Nr 1 STYCZEŃ 1994 ROK XXXIX

POLIMERY

TWORZYWA WIELKOCZĄSTECZKOWE

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

WŁADYSŁAW PRZYGOCKI
Politechnika Łódzka
Instytut Włókien Sztucznych

Teoria chemicznego żelowania w układach polimerowych

A THEORY OF CHEMICAL GELATION IN POLYMERIC SYSTEMS

Summary — Polymer gel formation mechanisms have been characterized. The classic Flory and Stockmayer theory of gelation, as well as the percolation model and the de Gennes and Stauffer percolation theory have been described. Values of critical parameters obtained according to these both theories have been compared, and an agreement with experimental values has been analysed.

Procesowi żelowania ulegają liczne roztwory polimerów syntetycznych i naturalnych, mieszaniny poreakcyjne z udziałem substratów o funkcyjności $f \geq 3$, zawiesiny koloidalne, wiele artykułów żywnościowych i środków medycznych. Żele są także składnikami organizmów żywych. Badania nad żelami zapoczątkował Graham (1861 r.) [1], ale dopiero Hermans [2] podał definicję żelu, która dotąd nie straciła swojej aktualności. Mianowicie, żel jest to jednorodny, dwuskładnikowy układ utworzony przez substancję stałą rozproszoną w fazie ciekłej, który to układ pod działaniem sił mechanicznych zachowuje się jak ciało stałe; składnik rozproszony i rozpuszczalnik wypełniają cały ten układ i nawzajem się przenikają.

W powyższej definicji przeplatają się więc kryteria makroskopowe i mikroskopowe.

Żel polimerowy oznacza ciało utworzone przez przenikającą je przestrzenną siatkę złożoną z makrocząsteczek, zanurzoną w cieczy małocząsteczkowej. Jest to układ koloidalny, w którym składnik małocząsteczkowy tworzy przytłaczającą część masy. W skali makroskopowej żel zachowuje się jak ciało stałe, w którym trójwymiarowa sieć bierze udział w procesie deformacji. Natomiast w skali mikroskopowej, w której rozpatruje się procesy dyfuzji, żel jest cieczą.

Tworzenie żelu może przebiegać według różnych mechanizmów o charakterze zarówno chemicznym, jak i fizycznym, mianowicie:

1. Reakcje chemiczne z udziałem monomerów wielofunkcyjnych ($f \geq 3$). Polikondensacja, polimeryzacja i kopolimeryzacja doprowadza do utworzenia struktur usieciowanych zanurzonych w dużej ilości rozpuszczalnika lub monomeru.

2. Procesy związane z przejściami konformacyjnymi, w których powstają struktury spiralne z udziałem dwóch lub więcej helis. Szczególnie często mechanizm ten występuje w biopolimerach, takich jak żelatyna (zdenaturowany kolagen) lub poliwęglowodany. Żele w takich układach mogą być miękkie i podlegać dużym deformacjom (np. żele żelatynowe), lub twarde i kruche (np. żele agarowe).

3. Mikrokryształki sieciujące, powstające w trakcie oziębiania roztworów polimerów w wybranych rozpuszczalnikach. Żele tego typu mogą tworzyć: polietylen, polistyren, poli(alkohol winylowy), poliakrolonitryl, kopolimery etylen/butylen, kauczuk naturalny i inne.

Przedmiotem dalszych naszych rozważań będą żele chemiczne, tj. te, w których cząsteczki substratu (monomeru) są ze sobą połączone wiązaniami chemicznymi. Ważną rolę w rozważaniach nad takimi żelami odgrywa stopień konwersji p. Jest to stosunek utworzonej do chwili t liczby wiązań do maksymalnej możliwej liczby wiązań między cząsteczkami monomerów w układzie. W stanie wyjściowym $p = 0$, co oznacza, że w układzie nie powstały jeszcze żadne wiązania chemiczne. Cząsteczki substancji rozproszonej są tu od siebie izolowane. Z chwilą zapoczątkowania koagulacji rozpoczyna się tworzenie większych cząstek zwanych klasterami i wartość p stopniowo rośnie. Niech s oznacza liczbę cząsteczek monomeru związanych ze sobą w klasterze. Zatem kla-

ster $s = 1$ oznacza monomer; gdy zaś między cząsteczkami monomeru zostały utworzone wszystkie możliwe wiązania chemiczne, wówczas $p = 1$. W tym ostatnim przypadku całkowita ilość monomeru wchodzi w skład żelu, czyli klastera o nieskończenie wielkich wymiarach, wypełniającego cały układ. Gdy p osiągnie określoną wartość $p = p_c$ w układzie powstaje klaster o wymiarach "nieskończenie wielkich", rozciągający się na całą próbkę, zwany żelem. Gdy $p < p_c$ w układzie występuje tylko zol, gdy zaś $p > p_c$ — żel współistnieje z zolem.

