

УДК 541.64:547.538.141

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМЫ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

© 2011 г. М. Хаддаж*, Г. И. Литвиненко**, И. А. Грицкова*

* *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

** *Федеральное государственное унитарное предприятие*
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 01.12.2010 г.

На основании математической модели эмульсионной полимеризации, учитывающей возможность образования полимерно-мономерных частиц из микрокапель мономера, проведен расчет молекулярно-массового распределения полимера, образующегося в системах с различным начальным состоянием исходной эмульсионной системы (монодисперсная или бидисперсная система микрокапель). Показано, что молекулярно-массовое распределение полимера определяется состоянием исходной эмульсионной системы и конверсией мономера.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе теоретически рассматривается влияние исходного состояния эмульсионной системы на ММР полимеров.

ММР полимеров определяется соотношением скорости роста, обрыва и передачи растущих полимерных цепей. В литературе ММР полимеров, полученных эмульсионной полимеризацией, рассчитывается только на основании моделей, в основу которых положено предположение о мицеллярном механизме образования ПМЧ [1–12], причем авторы ограничивались вычислением лишь средних молекулярных масс, а ММР рассчитывали лишь в приближении быстрого обрыва радикалов. При этих предположениях ММР имеет унимодальный характер [13] и близко к наиболее вероятному распределению Флори [14],

$$q_w = \frac{l}{L_n^2} \exp(-l/L_n),$$

где $q_w(l)$ – массовая доля цепей из l мономерных звеньев, $q_w(l) = \frac{lf(l)}{\int lf(l)dl}$, $f(l)$ – функция распределения цепей по длине, L_n – среднечисленная степень полимеризации. При этом коэффициент полидисперсности ММР $M_w/M_n = 2$. Однако экспе-

риментально полученные ММР полимеров, синтезированных эмульсионной полимеризацией, как правило, имеют бимодальный характер. Типичный пример приведен на рис. 1. Низкомолекулярный максимум соответствует полимерным цепям длиной l порядка 100–500 мономерных звеньев, высокомолекулярный – $l \sim 10^3$ – 10^4 .

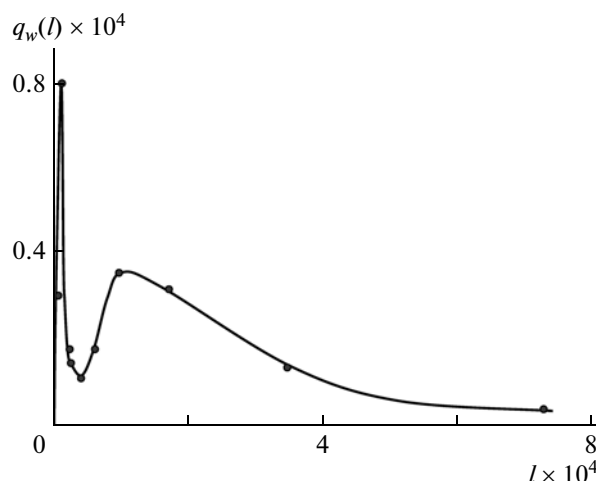


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полистирола, полученного при эмульсионной полимеризации. Соотношение мономер : вода = 1 : 2, конверсия мономера 15%, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 7.5 \times 10^{-3}$ моль/л водной фазы, эмульгатор [E-30] = 0.63 моль/л водной фазы.

E-mail: mishal@fromru.com (Хаддаж Мишаль Хаддаж).

Коэффициент полидисперсности M_w/M_n может быть значительно больше двух.

Высокие значения M_w/M_n характерны и для блочной радикальной полимеризации, их объясняют непрерывным изменением условий в реакционной среде: уменьшением концентрации мономера и увеличением вязкости [15]. При эмульсионной полимеризации концентрация мономера в ПМЧ, вязкость системы и средние ММ полимеров остаются практически неизменными вплоть до момента исчезновения макрокапель мономера, поэтому большие M_w/M_n полимера, полученного в условиях эмульсионной полимеризации, не могут быть объяснены теми же эффектами, что и в случае радикальной полимеризации в массе.

Если в системе одновременно присутствуют мицеллы и микрокапли, то образование ПМЧ происходит одновременно по мицеллярному и микрокапельному механизму, следовательно, распределение ПМЧ по размерам может оказаться широким и, при определенных условиях, бимодальным. Поскольку скорость попадания радикалов в ПМЧ и скорость бимолекулярного обрыва зависят от размера частиц, ММ полимера, образующегося в частицах разного размера, могут также оказаться различными. Таким образом, ММР полимера должно зависеть от дисперсности эмульсионной системы.

Нами разработана математическая модель процесса эмульсионной полимеризации, учитывающая возможность одновременного существования в исходной системе и мицелл, и микрокапель. Модель представляет собой систему

дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени функций распределения ПМЧ по числу и длине растущих $\varphi_i(n, m, v, \phi, t)$ и “мертвых” $g_i(l, v, \phi, t)$ полимерных цепей. В общем виде эти уравнения очень громоздки и приводиться не будут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведем анализ влияния дисперсности эмульсионной системы на ММР и средние ММ полимера. Сначала рассмотрим исходную эмульсионную систему, содержащую, кроме макрокапель мономера, микрокапли одного размера D_0 (объемом $V_0 = \pi D_0^3/6$) не более 100 нм (иначе пропадает разница между макро- и микрокаплями). Микрокапли мономера будут присутствовать в системе, если $M_0 V_0 < (1+r)^{-1}$, где r – отношение объема водной и мономерной фаз. Будем считать, что диффузия мономера от капель к ПМЧ через водную фазу не лимитирует процесс эмульсионной полимеризации.

