

Влияние вихревых течений на свободно-радикальную полимеризацию в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз

Д. Е. Роцин, С. А. Патлажан

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН



«ПОЛИМЕРЫ-2024»

Москва, 2024 г

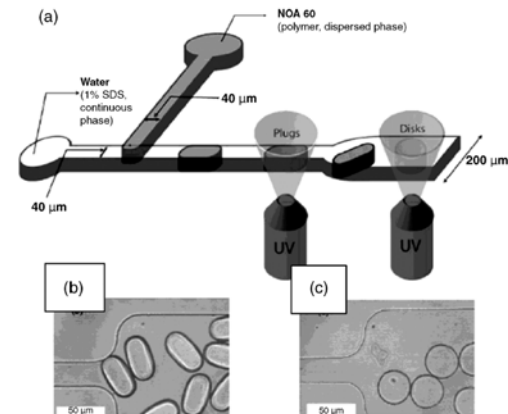
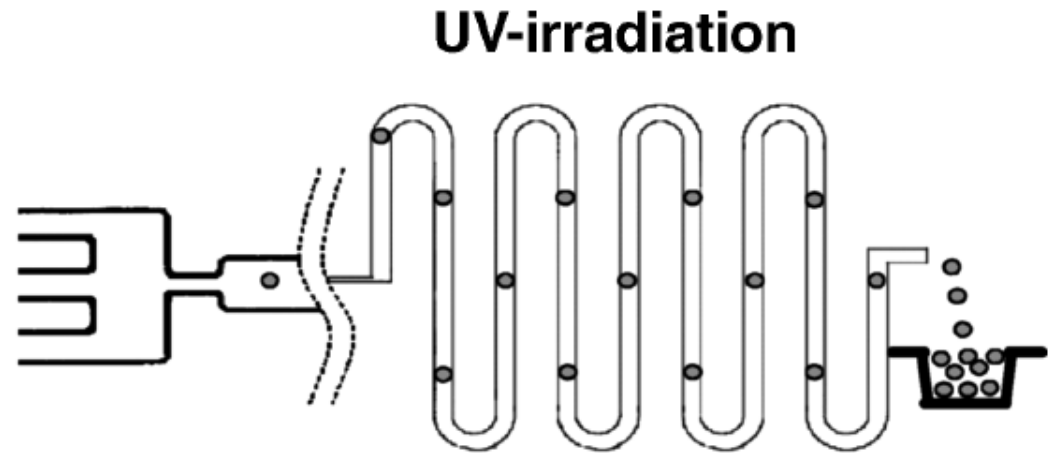
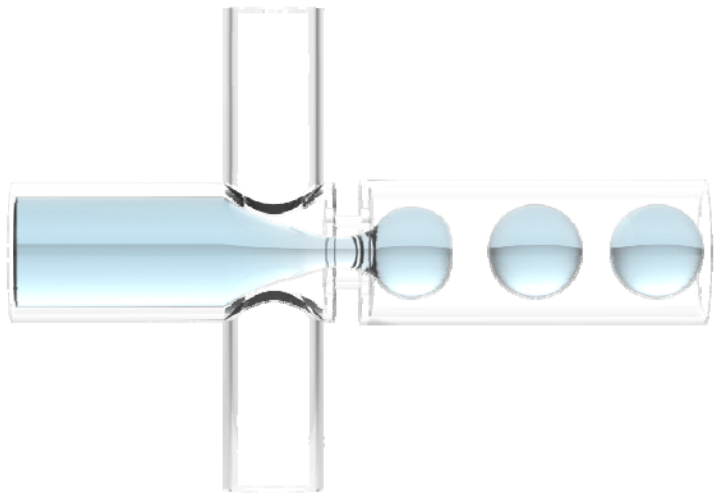
Микрокапли как микрореакторы



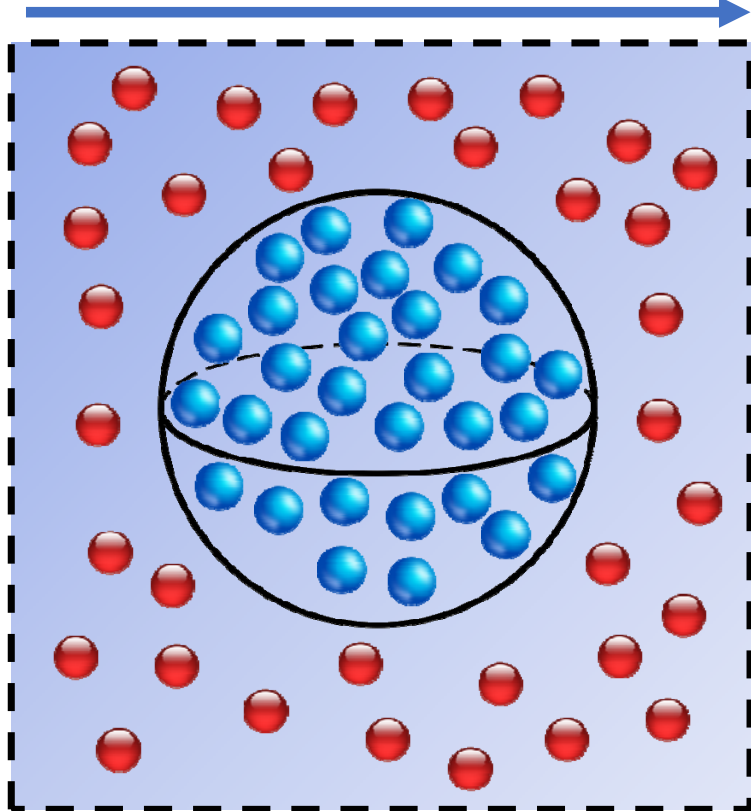
	Микрокапли	Колба
Расход реагентов на эксперимент, г	$\sim 10^{-12} \div 10^{-8}$	$\sim 0.1 - 100$
Теплоперенос	Очень эффективный, взрывы исключены, температура распределена равномерно	Низкоэффективный, необходимо использование бань и холодильников
Массоперенос и смешение	Низкоэффективный из-за низких чисел Рейнольдса, но время диффузии мало, $t_d \sim R^2/D$	Низкоэффективный, необходимо использование мешалок
Коалесценция капель	Контролируема	Стохастична

