aby poznać przebieg możliwych reakcji z punktu widzenia substratów i produktów. Należy tu jednak podkreślić, że przy opisie ogólnym reakcji, w których nie są zdefiniowane konkretne substraty, nie ma potrzeby uwzględniania stałych szybkości w formie znanej z kinetyki chemicznej, tj. posiadających określone miano. Stałe te odnoszą się do ułamków molowych poszczególnych składników (pełniąc rolę stałych stochastycznych). Warto zauważyć, że w języku probabilistyki, stałe szybkości reakcji oznaczają po prostu prawdopodobieństwa przemian (sub)grafów, odpowiadające tym reakcjom. W modelach opracowanych przeze mnie stałe szybkości reakcji wyrażałem również w języku teorii prawdopodobieństwa. Zestaw

prawdopodobieństw reakcji, pełniący rolę stałych szybkości reakcji, był normalizowany tak, aby prawdopodobieństwa wszystkich reakcji mieściły się w zakresie $<0,1>$.

Wszystkie zaproponowane modele polimeryzacji i degradacji badałem z wykorzystaniem autorskiego oprogramowania. W latach 90-tych brakowało dostępnych programów do wykonania stosownych obliczeń symulacyjnych, nawet komercyjnych, stąd decyzja o samodzielnym utworzeniu niezbędnego oprogramowania. Moc obliczeniowa ówczesnych komputerów, szczególnie osobistych, była niewystarczająca, a więc część obliczeń wykonałem na superkomputerach dostępnych na podstawie grantów obliczeniowych w Cyfronecie, Kraków oraz w Rzeszowskiej Miejskiej Sieci Komputerowej. Gwałtowny rozwój techniki komputerowej pozwolił na to, że od początku XXI wieku mogłem wykonywać obliczenia symulacyjne o wystarczającej jakości bez korzystania z Centrów Obliczeniowych, wykorzystując komputery osobiste.

Do stworzenia oprogramowania symulacyjnego wykorzystałem Pascal jako język programowania, głównie z racji dostępności jego kompilatorów na komputerach osobistych i superkomputerach w pierwszych latach moich badań. Ze względu na słabą jakość generatorów liczb pseudolosowych wbudowanych w aktualne kompilatory języka Pascal [1], na początku wykorzystywałem bardziej zaawansowane algorytmy generowania tych liczb. W późniejszym czasie, po pojawieniu się środowiska programistycznego Delphi 3.1, zacząłem stosować oryginalne generatory wbudowane w kompilator Delphi, które dawały ciągi liczb o wystarczająco dobrych właściwościach statystycznych.

Z racji mojego mniejszego zainteresowania procesami degradacji niż polimeryzacji i przez to znacznie mniej obfitego materiału publikacyjnego rozpocząłem prezentację od badań modeli procesów degradacji makrocząsteczek, których rozwijanie zakończyłem w roku 2000.

Modele degradacji polimerów

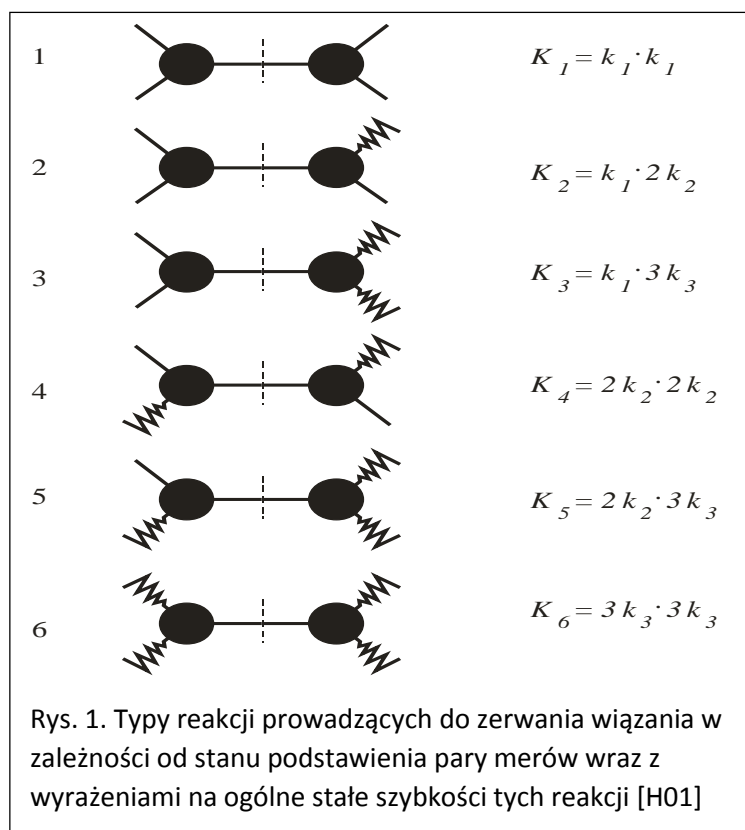
W bardzo ogólnych, prostych modelach, proces degradacji może być traktowany jako proces odwrotny do polimeryzacji. Mogłem zatem modyfikować opracowywane przeze mnie modele polimeryzacji także dla potrzeb analizy przebiegu degradacji makrocząsteczek.

Wyniki moich badań własnych, dotyczących procesów degradacji zamieszczone zostały w pracach oznaczonych numerami **H01-H04**. W badaniach nie precyzowałem czynnika wymuszającego rozerwanie wiązań ani dokładnego mechanizmu degradacji. Proces degradacji traktowałem w najprostszy możliwy sposób, jako proces stopniowego zrywania wiązań pomiędzy merami cząsteczki polimerowej tak, że na końcu procesu wszystkie mery układu stały się cząsteczkami monomeru. W języku teorii grafów odpowiadało to usuwaniu krawędzi w f -subgrafach (f -maksymalny stopień wierzchołka $<\infty$).

Obiektem modelowania procesów degradacji były cząsteczki o różnej budowie strukturalnej, opisane oddzielnie w kolejnych publikacjach. Elementem wspólnym wszystkich badań było zawężenie zakresu badań do cząsteczek otrzymanych w polimeryzacji trójfunkcyjnego monomeru. W pracy **H01** przedstawiłem, w sposób ogólny, algorytm procesu degradacji. Punktem wyjścia do badania procesu degradacji było wygenerowanie konkretnej struktury makrocząsteczki polimeru. Układ reakcyjny tworzyłem w postaci grafu posiadającego

N wierzchołków. Przed procesem generowania cząsteczki każdy wierzchołek grafu reprezentował cząsteczkę monomeru. Następnie wierzchołki grafów zostały połączone krawędziami w procesie generowania struktury makrocząsteczki początkowej. Połączenia pomiędzy krawędziami wierzchołków grafu reakcyjnego odzwierciedlały wiązania chemiczne pomiędzy merami. Mery powstającej makrocząsteczki pozostawały wierzchołkami grafu. Dla wygody każdy z N wierzchołków zapisywany był w pamięci komputera w postaci wektora $\mathbf{b} = [r, s, b_1, b_2, b_3]$, gdzie r oznaczał numer meru, a s numer cząsteczki, której elementem składowym był mer. Wartości b_i ($i=1,2,3$) określały sposób połączenia meru z innymi, przez co tworzyły sieć połączonych merów. Taki sposób definiowania wierzchołków grafu pozwalał na odtworzenie całej cząsteczki na podstawie danych zawartych w opisie jednego z merów, należącego do cząsteczki.

Na początku symulacji procesu degradacji wszystkie mery były połączone w pojedynczą cząsteczkę. W przypadku polimeru usieciowanego (**H02**) taką cząsteczkę tworzyłem wcześniej w sposób losowy, w procesie symulacji polimeryzacji trójfunkcyjnego monomeru, według algorytmu opisanego w pracy [2]. Każdy z wierzchołków grafu posiadał wtedy połączenie z trzema innymi losowo wybranymi wierzchołkami, wliczając możliwość istnienia pętli przy tym samym wierzchołku. W pracy **H03** generowałem startowe cząsteczki o budowie regularnego dendrymeru. Mery wewnątrz cząsteczki były 3-podstawione, a mery wiszące, 1-podstawione, stanowiły jego zewnętrzną powłokę. W ostatniej pracy z tego cyklu (**H04**) generowałem sieć polimerową wykorzystując algorytm tzw. perkolacji dalekiego zasięgu. Cząsteczka sieci polimerowej była zbudowana z merów znajdujących się na wirtualnej kracie reakcyjnej. Losowo wybrane pary merów, znajdujące się w odległości mniejszej lub równej wartości ustalonej w danych wejściowych, ulegały połączeniu podczas wstępnego etapu tworzenia sieci na kracie.



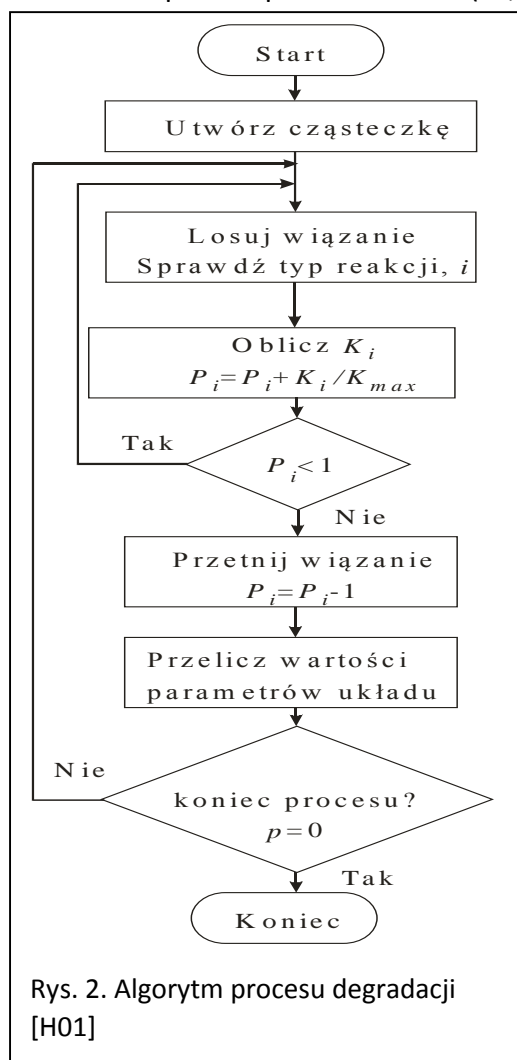
Model degradacji uwzględniał efekt podstawienia cząsteczki zredukowany do tzw. efektu podstawienia pierwszej powłoki FSSE (*First Shell Substitution Effect*) [3]. Ideą FSSE jest założenie, że reaktywność grup funkcyjnych w (mono)merze zależy od jego stopnia przereagowania, a w przypadku degradacji, od liczby merów przyłączonych do rozpatrywanego meru. W praktyce modelowania zmiana reaktywności grup funkcyjnych może przykładowo odpowiadać ograniczeniu w dostępie do siebie reagujących fragmentów cząsteczek, spowodowanych

efektami przestrzennymi. W moich badaniach przyjąłem, że efekt podstawienia podczas degradacji wiązania pomiędzy merami zależy wprost od stopnia podstawienia obu połączonych merów, podobnie jak było to proponowane podczas modelowania procesów polimeryzacji [4].

Dla cząsteczek zbudowanych z trójfunkcyjnego monomeru można wyróżnić 6 typów reakcji degradacji wiązań, zgodnie z liczbą kombinacji par merów o stopniach podstawienia 1-3.

Przedstawiam je na rys. 1 gdzie równocześnie do zapisu każdej reakcji dodano sposób obliczania ogólnej stałej szybkości, $K_i = ak_a \cdot bk_b$, reakcji degradacji wiązania, przebiegającej wg reakcji o numerze i ($i=1, 2, \dots, 6$). Elementarne stałe szybkości reakcji k_a, k_b określają wkłady w ogólną stałą szybkości reakcji, zależne od stopni podstawienia merów ($a, b=1,2,3$).

Podczas realizacji algorytmu degradacji, każda wartość ogólnej stałej szybkości reakcji, K_i , była dzielona przez wartość stałej szybkości najszybszej reakcji, K_{max} , przez co otrzymywałem zestaw wartości względnych stałych szybkości reakcji, które odpowiadają wprost wartościom prawdopodobieństw zerwania wiązań pomiędzy określonymi parami merów, podczas realizacji symulacji w pamięci komputera, w zakresie $\langle 0,1 \rangle$. Aktualne prawdopodobieństwa każdego z typów reakcji 1, 2, ..., 6 niezbędne dla realizacji symulacji przechowywano w wektorze prawdopodobieństw \mathbf{P} (P_1, \dots, P_6).

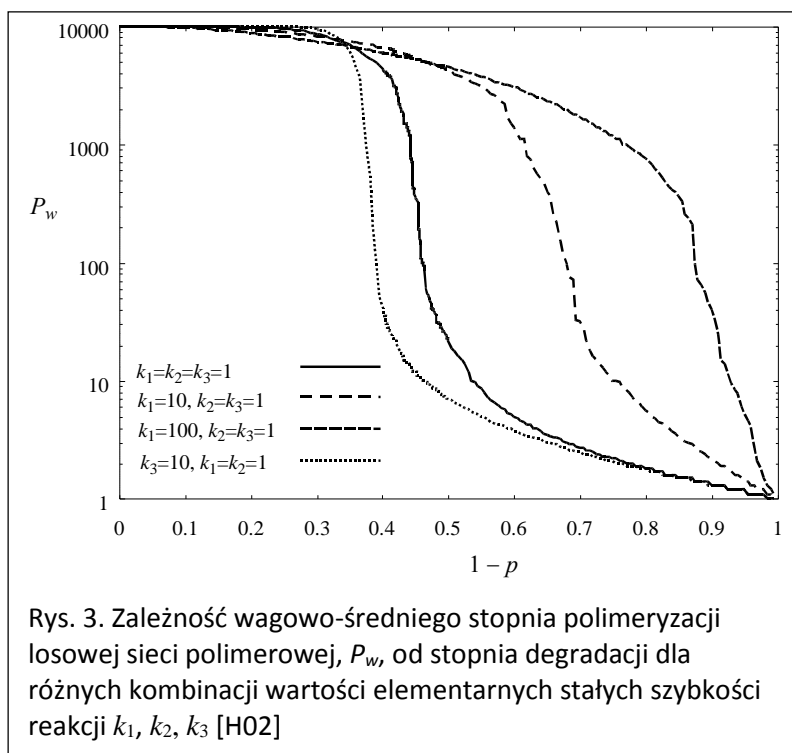


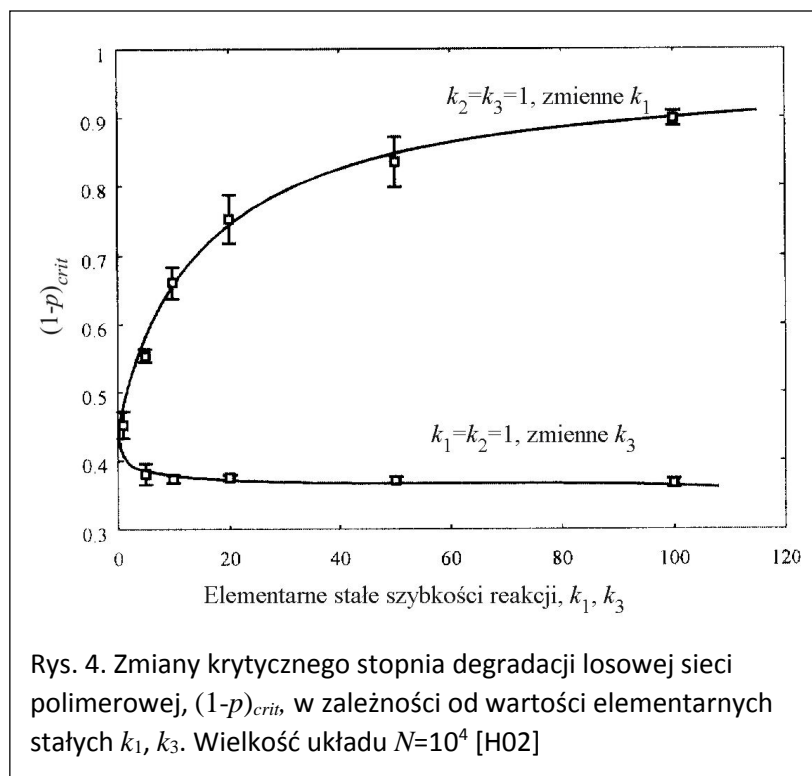
Rys. 2. Algorytm procesu degradacji [H01]

Na rys. 2. przedstawiam, możliwie najbardziej uproszczony, schemat blokowy symulacji procesu degradacji, pozwalający zrozumieć ideę operowania danymi. Po losowym wybraniu wiązania ulegającego degradacji, sprawdzany był stopień podstawienia połączonych merów i na tej podstawie przyporządkowywano typ reakcji, i , oraz wyliczano wartość względnej stałej szybkości reakcji, K_i a następnie P_i . Na podstawie wartości tej ostatniej podejmowana była decyzja o przebiegu tego konkretnego aktu reakcji. W przypadku podjęcia pozytywnej decyzji o przebiegu reakcji, aktualizowano wartości parametrów molekularnych układu oraz innych niezbędnych zmiennych programu. Gdy postęp procesu był mniejszy od wartości założonej wcześniej w danych wejściowych to następował powrót do losowania wiązania. Zmienną określającą postęp procesu degradacji był stopień degradacji układu, $1-p$, określający udział zerwanych wiązań w porównaniu do maksymalnie możliwych do uzyskania dla układu o funkcyjności $f=3$. Podczas degradacji sieci polimerowych usunięcie wiązania mogło prowadzić do powstawania nowej cząsteczki, bądź powodować jedynie zmniejszenie liczby cykli w cząsteczce.

Obsługa tych wariantów wymagała wykorzystania bardzo czasochłonnych algorytmów przeszukiwania połączeń pomiędzy merami, które realizowano za pomocą algorytmów rekurencyjnych. Z tego powodu maksymalna wielkość układu reakcyjnego podczas degradacji sieci polimerowych, którą udało się modelować w tym czasie na dostępnych komputerach wynosiła 10^4 merów. Dla cząsteczek o strukturze dendrymeru tak wyczerpujące czasowo operacje były zbędne i dlatego udawało się badać procesy degradacji cząsteczek składających się z większych układów tj. złożonych z 10^5 merów.

W symulacjach procesów degradacji badałem wpływ wartości wybranych zmiennych na zmiany wartości niektórych parametrów molekularnych, które związane są ze strukturą polimeru, a więc m.in. rozkłady stopni polimeryzacji, dyspersyjność układu, udział wiązań cyklicznych, udział żelu, udział merów jedno-, dwu-, trójpodstawionych oraz monomeru i in.



