

ANWENDUNGEN DER GRAPHENTHEORIE IN DER CHEMIE DER  
POLYMEREN. KOPOLYMERISATION, POLYKONDENSATION,  
POLYADDITION

Ioan Moțoc

Ihrstuhl für Physikalische Chemie, Universität  
1900 Timișoara, Rumänien

(received: November 1977)

Die vorliegende Arbeit schlägt eine topologische Darstellung der Kopolymerisationsreaktionen sowie auch deren Darstellung mit Hilfe von Verbänden vor. Es wird die Kinetik aufgrund des Effektes des Endmeren und auch des vorletzten Meren in Betracht gezogen.

Es werden auch die Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen behandelt. Diese beiden Klassen von Reaktionen haben identische topologische Darstellungen (Graphen).

Der vom Autor verfolgte Zweck, als er sich zum Ziel setzte, den Polymerisationsreaktionen die in dieser Arbeit vorgestellten Graphen zuzuordnen, war das Monte Carlo-Studium dieser drei Klassen von Reaktionen.

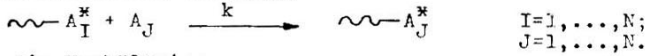
### 1. Kopolymerisation

Wir werden uns mit einigen Anwendungen der Graphentheorie in der Chemie der Polymeren beschäftigen, ein Bereich, der, was dieses mathematische Instrument anbelangt, fast noch unerforscht ist. Nach der Meinung des Autors kann sich die Chemie der Polymeren durch die Anwendung der Graphentheorie einen bedeutsamen Gewinn erhoffen, zumindest im Bereich der Systematisierung und der Klärung einiger Probleme.

Zuerst werden wir uns mit Kopolymerisationsreaktionen beschäftigen.

Es sei  $A_I$ ,  $I=1,2,\dots,N$ , ein Monomer der Funktionalität  $2$  in Bezug auf die Polymerisationsreaktion. Der Reaktionsmechanismus, radikalisch, anionisch oder kationisch, ist in der Folge gleichgültig.

Nehmen wir eine irreversible Kinetik an, die auf dem Effekt des letzten Meren (durch Sternchen bezeichnet) beruht, so ist die Entstehung des Makromoleküls von folgenden Reaktionen bestimmt:

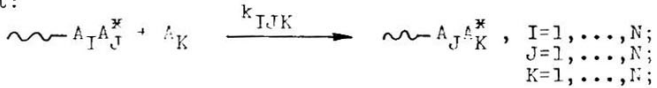


Die Verhältnisse:

$$r_I = k_{II}^*/k_{IJ} \quad , \quad I=1, \dots, N; \quad J=1, \dots, N; \quad I \neq J;$$

sind ausreichende, um die Reaktivität der Monomeren zu charakterisieren.

Wenn wir eine irreversible Kinetik, aufgrund des Effekts des vorletzten Meren, in Betracht ziehen, so wird das Makromolekül im Verlauf folgender Reaktionen aufgebaut:

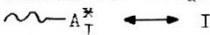


wobei die Polymerisationskonstanten durch folgende Verhältnisse angegeben werden (gemäß den Bezeichnungen von Tosi<sup>1</sup>):

$$r_1 = k_{111}/k_{112}, \quad r_1' = k_{211}/k_{212}, \quad r_2 = k_{222}/k_{221}, \quad r_2' = k_{122}/k_{121}$$

### 1.1. Topologische Darstellungen

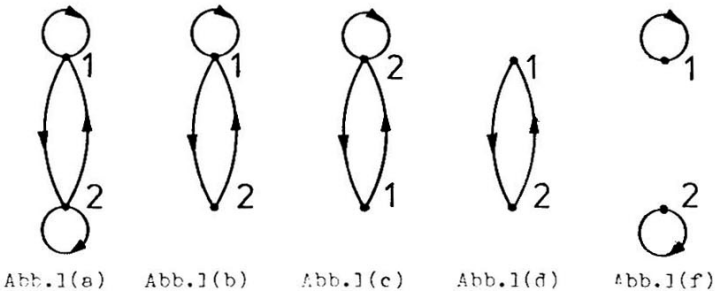
Führen wir folgende Bezeichnungen ein<sup>2</sup>:



d.h., für N=2 (binäre Kopolymerisation) ergibt sich:



Mit diesen Bezeichnungen ist es leicht zu beobachten, dass Abb.1. die binäre Kopolymerisation darstellt, und zwar:



- der Graph (a) kennzeichnet die Situation, in der das Monomere  $A_I$ ,  $I=1,2$  sowohl mit dem Meren  $A_1^*$  als auch mit  $A_2^*$  reagiert.