Подробнее: Yong Liuab and Xingyu Jiang. Lab Chip, 2017, 17, 3960

Синтез полимерных частиц



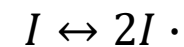
Постановка задачи

 \vec{u} 

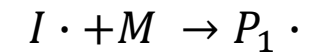
● Мономер (M)

● Инициатор (I)

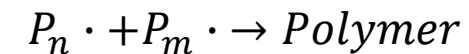
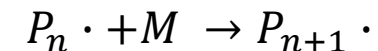
Во внешней среде:



На границе капли:



В объеме капли:



Задача: определить, как кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера зависят от:

- Размера капли
- Скорости обтекающей жидкости

Уравнения реакции-конвекции-диффузии

$$\frac{\partial[\varphi]}{\partial t} = \nabla \cdot [D_\varphi \nabla[\varphi]] - \mathbf{u} \cdot \nabla[\varphi] + f_\varphi$$

$\varphi = M, P_n \cdot, P_n$ n – длина цепи, $n = 2 \dots \infty$

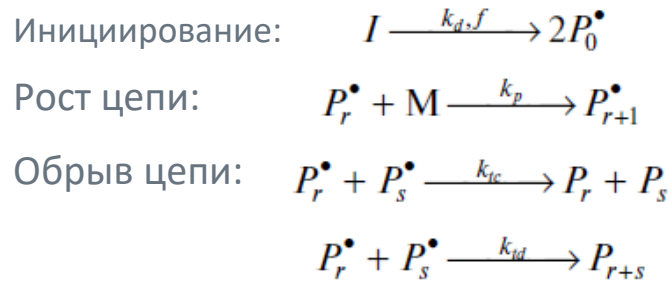
f_φ – скорость образования или расходования вещества φ

Потенциально бесконечное число уравнений (максимальное n неизвестно a priori)

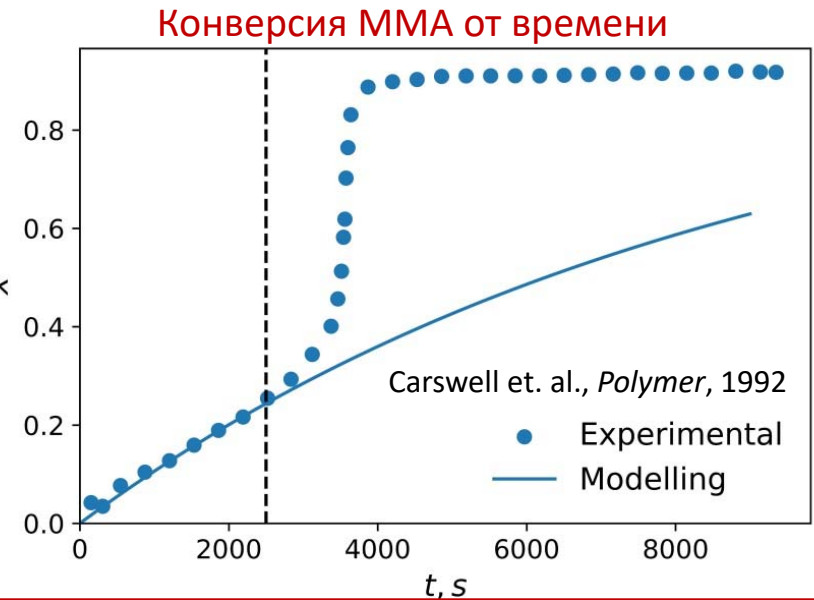
Коэффициент диффузии D_φ зависит от длины цепи n и конверсии

Поле скорости жидкости внутри капли \mathbf{u} подлежит определению

Кинетика радикальной полимеризации



$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \times$$



$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_r [P_r^\bullet]$$

$$\frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] - k_p[M][P_0^\bullet] - k_t[P_0^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet]$$

$$\frac{d[P_r^\bullet]}{dt} = k_p[M][P_{r-1}^\bullet] - k_p[M][P_r^\bullet] - k_t[P_r^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet] \quad r \geq 1$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = k_{td}[P_r^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_s [P_s^\bullet][P_{r-s}^\bullet] \quad r \geq 0$$

Моменты

$$Y_i = \sum_r r^i [P_r^\bullet]$$

$$Q_i = \sum_r r^i [P_r]$$



$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M]Y_0$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_tY_0^2$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - k_tY_1Y_0$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_p[M]Y_0 + 2k_p[M]Y_1 - k_tY_0Y_2$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left(k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}\right)Y_0^2$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \left(k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}\right)Y_0Y_1$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_tY_0Y_2 + k_{tc}Y_1^2$$

$$\bar{r}_n = \frac{Q_1}{Q_0}$$

$$\bar{r}_w = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$PDI = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n}$$

Уравнения реакции-конвекции-диффузии

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot [D_\varphi \nabla \varphi] - \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi + f_\varphi$$

$$\varphi = M, Y_i, Q_i$$

f_φ – скорость реакции, соответствующая моменту φ

~~Потенциально бесконечное число уравнений (максимальное n неизвестно a priori)~~
Уравнения переноса относительно моментов ММР