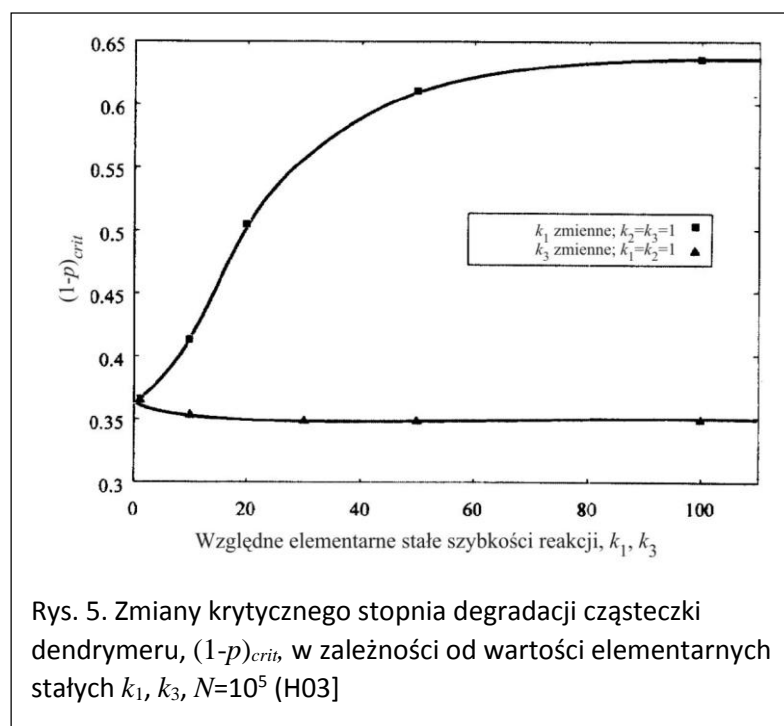


Rys. 4. Zmiany krytycznego stopnia degradacji losowej sieci polimerowej, $(1-p)_{crit}$, w zależności od wartości elementarnych stałych k_1, k_3 . Wielkość układu $N=10^4$ [H02]

wartość stałej k_1 , opóźnia przemianę żelu w zol, zwiększając wartość $(1-p)_{crit}$. Zwiększenie wartości stałej k_3 powoduje zjawisko przeciwne, tj. zmniejszenie wartości $(1-p)_{crit}$ chociaż obserwowane w mniejszym stopniu. Zakres zmian wartości stopnia degradacji w punkcie przemiany $(1-p)_{crit}$ dla zmieniających się wartości k_1 i k_3 przedstawiam na rys. 4.

Na rys. 5 przedstawiam analogiczną zależność $(1-p)_{crit}$ od wartości stałych szybkości reakcji, k_1, k_3 , uzyskaną podczas symulacji

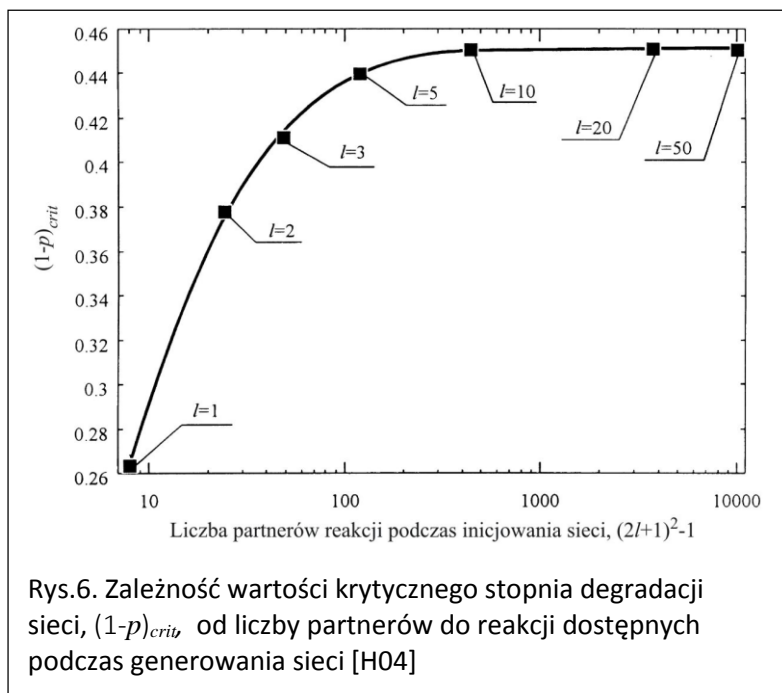
degradacji cząsteczki o budowie dendrymeru (H03). Tutaj również widać, że zwiększenie wartości stałej k_1 powoduje wzrost wartości stopnia degradacji w punkcie analogicznym do przemiany żelu w zol, a zwiększenie wartości k_3 – zmniejszenie wartości stopnia degradacji. Efekty te są wyraźnie mniejsze niż obserwowane w przypadku sieci polimerowej.



Rys. 5. Zmiany krytycznego stopnia degradacji cząsteczki dendrymeru, $(1-p)_{crit}$, w zależności od wartości elementarnych stałych k_1, k_3 , $N=10^5$ (H03)

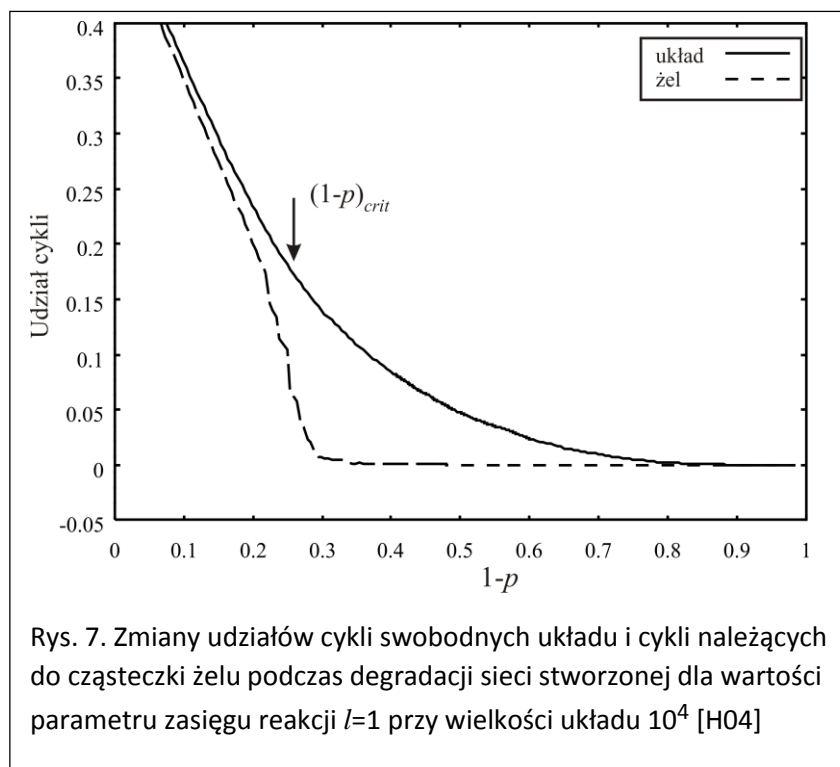
Zmiany wartości stopnia degradacji, $(1-p)_{crit}$, uzyskane podczas losowej degradacji sieci utworzonej na kracie dwuwymiarowej, w zależności od liczby partnerów do reakcji podczas etapu generowania struktury sieci, przy założeniu jednostkowych wartości elementarnych stałych kinetycznych (H04) przedstawiam na rys. 6. Wartość krytycznego stopnia degradacji, $(1-p)_{crit}$, zmienia się tu w dość dużym zakresie, od 0,26 do 0,46. Efekt ten widoczny jest również podczas degradacji układów reakcyjnych symulowanych na

kratach o innej geometrii. Dla najprostszych krat 1,2,3-wymiarowych efekt zmniejszał się wraz z wymiarem kraty reakcyjnej, a więc wraz ze wzrostem liczby partnerów do reakcji. Dla kraty



Rys.6. Zależność wartości krytycznego stopnia degradacji sieci, $(1-p)_{crit}$, od liczby partnerów do reakcji dostępnych podczas generowania sieci [H04]

dozwoloną reakcją jest reakcja typu: *sqsiad-sqsiad*), powinny, hipotetycznie, posiadać najwięcej cykli o małej wielkości, w postaci wielokrotnych połączeń pomiędzy tą samą parą merów lub pętli powstających w obrębie tego samego meru. Przez obecność małych cykli sieć powinna być luźna i przez to łatwiejsza do rozdzielania na mniejsze fragmenty. Degradacja wiązań w takiej cząsteczce sieci powodowałaby odrywanie się od cząsteczki żelu mniejszych cząsteczek posiadających jeszcze stosunkowo dużą ilość cykli. W przypadku sieci losowej wiązania znajdują się pomiędzy dowolnymi parami merów, a więc dzielenie cząsteczek sieci



Rys. 7. Zmiany udziałów cykli swobodnych układu i cykli należących do cząsteczki żelu podczas degradacji sieci stworzonej dla wartości parametru zasięgu reakcji $l=1$ przy wielkości układu 10^4 [H04]

2-wymiarowej uzyskiwano wartości zbliżone do wartości znanej z układu klasycznego (H02) przy wartości parametru zasięgu, $l = 10$, podczas, gdy dla kraty 3-wymiarowej już dla wartości parametru $l=3$.

Głównym powodem tak dużych różnic w położeniu punktu przemiany żelu w zol w wariantach klasycznym (H02) i perkolacyjnym (H04), jest struktura użytych do degradacji sieci polimerowych. Te, powstające w wyniku polimeryzacji na typowej kracie perkolacyjnej (jedyną

dozwoloną reakcją jest reakcja typu: *sqsiad-sqsiad*), powinny, hipotetycznie, posiadać najwięcej cykli o małej wielkości, w postaci wielokrotnych połączeń pomiędzy tą samą parą merów lub pętli powstających w obrębie tego samego meru. Przez obecność małych cykli sieć powinna być luźna i przez to łatwiejsza do rozdzielania na mniejsze fragmenty. Degradacja wiązań w takiej cząsteczce sieci powodowałaby odrywanie się od cząsteczki żelu mniejszych cząsteczek posiadających jeszcze stosunkowo dużą ilość cykli. W przypadku sieci losowej wiązania znajdują się pomiędzy dowolnymi parami merów, a więc dzielenie cząsteczek sieci na drobniejsze fragmenty powinno nastąpić po usunięciu znaczącej liczby cykli w układzie. Następuje wtedy szybka degradacja prawie acyklicznej cząsteczki żelu. Przepuszczenie takie dla sieci polimerowej generowanej metodą perkolacyjną okazało się słuszne, co potwierdziłem wyznaczając udział swobodnych wiązań cyklicznych zliczanych w całym układzie reakcyjnym oraz w cząsteczce żelu. Na rys. 7. przedstawiam zmiany

udziałów liczby cykli niezależnych podczas degradacji typowej sieci polimerowej, uzyskanej metodą klasycznej perkolacji typu sąsiad-sąsiad.

Na rys. 7 widać, że liczba wiązań cyklicznych w cząsteczce żelu jest bliska zero w okolicy punktu przemiany, podczas, gdy udział cykli w układzie jest istotny jeszcze po przekroczeniu punktu przemiany. Efekt bardzo szybko zanika i już dla wartości parametru zasięgu $l=3$ krzywe udziałów cykli w układzie i cząsteczce żelu prawie się pokrywają, różniąc się minimalnie jedynie w okolicy punktu przemiany. Dla wartości parametru zasięgu większej niż 10, wartości obu udziałów są już praktycznie identyczne dla dowolnej wartości stopnia degradacji układu.

Najważniejsze wnioski, które uzyskałem podczas badania modelu depolimeryzacji polimeru metodami symulacyjnymi to:

- w trakcie procesu degradacji może wystąpić punkt przemiany żelu w zol co, w praktyce może oznaczać skokowe zmiany właściwości fizykochemicznych układu reakcyjnego,
- sposób tworzenia cząsteczki sieci polimerowej ma bardzo znaczący wpływ na przebieg degradacji pomimo, że pewne parametry początkowe np. stopień usieciowania, itp. mogą być identyczne, a sam przebieg degradacji był realizowany w taki sam sposób.

Modele polimeryzacji

Homopolimeryzacja monomeru typu A3

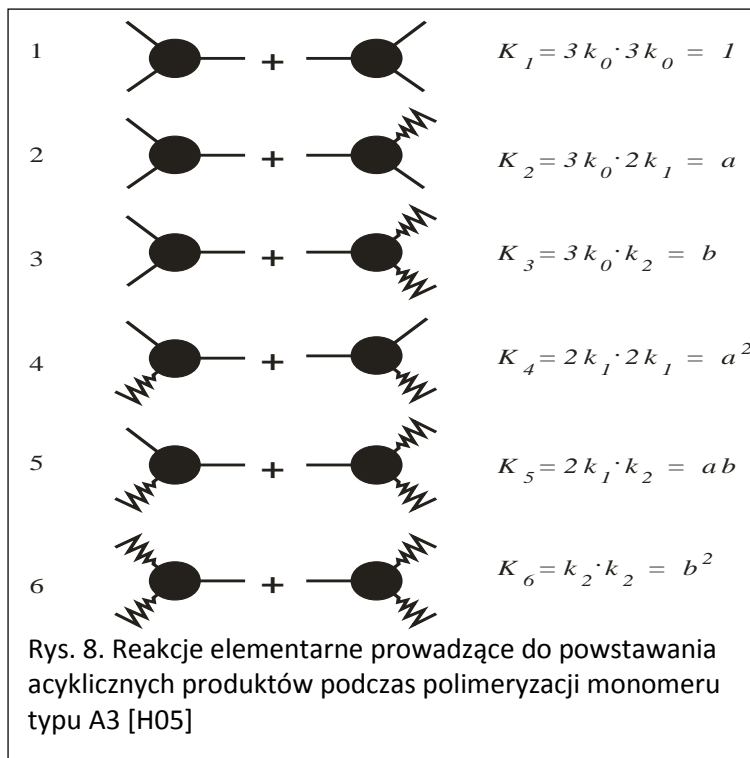
Pierwsze moje zainteresowania badawcze procesami polimeryzacji dotyczyły określenia wpływu cyklizacji wewnątrzcząsteczkowej na przebieg procesu homopolimeryzacji monomeru A3. Symbol A3 oznaczał obecność w cząsteczce monomeru trzech jednakowych grup A, które mogły reagować ze sobą.

Matematycznie ścisły opis procesu jest możliwy w tzw. granicy termodynamicznej, a więc dla układów nieskończenie wielkich. W takich modelach nie udawało się uwzględnić reakcji cyklizacji w opisie procesu. Zasadniczym problemem przy próbach rozwiązania tego problemu było to, że reakcje stopniowego wzrostu (makro)cząsteczek mają z reguły mechanizm dwucząsteczkowy, podczas, gdy reakcja cyklizacji zachodzi wewnątrz tej samej cząsteczki. Stąd stosunek szybkości powstawania cząsteczek cyklicznych do szybkości powstawania cząsteczek acyklicznych zmierzał do zera. Żelowanie układu z założeniem braku cyklizacji prowadzi do tzw. paradoksu Malthusa tj. sytuacji, w której rosnąca cząsteczka nie może zmieścić się w przestrzeni reakcyjnej [6].

Formalnie udało się zapisać odpowiednie reakcje elementarne i wyprowadzić zwartą wersję równania Smoluchowskiego [4], ale równania tego nie udało się następnie rozwiązać ani analitycznie, ani metodami numerycznymi.

Brak uwzględnienia procesu cyklizacji to główna wada tzw. klasycznych modeli opisujących procesy polimeryzacji z sieciowaniem. Dodatkowym problemem podczas analizy procesów polimeryzacji wielofunkcyjnych monomerów z wykorzystaniem metod kinetycznych było to, że w punkcie żelowania wartości wielu parametrów układu dążyły do nieskończoności (przykładowo wartości wagowo średnich stopni polimeryzacji, lub ciężarów cząsteczkowych

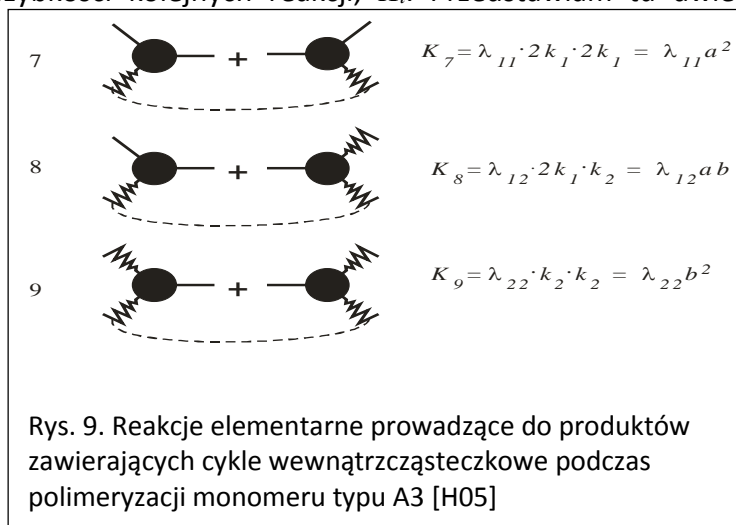
itp.). Uniemożliwiło to analizę parametrów układu po przekroczeniu punktu żelowania. W okresie prowadzenia moich badań, alternatywnymi do klasycznych były modele perkolacyjne, rozwijane głównie przez fizyków do analizy właściwości krytycznych materii. Po zaimplementowaniu metod perkolacyjnych do badania procesów żelowania obserwowanych w reakcjach monomerów wielofunkcyjnych okazało się, że uzyskiwane wyniki nie pokrywały się z wynikami doświadczalnymi. W pracy [7] zostało to dosadnie określone jako „*nieudana współpraca fizyki i chemii*”.



Do analizy zjawiska tworzenia się cykli wewnątrzcząsteczkowych podczas żelowania trójfunkcyjnego monomeru oraz wyznaczenia położenia punktu żelowania w układach, w których możliwa jest cyklizacja, zaprojektowałem kilka modeli i algorytmów komputerowych. Wyniki badań na ten temat opisałem w pracach **H05-H08**.

