

УДК 541(14+64):542.952

## КРИТЕРИЙ ФРОНТАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ ЭКСТИНКЦИИ И ОГРАНИЧЕННОМ МАССОПЕРЕНОСЕ<sup>1</sup>

© 1995 г. В. В. Иванов\*, В. П. Бегишев\*\*, Л. Р. Гусева\*\*, К. Г. Костарев\*\*\*

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

\*\*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук  
614600 Пермь, ул. Ленина, 13

\*\*\*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук  
614061 Пермь, ул. Королева, 1

Поступила в редакцию 08.06.94 г.

Рассмотрены условия фронтального характера радикальной фотополимеризации в среде с постоянным коэффициентом экстинкции при несущественном массопереносе. Наряду с выполнением характерного кинетического закона фронтальная фотополимеризация требует достаточной протяженности образца вдоль направления распространения луча. При невыполнении последнего условия полимеризация не распространяется как волна, а представляет собой пространственно упорядоченный квазифронтальный процесс. Приведен экспериментальный пример фотополимеризации смесей на основе акриламида, протекающей в квазифронтальных условиях. Предложена количественная формулировка критерия.

В отличие от фронтальных экзотермических реакций, в которых фронт распространяется как тепловая волна, методы фронтальных химических реакций с нетепловым механизмом исследованы неполно. Отсутствует классификация возможных механизмов распространения фронта, отдельные экспериментальные и теоретические вопросы хотя и проработаны, но не составляют базы единых представлений.

В настоящее время известны следующие методы нетепловой фронтальной полимеризации.

I. Фронтальная радикальная полимеризация, в которой движение фронта обусловлено диффузией мономера в полимерный гель; при этом разница в скоростях полимеризации в блоке мономера и в движущемся фронте обусловлена гелевым эффектом [1 - 3].

II. Фронтальная радикальная полимеризация в присутствии полимерного ингибитора, не совместимого с образующимся полимером [4, 5]; в этом случае полимеризация в массе мономера полностью отсутствует и осуществляется только в движущемся фронте, в который проникают мономер и инициатор, но не попадает полимерный ингибитор.

III. Фронтальная фотополимеризация в оптически плотной среде, рассмотренная теоретически в работах [6, 7] и позднее в работе [8] и имеющая экспериментальные примеры без теоретической обработки [9]. Существует также возможность распространения фронта в среде с ограниченным массопереносом в случае градиента концентраций реагентов или температуры вдоль образца [10, 11].

В настоящей работе рассмотрены условия фронтальной радикальной фотополимеризации в среде с постоянным коэффициентом экстинкции и ограниченным массопереносом.

Кинетические уравнения для концентраций мономера  $M$ , радикалов роста цепи  $R^*$  и инициатора  $c$  имеют вид

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR^*, \quad (1)$$

$$\frac{dR^*}{dt} = -\frac{dc}{dt} - k_o (R^*)^2, \quad (2)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k_n c, \quad (3)$$

где  $k_p, k_o, k_n$  – константы скорости роста и обрыва цепей и иницирования соответственно.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда Сороса (грант М9Х000) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-096-29).

С учетом убывания интенсивности света по глубине образца выражение для константы скорости иницирования имеет следующий вид:

$$k_i = \varphi \epsilon I_0 \exp(-\epsilon x). \quad (4)$$

Здесь  $x$  – координата вдоль направления распространения луча,  $x = 0$  на облучаемой поверхности;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции на длине волны, соответствующей фотолизу инициатора;  $\varphi$  – квантовый выход реакции иницирования.

Решение системы уравнений (1) – (3) с учетом стационарности для  $R$  ( $\frac{dR}{dt} = 0$ ) приводит к выражению для  $M$ :

$$M = M_0 \exp \left[ -2k_p (c_0/k_o k_i)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times (1 - \exp(-\frac{1}{2}k_i t)) \right]. \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) следует зависимость между  $M$ ,  $x$  и  $t$  в виде

$$y^{-1} [1 - \exp(-\tau y^2)] = \\ = \left( \ln \frac{M_0}{M} \right) / [2k_p (c_0/k_o \varphi \epsilon I_0)^{1/2}], \quad (6)$$

где  $y = \exp\left(-\frac{1}{2}\epsilon x\right)$  и  $\tau = \frac{1}{2}\varphi \epsilon I_0 t$ .