Коэффициент диффузии D_φ зависит от длины цепи n и конверсии

Поле скорости жидкости внутри капли \mathbf{u} подлежит определению

Коэффициент диффузии

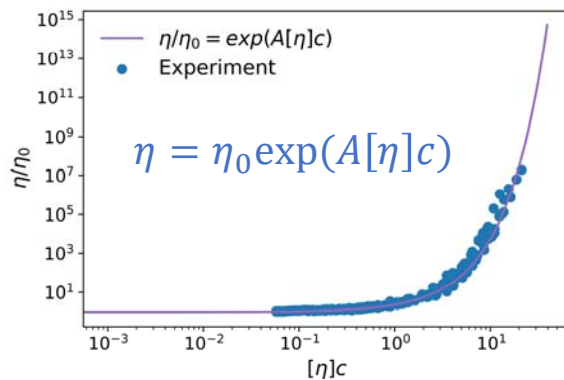
Вязкость смеси ММА-ПММА

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

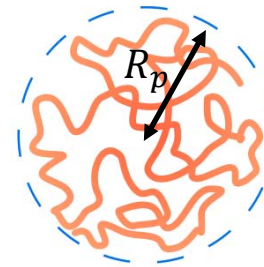
$i = p, R, m$

$$[\eta] = KM_p^{4/5} = K \left(M_M \frac{Q_2}{Q_1} \right)^{4/5}$$

$$c \approx \rho x$$



Полимерный клубок в атермическом растворителе



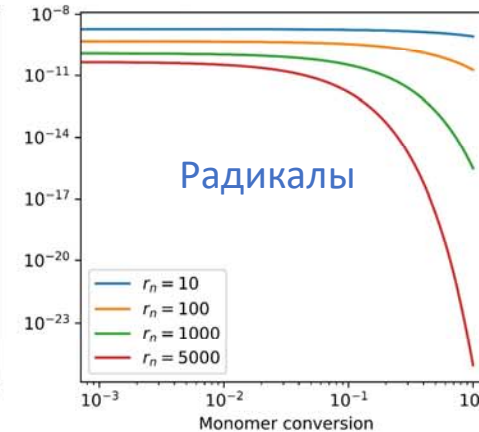
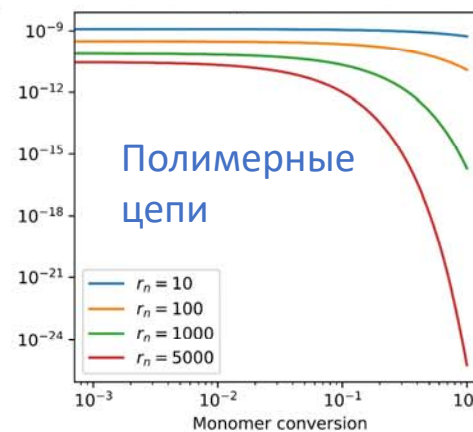
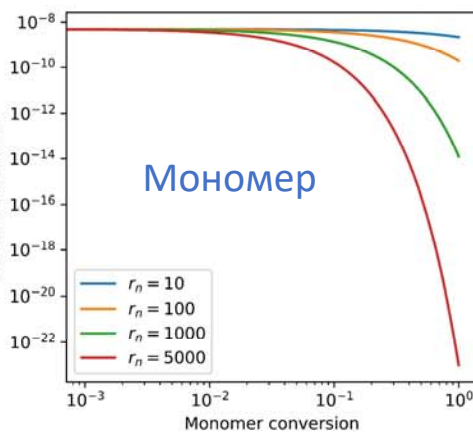
$$R_p = R_m \bar{r}_n^{3/5} = R_m \left(\frac{Q_1}{Q_0} \right)^{3/5}$$

Радикалы:

$$R_R = R_m \left(\frac{\bar{r}_n}{2} \right)^{3/5} = R_m \left(\frac{Q_1}{2Q_0} \right)^{3/5}$$

Подробнее: Statistical physics of macromolecules. Grosberg A. Y., Khokhlov A.R., 1994.

Коэффициент
диффузии



Уравнения реакции-конвекции-диффузии

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot [D_j \nabla \varphi] - \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi + f_\varphi$$

$$\varphi = M, Y_i, Q_i \quad j = M, P, R$$

f_φ – скорость реакции, соответствующая моменту φ

~~Потенциально бесконечное число уравнений (максимальное n неизвестно a priori)~~
Уравнения переноса относительно моментов ММР

~~Коэффициент диффузии D_φ зависит от длины цепи n и конверсии~~
Три коэффициента диффузии: для мономера, полимера и радикалов