Для расчета ММР полимера необходимо решить систему кинетических уравнений для функций распределения ПМЧ по числу i и длине l (для $i = 1$) и n, m (для $i > 2$) растущих $\varphi_i(n, m, v, \phi, t)$ и “мертвых” $g_i(l, v, \phi, t)$ полимерных цепей (где v – объем частицы, ϕ – объемная доля мономера в ней, t – время).

Если коалесценция ПМЧ и выход радикалов в воду отсутствуют, система уравнений для $\varphi_i(n, m, v, \phi, t)$ примет вид

$$\left\{ \begin{aligned} i = 0: & \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial t} = -j(v)\varphi_0 + \frac{k_o}{v} \sum_{n,m} \varphi_2(n, m, \phi, v, t) \\ i = 1: & \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v}(\varphi_1 \theta_v) + \frac{\partial}{\partial \phi}(\varphi_1 \theta_\phi) = j(v)(\varphi_0 \delta_{l,1} - \varphi_1) + \frac{k_o}{v} \sum_m \varphi_3(l, m) + \frac{k_p \phi}{v_M} [\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)] + \\ & + j(v) [\mu \delta(v - v_0 + M(v)) \delta(\phi - 1) - \frac{k_{tM} \phi}{v_M} \varphi_1(l) + \frac{k_{tM} \phi}{v_M} \sum_p \varphi_1(p) \delta_{l,1}] \\ i \geq 2: & \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + i \frac{\partial}{\partial v}(\varphi_i \theta_v) + i \frac{\partial}{\partial \phi}(\varphi_i \theta_\phi) = j(v)(\varphi_{i-1} - \varphi_i) + \frac{k_o}{2v} [(i+1)(i+2)\varphi_{i+2} - i(i-1)\varphi_i] - \\ & - \frac{k_{tM} \phi}{v_M} \varphi_i + \frac{k_{tM} \phi}{2v_M} \left[\sum_k \varphi_i(m, k) \delta_{n,1} + \sum_k \varphi_i(n, k) \delta_{m,1} \right] + j(v) \left[\sum_k \frac{\varphi_{i-1}(n, k)}{i-2} \delta_{m,1} + \sum_k \frac{\varphi_{i-1}(k, m)}{i-2} \delta_{n,1} \right] (1 - \delta_{i,2}) + \\ & + \frac{j(v)}{2} [\varphi_1(n) \delta_{m,1} + \varphi_1(m) \delta_{n,1}] \delta_{i,2} + \frac{k_p \phi}{v_M} [\varphi_i(n-1, m-1) - \varphi_i(n, m)], \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где $j(v)$ – поток радикалов на частицу, k_o, k_p, k_t – константы скорости реакций обрыва, роста и пе-

редачи цепи, ρ – скорость инициирования, δ_{ij} – символ Кронекера.

Если можно пренебречь реакцией обрыва цепи диспропорционированием ($k_{or} \gg k_{od}$), что справедливо при полимеризации стирола, уравнение для функций распределения ПМЧ по длине “мертвых” полимерных цепей имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial g_i}{\partial t} + i \frac{\partial}{\partial v} (g_i \theta_v) + i \frac{\partial}{\partial \phi} (g_i \theta_\phi) = \\ & = j(v)(g_{i-1} - g_i) + \frac{k_o}{2v} [(i+1)(i+2)g_{i+2} - i(i-1)g_i] + (2) \\ & + \frac{k_o}{v} \sum_{n=1}^{i-1} \varphi_i(n, l-n) + \frac{k_{iM}\phi}{v_M} \sum_{p=l+1}^{\infty} \varphi_i(l, p-l) \end{aligned}$$

Функции φ_i и g_i удовлетворяют нулевым начальным и граничным условиям

$$\begin{aligned} \varphi_i(v = v_0, \phi, t) &= g_i(v = v_0, \phi, t) = 0 \\ \varphi_i(v, \phi = 1, t) &= g_i(v, \phi = 1, t) = 0 \\ \varphi_i(v, \phi, t = 0) &= g_i(v, \phi, t = 0) = 0 \end{aligned}$$

Влияние размера микрокапель на ММР

Для исходной эмульсионной системы, содержащей макрокапли и микрокапли мономера, предполагается, что на первой стадии полимеризации для ПМЧ справедливо приближение быстрого обрыва, т.е. частицы не могут одновременно содержать более одного растущего радикала, поэтому система уравнений для функций распределения сводится к системе уравнений для φ_i и g_i с $i = 0$ и $i = 1$

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_0}{\partial t} = j(v) \left(\sum_i \varphi_i(l) - \varphi_0 \right) \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} (\varphi_1 \theta_v) + \frac{\partial}{\partial \phi} (\varphi_1 \theta_\phi) = j(v) (\varphi_0 \delta_{l,1} - \varphi_1) + \\ + \frac{k_p \phi}{v_M} [\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)] - \frac{k_{iM}\phi}{v_M} \varphi_1(l) + \\ + \frac{k_{iM}\phi}{v_M} \sum_p \varphi_1(p) \delta_{l,1} + j(v) M \delta(v - V_0) \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial g_0}{\partial t} = j(v) (g_1 - g_0) \\ \frac{\partial g_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} (g_1 \theta_v) + \frac{\partial}{\partial \phi} (g_1 \theta_\phi) = \\ = j(v) (g_0 - g_1) + j(v) \varphi_1(l) + \frac{k_{iM}\phi}{v_M} \varphi_1(l) \end{cases} \quad (4)$$

Если приближение быстрого обрыва справедливо и на второй стадии эмульсионной полимеризации, то система (3), (4) описывает ММР и на этой стадии, причем в приведенных уравнениях

надо положить $M = 0$ (M – концентрация микрокапель).