Типичный случай реализуется, когда за время наблюдения за реакцией можно пренебречь расходом инициатора, т.е.  $c \approx c_0$  во всех точках образца, в которых полимеризация не завершилась. В соответствии с уравнением (3) этот случай выполняется при условии  $k_i t \ll 1$ , так что  $\exp(-\tau y^2) \approx 1 - \tau y^2$  и

$$x(t) = \frac{2}{\epsilon} \ln t + A. \quad (7)$$

Здесь константа  $A = \frac{2}{\epsilon} \left[ \ln (k_p (\varphi \epsilon I_0 c_0 / k_o)^{1/2}) - \ln \ln \frac{M_0}{M} \right]$ . В последнем выражении величина  $M$  представляет собой концентрацию мономера во фронте, принятую в качестве метки. Если условие  $c \approx c_0$  не выполняется, то фронт движется медленнее, чем в соответствии с формулой (7); последняя выполняется тем точнее, чем меньше время наблюдения и интенсивность  $I_0$ .

Вычислим при  $c \approx c_0$  ширину фронта, которую определим как

$$l = x_2 - x_1,$$

$$M_1 = M_0(1 - \delta) = M_0 \exp \left[ -k_p (\varphi \epsilon I_0 c_0 / k_o)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times t \exp \left( -\frac{1}{2}\epsilon x_1 \right) \right],$$

$$M_2 = M_0 \delta = M_0 \exp \left[ -k_p (\varphi \epsilon I_0 c_0 / k_o)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times t \exp \left( -\frac{1}{2}\epsilon x_2 \right) \right],$$

где  $\delta \ll 1$ .

Из выражений для  $M_1$  и  $M_2$  можно найти

$$l \approx \frac{2}{\epsilon} \ln(1/\delta \ln(1/\delta)) \approx -\frac{2}{\epsilon} \ln \delta. \quad (8)$$

При  $\delta = 0.1 - 0.01$  величина  $l \approx (5 - 10)/\epsilon$ .

Волновой характер фронтальной полимеризации подразумевает, что основная часть процесса не связана с краевыми эффектами. Следовательно, должно выполняться условие  $L \gg 1$ , где  $L$  – размер образца вдоль направления распространения луча. Таким образом, наряду с логарифмическим законом движения по образцу зоны с фиксированной концентрацией мономера (формула (7) или еще более резко замедляющаяся зависимость  $x(t)$ , которая следует из уравнения (6), учитывающего расход инициатора), требуется выполнение условия

$$L \gg (5 - 10)/\epsilon. \quad (9)$$

Существенно, что уравнение (7) может выполняться независимо от условия (9). Эксперимент, в котором реализуется подобная ситуация, послужил отправной точкой настоящей работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила реакция образования полимерного геля, который представлял собой продукт сополимеризации акрил-амида (1.23 и 1.84 моль/л) и сшивающего агента, N,N'-метиленабисакриламида (0.03 моль/л). В качестве иницирующей системы использовали рибофлавин ( $1.9 \times 10^5$  моль/л) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ( $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л), реакцию проводили в водном буферном растворе на основе трисметоксиметиламина (0.38 моль/л) и соляной кислоты (рН 8.3). Для визуализации движения фронта реакции фотополимеризации использовали теневой прибор [12, 13], позволявший следить за изменением степеней превращения вдоль образца в ходе реакции. Фотополимеризацию исследовали в прямоугольной кварцевой кювете с