Поле скорости жидкости внутри капли \mathbf{u} подлежит определению

Поле скорости внутри капли при обтекании внешней средой

$$u_x = U \frac{xz}{2R^2(1 + \lambda)}$$

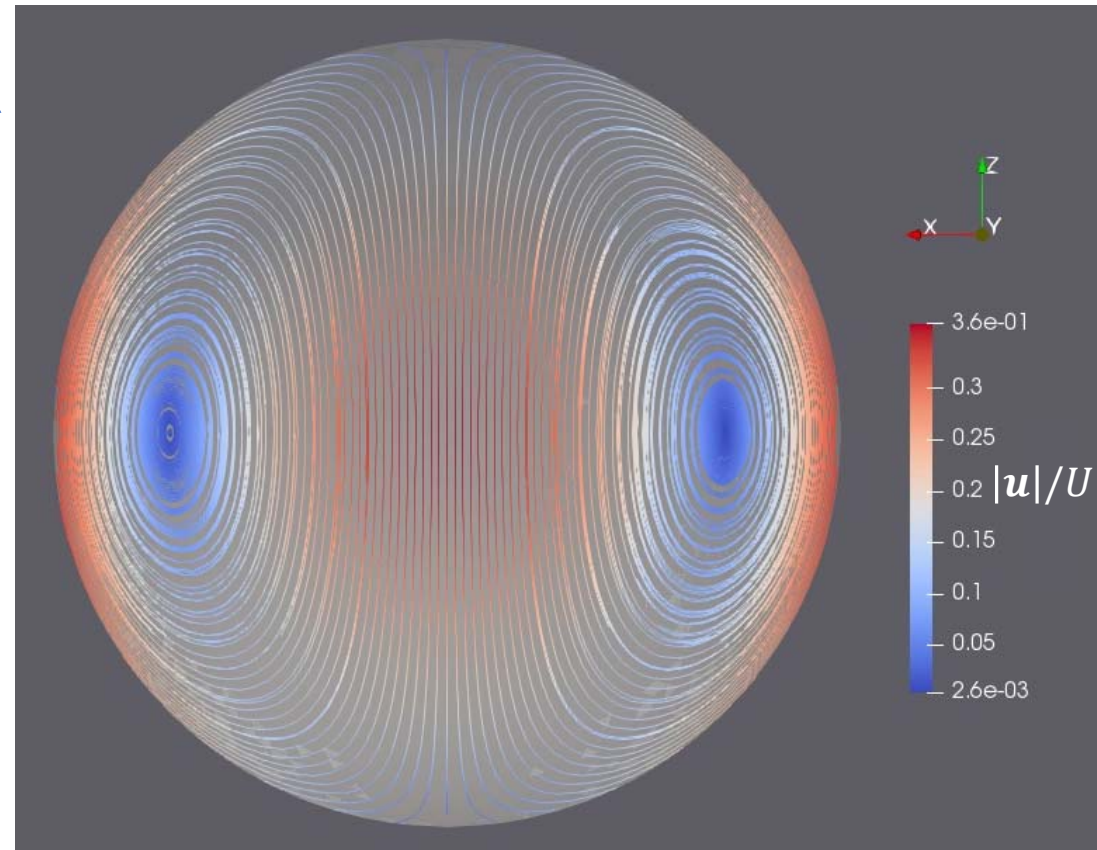
$$u_y = U \frac{yz}{2R^2(1 + \lambda)}$$

$$u_z = U \frac{1 - 2(\rho/R)^2 + (z/R)^2}{(1 + \lambda)}$$

$\lambda = \eta_d/\eta_c$ - отношение вязкостей

U – средняя скорость течения обтекающей жидкости

\vec{u}



Уравнения реакции-конвекции-диффузии

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot [D_j \nabla \varphi] - \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi + f_\varphi$$

$$\varphi = M, Y_i, Q_i \quad j = M, P, R$$

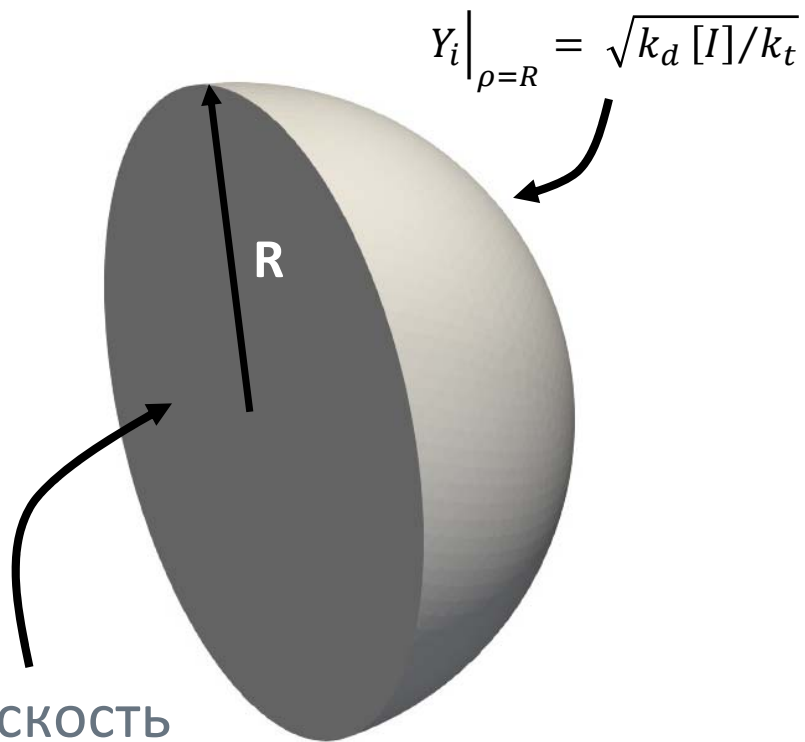
f_φ – скорость реакции, соответствующая моменту φ

~~Потенциально бесконечное число уравнений (максимальное n неизвестно a priori)~~
Уравнения переноса относительно моментов ММР

~~Коэффициент диффузии D_φ зависит от длины цепи n и конверсии~~
Три коэффициента диффузии: для мономера, полимера и радикалов

~~Поле скорости жидкости внутри капли \mathbf{u} подлежит определению~~
Явно заданное поле скорости для низких капиллярных чисел и чисел Рейнольдса

Параметры задачи и метод решения



Плоскость
симметрии

Начальные условия:

$$[M] = [M]_0 = 10 \text{ моль/л}$$

$$Y_i|_{\rho \neq R} = 0 \quad Q_i = 0$$

На поверхности капли:

$$Y_i|_{\rho=R} = \sqrt{k_d [I]/k_t}$$

Roshchin, D. E., Patlazhan S. A., Berlin A. A. *Polym. Sci. B.* 64, 1, pp. 78–87. (2022)

Stickler, M., Panke, D., Wunderlich, W. *Makromol. Chem.* 188, 2651 -2664 (1987)

Параметры (полимеризация ММА):

k_p , моль/(л · с)	510
k_{tc} , моль/(л · с)	$9.5 \cdot 10^6$
k_{td} , моль/(л · с)	$9.5 \cdot 10^6$
R_m , нм	14
K , мл/г	$1.5 \cdot 10^{-2}$

Метод решения:

Уравнения переноса решались численно методом конечных объемов на базе вычислительной платформы OpenFoam

H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, C. Fureby. *Comp. Physics*, 12, 6, 1998.