W modelach uwzględniłem efekt podstawienia grup funkcyjnych. Na rys. 8 przedstawiam komplet reakcji prowadzących do tworzenia się cząsteczek acyklicznych, podczas procesu homopolimeryzacji 3-funkcyjnego monomeru, z uwzględnieniem efektu podstawienia pierwszej powłoki. Obok symbolicznego zapisu reakcji umieściłem wyrażenia na sposób obliczania ogólnych stałych

szybkości kolejnych reakcji, K_i . Przedstawiam tu dwie formy definiowania tych stałych,



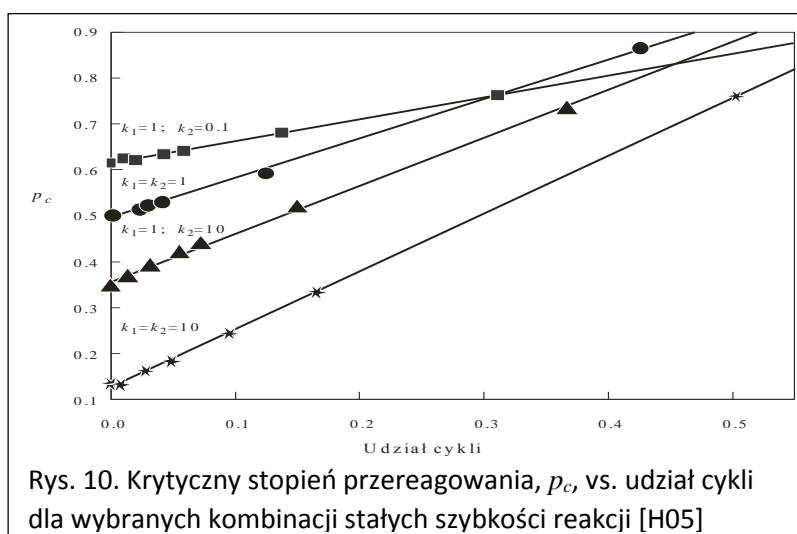
z wykorzystaniem elementarnych stałych szybkości reakcji, k_x (gdzie $x = 0,1,2$ to stopień podstawienia meru) oraz tzw. zredukowanych, elementarnych stałych reakcji, a , b w konwencji stosowanej, podczas wyprowadzenia równania Smoluchowskiego [H05]. Oczywiście $a = 2k_1 3k_0$, $b = k_2 3k_0$.

Reakcje prowadzące do wytwarzania cykli wewnątrz-

cząsteczkowych wraz z wyrażeniami na ogólne stałe szybkości reakcji przedstawiono na rys. 9. Porównując sposób zapisu stałych szybkości reakcji dla par o takich samych stopniach

podstawienia merów (rys. 8 i 9) widać, że wzory opisujące reakcje cyklizacji wzbogaciły się o parametry λ , zwane dalej parametrami cyklizacji wobec analogicznych wyrażeń definiujących reakcje międzycząsteczkowe. Z racji trzech możliwych typów reakcji prowadzących do powstawania wiązań cyklicznych formalnie można zdefiniować trzy parametry cyklizacji (λ_{ij}) dla każdej z możliwych reakcji cyklizacji. Wartości tych parametrów, chociaż w symulacjach były one dobierane arbitralnie, mogły modelować czynniki sprzyjające cyklizacji, np. rozcieńczenie układu lub giętkość łańcucha polimerowego, a więc informować w sposób „jakościowy” o występowaniu jakiegoś zjawiska skutkującego zwiększeniem możliwości tworzenia się cykli wewnątrzcząsteczkowych, których można było oczekiwać w układach rzeczywistych.

Pierwszym zaprojektowanym przeze mnie modelem do badania procesu polimeryzacji był model bezkratowy. Jego zadaniem było przeanalizowanie procesu polimeryzacji analogicznego do modelu wspomnianego wcześniej i opisanego odpowiednim równaniem Smoluchowskiego. Przez podobieństwo do modeli klasycznych nazwaliśmy go modelem pseudoklasycznym. Częsteczki nie miały konkretnego miejsca w przestrzeni reakcyjnej, reakcja była limitowana kinetycznie, a nie dyfuzyjnie. Symulacje procesu polimeryzacji wykorzystywały algorytm opisany wcześniej w pracy [2], który był nieco zbliżony do prezentowanego wcześniej algorytmu degradacji. Oczywiście zasadniczą różnicą algorytmu polimeryzacji wobec algorytmu degradacji, było losowanie pary merów zamiast wiązania, a zamiast usuwania wiązania jego tworzenie. W modelu pseudoklasycznym wykorzystywano dwa podejścia do modelowania cyklizacji. W pierwszym podejściu, dla uproszczenia, tj. dla zmniejszenia liczby zmiennych parametrów, w symulacjach zrównałem wartości wszystkich parametrów cyklizacji tj. opisywałem proces polimeryzacji za pomocą pojedynczego parametru cyklizacji a więc $\lambda = \lambda_{11} = \lambda_{12} = \lambda_{22}$. W drugim uznałem, na podstawie gaussowskiego modelu łańcucha liniowych cząsteczek, że wartość parametru cyklizacji [8] zależała od liczby segmentów pomiędzy reagującymi merami i wartości stałej, zwanej dalej stałą giętkości cząsteczki, C . Stała ta była stałą wyrażenia $\lambda_{ij} = C x_{ij}^{-1,5}$, gdzie x_{ij} było liczbą segmentów pomiędzy wylosowanymi merami o stopniach podstawienia i oraz j .

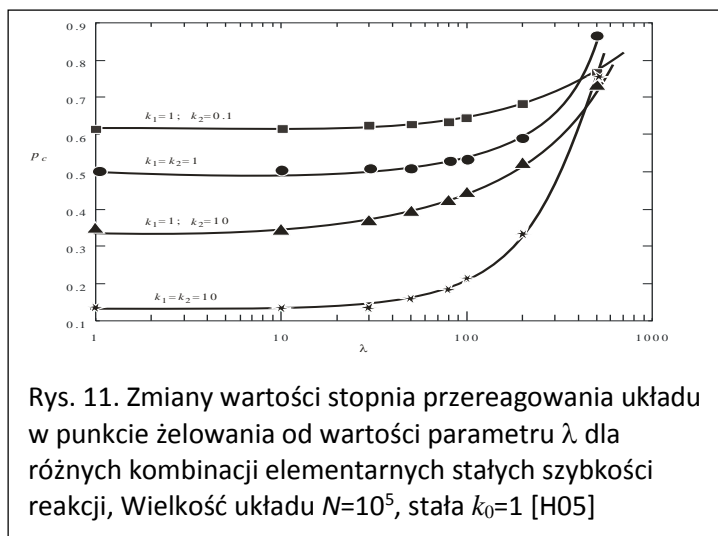


Rys. 10. Krytyczny stopień przereagowania, p_c , vs. udział cykli dla wybranych kombinacji stałych szybkości reakcji [H05]

Okazało się, że dla dowolnej kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji obserwuje się wyraźne zależności pomiędzy zadaną wartością stałej cyklizacji λ a uzyskaną wartością krytycznego stopnia przereagowania układu. Jak widać na rysunku 10, wartość stopnia przereagowania w punkcie żelowania jest wprost proporcjonalna do

udziału cykli wewnątrzcząsteczkowych w układzie. Świadczy to o tym, że grupy funkcyjne tworzące cykle są utracone nie biorąc udziału we wzroście makrocząsteczek. Tłumaczy to

przynajmniej część obserwowanych w praktyce przypadków opóźnienia żelowania w stosunku do wyliczonego teoretycznie.

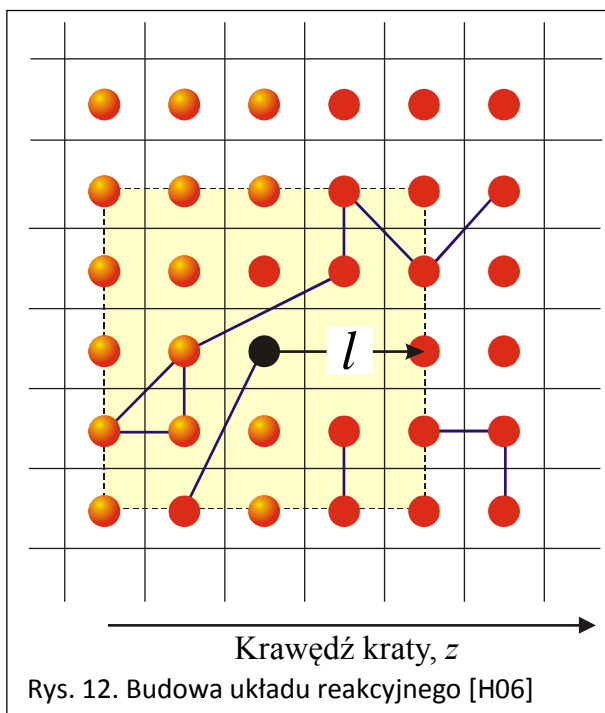


Rys. 11. Zmiany wartości stopnia przereagowania układu w punkcie żelowania od wartości parametru λ dla różnych kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji, Wielkość układu $N=10^5$, stała $k_0=1$ [H05]

Na rys. 11 przedstawiam natomiast zależność wartości krytycznego stopnia przereagowania układu, p_c , od udziału wiązań cyklicznych dla wybranych kombinacji elementarnych stałych szybkości reakcji. Na podstawie obserwowanego charakteru zależności $p_c = f(\lambda)$ można się spodziewać, że przy odpowiednio dużej wartości parametru cyklizacji, żelowanie w ogóle nie będzie miało miejsca. Podobne zależności obserwuje się w

symulacjach, gdzie zamiast stałego parametru cyklizacji, λ (wariant 1), zostanie użyty parametr zależny od stałej giętkości makrocząsteczki, C (wariant 2).

Tworzenie się wiązań cyklicznych podczas procesu polimeryzacji jest „wrodzoną” cechą modeli perkolacyjnych. Założeniem typowego modelu perkolacyjnego jest obecność sztywnej kraty reakcyjnej o zadanej geometrii, na której rozmieszczone są cząsteczki monomeru. Reakcja jest możliwa pomiędzy cząsteczkami znajdującymi się w bezpośrednim sąsiedztwie. Symuluje to możliwość reakcji w bardzo gęstym środowisku, w którym cząsteczki nie posiadają możliwości ruchu. Wydaje się jednak, że takie, nadmierne „usztynwienie”, struktur obecnych w tych modelach, było właśnie powodem uzyskiwania znaczących rozbieżności wyników wobec modeli klasycznych.



Rys. 12. Budowa układu reakcyjnego [H06]

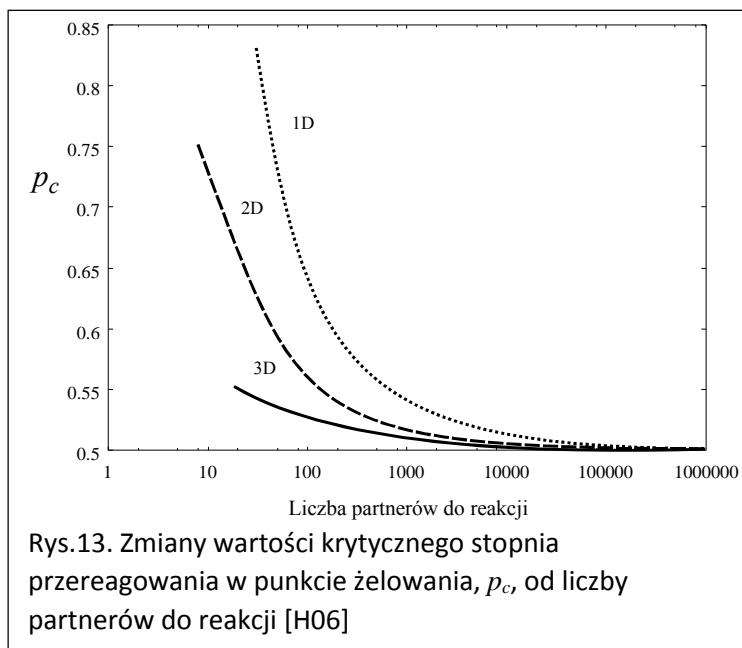
W pracy **H06** zaproponowałem użycie tzw. modelu perkolacyjnego dalekiego zasięgu (LRPM – *Long Range Percolation Model* [9]) na kracie reakcyjnej, dla uzyskania wiedzy na temat tworzenia się wiązań cyklicznych oraz żelowania w układzie gęstym. Wykorzystany przeze mnie kratowy LRPM stanowi „pomost” pomiędzy modelem klasycznym, w którym możliwe są reakcje typu „każdy z każdym”, a modelem perkolacyjnym, z dozwolonymi jedynie reakcjami typu „sąsiad-sąsiad”.

Na rys. 12 przedstawiam przykładowy fragment dwuwymiarowej kraty reakcyjnej w której wybrany mer może reagować z każdym innym, znajdującym się w przestrzeni reakcyjnej, wyznaczony przez

tzw. parametr zasięgu l . Parametr ten wyznacza przestrzeń reakcyjną dla pary reagujących merów, zależną od geometrii kraty, przez co modeluje on możliwość ruchu cząsteczek w określonym fragmencie przestrzeni reakcyjnej. Wraz ze zwiększaniem się wartości parametru zasięgu model perkolacyjny zbliża się do modelu klasycznego i staje się nim przy osiągnięciu wartości parametru zasięgu równej połowie długości kraty reakcyjnej. Przy konstruowaniu wirtualnego układu reakcyjnego wykorzystałem również ideę *periodycznych warunków brzegowych* [10], przez co możliwe było zmniejszenie wielkości symulowanego układu korzystne dla przyspieszenia obliczeń. Dla badania procesu polimeryzacji typu A3 wykorzystywałem kraty 1, 2 i 3-wymiarowe. Zakładałem przy tym wartość parametru cyklizacji $\lambda=1$ tj. rozważałem cyklizację losową.

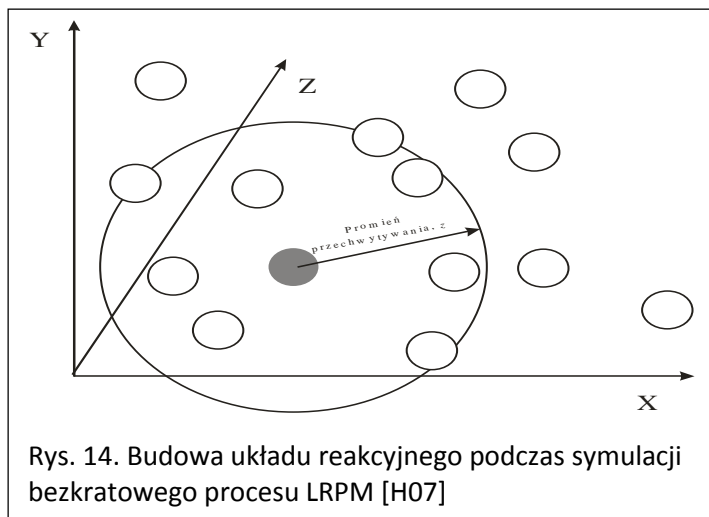
Na podstawie wyników uzyskanych podczas badania procesu homopolimeryzacji A3 z wykorzystaniem modelu LRPM dla krat 1, 2 i 3-wymiarowych stwierdziłem, że na zmiany liczby tworzących się cykli wewnątrzcząsteczkowych oraz na położenie punktu żelowania w istotny sposób wpływa wartość parametru zasięgu. Ponieważ parametr zasięgu definiuje liczbę potencjalnych par reagentów w układzie, w dalszych badaniach sprawdziłem, czy zmiany te są zależne od budowy kraty reakcyjnej.

Na rys. 13 pokazuję zmiany wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania, p_c , w zależności od liczby potencjalnych partnerów do reakcji, uzyskane podczas symulacji na kratach 1, 2, 3-wymiarowej.



Wraz z rosnącą liczbą dostępnych partnerów do reakcji, stopień przereagowania w punkcie żelowania zbliża się coraz bardziej do wartości uzyskiwanych w modelach klasycznych ($p_c = 0,5$). W wyniku badań uzyskałem jednak informację, że nie tylko liczba potencjalnych partnerów do reakcji warunkuje opóźnienie procesu żelowania. Wartości stopni przereagowania w punkcie żelowania dla symulacji, prowadzonych na kratach o różnej geometrii, różnią się między sobą dla takich samych

wartości liczby potencjalnych partnerów do reakcji. Dla krat o mniejszym wymiarze obserwuje się większą wartość stopnia przereagowania w punkcie żelowania, niż dla krat o większym wymiarze.

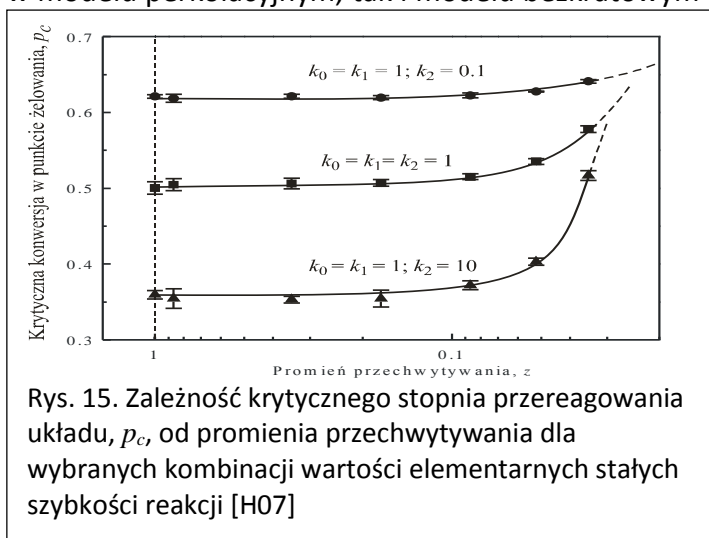


Rys. 14. Budowa układu reakcyjnego podczas symulacji bezkratowego procesu LRP [H07]

W pracy **H07** zaprezentowałem bezkratowy model polimeryzacji LRP. W modelu tym cząsteczki umieszczone są w hiperwymiarowej przestrzeni reakcyjnej i posiadają losowo przyznane koordynaty. Rolę parametru zasięgu obecnego w modelach kratowych pełni tu tzw. promień przechwytywania, (*capture radius* [11]), z . Promień przechwytywania definiuje przestrzeń, w której wybrany do reakcji mer mógł szukać partnera do reakcji. Przedstawiam to

na rys. 14, na przykładzie układu trójwymiarowego. W układzie tym najwygodniej było przyjąć koordynaty X, Y, Z w zakresie $<0, 1>$ a więc każdy losowo umieszczony w przestrzeni reakcyjnej mer o numerze i definiowany był wektorem (x_i, y_i, z_i) .

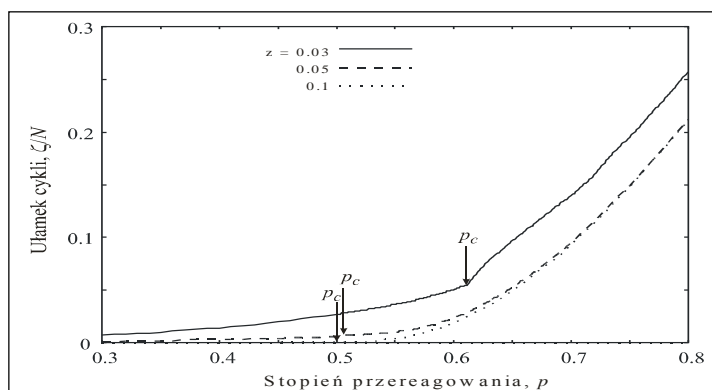
Na rys. 15 przedstawiam przebieg zmian wartości stopnia przereagowania układu w punkcie żelowania wraz ze zmieniającą się wartością promienia przechwytywania, z , dla wybranych kombinacji wartości elementarnych stałych szybkości reakcji, podczas symulacji w trójwymiarowej przestrzeni reakcyjnej. Na wartość „krytycznego” stopnia przereagowania w punkcie żelowania, podobne jak w modelu kratowym, wpływa bezpośrednio liczba potencjalnych partnerów do reakcji każdego losowo wybranego meru. Analogicznie jak w modelu perkolacyjnym, tak i modelu bezkratowym LRP, przy założeniu stałej, niewielkiej



Rys. 15. Zależność krytycznego stopnia przereagowania układu, p_c , od promienia przechwytywania dla wybranych kombinacji wartości elementarnych stałych szybkości reakcji [H07]

wartości promienia przechwytywania bardzo prawdopodobne jest powstawanie cykli o małych rozmiarach. Stąd udział cykli jest relatywnie duży jeszcze przed osiągnięciem krytycznego stopnia przereagowania, co jest znaczącym odstępstwem od modeli klasycznych, w których możliwość istnienia cykli wewnątrzcząsteczkowych dopuszczano dopiero po punkcie żelowania układu.

