

ЛИТЕРАТУРА

1. Poznansky M. Y. // Appl. Biochim. Biotechnol. 1984. V. 10. P. 41.
2. Monsan P., Puzo G., Mazargull H. // Biochimie. 1975. V. 57. P. 1281.
3. Richardst F. M., Knowles Y. R. // J. Molec. Biol. 1968. V. 37. P. 231.
4. Peters K., Richard F. M. // Ann. Rev. Biochem. 1977. V. 46. P. 523.
5. Hardy P. M., Hughes G. Y., Rydon H. N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. № 9. P. 2282.
6. Chem. and Engng News. 1985. V. 63. № 39. P. 19.
7. Roe H. R., Mitchel G. // Analyt. Chem. 1951. V. 23. № 12. P. 1758.
8. Catsimpoolas N. // Analyt. Biochem. 1974. V. 61. № 1. P. 101.
9. Кузнецова Н. П., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2611.
10. Anfinsen C. B., Redfield R. R., Choate W. L., Page Y., Carroll W. B. // J. Biol. Chem. 1954. V. 207. P. 201.
11. Payne Y. // Biochem. J. 1973. V. 135. № 4. P. 867.
12. Кузнецова Н. П., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 643.
13. Paillot B., Remy M. H., Thomas D., Broun G. // Pathol. Biol. 1974. V. 22. № 6. P. 491.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.III.1988

УДК 541.64:542.952

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Налчаджян С. О., Асланян А. С.

Согласно теории Смита и Эварта [1–3], повышенная скорость эмульсионной полимеризации (ЭП) и высокая степень полимеризации являются следствием снижения скорости обрыва из-за разобщенности радикалов, находящихся в составе полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Роль ПАВ сводится к обеспечению диспергированного состояния мономера в водной фазе. Среднее число свободных радикалов (СР) в частице при отсутствии обмена между ними выражается [3] уравнением

$$\bar{n} = (q/4) [I_0(q)/I_1(q)], \quad (1)$$

где $q = \sqrt{8\rho V/k_0 N}$, ρ — скорость поступления СР в N частиц, V — средний объем частиц, k_0 — константа скорости обрыва, $I_0(q)$ и $I_1(q)$ — модифицированные бесселевые функции первого рода соответственно нулевого и первого порядка по аргументу. Количество образующегося полимера в единице времени в одной частице $w_p = k_p \bar{n} [M]$ (k_p — константа скорости роста, $[M]$ — концентрация мономера), а в единице объема мономера скорость полимеризации $w_p = w_n/V$.

Ввиду того, что $\rho/NV = w_n$, имеем

$$q = \sqrt{8w_n/k_0 V} \quad (2)$$

и

$$w_p = k_p [M] \sqrt{w_n/2k_0} \Phi(q), \quad (3)$$

где w_n — скорость инициирования, отнесенная к мономерной фазе, а $\Phi(q) = I_0(q)/I_1(q)$. Параметр $k_p [M] \sqrt{w_n/2k_0} = (w_p)_m$ выражает скорость полимеризации в массе. Тогда

$$w_p = (w_p)_m \Phi(q), \quad (4)$$

где $\Phi(q)$ — степень ускорения, вызываемая ограничением обрыва.

С. С. Медведевым [4–8] была развита другая точка зрения о механизме ЭП и роли ПАВ в нем, согласно которой адсорбционный слой на поверхности ПМЧ является кинетически активной средой, чем и обусловлены особенности ЭП.

Первоочередную информацию о том, какой механизм преобладает в данных условиях, может дать оценка $\varphi(q)$, которую мы осуществили по функциональной зависимости w_p от произвольно выбираемых параметров, входящих в q . Предлагаемый способ исключает необходимость установления достоверности значений констант [9, 10], входящих в используемые уравнения и q . Для этой цели подходящими являются кинетические данные по полимеризации с применением маслорастворимого инициатора, при которых можно варьировать w_p или V , оставляя другие параметры практически постоянными. Ожидаемый эффект ограничения обрыва в этой системе такой же, как в «стационарной» области полимеризации с использованием водорастворимого инициатора, при соблюдении условия изоляции каждого СР в ПМЧ. Это условие удовлетворяется при использовании ДАК, разложение которого, как следует из наших исследований, происходит двустадийно.