- die Graphen (b) und (c) kennzeichnen die Situation, in welcher das Monomere  $A_I$  nicht mit dem eigenen Meren  $A_I^*$  reagiert (z.B. infolge der sterischen Verdrängung).

- der Graph (d) widerspiegelt den Fall zweier Monomeren, die nicht homopolymerisieren, jedoch kopolymerisieren.

- der Graph (f) widerspiegelt den Fall zweier Monomeren, die nicht kopolymerisieren, jedoch homopolymerisieren.

Abb.2. wiedergibt die Terpolymerisation und zwar:

- der Graph (a) kennzeichnet den Fall, in dem das Monomere  $A_I$ ,  $I=1,2,3$ , mit den Meren  $A_1^*$ ,  $A_2^*$ ,  $A_3^*$  reagiert.

- der Graph (b) illustriert den Fall von drei Monomeren, die nicht homopolymerisieren, aber kopolymerisieren.

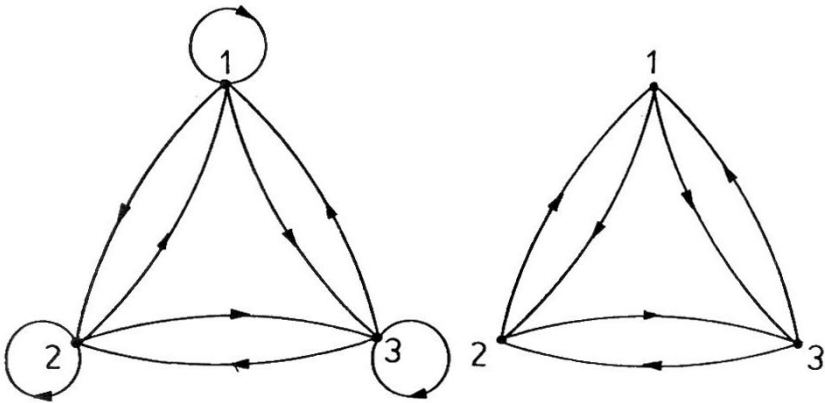


Abb.2(a)

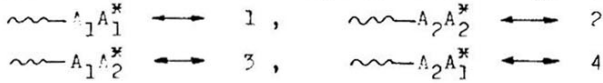
Abb.2(b)

Die den anderen Einzelfällen, die in der ternären Polymerisation auftreten, zugehörigen Graphen werden mit Leichtigkeit aufgebaut.

Die den Kopolymerisationsreaktionen mit  $N=4$  zugehörigen Graphen werden auf ähnliche Weise wie die oben behandelten Graphen aufgestellt.

Im Falle einer binären Kopolymerisation ( $N=2$ ), mit

einer Kinetik, die sich auf den Effekt des vorletzten Meren aufbaut, nehmen wir folgende Bezeichnungen an:



Der Graph aus Abb.3(a) entspricht dem Graphen aus Abb.1(a), hingegen der Graph aus Abb.3(b) beschreibt die Situation, in welcher das Monomere  $A_2$  nicht mit

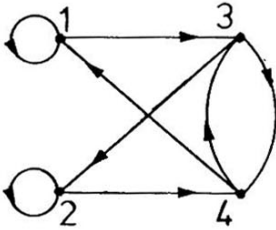


Abb.3(a)

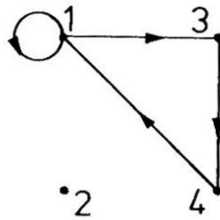


Abb.3(b)