KLASYCZNA TEORIA ŻELOWANIA

Pierwszą teorię żelowania opracowali Flory i Stockmayer [3—5] (w skrócie F—S). Przyjęli oni, że każde wiązanie między dwoma cząsteczkami jest tworzone przypadkowo; pominęli przy tym cyklizację i zaniedbali wpływ efektów sterycznych. Prawdopodobieństwo utworzenia przez cząsteczkę o funkcyjności f jednego z wiązań wynosi p i nie zależy od liczby (f-1) pozostałych wiązań, możliwych do utworzenia przez tę cząsteczkę. Autorzy teorii F—S założyli punktowość cząsteczek monomerów i nie uwzględnili wpływu sposobu wypełnienia danego obszaru przestrzeni na prawdopodobieństwo tworzenia wiązań p, pomijając tym samym efekt objętości wyłączonej. Założenia te pociągają za sobą przyjęcie tworzenia się klasterów, które, jak się wyraził Gordon [6], znajdują się "w graficznym stanie materii".

Wszystkie właściwości modelu F—S zależą od parametrów f oraz p. W teorii F—S wyniki otrzymuje się metodą aproksymacyjną, znaną jako metoda uśrednionego pola. Liczne modyfikacje teorii F—S (np. mechanizm kaskadowy [6]) usuwają niektóre mankamenty modelu, ale na wykładniki krytyczne dają te same wartości, np. $\beta = \gamma = 1$ (znaczenie symboli β i γ — por. dalszy tekst, rozdział "Perkolacyjna teoria żelowania"). Wszystkie te teorie włączono do jednej klasy uniwersalności i nazwano "klasyczną teorią żelowania". Mimo dużych uproszczeń teoria ta w sposób poprawny określa wartość p_c w punkcie żelowania:

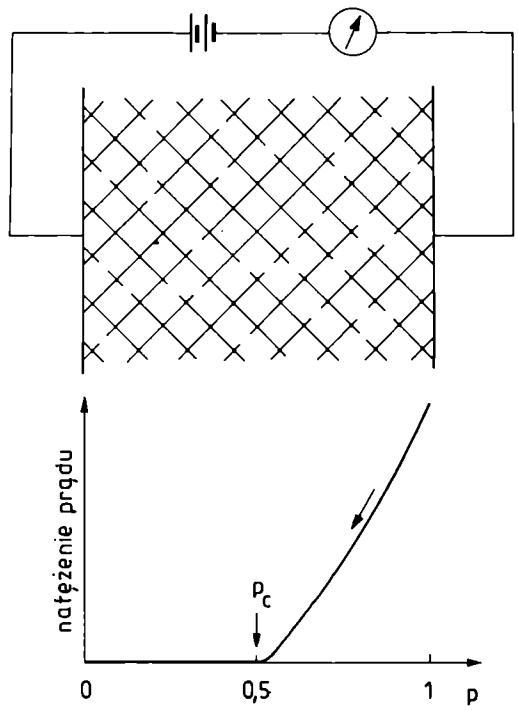
$$p_c = (f\text{-}1)^{-1} \tag{1}$$

W ciągu szeregu lat opis zależności wielu właściwości w pobliżu punktu żelowania również uznawano za zadowalający.