Численная и массовая доли полимерных цепей длины l выражаются через функции φ_i и g_i соотношениями

$$\begin{aligned} q_n(l) &= \frac{\int \int (\varphi_{1,l} + g_{0,l} + g_{1,l}) dv d\phi}{\sum_{i=1}^{\infty} \int \int (\varphi_{1,i} + g_{0,i} + g_{1,i}) dv d\phi} \\ q_w(l) &= \frac{l \int \int (\varphi_{1,l} + g_{0,l} + g_{1,l}) dv d\phi}{\sum_{i=1}^{\infty} i \int \int (\varphi_{1,i} + g_{0,i} + g_{1,i}) dv d\phi} \end{aligned} \quad (5)$$

Так как средняя степень полимеризации полимера, получаемого при эмульсионной полимеризации, много больше единицы, можно от дискретного изменения l в уравнениях (3)–(5) перейти к непрерывному, заменяя сумму по l интегрированием, а разность $\varphi_1(l-1) - \varphi_1(l)$ на $-\partial \varphi_1 / \partial l$, δ – символ Кронекера на δ – функцию Дирака.

Для удобства численного решения системы (3), (4) введем следующие безразмерные параметры и переменные:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{M_0}{V_0 \chi} X_0(v, t) \delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\chi} Y_0(\phi, t) \delta(v - V_0) \\ \varphi_1 &= \frac{M_0}{V_0 \chi} X_1(l, v, t) \delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\chi} Y_1(l, \phi, t) \delta(v - V_0) \\ g_i &= \frac{M_0}{V_0 \kappa} \tilde{G}_i(l, v, t) \delta(\phi - \phi_M) + \frac{M_0}{\kappa} \tilde{\tilde{G}}_i(l, \phi, t) \delta(v - V_0) \\ \xi &= \frac{M}{M_0}; x = \kappa^{2/5} \frac{\rho t}{M_0}; y = \frac{v}{V_0} \kappa^{-3/5}; \\ C_M &= \frac{k_{iM}}{k_p}; L = \frac{k_p \phi_M}{v_M} \frac{M_0}{\rho} \kappa^{-2/5}; \kappa = \frac{M_0 \theta_v}{V_0 \rho}, \end{aligned}$$

где M – текущее число микрокапель (см^3) в момент t , M_0 – начальное число микрокапель (см^3), k_{iM} – константа скорости передачи цепи на мономер.

Для исходной эмульсионной системы, содержащей микрокапли малого размера ($\kappa \gg 1$), можно с самого начала считать, что объемная доля мономера во всех ПМЧ равна термодинамически равновесной, т.е. Y_i и G_i равны нулю. Для системы, содержащей микрокапли большого диаметра, наоборот, во всех ПМЧ на первой стадии $\phi > \phi_M$, поэтому $X_i = G_i = 0$. Если размер микрокапель не слишком велик, необходимо решать полную систему уравнений для X_i , Y_i , \tilde{G}_i и $\tilde{\tilde{G}}_i$.

Безразмерный параметр L определяет среднюю длину полимерной цепи, получаемую в отсутствие реакции передачи цепи на мономер.

В реальных условиях длина полимерной цепи в системах, для которых справедливо приближение быстрого обрыва, определяется отношением скорости роста и обрыва материальной цепи, а какой тип обрыва будет в большей мере реализовываться, зависит от конкуренции (в данном случае реакций рекомбинации и передачи цепи), которая определяется соотношением их скорости. Ограничимся случаем отсутствия особых агентов передачи и предположим, что цепь может передаваться только на мономер.

Среднее время между двумя последовательными попаданиями радикалов в ПМЧ

$$t_{in} = \frac{1}{j(v)} \approx \frac{N}{\rho}$$

а среднее время передачи цепи

$$t_{tr} = \frac{v_M}{k_{tM}\phi_M}$$

При значениях $C_M = k_{tM}/k_p$, составляющих для стирола $\approx 10^{-4} - 10^{-5}$, t_{tr} в зависимости от концентрации инициатора и эмульгатора может быть как много больше t_{in} , так и одного порядка с t_{in} .

Очевидно, что если средняя скорость передачи цепи на мономер много больше средней скорости попадания радикалов в ПМЧ ($LC_M \gg 1$), то ММР определяется скоростью передачи цепи на мономер и не зависит от дисперсности исходной системы; при $LC_M \ll 1$ ММР будет полностью определяться дисперсностью системы.

В системе (3), (4) диффузионный поток радикалов на частицы $j(v)$ определяется размером частиц и в зависимости от условий может быть пропорционален поверхности частиц $j(v) \propto v^{2/3}$ или их диаметру $j(v) \propto v^{1/3}$. В дальнейшем будут рассмотрены оба этих случая, являющиеся предельными оценками для $j(v)$. Воспользовавшись принципом квазистационарности концентрации радикалов в водной фазе для диффузионного потока $j(v)$, получим

$$j(v) = \begin{cases} \frac{\rho v^{1/3}}{\sum_{i,l} \int v^{1/3} d\nu(\phi_i(l) + g_i(l))}, & j \propto v^{1/3} \\ \frac{\rho v^{2/3}}{\sum_{i,l} \int v^{2/3} d\nu(\phi_i(l) + g_i(l))}, & j \propto v^{2/3} \end{cases}$$

На рис. 2 приведено ММР полимеров, полученных в конце периода образования частиц для микрокапель малого диаметра при $LC_M \ll 1$. Видно, что скорость попадания радикалов в частицу пропорциональна ее площади, и распределение получается более узким.

