

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 11, с. 1813 - 1817

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

МЕХАНИЗМЫ ФРОНТАЛЬНОЙ И КВАЗИФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1995 г. В. В. Иванов, Л. М. Пущаева, Б. Л. Рытов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 15.12.94 г.

Рассмотрены два типа нестационарности, которые могут реализоваться в процессах фронтальной полимеризации. В том случае, когда размер образца L намного больше, чем ширина фронта a , нестационарность может быть связана с изменением скорости распространения фронта и (или) его формы. Нестационарность второго типа возникает при $a \geq L$. В последнем случае возможно наблюдать стационарное движение метки при существенно нестационарных характеристиках всего процесса. Известные механизмы фронтальной полимеризации рассмотрены также с точки зрения их принадлежности к автоловновому или индукционному типам. Экспериментально показана возможность действия механизма индукционного типа при радикальной полимеризации в условиях неоднородного распределения ингибитора.

ВВЕДЕНИЕ

Идея автоловновых процессов [1, 2] в применении к полимеризации была впервые продемонстрирована в работе [3] на примере радикальной полимеризации ММА при повышенном давлении. Различные закономерности нелинейной динамики, управляющие механизмом фронтальной полимеризации рассматриваемого типа, были изучены в работах [4 - 11]. Нетепловые методы фронтальной полимеризации (ФП) исследованы в работах [12 - 19]. Однако некоторые общие аспекты данного явления до сих пор не освещены в литературе. Практически во всех работах по ФП рассматриваются стационарные процессы распространения фронта при условии, что ширина зоны реакции a намного меньше характерных размеров образца L . Но данное условие не всегда выполняется. Благодаря этому процессы полимеризации могут иметь признаки бегущей волны, но не являться фронтальными в строгом смысле слова. Подобная ситуация характерна, в частности, для систем с неоднородностью по температуре

и (или) концентрации мономера. Кинетическое поведение систем при $a \geq L$ весьма специфично. Как следствие условия $a \geq L$, конверсионный фронт как целое в указанных процессах не распространяется. Ниже будет показано, что даже при существенно нестационарном или квазифронтальном [17] режиме полимеризации, соответствующем $a \geq L$, можно наблюдать кажущееся стационарное течение процесса. Возможность такой ситуации необходимо учитывать при постановке эксперимента и интерпретации полученных результатов.

В работе также сопоставлены различные механизмы ФП и причины, приводящие к волновому характеру процессов. Существующие механизмы ФП могут быть отнесены к автоловновому или индукционному типам. Наиболее изученным механизмом типа автоловны является механизм распространения конверсионного фронта и связанной с ним тепловой волны при фронтальной экзотермической полимеризации [3 - 11]. В аспекте автоловнового или индукционного типов рассмотрены также нетепловые механизмы ФП. В настоящее время известны следующие методы ФП с нетепловыми механизмами распространения фронта: фронтальная фотополимеризация,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09629 и 94-03-09629а) и Международного научного фонда (гранты M9X000 и M9X300).

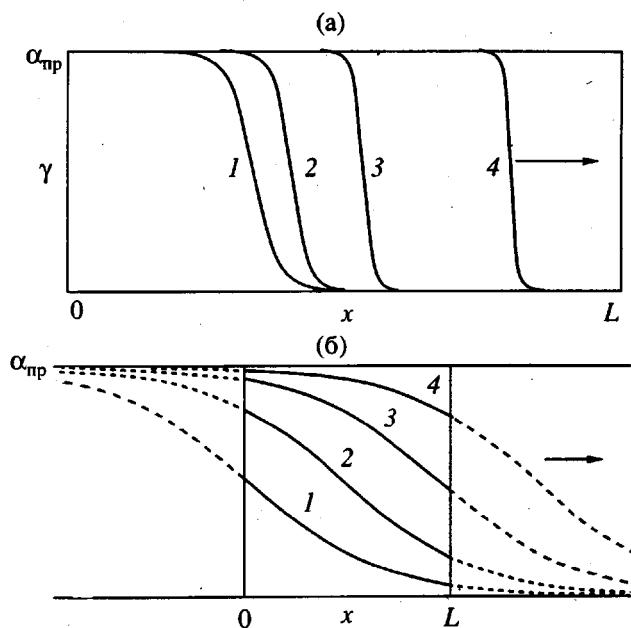


Рис. 1. Два типа нестационарности при фронтальной полимеризации. Концентрационные профили 1 - 4 разделены одинаковыми временными интервалами. $\alpha_{\text{пр}}$ – предельная конверсия. а – нестационарность при $a \ll L$, связанная с изменением скорости распространения фронта и (или) его формы; б – нестационарность при $a \geq L$, концентрационные профили в разные моменты времени представляют собой разные части полного конверсионного фронта.