MODEL PERKOLACJI

W układach fizycznych istnieją dwa rodzaje przypadkowości stochastycznej. Jeden, reprezentowany przez model błądzenia przypadkowego, znalazł zastosowanie do opisu ruchów Browna, dyfuzji, migracji elektronów w ciałach stałych oraz konformacji makrocząsteczek. Nośnik przypadkowości stanowi tu czynnik aktywny, np. atom, cząsteczka, elektron itp. Procesy stochastyczne tego typu prowadzą do rozkładu Gaussa jakiejś właściwości układu, np. odległości końców łańcucha makrocząsteczki. Drugi rodzaj przypadkowości jest cechą układów przestrzennie nieuporządkowanych, takich jak utwory skalne i gleby, szkła porowate czy żele do chromatografii żelowej. Przypadkowość procesu jest w tym wypadku związana z ośrodkiem o bardzo dużym stopniu nieuporządkowania, a same procesy zyskały nazwę procesów perkolacyjnych [7, 8]. Typowymi ich przykładami są procesy suszenia, przesączania wody przez gleby, przenikanie ropy przez podłoże skalne lub przenikanie gazów trujących przez wypełnienie maski gazowej. Model perkolacji został opracowany przez Hammersley'a w 1957 r. [9]. W odniesieniu do procesów perkolacji charakterystyczne jest występowanie punktów krytycznych we właściwościach układu.

Zasadę perkolacji objaśnia rys. 1.



Rys. 1. Siatka metalowa utworzona z odcinków przewodnika i podłączona do źródła prądu jako przykład modelu perkolacji [wg 15]. Wielkością modelowaną jest natężenie prądu w obwodzie (objaśnienie w tekście)

Regularna, dwuwymiarowa siatka utworzona z odcinków przewodnika, umieszczona między dwoma płytami metalowymi, jest podłączona do źródła napięcia V. Wyobraźmy sobie ludzika, który w sposób przypadkowy przecina odcinki przewodnika w siatce. Przez p oznaczamy prawdopodobieństwo pozostawienia odcinka między węzłami w stanie nie przeciętym. Jest to stosunek liczby odcinków nie przeciętych do liczby wszystkich odcinków. W chwili początkowej $p = 1$; w procesie żelowania odpowiada to stanowi, gdy wszystkie wiązania chemiczne między cząsteczkami monomerów uczestniczą w tworzeniu żelu. W miarę postępu destrukcyjnej działalności wspomnianego ludzika, zmniejsza się p i natężenie prądu płynącego w obwodzie maleje. Gdy p

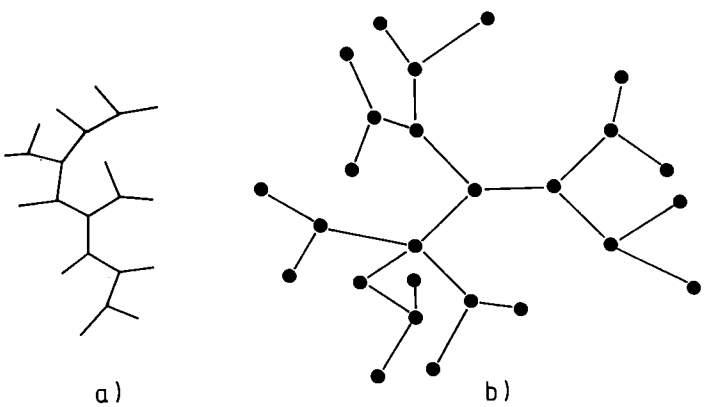
osiągnie pewną krytyczną wartość p_c, prąd w obwodzie przestaje płynąć. Odpowiada to zniknięciu żelu w układzie żelującym. Różne od zera natężenie prądu w obwodzie świadczy o tym, że w siatce utworzonej z przewodników istnieje połączenie rozciągające się na cały obszar między elektrodami. Przerwanie tego połączenia wówczas, gdy $p = p_c$, pociąga za sobą przerwanie przepływu prądu. Przedstawiony model można wykorzystać do opisu innych zjawisk, takich jak procesy transportu masy w polimerach czy właściwości mechaniczne (moduł Younga, wytrzymałość układów wieloskładnikowych np. w mieszankach polimerowych).

W 1961 r. Fisher i Essam [8] wykazali, że teorię F—S można wyprowadzić z modelu perkolacji na sieci Bethego.

PERKOLACYJNA TEORIA ŻELOWANIA

Teoria F—S jest szczególnym przypadkiem modelu perkolacji, mianowicie perkolacji na sieci Bethego (rys. 2).