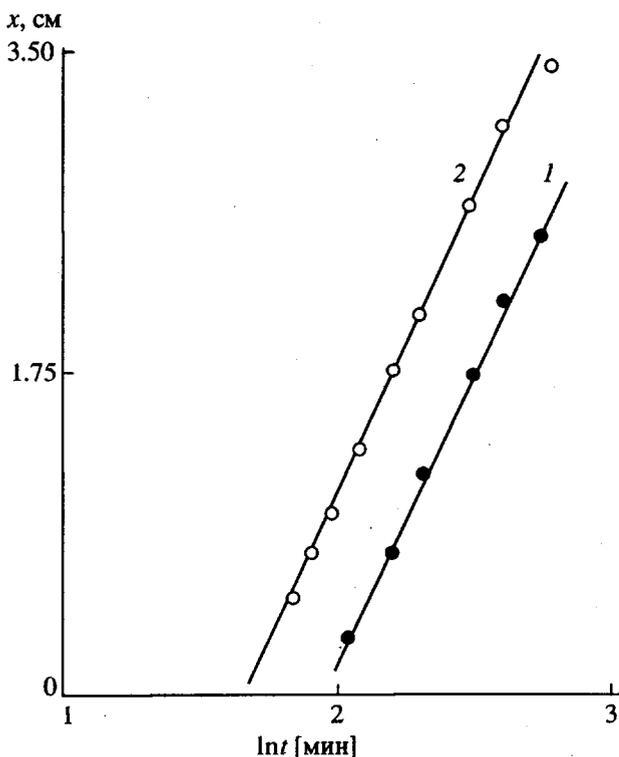


Рис. 1. Кинетика фотополимеризации акриламида (распространение по образцу фронта, отвечающего заданной степени превращения  $\gamma$ ) при концентрациях акриламида 1.23 (1) и 1.84 моль/л (2).

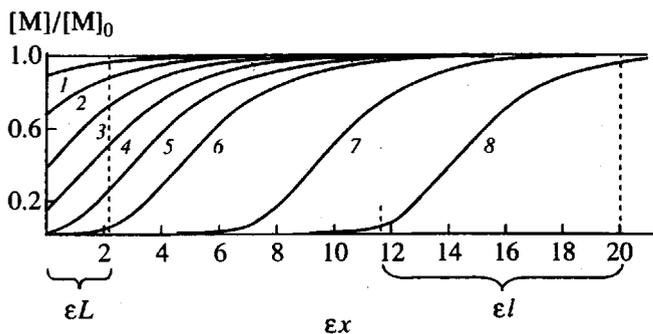


Рис. 2. Профили концентраций мономера в образце при разных значениях безразмерного времени.  $\tau^* = 0.1$  (1); 0.4 (2); 1 (3); 2 (4); 4 (5); 10 (6); 100 (7) и 1000 (8).

внутренними размерами  $1 \times 7 \times 3.5$  см. Кювета освещалась со стороны грани  $1 \times 7$  см лампой ЛУФ-80 с расстояния 15 см. Опыты проводили при  $20^\circ\text{C}$ , максимальный разогрев смеси, обусловленный экзотермичностью реакции, не превышал  $5^\circ\text{C}$ . В эксперименте наблюдали за движением по образцу области, в которой достигается степень превращения  $\gamma$ , соответствующая порогу чувствительности теневого прибора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кинетика распространения передней границы фронта полимеризации в виде зависимости  $x(\ln t)$ . Как видно, экспериментальные данные описываются зависимостью (7). Выполнение этой зависимости свидетельствует о том, что оптическое поглощение системы в области, ответственной за фотолиз инициатора, практически постоянно в течение времени наблюдения за процессом. Величина  $\epsilon$ , вычисленная из наклона прямых, составляет  $0.62 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, размер образца вдоль направления распространения луча, равный 3.5 см, меньше величины  $(5 - 10)/\epsilon = 9 - 14$  см, и критерий (9) не выполняется.