Na rys. 16 przedstawiam zmiany udziału cykli wewnątrzcząsteczkowych od stopnia przereagowania układu dla kilku wybranych symulacji, różniących się wartością promienia przechwytywania. Podobnie jak w modelu kratowym można tu zaobserwować, że wraz ze zmniejszeniem wartości promienia przechwytywania rośnie liczba istniejących w układzie cykli wewnątrzcząsteczkowych jeszcze przed uzyskaniem żelowania układu.



Rys. 16. Zależność udziału cykli wewnętrznych od postępu reakcji dla wybranych wartości promienia przechwytywania. Wielkość układu reakcyjnego $N = 10^5$, $\lambda=1$, brak efektu podstawienia [H07]

W obu modelach perkolacyjnych dalekiego zasięgu, w przeciwieństwie do modelu pseudoklasycznego, stwierdziłem nieliniowy charakter zmian zależności: stopień przereagowania w punkcie żelowania w funkcji udziału liczby cykli. W obu przypadkach położenie punktu żelowania zależy, zarówno od liczby utworzonych cykli wewnętrznych, jak i od czynników geometrycznych przestrzeni reakcyjnej.

Na koniec, w pracy **H08**, porównałem teoretyczne modele homopolimeryzacji stopniowej trójfunkcyjnego monomeru z opracowanymi przeze mnie modelami wykorzystującymi symulacje komputerowe. Wytłumaczyłem, m.in. powody nierównoważności modeli statystycznych i kinetycznych w układach z efektem podstawienia. Zauważalny wpływ korelacji czasowych, jak i dostępności reagentów na przebieg reakcji z sieciowaniem zainspirował mnie do przeprowadzenia pierwszych prób symulacji wieloetapowych procesów polimeryzacji, w których f -funkcyjny monomer podzielono na części, które wprowadzano do wirtualnego reaktora w trakcie polimeryzacji.

Jednoetapowa polimeryzacja hiperrozgałęziona AB2 i AB2+Bn

Prace związane z modelowaniem polimeryzacji hiperrozgałęzionej zacząłem zaraz po konferencji Polymer Networks'1998, gdyż liczba prezentowanych wystąpień na tej konferencji wskazywała na duże zainteresowanie tą tematyką. Już na kolejną konferencję z cyklu, w Krakowie w roku 2000, której, *nota bene*, byłem sekretarzem Komitetu Organizacyjnego, zaprezentowałem pierwsze wyniki badań teoretycznych dotyczących otrzymywania polimerów hiperrozgałęzionych poprzez homopolimeryzacji monomeru typu AB2 [12]. Zostały one opublikowane w pracach **H09-H11**. W pracy **H09** zaprezentowałem model procesu oraz algorytm symulacji komputerowych służących do jego badania, a prof. Galina matematycznie zwarty opis polimeryzacji. Szczegóły dotyczące wyprowadzenia i prób rozwiązywania odpowiednich wyrażeń matematycznych zostały opublikowane oddzielnie **H10-H11**.

W tab. 1 przedstawiam wykaz możliwych partnerów do reakcji wraz z odpowiadającymi im symbolami elementarnych stałych szybkości reakcji. W tab. 2 zestawilem wyrażenia na ogólne stałe szybkości reakcji pomiędzy odpowiednimi parami merów.

Tab. 1. Możliwości reakcji grup funkcyjnych (zaznaczonych pogrubieniem) w zależności od sposobu podstawienia merów [H09].

Reakcja grupą funkcyjną typu A		Reakcja grupą funkcyjną typu B	
mer	Elementarna stała szybkości reakcji	mer	Elementarna stała szybkości reakcji
	k_{1A}		k_{1B}
	k_{2A}		k_{2B}
	k_{3A}		k_{3B}
			k_{4B}

Tab. 2. Wyrażenia na ogólne stałe szybkości reakcji pomiędzy reagentami typu **A** i **B** [H09].

Reagent A \ Reagent B			
	$2 k_{1A} \cdot k_{1B}$	$2 k_{2A} \cdot k_{1B}$	$2 k_{3A} \cdot k_{1B}$
	$2 k_{1A} \cdot k_{2B}$	$2 k_{2A} \cdot k_{2B}$	$2 k_{3A} \cdot k_{2B}$
	$k_{1A} \cdot k_{3B}$	$k_{2A} \cdot k_{3B}$	$k_{3A} \cdot k_{3B}$
	$k_{1A} \cdot k_{4B}$	$k_{2A} \cdot k_{4B}$	$k_{3A} \cdot k_{4B}$

łatwo zauważyć, że w cząsteczce mogą pojawiać się wiązania wewnątrzcząsteczkowe pomiędzy grupą A i B. Powstanie cyklu wyłącza taką cząsteczkę z dalszych reakcji cyklizacji, eliminując

jedyną możliwą w cząsteczce grupę funkcyjną typu A. Wydawałoby się, że liczba cykli w takim układzie powinna być znikoma. Mimo tego nie eliminowałem takiej możliwości w programie komputerowym, który umożliwił oddzielne zliczanie cząsteczek cyklicznych i acyklicznych. Pozwoliło to później, m.in. porównać wyniki pomiędzy metodą symulacyjną, a numeryczną, z wykorzystaniem odpowiedniego równania typu Smoluchowskiego. Wyrażenia na stałe szybkości reakcji cyklizacji były wyznaczane analogicznie, jak dla reakcji acyklicznych, ale zostały wzbogacone o parametr λ podobnie jak miało to miejsce przy homopolimeryzacji monomeru A3.

Algorytm symulacji Monte Carlo nie różnił się wiele od wykorzystywanego przy homopolimeryzacji trójfunkcyjnego monomeru i w najprostszym opisie obejmował kroki (1)-(5), ale inna postać układu reakcyjnego wymusiła przygotowanie całkiem nowego programu symulacyjnego.

(1) Inicjalizowanie układu reakcyjnego.

(2) Losowy wybór pary reagujących merów.

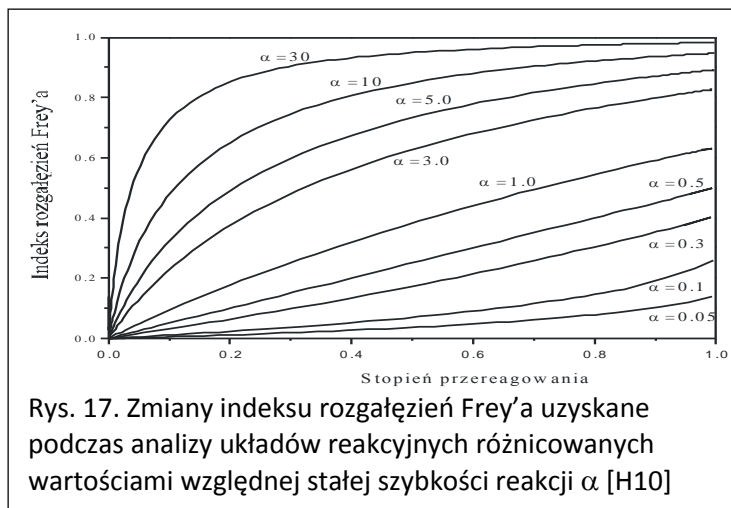
(3) Wyznaczenie wartości stałej szybkości reakcji i prawdopodobieństwa jej przebiegu. Gdy prawdopodobieństwo tej reakcji było mniejsze od 1 to powracano do etapu losowania merów.

(4) Przeprowadzenie reakcji pomiędzy merami, tj. aktualizacja wartości wszystkich parametrów układu i zmiennych programu, zapamiętanie wartości parametrów molekularnych układu dla potrzeb ich późniejszej analizy.

(5) Zakończenie programu, gdy osiągnięto zadany stopień przereagowania układu. W przeciwnym razie powracano do losowania pary merów.

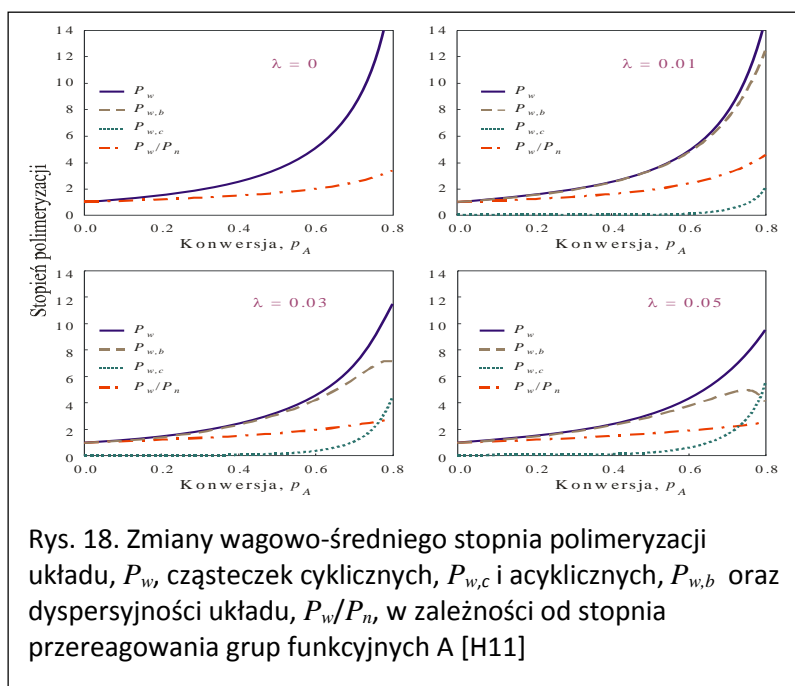
W pracach **H10-H12** prof. Galina opisał sposób wyprowadzenia zwięzłych matematycznie opisów homopolimeryzacji AB2 za pomocą równań typu Smoluchowskiego. Moim zadaniem było generowanie odpowiadających im układów reakcyjnych metodą Monte Carlo i dalsza analiza, w tym porównanie wyników uzyskanych obiema metodami. Wyprowadzone równania uwzględniały efekt podstawienia, a także tworzenie struktur cyklicznych. Dla prostszych modeli homopolimeryzacji AB2 udało się nawet uzyskać rozwiązania analityczne. Niestety, przykładu najbardziej ogólnego nie udało się rozwiązać metodami analitycznymi ani numerycznymi, ponieważ nie udało się, nawet we współpracy z matematykami, domknąć uzyskanego układu równań różniczkowych i przez to uzyskać spodziewanych wyników. Dla metod symulacyjnych zaproponowanych przeze mnie, a oddających ideę opracowanych modeli, uzyskanie odpowiednich wyników nie stanowiło natomiast problemu.

Tak jak dla układów żelujących jednym z najbardziej istotnych parametrów opisujących polimeryzację jest punkt żelowania, tak dla układów hiperrozgałęzionych jednym z najważniejszych parametrów opisujących ich strukturę jest tzw. stopień rozgałęzienia (*Degree of Branching*, DB). Indeks ten może być definiowany różnie, w zależności od składu układu reakcyjnego. Na rys. 17 przedstawiam zmiany stopnia rozgałęzienia wg Freya [13], od stopnia przereagowania grup funkcyjnych typu A, otrzymane podczas szeregu symulacji homopolimeryzacji monomeru AB2, w których założyłem różne kombinacje wartości elementarnych stałych szybkości reakcji (**H10**).



Rys. 17. Zmiany indeksu rozgałęzień Frey'a uzyskane podczas analizy układów reakcyjnych różnicowanych wartościami względnej stałej szybkości reakcji α [H10]

względnej stałej szybkości reakcji $\alpha = k_2/2k_1$. Dla układu, w którym nie jest brana pod uwagę różna reaktywność grup funkcyjnych ($\alpha = 1/2$), uzyskuje się liniową zależność DB od stopnia przereagowania grup funkcyjnych **A**. Zgodnie z oczekiwaniem wartość stopnia rozgałęzienia cząsteczek układu rośnie wraz ze zwiększeniem wartości relatywnej stałej elementarnej reakcji a .



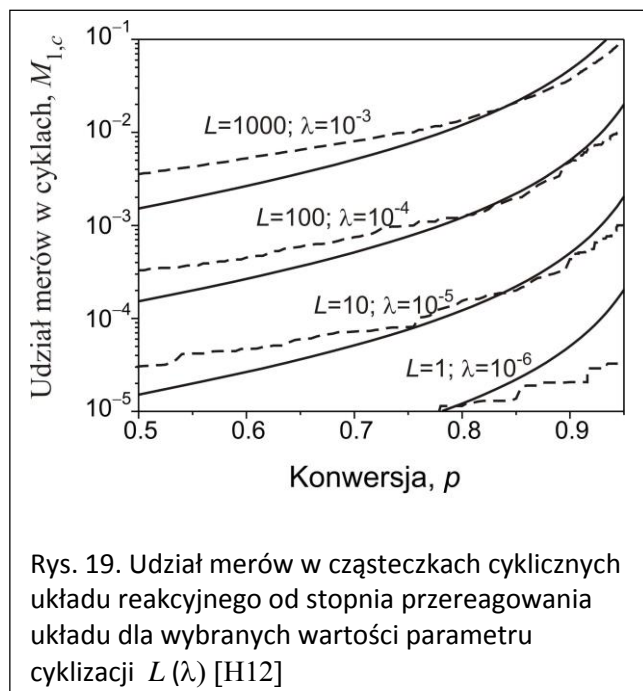
Rys. 18. Zmiany wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu, P_w , cząsteczek cyklicznych, $P_{w,c}$ i acyklicznych, $P_{w,b}$ oraz dyspersyjności układu, P_w/P_n , w zależności od stopnia przereagowania grup funkcyjnych **A** [H11]

Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu równania Smoluchowskiego, pokrywały się z wynikami symulacyjnymi. W analizie braliśmy pod uwagę tylko efekt podstawienia grup funkcyjnych **B** (stałe elementarne szybkości reakcji grupy **B**: k_1 – dla niepodstawionego monomeru, k_2 dla pozostałej grupy funkcyjnej po przereagowaniu pierwszej), co umożliwiło modelowanie efektu podstawienia za pomocą jednej,

W pracy **H11** próbowano rozwiązać numerycznie wspomniane wcześniej równanie ogólne Smoluchowskiego, stosując założenie, że na wartość trzeciego momentu rozkładu wielkości cząsteczek nie wpływa cyklizacja. Moim głównym zadaniem w pracy było zakodowanie uzyskanego układu równań różniczkowych zwyczajnych w procedury otrzymanego od dr Kaczmarzkiego, autorskiego programu służącego rozwiązywaniu układów

równań różniczkowych metodami numerycznymi i późniejsze opracowanie graficzne wyników. Na rys. 18 przedstawiam uzyskane zależności wartości wagowo-średnich stopni polimeryzacji układów, P_w , cząsteczek cyklicznych, $P_{w,c}$ i acyklicznych, $P_{w,b}$, oraz dyspersyjności układu, P_w/P_n , w zależności od stopnia przereagowania układu, uzyskane podczas analizy procesów, w których nie badano efektu podstawienia grup funkcyjnych, a jedynie różnicowano wartość parametru cyklizacji λ w przedziale od 0 do 0,05. Uzyskane wyniki są zgodne z przypuszczeniem tj. wraz ze wzrostem wartości parametru λ zmniejsza się

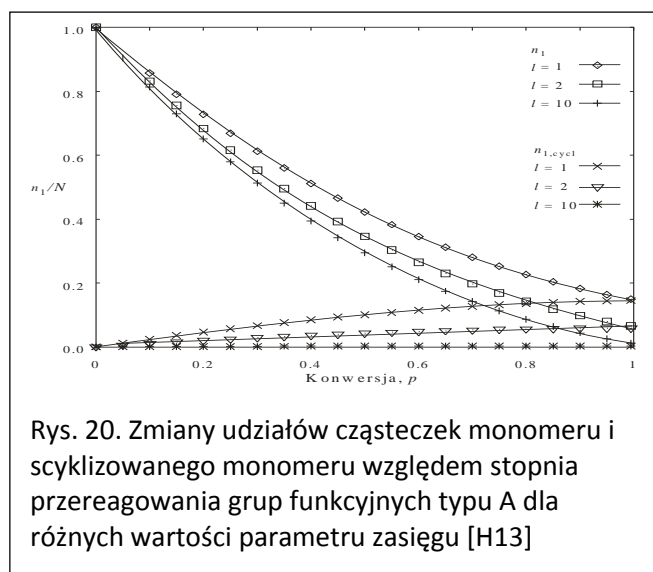
wartość wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu oraz frakcji acyklicznej a rośnie jej wartość dla frakcji cząsteczek zawierających cykle wewnątrzcząsteczkowe.



Rys. 19. Udział merów w cząsteczkach cyklicznych układu reakcyjnego od stopnia przereagowania układu dla wybranych wartości parametru cyklizacji L (λ) [H12]

identycznego układu reakcyjnego, jak rozwiązywany numerycznie z układu równań różniczkowych). Linią przerywaną zaznaczyłem wyniki uzyskane podczas symulacji Monte Carlo, a linią ciągłą uzyskane po numerycznym rozwiązaniu układu równań różniczkowych podczas których zastosowano zgrubne przybliżenie trzech momentów rozkładu.

W pracy H13 wykorzystałem model kratowy dalekiego zasięgu do badania procesów homopolimeryzacji AB2. W trakcie symulacji na kracie dwuwymiarowej przyjąłem wielkość układu 10^6 , a wartość parametru cyklizacji $\lambda = 1$. Zgodnie z przewidywaniami, wynikającymi z analogii pomiędzy procesami homopolimeryzacji AB2 i A3, liczba wiązań cyklicznych ściśle



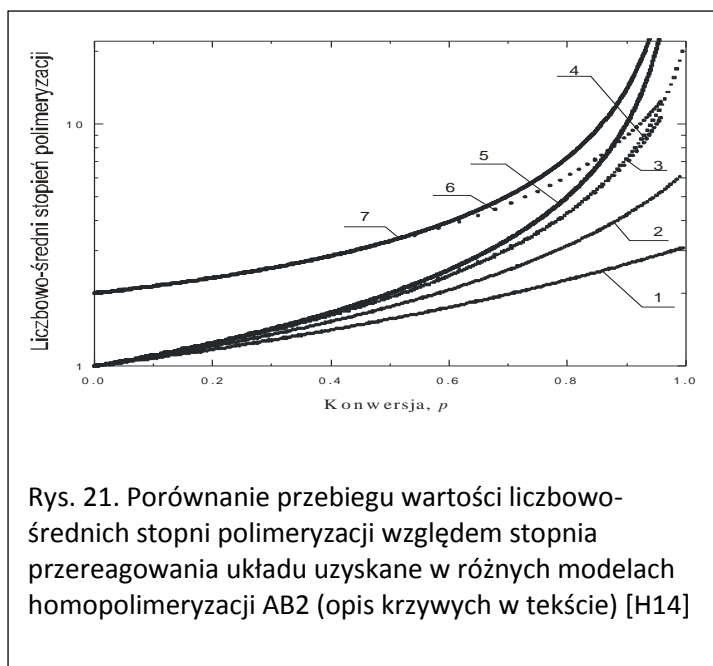
Rys. 20. Zmiany udziałów cząsteczek monomeru i scyklizowanego monomeru względem stopnia przereagowania grup funkcyjnych typu A dla różnych wartości parametru zasięgu [H13]

W pracy H12 kontynuowaliśmy porównanie wyników dotyczących cyklizacji w modelu homopolimeryzacji monomeru AB2 dwiema metodami: metodą wykorzystującą równanie Smoluchowskiego z metodą wykorzystującą symulacje komputerowe opracowaną przeze mnie.

