

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

LESZEK JARECKI

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

Kierunki w teorii i modelowaniu układów polimerowych prezentowane podczas Kongresu IUPAC MACRO 2000^{*)}

RESEARCH TRENDS IN THEORY AND MODELING OF POLYMER SYSTEMS PRESENTED AT THE IUPAC MACRO 2000 CONGRESS IN WARSAW

Summary — Trends in research were discussed basing on nearly 60 presentations and posters shown at the title Section. Research topics included molecular dynamics, effects of external force fields, ordered surface structures and thin layers, polymerization reactions and effect of monomer structure on chain conformation. A variety of research methods were discussed — from strictly theoretical, analytical or computational to experimental model research on well-defined systems.

Key words: polymer systems, theory and modeling, computer simulation, analytical methods.

Zakres prac badawczych przedstawionych w ramach sekcji Kongresu IUPAC MACRO 2000 poświęconej teorii i modelowaniu układów polimerowych obejmuje tematykę od syntezy polimerów, poprzez ich strukturę do właściwości. Szereg prac doświadczalnych dotyczyło badań układów rzeczywistych o charakterze modelowym i o dobrze określonych cechach budowy. Mimo że w badaniach tych stosuje się metody doświadczalne, można je traktować jako dotyczące modelowania. Takie połączenie dwu różnych metod badawczych może być stymulujące, a przedstawione prace teoretyczne i doświadczalne są w wielu wypadkach komplementarne.

Pod względem tematycznym prezentacje można podzielić na następujące cztery grupy:

- zagadnienia dynamiki molekularnej,
- zachowanie się polimerów w polach sił zewnętrznych,
- kształtowanie się struktur w cienkich warstwach i na powierzchniach,
- reakcje polimeryzacji.

ZAGADNIENIA DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Klasycznym, a mimo to wciąż aktualnym i ważnym kierunkiem badań teoretycznych w polimerach są zagadnienia dynamiki molekularnej, ponieważ gwałtowny rozwój techniki komputerowej przyczynił się do ich intensyfikacji.

W pracach badawczych stosuje się metody symulacji komputerowej [1—7], a również analityczne podejścia do tych tematów wspomagane są metodami komputerowymi [1, 7].

^{*)} Jest to kolejny artykuł poświęcony tematyce przedstawionej w ramach Światowego Kongresu Polimerów IUPAC MACRO '2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.).

Charakterystyki dynamiki molekularnej, takie jak czas relaksacji w układach rozcieńczonych i skondensowanych giętkich łańcuchów lub czas relaksacji orientacji w układach o łańcuchach sztywnych i półsztywnych, odgrywają decydującą rolę w kształtowaniu się struktury oraz właściwości fizycznych i mechanicznych polimerów.

Prace z zakresu dynamiki molekularnej liniowych makrocząsteczek sztywnych i półsztywnych, w których zastosowano metody teorii pola oraz modyfikację równań falowych mechaniki kwantowej do modelowania właściwości dynamicznych makrocząsteczek, stanowią jeden z ważniejszych kierunków prowadzonych obecnie badań teoretycznych i doświadczalnych. Spowodowało to znaczny postęp prac w ostatnich latach.

Szczególnie cenne są tu wyniki modeli teoretycznych i symulacji komputerowych dotyczące właściwości rozтворów różnych polielektrolitów podlegających asocjacji [1]. Innym ważnym zagadnieniem jest kształtowanie i stabilność struktur nadcząsteczkowych w polielektrolitach. Budzi ono duże zainteresowanie ze względu na szerokie możliwości wykorzystania m.in. w farmakologii i aplikacjach biomedycznych. Omówione w [1], prowadzone na ten temat w ostatnich latach prace obejmują:

- teorię polielektrolitów asocjujących wraz z zagadnieniami stabilizacji wymiarów agregatów,
- kształtowanie się przestrzennego rozkładu agregatów,
- tworzenie żeli odwracalnych.

Najnowsze badania scharakteryzowane w [1] dotyczą modeli teoretycznych i symulacji komputerowych mających na celu określenie roli małych ilości dodatków powodujących rozpad agregatów oraz indukcję żelowania, a także roli przepływów w procesach asocjacji.

Nieco starsze opracowania odnoszą się do teorii żeli odwracalnych w polimerach telechelicznych. Teoria dynamiki molekularnej łańcuchów półsztywnych została zastosowana do układu łańcuchów telechelicznych z asocjującymi końcowymi grupami jonowymi [8].