Величину V , входящую в q , можно выразить как функцию концентрации эмульгатора, отнесенной к мономерной фазе c_s [5]. Без учета объема, занимаемого эмульгатором и его растворенной частью, имеем [5]

$$D=6/a_s c_s, \quad (5)$$

где D — средний диаметр частиц; a_s — площадь, занимаемая одним молем эмульгатора на поверхности частицы. Заменяя в уравнении (2) $V=\pi D^3/6$, согласно уравнению (5), а также принимая $w_p=k_p c_p$, что справедливо для маслорастворимого инициатора, получаем

$$q=\sqrt{\frac{8k_p}{k_0} \frac{1296\pi^2}{a_s^6} \frac{V c_p}{c_s^3}} \quad (6)$$

Вместо формулы (3) имеем

$$w_p=k_p[M]\sqrt{k_p c_p / 2k_0}\varphi(q) \quad (7)$$

Для определения зависимости $\varphi(q)$ от c_p и c_s удобно пользоваться следующими выражениями (смысл параметров А и В виден из уравнения (6)):

$$q=A\sqrt{c_p} \quad (8)$$

$$q=B/c_s^3 \quad (9)$$

Для оценки значений q и $\varphi(q)$ по зависимости w_p от c_p и c_s независимо от абсолютных значений постоянных, входящих в q и записанные выше уравнения, используем следующие функциональные зависимости, вытекающие из выражений (6) — (9):

$$2d \ln w_p / d \ln c_p - 1 = F(q) \quad (10)$$

$$-(1/3)d \ln w_p / d \ln c_s = F(q), \quad (11)$$

где $F(q)=d \ln \varphi(q) / d \ln q$.

На рис. 1 приведены графические изображения зависимостей $\varphi(q)$, $-F(q)$ и \bar{n} от q . $\varphi(q)$ существенно превышает единицу при $q < 2$, а практическое постоянство \bar{n} достигается при $q < 1$.

Согласно приведенным в литературе данным по ЭП стирола [5], инициированной ДАК, скорость реакции при $c_p < 0,01$ моль/л остается пропорциональной $V c_p$ (данные соответствуют среднему диаметру частиц 1120 и 600 Å). Следует отметить, что отклонение от данной закономерности при высоких концентрациях инициатора [5] не следует относить к росту величины q , так как эта закономерность наблюдается при значениях V , восьмикратно отличающихся друг от друга, и это отклонение следует объяснять кинетическими особенностями поведения инициатора.

Из выражения

$$w_p=a\sqrt{c_p} \quad (12)$$

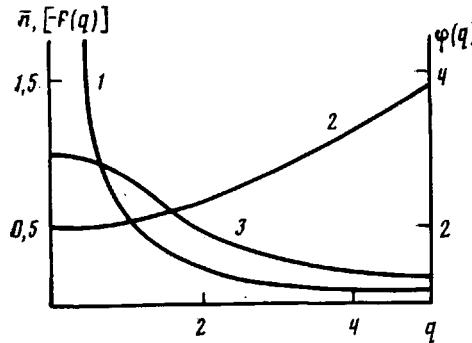


Рис. 1

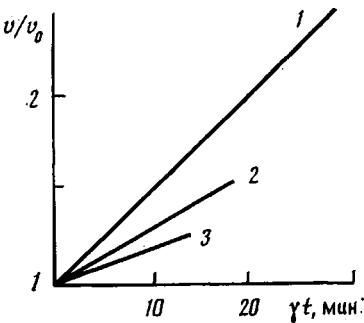


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\varphi(q)$ (1), \bar{n} (2) и $[-F(q)]$ (3) от q

Рис. 2. Зависимости автоускорения процесса при концентрациях эмульгатора 6 (1), 12 (2) и 20% (3) от мономера

