

# POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Od Redakcji

Niniejszy zeszyt „Polimerów” zawiera publikacje opracowane na podstawie referatów i wybranych komunikatów wygłoszonych podczas Sekcji Polimerowej 58. Zjazdu Naukowego PTChem, który odbył się w Gdańsku we wrześniu 2015 r.

Zespół Redakcyjny serdecznie dziękuje prof. dr. hab. Andrzejowi Dworakowi z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze za inicjatywę wydania tego zeszytu oraz za pomoc w jego przygotowaniu.

## Modelowanie kinetyki polimeryzacji jako narzędzie badania jej mechanizmu i przewidywania przebiegu<sup>\*)</sup>

Ryszard Szymański<sup>1), \*\*)</sup>, Stanisław Sosnowski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.387](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.387)

**Streszczenie:** Na podstawie własnych, wcześniejszych publikacji wykazano użyteczność modelowania kinetyki reakcji w badaniu mechanizmów polimeryzacji oraz w przewidywaniu jej przebiegu, z uwzględnieniem ewolucji cech molekularnych takiego procesu. Przedstawione przykłady modelowania (ko)polimeryzacji pozwoliły na zrozumienie przyczyn wolniejszego przebiegu polimeryzacji 1,3-dioksolanu niż 1,3-diokssepanu, wyjaśnienie różnic dotyczących stopnia rozgałęzienia makrocząsteczek otrzymywanych w wolnorodnikowej i kontrolowanej rodnikowej polimeryzacji akrylanów, ocenę wpływu różnych stałych szybkości homopropagacji na rozkład mas molowych w kopolimeryzacji bezładnej, przewidywanie ewolucji kopolimeryzacji odwracalnej w dochodzeniu do stanu równowagi termodynamicznej oraz weryfikację hipotezy tłumaczącej niektóre cechy wymiany segmentalnej w polimeryzacji laktydu.

**Słowa kluczowe:** kinetyka polimeryzacji, mechanizm polimeryzacji, modelowanie kinetyki polimeryzacji, Monte Carlo, polimeryzacja.

## Modeling of polymerization kinetics as a tool for investigation of mechanism and predicting progress

**Abstract:** The paper discusses the usefulness of modeling the kinetics of polymerization processes in studying their mechanism and predicting the progress, including evolution of their molecular characteristics. The

<sup>1)</sup> Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź.

<sup>\*)</sup> Materiał zawarty w artykule był prezentowany podczas Sekcji Polimerowej 58. Zjazdu Naukowego PTChem w Gdańsku, który odbył się w dniach 21–25 września 2015 r.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji, email: [rszymans@cbmm.lodz.pl](mailto:rszymans@cbmm.lodz.pl)

presented examples of modeling (co)polymerization helped to clarify some important issues: (1) understanding why polymerization of 1,3-dioxolane is slower than polymerization of 1,3-dioxepane, (2) explanation for the differences in the extent of branching in radical polymerizations of acrylates, proceeding as free radical and controlled radical processes, (3) evaluation of the impact of the differences in homopropagation rate constants on the molar mass distribution in random copolymerization, (4) predicting the evolution of reversible copolymerization up to the state of thermodynamic equilibrium and (5) verification of the hypothesis explaining some characteristics of the segmental exchange in polymerization of lactide.

**Keywords:** kinetics, mechanism, modeling, Monte Carlo, polymerization.

Badanie kinetyki polimeryzacji polega na poszukiwaniu eksperymentalnej zależności różnych cech badanego układu od czasu przebiegu procesu oraz warunków jego prowadzenia. Badaną cechą może być konwersja monomeru (lub komonomerów), lub dowolna mierzalna właściwość takiego układu. Najczęściej jest to, poza konwersją, rozkład mas molowych produktu (pełny lub wyrażony przez standardowy wskaźnik: dyspersję – stosunek wagowo średnich i liczbowo średnich mas molowych  $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ), skład i mikrostruktura kopolimeru lub cecha strukturalna produktu, np. gęstość rozgałęzień. Ocena zmienności podanych cech w funkcji konwersji jest także badaniem kinetyki procesu, chociaż nie umożliwia bezpośredniej oceny współczynników szybkości zachodzących reakcji.

Celem badania kinetyki procesów polimeryzacyjnych jest najczęściej optymalizacja ich przebiegów. Równie ważne jest określenie mechanizmu (ko)polimeryzacji, podobnie jak w wypadku reakcji związków małowagowych, gdzie badanie ich kinetyki jest jednym z narzędzi służących poznaniu mechanizmu przebiegających reakcji.

Artykuł przedstawia omawiane zagadnienie na przykładach symulacji przeprowadzonych przez autorów, ze szczególnym zaznaczeniem celów, jakie zostały w nich osiągnięte.

## PODSTAWY METODOLOGICZNE

Reakcje z udziałem polimerów (jako substratów i/lub produktów), w przeciwieństwie do reakcji związków małowagowych, stwarzają dodatkowe możliwości badania ich kinetyki, wynikające z tego, że polimer nie jest indywidualnym chemicznym lecz układem złożonym z makrocząsteczek, różniących się co najmniej wielkością (stopniem polimeryzacji). Przykładem jest najprostszy układ polimeryzacyjny: żyjąca homopolimeryzacja z jednym typem rosnących łańcuchów:



Schemat A

gdzie: M – monomer oraz jednostka monomeryczna polimeru, X – początek rosnącego łańcucha, najczęściej zawierający fragment (lub całość) cząsteczki inicjatora polimeryzacji,  $k_p$  – stała szybkości propagacji polimeryzacji.

Różnice stopnia polimeryzacji są konsekwencją statystycznej natury procesu – indywidualne łańcuchy przyłączają cząsteczki monomeru nie w tym samym czasie, odstępy między kolejnymi przyłączeniami nie są równe, lecz są określone losowo. Ta losowość wynika z molekularnej natury reakcji: chaotyczne ruchy Browna doprowadzają do kontaktu reagentów po upływie przypadkowo określonego czasu. O statystyce rozkładu tych odstępów między kolejnymi przyłączeniami monomeru decydują różne czynniki, z których najważniejszymi są stężenia reagentów. O efektywności zajścia reakcji kontaktujących się cząsteczek decyduje, również w sposób statystyczny, głównie ich energia związana z temperaturą, ale też i inne czynniki, jak np. konformacja lub względne przestrzenne ukierunkowanie reagujących cząsteczek.

W wypadku bardziej złożonych układów polimeryzacyjnych różnice między indywidualnymi makrocząsteczkami są większe: oprócz różnic w masach molowych występują, wspomniane już, różnice strukturalne różnego typu. Taka różnorodność pozwala na, większą niż w przypadku reakcji związków małowagowych, skuteczność badań kinetycznych, mających na celu określenie mechanizmów reakcji.

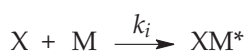
Należy jednak pamiętać, że – podobnie jak w wypadku reakcji związków małowagowych – badania kinetyczne mogą tylko potwierdzić, że dany mechanizm reakcji jest możliwy, lecz nie są dostatecznym dowodem na jego słuszność. Zgodność obserwowanej kinetyki danego procesu polimeryzacyjnego z proponowanym mechanizmem jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do stwierdzenia, że proces przebiega w określony sposób. Badania kinetyczne pozwalają więc na falsyfikację rozważanych mechanizmów procesów polimeryzacyjnych. Ta falsyfikacja może być bardziej skuteczna niż w wypadku reakcji związków małowagowych, ponieważ jest możliwe porównywanie zmian kinetycznych większej liczby właściwości układu: poza stężeniami reagentów także cech strukturalnych produktu oraz rozkładów liczbowo lub wagowo średnich mas molowych łańcuchów (ko)polimeru.