Скорость расходования мономера

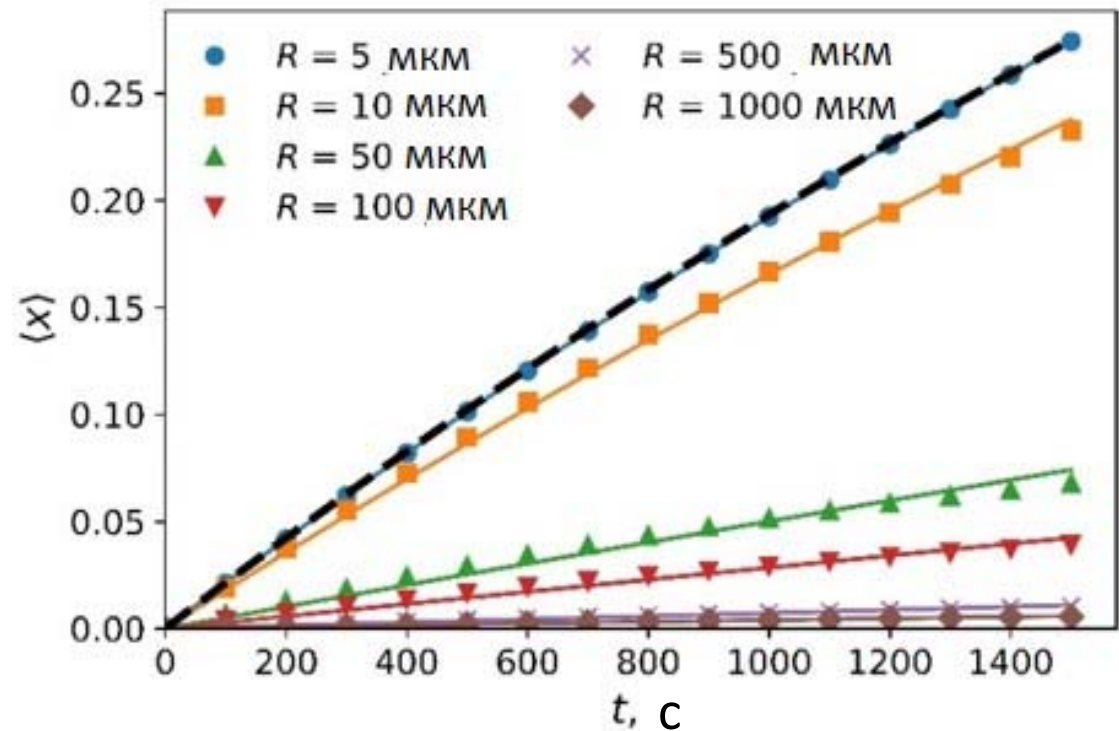
Конверсия мономера:

$$U = 0 \text{ мм/с}$$

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

Средняя конверсия:

$$\langle x \rangle(t) = \frac{1}{V} \int x(\vec{r}, t) dV$$

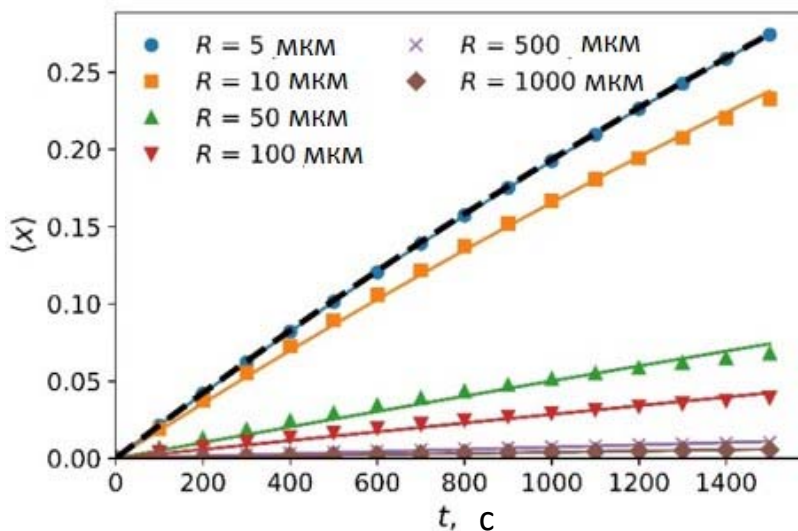


Эффективная константа скорости

Диффузионный режим

Кинетический режим

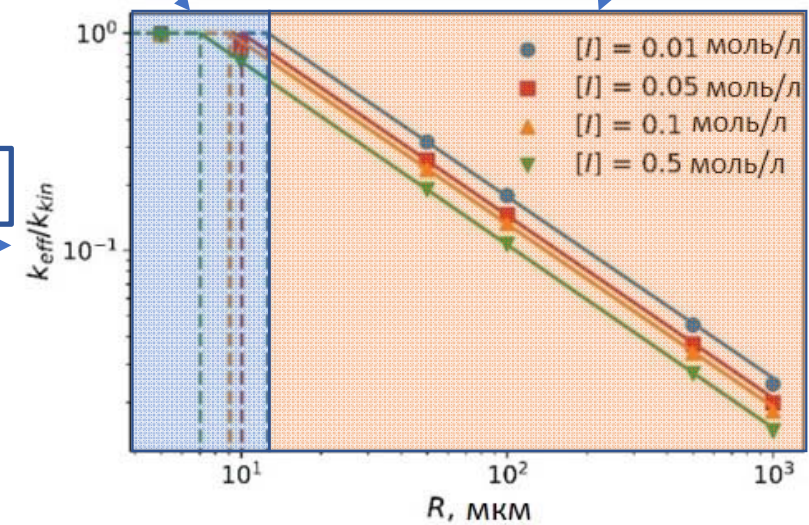
$U = 0$ мм/с



$$\langle x \rangle(t) = 1 - \exp(-k_{eff}t)$$

$$k_{eff} = k_{kin}$$

$$\frac{k_{eff}}{k_{kin}} = \alpha R^{-\beta}$$

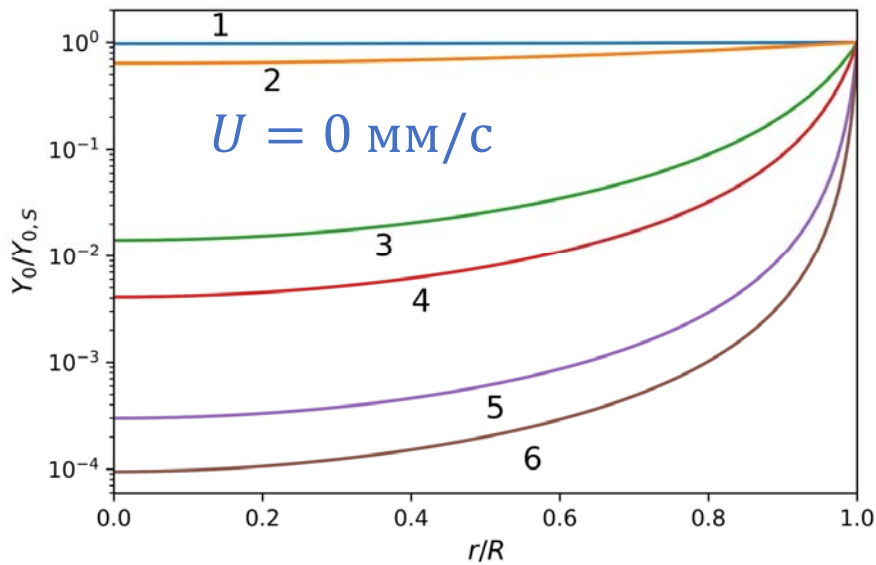