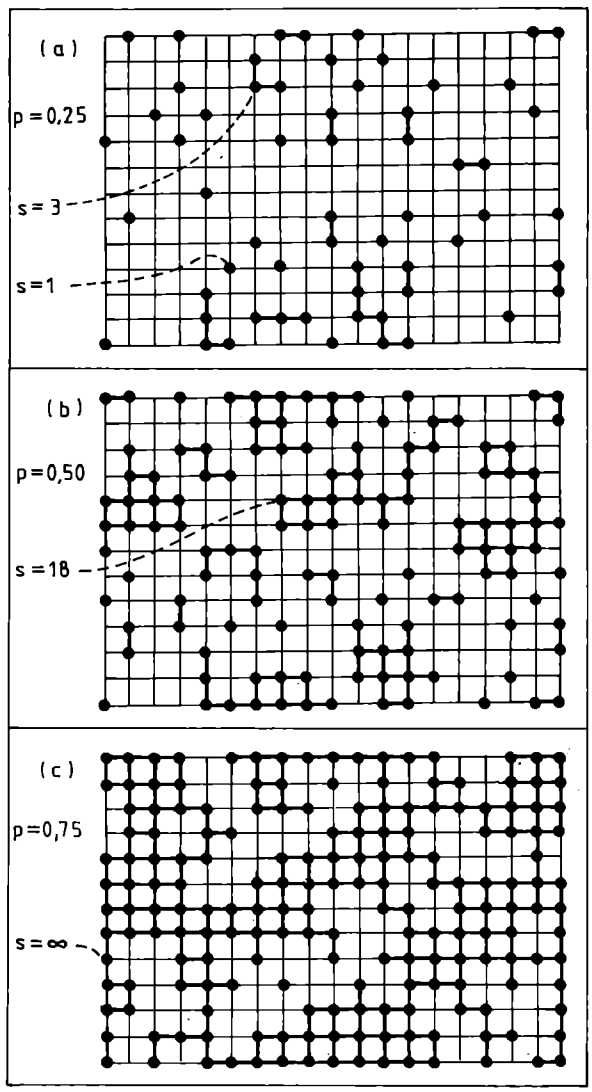
Rys. 2a przedstawia oryginalny model rozgałęzienia reakcji w układzie wielofunkcyjnych substratów (f = 3),



Rys. 2. a) Model rozgałęzienia reakcji według Flory'ego [3]; b) dwuwymiarowa siatka Bethego [wg 3]

rozpatrywany przez Flory'ego [3]. Na rys. 2b, ilustrującym fragment sieci Bethego w wypadku substratu trójfunkcyjnego, jest lepiej widoczna charakterystyczna cecha tego modelu, mianowicie zagęszczanie się punktów rozgałęzień w strefie powierzchniowej. Według teorii F—S, liniowy wymiar klasterów (promień) $l_{(s)}$ spełnia zależność: $l_{(s)} \sim s^{1/4}$. Gęstość klastera złożonego z s cząsteczek monomeru $s \cdot l_{(s)}^{-3} = s \cdot s^{-3/4} \sim s^{1/4}$ dąży do nieskończoności gdy $s \rightarrow \infty$. Jest to wyraźnym dowodem wadliwości teorii klasycznej.

W 1976 r. de Gennes i Stauffer [10, 11] przeanalizowali teorię F—S i wykazali, że mimo niezłej zgodności z doświadczeniem niektórych jej wniosków, sama teoria ma szereg wad wynikających po części z przyjętego modelu. Okazało się, że zachowanie układu żelującego w otoczeniu punktu żelowania $p = p_c$ bardzo wyraźnie odbiega od przewidywań teorii klasycznej. Doszli oni do wniosku, że istnieje pewna liczba ogólnych praw, które rządzą procesami żelowania niezależnie od szczegółów struktury i oddziaływań, jakie występują w układzie w skali mikroskopowej.



Rys. 3. Wymiary klasterów na trzech etapach komputerowego modelowania procesu żelowania na siatce kwadratowej; gdy $p = p_c = 0{,}75$ pojawia się żel [18]

Żele można traktować jako część licznej grupy układów nieuporządkowanych. Do opisu właściwości żeli można więc stosować metody rozwinięte w teorii tych układów. Do opisu procesu żelowania de Gennes i Stauffer zastosowali metodę perkolacji. Wówczas okazało się, że przejście zol $\rightleftarrows$ żel wykazuje duże podobieństwo do ciągłych przemian fazowych, takich jak ciecz $\rightleftarrows$ gaz czy paramagnetyk $\rightleftarrows$ ferromagnetyk [11—17]. Żelowanie można rozpatrywać na modelu uproszczonym — dwuwymiarowej siatce kwadratowej (rys.3). W jej węzłach są umieszczone cząsteczki substratów o funkcyjności f = 4.