## MODELE PROCESÓW POLIMERYZACYJNYCH

Badania kinetyczne procesów polimeryzacyjnych zawsze wiążą się (czasem w sposób domyślny) z możliwymi modelami je opisującymi. Modelem dane-

go procesu polimeryzacyjnego nazywamy opis jego przebiegu przedstawiony w dowolnej formie, ale na tyle szczegółowo, że jest możliwe określenie w jednoznaczny sposób, jaki produkt się tworzy i jak następuje ewolucja analizowanych cech układu. Im model jest bardziej szczegółowy, tym więcej cech układu polimeryzacyjnego opisuje.

Najczęściej stosowana forma modelu procesu polimeryzacyjnego obejmuje zestaw równań chemicznych opisujących reakcje zachodzące w układzie i przypisanych im parametrów kinetycznych (stałych lub współczynników szybkości reakcji; zależność ich wielkości od różnych czynników też może być rozważana). Przykładem takiego opisu modelu polimeryzacji jest schemat A, uzupełniony równaniem chemicznym (lub zestawem równań) określającym sposób inicjowania, np.:



#### Schemat B

gdzie: X – inicjator oraz początek rosnącej makrocząsteczki,  $k_i$  – stała szybkości inicjowania.

Jeżeli stała szybkości propagacji żyjącego unimeru ( $XM^*$ ) nie różni się od stałych szybkości większych rosnących łańcuchów, a układ polimeryzacyjny jest żyjący (tzn. utworzone centra aktywne nie ulegają reakcji zakończenia), bez reakcji ubocznych (jak np. międzyłańcuchowa wymiana segmentalna), to schematy A i B stanowią pełny opis modelu homopolimeryzacji. Jeśli rozważany proces homopolimeryzacji nie jest żyjący, to wymieniony zestaw równań chemicznych należy uzupełnić odpowiednimi równaniami chemicznymi opisującymi zakończenie propagacji i ewentualnie różne reakcje uboczne, jak np. przeniesienie na monomer, polimer, czy rozpuszczalnik.

Innym, bardziej szczegółowym sposobem przedstawienia modelu procesu polimeryzacyjnego jest sformułowanie zestawu kinetycznych równań różniczkowych opisujących zmiany stężeń reagentów, w tym powstających i zmieniających się makrocząsteczek. Taki zestaw równań, stworzony na różnych poziomach dokładności opisu polimeryzacji, umożliwia modelowanie ewolucji tylko podstawowych cech układu polimeryzacyjnego, albo większej ich liczby.

Najbardziej ogólny opis modelu polimeryzacji za pomocą równań różniczkowych, udostępniający wyłącznie konwersję monomeru (i cechy od niej zależne, jak np. średnia liczbowa masa molowa polimeru), obejmuje ograniczoną maksymalnie liczbę tych równań, pozwalającą jednak obliczyć szybkość zużycia monomeru. W wypadku modelu homopolimeryzacji żyjącej, opisanej równaniami chemicznymi na schematach A i B, odpowiedni zestaw równań różniczkowych jest następujący:

$$\frac{d[...M^*]}{dt} = -k_i([X]_0 - [...M^*])[M] \quad (1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_i([X]_0 - [...M^*])[M] - k_p[...M^*][M] \quad (2)$$

gdzie:  $[X]_0$  – początkowe stężenie inicjatora,  $[...M^*]$  – stężenie aktywnych centrów propagacji, różnica tych wielkości – stężenie inicjatora w analizowanym czasie.

Tak prosty układ równań różniczkowych można rozwiązać analitycznie. Najczęściej jednak układy równań różniczkowych są rozwiązywane numerycznie (całkowanie numeryczne). Z metod numerycznych korzysta się zwłaszcza wtedy, gdy liczba równań różniczkowych opisujących model procesu polimeryzacyjnego jest duża, lub gdy rozwiązania analityczne nie są dostępne w literaturze.

Model polimeryzacji opisany niewielką liczbą równań różniczkowych, pozwalający [jak ten przedstawiony równaniami (1) i (2)] modelować tylko niewielką liczbę cech układu polimeryzacyjnego, nie jest modelem użytecznym w badaniach mechanizmu polimeryzacji. Nie umożliwia on falsyfikowania mechanizmów polimeryzacji, jeśli zachodzą w nich dodatkowe procesy, lub jeśli polimeryzacja przebiega w różny sposób, ale kinetyka zużycia monomeru jest podobna. Użyteczność takich modeli jest jednak duża w wypadku, gdy mechanizm polimeryzacji jest znany, a modelowanie służy optymalizacji procesu.

Gdy symulacja ma na celu badanie mechanizmu polimeryzacji, to dąży się do opisu zmian większej liczby cech układu polimeryzacyjnego. Pełny cząsteczkowy opis produktu procesu polimeryzacyjnego można uzyskać w wyniku sformułowania równań różniczkowych opisujących wszystkie typy makrocząsteczek.

Ponieważ jednak liczba tworzonych typów makrocząsteczek jest bardzo duża i, nawet w wypadku homopolimeryzacji, należy uwzględnić ich liczbę przekraczającą znacznie  $DP_n$  (tym bardziej, im szerszy rozkład mas molowych jest w procesie obserwowany), to często w celu ograniczenia liczby formułowanych równań różniczkowych łańcuchy polimeru grupuje się w kategorie. Najczęściej stosuje się metodę momentów rozkładu wielkości, np. momentów rozkładu stopni polimeryzacji [1]. Polega ona na sformułowaniu równań różniczkowych opisujących ewolucję momentów (różnego rzędu) rozrzutu stopni polimeryzacji ( $M$ ), zdefiniowanych jako sumy:

$$M^{(k)} = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \quad (3)$$

gdzie:  $k$  – rząd momentu rozrzutu stopni polimeryzacji,  $[P_i]$  – stężenie łańcuchów (ko)polimeru o stopniu polimeryzacji  $DP = i$ .

Jak widać z równania (3) moment rozrzutu rzędu zerowego jest równy całkowitemu stężeniu łańcuchów danego typu, a moment rozrzutu rzędu pierwszego jest równy całkowitemu stężeniu jednostek monomerycznych w tych łańcuchach [odpowiadającemu – w układach z jednym typem łańcuchów, bez dodawania (ko)monomeru w trakcie procesu – różnicy ich stężeń początkowych i chwilowych]. Stosunek tych wielkości jest równy odwrotności liczbowo średniego stopnia polimeryzacji  $DP_n$ . Łatwo też wykazać, że stosunek momentu rzędu drugiego do momentu rzędu pierwszego jest równy wagowo średniemu stopniowi polimeryzacji  $DP_w$ , a więc także wartości mie-

rzalnej doświadczalnie. Dyspersja stopnia polimeryzacji, definiowana jako stosunek tych wielkości ( $D_{DP} = DP_w/DP_n$ ), jest równa – przy dużych stopniach polimeryzacji – współczynnikowi dyspersji polimeru definiowanemu stosunkiem odpowiednich, średnich mas molowych ( $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) i wyznaczanemu różnymi technikami doświadczalnymi.

Czasami definiuje się moment stopnia trzeciego, ponieważ pozwala on obliczyć z-średni stopień polimeryzacji określany doświadczalnie, np. w wyniku ultrawierowania.

Model procesu polimeryzacyjnego przedstawiony metodą pierwszą (zestaw równań chemicznych) daje się stosunkowo łatwo przekształcić w model przedstawiony metodą drugą, jeżeli w układzie nie występują reakcje chemiczne silnie zwiększające liczbę kategorii łańcuchów (lub ogólniej makrocząstek). W wypadku, gdy takie reakcje zachodzą, to często nie daje się sformułować użytecznego zestawu równań różniczkowych, opisujących ewolucję układu polimeryzacyjnego, nawet z zastosowaniem podejścia wykorzystującego momenty rozkładu stopni polimeryzacji.