Zaznaczył się też inny kierunek badań polegający na modyfikowaniu dynamicznych właściwości makrocząsteczek łańcuchowych w wyniku wbudowania dużych, upakowanych grup chemicznych o znacznej bezwładności. Symulacja komputerowa wskazuje, że w giętkich łańcuchach modyfikacja taka prowadzi do wzrostu temperatury zeszklenia, przedłużenia czasów charakterystycznych dynamiki molekularnej oraz zwiększenia obliczanego modułu sprężystości i modułów dynamicznych [2]. Wpływ ten został potwierdzony w badaniach doświadczalnych właściwości takich polimerów [2] oraz podobnych polimerów z wbudowanymi grupami typu *cardo* [9].

Badania metodą symulacji komputerowej prowadzą do wniosku, że obserwowane doświadczalnie efekty usztywnienia charakterystyk mechanicznych nie wynikają z agregacji makrocząsteczek, lecz z obecności w in-

dywidualnych łańcuchach dużych, masywnych grup. Zachowują się one jak punkty silnego zakotwiczenia w matrycy polimerowej i w ten sposób wpływają na dynamikę molekularną. Metoda symulacji komputerowej stanowi więc pożyteczne narzędzie w identyfikowaniu pochodzenia określonych efektów, może też służyć projektowaniu struktur molekularnych o żądanych właściwościach.

Duże podstawniki boczne obecne w łańcuchach w istotny sposób modyfikują widmo czasów relaksacji polimeru [9, 10]. Mechanizmy molekularne prowadzące do pojawienia się szybkich procesów relaksacji, widocznych w widmach dielektrycznych, magnetycznym rezonansie jądrowym lub dynamicznym rozpraszaniu światła, są stosunkowo słabo poznane. Zmiany w widmie relaksacji dielektrycznej i mechanicznej w temperaturze niższej od temperatury zeszklenia, pochodzące od rozbudowanych łańcuchów bocznych z nasyconymi strukturami pierścieniowymi, wskazują na występowanie przejść konformacyjnych również i w tak niskim przedziale temperatury [10].

Zastosowanie metody symulacji komputerowej jako narzędzia badawczego pozwalającego na wgląd w wewnętrzną strukturę i dynamikę molekularną silnie rozbudowanych makrocząsteczek pozwala na ominięcie znacznych ograniczeń technik doświadczalnych w precyzyjnym wyznaczaniu struktury i dynamiki w takich układach zarówno w przypadku pojedynczych makrocząsteczek, jak i układów makroskopowych [3]. Silnie rozbudowane makrocząsteczki i ich układy skondensowane mogą być stosunkowo łatwo generowane i badane jako systemy symulacji komputerowej, ze szczegółową analizą właściwości w skali molekularnej.

Metodę symulacji makrocząsteczek o rozbudowanej strukturze zastosowano do symulacji katenanów, gwiazd wieloramiennych, dendrymerów i mikrożeli [3, 4]. W ten sposób można śledzić uporządkowanie segmentów w takich strukturach w wyniku różnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, np. oddziaływań wyłączonej objętości, zwłaszcza w strukturach topologicznych prowadzących do dużej lokalnej gęstości segmentów. Symulacja komputerowa ułatwia znajdowanie, śledzenie i badanie różnorodnych rozkładów gęstości masy wewnątrz skomplikowanych struktur topologicznych makrocząsteczek ze specyficzną niejednorodną gęstością segmentów. Można wnioskować o zachowaniu się układów skondensowanych w powierzchniach międzyfazowych, membranach, bądź też w objętościowych układach trójwymiarowych. Z oceny parametrów dynamicznych, takich jak najdłuższy czas relaksacji, można badać i przewidywać właściwości reologiczne w stanie skondensowanym lub rozcieńczonym.

W przypadku silnie nieliniowej budowy makrocząsteczek polimeru lub mikrożeli znane koncepcje De Gennes'a, bezpośrednio związane z warunkami topologicznymi w układach giętkich makrocząsteczek liniowych, stają się niesłuszne [1]. Układ rozgałęzień w silnie roz-

budowanych makrocząsteczkach albo mikrożelach nie pozwala na wzajemną penetrację łańcuchów, taką jak w przypadku makrocząsteczek liniowych; teoria reptacji nie ma tu zastosowania. Odstępstwa od praw skalowania będą wyraźne także w przypadku makrocząsteczek z grupami polarnymi lub reaktywnymi, tworzącymi wiązania wodorowe lub inne wiązania niekowalencyjne w asocjacji międzycząsteczkowej. Znaczenie takich układów polimerowych jest coraz większe w związku z gwałtownym rozwojem m.in. biologii molekularnej i badań biochemicznych.