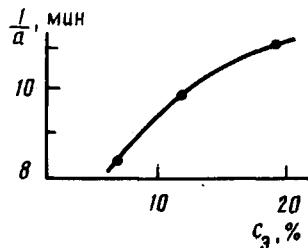
Рис. 3. Влияние c_a на автоускорение процесса

Рис. 3

следует, что $d \ln w_p / d \ln c_a = 0,5$ и, следовательно, согласно выражению (10), $F(q) = 0$. Это соответствует очень высокому значению q , при котором $\varphi(q) = 1$. С данным выводом согласуются экспериментальные результаты, приведенные Харкином [1], согласно которым рост скорости инициирования приводит к двукратному росту скорости полимеризации без изменения числа частиц; факт, по мнению автора, подлежащий объяснению.

Исходя из экспериментально наблюдаемой пропорциональности между w_p и c_a , но с целью учета нулевой скорости, принимая, что

$$w_p = w_m^0 + b c_a, \quad (13)$$

где w_m^0 — скорость без эмульгатора, b — коэффициент пропорциональности, получаем $d \ln w_p / d \ln c_a = 1 - w_m^0 / (w_m^0 + b c_a)$. Согласно уравнению (11), $-F(q) < 1/3$, что соответствует $q > 2,58$ и $\varphi(q) < 1,28$.

Рассмотренные функциональные зависимости по произвольно выбираемым параметрам не объясняют повышение скорости ЭП ограничением обрыва цепи, что заставляет обратиться к альтернативным механизмам процесса. Нам кажется, что особенности ЭП более логично объясняются в рамках представлений С. С. Медведева, согласно которым в присутствии эмульгатора изменяются константы элементарных актов [5].

Ввиду того, что повышение скорости при ЭП сопровождается ростом степени полимеризации, из трех основных констант — k_i , k_0 и k_p следует остановиться на двух последних. Влияние эмульгатора на снижение k_0 не должно быть сильным в условиях существования полимер-мономерной фазы, способствующей более эффективному обрыву. Гипотеза же о катализическом влиянии эмульгатора на акты роста могла бы объяснить обсуждаемые явления. В этом случае значение $F(q)$ из зависимости w_p от c_a было бы ближе к нулю, т. е. к значению, вытекающему из зависимости w_p от c_{ii} .

Из разных способов проверки этой гипотезы в данной статье мы рассматриваем влияние концентрации эмульгатора на автоускорение, которое обусловлено изменениями в полимерно-мономерной фазе [11–13]. Если наблюдаемое усиление автоускорения, вызываемое ростом D [14], отнести к соответствующему росту \bar{n} [13] (согласно уравнению (2), к росту q), тогда следовало бы ожидать такое же влияние роста w_{α} . При повышении последнего с сохранением постоянства V , что возможно при инициировании маслорасторимым инициатором, наблюдается обратное явление — ослабление автоускорения [15]; такая же закономерность имеет место и при полимеризации в массе [16].

Рассматривая скорость полимеризации в первом приближении (не выражая отдельные элементарные акты) как аддитивную величину от локальных ее составляющих — слоя эмульгатора и полимер-мономерной фазы, как это сделано в работе [15], следует ожидать ослабления автоускорения по мере роста c_s . Но, сравнивая автоускорения, соответствующие разным значениям c_s , следует учитывать, что степень роста скорости по отношению к исходному зависит не только от доли полимера, как это принято в работе [13], а также и от условий его образования [12, 15]. Для выражения автоускорения при разных скоростях реакции мы использовали эмпирическое уравнение, в котором учитывается фактор времени и согласно которому до 37%-ной конверсии

$$v/v^0 = 1 + a\gamma\tau, \quad (14)$$

где v и v^0 — текущая и исходная приведенные скорости, γ — доля полимера, τ — время. При полимеризации ММА в эмульсионном растворе ОС-20 (6% от мономера при соотношении водная фаза : органическая фаза=2) в интервале исходных концентраций ПБ 0,05–0,3 моль/л по водной фазе $a=0,0493 \text{ мин}^{-1}$ (коэффициент корреляции 0,9945).

