

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

Рощин Дмитрий Евгеньевич

В работе рассмотрена свободно-радикальная полимеризация микрокапли мономера, движущейся в несовместимом с ней растворе инициатора. В силу нерастворимости инициатора в среде мономера, инициирование полимеризации может происходить только на границе раздела капли и окружающей жидкости (рис. 1а). Формирующиеся на межфазной границе радикалы проникают в объем капли за счет диффузии и конвективного течения (рис. 1б), где принимают участие в реакциях роста или обрыва цепи.

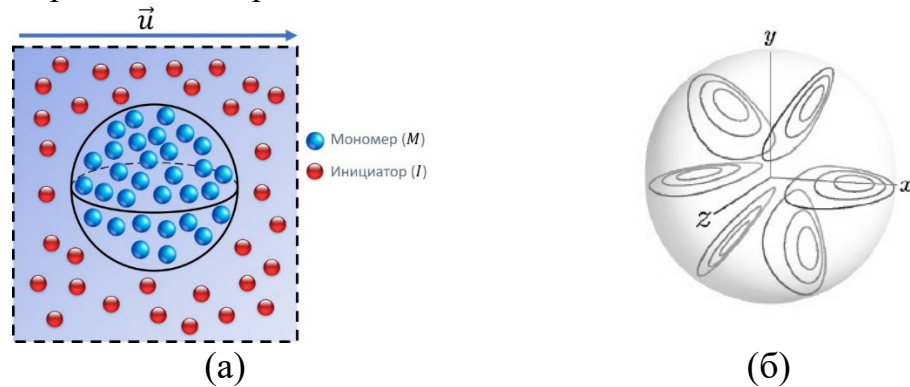


Рис. 1. Модель (а) и линии тока внутри микрокапли (б).

Поставленную задачу решали численно методом моментов с учетом кинетики химических реакций, процессов диффузии и конвекции. В качестве искоемых функций рассматривали моменты молекулярно-массового распределения радикалов $Y_i = \sum_r r^i [P_r^*]$ и мертвых цепей $Q_i = \sum_r r^i [P_r]$, где $[P_r^*]$ и $[P_r]$ – концентрация радикалов и мертвых цепей длины r соответственно. Такой подход позволяет получить замкнутую систему уравнений на моменты до второго порядка. Среднечисленная длина синтезируемых цепей и индекс полидисперсности определяли, как $r_n = \frac{Q_1}{Q_0}$ и $PDI = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2}$, получая таким образом полную информацию о кинетике полимеризации и молекулярно-массовые характеристики формирующихся полимеров.

Исследовали зависимость эффективной константы скорости полимеризации k_{eff} , среднечисленной длины цепей r_n и индекса полидисперсности PDI от радиуса капли R , концентрации инициатора в окружающей среде $[I]$ и средней скорости внешней жидкости U . Вначале, исследовали особенности свободно-радикальной полимеризации внутри капли в состоянии покоя ($U = 0$). Зависимость эффективной константы скорости полимеризации и среднечисленной длины цепей от радиуса капли для этого случая приведены на рис. 2.

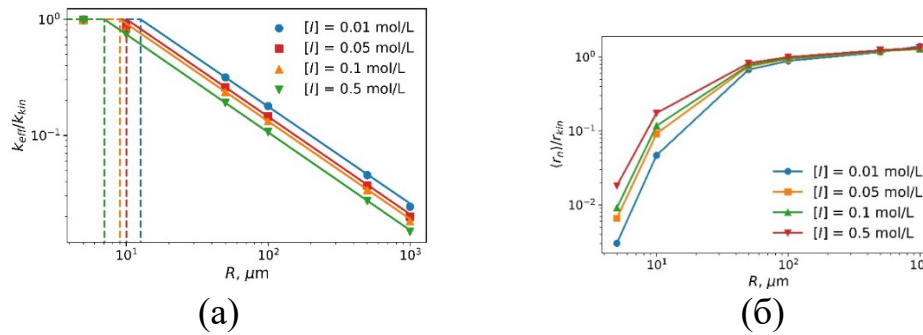


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации (а) и средней длины цепей (б) от радиуса капли и концентрации инициатора при $U = 0$.

Рисунок 2а показывает, что эффективная константа скорости распадается на два участка: 1) «кинетический», при котором эффективная константа совпадает с константой скорости в квазистационарном приближении, и 2) «диффузионно-кинетический», при котором эффективная константа скорости уменьшается с ростом радиуса капли, как $k_{eff} \sim R^{-\beta}$. При этом критический радиус капли, соответствующий переходу между отмеченными участками, зависит от концентрации инициатора. Из рис. 2б можно сделать вывод, что уменьшение радиуса капли приводит к снижению длины цепи, а в микронных каплях наблюдается формирование олигомерных цепей (например, при $R = 5$ мкм $\langle r_n \rangle \approx 5$).

Рис. 3 показывает изменение эффективной константы скорости полимеризации и среднечисленной длины цепей при разных скоростях течения U относительно чисто диффузионного случая при $U = 0$.

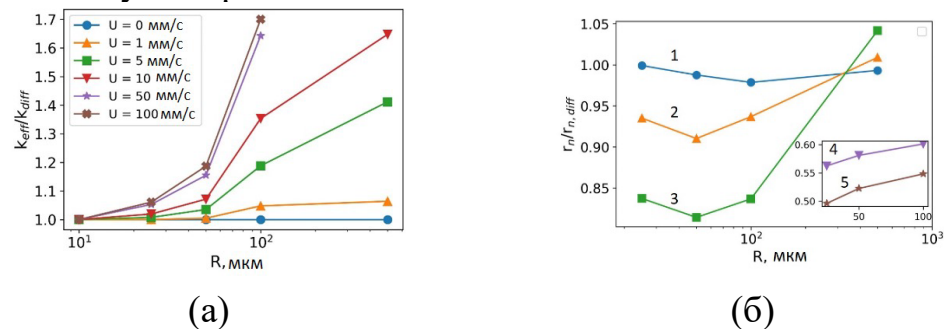


Рис. 3. Зависимость относительных эффективной константы (а) и среднечисленной длины цепей (б) от радиуса капли при : $U = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 мм/с (5).

Из рис. 3а видно, что увеличение скорости течения приводит к увеличению эффективной константы полимеризации примерно в 1.5-2 раза по сравнению с чисто диффузионным случаем. Этот эффект наиболее заметен для капель большого радиуса. В то же время заметное изменение средней длины цепи наблюдается при достаточно больших скоростях течения, в то время как при скорости ниже 50 мм/с уменьшение длины цепи составляет от 5 до 15 %.