Zagadnienia związane z określaniem charakterystyk molekularnych, takich jak promień bezwładności lub ciężar cząsteczkowy w układach makrocząsteczek o rozbudowanej strukturze przedstawiono na przykładzie rozgałęzionych polisacharydów oraz celulozy w rozpuszczalniku tworzącym kompleksy metali; wykorzystano przy tym dane doświadczalne uzyskane metodami rozpraszania światła (statycznego lub dynamicznego) i badania lepkości oraz dynamicznych charakterystyk reologicznych [11].

Zainteresowanie strukturą i właściwościami makrocząsteczek o złożonej topologii rozgałęzień wyraża się w opracowywaniu doświadczalnych metod ich badania, np. metody charakteryzowania stanu rozgałęzień makrocząsteczek z zastosowaniem wielokanałowego chromatografu z ciągłą rejestracją danych z reometru kapilarnego i fotometrycznych danych rozpraszania światła [12]. Porównuje się tu różne modele hydrodynamiczne makrocząsteczek rozgałęzionych z wynikami doświadczalnymi.

W zagadnieniach dotyczących dynamiki molekularnej prowadzi się również prace z zastosowaniem matematycznych metod analitycznych. Model Rouse'a—Zimma użyto do badania dynamiki giętkich łańcuchów liniowych w roztworach rozcieńczonych w rozpuszczalniku o dużej lepkości [13]. Pozwoliło to na określenie wpływu dużej lepkości rozpuszczalnika na widmo czasów relaksacji, lepkość dynamiczną i zespolony moduł sprężystości, z uwzględnieniem oddziaływań wyłączonych objętości i towarzyszącego im spęcznienia makrocząsteczek. Podejście takie umożliwia — poprzez wprowadzanie różnorodnych założeń modelowych — identyfikowanie pochodzenia poszczególnych zmian dynamicznych właściwości układów polimerowych.

Zainteresowanie — ze względu na możliwości modyfikacji charakterystyk relaksacyjnych — budzi też znaczenie końcowych grup jonowych [14] w polimerach telechelicznych. Asocjacje jonowe w takich układach wpływają na czasy relaksacji, co ma znaczenie w wykorzystaniu półsztywnych polimerów telechelicznych do formowania włókien o dużej wytrzymałości.

Badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w układach sztywnych i półsztywnych łańcuchów w rozpuszczalnikach polarnych metodą dynamicznego rozpraszania światła (np. określanie stabilności struktur asocjacyjnych pochodnych celulozy w roztworach w po-

lu przepływu ścinającego) ma duże znaczenie w zrozumieniu skomplikowanych zachowań polimerów ciekłokrystalicznych [14, 15]. Oddziaływania pomiędzy grupami polarnymi łańcuchów polimeru prowadzą do obserwowanych doświadczalnie asocjacji, które powodują spowolnienie procesów relaksacyjnych; jest to bardzo ważne z punktu widzenia przetwarzania i formowania polimerów.

Dynamika molekularna znajduje odbicie we właściwościach polimerów w stanie stałym. Wczesne badania wykazały, że przejściom kinetycznym i fazowym takich polimerów, np. zeszkleniu lub topnieniu struktur krystalicznych, towarzyszą zasadnicze zmiany ruchliwości molekularnej [9, 16—20]. Zaproponowano nowe doświadczalne metody badania ruchliwości molekularnej w takich przypadkach [16]. Na przykład, metoda odwrotnej chromatografii gazowej, zastosowana do stałego polimeru w postaci drobnego proszku lub rozproszonego na odpowiednio dobranym obojętnym podłożu, pozwala na zbadanie przemiany w temperaturze zeszklenia, topnienia, przejść ciekłokrystalicznych itp. Inną spośród tych metod jest badanie emisji dodatków luminescencyjnych wprowadzonych w małych stężeniach do polimeru [16]. Na podstawie zmian intensywności fosforescencji śledzi się przejścia związane z ruchliwością grup bocznych w łańcuchach polimeru lub z uporządkowaniem w polimerach ciekłokrystalicznych. Emisja fluorescencyjna ulega gwałtownym zmianom w temperaturze zeszklenia, co może służyć do badania kinetyki tego przejścia w świetle dynamiki molekularnej

Dynamika zmian czynnika struktury wyznaczonego metodą optyczną stanowi odzwierciedlenie dynamiki molekularnej w układach polimerowych. Można w taki sposób analizować przebieg procesów relaksacyjnych, m.in. w układach splątanych łańcuchów w skondensowanych homopolimerach lub w nieuporządkowanych i uporządkowanych strukturach kopolimerów blokowych. W punkcie przejścia strukturalnego porządek↔nieporządek następuje drastyczne zaburzenie molekularnych ruchów relaksacyjnych. Metoda optyczna umożliwia identyfikację relaksacji związanych z autodyfuzją makrocząsteczek oraz dwóch rodzajów ruchów konformacyjnych: typu Rouse'a i ruchów reptacyjnych wynikających z topologii splątań [17].

