

Математическое описание эффекта клетки растворителя при радикальной полимеризации

Я.О. МЕЖУЕВ, Е.Г. РУДАКОВСКАЯ, Ю.В. КОРШАК, М.И. ШТИЛЬМАН

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
valsorja@mail.ru

Впервые дано количественное описание эффекта клетки при радикальной полимеризации. Установлена функциональная зависимость между эффективностью инициирования, скоростями элементарных стадий радикальной полимеризации, вязкостью среды, размером радикала и температурой.

Ключевые слова: эффективность инициирования, кинетика, эффект клетки растворителя, радикальная полимеризация.

Given a quantitative description of the effect of the cells during radical polymerization. Established a functional relationship between the efficiency of initiation rate elementary stages of radical polymerization, the viscosity of the medium, the size of the radical and temperature.

Keywords: efficiency of initiation, kinetics, effect of the cells of the solvent, radical polymerization.

Введение

Мономолекулярные гомолитические процессы термического разложения ряда веществ с образованием радикалов лежат в основе инициирования многих процессов радикальной полимеризации. Однако, количество радикалов, иницирующих полимеризацию взаимодействием с мономером всегда значительно меньше, чем их теоретическое количество, которое должно образовываться из инициатора. Как правило, эффективность инициирования (f) изменяется в пределах от 0.3 до 0.8, что объясняется одновременным действием эффекта клетки и индуцированного распада инициатора. Эффект клетки, обусловленный замедленным расхождением радикалов после их образования, ввиду наличия растворителя ограничивающего их диффузию, вызывает вторичные превращения, приводящие к необратимой гибели части радикалов. С другой стороны, если радикал покинул клетку растворителя, то он может как рекомбинировать с партнером, так и взаимодействовать с мономером, иницируя полимеризацию. Хотя качественно действие эффекта клетки обсуждается с начала XX века, до настоящего времени в литературе отсутствует общий подход к его количественному описанию [1]. Данная работа посвящена поиску количественных взаимосвязей между эффективностью инициирования, гидродинамическими характеристиками среды и скоростью различных процессов, протекающих с участием радикалов, покидающих клетку растворителя.

Обсуждение результатов

Принимая, что эффективность инициирования (f) есть произведение вероятностей выхода радикала из клетки растворителя (ζ) и вероятности инициирования радикалом, вышедшим из клетки, при непосредственном взаимодействии с мономером (ϕ), запишем уравнение (1).

$$f = \zeta \phi \quad (1)$$

Теперь необходимо определить каждую из вероятностей отдельно. Очевидно, что существует некоторая критическая величина удаления радикалов друг от друга, при достижении которой, эффект клетки перестает действовать. Эта величина критического смещения ($\Delta_{кр}$), которая по своему физическому смыслу представляет определяющий геометрический размер клетки растворителя, связана со временем выхода радикала из клетки (τ) уравнением Эйнштейна-Смолуховского (2).

$$\Delta_{кр}^2 = 2D\tau \quad (2)$$

где: $\Delta_{кр}^2$ – среднеквадратичный сдвиг; D – коэффициент диффузии; τ – время выхода радикала из клетки растворителя.

Пусть в начальный момент времени ($\tau = 0$), концентрация радикалов составляет $[R]_0$ – начальная концентрация радикалов. Вместе с тем, очевидно, что скорость рекомбинации пары радикалов находящихся в клетке пропорциональна не квадрату концентрации радикалов, а концентрации клеток. Тогда, скорость исчерпания радикалов подчиняется уравнению (3):

$$-d[R]/dt = \alpha[C], \quad (3)$$

где: $[R]$, $[C]$ – текущие концентрации радикалов и клеток соответственно; α – константа скорости рекомбинации пары радикалов в клетке растворителя.

Так как концентрация клеток, пропорциональна концентрации радикалов, то справедливо равенство (4):

$$[C] = 0.5\beta[R], \quad (4)$$

где: β – коэффициент пропорциональности.

Подстановка (4) в (3), приводит к уравнению (5):

$$-d[R]/dt = 0.5\alpha\beta[R] = k_{cr}[R] \quad (5)$$

Интегрируя (5) от 0 до τ и от $[R]_0$ до $[R]$, получим уравнение (6):

$$[R] = [R]_0 \exp(-k_{cr}\tau) \quad (6)$$

Тогда, вероятность выхода радикалов из клетки, может быть определена по уравнению (7):

$$\zeta = [R]/[R]_0 = \exp(-k_{cr}\tau) \quad (7)$$

Выражая из (2), время необходимое для выхода радикалов из клетки растворителя и подставляя в (7), получим уравнение (8).

$$\zeta = \exp(-k_{cr}\Delta_{кр}^2/2D) \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что при бесконечно большом коэффициенте диффузии, когда эффект клетки отсутствует, величина вероятности выхода радикалов из клетки (ζ) равна единице. Напротив, если коэффициент диффузии бесконечно мал, то вероятность выхода радикала из клетки равна нулю. Полученные качественные выводы при анализе уравнения (8) для двух предельных случаев, находится в соответствии с физическим содержанием эффекта клетки растворителя.