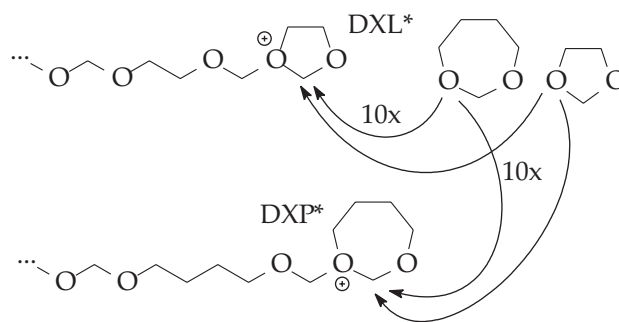
Gdy niemożliwe jest sformułowanie równań różniczkowych, albo gdy w taki sposób nie daje się przedstawić ewolucji wszystkich analizowanych cech badanego układu, to do modelowania stosuje się inne metody, najczęściej metody stochastyczne, spośród których dominują metody Monte Carlo.

Weryfikacja modelu procesu polimeryzacyjnego z danymi doświadczalnymi polega na porównaniu ich z obliczonymi, na podstawie rozważanego modelu, wartościami parametrów je charakteryzujących. Takie obliczenia parametrów odnoszących się do czasu polimeryzacji lub konwersji monomeru określa się mianem modelowania lub symulacji kinetyki omawianego procesu.

### MODELOWANIE KINETYKI PROCESÓW POLIMERYZACYJNYCH WYJAŚNIAJĄCE SPECYFICZNE CECHY MECHANIZMÓW ICH PRZEBIEGU

#### Przyczyny różnic szybkości kationowej polimeryzacji 1,3-dioksolanu i 1,3-dioksepanu

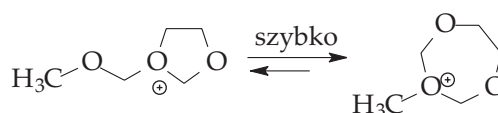
Jako pierwsi wyjaśniliśmy, dlaczego kationowa polimeryzacja 1,3-dioksolanu (DXL) jest ok. 100 razy wolniejsza niż polimeryzacja 1,3-dioksepanu (DXP). Dostępne dane wskazują, że naprężenie pięcioczłonowego pierścienia DXL jest większe od naprężenia siedmioczłonowego pierścienia DXP, np. wartości entalpii polimeryzacji tych monomerów różnią się o ok.  $6 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}^{-1}$  [ $\Delta H_{ss}(\text{DXL}) = -21,4, \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta H_{ss}(\text{DXLP}) = -15,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] [2]. Większa zasadowość i nukleofilowość DXP niż DXL nie tłumaczy tak dużej różnicy szybkości ich polimeryzacji. Oszacowane współczynniki reaktywności tych komonomerów w kopolimeryzacji ( $r_{\text{DXP}} = 10$ ,  $r_{\text{DXL}} = 0,1$ ) sugerują, że DXP reaguje z obydwojema typami aktywnych końców rosnących łańcuchów tylko ok. 10 razy szybciej niż DXL [3]. Po uwzględnieniu, że hipotetyczne aktywne centra mają podobną strukturę (schemat C) można było oczekiwać, że szybkość polimeryzacji DXP po-



Schemat C

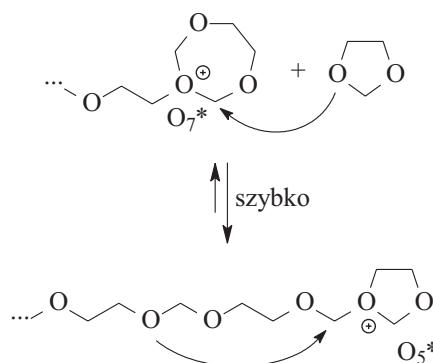
winna być, co najwyżej, 10 razy większa niż polimeryzacji DXL, raczej jednak powinna być mniejsza od niej, gdyż naprężenie pierścienia pięcioczłonowego DXL\* jest większe niż naprężenie pierścienia siedmioczłonowego DXP\*.

Do wyjaśnienia tego pozornego paradoksu doprowadziły nas modelowe badania doświadczalne, wykazujące że kation alkoksymetylo-dioksolaniowy – postulowane aktywne centrum polimeryzacji DXL – jest zarówno termodynamicznie, jak i kinetycznie bardzo nietrwały i przekształca się w trwalszą strukturę z alkilowanym pierścieniem trioksepaniowym [4] (schemat D):



Schemat D

Po uwzględnieniu kationu alkilo-trioksepaniowego, jako jednej z form aktywnych centrów polimeryzacji DXL, wyjaśniliśmy obserwowaną, relatywnie małą stałą szybkości propagacji polimeryzacji DXL szybkim ustaniem się równowagi między 5-członowymi i 7-członowymi aktywnymi centrami, zachodzącym głównie na drodze depropagacji łańcucha zakończonego 5-członowym aktywnym centrum (schemat E):

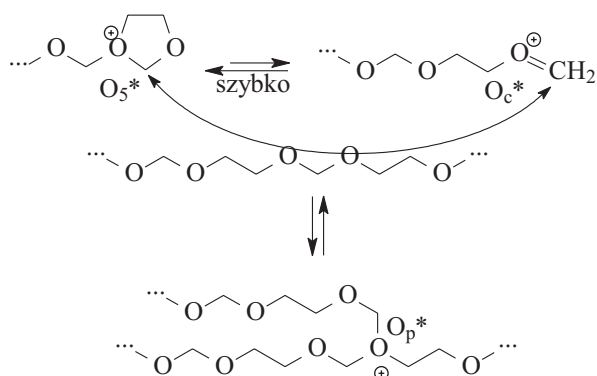


Schemat E

Położenie równowagi tej odwracalnej reakcji propagacji faworyzuje 7-członowe jony oksoniowe ( $O_7^*$ ) w stosunku do 5-członowych ( $O_5^*$ ), a więc odpowiednio szybszą depropagację w porównaniu z szybkością propagacji, dlatego też udział kinetyczny tej drogi wzrostu łańcucha

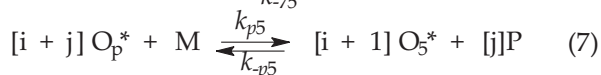
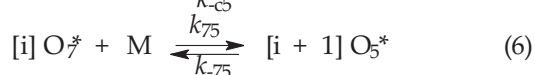
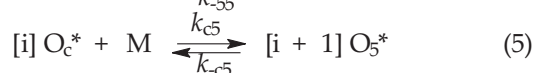
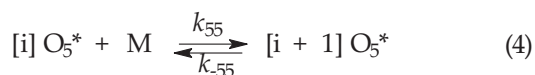
może być mały, co zmniejsza efektywną stałą szybkości polimeryzacji DXL.

Tę hipotezę zweryfikowano metodą symulacji ewolucji polimeryzacji DXL [5]. Uwzględniono w nich także, poza reakcją wzrostu na 5- i 7-członowych jonach oksoniowych, reakcje propagacji z udziałem kationów oksokarbeniowych ( $O_c^*$ ) i rozgałęzionych oksoniowych ( $O_p^*$ ), utworzonych na wewnętrznych jednostkach monomerycznych polidioksolanu w wyniku reakcji polimeru z  $O_5^*$ ,  $O_7^*$ , lub  $O_c^*$  (schemat F).