Среднечисленные ММ можно представить в виде $M_n = Km_0L$, где m_0 – ММ мономера, K – коэффициент пропорциональности, рассчитанный

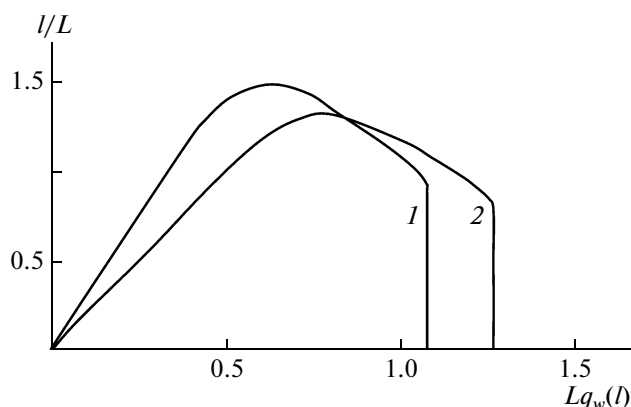


Рис. 2. Нормированное ММР полимера к концу первой стадии для системы микрокапель в отсутствие передачи цепи на мономер. 1 – $j(v) \propto v^{1/3}$; 2 – $j(v) \propto v^{2/3}$.

численно. Расчеты показывают, что K зависит от величины κ и вида функции $j(v)$. Для диффузионного потока радикалов на частицу, пропорционального ее диаметру, $K = 0.56 - 0.65$, при $j(v)$, пропорциональном площади поверхности ПМЧ, $K = 0.45 - 0.5$. M_w/M_n составляет к концу первой стадии при $LC_M \ll 1$

$$M_w/M_n \approx \begin{cases} 1.3 & j \sim n^{1/3} \\ 1.2 & j \sim v^{2/3} \end{cases}$$

Влияние величины C_M на вид ММР и средние значения ММ к концу первой стадии показано на рис. 3. ММ с ростом значения константы передачи цепи понижается, а ММР уширяется. Так, если при $C_M = 0$ коэффициент полидисперсности к концу первой стадии близок к 4/3, то при $LC_M = 1$ он составляет около 1.5, а при $LC_M > 5$ близок к двум.

Изменение ММР с конверсией, полученное при численном решении системы, представлено на рис. 3.

Как видно на рис. 3, на второй стадии эмульсионной полимеризации (начиная с $t > 3t_p$) ММР изменяется незначительно. Исходя из этого, можно аналитически рассчитать ММР для случая, когда длительность второй стадии больше первой. При этом ограничимся расчетом мгновенных ММ:

$$\begin{cases} \frac{1}{M_n} = p \int_0^p \frac{du}{M_n^{in}} \\ M_w = \frac{1}{p} \int_0^p M_w^{in} du \\ q_w(l) = \frac{1}{p} \int_0^p q_w^{in}(l, u) du, \end{cases} \quad (6)$$

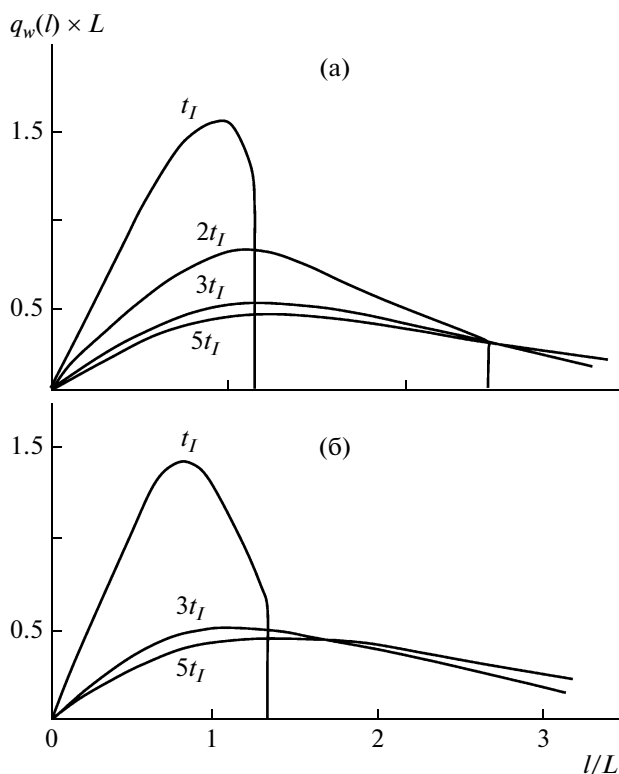


Рис. 3. Изменение нормированного молекулярно-массового распределения в ходе полимеризации в отсутствие передачи цепи на мономер. Размер микрокапель: $D_0 = 10$ (а) и 50 нм (б).

где u – переменная интегрирования по конверсии.

Определим мгновенное ММР на второй стадии в системе, содержащей $F(D)$ ПМЧ диаметром D , $\int F(D)dD = N$ – полное число ПМЧ в системе. Пусть $N_0(D)$ – концентрация ПМЧ, не содержащих растущих полимерных цепей, $N_1(D)$ – концентрация ПМЧ с растущим радикалом длины l .