изученная в работах [15 - 17]; в работе [18] продемонстрирована возможность распространения фронта при радикальной полимеризации в присутствии полимерного ингибитора, не совместимого с образующимся полимером: модель этого процесса предложена в работе [19]; в работах [12 - 14] экспериментально изучено движение фронта при радикальной полимеризации, механизм которого заключается в локальном увеличении скорости за счет гель-эффекта; в настоящей работе реализован механизм радикальной ФП, в котором фронт распространяется за счет созданного в образце градиента концентрации ингибитора.

О ВОЗМОЖНОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ СТАЦИОНАРНОСТИ В СУЩЕСТВЕННО НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Используя термин “фронтальная полимеризация”, обычно подразумевают, что протяженность зоны реакции, или ширина фронта, малы по сравнению с размерами образца. Таким образом, должен выполняться критерий

$$a \ll L, \quad (1)$$

где a – ширина конверсионного фронта, L – размер образца или исследуемой области. Для простоты здесь и далее рассматривается одномерный случай. ФП может быть стационарной и нестационарной. При нестационарной ФП скорость распространения фронта вдоль образца и (или) его форма изменяются за время реакции. Одним из типичных примеров нестационарной ФП является распространение фронта на фоне обычной объемной полимеризации. В этом случае величина a представляет собой размер той зоны, в которой скорость полимеризации в рассматриваемый фиксированный момент времени изменяется наиболее существенно. Некоторый произвол в определении величины a несуществен, так как обычно скорость реакции достаточно резко изменяется в области фронта. Только при наличии в профиле фронта длинных конверсионных “хвостов” необходимо рассматривать a как функцию верхнего и нижнего конверсионных пределов реакционной зоны.

Спецификой ФП по сравнению с объемной полимеризацией является возможность существования двух типов нестационарности. Нестационарность первого типа возникает, когда скорость распространения фронта вдоль образца и (или) его форма изменяются в ходе реакции. Переход критерия от (1) к $a \geq L$ даже при неизменном механизме распространения фронта приводит к появлению нестационарности, отличной от нестационарности первого типа. Вместо распространения фронта как целого в образце в разные моменты времени последовательно реализуются разные части полного конверсионного фронта. Два предельных случая проиллюстрированы на рис. 1. Полный конверсионный фронт может быть рассчитан, если известен механизм полимеризации и его параметры; измерен в условиях, когда выполняется соотношение (1), а также составлен из частей, зарегистрированных в разные моменты времени в образце при $a \geq L$.

Рассматриваемые предельные случаи характеризуются существенно разными градиентами конверсии da/dx в образце. Кроме этого, при выполнении критерия (1) для средней по образцу конверсии справедлива формула

$$\alpha(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \alpha(t) dx = \frac{x(t)}{L} \pm \frac{a}{L}, \quad (2)$$

где $x(t)$ – координата фронта. Выражение (2) выполняется тем точнее, чем меньше a/L , и теряет смысл при $a \geq L$.

Несмотря на существенно нестационарный характер кинетики, реализуемой в образце при $a \geq L$, и тот факт, что фронт не движется как целое, экспериментально оказывается возможным регистрировать монотонное движение вдоль об-

разца метки, соответствующей некоторой конверсии α или достаточно узкому интервалу $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$, $\alpha_2 - \alpha_1 \ll 1$. Из рис. 2 видно, что движение метки должно быть стационарным, если при переходе к достаточно протяженному образцу, для которого выполняется требование (1), действующий механизм обеспечивает стационарное распространение фронта. В эксперименте меткой может служить любой параметр, регистрируемое изменение которого происходит в интервале конверсий $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$. Так, меткой могут служить величина конверсии в момент помутнения системы в случае плохо растворимого полимера; предел чувствительности прибора, регистрирующего изменение показателя преломления [17]; визуально наблюдаемая область резкого изменения показателя преломления [18, 19]; конверсия, при которой происходит отслаивание полимера от стенок ампулы, и т.д. Следует подчеркнуть, что в общем случае соотношение между шириной метки Δx и шириной фронта a может быть произвольным и, следовательно, наблюдаемую величину Δx нельзя использовать для оценки ширины фронта.