Schemat F

Pełny zestaw odwracalnych reakcji propagacji, uwzględnionych w symulacji, przedstawiają równania (4)–(7):



gdzie: M – oznacza monomer DXL, P – łańcuch polimeru, zapisy w nawiasach kwadratowych przy symbolach reagujących związków wskazują, ile jednostek monomerycznych zawiera dana makrocząsteczka.

Warto zauważyć, że w każdej z reakcji propagacji tworzy się łańcuch z 5-członowym aktywnym centrum (kationem 2-alkoksymetylo-dioksolaniowym,  $O_5^*$ ).

Model polimeryzacji DXL z czterema typami aktywnych centrów [równania (4)–(7)], wyjaśniający przyczyny obserwowanej mniejszej szybkości polimeryzacji DXL niż DXP, po raz pierwszy przedstawiono w zarysie w przeglądzie opublikowanym w 1983 r. [6]. W przeprowadzonych następnie symulacjach, potwierdzających słuszność tego modelu, przyjęto wartości stałych szybkości oszacowane (rzęd wielkości) na podstawie badań modelowych [4, 7]. Wartości stałych szybkości propagacji przyjęte w symulacjach wynoszą:  $k_{c5} = 10^6$ ,  $k_{55} = k_{77} = k_{p5} = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [5].

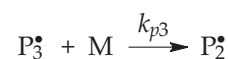
Mimo że każda z tych stałych przekracza co najmniej o dwa rzędy wielkości obserwowaną (pozorną) stałą

szybkości propagacji, to symulacje potwierdziły, że takie wyjaśnienie wspomnianego paradoksu jest bardzo prawdopodobne. Dominowanie w układzie polimeryzacyjnym aktywnych centrów o strukturze kationów trioksepaniowych ( $O_7^*$ ), występujących w przybliżeniu (praktycznie) w równowadze z jonami dioksolaniowymi ( $O_5^*$ ) [równanie (7)], powoduje, że propagacja z udziałem tych dominujących aktywnych centrów jest niemal całkowicie zrównoważona depropagacją i efektywny (kinetyczny) wzrost długości łańcuchów polimeru odbywa się głównie na 5-członowych jonach oksoniowych ( $O_5^*$ ). Ponieważ ich udział stanowi mniej niż 1 % wszystkich aktywnych centrów, to obserwowana (pozorna) stała szybkości propagacji jest o dwa rzędy mniejsza niż stała szybkości odpowiedniej reakcji chemicznej. Inaczej jest w wypadku polimeryzacji DXP, w której nie obserwuje się występowania zjawiska propagacji kinetycznie zrównoważonej depropagacją, już na wczesnych etapach polimeryzacji. Dlatego też stała szybkości polimeryzacji DXP, w przeciwieństwie do stałej szybkości dyskutowanej polimeryzacji DXL, odpowiada stałej szybkości odpowiedniej reakcji chemicznej. Gdyby w polimeryzacji DXL nie dominowały jony  $O_7^*$ , będące w równowadze z jonami  $O_5^*$ , to stała szybkości polimeryzacji obu rozważanych monomerów miałyby ten sam rząd wielkości –  $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

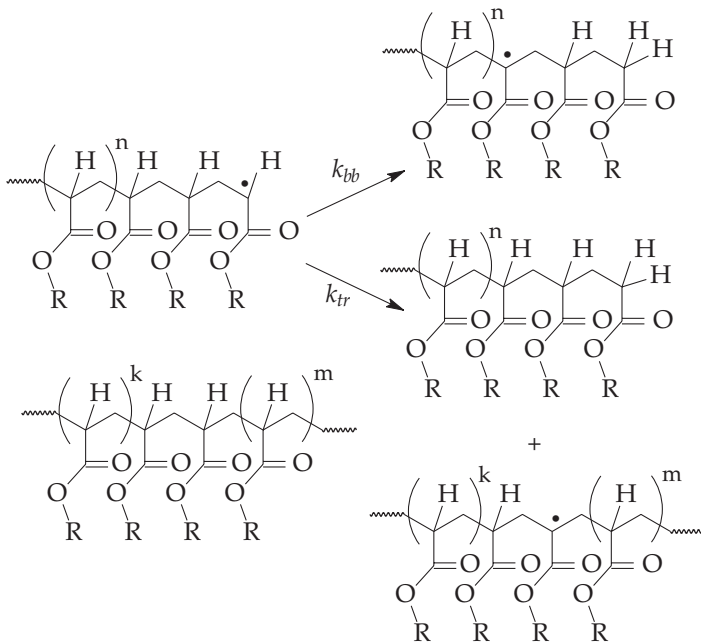
Omawiane symulacje, dokonane w części metodą całkowania równań różniczkowych, a w części metodą Monte Carlo, pokazały ponadto, że udział różnych centrów aktywnych zmienia się w trakcie polimeryzacji i że w polimeryzacji DXL należy rozróżnić ich udział kinetyczny i materialny. W układzie dominują  $O_7^*$ , dlatego też ich udział materialny (udział w tworzeniu wbudowanych w polimer jednostek monomerycznych) jest największy przez cały czas polimeryzacji i przekracza 97 %. Udział kinetyczny jest natomiast niewielki (z wyjątkiem okresu zbliżania się do stanu równowagi polimeryzacji) i zmienia się w zakresie 0,015–0,48 (czas reakcji  $10^{-4}$  s i 200 s), osiągając większe wartości przy konwersji różniącej się o kilka procent od równowagowej [5].

### Zróznicowanie stopnia rozgałęzienia makrocząsteczek w wolnorodnikowej i kontrolowanej rodnikowej polimeryzacji akrylanów

Powstawanie rozgałęzionych makrocząsteczek w polimeryzacji rodnikowej zaobserwowano w wypadku wielu klas monomerów. Analiza reakcji przebiegających w procesie polimeryzacji rodnikowej [8] prowadzi do wniosku, że rozgałęzienia powstają na skutek wewnątrz- lub międzycząsteczkowej reakcji oderwania atomu wodoru od trzeciorzędowego atomu węgla przez rodnik drugorzędowy  $P_2^*$  i następującej po tym propagacji z udziałem nowo utworzonego rodnika trzeciorzędowego  $P_3^*$  (schemat G):



Schemat G



Schemat H

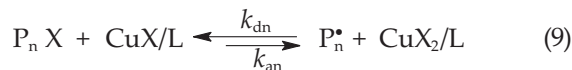
Wewnątrzcząsteczkowa reakcja przeniesienia (*back-biting*) jest przyczyną powstawania głównie rozgałęzień krótkich, a reakcja międzycząsteczkowa – długich (schemat H).

W obu procesach, wolnorodnikowym i rodnikowym kontrolowanym, powstającą w danej chwili frakcję jednostek monomerycznych tworzących rozgałęzienia ( $f_{br}$ ) określa równanie (8):

$$f_{br} = \frac{k_{p3}[M][P_3^*]}{k_{p2}[M][P_2^*] + k_{p3}[M][P_3^*]} = \frac{k_{p3}[P_3^*]}{k_{p2}[P_2^*] + k_{p3}[P_3^*]} \quad (8)$$

gdzie: stężenia rodników  $[P_2^*]$  i  $[P_3^*]$  zależą od konwersji monomeru.

W kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej rodniki  $P_2^*$  i  $P_3^*$  uczestniczą ponadto w reakcjach aktywacji-deaktywacji, z odpowiednimi stałymi szybkości ( $k_{an}$  i  $k_{dn}$ ):



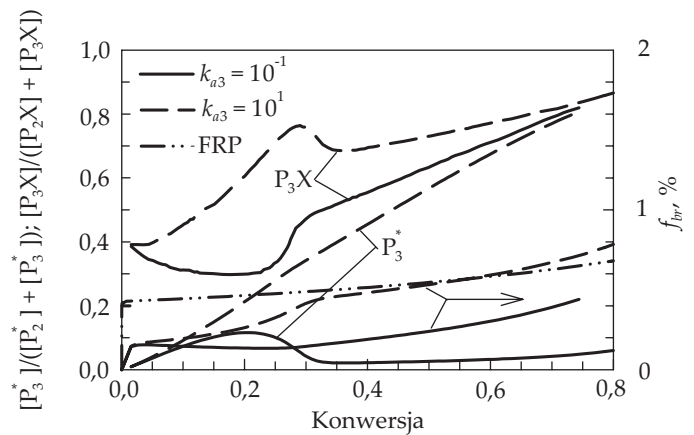
gdzie:  $n = 2, 3$  – rzędowość rodnika.

Stałą równowagi wyraża równanie (10):

$$K_n = k_{an} / k_{dn} = [P_n^*][CuX_2] / [P_n X][CuX] \quad (10)$$

Wartości tej stałej określają w sposób zasadniczy kinetykę wszystkich reakcji w procesie kontrolowanym, determinując stężenia rodników  $[P_2^*]$  i  $[P_3^*]$ , obok reakcji terminacji powodującej pojawienie się nadmiaru  $CuX_2$ , przesuwającego położenie równowagi [równanie (10)]. Dla takich skomplikowanych mechanizmów istnieją jedynie opisy uproszczone [8, 9].

Modelowanie numeryczne pozwoliło na określenie parametrów mających istotny wpływ na zmniejszenie stopnia rozgałęzienia makrocząsteczek w procesie kon-



Rys. 1. Zależność stopnia rozgałęzienia i udziałów rodników trzeciorzędowych (aktywnych i śpiących) od konwersji monomeru i stałej szybkości aktywacji  $k_{a3}$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (FRP – polimeryzacja wolnorodnikowa)

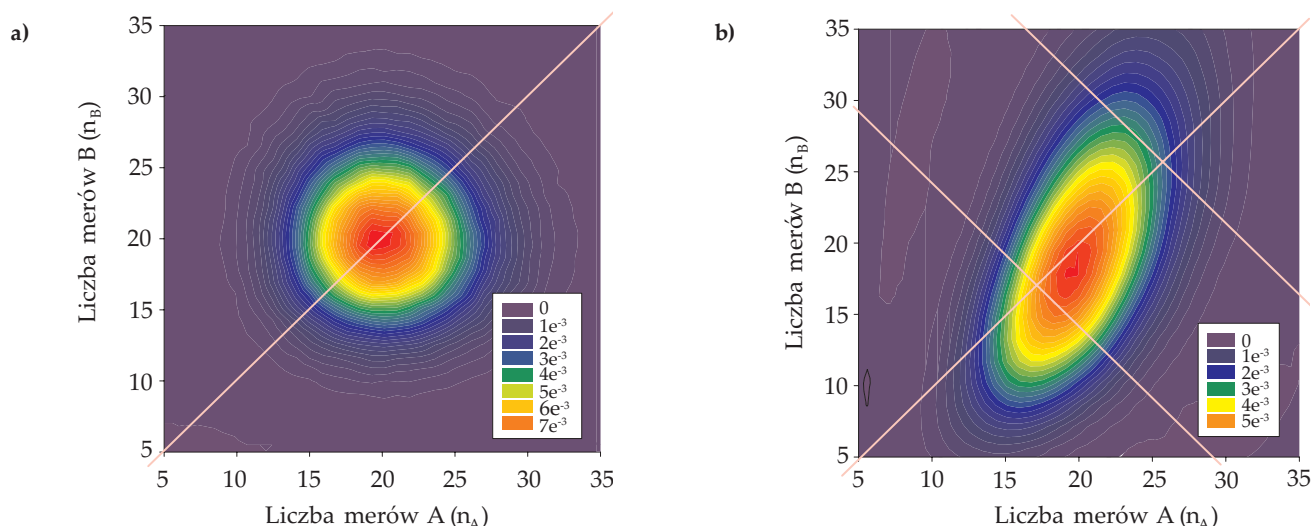
Fig. 1. Dependence of branching degree and fraction of tertiary radicals (the active and the dormant ones) on the monomer conversion and activation rate constant  $k_{a3}$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (FRP – free radical polymerization)

trolovanym. Jest to przede wszystkim mała wartość stałej szybkości aktywacji rodników trzeciorzędowych  $k_{a3}$  (rys. 1) i wynikające z tego gromadzenie się hibernowanych centrów trzeciorzędowych  $P_3 X$  [równanie (9)]. Wykazano, że duża reaktywność dominujących w procesie wolnorodnikowym krótkich rodników, nie prowadzi, wbrew proponowanym wcześniej hipotezom, do istotnych różnic w stopniu rozgałęzienia.

### Teoretyczna analiza wpływu różnic reaktywności monomerów na rozkład mas molowych w kopolimeryzacji bezładnej

W opisie nieodwracalnej kopolimeryzacji bezładnej, w której oba współczynniki reaktywności ( $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ ,  $r_B = k_{BB}/k_{BA}$ ) są równe jedności, przyjmowano, że wielkości stałych szybkości homo- i heteropropagacji, określających  $r_A$  i  $r_B$ , nie mają istotnego wpływu ani na kinetykę tych procesów, ani na strukturę kopolimeru. Ten nieprawidłowy pogląd wynikał z wprowadzonych przez Stockmayera przybliżonych równań opisujących rozkład mas molowych w kopolimeryzacji [10], co prowadziło do stosowania uproszczonych algorytmów Monte Carlo, dających wyniki mogące skutkować nieprawidłowymi wnioskami [11]. Nieprawidłowości takich algorytmów wykazaliśmy w pracy [12], w której przedstawiliśmy także wyniki symulacji kopolimeryzacji bezładnej komonomerów różniących się reaktywnością. Istotę problemu przedstawiamy na prostym przykładzie, w którym reaktywność komonomerów, określona poprzez stałe szybkości homopropagacji, jest różna ( $k_{AA} \neq k_{BB}$ ), natomiast współczynniki reaktywności są równe jedności ( $r_A = k_{AA}/k_{AB} = r_B = k_{BB}/k_{BA} = 1$ ).

Symulacje Monte Carlo (MC) dowodzą, że różnice w reaktywnościach monomerów rzutują zarówno na roz-



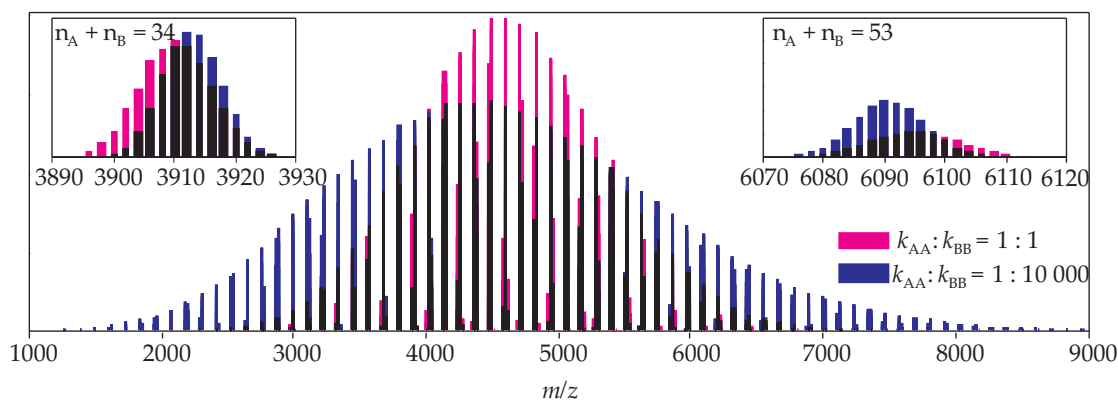
Rys. 2. Rozkłady długości łańcuchów w nieodwracalnej kopolimeryzacji bezładnej przy pełnej konwersji komonomerów;  $DP_n = 41$ ,  $r_A = r_B = 1$ ,  $[A]_0 = [B]_0 = 1$ ,  $[I]_0 = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (inicjatorem była mieszanina 1:1 unimerów A\* i B\*),  $k_{AA} = 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ : a)  $k_{BB}/k_{AA} = 1$ , b)  $k_{BB}/k_{AA} = 10^4$ ; linie prostopadłe do przekątnej  $n_A = n_B$  odpowiadają łańcuchom zbudowanym z takiej samej liczby jednostek monomerycznych ( $n_A + n_B = \text{const}$ ); skala barw wykresów odpowiada udziałom molowym łańcuchów o określonym  $n_A$  i  $n_B$