Система квазистационарных уравнений для второй стадии эмульсионной полимеризации, когда число ПМЧ в системе не меняется, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dN_0}{dt} = j(v) \left(\int N_1(l) - N_0 \right) = 0 \\ \frac{dN_1}{dt} = -\frac{k_p \phi_M}{v_M} \frac{\partial N_1}{\partial l} + j(v) \left(\int N_0(l) - N_1 \right) - \\ - \frac{k_{tp} \phi_M}{v_M} N_1 + \frac{k_{ip} \phi_M}{v_M} \left(\int N_1 dl \right) \delta(l) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Решением системы (7) с помощью преобразования Лапласа получаем:

$$\begin{cases} N_0 = \frac{1}{2} F(D) \\ N_1(l, D) = \frac{F(D)}{2} \left(\frac{1}{L(D)} + C_M \right) \exp(-L(D)^{-1} + C_M l), \end{cases} \quad (8)$$

где $L(D) = \frac{k_p \phi_M}{v_M j(D)}$ – средняя длина полимерной цепи, которая образовалась бы в ПМЧ данного диаметра в отсутствие передачи цепи. Массовая доля цепей длины l при этом представлена выражением

$$q_w^{in}(l) = l \frac{\int N_1(l, D) j(D) dD}{\int \int l N_1(l, D) j(D) dl dD} \quad (9)$$

Мгновенная среднечисленная ММ в такой системе

$$\begin{aligned} M_n^{in} &= m_0 \frac{\int \int l N_1(l, D) j(D) dD}{\int \int N_1(l, D) j(D) dl dD} = \\ &= \frac{m_0 k_p \phi_M}{v_{MP}} \int \frac{F(D) dD}{1 + C_M L(D)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где m_0 – ММ мономерного звена.

При $\frac{k_p \phi_M N}{v_{MP}} C_M \ll 1$ выражение (10) переходит в

$$M_n^i = m_0 \frac{k_p \phi_M N}{v_{MP}} \quad (11)$$

В другом предельном случае $\frac{k_p \phi_M N}{v_{MP}} C_M \gg 1$ получим

$$M_n^i = m_0 C_M^{-1}$$

Как следует из выражения (11), при $\frac{k_p \phi_M N}{v_{MP}} C_M \ll 1$ среднечисленная ММ пропорциональна концентрации ПМЧ N .

Поскольку концентрация ПМЧ, образовавшихся из микрокапель, уменьшается с ростом их диаметра D_0 при $D_0 > D_K$, среднечисленная ММ также будет уменьшаться при увеличении размера микрокапель (D_K – характерный размер микрокапель, начиная с которого происходит убывание концентрации ПМЧ, он соответствует величине параметра k , равной единице, и зависит от D_0 и от скорости инициирования и концентрации эмульгатора); для типичных значений концентраций компонентов этот размер составляет $D_K \approx 40$ – 60 нм [16]. Этим объясняются более низкие значения средних ММ полимера при больших значениях диаметра.

На рис. 4 представлена зависимость среднечисленной M_n от диаметра микрокапель, рассчитанная при $C_M = 3 \times 10^{-5}$ в приближении быстрого обрыва, при этом вероятность попадания радикала в частицу растет с увеличением ее диаметра, но самих частиц становится меньше при заданной объемной доле мономера. В этом приближении и при отсутствии реакции передачи цепи M_n пропорциональна числу частиц. Ранее нами было показано, что концентрация ПМЧ до размера микрокапель D_K не зависит от размера исходных микрокапель, а начиная с D_K уменьшается, что и отражается в падении ММ.

Как следует из анализа формул (9) и (10), M_w/M_n в такой системе будет минимален при $LC_M \gg 1$ и равен двум. ММР при этом полностью определяется реакцией передачи цепи и не зависит от дисперсности исходной эмульсионной системы, а массовая доля цепей длины l определяется наиболее вероятным распределением Флори

$$q_w(l) = C_M^2 l \exp(-C_M l)$$

Напротив, M_w/M_n будет максимален при $LC_M \ll 1$, и в случае зависимости $j(v)$, пропорциональной площади частицы,

$$M_w/M_n = \overline{2D^2 D^{-2}} \quad (12)$$

Как показал численный расчет, величина $\overline{D^{-2}}$ близка к величине $1/(\bar{D})^2$, поэтому при $LC_M \ll 1$ величина $M_w/M_n \approx 2K_D$, где K_D – коэффициент полидисперсности распределения ПМЧ по диаметру. В общем случае для произвольного отношения скорости попадания радикалов в ПМЧ и передачи цепи на мономер коэффициент полидисперсности ММР на второй стадии лежит в интервале

$$2K_D > M_w/M_n > 2$$

Поскольку в системах, в которых образование ПМЧ происходит из микрокапель одного диаметра, K_D не превышает 1.07 [16], на всем протяжении второй стадии M_w/M_n в них будет близко к двум.

Приведенные оценки получены в приближении быстрого обрыва, которое может оказаться несправедливым на второй стадии полимеризации (для крупных ПМЧ или высокой концентрации инициатора). Другими словами, для учета влияния скорости обрыва на ширину ММР необходимо решать полную систему уравнений (1), что очень сложно. Но, так как коэффициент полидисперсности распределения ПМЧ по диаметру K_D мало отличается от единицы, ограничимся вычислением ММ в приближении монодисперсной системы полимерно-мономерных частиц.