Na rys. 19 przedstawiam zmiany wartości pierwszego momentu rozkładu cząsteczek cyklicznych (tj. udziału merów tworzących cykliczne cząsteczki układu) względem stopnia przereagowania układu, dla różnych wartości parametru cyklizacji λ (parametr L dotyczył symulacji komputerowych i służył dostosowaniu danych wejściowych symulacji do

zależała od wartości parametru zasięgu, czyli od liczby potencjalnych partnerów do reakcji. Co więcej, im mniejsza była zadana wartość parametru zasięgu, tym większy był udział scyklizowanego monomeru, tj. cząsteczek, w których grupa A przereagowała z „własną” grupą B. Przedstawiam to na rys. 20, gdzie porównuję zmiany udziału monomeru i cząsteczek cyklicznych z niego powstałych, uzyskane podczas symulacji układów, w których zadano różne wartości parametru zasięgu, l .

W pracy **H14** porównałem wyniki uzyskane różnymi metodami symulacyjnymi: uzyskane poprzez analizę modelu bezkratowego, modelu perkolacyjnego na kratkach o wymiarach 2 i 3 oraz symulacji z wykorzystaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej (*Dynamic Liquid Lattice*



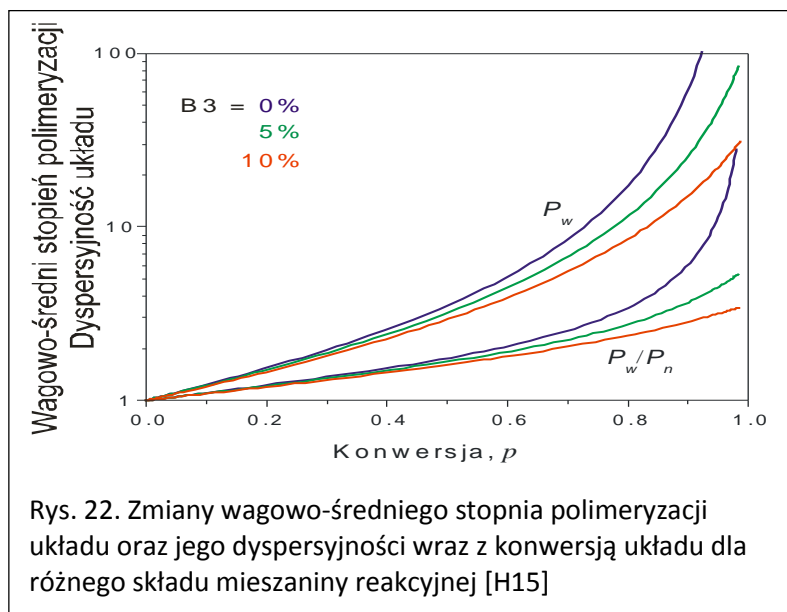
Rys. 21. Porównanie przebiegu wartości liczbowo-średnich stopni polimeryzacji względem stopnia przereagowania układu uzyskane w różnych modelach homopolimeryzacji AB2 (opis krzywych w tekście) [H14]

[14], DLL), przeprowadzonej przez dra Polanowskiego. Na rys. 21 porównałem charakter zmian liczbowo-średniego stopnia polimeryzacji układu od stopnia przereagowania układu dla modelu: (1) perkolacyjnego na kracie dwuwymiarowej, (2) perkolacyjnego na kracie trójwymiarowej, (4) perkolacyjnego dalekiego zasięgu na kracie 3D, przy założeniu wartości parametru zasięgu $l=2$, (3), (6) symulacji DLL, (5), (7) symulacji bezkratowej. Wartości liczbowo-średnich stopni polimeryzacji układu (3) oraz (6) dotyczyły całego układu reakcyjnego, a przy

wyznaczaniu krzywych (6) i (7) ze zliczania cząsteczek wyeliminowano monomer. Tak skorygowana wartość liczbowo-średniego stopnia polimeryzacji, P_n , układu dotyczy tylko polimeru.

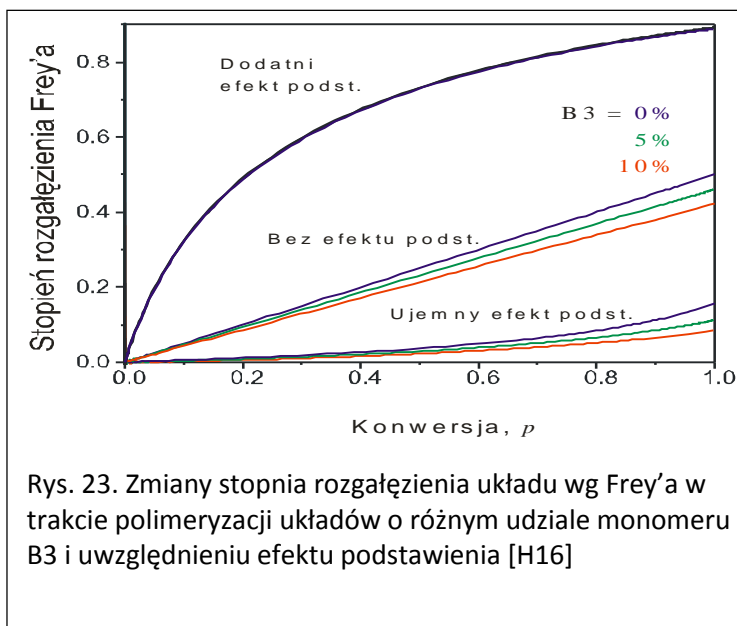
Na podstawie rys. 21 można stwierdzić, że największe wartości stopnia polimeryzacji układu uzyskuje się w układzie klasycznym tj. gdy nie ma ograniczeń dyfuzyjnych przy reakcji pomiędzy dowolną parą reagujących grup funkcyjnych. Warto zauważyć, że przebieg zmian P_n od p dla modelu kratowego na kracie trójwymiarowej, przy założeniu wartości parametru zasięgu $l=2$, prawie pokrywa się z przebiegiem tej zmiennej uzyskanej w modelu DLL. Świadczy to o tym, że nawet tak sztuczny sposób uwzględnienia procesu dyfuzji w kracie reakcyjnej, jak idea LRPM, może dawać wyniki zbliżone do uzyskanych przy użyciu modeli, w których ograniczenia dyfuzyjne procesów są uwzględnione w sposób uważany za bardziej wiarygodny.

W pracy **H15** podsumowałem uzyskane wyniki badania modelu homopolimeryzacji monomeru AB2 oraz rozpocząłem prezentację rozwijanego w międzyczasie przez nas modelu polimeryzacji AB2 z dodatkiem monomeru stanowiącego tzw. jądro powstałej cząsteczki - monomeru B3. Prof. Galina zaprezentował tam elegancki sposób opisu polimeryzacji za pomocą równania typu równania koagulacyjnego Smoluchowskiego. Sposób jego wyprowadzenia przedstawiony jest w pracy **H16**. Moim zadaniem w obu pracach było równoległe badanie analogicznego modelu procesami symulacyjnymi. Uzyskaliśmy jednakowe wyniki. Stwierdziliśmy, że przy obecności trójfunkcyjnego jądra (B3), wartości średnich stopni polimeryzacji ulegają zmniejszeniu tym bardziej, im zadano większy udział monomeru B3. Równocześnie zmniejszała się dyspersyjność układu. Na rys. 22 przedstawiam, dla ilustracji, przebiegi zmian wagowo-średnich stopni polimeryzacji oraz dyspersyjności



Rys. 22. Zmiany wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu oraz jego dyspersyjności wraz z konwersją układu dla różnego składu mieszaniny reakcyjnej [H15]

monomeru B3. Efekt podstawienia ujęto za pomocą zestawu trzech elementarnych stałych szybkości reakcji, odpowiadających za reaktywność każdej z trzech grup funkcyjnych B w monomerze – k_0 , w merze posiadającym dwie zdolne do reakcji grupy B (k_1) oraz w merze posiadającym tylko jedną zdolną do reakcji grupę funkcyjną typu B (k_2). Dodatni efekt podstawienia, tj. zwiększenie reaktywności pozostałych grup funkcyjnych po przereagowaniu części z nich, modelowałem arbitralnym doбором wartości elementarnych stałych kinetycznych $k_0=1$, $k_1=10$, $k_2=100$. Analogicznie, zmniejszenie reaktywności pozostałych w merze grup funkcyjnych po przereagowaniu poprzednich grup, tj. ujemny efekt podstawienia, modelowałem zestawem wartości stałych szybkości reakcji $k_0=100$, $k_1=10$, $k_2=1$.



Rys. 23. Zmiany stopnia rozgałęzienia układu wg Frey'a w trakcie polimeryzacji układów o różnym udziale monomeru B3 i uwzględnieniu efektu podstawienia [H16]

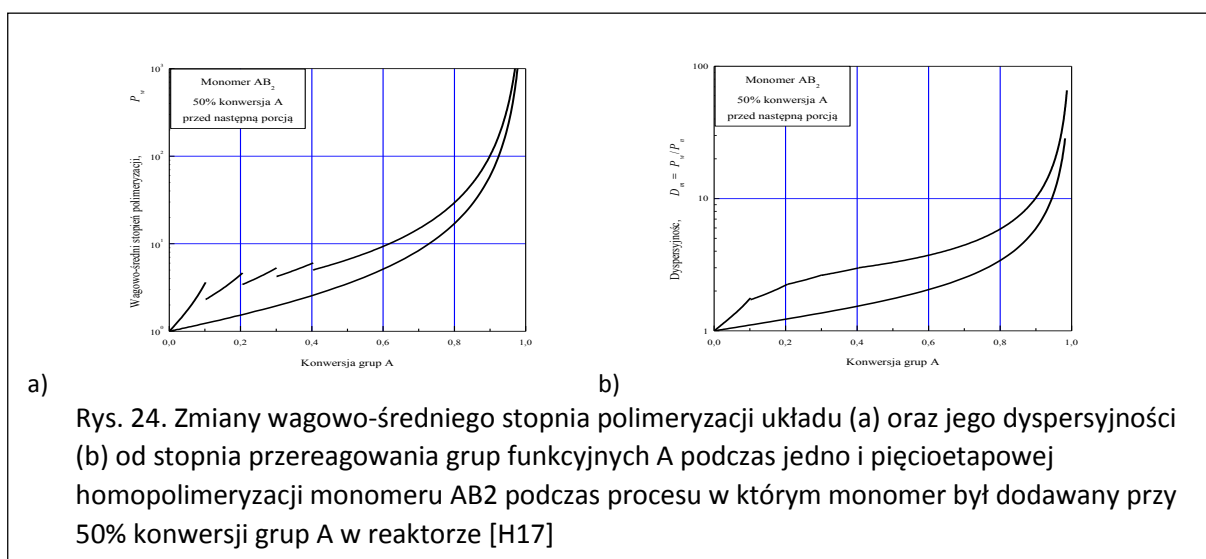
układów, w których zastosowano dodatek 0%, 5% i 10% monomeru B3, ale nie rozważano efektu podstawienia. Wraz ze zwiększającym się udziałem monomeru B3 obserwuje się zmniejszenie wartości obu tych parametrów.

Na rys. 23 przedstawiam natomiast zależności stopnia rozgałęzienia wg Frey'a od konwersji grup A dla układów, w których rozważany był efekt podstawienia i różne udziały

Jednostkowe wartości stałych, tj. przy braku różnicowania reaktywności grup funkcyjnych, oznaczały polimeryzację losową. Jak można zaobserwować stopień rozgałęzienia cząsteczek układu silnie zależy od czynników kinetycznych, a mniej od udziału monomeru B3. W przypadku silnego dodatniego efektu podstawienia zależność stopnia rozgałęzienia cząsteczek od udziału monomeru B3 praktycznie zanika.

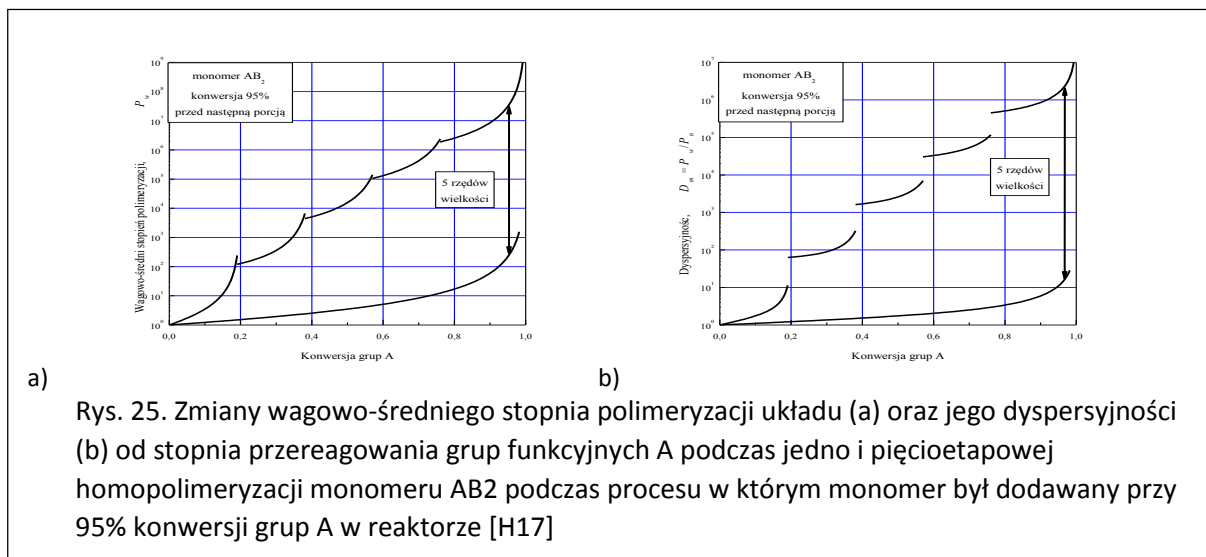
Wieloetapowa polimeryzacja hiperrozgałęziona AB₂ i AB₂+Bn

Równoległe z badaniem modelu polimeryzacji monomeru AB₂ z dodatkiem jądra B₂/B₃ rozpocząłem badanie modeli polimeryzacji hiperrozgałęzionej w wariacie wieloetapowym. Pierwsze wyniki uzyskane metodami Monte Carlo były tematami wystąpień konferencyjnych w roku 2003 i 2004 i zostały opublikowane w pracy **H17** po przygotowaniu zwięzłej matematycznie formy opisu procesu. Wyniki uzyskane metodami numerycznymi z modelu wykorzystującego równanie typu Smoluchowskiego oraz wyniki z prowadzonymi przeze mnie symulacjami typu Monte Carlo pokrywały się. Na rys. 24 pokazuję zmiany wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu (a) oraz jego dyspersyjności (b) podczas analizy modelu homopolimeryzacji monomeru AB₂, gdy modelowany proces prowadzono w pięciu etapach. Dla porównania przedstawiam zmiany wspomnianych parametrów podczas przebiegu procesu jednoetapowego.



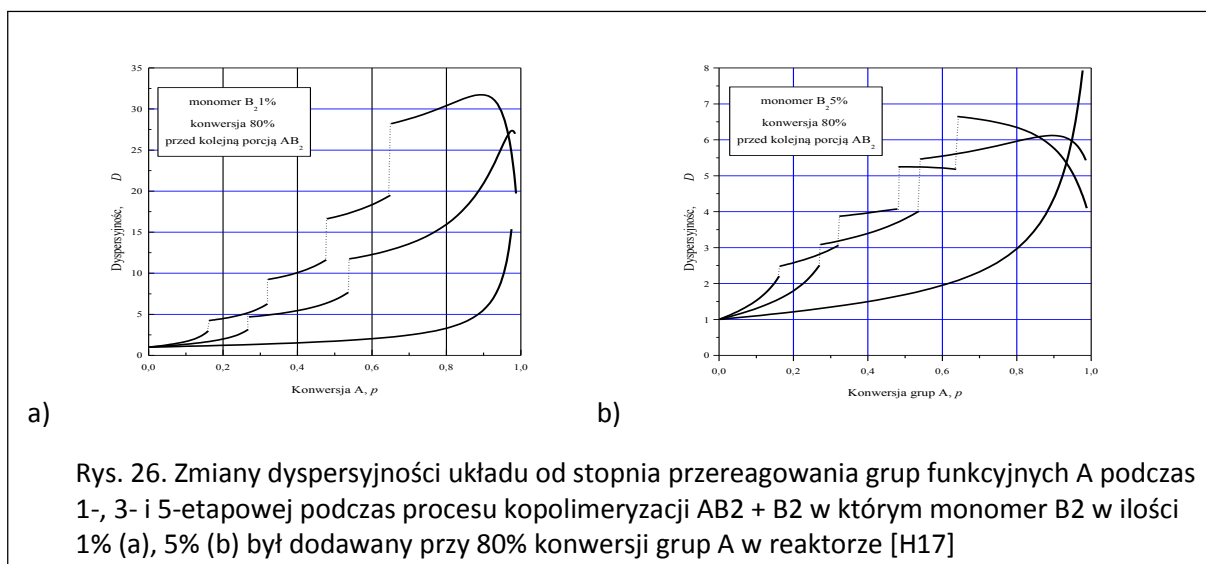
Monomer AB₂ został podzielony na pięć równych porcji, początkowo pierwsza z nich została poddana polimeryzacji, a po osiągnięciu stopnia przereagowania grup funkcyjnych A wynoszącego 50%, dodawano kolejną porcję. Aby porównać uzyskane wyniki procesu pięcioetapowego z procesem jednoetapowym, na rysunkach nie są przedstawiane wartości aktualnych stopni przereagowania wyznaczone „w reaktorze” na danym etapie procesu, ale stopnie przereagowania obejmujące wszystkie cząsteczki układu w całym procesie.