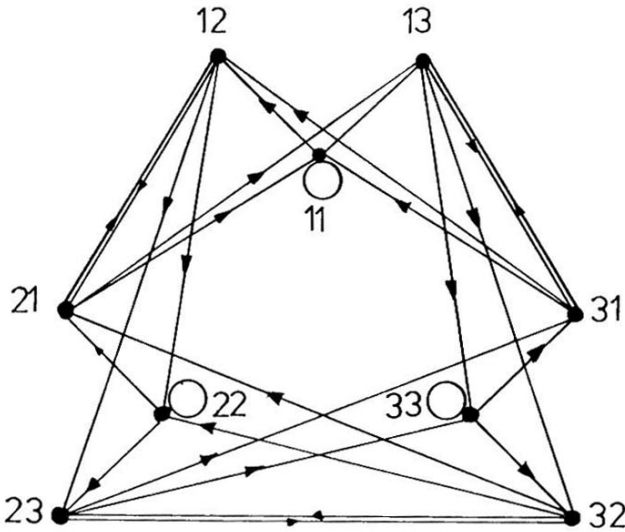


Abb.4.

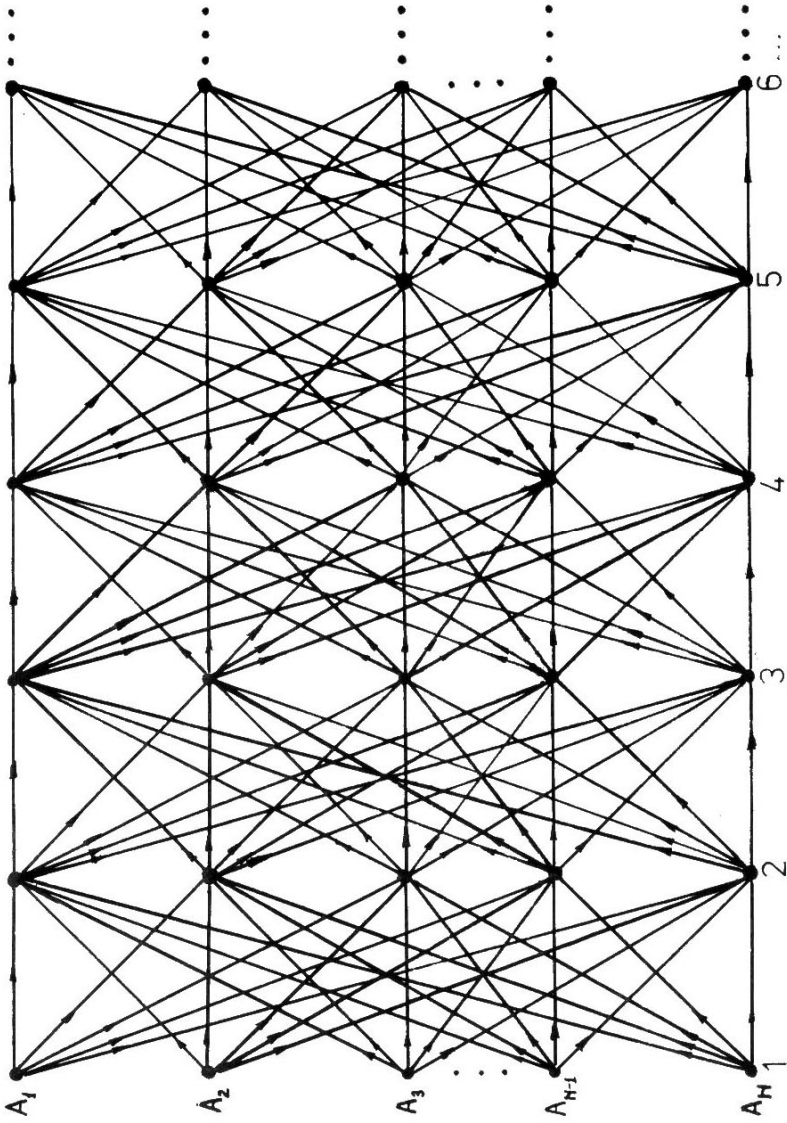


Abb. 5.