МЕХАНИЗМЫ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АВТОВОЛНОВОГО И ИНДУКЦИОННОГО ТИПА

Различные механизмы ФП в литературе до сих пор между собой не сопоставлялись. Волновой характер ФП является наиболее существенным отличительным признаком процессов данного типа. Поэтому при сопоставлении различных механизмов ФП следует прежде всего рассмотреть факторы, приводящие к появлению волны. Распространение фронта при ФП может быть вызвано двумя принципиально различными причинами, и поэтому известные механизмы ФП могут быть разбиты на две категории. К первой относятся механизмы типа автоволны [1, 2], в которых распространение фронта происходит благодаря физическому взаимодействию между процессами, протекающими во фронте, и в области, расположенной перед фронтом. Таким физическим воздействием может быть передача тепла при экзотермической ФП [3 - 11], массоперенос в механизмах радикальной ФП [12 - 14, 18, 19], локальное увеличение интенсивности света при фотополимеризации с просветлением системы за фронтом [17] и т.д.

Принципиально отличаются от автоволны механизмы индукционного типа, при которых распространение фронта не связано с физическим взаимодействием между собой процессов, протекающих в соседних объемах. Предполагается, что конверсионная волна распространяется как следствие монотонно увеличивающегося вдоль образца периода индукции или задержки начала полимеризации. Хорошо известным примером,

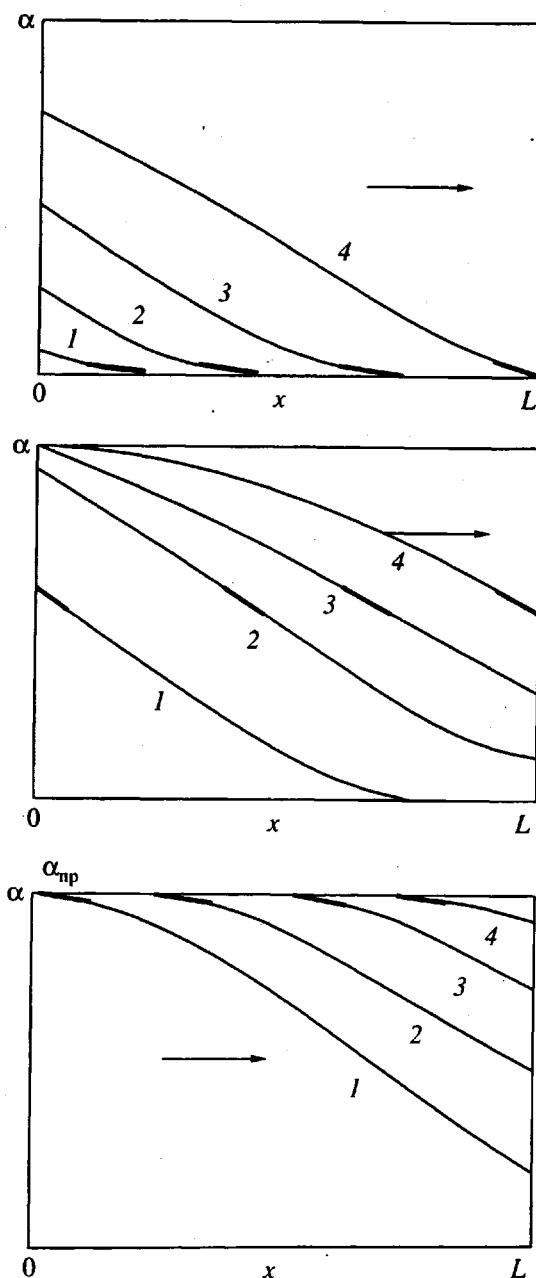


Рис. 2. Иллюстрация возможности стационарного движения метки, соответствующей узкому интервалу изменения конверсии, в квазифронтальном режиме полимеризации при $a \geq L$. Концентрационные профили 1 - 4 разделены одинаковыми временными интервалами.