Widmo dielektryczne związane z ruchami segmentów dipolowych zawierających grupy funkcyjne z asymetrycznym rozkładem ładunku elektrycznego dostarcza w zmiennym polu elektrycznym informacji o dynamice molekularnej i charakterze sprzężenia grup dipolowych z sąsiednimi grupami atomów. Metoda spektroskopii dielektrycznej pozwala na badanie zachowania się charakterystyk takich jak czasy relaksacji, stratność lub podatność dielektryczna w warunkach różnych przestrzennych ograniczeń makrocząsteczek polimeru. Ograniczenia te mogą wynikać z określonej struktury układu, m.in. z uporządkowania fazowego w kopolime-

rach blokowych, bądź z obecności krystalitów w polimerach krystalicznych.

Badanie charakterystyk dynamiki molekularnej za pomocą tej metody w homopolimerze tlenku etylenu (PEOX) oraz dwu i trójblokowych jego kopolimerach z ataktycznym polioksybutylenem (PEOX-PBOX, PEOX-PBOX-PEOX) w obecności krystalicznych bloków PEOX, pozwala badać rolę ograniczeń przestrzennych w dynamice segmentów amorficznych w obszarach pomiędzy krystalitami [18]. Ruchy całego łańcucha są drastycznie ograniczane przez obszary fazy krystalicznej i domeny szkliste w kopolimerze blokowym. Stwierdzono występowanie pewnej krytycznej długości bloku łańcucha, po przekroczeniu której efekty ograniczeń przestrzennych w dynamice segmentów nie występują.

POLIMERY W POLACH SIŁ ZEWNĘTRZNYCH

Ważnymi zagadnieniami z punktu widzenia poznawczego oraz przetwórstwa polimerów są zależności dynamiki molekularnej i kształtowania się struktury od ciśnienia, naprężeń, oddziaływań pól elektrycznych i magnetycznych oraz przepływów o różnej charakterystyce geometrycznej [21–23]. Właściwości fazowe cieczy polimerowych w przestrzeni ciśnienie/objętość/temperatura (PVT) także mogą być przedmiotem symulacji komputerowej. Przykład stanowi zastosowanie procedur komputerowych do badania dynamiki molekularnej ciekłego *n*-undekanu pod ciśnieniem hydrostatycznym w zakresie do 2 tysięcy MPa [6]. Uzyskane wyniki wykazały dobrą zgodność z dostępnymi w literaturze danymi doświadczalnymi. Zastosowana metoda umożliwia badanie zmian konformacyjnych w zależności od ciśnienia, objętości i temperatury, a także daje odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu ciśnienie wpływa na konfigurację makrocząstek łańcuchowych. Z otrzymanych wyników wnioskuje się, że udział izomerów *trans* zmniejsza się ze wzrostem temperatury, ale jest mało wrażliwy na ciśnienie, nawet w tak szerokim zakresie jego wartości.

Modele teoretyczne giętkich łańcuchów polimerowych, oparte na klasycznym przybliżeniu izomerów obrotowych, pozwalają na opisywanie przejść konformacyjnych pod wpływem zewnętrznych sił rozciągających oraz na badanie konformacyjnych stanów łańcucha w warunkach deformacji molekularnej i towarzyszącej temu orientacji segmentów [21].

Zastosowanie komputerowej metody Monte Carlo [24] do generacji łańcucha izomerów obrotowych (modelu zaproponowanego w latach sześćdziesiątych przez Flory'ego) pozwala na wyznaczenie poprawnych udziałów izomerów z odpowiednio dobranymi parametrami energetycznymi w zdeformowanym łańcuchu [21]. Przykład obliczenia numerycznego z zastosowaniem pakietu oprogramowania komputerowego firmy Molecular Simulations Incorporated dotyczył PET. Prowadzenie takich obliczeń jest potrzebne, na przykład, w