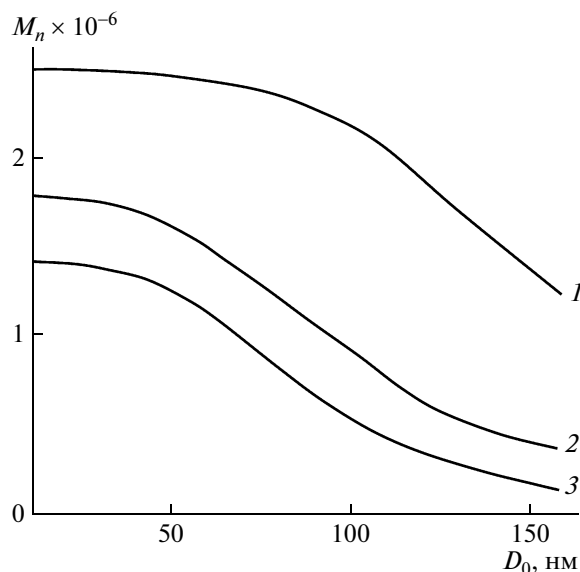


Рис. 4. Зависимость M_n от диаметра микрокапель D_0 в исходной эмульсионной системе. $\rho = 10^{12}$ (1), 5×10^{12} (2) и $10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3).

Для решения системы (1) в квазистационарном приближении использованы производящие функции

$$\begin{cases} \Phi_1(x) = \sum_l \varphi_l(l)x^l; \\ \Phi(s, x, y) = \sum_{i=2}^{\infty} s^{i-2} \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{l-1} \varphi_i(n, l-n)x^n y^{l-n} \end{cases} \quad (13)$$

Среднечисленная и среднемассовая ММ полимера, рассчитанные с помощью решения уравнений для производящих функций Φ_1 и Φ в отсутствие передачи цепи на мономер имеют вид

$$\begin{cases} M_n^{in} \equiv m_0 \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y}}{\Phi} \Big|_{x=1, y=1}^{s=1} = m_0 L \frac{a I_0(a)}{2 I_1(a)} \\ M_w^{in} \equiv m_0 \frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}}{\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y}} \Big|_{x=1, y=1}^{s=1} = \\ = m_0 L \frac{a I_0(a) + \frac{3}{16} L I_1(a)}{I_0(a) + a L I_0(a)/4}, \end{cases} \quad (14)$$

где $a = \left(\frac{16V\rho}{k_0 N}\right)^{1/2}$, $I_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)\Gamma(\nu+k+1)}$ – модифицированная функция Бесселя ν -го порядка ($\Gamma(k)$ в ней – обычная функция Γ).

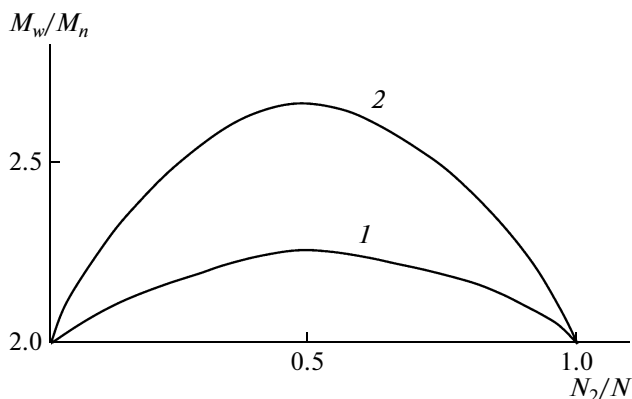


Рис. 5 Зависимость M_w/M_n от соотношения между числом частиц разного размера N_2/N в бидисперсной системе ($LC_M \ll 1$). $D_2/D_1 = 2$ (1) и 3 (2). $N = N_1 + N_2$.

Как следует из формул (14), коэффициент полидисперсности ММР M_w/M_n является функцией среднего числа радикалов в ПМЧ, $\bar{i} = \frac{a I_0(a)}{4 I_1(a)}$. При увеличении среднего числа радикалов в ПМЧ M_w/M_n уменьшается от $M_w/M_n = 2$ при $\bar{i} = 0.5$ до $M_w/M_n = 1.5$ при $\bar{i} \gg 1$.

Таким образом, учет конечной скорости обрыва в ПМЧ приводит к уменьшению значения M_w/M_n . Это означает, что часто наблюдаемые экспериментальные ММР с M_w/M_n , значительно больше двух, не могут быть объяснены предположением, что исходная эмульсионная система содержит частицы одного размера.

Расчет ММР в бидисперсной системе частиц

При одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель распределение ПМЧ по размерам может быть гораздо более широким. Однако такая система очень сложна для моделирования, и определить факторы, влияющие на характер ММР, затруднительно. Для выявления закономерностей формирования ММР в такой системе рассмотрим модельную систему, содержащую N_1 ПМЧ диаметром D_1 , образовавшихся из мицелл, и N_2 ПМЧ диаметром D_2 , образовавшихся из капель микроэмульсии ($D_2 > D_1$), т.е. функция распределения ПМЧ $F(D)$ по диаметру D имеет вид

$$F(D) = N_1 \delta(D - D_1) + N_2 \delta(D - D_2)$$

Определить аналитически ММР бидисперсной системы частиц при произвольной скорости обрыва цепи не представляется возможным. Ограничимся рассмотрением двух предельных случаев: для частиц обоих типов справедливо приближение быстрого обрыва; число радикалов в более крупных частицах, образовавшихся из ка-

пель микроэмульсии, много больше единицы, а для ПМЧ, образовавшихся из мицелл, справедливо приближение быстрого обрыва.