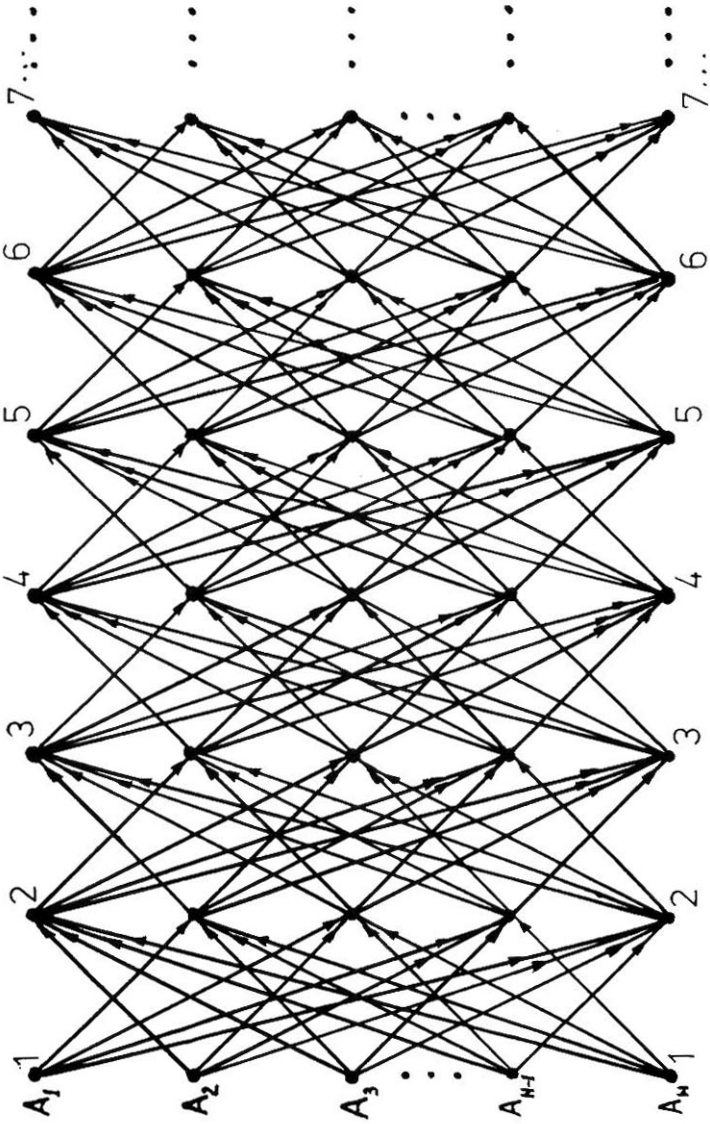


Abb. 6

$\sim A_2 A_2^*$  und  $\sim A_2 A_1^*$  reagiert (z.B. Styrol/ $\alpha$ -Methyl Styrol).

Der Graph aus Abb.4. beschreibt die ternäre Polymerisation mit Einfluss des vorletzten Meren, weshalb er dem Graphen aus Abb.2(a) entspricht. Die angenommene Bezeichnung ist  $\sim A_1 A_J^* \leftrightarrow IJ$ .

Die Kopolymerisationsreaktionen können (etwas weniger elegant) mit Hilfe eines bidimensionalen Verbands beschrieben werden. Abb.5. wiedergibt die multikomponente Kopolymerisation (N), wobei das Monomere  $A_I, \forall I$ , mit den Meren  $A_J^*, J=1, \dots, N$  reagiert. Abb.6. zeigt den Fall von N Monomeren, die nicht homopolymerisieren, jedoch kopolymerisieren.

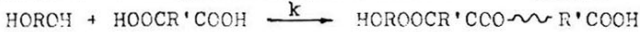
## 1.2. Diskussionen

Betrachten wir die Kopolymerisation von N Monomeren, ein Vorgang, der mit Hilfe des gerichteten Digraphen G beschrieben ist. Wird dem Bogen  $v_{IJ} \in G$  die Wahrscheinlichkeit  $P_{IJ}$  zugeordnet, so dass zum Zeitpunkt  $t_i, i=1, 2, \dots$ , die Polymerisation nach dem Bogen  $v_{IJ}$  verläuft, so wird die Anwendung des Graphen G offensichtlich:

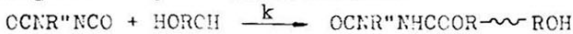
- Aus der Inzidenzmatrix des Graphen G erhält man sehr leicht (indem man die Elemente  $ij$  dieser Matrix mit  $P_{IJ}$  ersetzt) die Übergangsmatrix der Markov-Kette des Kopolymerisationsvorganges, der durch den Graphen G und die Menge  $P_{IJ}$  gegeben ist.
- Der Graph G stellt das "logische Schema" für die Monte Carlo-Behandlung<sup>2,4</sup> der Kopolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit 1,1-Dichlor-2-Vinylcyclopropan dar. Z.B. im Falle der Kopolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit 1,1-Dichlor-2-Vinylcyclopropan hat man die wahrscheinlichste Form der Kette des Kopolymeren erhalten, indem man für die Zusammensetzung  $m=[A]/[B]$  des Kopolymeren den Wert  $m=0.5733$  gefunden hat, im Vergleich zu  $m=0.572$ , den man experimentell erhalten hat.