$$k_{kin} = k_p \sqrt{2fk_d [I] / k_t}$$

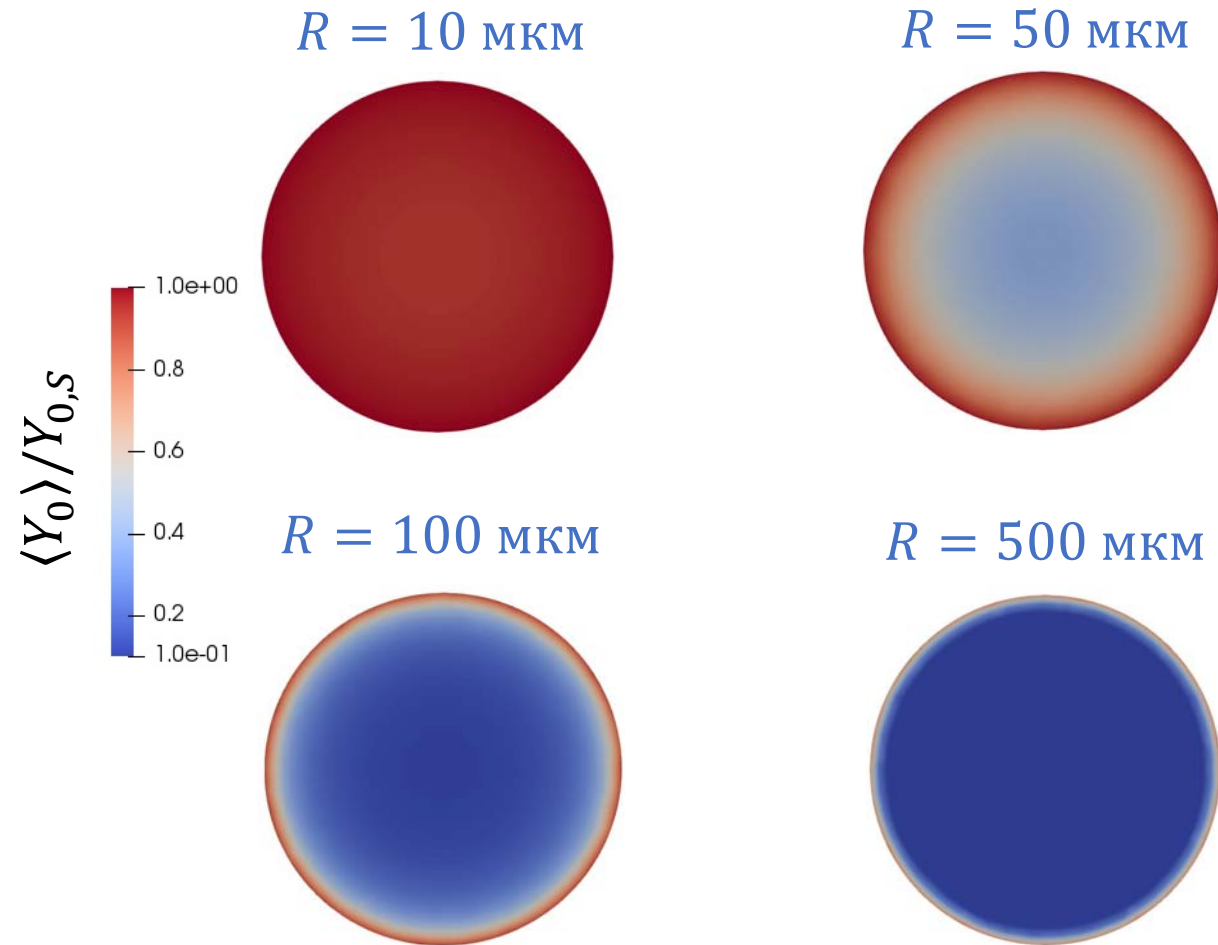
Распределение концентрации радикалов

$$Y_0 = \sum_r [P_r^{\cdot}]$$

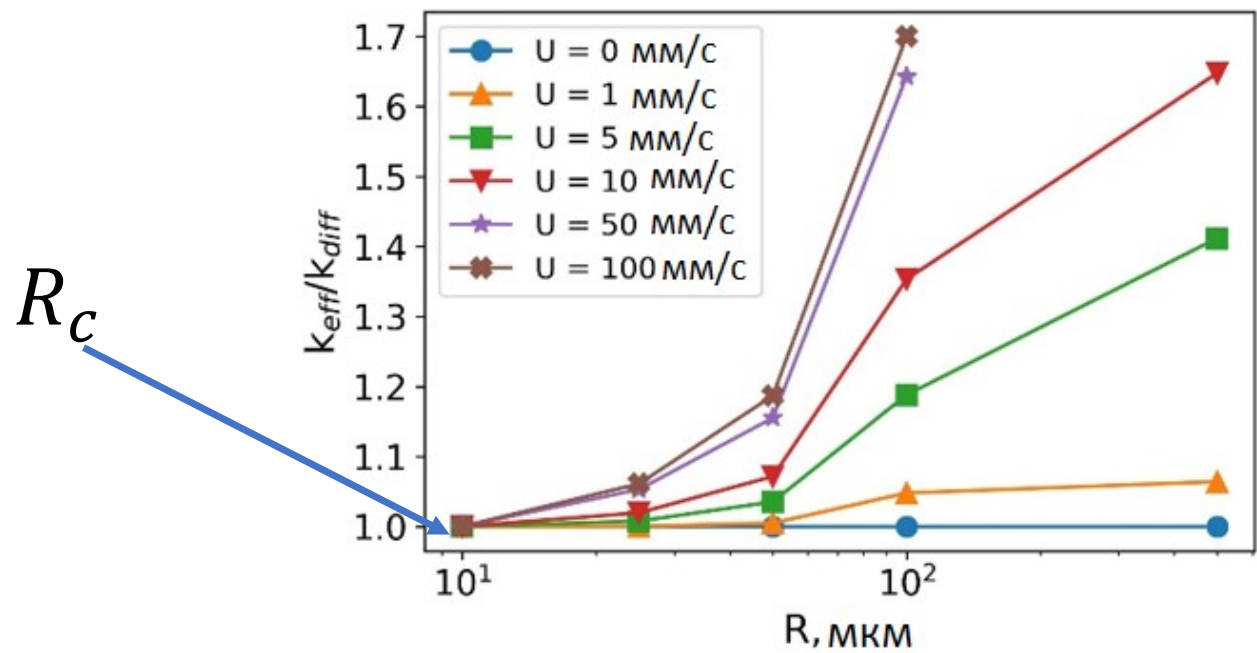
$$Y_{0,S} = \sqrt{k_d [I]/k_t}$$



$R = 5 \mu\text{m}$ (1), $10 \mu\text{m}$ (2), $50 \mu\text{m}$ (3), $100 \mu\text{m}$ (4),
 $500 \mu\text{m}$ (5), $1000 \mu\text{m}$ (6).