распространенным в технологии, является вынужденная полимеризация, протекающая под воздействием локального движущегося источника тепла, радиации или света. К механизмам этого типа относится исследованная теоретически фронтальная фотополимеризация в среде с постоянной оптической плотностью [14, 15]. В последнем случае наблюдается замедление скорости полимеризации вдоль образца, связанное с

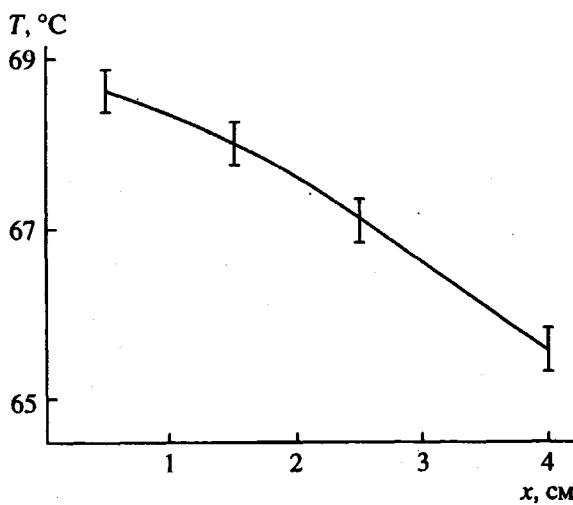


Рис. 3. Профиль температур, использованный для достижения неоднородного распределения ингибитора в образце при радикальной полимеризации MMA. $L = 4$ см.

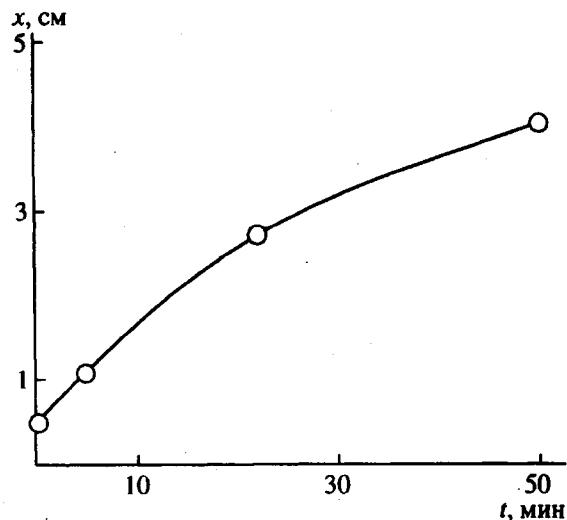


Рис. 4. Движение метки, соответствующей $a \sim 0.7$ при полимеризации MMA с неоднородно распределенным ингибитором. $L = 4$ см. Условия эксперимента описаны в тексте.

ослаблением интенсивности света. Экспоненциальная зависимость эффективной константы скорости полимеризации от оптической плотности среды, остающейся за фронтом, оказывается эквивалентной монотонно возрастающему периоду индукции.

РАДИКАЛЬНАЯ ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМ ИНГИБИТОРОМ

Ниже показана возможность радикальной ФП за счет неравномерно распределенного по образ-

цу ингибитора. Насколько нам известно, этот метод ранее в литературе не обсуждался.

В простейшем случае, когда концентрация ингибитора в образце возрастает по линейному закону

$$[\ln] = [\ln]_0 \frac{x}{L}, \quad (3)$$

из обычной схемы распада инициатора и расхода ингибитора при $[\ln]_0 \ll c_0$ следует, что период индукции, т.е. момент начала полимеризации, также линейно зависит от x

$$\tau = \frac{[\ln]_0 x}{c_0 k_i L} \quad (4)$$

Таким образом, для полимеризации, протекающей как реакция первого порядка по мономеру, получим обычную экспоненциальную зависимость со сдвигом на τ

$$[M] = [M]_0 \exp \left[-k_e \left(t - \frac{[\ln]_0 x}{c_0 k_i L} \right) \right], \quad (5)$$