celu określenia orientacji segmentów w formowaniu włókien poliestrowych ze stanu stopionego. Prawo elastooptyki z niegaussowską statystyką konformacyjną łańcuchów, (np. rozkładów z odwrotną funkcją Langevina) okazuje się nieodpowiednie w matematycznym modelowaniu tego zjawiska pod kątem oceny stanu orientacji molekularnej. Badanie orientacji rzeczywistych segmentów chemicznych metodą symulacji komputerowej wykazało znaczne różnice w orientacji segmentów mniej lub bardziej sztywnych występujących w łańcuchu PET [21]. Sztywniejsze segmenty tereftaloilowe orientują się trudniej niż bardziej giętkie segmenty oksyetylenowe. Zróżnicowanie orientacji różnych segmentów rzeczywistych powinno znaleźć odzwierciedlenie we współczynnikach elastooptyki, charakterystykach polimerów piezoelektrycznych i innych zależnościach pochodnych. Poprawny opis orientacji różnych rodzajów rzeczywistych segmentów w łańcuchu jest też niezbędny m.in. do określania stopnia polaryzacji i obliczeń deformacji układów usieciowanych.

Kształtowanie się struktur ferroelektrycznych i orientacyjnych przejść fazowych w układach sztywnych, wydłużonych cząstek obdarzonych elektrycznymi momentami dipolowymi w polu przepływu rozciągającego jest ważnym zagadnieniem formowania włókien o nieliniowych właściwościach optycznych. Wpływ jednoosiowego rozciągania układów takich cząstek na termodynamikę, fazy orientacyjne (izotropowa, nematyczna, ferroelektryczna) i na diagram fazowy przedyskutowano na podstawie energii swobodnej Onsagera z orientacyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, dipolowymi i wyłączonej objętości oraz na podstawie entropii orientacji w przybliżeniu średniego pola [22]. Przepływ rozciągający wywiera na ogół silny wpływ na diagram fazowy, chociaż znaleziono trzy zakresy intensywności rozciągania charakteryzujące się różnym tego rodzaju wpływem. Zastosowanie klasycznej teorii pola skłania do przypuszczenia, że przepływ rozciągający stabilizuje fazę ferroelektryczną w pełnym zakresie oddziaływań wyłączonej objętości.

STRUKTURY UPORZĄDKOWANE, POWIERZCHNIE, CIENKIE WARSTWY

Zagadnienia związane z powstawaniem różnych struktur w polimerach — od trójwymiarowych kryształów poprzez dwuwymiarowe powierzchnie do jednowymiarowych struktur fibrylarnych — są w dalszym ciągu jednym z ważniejszych kierunków badawczych. Widać jednak wyraźny wzrost zainteresowania strukturami w cienkich błonach, membranach, powierzchniach międzyfazowych i innych tego typu postaciach, w badaniach modelowych zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych. Wiąże się to z ogólną tendencją badania kształtowania się struktur w zakresie nanoskopowym i istotnych wynikających z tego efektów makroskopowych.

Mimo szeroko zakrojonych, prowadzonych od dość dawna prac badawczych nad kształtowaniem się trójwymiarowych struktur typu krystalicznego, metoda symulacji komputerowej okazała się wyjątkowym narzędziem pokazującym szczegóły molekularnego procesu powstawania kryształu w układzie giętkich łańcuchów polimeru i znaczenie krystalizacji w przetwórstwie polimerów [7, 25–27]. Zastosowano ją do badania mechanizmów molekularnych krystalizacji liniowych oligomerów i polimerów z fałdowaniem się łańcuchów. Udało się w ten sposób przeprowadzić „doświadczenie komputerowe”, które pokazuje przebieg reorganizacji makrocząsteczki do postaci sfałdowanej, typowej dla kryształu polimeru (po zaadsorbowaniu makrocząsteczki na powierzchni rosnącego kryształu). Zanim nastąpi przekształcenie w układ lamelarny, tworzy się cienka monomolekularna warstwa na powierzchni wzrostu. Warstwa ta ma postać membrany w stanie wysoce niestabilnym, z silnie zaznaczoną dyfuzją elementów pomiędzy nią a macierzystą fazą stopionego polimeru.

Przykładem stosowania metod symulacji Monte Carlo oraz klasycznej teorii oddziaływań w przybliżeniu pola samouzgodnionego jest badanie przejść fazowych w symetrycznym dwublokowym kopolimerze w przestrzeni ograniczonej do cienkiej błony, pomiędzy dwiema nieskończonymi półprzestrzeniami [28, 29]. Specyfiką układu są przyciągające oddziaływania pomiędzy ograniczającymi równoległymi ścianami a jednym blokiem w kopolimerze.