Влияние внутреннего течения на скорость реакции

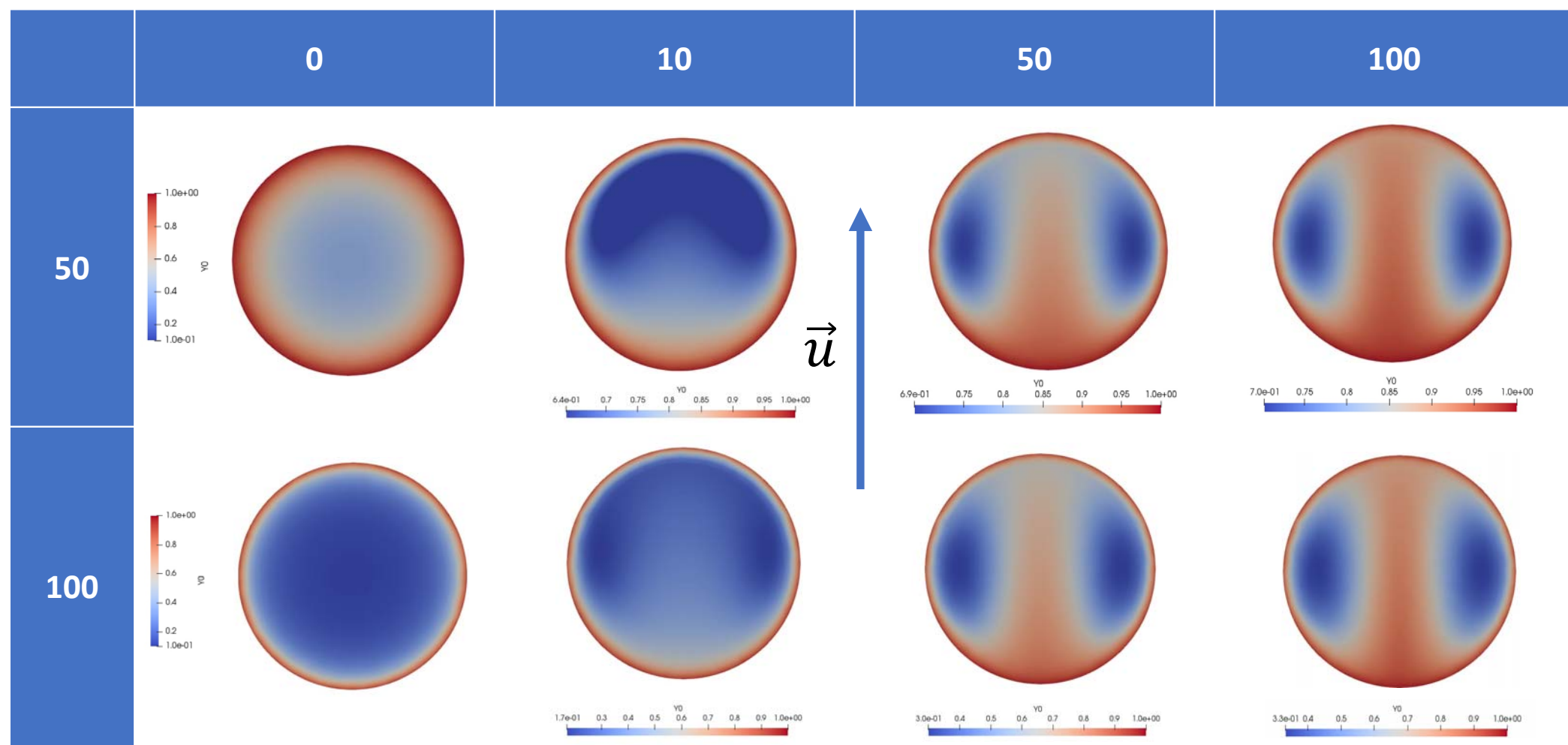


$$k_{diff} = k_{eff}(U = 0)$$

Распределение концентрации радикалов при течении капли

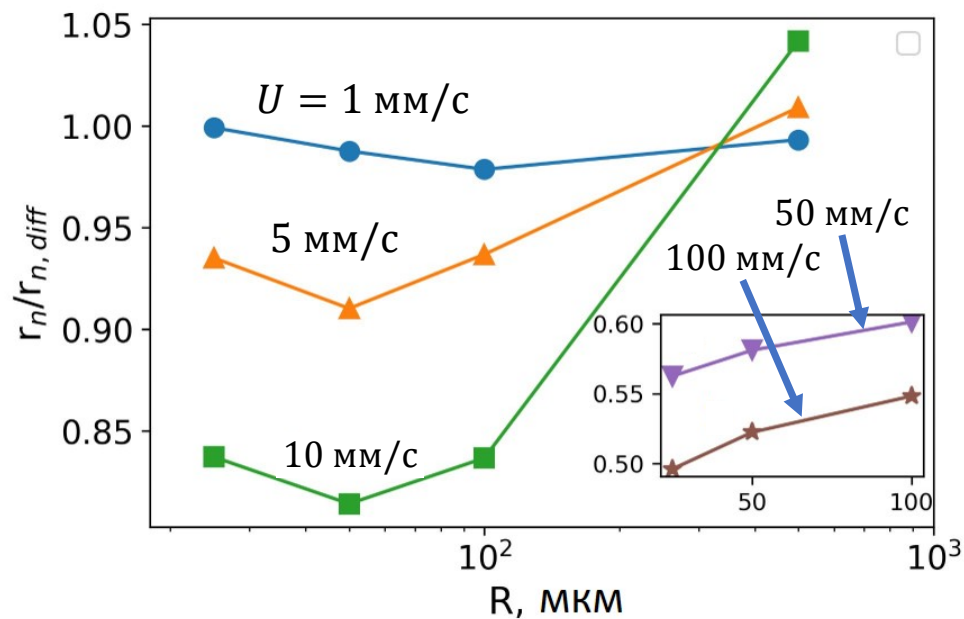
$U, \text{мм/с}$

$R, \text{мкм}$

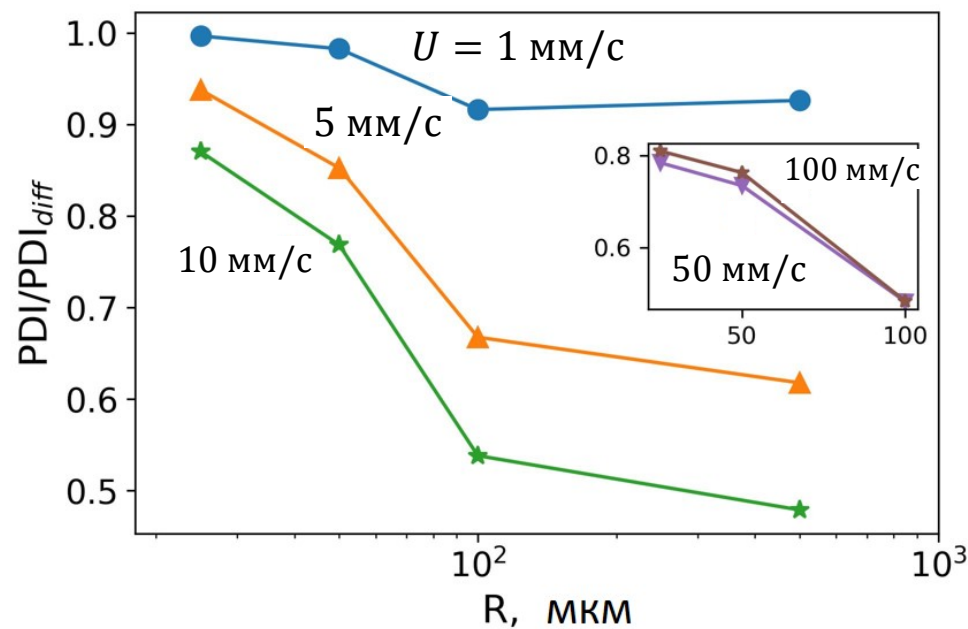


Средняя длина цепи и полидисперсность

$$\bar{r}_n = \frac{Q_1}{Q_0}$$



$$\overline{PDI} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2}$$



Выводы

При протекании радикальной полимеризации в микрокапле с инициированием на границе раздела фаз возможны два режима – диффузионный и кинетический.

Скорость реакции растет с ростом скорости течения, причем тем сильнее, чем больше размер капли. Это объясняется более равномерным распределением радикалов в объеме капли.

Увеличение скорости обтекающей жидкости приводит к снижению полидисперсности формирующегося полимера

Спасибо за внимание