Fig. 2. Chain length distribution in the random non-reversible copolymerization at full comonomer conversion;  $DP_n = 41$ ,  $r_A = r_B = 1$ ,  $[A]_0 = [B]_0 = 1$ ,  $[I]_0 = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (initiation by equimolar mixture of unimers A\* and B\*),  $k_{AA} = 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ : a)  $k_{BB}/k_{AA} = 1$ , b)  $k_{BB}/k_{AA} = 10^4$ . Bottom axes – number of monomeric units A ( $n_A$ ); left axes – number of monomeric units B ( $n_B$ ). The lines perpendicular to the diagonal  $n_A = n_B$  correspond to the chains composed of the same number of monomeric units ( $n_A + n_B = \text{const}$ ). Color scale corresponds to the mole fractions of chains with given  $n_A$  and  $n_B$

kłady mas molowych kopolimeru, jak i zawartość obu komonomerów w łańcuchach, zależną od ich długości. Wyniki symulacji obrazują trójwymiarowe wykresy (rys. 2).

Rysunek 2 pokazuje, że tylko wtedy, gdy stałe szybkości homopropagacji są równe (rys. 2a) wykres ma kształt kołowy, a w łańcuchach charakteryzujących się identycznym  $DP$  (linie prostopadłe do przekątnej) jest pełna symetria. Oznacza to, że (średni) skład tych zbiorów łańcuchów jest identyczny dla każdego  $DP$ : 50 % merów A i 50 % merów B. Inaczej jest, gdy stałe szybkości homopropagacji się różnią. Na rys. 2b przedstawiono wynik modelowania MC procesu w wypadku wybranej celowo dużej różnicy reaktywności

komonomerów w kopolimeryzacji bezładnej ( $k_{BB}/k_{AA} = 10^4$ ). Tylko gdy  $DP = DP_n = 41$  (linia prostopadła do przekątnej, przechodząca przez punkt  $n_A = 20,5$ ;  $n_B = 20,5$ ; niezaznaczona na wykresie) można zaobserwować przybliżoną symetrię rozkładu liczby łańcuchów, co implikuje identyczną zawartość obu typów merów, A:B = 1:1. W odniesieniu do łańcuchów ze stopniem polimeryzacji  $DP$  mniejszym niż  $DP_n$ , jak np.  $DP = 34$  (lewa/dolna linia prostopadła do przekątnej, zaznaczona na wykresie) obserwujemy przewagę łańcuchów zawierających więcej merów A niż B, natomiast w wypadku  $DP > DP_n$  (jak np.  $DP = 54$ , druga z zaznaczonych linii) obserwujemy przewagę łańcuchów z większą liczbą merów B.



Rys. 3. Schematyczne widmo MALDI-TOF układów przedstawionych na rys. 2; dla uproszczenia nie uwzględniono masy kationu oraz efektów aparaturowych; nakładające się sygnały oznaczono kolorem czarnym; wstawki przedstawiają fragmenty widma polimerów o  $DP = 34$  i  $DP = 53$  (zaznaczonych odpowiednimi liniami na rys. 2)

Fig. 3. Schematic MALDI-TOF mass spectrum of the systems shown in Fig. 2. For simplicity purposes mass of cation and apparatus effects were not considered. The overlapped signals are black coloured. The inserts show the fragments of the spectra of polymers with  $DP = 34$  and  $DP = 53$  (marked by appropriate lines in the Fig. 2)

Składy populacji łańcuchów o identycznym stopniu polimeryzacji zależą więc od wartości  $DP$ : łańcuchy z  $DP < DP_n$  zawierają więcej jednostek monomerycznych komonomeru wolniej polimeryzującego, a łańcuchy z  $DP > DP_n$  zawierają więcej jednostek komonomeru polimeryzującego szybciej.

Różnice w rozkładach jednostek monomerycznych pozwalają wyznaczyć metodami doświadczalnymi  $k_{BB}/k_{AA}$  w realnych układach kopolimeryzacyjnych, np. metodą MALDI-TOF (jeśli zależność współczynników odpowiedzi różnych łańcuchów od składu i wielkości łańcuchów jest znana). Rysunek 3 przedstawia przykładowe symulowane widmo MALDI-TOF kopolimeryzacji hipotetycznych monomerów o masach molowych 114 g/mol i 116 g/mol (np. glikolid i  $\epsilon$ -kapolakton) w układach pokazanych na rys. 2.

Rozkłady mas molowych kopolimerów otrzymanych w przedstawionych procesach kopolimeryzacji bezładnych wyraźnie się różnią. Tylko wtedy, gdy stałe szybkości homopolimeryzacji są równe, obserwujemy rozkład Poissona ze współczynnikiem dyspersji  $D = 1,024$ . W drugim z analizowanych układów rozkład mas molowych jest szerszy ( $D = 1,070$ ). Różnice są również wyraźne, gdy rozpatrujemy sygnały łańcuchów o tej samej wartości stopnia polimeryzacji, np. dla  $DP = 34$  (lewa wstawka rys. 3) i 53 (prawa wstawka rys. 3). Dla  $DP < DP_n$  obserwujemy przewagę łańcuchów z większą zawartością merów A (w porównaniu z układem  $k_{BB}/k_{AA} = 1$  multiplet sygnałów jest przesunięty w stronę większych mas), natomiast dla  $DP > DP_n$  obserwujemy przewagę łańcuchów z większą zawartością merów B (przesunięcie multipletu sygnałów w lewo).

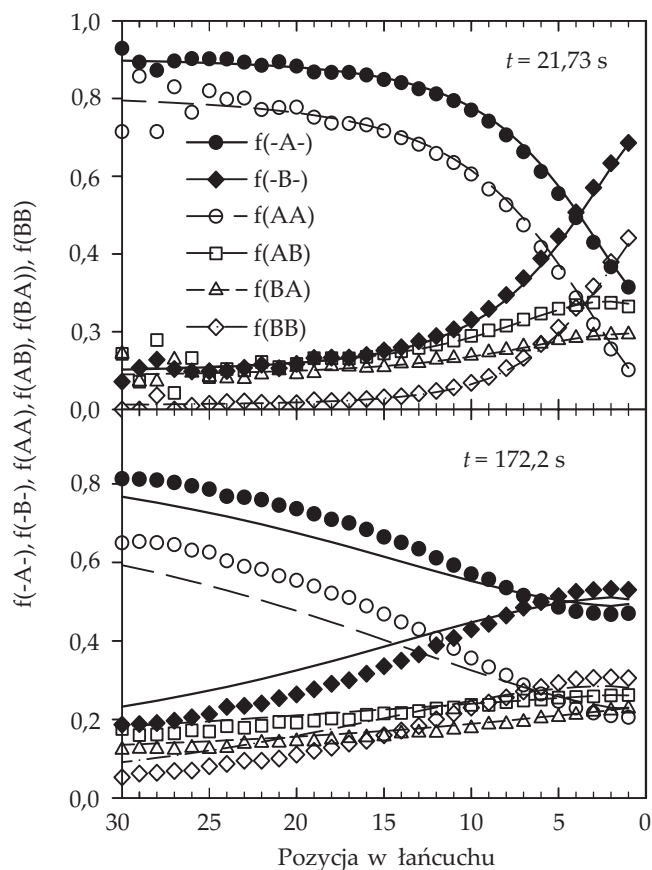
W wyniku modelowania kinetyki kopolimeryzacji bezładnej oraz widma MALDI-TOF kopolimeru można więc określić stosunek stałych szybkości homopropagacji  $k_{BB}/k_{AA}$ . Jest to możliwe w odniesieniu do dowolnych kopolimeryzacji komonomerów różniących się masami molowymi, jednak tylko wtedy, gdy masy molowe obu komonomerów są zbliżone, symulowane widma MALDI-TOF są tak łatwe do interpretacji.