Для установления связи ζ с гидродинамическими параметрами среды, воспользуемся уравнением Эйнштейна-Стокса (9):

$$D = k_B T / (6\pi\eta r) \quad (9)$$

где: k_B – константа Больцмана; T – температура; η – вязкость реакционной среды; r – радиус радикала.

Подстановка (9) в (8), позволяет получить уравнение (10), описывающее влияние температуры, вязкости среды и размеров радикала на вероятность выхода радикала из клетки растворителя.

$$\zeta = \exp(-3\pi\eta r k_{\text{ст}} \Delta^2_{\text{кр}} / k_{\text{В}} T) \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что чем больше вязкость и меньше температура реакционной среды, тем в большей степени развит эффект клетки.

Эффективность инициирования определяется также вероятностью инициирования радикалом, вышедшим из клетки растворителя (ϕ). Так как радикал, покинувший клетку растворителя, может или вызвать полимеризацию или рекомбинировать с другим радикалом, то вероятность ϕ определяется выражением (11):

$$\phi = w_i / (w_i + w_r), \quad (11)$$

где: w_i – скорость инициирования радикалом, вышедшим из клетки растворителя; w_r – скорость обрыва при взаимодействии радикалов, покинувших клетку растворителя.

Скорости инициирования радикалом, вышедшим из клетки растворителя, при взаимодействии с мономером и скорость обрыва при взаимодействии радикалов, покинувших клетку растворителя, описываются уравнениями (12) и (13):

$$w_i = k_i [R] [M] \quad (12)$$

$$w_r = k_r [R]^2 \quad (13)$$

где: k_i и k_r – константы скорости инициирования радикалом, вышедшим из клетки растворителя при взаимодействии с мономером и обрыва цепи; $[M]$ – концентрация мономера.

Подстановка (12) и (13) в (11) и замена концентрации радикалов через скорость полимеризации приводят к выражению (14):

$$\phi = k_i [M]^2 / (k_i [M]^2 + k_r V / k_p), \quad (14)$$

где: k_p – константа скорости роста цепи; V – скорость полимеризации.

Выражение (14) свидетельствует о том, что чем выше концентрация мономера в системе и больше его активность в присоединении радикала, тем больше величина ϕ .

Подставляя (10) и (14) в уравнение (1), получим выражение (15):

$$f = \exp(-3\pi\eta r k_{\text{ст}} \Delta^2_{\text{кр}} / k_{\text{В}} T) k_i [M]^2 / (k_i [M]^2 + k_r V / k_p) \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает искомую зависимость между эффективностью инициирования, скоростями элементарных реакций, вязкостью среды, размером радикала и температурой. Как видно, величина эффективности инициирования не является константой, как это часто предполагается. Напротив, эффективность инициирования существенно снижается с ростом вязкости реакционной среды и уменьшением концентрации мономера в реакционной системе [1].

Выводы

Выведено уравнение, устанавливающее количественную взаимосвязь между эффективностью инициирования радикальной полимеризации, скоростью элементарных актов роста и обрыва цепи, конверсией мономера и реологическими свойствами среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части госзадания.

Литература

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. - М.: Академия, 2005, - 368 с.

УДК 536.2; 678.5

Эффективный коэффициент теплопроводности сферопластика

Г.Н. КУВЫРКИН, В.С. ЗАРУБИН, И.Ю. САВЕЛЬЕВА

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
inga.savelyeva@gmail.com

Четырехфазная математическая модель переноса тепловой энергии в представительном элементе структуры сферопластика сначала использована для определения эквивалентного коэффициента теплопроводности микросфер, а затем для оценки эффективного коэффициента теплопроводности сферопластика и построения двусторонних границ истинного значения этого коэффициента.

Ключевые слова: сферопластик, микросферы, математическая модель, эффективный коэффициент теплопроводности.

The quadriphase mathematical model of transfer of thermal energy in a representative element of structure of a sferoplastik at first is used for determination of equivalent coefficient of thermal conductivity of microspheres, and then for an assessment of effective coefficient of thermal conductivity of a sferoplastik and creation of bilateral limits of true value of this coefficient.

Keywords: sferoplastik, microspheres, mathematical model, effective coefficient of thermal conductivity.

Композиционные материалы, состоящие из полимерного или органосиликатного связующего и полых шаровых включений, называемых микросферами и имеющими диаметр в пределах миллиметра с толщиной стенки в несколько микрометров, относят к сферопластикам. Например, полые стеклянные микросферы имеют диаметр 20–130 мкм и толщину стенки 0,5–10 мкм, углеродные – диаметр 5–300 мкм и тол-

щину стенки 2–10 мкм, полимерные (фенольные, эпоксидные) – диаметр колеблется от нескольких микрометров до нескольких миллиметров [1]. В некоторых случаях для снижения плотности материала в конструкциях плавучих средств используют так называемые макросферы диаметром до 40 мм и оболочкой толщиной 0,5–1,5 мм из сферопластика с микросферами [2].