W wypadkach $p = 0{,}25$ i $0{,}50$ w układzie nie występuje żel. W punkcie $p = p_c = 0{,}75$ w układzie pojawia się żel, który współistnieje z zolem. Zjawisko żelowania w punkcie krytycznym p_c często jest nazywane "przemianą perkolacyjną".

W opisie zjawisk krytycznych szczególnie interesujące okazały się wielkości, które w punkcie krytycznym przybierają wartość nieskończoną bądź stają się zerem. Podobna sytuacja występuje w teorii żelowania. W procesie żelowania rolę parametru uporządkowania, ogólnie oznaczanego przez η, spełnia prawdopodobieństwo G zwane frakcją żelu. Jest to stosunek liczby cząsteczek monomeru tworzących żel do całkowitej ich liczby w układzie. W otoczeniu punktu żelowania wielkość G podlega prawu potęgowemu:

$$G = A_1 (p-p_c)^{-\beta} \text{ gdy } p \to p_c^+ \tag{2}$$

[$p \to p_c^+$ oznacza dążenie do punktu żelowania od góry (gdy $p > p_c$), zaś $p \to p_c^-$ wyraża zmierzanie do tego punktu od dołu (gdy $p < p_c$)].

Wagowo średni ciężar cząsteczkowy klasterów jest w punkcie żelowania wielkością rozbieżną i spełnia zależność potęgową:

$$\overline{M}_w = A_2 (p_c-p)^{-\gamma} \quad \text{gdy } p \to p_c^- \tag{3a}$$

$$\overline{M}_w = A_2' (p-p_c)^{-\gamma'} \quad \text{gdy } p \to p_c^+ \tag{3b}$$

Wykładniki γ i γ' nie muszą być 1obie równe (w granicach błędu z doświadczenia wynika ich równość), natomiast amplitudy są różne ($A_2 \neq A_2'$). W doświadczeniu mierzy się wielkości $\overline{M}_w$ i G.

Z równań (2) i (3) otrzymuje się równanie, które jest często wykorzystywane do sprawdzania teorii:

$$M_w \sim G^{1-\delta}\,;\ \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad \text{gdy } G \to 0 \tag{4}$$

Przestrzenną rozciągłość cząstek zolu opisuje średni promień bezwładności $(\langle R_s^2 \rangle)^{1/2}$. Spełnia on następujące równanie:

$$(\langle R_s^2 \rangle)^{1/2} \sim s \quad \text{lub} \quad \langle R_s^2 \rangle \sim s^{2\rho} \tag{5}$$

Wykładnik ρ jest funkcją stopnia konwersji p. Jak wykazał Essam [19], z-średni kwadrat promienia bezwładności $\langle R_s^2 \rangle_z$ jest związany z zasięgiem korelacji ξ, określającym przestrzenną rozciągłość funkcji korelacji $g(r)$. Podaje ona prawdopodobieństwo tego, że dwie cząsteczki monomeru oddalone od siebie o odcinek r należą do tego samego klastera znajdującego się w przestrzeni d-wymiarowej, czyli:

$$\langle R_s^2 \rangle_z = \frac{\sum s^2 n(s) R_s^2}{\sum s^2 n(s)} = \int r^2 g(r) \mathrm{d}r = \xi^2 \tag{6}$$

gdzie: $n(s)$ — *funkcja rozkładu wymiarów klasterów złożonych z s cząsteczek monomerów.*

W otoczeniu punktu krytycznego zasięg korelacji jest wielkością rozbieżną:

$$\xi = A_3 (p_c-p)^{-\nu} \quad \text{gdy } p \to p_c^- \tag{7a}$$

$$\xi = A_3' (p-p_c)^{-\nu'} \quad \text{gdy } p \to p_c^+ \tag{7b}$$

W otoczeniu punktu p_c największy wkład do właściwości układu wnoszą klastery o wartościach s_ξ określonych w przybliżeniu przez promień korelacji ξ. Wartości te są związane z z-średnim ciężarem cząsteczkowym $\overline{M}_z$:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum s^3 n(s)}{\sum s^2 n(s)} = s_\xi \tag{8}$$