### Modelowanie ewolucji żyjącej kopolimeryzacji odwracalnej

Zbadano teoretycznie ewolucję odwracalnej homopolimeryzacji do stanu równowagi, a wyniki analizy w dużej mierze potwierdzono doświadczalnie, jednak wniosków z tych badań nie można odnieść do odwracalnej kopolimeryzacji. Wykonane przez nas symulacje Monte Carlo takich układów wykazały, że wspólną cechą obu odwracalnych procesów polimeryzacji jest zależność czasu osiągnięcia równowagi ( $t_{eq}$ ) od kwadratu stosunku stężeń początkowych komonomerów i inicjatora liczbowo średniego stopnia polimeryzacji przy pełnej konwersji [13]:

$$t_{eq} = a \left( \frac{[M]_0}{[I]_0} \right)^2 = a (DP_{mks.})^2 \quad (11)$$

gdzie:  $[M]_0$  w kopolimeryzacji oznacza  $[A]_0 + [B]_0$ .



Rys. 4. Frakcje jednostek monomerycznych i diad na różnych pozycjach w łańcuchu (liczonych od centrum aktywnego), dla dwóch różnych czasów kopolimeryzacji odwracalnej; wyniki symulacji MC (symbole) i NC (linie).  $[A]_0 = [B]_0 = 0,5$ ,  $[A_1^*]_0 = 0,09$ ,  $[B_1^*]_0 = 0,1$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $k_{AA} = 10$ ,  $k_{AB} = 1$ ,  $k_{BA} = 10$ ,  $k_{BB} = 1$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_{rAA} = 1$ ,  $k_{rAB} = 0,1$ ,  $k_{rBA} = 1$ ,  $k_{rBB} = 0,1$  ( $\text{s}^{-1}$ ),  $K_{AA} = K_{AB} = K_{BA} = K_{BB} = 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Copyright ©2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [13]

Fig. 4. Fractions of monomeric units and dyads at various positions in the chains (counted from the active centers) for two different times of the random reversible copolymerization. Graphical symbols – MC simulation; lines – numerical integration.  $[A]_0 = [B]_0 = 0.5$ ,  $[A_1^*]_0 = 0.09$ ,  $[B_1^*]_0 = 0.1$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $k_{AA} = 10$ ,  $k_{AB} = 1$ ,  $k_{BA} = 10$ ,  $k_{BB} = 1$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_{rAA} = 1$ ,  $k_{rAB} = 0.1$ ,  $k_{rBA} = 1$ ,  $k_{rBB} = 0.1$  ( $\text{s}^{-1}$ ),  $K_{AA} = K_{AB} = K_{BA} = K_{BB} = 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Copyright ©2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [13]

W homopolimeryzacji współczynnik proporcjonalności  $a$  jest odwrotnie proporcjonalny do stałej szybkości depropagacji i wynosi wg Miyake i Stockmayera  $a = 1/(2k_d)$  [14]. Nasze badania wykazały, że współczynnik  $a$  jest o rząd wielkości większy, co można tłumaczyć nieściślościami w wyprowadzeniu przez Miyake i Stockmayera zależności (11).

Ważniejsze, że w odwracalnej kopolimeryzacji, poza zmianami stężeń komonomerów i rozkładu mas molowych produktu, zachodzi też ewolucja składu i mikrostruktury łańcuchów kopolimeru. Tylko w układach azeotropowych odwracalnych, również przez nas analizowanych, skład i mikrostruktura kopolimeru się nie zmienia [15]. W większości odwracalnych kopolimery-

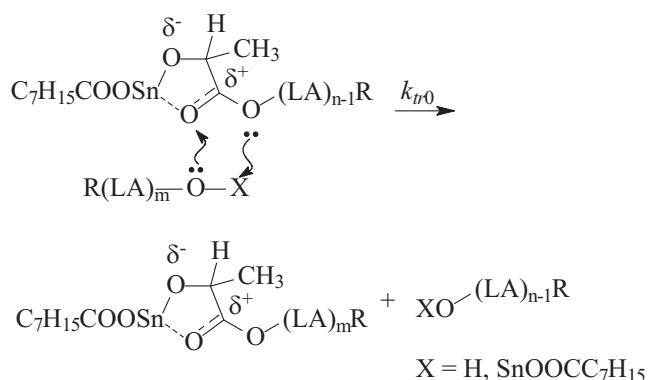


zacji można oczekiwać zmian mikrostruktury w łańcuchach produktu podczas dochodzenia do stanu równowagi. Szybkość dochodzenia do charakterystyki równowagowej jest różna, w zależności od położenia danych sekwencji w stosunku do aktywnego centrum propagacji. Na rys. 4 przedstawiono zależność składu kopolimeru i udziału różnych diad w zależności od położenia w łańcuchu, dla dwóch czasów reakcji, otrzymaną na podstawie modelowania metodą Monte Carlo i w wyniku numerycznego całkowania (NC) równań różniczkowych. W stanie równowagi odpowiednie wykresy są poziome i ani skład ani udziały diad nie zależą od pozycji w łańcuchu. Stosowanie metody całkowania numerycznego pozwoliło na weryfikację i potwierdzenie tezy, że kopolimeryzacja odwracalna jest procesem Markova pierwszego rzędu, w przestrzeni rozkładu diad wzdłuż łańcuchów przekraczającej ich średni stopień polimeryzacji [13].

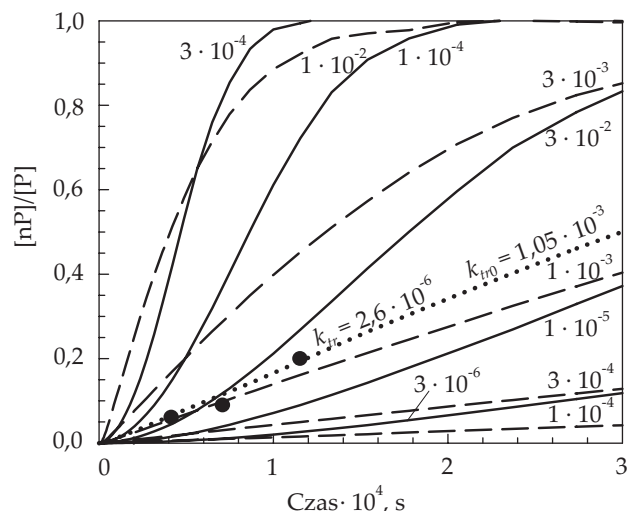
### Specyficzne efekty wymiany segmentalnej w polimeryzacji L-laktydu katalizowanej oktaniem cyny

W polimeryzacji L-laktydu katalizowanej oktaniem cyny, prowadzonej w obecności alkoholi początkowo powstają makrocząsteczki o parzystej liczbie jednostek mleczanowych i wąskim rozkładzie stopnia polimeryzacji  $DP$ , szerszym jednak od rozkładu Poissona na skutek reakcji depropagacji. Makrocząsteczki te, w wyniku znacznie wolniejszego od propagacji procesu wymiany segmentalnej (przeniesienia łańcucha materialnego), zmieniają swoją długość i powstają makrocząsteczki o znacznie zróżnicowanych  $DP$ , w tym także o nieparzystej liczbie jednostek mleczanowych. Ostatecznie równowagowy rozkład długości makrocząsteczek jest bliski rozkładowi geometrycznemu i frakcja makrocząsteczek o parzystej liczbie jednostek mleczanowych jest taka sama, jak frakcja makrocząsteczek o nieparzystej liczbie jednostek mleczanowych.