Выражая v и v^0 локальными составляющими, как в уравнении (13), и отнеся автоускорение целиком к полимер-мономерной фазе по формуле (14), получаем

$$v/v^0 = [bc_s + v_m^0(1 + a_m\gamma\tau)] / (bc_s + v_m^0)$$

или

$$v/v^0 = 1 + a_m v_m^0 \gamma \tau / (bc_s + v_m^0), \quad (15)$$

где a_m — коэффициент ускорения, согласно которому $a = a_m v_m^0 / (bc_s + v_m^0)$. Следовательно, скорость должна уменьшаться при росте c_s , что подтверждается данными, приведенными на рис. 2. На рис. 3 представлена зависимость $1/a$ от c_s ($[ПБ]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$), которая согласуется с выражением (15). Условия проведения опытов и метод обработки кинетических данных для расчета v и v^0 те же, что и в работе [15].

Данное обсуждение охватывает далеко не все вопросы ЭП и опытные данные, многие из которых также не согласуются с теорией Смита и Эварта [17, 18, 19]. Тем не менее оно дает достаточное обоснование точки зрения С. С. Медведева на особенности протекания ЭП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harkins W. // J. Polymer Sci. A. 1950. V. 5. P. 217.
2. Smith W., Ewart R. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 592.
3. Stockmeyer W. // J. Polymer Sci. A. 1957. V. 24. P. 314.
4. Медведев С. С. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., 1968. С. 5.
5. Medvedev S. S. IUPAC Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry. Budapest, 1971. P. 39.
6. Медведев С. С., Зуйков А. В., Грицкова И. А., Дудукин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1397.
7. Зуйков А. В., Грицкова И. А., Медведев С. С. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 203.

8. Эуйков А. В., Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Бедина Ж. А., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 252.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 115.
10. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. С. 65.
12. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 18. № 3. С. 165.
13. Friis N., Hamielec A. // J. Polymer Sci. A. 1974. V. 12. P. 251.
14. Zimmt W. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 1. P. 323.
15. Налчаджян С. О., Асланян А. С. Уч. зап. Ереванского гос. ун-та, 1986. № 3. С. 159.
16. Schulz G., Harborth G. // Makromolek. Chem. 1948. B. 1. S. 106.
17. Smith W. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3695.
18. Brodnyan J. G., Cohn-Ginsberg E., Conen Th. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. P. 2393.
19. Blackey D. C., Haynes A. C. // Brit. Polymer J. 1977. V. 9. P. 312.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 541.64:539.199

МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Иоффе А. Ю., Кабанов Н. М.

При математическом моделировании поведения полимерной цепи в растворе динамическими методами весьма важным является вопрос адекватности модели. Для обоснования выбора математической модели (которая, как правило, реализуется на ЭВМ) существенно масштабирование параметров реальной системы и переход от них к безразмерным параметрам математической модели. Строго говоря, непосредственный переход к математической модели от реальной системы невозможен. В растворе полимера существует огромное количество различных взаимодействий, математическое описание которых либо недостаточно разработано, либо существенно усложняет моделирование. В связи с этим целесообразно рассмотреть промежуточную физическую модель раствора полимера, свойства которой определяются ограниченным кругом взаимодействий, выбранным, как правило, в соответствии с интуитивными соображениями. Построение математической модели, т. е. получение уравнений, описывающих поведение физической модели, и последующее ее упрощение на основе чисто математических соображений есть второй этап моделирования.

В качестве физической модели макромолекулы в растворе может быть рассмотрена совокупность броуновских частиц, моделирующих статистические сегменты. Частицы находятся в вязком растворителе, соединены в цепь и взаимодействуют как друг с другом, так и с внешними полями. Математическая модель в этом случае представляет собой систему уравнений Ланжевена [1].

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\zeta \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{A}_i - \nabla W, \quad (1)$$

где m — масса частицы; \mathbf{r}_i — радиус-вектор, характеризующий положение i -й частицы; ζ — коэффициент вязкого трения звена цепи при его перемещении в растворителе; \mathbf{A}_i — случайная величина, моделирующая градиент давления, возникающего в результате хаотических ударов частиц с молекулами растворителя; W — потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом и с внешними полями.