W otoczeniu punktu krytycznego wartość s_ξ spełnia zależność potęgową:

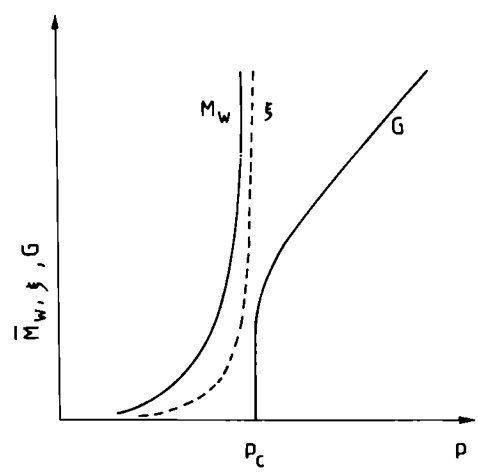
$$s_\xi = A_4 (p_c-p^{1/\sigma}) \quad \text{gdy } p \to p_c^- \tag{9a}$$

$$s_\xi = A_4' (p-p_c^{1/\sigma'}) \quad \text{gdy } p \to p_c^+ \tag{9b}$$

W punkcie krytycznym liczba klasterów $n(s)$ złożona z s cząsteczek monomerów jest również określona przez zależność potęgową:

$$n(s) = A_5 s^{-\tau} \quad \text{gdy } p = p_c \text{ i } s \to \infty \tag{10}$$

Rys. 4 ilustruje zachowanie niektórych właściwości układu w otoczeniu punktu perkolacyjnego p_c. W miarę zbliżania się do punktu żelowania [tzn. gdy $(p_c-p) \to 0$], zawartość żelu w układzie, zgodnie z równaniem (2), zmierza do zera. Natomiast funkcje wyrażające zależności $\overline{M}_w$ od (p_c-p) (równanie 3) i ξ od (p_c-p) (równanie 7) stają się rozbieżne do nieskończoności.



Rys. 4. Zależność frakcji żelu G, wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego $\overline{M}_w$ i zasięgu korelacji od odległości od punktu żelowania $(p - p_c)$ [14]

W tabeli 1 zostały porównane wartości wykładników krytycznych procesu żelowania, otrzymywane wg teorii klasycznej (F—S) i wg teorii perkolacyjnej de Gennesa—Stauffera (w skrócie G—S). Odnoszą się one do przestrzeni trójwymiarowej ($d = 3$). Wartości wykładników krytycznych w teorii F—S nie zależą od wymiaru przestrzeni d, podczas gdy wg teorii G—S wartości tych wykładników są funkcją wymiaru przestrzeni d w zakresie $1 < d < 6$. Gdy $d \geq 6$, wartoś3i wykładników kry-

Tabela 1. PORÓWNANIE WARTOŚCI PARAMETRÓW KRYTYCZNYCH OTRZYMANYCH WG TEORII KLASYCZNEJ (F—S) I WG TEORII PERKOLACYJNEJ (G—S) W UKŁADZIE TRÓJWYMIAROWYM (d = 3) WG [13]

Wykładnik	Wielkość	Teoria F—S	Teoria G—S
β	G	1	0,45
γ	$\overline{M}_w$	1	1,74
ν	ξ	0,5	0,88
δ	$\overline{M}_w(G)$	1	4,9
τ	$n(s)$ gdy $p=p_c$	2,5	2,20
$\rho(p=p_c)$	$(<R_s^2>)^{1/2}$	0,25	0,40
$\rho(p<p_c)$	-"-	0,25	0,5
$\rho(p>p_c)$	-"-	0,25	0,33
δ	s	0,5	0,46
t	E	3	2,0
k	η	0	0,7
A_2'/A_2	równ. (3) i (3a)	1	0,1

tycznych przestają zależeć od wymiaru przestrzeni d i obie teorie pokrywają się.