где $k_e = k_p \left(\frac{k_i c_0}{k_t} \right)^{1/2}$. В рассматриваемом случае линейной зависимости концентрации ингибитора от x фронт движется с постоянной скоростью; при более сложном распределении процесс разворачивается нестационарно. Из формулы (5) следует, что концентрация мономера падает в e раз за время $1/k_e$, т.е. время реакции $\tau_e = 1/k_e$. Если принять, что во фронте концентрация мономера также падает в e раз, то получим, что ширина фронта $a = \frac{c_0 k_i L}{[\ln]_0}$, так что для отношения a/L имеем

$$\frac{a}{L} = k_p [\ln]_0 (k_i k_c c_0)^{1/2} \quad (6)$$

Оценим величину a/L для типичных при радикальной полимеризации значениях кинетических параметров, входящих в выражение (6). При $c_0 = 10^{-2}$ и $[\ln]_0 = 10^{-3}$ моль/л это отношение оказывается больше 20 при значениях $k_p = 5 \times 10^2$, $k_t = 10^5$ л/(моль с) и $k_i = 10^{-7}$ с⁻¹, которые соответствуют полимеризации MMA в блоке при 40° с использованием в качестве инициатора АИБН (данные настоящей работы). Таким образом, этот метод позволяет осуществить фронтальную полимеризацию при выполнении условия (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность реализации рассматриваемого механизма в квазифронтальном режиме была продемонстрирована на примере блочной полимеризации MMA, инициированной АИБН (10^{-2} моль/л) в присутствии в качестве сильного инги-

битора 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксопипередин-1-оксила (2×10^{-3} моль/л). Для снижения конвективных явлений, приводящих к размыванию фронта, в исходную систему вводили ПММА ($M_n = 3 \times 10^5$ в количестве 5 мас. %). Дозировку веществ осуществляли в токе аргона. Реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах с внутренним диаметром 6 мм. Неоднородное распределение ингибитора достигали, помещая образец в неоднородное температурное поле. Измеренные термопарой температуры внутри реакционной ампулы с ММА в отсутствие реакции приведены на рис. 3. Запаянный образец с реакционной смесью выдерживали в неоднородном температурном поле в течение 2 ч. После этого образец, в котором было достигнуто монотонное распределение ингибитора, помещали в термостат с температурой 68°C и проводили реакцию в однородном температурном поле. В зависимости от продолжительности реакции t в разных местах образца наблюдали четкую границу протяженностью около 1 мм, которая отделяла мягкий полимерный гель от застеклованного полимера; последний при быстром охлаждении отслаивался от стенок ампулы. Эту же границу, отвечающую степени превращения ~70%, наблюдали по резкому возрастанию сопротивления при протыкании образца стальной проволокой (в отсутствие ингибитора или ПММА четкой границы не наблюдается). Движение метки в ходе полимеризации показано на рис. 4. Таким образом, в квазифронтальном режиме реализован индукционный механизм ФП, в котором распространение фронта обусловлено неоднородным монотонным распределением ингибитора внутри образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С. // Бюлл. МГУ. Секция А. 1937. № 6. С. 1.
2. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. № 1. С. 100.
3. Чечило Н.М., Хвилицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
4. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило Н.М. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 20. № 1. С. 22.
5. Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10. № 5. С. 643.
6. Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1140.
7. Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 3. С. 657.
8. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 1. С. 141.
9. Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6284.
10. Pojman J.A., Craven R., Khan, A., West W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P 7466.
11. Nagy J.P., Sike L., Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 10. P. 3611.
12. Takezawa Y., Ohtsuka Y. // Appl. Optics. 1988. V. 27. № 3. P. 486.
13. Koike Y., Nihei E., Tanito N. // Appl. Optics. 1990 V. 29. № 18. P. 2686.
14. Golubev V.B., Gromon D.G., Korolev V.A. // J. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 8. P. 1501.
15. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 3. С. 360.
16. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
17. Иванов В.В., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1064.
18. Смирнов Б.Р., Минько С.С., Лузинов И.А., Сидоренко А.А., Стегно Е.В., Иванов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. С. 161.
19. Иванов В.В., Стегно Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 314.

Mechanisms of Frontal and Quasifrontal Polymerization

V. V. Ivanov, L. M. Pushchaeva, and B. L. Rytov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, 117334 Russia

Abstract – Two types of instabilities are analyzed that may develop in the course of frontal polymerization. If the sample dimension L is much greater than the front width a , the instability may be caused by variation of the propagation velocity and/or shape of the front. Instability of the second type may arise when $a \geq L$. In the latter case, the motion of a label can be stationary despite a markedly nonstationary character of the process proper. The known mechanisms of frontal polymerization are considered in respect of their belonging to the autowave or induction type. The possibility of radical polymerization proceeding via a mechanism of the induction type under conditions of inhomogeneous inhibitor distribution is experimentally demonstrated.