Na rysunkach można dostrzec, że podzielenie reagującego układu na etapy skutkuje pewnym wzrostem wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu, P_w , oraz towarzyszącej mu dyspersyjności, D . Zmiana nie jest jednak bardzo istotna. Inaczej jest, gdy kolejne porcje monomeru dodawane są przy prawie całkowitym stopniu przereagowania poprzedniej mieszaniny reakcyjnej w układzie.



Na rys.25 (a, b) przedstawiono zmiany wartości wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu oraz odpowiednio jego dyspersyjności, gdy kolejna porcja monomeru była dodawana przy 95% przereagowaniu grup A, dostępnych w danym etapie procesu. Łatwo zauważyć, że prowadzenie procesu wieloetapowego, w którym dodatek monomeru następuje przy maksymalnie dużej wartości stopnia przereagowania układu, skutkuje zwiększeniem wartości P_w oraz D nawet o wiele rzędów wielkości.

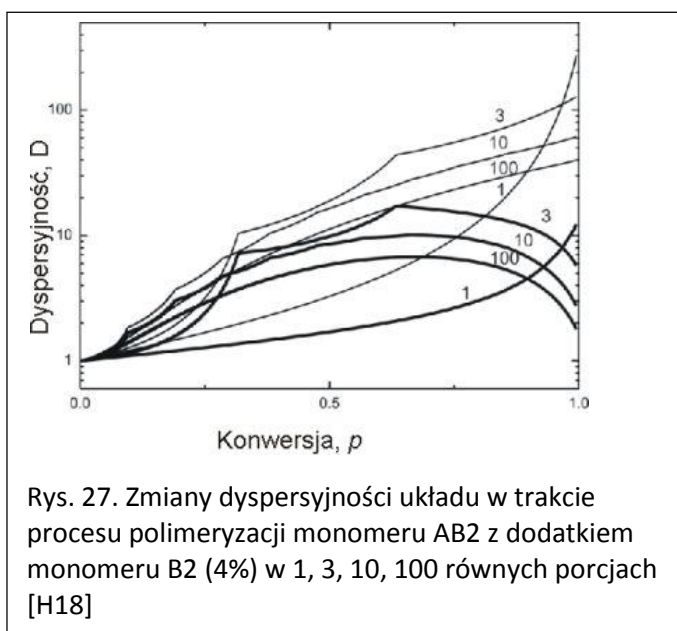
Niestety, jak widać na podstawie wyników obliczeń, metoda prowadzenia polimeryzacji wieloetapowej może co prawda służyć do zwiększenia uzyskanego stopnia polimeryzacji układu reakcyjnego, ale w przypadku homopolimeryzacji monomeru AB_2 towarzyszy temu równoczesny, znaczący wzrost dyspersyjności układu.



Rosnącej nadmiernie dyspersyjności układu można zaradzić, prowadząc polimeryzację z dodatkiem dwu- lub trójfunkcyjnego jądra (monomeru B_2 lub B_3). Na rys. 26 przedstawiam przykładowe zmiany dyspersyjności układu reakcyjnego wraz z konwersją grup A podczas przebiegu procesów 1, 3 i 5- etapowego przy 1% (a) i 5% (b) dodatku monomeru B_2 . Monomer AB_2 dzielono na z góry określoną liczbę jednakowych porcji, po czym pierwszą z nich

poddawano polimeryzacji z całością monomeru B2. Po osiągnięciu zadanej wartości stopnia przereagowania, 80%, dodawano kolejną porcję AB2 i kontynuowano proces, aż do osiągnięcia końcowej wartości stopnia przereagowania całego układu.

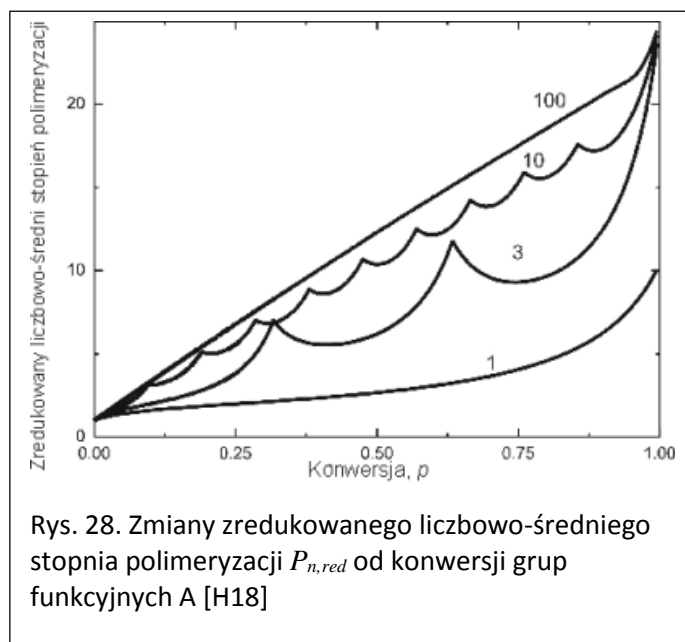
Przedstawione wyniki wskazują, z jednej strony, na zmniejszenie wartości końcowego stopnia polimeryzacji układu, ale z drugiej, na ograniczenie dyspersyjności układu reakcyjnego w stosunku do procesu prowadzonego w masie, bez zmiany składu w trakcie reakcji. Efekt obniżenia dyspersyjności układu jest tym większy, im większy jest dodatek monomeru B2.



Rys. 27. Zmiany dyspersyjności układu w trakcie procesu polimeryzacji monomeru AB2 z dodatkiem monomeru B2 (4%) w 1, 3, 10, 100 równych porcjach [H18]

Podsumowaniem moich prac nad modelami polimeryzacji hiperrozgałęzionej, wykorzystującymi monomer AB2, było opracowanie modelu ogólnego wieloetapowego procesu polimeryzacji typu $AB_n + B_m$ (dla dowolnego n, m), wraz z algorytmem symulacji komputerowych, które zaprezentowałem w pracy H18. Na rys. 27 przedstawiam jeden z przykładów, które zademonstrowałem w tej publikacji. Obejmuje on rozszerzenie zakresu badań przedstawionych w pracy H17 na rys. 25-26 na większą liczbę etapów procesu.

Na rysunku porównano zmiany dyspersyjności cząsteczek w trakcie polimeryzacji jedno- i wieloetapowej, wyznaczone podczas przykładowych symulacji procesów 1, 3, 10, 100-etapowych (monomer dodawany był po osiągnięciu 95% stopnia przereagowania układu).



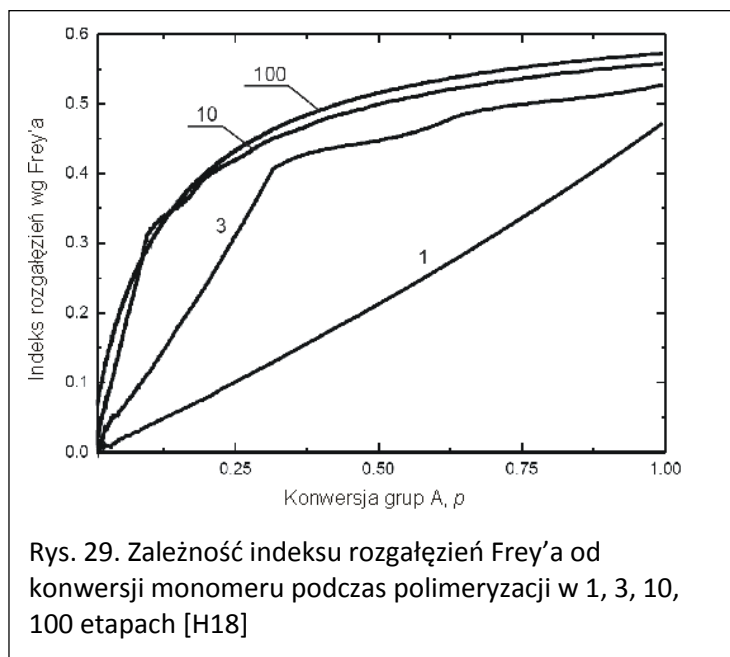
Rys. 28. Zmiany zredukowanego liczbowo-średniego stopnia polimeryzacji $P_{n,red}$ od konwersji grup funkcyjnych A [H18]

Dyspersyjność układu liczono uwzględniając wszystkie cząsteczki (cienkie linie) oraz nie uwzględniając cząsteczek monomerów (grube linie), co jest bliższe praktyce technologicznej i analitycznej, gdyż zwykle utworzony polimer oddziela się od nieprzereagowanego monomeru.

Końcowa wartość dyspersyjności układu zależy od liczby etapów procesu i jest tym mniejsza, im więcej jest etapów polimeryzacji. Wartości końcowej dyspersyjności, w której nie uwzględniono monomerów, jest przy tym ponad rząd razy mniejsza, od

liczonej przy uwzględnieniu całego układu reakcyjnego. Warto zauważyć, że dyspersyjność

układu jednoetapowego stale rośnie wraz z konwersją podczas gdy w wariantach wieloetapowych pod koniec procesu polimeryzacji maleje. Co ciekawe, mimo obniżenia dyspersyjności układu w tych symulacjach otrzymuje się zwiększone wartości stopnia polimeryzacji układu.



Przedstawiam to na rys. 28, gdzie pokazano zależność liczbowo-średniego stopnia polimeryzacji układu, bez uwzględnienia obecności nieprzereagowanego monomeru (tzw. zredukowanego stopnia polimeryzacji), $P_{n,red}$, od konwersji grup funkcyjnych A dla układów 1, 3, 10, 100 etapowych, podczas polimeryzacji mieszaniny monomerów AB2 i B2 (4%).

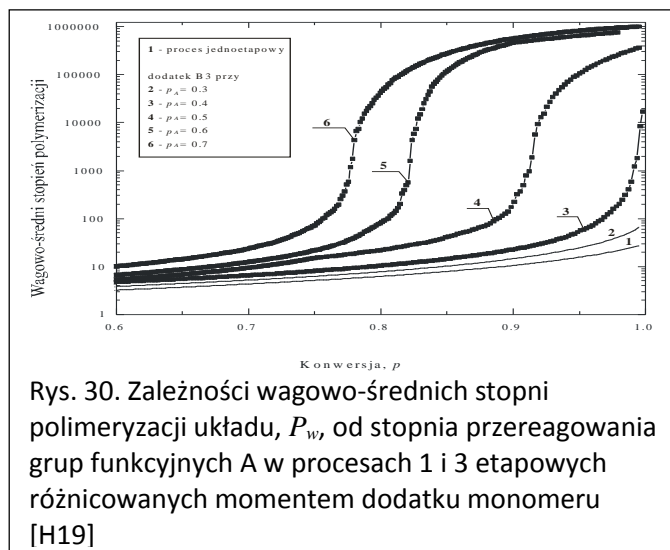
Na rys. 29 przedstawiam zmiany wartości indeksu rozgałęzień wg Frey'a, uzyskane podczas symulacji wspomnianych wyżej procesów. Jak widać zwiększenie liczby

etapów skutkuje nie tylko zwiększeniem średniej wielkości cząsteczek i zmniejszeniem dyspersyjności układu, ale i uzyskiwaniem bardziej rozgałęzionych cząsteczek.

Polimeryzacja hiperrozgałęziona A2 + B3

Polimeryzacja monomeru dwufunkcyjnego z trójfunkcyjnym może prowadzić zarówno do szerokiej gamy produktów, takich jak polimery liniowe, rozgałęzione, hiperrozgałęzione [15] i sieci polimerowe [16]. Wpływ stosunków ilościowych i efektu podstawienia na przebieg procesu został dość dokładnie zbadany wcześniej w cytowanych pracach, więc zająłem się badaniem wpływu sposobu przeprowadzenia polimeryzacji na przebieg procesu **H19-H21**. Pierwsze wyniki badań przedstawiłem na konferencji [17]. Dotyczyły one wieloetapowego układu reakcyjnego, w którym do mieszaniny reakcyjnej dodawany był porcjami jeden z monomerów (**H19**). Procedura polimeryzacji wieloetapowej uwzględniała na początku procesu umieszczenie w wirtualnej przestrzeni reakcyjnej całkowitej liczby cząsteczek monomeru znajdującego się w nadmiarze oraz jedną z trzech równych porcji drugiego monomeru. Wirtualny proces polimeryzacji prowadzono aż do osiągnięcia zadanej wartości stopnia przereagowania grup funkcyjnych monomeru, po czym dodawano kolejną porcję monomeru. W przypadku wyczerpania liczby porcji dodawanego monomeru, proces polimeryzacji kontynuowano aż do osiągnięcia końcowej wartości stopnia przereagowania układu. Dla porównania prowadziłem też symulację procesu polimeryzacji w masie bez dzielenia na etapy. Stopień przereagowania monomeru, p_A , lub alternatywnie, p_B , był stopniem przereagowania grup funkcyjnych monomeru, będących w niedomiarze w danym etapie procesu polimeryzacji, tj. uwzględniał aktualny skład reaktora. Dla wygody porównania

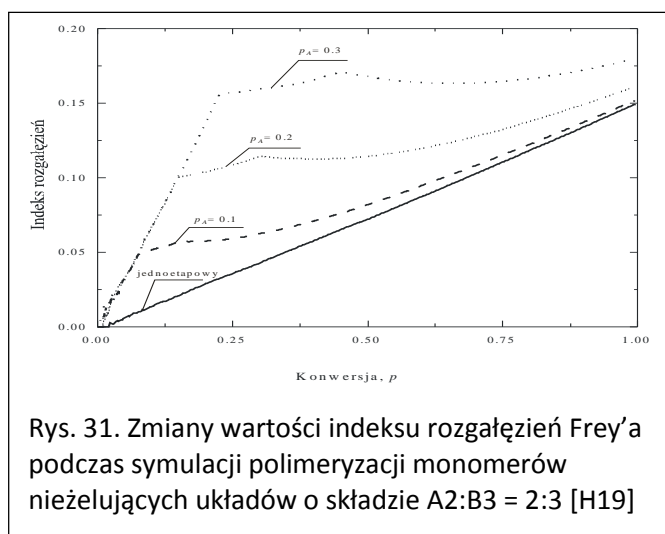
wyników symulacji jedno- i trójetapowych, ogólny stopień przereagowania układu, p , liczony był dla monomeru, uwzględniając skład końcowy reaktora.



Rys. 30. Zależności wagowo-średnich stopni polimeryzacji układu, P_w , od stopnia przereagowania grup funkcyjnych A w procesach 1 i 3 etapowych różnicowanych momentem dodatku monomeru [H19]

przebiegi krzywych oznaczają położenie punktu żelowania. Jak widać z kształtu krzywych proces jednoetapowy nie prowadzi do żelowania układu, podobnie jak proces trójetapowy, w którym dodawano kolejne porcje monomeru, przy stosunkowo niewielkiej wartości stopnia przereagowania mieszaniny reakcyjnej ($<0,4$). Analizując bardziej szczegółowo wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania, dla układów wieloetapowych stwierdziłem, że w przypadku założenia większej wartości stopnia przereagowania przy dodatku monomeru, do uzyskania żelowania nie potrzeba nawet trzech etapów. Żelowanie obserwuje się już po dodaniu drugiej porcji monomeru.

Produkt układu A2 + B3, w którym nie obserwuje się żelowania, jest często traktowany jako polimer hiperrozgałęziony. Czy tak jest w przypadku badanych w pracy układach, sprawdziłem

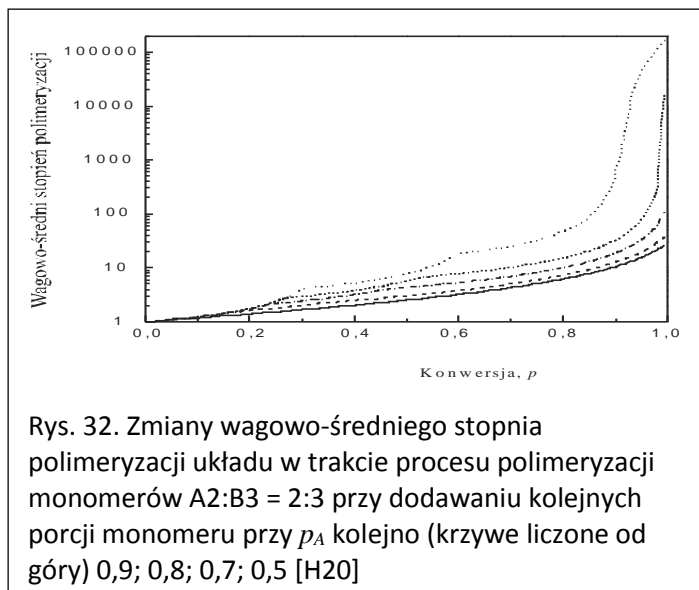


Rys. 31. Zmiany wartości indeksu rozgałęzień Frey'a podczas symulacji polimeryzacji monomerów niezgelujących układów o składzie A2:B3 = 2:3 [H19]

Na rys. 30 przedstawiam zmiany wartości wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu, P_w , od stopnia przereagowania grup funkcyjnych A, podczas przebiegu procesów polimeryzacji monomerów reagujących w stosunku ilościowym A2:B3=2:3, dla różnych wartości stopnia przereagowania monomeru A, przy którym dodawano kolejne porcje monomeru. Badałem tu układy reakcyjne zawierające łącznie po 10^6 merów. Nie był brany pod uwagę efekt podstawienia grup funkcyjnych. Punkty

badając zależności indeksów rozgałęzień wg Frey'a, od stopnia przereagowania układu kilku symulacji, różniących się momentem dodawania monomeru. Na rys. 31 przedstawiam te zależności dla wybranych parametrów wejściowych symulacji (A2:B3 = 2:3, wartości p_A zaznaczone na rysunku). Stopień przereagowania grup funkcyjnych A, przy którym następował dodatek monomeru, wynosił tu poniżej 0,4, gdyż dla takich układów nie zaobserwowałem żelowania układu.

Jak widać na rysunku wartość indeksu rozgałęzień podczas polimeryzacji jednoetapowej jest na tyle mała, że trudno jest nazwać końcowy produkt polimerem hiperrozgałęzionym.



Rys. 32. Zmiany wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu w trakcie procesu polimeryzacji monomerów A2:B3 = 2:3 przy dodawaniu kolejnych porcji monomeru przy p_A kolejno (krzywe liczone od góry) 0,9; 0,8; 0,7; 0,5 [H20]

Podzielenie procesu na etapy skutkuje zwiększeniem stopnia rozgałęzienia układu na każdym etapie procesu, ale nie doprowadza do spektakularnych efektów, tj. znaczącego zwiększenia wartości indeksu rozgałęzień w układzie.