Для первого предельного случая массовая доля цепей длины l , согласно формуле (9),

$$q_w(l) = l \frac{\frac{N_1}{L_1} \exp(-l/L_1) + \frac{N_2}{L_2} \exp(-l/L_2)}{N_1 j_1 L_1 + N_2 j_2 L_2}, \quad (15)$$

где $j_i(D_i)$ – скорость попадания радикалов в ПМЧ диаметром D_i .

$$j_i = \frac{\rho D_i^2}{N_1 D_1^2 + N_2 D_2^2}; \quad L_i = \frac{k_p \phi_M}{v_M j_i} \left(1 + \frac{k_{tM} \phi_M}{v_M j_i} \right)^{-1}$$

Среднечисленная ММ в такой системе

$$M_n^{in} = \frac{m_0 L}{1 + C_M L},$$

где $N = N_1 + N_2$, $L = \frac{k_p \phi_M N}{v_M \rho}$

Коэффициент полидисперсности всегда больше двух и максимален при $N_1 = N_2$ (рис. 5). Максимальное значение M_w/M_n при $LC_M \ll 1$ составляет

$$(M_w/M_n)^{\max} = \frac{(j_1 + j_2)^2}{j_1 j_2}$$

Для определения условий возникновения бимодальности ММР вычислим производную $q_w(l)$ по l . Обозначим $l/L_1 = x$, $L_1/L_2 = \beta$, $A = \frac{N_2 L_1}{N_1 L_2}$ и найдем производную функции $f(x) = x(\exp(-x) + A \exp(-\beta x))$, пропорциональной $q_w(l)$:

$$\frac{df}{dx} = (1-x)\exp(-x) + A(1-\beta x)\exp(-\beta x)$$

Это выражение можно представить как разность двух функций

$$\frac{df}{dx} = g_1(x) - g_2(x)$$

$$g_1(x) = A(1-\beta x)\exp(-\beta x); \quad g_2(x) = (x-1)\exp(-x)$$

На рис. 6 видно, что в зависимости от значений величин A и β уравнение $df/dx = 0$ может иметь как одно (унимодальное ММР), так и три решения (бимодальное ММР). Чтобы ММР было бимодальным, необходимо выполнение двух условий:

в точке минимума $g_1(x)$ ($x = 2/\beta$) должно выполняться

$$g_1(2/\beta) < g_2(2/\beta),$$

а в точке перегиба $g_1(x)$ ($x = 3/\beta$)

$$g_1(3/\beta) > g_1(2/\beta)$$

При совместном решении этих двух неравенств получим условие, которому должно удо-

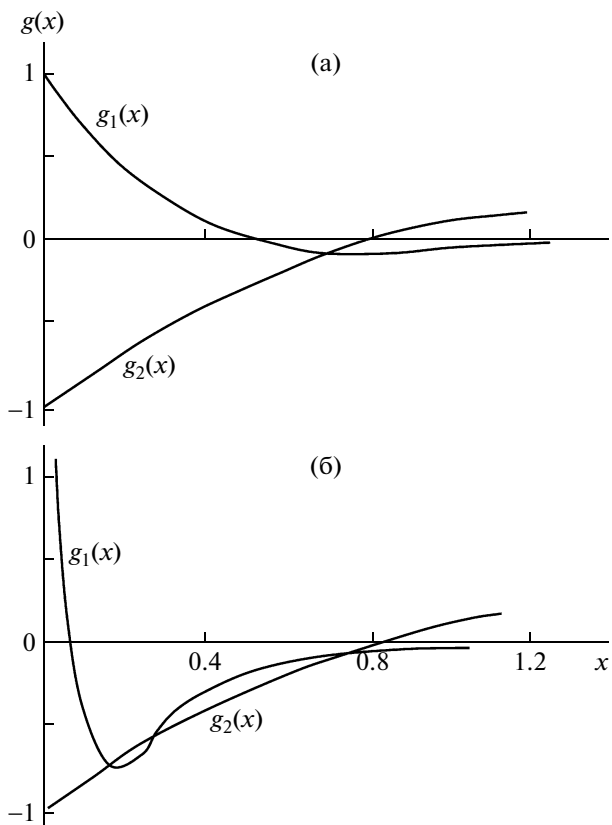


Рис. 6. Графическое решение уравнения:

$g_1(x) = A(1 - \beta x) \exp(-\beta x) = (x - 1) \exp(-x) = g_2(x)$: а – одно решение (унимодальное ММР); б – три решения (бимодальное ММР).

влетворять отношение N_1/N_2 для того, чтобы ММР было бимодальным:

$$\beta^2(1 - 2/\beta) \exp(2(1 - 1/\beta)) > \frac{N_2}{N_1} > \frac{\beta^2}{2}(1 - 3/\beta) \exp(3(1 - 1/\beta)) \quad (16)$$

Эти неравенства совместны не при всех β . Путем графического решения неравенства (16) получено, что β должно превышать некоторую “критическую” величину β_k , близкую восьми. Так как в отсутствие передачи цепи ($LC_M \ll 1$) параметр $\beta = \frac{L_1}{L_2} = \frac{j_2}{j_1}$, можно сделать вывод о том, что ММР в бидисперсной системе частиц может быть бимодальным, если диаметры ПМЧ отличаются не менее, чем в $\sqrt{8}$. Широкое не δ -образное распределение ПМЧ по размерам приведет к “сглаживанию” ММР, которое в такой системе может и не быть бимодальным. На рис. 7 приведены ММР, рассчитанные по формуле (15) при разных

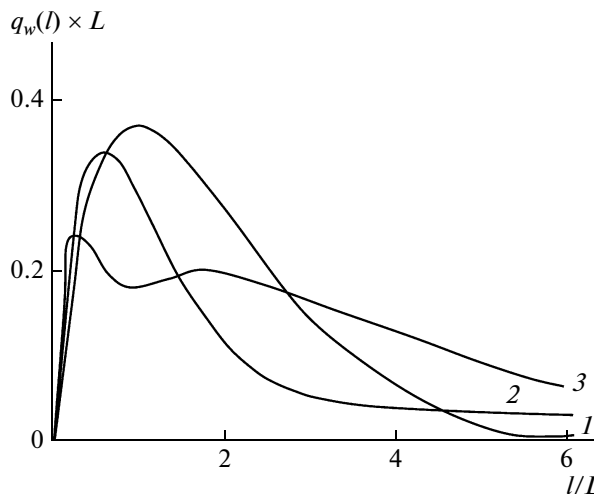


Рис. 7. Нормированное молекулярно-массовое распределение полимера в бидисперсной системе частиц при разном соотношении между крупными и мелкими частицами. $N_2 = 0$ (1), $10N_1$ (2) и $0.1N_1$ (3).