Na podstawie zmian właściwości produktu tego procesu w czasie, oznaczonych metodą spektroskopii MALDI-TOF, stwierdzono, że zrównywanie stężeń makrocząsteczek o parzystej i nieparzystej liczbie jednostek mleczanowych (odpowiednio,  $[P]$  i  $[nP]$ ) następuje często



Schemat I

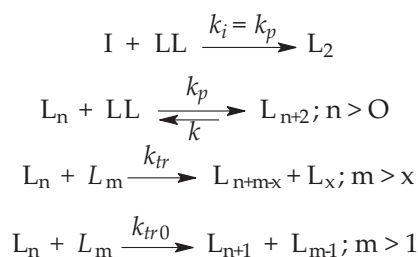


Rys. 5. Zmiany proporcji makrocząsteczek zawierających parzystą  $[P]$  i nieparzystą  $[nP]$  liczbę jednostek mleczanowych, dla różnych szybkości reakcji wymiany segmentalnej: (●) dane eksperymentalne, (–) wymiana niespecyficzna, (---) wymiana specyficzna, (···) kombinacja obu reakcji dopasowana do danych doświadczalnych; wartości stałych szybkości podano w  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5. Change of the ratio of macromolecules containing even  $[P]$  and odd  $[nP]$  number of lactide units for various rate constants of segmental exchange reactions: (●) experimental data, (–) nonspecific exchange, (---) specific exchange, (···) combination of both reactions providing the best fit to the experimental data. Values of rate constants in  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

już na wczesnym etapie procesu, zanim w chromatogramach SEC pojawiają się objawy poszerzenia rozkładu mas molowych [16]. Tę pozorną sprzeczność wyjaśniliśmy przy założeniu, że reaktywność różnych grup karbonylowych w makrocząsteczce jest zróżnicowana [17]. Jest to prawdopodobne, ponieważ pokazano, że grupa karbonylowa, położona w odległości trzech wiązań węgiel-węgiel od atomu cyny, może tworzyć z nim wiązanie koordynacyjne [18]. Może to prowadzić do silnej aktywacji karbonylowego atomu węgla wskutek przekazania pary elektronów z karbonylowego atomu tlenu do atomu cyny i zwiększenia na nim ładunku dodatniego; reakcja takiej grupy karbonylowej (nazwana specyficzną reakcją wymiany segmentalnej) może być bardzo szybka (schemat I).

Hipotezę tę potwierdziliśmy, modelując proces polimeryzacji przedstawiony na schemacie J, metodami Monte Carlo i całkowania numerycznego.



Schemat J

W schemacie J pominęliśmy reakcję równowagi między oktaniem i alkoholem, ponieważ założyliśmy dużą szybkość ustalania się równowagi i wynikający z tego brak wpływu na kinetykę procesu.  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_{tr}$  i  $k_{tr0}$  oznaczają, odpowiednio, stałe szybkości inicjowania, propagacji, depropagacji, wymiany segmentalnej i specyficznej wymiany segmentalnej. Stężenia  $[P]$  i  $[nP]$  zmieniają się zgodnie z równaniem:

$$\frac{d[nP]}{dt} = -\frac{d[P]}{dt} = k_{tr}([P] - [nP])([LA]_0 - [LA]_t) + k_{tr0}([P]^2 - [nP]^2) \quad (12)$$

gdzie:  $[LA]_0 - [LA]_t$  – chwilowe stężenie jednostek laktydowych wbudowanych w polimer, przy czym zachodzi warunek:

$$[P] + [nP] = [I]_0 \quad (13)$$

Metody numeryczne pozwalają na przewidywanie zmian stosunku  $[nP]/[P]$  w czasie dla założonych wartości stałych szybkości obu reakcji wymiany segmentalnej, a także na wyznaczenie wartości tych stałych na podstawie danych doświadczalnych (rys. 5).

Interesujące, że stała szybkości specyficznej reakcji wymiany jest, dla opisanych warunków, tylko 6-krotnie mniejsza niż stała szybkości propagacji i aż 400 razy większa niż stała szybkości niespecyficznej reakcji wymiany. Opisany model procesu i wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji pozwalają także, dzięki symulacjom metodą Monte Carlo, na przewidywanie wyglądu widm MALDI-TOF powstającego produktu [7].

Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach projektu DEC-2014/15/B/ST5/05321.

#### LITERATURA

- [1] Krysicki W., Bartos J., Dyczka W. i in.: „Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach, część 2. Statystyka matematyczna”, PWN, Warszawa 2006.
- [2] Plesch P.H., Westermann P.: *Polymer* **1969**, 10, 105. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90013-5](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(69)90013-5)
- [3] Krüger H., Bauer J.: *Macromolecular Rapid Communications* **1989**, 10, 435. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.1989.030100901>
- [4] Szymanski R., Penczek S.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1982**, 183, 1587. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1982.021830701>
- [5] Szymanski R.: *Macromolecular Theory and Simulations* **1996**, 5, 29. <http://dx.doi.org/10.1002/mats.1996.040050102>
- [6] Szymanski R., Kubisa P., Penczek S.: *Macromolecules* **1983**, 16, 1000. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00240a034>
- [7] Penczek S., Szymanski R.: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1992**, 60, 65. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.19920600108>
- [8] Konkolewicz D., Sosnowski S., D'hooge D.R. i in.: *Macromolecules* **2011**, 44, 8361. <http://dx.doi.org/10.1021/ma201704w>
- [9] Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A.: *Macromolecules* **1998**, 31, 2822. <http://dx.doi.org/10.1021/ma971283r>
- [10] Stockmayer W.H.J.: *The Journal of Chemical Physics* **1945**, 13, 199. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724022>
- [11] Shi Y., Qiu F., Meng Q. i in.: *e-Polymers* **2008**, no. 115. <http://dx.doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1316>
- [12] Szymanski R.: *e-Polymers* **2009**, no. 044. <http://dx.doi.org/10.1515/epoly.2009.9.1.538>
- [13] Sosnowski S., Szymanski R., Cypryk M.: *Macromolecular Theory and Simulations* **2016**, 25, 196. <http://dx.doi.org/10.1002/mats.201500047>
- [14] Miyake A., Stockmayer W.H.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1965**, 88, 90. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1965.020880107>
- [15] Szymanski R.: *Macromolecular Theory and Simulations* **2015**, 24, 413. <http://dx.doi.org/10.1002/mats.201500034>
- [16] Jalabert M., Frascini C., Prud'homme R.E.: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 1944. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.21960>
- [17] Sosnowski S., Lewinski P.: *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 6292. <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY00748H>
- [18] Biesemans M., Willem R., Damoun S. i in.: *Organometallics* **1996**, 15, 2237. <http://dx.doi.org/10.1021/om950946v>

#### Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications. Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.