Diagram fazowy i przejścia fazowe prowadzące do uporządkowania domenowego oraz ich rzędy zostały określone metodą pola samouzgodnionego w zależności od parametru niekompatybilności oraz grubości cienkiej warstwy kopolimeru. Metoda ta, z zastosowaniem gaussowskiego przybliżenia statystyki konformacyjnej łańcuchów, pozwala na określenie różnych struktur uporządkowania domenowego, silnie uzależnionych od relacji pomiędzy grubością warstwy, średnimi wymiarami statystycznymi makrocząsteczki i parametrem niekompatybilności kopolimeru.

Gdy warstwy są bardzo cienkie lub kopolimer jest niekompatybilny, symulacja przewiduje przejście pomiędzy równolegle zorientowaną strukturą lamelarną, a strukturą zorientowaną prostopadle. W wyniku zmniejszenia grubości warstwy albo osłabienia oddziaływań powierzchniowych następuje zmiana rzędu przejścia fazowego z pierwszego do drugiego.

Zastosowanie metod komputerowych pozwala na lepsze zrozumienie obserwowanych procesów kształtowania się struktury w cienkich warstwach, błonach i membranach. Na przykład, szybkie schłodzenie mieszaniny dwuskładnikowej do obszaru niestabilności diagramu fazowego prowadzi do dekompozycji faz typu spinodalnego. Proces ten, przebiegający w warunkach oddziaływania z powierzchniami ograniczającymi, prowadzi do orientacji kierunku wzrostu struktur, odpowiedniej do układu powierzchni. Ewolucje fal spinodal-

nych i struktur trójwymiarowych były badane komputerowo prostą metodą Monte Carlo. Oddziaływania z powierzchnią są na tyle silne, że w istotny sposób modyfikują amplitudę fali spinodalnej, podczas gdy jej długość pozostaje stała [30].

Ewolucję powierzchni międzyfazowych opisuje się także metodą śledzenia charakterystyk Eulera w procesach rozpadu spinodalnego mieszanin oraz badania topologii kształtującej się struktury w procesach separacji faz. Stosowanie tej metody w teoretycznym i komputerowym badaniu kształtowania się powierzchni w stopionych kopolimerach i ich mieszaninach z homopolimerami podczas przejść fazowych daje interesujące wyniki [31, 32].

Uporządkowanie molekularne badano doświadczalnie w cienkich warstwach kopolimerów amfifilowych rozpylonych na powierzchni wody, gdzie poszczególne elementy kopolimeru mogą w odpowiednich warunkach termodynamicznych podlegać separacji [33]. Prowadzi to do zmiany właściwości warstwy będącej w bezpośrednim kontakcie z wodą oraz silnej zmiany właściwości kapilarnych powierzchni wody. Informacje o uporządkowaniu łańcuchów kopolimeru w takiej warstwie otrzymuje się metodą odbicia neutronów. Badania dotyczyły dwóch różnych kopolimerów tlenu etylenu.

REAKCJE POLIMERYZACJI

Odrębna grupa badań dotyczy teorii i symulacji komputerowej reakcji polimeryzacji. Kilka referatów oraz plakatów przedstawionych na Sesji na pewno nie reprezentuje wszystkich ważnych kierunków badań w tej dziedzinie, ale pokazuje stosowanie nowych metod badawczych w celu wyjaśnienia i interpretacji ważnych zagadnień polimeryzacji.

Jednym z nich jest wpływ powtarzających się fragmentów z poprzecznymi sztywnymi grupami aromatycznymi i z tetraedrycznymi centrami węglowymi w polimerach otrzymanych z nowych pochodnych cyklopropanu i tlenu etylenu na drugorzędową strukturę tych polimerów [34]. Obliczenia teoretyczne przewidują różne interesujące konformacje łańcuchów i struktury helikoidalne.

Obliczenia *ab initio* entalpii i energii swobodnej redystrybucji termodynamicznie niestabilnych wiązań w modelowych polioksydisililenach oraz ich porównanie z hipotetycznymi reakcjami w innych polimerach pozwalają na wnioskowanie o charakterze stabilności termicznej polimerów [35]. Podobne obliczenia, dotyczące kompleksów modelowego disiloksanolu z wodą i kwasem mrówkowym, umożliwiają zrozumienie i wyjaśnienie roli kompleksów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi w reakcji kondensacji oligosiloksanoli oraz większej reaktywności końcowych siloksanowych wiązań łańcucha [36].