соотношениях между крупными и мелкими частицами.

Для второго предельного случая определим концентрацию $C(l)$ радикалов длины l в крупных ПМЧ. $C(l)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dC}{dt} = \rho_2 - k_0 C(l) \int_0^\infty C(m) dm - \frac{k_p \phi_M}{v_M} \frac{\partial C}{\partial l} = 0, \quad (17)$$

решение которого имеет вид

$$C(l) = \frac{\rho_2 v_M}{k_p \phi_M} \exp(-l/L_2),$$

где $L_2 = \frac{k_p \phi_M}{v_M} \frac{1}{\sqrt{\rho_2 k_0}}$, $\rho_2 = j_2/V_2$ – скорость иницирования в единице объема частицы.

В единицу времени в единице объема системы образуется $g(l) = k_0 \int_0^l C(m) C(l - m) dm$ полимерных цепей. Проинтегрировав $g(l)$, получим $g(l) = \frac{\rho_2 l}{L_2^2} \exp(-l/L_2)$. При этом мгновенная массовая доля цепей длины l мономерных звеньев будет

$$q_w(l) = l \frac{N_2 V_2 g(l) + j_1 \phi_1(l)}{\int l [N_2 V_2 g(l) + j_1 \phi_1(l)] dl}, \quad (18)$$

где $\phi_1(l) = \frac{N_1}{2L_1} \exp(-l/L_1)$ – функция распределения ПМЧ, образовавшихся из мицелл, по длине растущих радикалов $L_1 = \frac{k_p \phi_M}{v_M j_1}$.

Подставив в формулу (18) выражения для $\phi_1(l)$ и $g_1(l)$, окончательно получим для

$$q_w(l) = \frac{l}{L_1^2} \frac{\exp(-l/L_1) + 2 \frac{l}{L_1} \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^2 \frac{N_2 j_2}{N_1 j_1} \exp(-l/L_2)}{1 + 4 \frac{N_2 j_2 L_2}{N_1 j_1 L_1}} \quad (19)$$

В итоге имеем неравенства, при выполнении которых в данной системе ММР будет бимодальным:

$$\begin{aligned} & \frac{1 - 3 + \sqrt{3}}{\beta} \exp\left(\frac{3 + \sqrt{3}}{\beta}(\beta - 1)\right) > \frac{N_2 j_2}{N_1 j_1} > \\ & \frac{1 - 2 + \sqrt{2}}{2\beta(\sqrt{2} + 1)} \exp\left(\frac{2 + \sqrt{2}}{\beta}(\beta - 1)\right) \end{aligned} \quad (20)$$

Поскольку среднее число радикалов в каплях мономера много больше единицы, рассмотренный предельный случай применим к эмульсионным системам, содержащим макрокапли мономера и ПМЧ с узким распределением по размерам. Если число и размер макрокапель мономера удовлетворяют неравенствам (20), то причиной образования бимодального ММР будут макрокапли мономера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ранее построенной нами математической модели процесса эмульсионной полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, позволяющей рассчитывать скорость полимеризации, концентрацию и распределение ПМЧ по размерам, можно рассчитывать и ММР полимера. Изучение влияния дисперсности исходной эмульсии на ММР показывает, что если ПМЧ образуются из микрокапель мономера одного размера, то при увеличении размера этих микрока-

пель средние ММ полимера уменьшаются. Определены условия появления второго пика на ММР и показано, что при одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель мономера, ММР системы является широким и, в некоторых случаях, бимодальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Min K.W., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. C. 1974. V. 11. № 2. P. 177.
2. *Saldicar E., Dafniotis P., Ray W.H.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. 1998. V. 38. № 2. P. 207.
3. *Richards J.R., Condalidis J.P., Gilbert R.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 9. P. 2727.
4. *Rawlings J.B.* // Ph.D Thes. University of Wisconsin, 1985.
5. *Penlidis A., Hamielec A.E., MacGregor A.E.* // J. Vinyl Technol. 1984. V. 6. № 4. P. 134.
6. *Miller C.M., Clay P.A., Gilbert R.G., El-Aasser M.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 989.
7. *Said Z.F.M.* // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 2. P. 405.
8. *Piirma I., Kamath V.R., Morton M.* // Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 1. P. 187.
9. *Clay P.A., Gilbert R.G.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 2. P. 552.
10. *Tobita H., Suzuki K.* // Fukui Daigaku Daigakuin Kogaku Kenkyuka Kenkyu Hokoku. 2007. V. 55. P. 23.
11. *Arzamendi G., Sayer C., Zoco N., Asua J.M.* // Polym. Reaction Eng. 1998. V. 6. № 3–4. P. 193.
12. *Echevarria A., Leiza J.R., De La Cal J.C., Asua J.M.* // AIChE J. 1998. V. 44. № 7. P. 1667.
13. *Кучанов С.И.* // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 7. С. 167.
14. *Flory P.J.* // Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953. P. 743.
15. *Багдасарян Р.Х.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. *Хаддаж М.Х., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 4. С. 642.