W teorii żelowania występują wykładniki krytyczne: β, γ, γ', δ, ρ, ν, ν', σ, σ' oraz τ. Powstaje pytanie, czy są one powiązane jakimiś zależnościami? Odpowiedź jest twierdząca. Między wykładnikami krytycznymi występują zależności wynikające z zasady podobieństwa (scalingu). Mają one następującą postać:

$$\sigma\beta = (\tau - 2);\ \gamma = \gamma';\ \gamma\sigma = 3 - \tau;\ \delta(\tau - 2) = 1;\ \nu = \nu' \quad \text{oraz } \nu\sigma = \rho \tag{11}$$

Zależności te są słuszne we wszystkich perkolacyjnych teoriach żelowania. Najczęściej za podstawowe przyjmuje się wykładniki ρ, τ i σ. Ponadto w punkcie żelowania są spełnione zależności zwane hiperscalingowymi:

$$\rho d = 1+\delta^{-1} = \frac{2\beta+\gamma}{\beta+\gamma} \tag{12}$$

Zależność (12) nie obowiązuje w teorii klasycznej.

De Gennes posługując się zmodyfikowanym modelem perkolacji z rys. 1 wykazał, że w otoczeniu punktu żelowania lepkość η i moduł elastyczności E również są funkcjami wykładniczymi odległości (p-p_c) od punktu krytycznego p_c. Zatem:

$$\eta = A_6(p_c-p)^{-k} \quad \text{gdy} \quad p \to p_c^- \tag{13}$$

$$E = A_7(p-p_c)^t \quad \text{gdy} \quad p \to p_c^+ \tag{14}$$

Wartości wykładników k oraz t również zostały zamieszczone w tabeli 1. Podano tam także wartość stosunku amplitud A_2'/A_2.

PRZYKŁADY METODYKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH I ICH WYNIKI

W wartościach wykładników otrzymanych z teorii G—S i F—S występują wyraźne różnice. Różnice w amplitudach są jeszcze większe. W warunkach dokładności współczesnej techniki pomiarowej nie trudno jest więc rozróżnić między tymi dwiema teoriami.

Do badania procesów żelowania stosuje się różne metody, z których jako najważniejsze należy wymienić: metody reologiczne, spektrofotometrię oscylacyjną, spektrometrię jądrowego rezonansu magnetycznego, rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małymi i dużymi kątami, klasyczne i dynamiczne rozpraszanie światła oraz małokątowe rozpraszanie neutronów.

Metodą rozpraszania światła można określić wagowo średni ciężar cząsteczkowy $\overline{M}_w$ zolu i jego średni promień bezwładności $(<R_s^2>)^{1/2}$, który z frakcją żelu G jest powiązany wzorem:

$$(<R_s^2>)^{1/2} \sim G^{-\nu/\beta} \tag{15}$$

Wielkości z lewej strony równań (4) i (15) można wyznaczyć badając rozcieńczony roztwór zolu metodą rozpraszania światła. W tym celu proces żelowania należy zatrzymać po osiągnięciu ustalonej wartości p, np. przez zamrożenie układu. Próbkę do badań rozpuszcza się w rozpuszczalniku nie wpływającym na rozkład wymiarów klasterów $n(s)$. W wypadku układu znajdującego się w stanie $p > p_c$, żel należy oddzielić od frakcji zolu i określić wartość G, np. geometrycznie z wykresów odpowiadających równaniom (4) i (15) w układzie logarytmicznym w odniesieniu do różnych p. Tą metodą na γ/β otrzymano [13] wartość bliską 4,5, co dobrze zgadza się z teorią G—S (γ/β = 4) i wyraźnie różni się od wartości przewidywanej przez teorię F—S (γ/β = 1). W wypadku wykładnika ν/β znaleziono [13] wartości odnoszące się do dwóch obszarów: w pobliżu punktu żelowania (ν/β = 1,65) i z dala od tego punktu (ν/β = 3,3). Wartości te lepiej zgadzają się z teorią perkolacji G—S (ν/β = 2) niż z klasyczną teorią F—S (ν/β = 0,5).

UWAGI KOŃCOWE

Perkolacyjna teoria procesu żelowania w ujęciu de Gennesa i Stauffera stanowi uogólnienie teorii klasycznej Flory'ego i Stockmayera i jest głównym osiągnięciem w badaniach tych układów od 1976 r. Uwzględnia ona efekt objętości wyłączonej. Zastosowanie teorii perkolacji i teorii ciągłych przejść fazowych do opisu procesu żelowania doprowadziło do odkrycia prawidłowości wspólnych dla wszystkich układów żelujących. Są nimi wykładniki krytyczne (tabela 1) i prawa podobieństwa (scalingu)[równania (11) i (12)].

