

УДК 541(515+64):542.952

## МОДЕЛЬ ФРОНТАЛЬНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ИНГИБИТОРА<sup>1</sup>

© 1995 г. В. В. Иванов, Е. В. Стегио

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.02.94 г.

Предложена математическая модель распространения фронта при радикальной полимеризации в присутствии полимерного ингибитора, несовместимого с образующимся полимером. Модель учитывает диффузию мономера в движущийся вместе с фронтом слой полимерного геля. В рамках модели для метилметакрилата сопоставлены скорости фронтальной и объемной полимеризации в одинаковых условиях. Полученное расхождение интерпретировано как результат усиления гель-эффекта при фронтальной полимеризации.

В работе [1] был предложен метод фронтальной полимеризации, в котором распространение фронта не связано с движением тепловой волны. Радикальную полимеризацию проводят в присутствии инициатора и полимерного ингибитора, который несовместим с образующимся полимером и благодаря этому не проникает в полимерный гель. Присутствие сильного полимерного ингибитора полностью ингибирует полимеризацию в слое мономера, но не препятствует ее протеканию в полимерном геле. Для выхода на режим фронтальной полимеризации необходимо ввести полимерную затравку, внутрь которой могут дифундировать мономер и инициатор, но не проникает полимерный ингибитор. Благодаря диффузии мономера в движущийся слой полимерного геля в реакцию вовлекаются последовательно новые порции мономера, что приводит к увеличению массы полимера и распространению фронта.

Хотя основные физические факторы, управляющие процессом, очевидны, для дальнейших кинетических исследований необходима разработка адекватной кинетической модели. Рассмотрим упрощенную модель процесса, в которой примем, что концентрация полимерного ингибитора изменяется скачком до нуля на передней границе фронта (рисунок). Уравнение, описывающее полимеризацию в одномерном случае, имеет вид

$$\frac{\partial [M]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [M]}{\partial x^2} - w([M], t), \quad (1)$$

где  $[M]$  – концентрация мономера,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии мономера в полимерный гель,  $w([M], t)$  – скорость реакции,  $x$  – координата вдоль образца.

Примем, что инициатор равномерно распределяется по образцу. Это предположение является обоснованным, если растворимость инициатора незначительно меняется при переходе от мономера к полимерному гелю. Ограничимся также случаем, когда время полупревращения инициатора больше времени наблюдения за реакцией, т.е.  $I = I_0$  и  $w([M], t) = w([M])$ . Хотя аналитическое решение уравнения (1) для реальной функции  $w([M])$ , учитывающей гель-эффект, невозможно получить, имеется достаточно близкий случай первого порядка по мономеру,  $w = k[M]$  ( $k$  – эффективная константа скорости полимеризации; формально первый порядок по мономеру можно рассматривать как скачкообразный гель-эффект при очень малой конверсии). Переходя к системе координат движущегося фронта,  $u = vt - x$ , где  $v$  – скорость распространения фронта, получим

$$\frac{d^2 [M]}{du^2} - \frac{v}{D} \frac{d [M]}{du} - \frac{1}{D} w([M]). \quad (2)$$

Общее решение уравнения (2), имеет вид

$$[M] = A \exp \left[ \left( \sqrt{\frac{v^2}{4D} + \frac{k}{D}} + \frac{v}{2D} \right) u \right] + B \exp \left[ - \left( \sqrt{\frac{v^2}{4D} + \frac{k}{D}} - \frac{v}{2D} \right) u \right]$$

и, имея в виду, что

$$[M]_{u=0} = [M]_0 \text{ и } [M]_{u \rightarrow \infty} = 0,$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09629) и Международного научного фонда Г. Сороса (грант M9X000).

получим

$$[M] = [M]_0 \exp \left[ -\left( \sqrt{\frac{v^2}{4D} + \frac{k}{D}} - \frac{v}{2D} \right) u \right].$$

Используя последнее выражение вместе с условием на границе фронта

$$-D \left( \frac{d[M]}{du} \right)_{u=0} = v [M]_0,$$

найдем выражение для  $v$  и  $[M]$

$$v = \sqrt{\frac{kD}{2}}, \quad (3)$$

$$[M] = [M]_0 \exp \left( -\sqrt{\frac{k}{2D}} u \right). \quad (4)$$

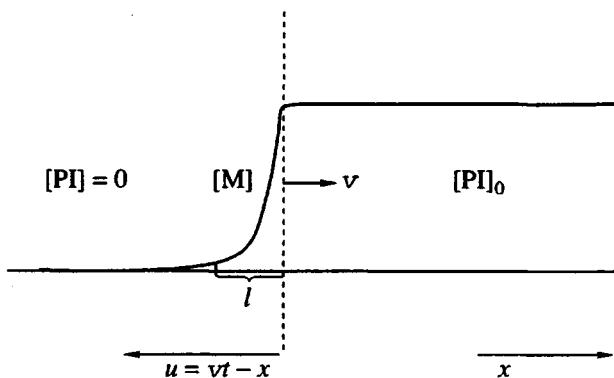
Из формулы (4) следует также выражение для ширины фронта, определяемой как расстояние, на котором концентрация мономера падает в  $e$  раз