На рис. 2 приведены профили концентрации мономера, рассчитанные по формуле (5) в приближении  $\exp\left(-\frac{1}{2}k_u t\right) \approx 1 - \frac{1}{2}k_u t$ , соответствующем условию  $c = c_0$ . Данные представлены в безразмерных единицах  $M/M_0$  и  $\epsilon x$  для разных значений безразмерного параметра времени  $\tau^* = k_p(c_0\phi\epsilon l_0/k_0)^{1/2}t$ . Штриховой линией при  $\epsilon x = 2.17$  отмечена граница, соответствующая  $\epsilon L$  использованного в эксперименте образца (данные рис. 1 отвечают значениям  $\tau^* < 0.1$ ). Из рис. 2 видно, что при увеличении времени наблюдения в исследованном образце можно последовательно реализовать разные участки фронта, однако для наблюдения движения фронта как целого необходим существенно больший размер образца.

Благодаря гель-эффекту реальное кинетическое поведение систем, полимеризующихся по радикальному механизму, обычно существенно отличается от первого порядка по мономеру (от формулы (1)). Вследствие этого форма фронта (рис. 2) и значение численного коэффициента в формуле (6) для ширины фронта могут отличаться от приведенных, однако эти поправки не принципиальны. Полученные формулы можно использовать в качестве приближенных также в том случае, когда  $\epsilon$  зависит от времени, при условии, что изменение  $\epsilon$  при прохождении фронтом расстояния, равного его ширине, мало,  $\Delta\epsilon \ll \epsilon$ . В последнем случае вместо  $\epsilon = \text{const}$  в формулах должны фигурировать значения  $\epsilon(x, t)$ .

Таким образом, если при фотополимеризации условие (9) не выполняется, то реакция представляет собой пространственно неоднородный упорядоченный процесс (в предельном случае бесконечно тонкого слоя ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) пространственно однородный процесс), который может быть отнесен к процессам квазифронтального типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takezawa Y., Ohtsuka Y. // Appl. Optics. 1988. V. 27. № 3. P. 486.
2. Koike Y., Nihei E., Tanio N., Ohtsuka Y. // Appl. Optics. 1990. V. 29. № 18. P. 2686.
3. Golubev V.B., Gromov D.G., Korolev V.A. // J. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 8. P. 1501.
4. 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.
5. Иванов В.В., Стегно Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 314.
6. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
7. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Химическая кинетика. 1992. Т. 11. № 3. С. 360.
8. Медведских Ю.Г., Берлин Ар.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1992. Т. 28. № 5/6. С. 420.
9. Маслюк А.Ф., Хроновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
10. Голубев В.Б., Громов Д.Г., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Королев Б.А., Любимова Т.П. // Тепло-массообмен-ММФ-92. Минск, 1992. Т. VI. С. 66.
11. Bogatyreva L.G., Briskman V.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P., Rigetti P.G. // Proc. 7th Eur. Symp. on Materials and Fluid Sciences in Microgravity. Brussels, 1992. P. 5858.
12. Авдеевский В.С., Агафонов М.С., Гришин С.Д., Левтов В.Л., Лесков Л.В., Романов В.В. // Технологические эксперименты в невесомости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 15.
13. Васильев Л.А. Теневые методы. М.: Наука, 1968.

## Front Photopolymerization at Constant Extinction and Limited Mass Transfer

V. V. Ivanov\*, V. P. Begishev\*\*, L. R. Guseva\*\*, and K. G. Kostarev\*\*\*

\* *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*\*\* *Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences  
ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia*\*\*\* *Institute of Mechanics of Continuous Media, Ural Division, Russian Academy of Sciences  
ul. Koroleva 1, 614061 Russia*

**Abstract** – Radical photopolymerization in media with constant extinction and weak or zero mass transfer was studied. The conditions at which photopolymerization proceeds as a front reaction were analyzed. It was shown that front photopolymerization occurs when, in addition to a special form of the reaction kinetic law, the dimension of the sample in the direction of propagation of the irradiating light is sufficiently large. When the latter condition is not satisfied, polymerization proceeds not as a wave process, but rather as a spatially ordered quasi-front process. Experimental investigation of photopolymerization of acrylamide-based mixtures showed that this reaction indeed occurs as a quasi-front process. A quantitative criterion was proposed, which determines the onset of the regime of front polymerization.