Skuteczną metodą badania wpływu różnych struktur monomeru na aktywność polimeryzacji są obliczenia

komputerowe znanymi metodami chemii kwantowej. Wzrost aktywności ze wzrostem liczby atomów azotu w heterocyklicznym pierścieniu monomerycznych winyloazoli wiąże się ze zmianą rozkładu ładunku i poziomów energetycznych grup winylowych. Z analizy obliczeń wynika zwiększenie właściwości elektroakceptorowych kosztem elektronodonorowych ze wzrostem liczby atomów N [37].

Metody symulacji komputerowej stały się również pożytecznym narzędziem przewidywania rozkładu ciężaru cząsteczkowego polimerów w różnych warunkach ich syntezy. W referacie [38] przedyskutowano uzyskane metodą Monte Carlo rozkłady ciężaru cząsteczkowego produktów polimeryzacji wobec inicjatorów dwu- i wielofunkcyjnych. Przewidywane rozkłady są węższe niż otrzymane w przypadku polimeryzacji pod wpływem inicjatorów jednofunkcyjnych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione w ramach omawianej sekcji prace (referaty i plakaty) stanowią odbicie ważnych kierunków w badaniach teoretycznych nad polimerami. Dotyczą one głównie symulacji komputerowej dynamiki makrocząstek o różnej strukturze chemicznej i topologicznej, oddziaływań międzycząsteczkowych, struktur międzycząsteczkowych oraz przejść fazowych. Dużym zainteresowaniem cieszy się tematyka kształtowania się struktury w cienkich warstwach i powierzchniach międzyfazowych, a także wykorzystanie metod symulacji komputerowej procesu polimeryzacji i badania różnych jego aspektów również metodami komputerowymi. Nie zmienia to oczywiście znaczenia i roli badań teoretycznych o charakterze analitycznym, z dużym powodzeniem wykorzystujących teorie współczesnej fizyki i chemii (De Gennes, De Cloizeaux, Grosberg, Khokhlov, Doi, Edwards).

Zabrakło natomiast prac z dziedziny polimerów o znaczeniu biologicznym (zwłaszcza z zastosowaniem symulacji komputerowej), która ze względu na znaczenie medyczne stała się jednym z najważniejszych kierunków badawczych. Niewiele było także prac dotyczących teorii i modelowania polimerowych układów ciekłokrystalicznych oraz teorii przemian fazowych (np. krystalizacji) w różnych warunkach zewnętrznych. Odczuwało się też brak opracowań teoretycznych dotyczących sieci polimerowych, ich struktury, właściwości, bądź kształtowania. Mogło to mieć związek z odbywającą się tydzień później w Krakowie konferencją „Polymer Networks ‘2000”, gdzie swoje referaty przedstawili m.in. J. Mark, K. Dušek, R. F. T. Stepto i Yu. Gotlib.

LITERATURA

1. Khokhlov A. R.: „Phase equilibria, structure and dynamics in the solutions of associating polymers”, World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, Warsaw July 2000, Abstracts 2, str. 502.
2. Farmer B. L., Bharadwaj R. K., Berry R. J.: „Molecular dynamics simulations of norbornene-POSS polymers”, *ibid*, str. 500.
3. Pakuła T.: „Structure and properties of single complex macromolecules and of related bulk systems”, *ibid*, str. 510.
4. Polanowski P., Jung J., Pakuła T.: „Studies of polymer conformation and dynamics in 2D using simulations based on the dynamic lattice liquid model”, *ibid*, str. 552.
5. Karmilov I., Mazo M., Balabaev N., Oleinik E.: „Computer simulation of the structure, dynamics and macroscopic properties of *n*-paraffin C₅₀ and random copolymers of ethylene and propylene”, *ibid*, str. 539.
6. Abe A., Takeda T., Hiejima T., Furuya H.: „Thermodynamics of polymeric fluids — effects of volume on the configurational entropy of chain molecules”, *ibid*, str. 497.
7. Yamamoto T., Shimizu T.: „Molecular dynamics simulations of crystallization; from oligomers to polymers”, *ibid*, str. 507.
8. Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Kovalenko J. N., Mologin D. A.: *J. Chem. Phys.* 1994, 110, 6039.
9. Tanaka A., Kozono Y., Yamada M., Yamaguchi C.: „Molecular motion and ultrasonic properties of cardo polymers”, World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, Warsaw July 2000, Abstracts 2, str. 536.
10. Radić D., Hormazábal A., Paguey C., Gargallo L., Diaz Calleja R, Sanchis M. J., Garcia Bernabe A.: „Dynamic mechanical and dielectric behaviour of poly-metacrylates containing rings in the side chains”, *ibid*, str. 506.
11. Burchard W.: „Structure formation in moderately concentrated solution”, *ibid*, str. 527.
12. Brun Y.: „Branching calculation in polymers using multidetector size exclusion chromatography”, *ibid*, str. 525.
13. Szorek R.: „Dynamics of linear flexible polymers in dilute solutions at finite polymer concentration”, *ibid*, str. 535.
14. Dereszewska A., Rutkowska M., Olayo R.: „Investigation of molecular dynamics of semirigid lyotropic liquid crystalline polymers by dielectric spectroscopy”, *ibid*, str. 512.
15. Tsunashima T.: „Dynamics of cellulose in solution under simple shear flow”. *ibid*, str. 499.
16. Guillet J.: „Chromatographic and luminescent studies on molecular motion in polymers”, *ibid*, str. 511.
17. Sigel R., Chrissopoulou K., Pispas S., Anastasiadis S. H., Vlassopoulos D., Hadjichristidis N., Fytas G.: „Dynamic structure factor of diblock copolymers near the ordering transition”, *ibid*, str. 517.
18. Pissis P., Kyritsis A., Mai S.-M., Booth C.: „Comparative dielectric studies of polymer dynamics in homopolymers and in di- and triblock copolymers”, *ibid*, str. 515.