## 2. Polyaddition, Polykondensation

Um die Ideen zu veranschaulichen, betrachten wir beispielsweise folgende Polykondensationsreaktion:



und folgende Polyadditionsreaktion:



Werden bifunktionelle Reaktionspartner verwendet, so kann bemerkt werden, dass der Aufbau der Kette möglich ist, wenn die beiden chemischen Funktionen (-COOH und -CH<sub>2</sub>, bzw. -NCO und -OH in den beiden letzten Beispielen) zu einer Polyreaktion führen.

Vom Gesichtspunkt der Verteilung der Sequenzen aus sind der Fall der Polykondensation oder Polyaddition von zwei Komponenten banal. Die Polykondensation oder Polyaddition von mehreren Komponenten (3,4,5,...) sind interessant in dieser Hinsicht.

Notieren wir die beiden Klassen der an einer Reaktion beteiligten Reaktanten mit  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , bzw. mit  $B_1, B_2, \dots, B_M$  (z.B. im Falle einer Polyaddition mit zwei verschiedenen Diisocyanaten und drei Polyolen, wie man beispielsweise bei der Synthese von Polyurethanschaum arbeitet, werden wir  $A_1, A_2$  für die Diisocyanate und  $B_1, B_2, B_3$  für die Diole haben).

### 2.1. Topologische Darstellungen

Auch in diesem Falle werden orientierte Graphen (Digraphen) angewendet.

Der chemische Graph  $G = (X, \Gamma)$ , wobei:

$$X = \{A_1, \dots, A_N, B_1, \dots, B_M\}$$

$$\Gamma: X \rightarrow X$$

welcher der entsprechenden Polyreaktion zugehört (Polyaddition oder Polykondensation), beschreibt mit Hilfe von  $\Gamma$  die Reaktivität der Monomeren in Bezug zur Polyadditionsreaktion.

Für die Polyreaktion der Veresterung werden wir offensichtlich:

$$\Gamma B_I = \emptyset, \quad \forall I=1, \dots, M \quad (1)$$



$$\Gamma A_J = \emptyset, \quad \forall J=1, \dots, N \quad (2)$$

haben, wobei  $\emptyset$  die leere Menge darstellt.

Für die Reaktionen bei der Synthese der Polyurethane sind die Beziehungen (1) und (2) ebenfalls gültig.

Die Polykondensation und die Polyaddition können mit Hilfe von zwei Typen<sup>5</sup> von topologischen Darstellungen beschrieben werden, welche im Fall  $X_{\text{Polykond}} = X_{\text{Polyadd}}$  identisch für die beiden Klassen von Reaktionen sind.

### 2.2. Graphen

Die Abb.1., 2., 3., 4. stellen die den Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen für  $N=1, M=1$ ;  $N=2, M=1$ ;  $N=3, M=1$  und bzw.  $N=2, M=2$  entsprechenden Graphen dar.

Der Graph aus Abb.2. wurde beim Studium der Sequenzen mit Hilfe der Monte Carlo-Methode<sup>6,7</sup> verwendet. Es wurde die Bildung eines lineären Polyurethans mit dem Polymerisationsgrad 1000 simuliert, indem mit zwei verschiedenen Polyolen gleicher Reaktivität und gleicher Konzentration gearbeitet wurde. Für die Konzentration Diisocyanat : Diol 1 : Diol 2 wurde in der Makromolekulkette 500 : 203 : 237 erhalten.



Abb.1.,  $N=1, M=1$ .

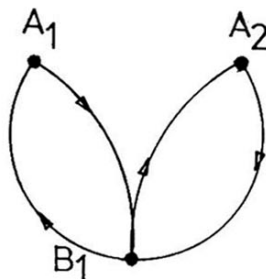


Abb.2.,  $N=2, M=1$ .