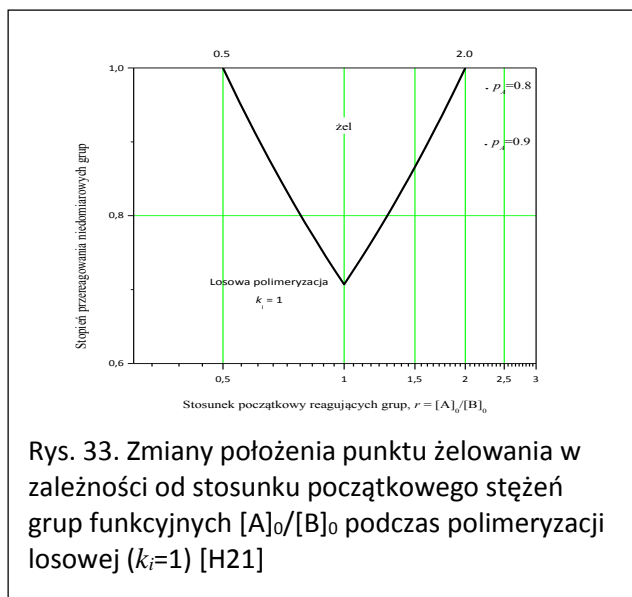
Stwierdziłem, że, gdy monomer A użyty jest w nadmiarze (A2:B3=3:1), efekt wymuszenia żelowania jest również obserwowany, ale wpływ procedury dodawania monomeru na stopień rozgałęzienia układu jest mały. Prawdopodobnie wynika to

z tego, że wszystkie grupy B monomeru rozgałęziającego (B3) i tak są zużywane w całości, niezależnie czy proces biegnie w wariacie jedno- czy wieloetapowym, a więc sumaryczna liczba rozgałęzień w takich symulacjach jest podobna.

Należy zauważyć, że w procedurze dodawania pojedynczego monomeru do układu reakcyjnego jego skład zmienia się w trakcie procesu. Założony w danych wejściowych stosunek udziałów monomerów jest zachowany tylko w procesie jednoetapowym, bądź w ostatnim etapie procesu wieloetapowego. To może być jednym z czynników powodujących przedwczesne żelowanie układów wieloetapowych, obserwowane w przypadku wariantów nie żelujących, przy prowadzeniu procesów jednoetapowych. Aby zbadać czy zmiana składu stosunku ilościowych monomerów w układzie była jedynym czynnikiem wymuszającym żelowanie, przeprowadziłem modyfikację algorytmu tak, aby oba monomery były dozowane jednocześnie. Algorytm i wyniki symulacji takich procesów przedstawiłem w pracy **H20**, a w pracy **H21** model został wzbogacony o analizę układu A2+B3, wykorzystującą równania typu Smoluchowskiego. Dodatkowo w pracy **H21** opis polimeryzacji został uzupełniony o opis i analizę wyników wieloetapowego procesu homopolimeryzacji liniowej. Do badań układu A2+B3 przyjąłem te same warianty składu mieszaniny reakcyjnej, jak w pracy **H19** tj. A2:B3 = 2:3 oraz A2:B3 = 3:1. Proces wieloetapowy prowadzony był w trzech etapach. Na początku każdego etapu do układu wprowadzano 1/3 całkowitej liczby cząsteczek obu składników układu, A2, B3 i prowadzono proces polimeryzacji do osiągnięcia zadanego w danych wejściowych stopnia przereagowania mniejszościowego składnika układu (tj. grup funkcyjnych A lub B). Ostatni etap prowadzono aż do uzyskania całkowitego stopnia przereagowania układu.

Na rys. 32 przedstawiam zmiany wagowo-średniego stopnia polimeryzacji układu od konwersji monomeru A, dla różnych wariantów procesu prowadzonego przy stosunku ilościowym A2:B3 = 2:3. Na rysunku wyraźnie widać, że już przy nieco większych wartościach niż przy $p_A = 0,7$ uzyskuje się żelowanie układu reakcyjnego, podczas, gdy układ reakcyjny podczas typowej polimeryzacji w *masie* nie żeluje. Podobnie przeprowadzona symulacja wieloetapowego

procesu polimeryzacji dla składu układu A2:B3 = 3:1 pokazała, że wymuszenie żelowania również i tutaj ma miejsce.



Rys. 33. Zmiany położenia punktu żelowania w zależności od stosunku początkowego stężeń grup funkcyjnych $[A]_0/[B]_0$ podczas polimeryzacji losowej ($k_i=1$) [H21]

Na rys. 33 przedstawiam (H21) zmiany wartości stopnia przereagowania w punkcie żelowania, uzyskane podczas polimeryzacji losowej układu A2+B3 gdy różnicowano stosunek ilościowy monomerów A2:B3. Lewa krzywa opisuje punkt żelowania wyrażany za pomocą p_B a prawa za pomocą p_A . Przestrzeń ponad krzywymi obrazuje układ będący w stanie żelu, a poniżej stan przed żelowaniem. Na rysunku dodałem punkty określające położenie punktu żelowania układu A2:B3 = 2:3, uzyskane podczas trój etapowej polimeryzacji, w której oba monomery były dodawane przy stopniach

przereagowania p_A , odpowiednio 0,8 i 0,9. Punkty te znajdują się w obszarze, w którym nie obserwuje się żelowania podczas typowej polimeryzacji w masie. W publikacji H21 pokazałem też, że w taki sam sposób zachowują się układy, w których uwzględniano efekt podstawienia grup funkcyjnych.

Uzyskane wyniki wskazują zatem na możliwość wymuszenia procesu żelowania układu reakcyjnego, który prowadzony jako jednoetapowy, nie żeluje. Żelowanie nie wynika ze zmian stosunku monomerów w trakcie procesu, jak w pracy H19, ale z „historii” jego przebiegu. W procesie jednoetapowym cząsteczki rosną w miarę równomiernie, wraz z rosnącym stopniem przereagowania układu. Jeżeli proces polimeryzacji jest podzielony na etapy, to cząsteczki, które urosły w poprzednich etapach procesu są „bardziej reaktywne” od cząsteczek małych, a więc preferowane jest łączenie takich większych cząsteczek ze sobą. Większą reaktywność cząsteczek dużych tłumaczy się tym, że cząsteczki o większych rozmiarach posiadają więcej grup funkcyjnych, a więc posiadają większe szanse na przereagowanie dowolnej z tych grup z grupami innych cząsteczek. Z frakcji zolu znikają większe cząsteczki oligomerów, łącząc się ze sobą, tworząc cząsteczki jeszcze większe. Przy pewnym stopniu przereagowania układu zaobserwować można już istnienie dominującej wielkością cząsteczki układu, która staje się prekursorem cząsteczki żelu.

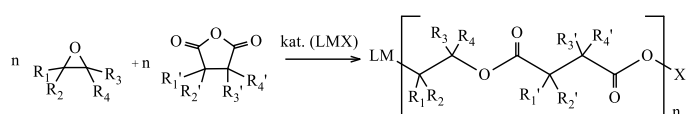
Praktyczna wartość obserwacji jest szczególnie istotna w praktyce technologicznej. Oznacza ona, że obecność w reaktorze polimeryzacji cząsteczek o większym stopniu polimeryzacji może zmienić przebieg procesu polimeryzacji. Może to być zjawisko korzystne, znajdujące nawet zastosowanie w praktyce, gdy podczas produkcji niektórych polimerów (np. żywic epoksydowych) dodatek świeżej porcji monomerów pod koniec kondensacji skutkuje zwiększeniem uzyskanych mas cząsteczkowych polimeru. Takie działania były czasem prowadzone już wcześniej w niektórych zakładach produkcyjnych, ale wtedy prawdopodobnie wynikały z przeprowadzanych badań metodą prób i błędów. Cechą pożądaną w przypadku

polimerów hiperrozgałęzionych może być też obecność struktur o większym stopniu rozgałęzienia.

Zjawisko wymuszonego żelowania może być również zjawiskiem niekorzystnym podczas syntezy polimerów hiperrozgałęzionych z monomerów żelujących, przy zachowaniu niestechiometrycznego składu substratów, który prowadzony w typowych procesach nie prowadzi do żelowania układu. Niestety, sytuacja się zmienia, gdy w reaktorze mogły pozostać resztki produktu z poprzedniej szarży, wskutek niezbyt dokładnego oczyszczenia reaktora z produktu. Obecność cząsteczek o większym stopniu polimeryzacji może być też spowodowana lokalnym przegrzaniem mieszaniny reakcyjnej wynikającym, przykładowo, z awarii mieszania. Ukazuje też niecelowość rozcieńczania takiego układu reakcyjnego świeżym monomerem dla zmniejszenia lepkości mieszaniny reakcyjnej w celu jej doreagowania. Żelowanie mieszaniny reakcyjnej jest może najbardziej dramatycznym skutkiem awarii, ale także brak powtarzalności szarż produkcyjnych nie jest pożądany. Mimo przywrócenia właściwej pracy urządzeń i uzyskiwania podczas bieżących analiz poprawnych wartości wyników, opisujących przebieg procesu polimeryzacji, takich jak np. stopień przereagowania konkretnych grup funkcyjnych, rozkład stopni polimeryzacji cząsteczek lub innych wybranych parametrów układu może odbiegać od normy. Dokładniejsza analiza produktów, zarówno w trakcie, jak i po zakończeniu procesu, może wskazać na znaczącą liczbę cząsteczek o zwiększonym stopniu polimeryzacji, towarzyszących małowcząsteczkowym produktom reakcji, przez co uzyskany produkt charakteryzuje się, przykładowo, większą dyspersyjnością.

Reakcja przemiennej kopolimeryzacji cyklicznych bezwodników z epoksydami

W ostatnim czasie zainteresował mnie proces przemiennej kopolimeryzacji cyklicznych bezwodników z epoksydami (ROCOP, *Ring-Opening Copolymerization of Anhydrides and Epoxides*). Wykorzystując opracowane wcześniej techniki symulacyjne badałem przebieg procesu tego typu w pracy **H22**. Proces ROCOP przebiega pomiędzy cyklicznymi bezwodnikami i związkami epoksydowymi wg schematu ogólnego [18]:



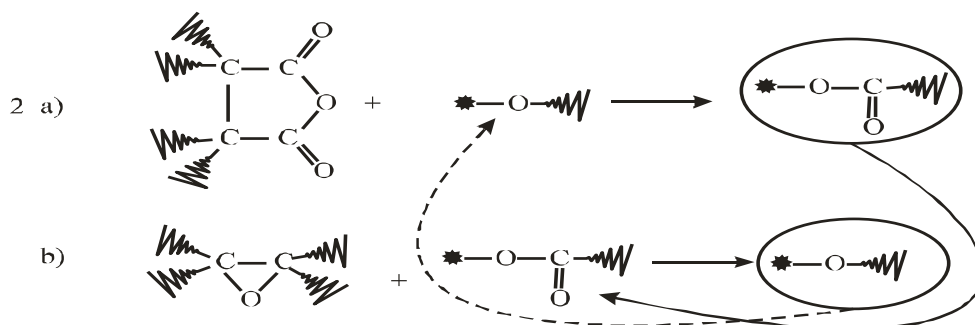
w którym R_i , R_i' oznaczają fragmenty cząsteczek, odpowiednio epoksydu i bezwodnika. Katalizator procesu ma zwykle postać kompleksu metalu przejściowego [19], chociaż znane są układy katalityczne o innej budowie. W badaniach doświadczalnych uzyskuje się dużo mniejsze wartości średnich mas cząsteczkowych, niż wynika z obliczeń stechiometrycznych. Dodatkowo często uzyskuje się bimodalny rozkład wielkości makrocząsteczek. W swoich badaniach chciałem za pomocą symulacji komputerowych przebadać wpływ czynników ubocznych, na rolę których wskazywali eksperymetatorzy. W utworzonym przeze mnie modelu procesu wzorowałem się na schemacie reakcji podanych w [18]. W modelu nie brałem pod uwagę efektu podstawienia. Takie założenie można przyjąć w przypadku symetrycznych reagentów, zarówno bezwodnika jak i epoksydu. Odpowiednie stałe szybkości reakcji są sobie równe i można je zastąpić pojedynczą stałą szybkości reakcji.

Pierwszym etapem modelowanego procesu było zainicjowanie układu. Zachodziła wtedy reakcja katalizatora z epoksydem (możliwa jest też reakcja katalizatora z bezwodnikiem), z utworzeniem alkoksydanowego (ew. karboksylanowego) centrum aktywnego. Na schemacie poniżej przedstawiam powstawanie alkoksydanowego centrum aktywnego.



W pracy przyjąłem jednak brak możliwości zainicjowania bezwodnika tj. przyjąłem założenie, że stała inicjowania epoksydu $k_{ini,ep} > 0$ przy $k_{ini,bezw} = 0$. Dla uproszczenia przyjąłem też, że reakcja utworzenia centrum aktywnego jest wiele rzędów wielkości szybsza od dalszych reakcji biegnących w układzie. Stąd w przygotowanym algorytmie programu reakcja inicjowania dokonywana była wcześniej, jeszcze przed wygenerowaniem właściwego układu reakcyjnego. Odpowiadało to procesowi, w którym najpierw mieszano epoksyd z katalizatorem i, po wytworzeniu centrów aktywnych, mieszano z bezwodnikiem.

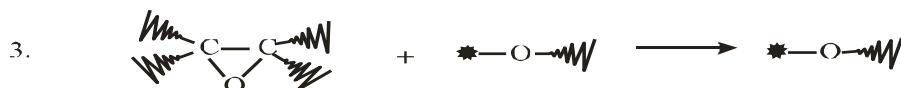
Właściwy proces kopolimeryzacji polegał na dwóch reakcjach. Pierwszą było przyłączenie do alkoksydanowego centrum aktywnego nowej cząsteczki bezwodnika z przeniesieniem centrum katalitycznego do tworzonego karboksylanu. Tak utworzone centrum karboksylanowe mogło przyłączyć cząsteczkę epoksydu tworząc kolejne, alkoksydanowe centrum aktywne. Oba typy reakcji były powtarzane, aż do osiągnięcia wymaganego stopnia przereagowania monomerów. Przedstawiam to na schemacie:



Odpowiednie stałe szybkości reakcji zdefiniowałem następująco:

- reakcja przyłączenia cząsteczki bezwodnika do alkoksydanowego centrum aktywnego (2a)
 k_{A-E^*}

- reakcja przyłączenia cząsteczki epoksydu do karboksylanu (2b): k_{E-A^*} .
W procesie ROCOP, szczególnie prowadzonym w obecności katalizatorów starych generacji, obserwuje się znaczny udział homopolimeryzacji związków epoksydowych. Reakcja przebiega wg schematu:



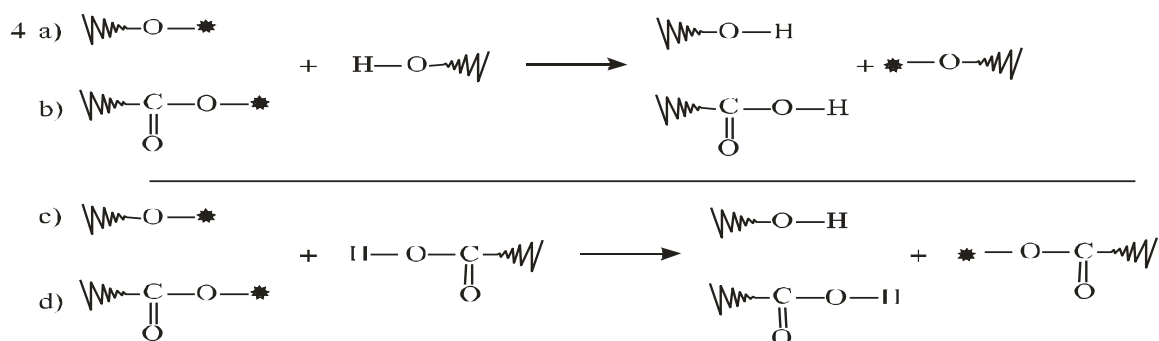
Reakcję uboczną alkoksydanu z epoksydem (3) opisałem stałą szybkości reakcji k_{E-E^*} . Dla wygody w obliczeniach wykorzystywałem jednak względną stałą szybkości eteryfikacji, $k_E = k_{E-E^*} / k_{A-E^*}$. Wartość tej stałej precyzowała wprost ile razy reakcja centrum

alkoksylogowego z epoksydem jest bardziej prawdopodobna od analogicznej reakcji z bezwodnikiem.

Proces kopolimeryzacji może być zakłócony obecnością wody, wolnego kwasu karboksylowego, alkoholu itp. co może doprowadzić do rozkładu katalizatora (i terminacji procesu), bądź przeniesienia centrum aktywnego na inny składnik układu. W mojej pracy nie uwzględniłem etapu terminacji procesu, a więc proces propagacji zachodził aż do całkowitego przereagowania substratów.

W pracy [20] pokazano, że w układzie reakcyjnym: bezwodnik ftalowy (PA) : tlenek cykloheksenu (CHO), kwas dikarboksylowy obecny jako zanieczyszczenie surowca (kwas o-ftalowy) może tworzyć centra aktywne i zwiększać przez to liczbę rosnących łańcuchów polimeru. Zaproponowano tam mechanizm inicjacji epoksydu za pomocą soli fosfoniowej: chlorku bis(trisfenylofosfino)iminowego (PPNCl). Podobnie zaproponowano inicjowanie kwasu karboksylowego za pomocą PPNCl. Założenie, że w substratach jest obecny dwufunkcyjny kwas karboksylowy, stanowiący centrum aktywne, pozwalała wytłumaczyć uzyskany podczas procesu polimeryzacji bimodalny rozkład wielkości cząsteczek. W publikacji sugeruje się, że liczba aktywnych łańcuchów polimerowych jest sumą centrów aktywnych pochodzących od inicjatora (PPNCl), powstającego poprzez przyłączenie go do związku epoksydowego, w trakcie inicjowania reakcji, oraz centrów pochodzących od kwasu dikarboksylowego. W pokazanym mechanizmie grupa karboksylowa kwasu może jednak reagować tylko z grupą epoksydową, która jest wcześniej aktywowana za pomocą PPNCl. W związku z tym i tak liczba rosnących cząsteczek powinna ściśle zależeć od ilości dodanego PPNCl. W mojej opinii podany tu mechanizm nie pozwala wprost na wytłumaczenie tak dużego jak obserwowany w rzeczywistości efektu zmniejszenia średniej masy cząsteczkowej układu.

Wydaje się, że jedną z realnych możliwości wyjaśnienia istnienia większej liczby (makro)cząsteczek, niż początkowa liczba cząsteczek inicjatora, jest uwzględnienie możliwości przebiegu reakcji przeniesienia centrum aktywnego na inną cząsteczkę. W pracy [18] przedstawiono możliwość przeniesienia łańcucha reakcji na dodany do układu alkohol (reakcja 4a schematu poniżej). W opracowanym przeze mnie modelu przyjąłem, że w przypadku ogólnym reakcje przeniesienia centrum aktywnego są w istocie reakcjami przeniesienia aktywnego atomu wodoru i mogą zachodzić pomiędzy centrami aktywnymi, a cząsteczkami posiadającymi aktywny wodór: alkoholem lub kwasem karboksylowym. W ten sposób hipotetycznie wyróżniłem 4 reakcje przeniesienia (dwie z udziałem grupy hydroksylowej - 4a, 4b oraz dwie z udziałem grupy karboksylowej - 4c, 4d) pokazane na poniższym schemacie.