19. Park H. S., Chang T.: „Methyl yellow diffusion in *n*-alkanes and *n*-alkohols: Effect of the solute-solvent interactions”, *ibid*, str. 540.
20. Park H. S., Chang T.: „Small molecule diffusion in oligomers”, *ibid*, str. 541.
21. Cail J. I., Stepto R. F. T., Taylor D. J. R., Jones R. A., Ward I. M.: „Computer simulation studies of the orientational behaviour of PET chains”, *ibid*, str. 501.
22. Jarecki L.: „Effects of elongational flow on orientational phase transitions in systems of rigid elongated dipole particles”, *ibid*, str. 516.
23. Lyulin S., Gotlib Yu.: „RIS theory of Kerr effect in a strong field for chains with permanent and induced dipole moments”, *ibid*, str. 518.
24. Stepto R. F. T., Cail J. I., Taylor D. J. R.: *Polimery* 2000, 45, 455.
25. Piórkowska E.: *Polimery* 2001, 46, 323.
26. Jarecki L.: *Polimery* 2001, 46, 335.
27. Jarecki L.: *Polimery* 2001, 46, 420.
28. Binder K., Geisinger T., Müller M.: „Phase behavior and structure of diblock copolymers confined between walls: Monte Carlo simulations and self-consistent field calculations”, World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, Warsaw July 2000, Abstracts 2, str. 509.
29. Müller M., Binder K., Albano E. V.: „Non-monotonous crossover between capillary condensation and interface localization/delocalization transition in binar polymer blends”, *ibid*, str. 550.
30. Rysz J., Budkowski A., Ermer H., Bernasik A., Kowalski K., Brenn R.: „The dynamics of the spinodal decomposition in thin polymer films by depth profiling techniques and Monte Carlo simulations”, *ibid*, str. 551.
31. Hołyst R.: „Surfaces in copolymer melts and homopolymer blends”, *ibid*, str. 523.
32. Aksimentiev A., Hołyst R.: *Polimery* 2001, 46, 307.
33. Miller A. F., Milling A. J., Richards R. W.: „Organisation and long wavelength dynamics in polymer films”, World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, Warsaw July 2000, Abstracts 2, str. 514.
34. Dossi E., Bennetto D., Oalkey M. T., Alder R. W.: „Anionic ring-opening polymerisation of new cyclopropanes and oxiranes: conformational control by quaternary carbon centres”, *ibid*, str. 531.
35. Cypryk M.: „Thermochemistry of redistribution of polyethers to polyacetals and polyalkylenes. Comparison with analogous redistribution of polysilaneethers, $[(Me_2Si)_mO]_n$, to polysiloxanes and polysilanes”, *ibid*, str. 529.
36. Cypryk M.: „Mechanism of the acid-catalysed condensation of oligosiloxanols. Comparison of kinetic results with theoretical calculations”, *ibid*, str. 553.
37. Kizhnyaev V. N., Bazhenov D. N., Ratovskii G. V., Smirnov A. I.: „Comparative estimation of polymerization activity of azole vinyl derivatives”, *ibid*, str. 530.
38. Szymański R.: „Monte Carlo simulations of polymerization initiated with multifunctional initiator proceeding with reshuffling of polymer segments”, *ibid*, str. 532.

Otrzymano 26 IX 2001 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim**, **krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.