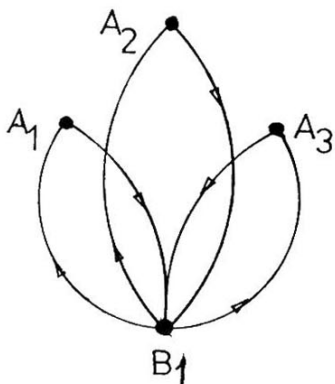


Abb. 3.,  $N=3, M=1$ .

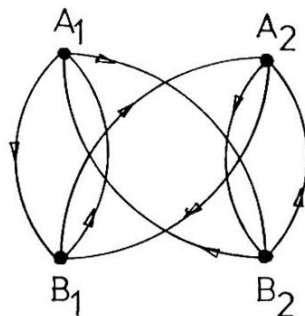


Abb. 4.,  $N=2, M=2$ .

### 2.2. Verbände

Die Darstellung der Polyaddition und der Polyaddition mit Hilfe von Verbänden erfolgt ähnlich der bei der Kopolymerisation.

Abb. 5. stellt den dem Graphen aus Abb. 2, gleichwertigen Verband dar.

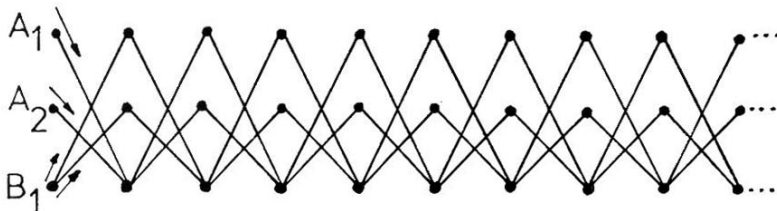


Abb. 5.

Abb. 6. stellt den dem Graphen aus Abb. 4. gleichwertigen Verband dar.

Es ist folgende Behauptung offensichtlich:

Eine Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion wird vollständig durch einen Weg in dem der entsprechenden Reaktion zugehörigen Verband beschrieben. Dieser Weg ist von der Reaktivität der Monomeren bedingt.

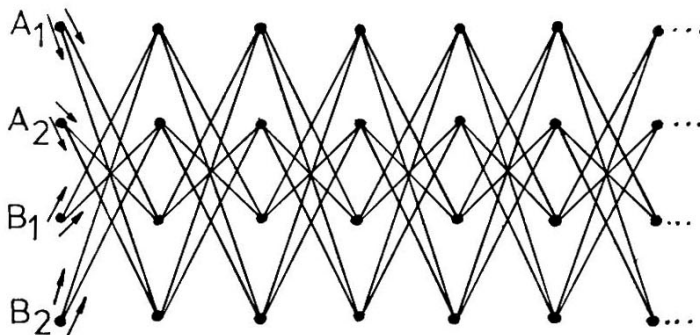


Abb.6.

### 3. Anerkennung

Der Autor bringt seine Anerkennung gegenüber Prof. Dr. Doz. A.T. BALABAN für die wertvollen Hinweise, die den Inhalt dieser Arbeit ergänzt haben, zum Ausdruck.

### LITERATURHINWEISE

- 1 C.TOSI, Makromol.Chem., 150, 199 (1971).
- 2 I.MOTOC, Preprint, Univ.Timisoara, Serie Chimie No.3/1975.
- 3 H.KAHN, "Applications of Monte Carlo", RM-1237-AEC, 1956.
- 4 I.MOTOC, D.CIUBOTARIU und ST.HOIBAN, Rev.Roumaine Chim. (in Druck).
- 5 I.MOTOC, "Topological Representation for Copolymerization, Polyaddition and Polycondensation Reactions", Preprint, Timisoara Univ., 1975.
- 6 I.MOTOC, ST.HOIBAN und D.CIUBOTARIU, "The Urethanes.III. The Monte Carlo Studies: FÜRTRAN IV "Uretan"-Program", Preprint, Timisoara Univ., 1975.
- 7 R.VANCEA, I.MOTOC, D.CIUBOTARIU und ST.HOIBAN, "The Urethanes.IV. A Computer Study (Monte Carlo) of Polyurethanes", Preprint, Timisoara Univ., 1975.