Jednak teoria de Gennesa i Stauffera również jest teorią przybliżoną. Pomija ona wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na prawdopodobieństwo powstawania wiązań chemicznych między cząsteczkami substratów i na tworzenie klasterów. Nie uwzględnia także wpływu dynamiki ruchu cząsteczkowego na tworzenie wiązań i na proces żelowania. W celu uwzględnienia tych zjawisk, prowadzi się prace nad bardziej złożonymi modelami, jak model perkolacji ciągłej lub perkolacji skorelowanej. Powstawanie wiązań między cząsteczkami substratów może zależeć od historii próbki. Prawdopodobieństwo powstawania określonego wiązania nie jest wtedy przypadkowe, lecz zależy od prawdopodobieństwa powsta-

wania wiązań sąsiednich. W takim przypadku do opisu prawdopodobieństwa powstawania wiązania trzeba zastosować koncepcję łańcuchów Markowa.

Teoria perkolacyjna jest uogólniana na układy o większym stopniu złożoności, takie jak polimery rozgałęzione oraz układy, w których oprócz sieciowania międzycząsteczkowego tworzą się wiązania wodorowe [20—22].

LITERATURA

1. Graham T.: *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1861, **151**, 183.
2. Hermans P. H.: w "Colloid Science" (red. Kruyt H. R.), Elsevier, Amsterdam 1949, rozdz. 2.
3. Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1941, **63**, 3083, 3091 i 3096.
4. Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1943, **11**, 45.
5. Flory P. J.: "Principles of Polymer Chemistry"' Cornell Univ. Press, Ithaca, Nowy Jork 1953.
6. Gordon M., Torkington J. A.: *Pure Appl. Chem.* 1981, **53**, 1461.
7. Martin J. E., Douglas A.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1991, **42**, 311.
8. Fisher M. E., Essam J. W.: *Math. Phys.* 1961, **2**, 609.
9. Hammersley J. M., Welsh O. J. A.: *Contemp. Phys.* 1980, **21**, 593.
10. de Gennes P. G.: *J. Phys. (Paris) Lett.* 1976, **374, 1.**
11. Stauffer D.: *J. Chem. Soc. — Faraday Trans. II* 1976, **72**, 1354.
12. de Gennes P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, Nowy Jork 1979.
13. Stauffer D., Coniglio A., Adam M.: *Adv. Polym. Sci.* 1982, **44**, 105.
14. Djabourov M.: *Contemp. Phys.* 1988, **29**, 273.
15. Djabourov M.: *Polymer Intern.* 1991, **25, 135.**
16. Clark H. A., Ross-Murphy S. B.: *Adv. Polym. Sci.* 1987, **83**, 57.
17. Roman A. E.: *J. Phys.-Condens. Matter* 1990, **2**, 3909.
18. Zallen R.: "The Physics of Amorphous Solids", John Wiley, Nowy Jork 1983.
19. Essam J. W.: *Repts. Progr. Phys.* 1980, **43**, 833.
20. de Rossi D., Kajiavara K., Osada Y., Yamaguchi A.: "Polymer Gels: Fundamental and Biomedical Applications", Plenum Press, Nowy Jork 1991.
21. Shikayama M., Sakurai S., Nomura S.: *Macromolecules*, 1993, **26**, 623.
22. Gujrati P. D.: *J. Chem. Phys.* 1993, **106**, 89.

Otrzymano 3 XII 1992 r.
Wersja uzupełniona 19 VII 1993 r.

ARBURG

UWAGA PT PRZETWÓRCY TWORZYW SZTUCZNYCH

Z przyjemnością informujemy, że przodująca na rynkach światowych zachodnioniemiecka firma ARBURG, producent wtryskarek uniwersalnych małej i średniej wielkości, otworzyła swoje przedstawicielstwo w Polsce.

W związku z tym dnia 4 listopada 1993 r. odbyło się w Warszawie seminarium techniczne polskiego przedstawicielstwa firmy, na którym przedłożono aktualną ofertę dotyczącą aparatury, serwisu oraz szkolenia.

Szczegółowe informacje dotyczące sprzętu oferowanego przez firmę ARBURG znajdziecie Państwo w jednym z następnych zeszytów naszego czasopisma.