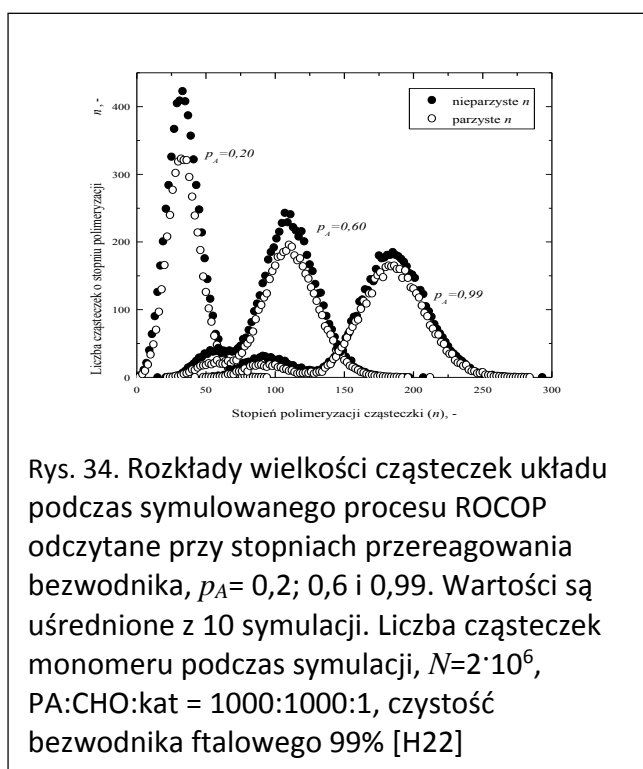
Reakcje przeniesienia łańcucha kontrolowałem przez stałe, kolejno dla reakcji 4a) k_{RO^*-HOR} , 4b) k_{ROCO^*-HOR} , 4c) $k_{RO^*-HOCOR}$, 4d), $k_{RCOCO^*-HOCOR}$.

Przyjąłem, że możliwe do realizacji reakcje przeniesienia łańcucha są dużo szybsze od reakcji propagacji. Każda reakcja propagacji musiała być poprzedzona znaczną liczbą reakcji przeniesienia łańcucha. Stwierdziłem, że wystarczy aby wartości stałych szybkości przeniesienia były 50-100 razy większe od reakcji propagacji aby nie obserwować prawie żadnego wpływu wartości stałych przeniesienia łańcucha na przebieg procesu.

W procesach ROCOP sygnalizuje się występowanie jeszcze innych reakcji ubocznych jak np. wewnątrzcząsteczkowa transestryfikacja, ale w obecnej wersji zaprojektowanego modelu nie została ona uwzględniona.

Symulacje procesu ROCOP dla wybranego zestawu monomerów PA:CHO prowadziłem w sposób ogólny nie uwzględniając rodzaju katalizatora ani warunków przebiegu procesu. Reaktywność i selektywność układu katalitycznego mogły być, w pewnym oczywiście zakresie, modelowane wartościami odpowiednich stałych szybkości reakcji.

W trakcie symulacji wybranego procesu ROCOP zaobserwowałem zjawiska analogiczne do tych, o jakich donosili eksperymetatorzy. Zgodnie z przewidywaniami we wszystkich badanych wariantach cząsteczki rosną liniowo wraz ze rosnącym stopniem przereagowania,



Rys. 34. Rozkłady wielkości cząsteczek układu podczas symulowanego procesu ROCOP odczytane przy stopniach przereagowania bezwodnika, $p_A=0,2$; $0,6$ i $0,99$. Wartości są uśrednione z 10 symulacji. Liczba cząsteczek monomeru podczas symulacji, $N=2 \cdot 10^6$, PA:CHO:kat = 1000:1000:1, czystość bezwodnika ftalowego 99% [H22]

a uzyskane wartości dyspersyjności są w granicach 1,05 – 1,25. Zaobserwowałem też obniżenie średnich mas cząsteczkowych produktu końcowego spowodowane występowaniem reakcji ubocznych. W przypadku procesu prowadzonego w obecności dwukarboksylowego kwasu zaobserwowałem bimodalny rozkład wielkości cząsteczek, co zgadza się z wynikami uzyskanymi podczas badań rzeczywistych procesów polimeryzacji. Na rys. 34 przedstawiłem przykład takiego bimodalnego rozkładu wielkości cząsteczek, uzyskanego podczas symulacji układu CHO:PA:kat = 1000:1000:1 przy obecności 1% kwasu o-ftalowego dla kilku wybranych wartości stopnia przereagowania bezwodnika.

Jak widać, na przebiegach rozkładów uzyskanych przy relatywnie większej wartości stopnia przereagowania układu, istnieją po dwa wyraźne maksima. Położenie drugiego z nich obserwuje się przy dwukrotnie większej wartości stopnia polimeryzacji cząsteczki, niż pierwszego. Osiąga ono też większe wartości z powodu znacznie większej liczby cząsteczek rosnących z dwóch stron, pochodzących od kwasu dikarboksylowego, niż powstałych

z inicjatora reakcji. Warto też zauważyć, że cząsteczki nieparzyste osiągają większe stężenia, co wynika z tego, że przy równomolowym składzie mieszaniny reakcyjnej, prawdopodobieństwo wystąpienia każdego z monomerów na końcu łańcucha jest jednakowe.

Głównym wnioskiem wynikającym z badań symulacyjnych jest potwierdzenie konieczności stosowania w procesie ROCOP odpowiednio aktywnych i selektywnych katalizatorów zabezpieczających przed reakcjami ubocznymi oraz dokładne oczyszczenie substratów reakcji i aparatury od zanieczyszczeń, w tym wody, która mogłaby hydrolizować substraty.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć

W roku 1991 uzyskałem tytuł magistra inżyniera składając pracę *Wybrane zagadnienia budowy baz słownikowych dla systemu automatycznej translacji tekstów chemicznych*, którą realizowałem pod opieką dr inż. Andrzeja Kaczmarka. Po rozpoczęciu pracy w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej w 1991, zająłem się analizą teoretyczną przebiegu procesów polimeryzacji stopniowej z sieciowaniem. Nieco później wzbogaciłem tematykę badań o procesy degradacji polimerów. W wyniku realizacji pracy doktorskiej *Modelowanie homopolimeryzacji stopniowej oraz degradacji polimerów metodami Monte Carlo* uzyskałem stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w roku 1997. Przed finalizacją pracy doktorskiej przygotowałem 3 publikacje naukowe w czasopismach indeksowanych w bazie Journal Citation Reports oraz 10 wystąpień konferencyjnych.

Publikacje przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora to:

23. Galina H., Lechowicz J., Para B., Sanecka B., 1994, Parametr cyklizacji w modelu kinetycznym nieliniowej polimeryzacji stopniowej, *Polimery*, **39(7-8)**, 429-433
24. Galina H., Lechowicz J., 1995, An algorithm for Monte-Carlo modeling of stepwise crosslinking polymerization, *Computational Polymer Science*, **5**, 197-201
25. Galina H., Lechowicz J., 1996, Monte-Carlo modeling of polymer network formation, *Progress in Colloid & Polymer Science*, **102**, 1-3

Byłem pierwszym, głównym wykonawcą grantu Komitetu Badań Naukowych nr 2 2713 92 03 pt. *Modelowanie procesów agregacji i fragmentacji*, realizowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Wynikiem realizacji pracy doktorskiej było też otrzymanie nagrody indywidualnej II stopnia J.M. Rektora Politechniki Rzeszowskiej. Po obronie pracy doktorskiej jeszcze kilka lat zajmowałem się tematyką realizowaną w pracy doktorskiej, rozszerzając ją o zagadnienia, które nie zostały ujęte wcześniej.

Poniżej prezentuję spis prac przygotowanych po doktoracie, których nie ująłem w wykazie publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora w trakcie realizacji prac w tematyce modelowania procesów polimeryzacji powstała praca przeglądowa, w której mam swój udział:

26. Galina H., Lechowicz J.B., Mean-Field kinetic modeling of polymerization: The Smoluchowski Coagulation Equation, *Advances in Polymer Science*, 1998, **137**, 135-172

Jestem również współautorem trzech prac obejmujących tematykę prezentowaną w rozprawie i wydanych w materiałach pokonferencyjnych, prezentujących wstępne wyniki badań:

27. Galina H., Lechowicz, J.B., Walczak, M., *Polimery hiperrozgałęzione. Modyfikacja Ciężaru cząsteczkowego i jego rozrzutu, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych 50, Seria Konferencje 23, Wrocław 2001 (str. 66-69)*
28. Walczak M., Lechowicz J. B., Galina H., *Hyperbranched Aromatic Polyesters, Macromolecular Symposia, 2007, 256(1), 112-119*
29. Ryczek A., Lechowicz J.B., *Polikondensacja kwasu nitrylotrioctowego z hydrochinonem, rozdział w "Trendy badań w naukach technicznych i przyrodniczych. Nauki techniczne i ścisłe", praca zbiorowa pod redakcją Leonarda Ziemiańskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2016*

Posiadam również w swoim dorobku naukowym publikacje spoza mojego głównego nurtu badań. Powstały one wskutek realizacji moich zainteresowań naukowych obejmujących metody numeryczne, algorytmy komputerowe i statystykę. Jestem współautorem czterech publikacji tego typu indeksowanych w bazie Journal Citation Reports:

30. Sanecki P., Lechowicz J., *The problem of complex curves in normal pulse polarography, Electroanalysis, 1997, 9(18), 1409-1415*
31. Król P., Lechowicz J.B., Król B., *Modelling the surface free energy parameters of polyurethane coats—part 1. Solvent-based coats obtained from linear polyurethane elastomers, Colloid and Polymer Science, 2013, 291, 1031–1047*
32. Król P., Król B., Lechowicz J.B., *Modelling the surface free energy parameters of polyurethane coats-part 2. Waterborne coats obtained from cationomer polyurethanes, Colloid and Polymer Science, 2014, 292(5), 1051-1059*
33. Ryczek A., Lechowicz J.B., Walczak M., Galina H., *Condensation polymerization of AB2 monomers – modeling and validation of model of polyreaction performed at the room temperature, Polimery, 2016, 61(11-12), 780-787*

oraz czterech prac spoza bazy JCR:

34. Kucaba-Piętał A., Lechowicz J., *Secondary flow in MHD, Zeszyty Naukowe Katedry Mechaniki Stosowanej, 1998, 6, 205-209*
35. Potoczek M., Lechowicz J., *Polymer Hydrogels in Forming Ceramics by Gelcasting Technique, Polish Ceramic Bulletin, 2002, 71, 219-223*
36. Król P., Król B., Lechowicz, *Badania nad modyfikacją poliuretanów przez wbudowywanie segmentów zawierających fluor, rozdział w "Modyfikacja Polimerów stan i Perspektywy w roku 2013", praca zbiorowa pod redakcją Ryszarda Stellera i Danuty Żuchowskiej, Tempo s.c., Wrocław 2013, 96-101*
37. Bartoszek L., Tomaszek J.A., Lechowicz J.B., *Differentiation of selected components in bottom sediments of Poland's Solina-Myczkowce complex of dam reservoirs, rozdział w: Progress in Environmental Engineering. Water, Waste Water Treatment and Environmental Protection Issues, Taylor & Francis Group, London 2015, 11-23*

Wyniki badań upowszechniałem również na konferencjach naukowych w kraju i za granicą (55 wystąpień, w tym 45 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora). W roku 1997

zorganizowaliśmy z prof. Henrykiem Galiną seminarium o zasięgu ogólnopolskim *Modelowanie w chemii i fizyce polimerów* w Rzeszowie w którym przyjąłem funkcję sekretarza Komitetu Organizacyjnego. Odniesiony sukces organizacyjny seminarium skłonił Władze Wydziału do powierzenia mi obowiązków sekretarza ogólnopolskiego Zjazdu PTChem i SITPChem, Rzeszów 1999. W kolejnym roku pełniłem rolę Sekretarza Komitetu Naukowego konferencji międzynarodowej *Polymer Networks'2000* w Krakowie. Sekretarzem Komitetu Organizacyjnego byłem także podczas konferencji *I Seminarium Sprawozdawcze z Realizacji Grantów KBN w zakresie Nauk Chemicznych* (1999) oraz *Modelling in Polymer Chemistry and Physics* (2004). W roku 2015 byłem członkiem Komitetu Organizacyjnego konferencji *8 Kongres Technologii Chemicznej „Surowce-Energia-Materiały”*.

Za działalność naukową oprócz nagrody Rektora Politechniki Rzeszowskiej za finalizację doktoratu otrzymałem też nagrodę zespołową Ministra Edukacji Narodowej oraz pięć zespołowych nagród J.M. Rektora Politechniki Rzeszowskiej. Otrzymałem też indywidualną nagrodę J.M. Rektora za działalność organizacyjną i dydaktyczną.

Uczestniczyłem jako pierwszy główny wykonawca w łącznie 4 indywidualnych projektach badawczych (KBN i MNiI) oraz jako wykonawca innych 5 grantów indywidualnych prowadzonych w Katedrze. Jako wykonawca uczestniczyłem też w realizacji 2 projektów celowych (KBN i MNiSW), 2 projektów rozwojowych oraz 1 projektu kluczowego. Uczestniczyłem też jako wykonawca w kilku umowach z Zakładami Chemicznymi Organika Sarzyna a w umowie finansowanej przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego zawartej z „LEDPOL” Lucjan Kułeczko, byłem kierownikiem. Wykonałem też dwie ekspertyzy dla potrzeb przemysłu. W wyniku realizacji umów z przemysłem zostałem współtwórcą jednego wdrożenia oraz jednego patentu na żywice poliestrowe.

VI. Plany realizacji dalszych badań naukowych

W najbliższym czasie planuję opracowanie redakcyjne kilku manuskryptów, obejmujących już wykonane badania symulacyjne.

W następnych latach planuję też rozwijać tematykę badawczą w zakresie analizy termicznej polimerów, którą zainteresowałem się w ostatnim czasie [21, 22]. Na tym polu mam zamiar specjalizować się w badaniach dynamicznej analizy termomechanicznej (DMA).

VII. Podsumowanie - dane bibliometryczne

1. Liczba publikacji w czasopismach indeksowanych w Web of Science - 30 (po doktoracie - 27) - liczba publikacji w czasopismach spoza ICR - 2 (po doktoracie - 2), liczba rozdziałów w monografiach - 5 (wszystkie po doktoracie)
2. Sumaryczny *Impact Factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania (zamiast IF'2019 jest IF'2017) - 34,936
3. Liczba cytowani: łącznie (bez autocytowań):
 - wg Web of Science – 242(191)
 - wg Scopus – 249 (204)
 - wg Google Scholar – 307
4. Indeks Hirscha: łącznie (bez autocytowań)
 - wg Web of Science – 7(7)
 - wg Scopus – 8(8)
 - wg Google Scholar – 9
5. Wystąpienia konferencyjne łącznie 55 (w tym po doktoracie 45).
6. Patenty: 1
7. Projekty badawcze: jako główny wykonawca: 4, jako wykonawca: 10

Wybrane pozycje literaturowe

1. Grassberger P., On correlations in „good” random number generators, *Physics Letters A*, 1993, **181**, 43
2. Galina H., Lechowicz J., An algorithm for Monte-Carlo modeling of stepwise crosslinking polymerization, *Computational Polymer Science*, 1995, **5**, 197
3. Gordon M., Scantlebury G.R., Non-random polycondensation: statistical theory of the substitution effect, *Transactions of the Faraday Society*, 1964, **60**, 604
4. Galina H., Lechowicz J.B., Mean-Field Kinetic Modeling of Polymerization: The Smoluchowski Coagulation Equation, *Advances in Polymer Science*, 1998, **137**, 135
5. Stauffer D., Coniglio A., Adam M., Gelation and critical phenomena, *Advances in Polymer Science*, 1982, **44**, 103
6. Prace Thomasa Malthusa (1766-1834) dotyczyły co prawda praw z pogranicza ekonomii i demografii ale wysnute wnioski na temat nieuchronności klęski głodu i nędzy obserwowanych przy rosnącym poziomie zamożności społeczeństwa i równoczesnym przyrostem ludności dotyczą sytuacji równoczesnego wzrostu dwóch parametrów z których jeden rośnie liniowo a drugi wykładniczo.
7. Stauffer D., Gelierungstheorie. Versäumte Zusammenarbeit von Physik und Chemie, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1998, **102**, 1672
8. Galina H., Lechowicz J., Para B., Sanecka B., Parametr cyklizacji w modelu kinetycznym nieliniowej polimeryzacji stopniowej, *Polimery*, 1994, **39**, 429
9. Ray T.S., Klein W., Crossover and the Breakdown of Hyperscaling in Long-Range Bond Percolation, *J.Stat.Phys.*, 1988, **53(3/4)**, 773

-
10. Stauffer D., Aharony A., *An Introduction to Percolation Theory*, Revised 2nd. Ed. (Taylor and Francis, London, 1994)
 11. Gupta A.M., Hendrickson R.C., Macosko C.W., Monte-Carlo description of Af homopolymerization - diffusional effects, *Journal of Chemical Physics*, 1991, **95**, 2097
 12. Galina H., Lechowicz J., Groszek G., A simple kinetic model of polymerization of an AB₂ monomer, *Polymer Networks'2000*, Polska, Kraków, 2000
 13. Holter D., Burgath A., Frey H., Degree of branching in hyperbranched polymers, *Acta Polymerica*, 1997, **48**, 30
 14. Polanowski P., Pakuła T., Studies of polymer conformation and dynamics in two dimensions using simulations based on the Dynamic Lattice Liquid (DLL) model, *Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**, 4022
 15. Schmaljohann D., Voit B., Kinetic evaluation of hyperbranched A(2)+B₃ polycondensation reactions, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2003, **12**, 679
 16. Galina H., Szustalewicz A., A kinetic approach to the network formation in an alternating stepwise copolymerization, *Macromolecules*, 1990, **23**, 3833
 17. Galina H., Lechowicz J.B., Monte Carlo simulation of A₂+B₃ copolymerization. Polymer networks and hyperbranched polymers, 19th Polymer Networks Group Meeting, Larnaka, Cypr, 2008
 18. Paul S., Zhu Y., Romain C. i in., Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates, *Chemical Communications* 2015, **51**, 6459
 19. Longo J.M., Sanford M.J., Coates G.W.: Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure–Property Relationships, *Chemical Reviews* 2016, **116**, 15167
 20. Hošťálék Z., Trhlíková O. Walterová Z. i in., Alternating copolymerization of epoxides with anhydrides initiated by organic bases, *European Polymer Journal* 2017, **88**, 433
 21. Mossety-Leszczak B., Kisiel M., Lechowicz J.B., Buszta N., Ostatek R., Włodarska M., Analysis of curing reaction of liquid-crystalline epoxy compositions by using temperature modulated DSC TOPEM[®], *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, przyjęte do druku (2019)
 22. Walczak M., Mossety-Leszczak B., Kisiel M., Lechowicz J.B., Kowal M., Surówka M., Thermal properties of multibranching polymers with poly(ϵ -caprolactone) arms, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (w trakcie recenzji, 2019)