$$l = \sqrt{\frac{2D}{k}}. \quad (5)$$

Для количественных оценок методом дифференциальной калориметрии была измерена скорость полимеризации MMA при 40°C в присутствии инициатора АИБН ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л) и полимерного ингибитора ( $4 \times 10^{-4}$  моль/л); полимерный ингибитор — сополимер метакриловой кислоты (5 мол. %) и ее бутилового эфира, в котором по карбоксильным группам присоединены нитроксильные радикалы.

В отсутствие полимерной затравки реакция протекает как обычная объемная полимеризация MMA при наличии сильного ингибитора; период индукции составляет 1120 мин и совпадает с теоретическим. Максимальная скорость наблюдается при  $[M] \approx 6$  моль/л и составляет около  $10^{-4}$  моль/л с; таким образом, максимальное значение эффективной константы скорости первого порядка для объемной полимеризации равно  $k = 1.7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

В присутствии полимерной затравки (ПММА) полимеризация начинается раньше чем через 30 мин (после того как поверхностный слой затравки набухает и в него проникает мономер и инициатор) и на основном участке протекает практически с постоянной скоростью движения фронта  $v = 2.5 \times 10^{-5}$  см/с. Если предположить, что эффективные константы для фронтальной и объемной полимеризации совпадают, то используя формулу (3), получим для коэффициента диффузии явно завышенное значение  $D = 3.5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Кроме того, вычисленная по формуле (5) ширина фронта превышает 1 см, в то время как в действительности наблюдается гораздо более резкий переход от жидкого мономера к твер-



Модель распространения фронта (профиль концентрации мономера).

дому полимеру; протяженность этого переходного участка не более 0.3 см.

Принятые в модели допущения не могут быть причиной наблюдаемых расхождений. Действительно, эти расхождения можно получить также при рассмотрении простейшей модели скачкообразного перемещения фронта. Из условия, что время смещения фронта на расстояние, равное его ширине,  $t = l/v$ , должно быть равно характеристическому времени реакции  $t = 1/k$ , получается соотношение  $k = v/l$ , которое следует также из формул (3) и (5). Из этого соотношения, экспериментально определенного значения  $v = 2.5 \times 10^{-5}$  см/с и оцененного значения  $l < 0.3$  см следует, что  $k \geq 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , т.е. существенно выше, чем при объемной полимеризации.

Независимое подтверждение роста  $k$  при фронтальной полимеризации было получено также при сравнении молекулярных масс ПММА. Значения  $M_n$  составляют  $3.55 \times 10^5$  и  $8.9 \times 10^5$  для объемной и фронтальной полимеризации соответственно (непропорциональный рост  $M_n$  и  $k$  может быть обусловлен нелинейной связью между  $M_n$  и  $P_n$ , а также увеличением вклада передачи цепи при фронтальной полимеризации). Следует подчеркнуть, что температурные эффекты не в состоянии объяснить роста  $k$ , поскольку оцененный локальный перегрев во фронте не превышает  $0.5^\circ$  и, кроме того, он не выше, а ниже, чем при объемной полимеризации. Наиболее вероятным является усиление гель-эффекта при фронтальной полимеризации, хотя истинная причина роста  $k$  в настоящее время остается невыясненной.

В заключение отметим, что уравнение (1), в котором  $w([M], t)$  заменено на  $w([M], t, x)$  (или система таких уравнений, если необходимо учитывать несколько компонентов) пригодно для описания разнообразных типов фронтальной полимеризации с нетепловым механизмом распространения фронта. При этом диффузия может

быть как необходимым фактором, управляющим движением фронта (как в рассмотренном выше случае), так и второстепенным (например, при фронтальной фотополимеризации [2, 3]).

Рассмотренную модель предполагается использовать в качестве основы в дальнейших кинетических исследованиях фронтальной радикальной полимеризации в присутствии полимерного ингибитора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.Р., Минько С.С., Лузинов И.А., Сидоренко А.А., Стегно Е.В., Иванов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 161.
2. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
3. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Хим. физика. 1992. Т 11. № 3. С. 360.

## Radical Front Polymerization in the Presence of Polymerization Inhibitor. Theoretical Model

V. V. Ivanov and E. V. Stegno

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract** – A mathematical model of propagation of reaction front is presented for radical polymerization in the presence of polymerization inhibitor when the latter is incompatible with the polymer formed. The model accounts for the diffusion of the monomer into the layer of polymer gel moving together with the reaction front. Using this model we compare the rates of the front and in-volume polymerization reactions occurring under similar conditions. The difference in the reaction rates is interpreted as being due to the fact that gel effect is more pronounced at front polymerization.