

УДК 541.64:542.952

МЕХАНИЗМЫ ТИПА ВЫНУЖДЕННОЙ БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1999 г. В. В. Иванов*, Л. М. Пущаева*, Л. Р. Гусева**, К. Г. Костарев***

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

** Институт технической химии УрО Российской академии наук
614600 Пермь, ул. Ленина, 13а

*** Институт механики сплошных сред УрО Российской академии наук
614061 Пермь, ул. Акад. Королева, 1

Поступила в редакцию 25.09.97 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

Рассмотрены потенциальные источники вынужденной конверсионной волны при полимеризации в отсутствие тепло- и массопереноса. Показано, что стационарное температурное поле приводит к конверсионной волне, однако при обычных временах наблюдения для любого типа полимеризации реализуется только квазифронтальный режим, при котором ширина конверсионного профиля a сравнима с характерным размером системы L (или меньше). К квазифронтальному режиму приводит также монотонное распределение в системе исходных концентраций мономера или инициатора (или реагента в полимерной матрице). В отличие от указанных механизмов монотонная зависимость начальной концентрации ингибитора от пространственной координаты может приводить к конверсионной волне с узким конверсионным профилем $a \ll L$. Во всех случаях конверсионная метка (наблюдаемый малый интервал конверсий) распространяется в системе как бегущая волна. На примере фотополимеризации бутилглицидилового эфира экспериментально показано также, что приборное оформление процесса может выступать в роли основного фактора, управляющего распространением вынужденной конверсионной волны.

С точки зрения причин, приводящих к возникновению конверсионной бегущей волны, механизмы волновой полимеризации можно разделить на две группы. К первой относятся автоловновые механизмы, в которых профиль конверсии распространяется в системе благодаря совместному действию химических реакций и процессов переноса. Классической автоловной является фронтальная тепловая полимеризация, в которой конверсионная волна возникает в результате экзотермической реакции роста цепи и теплопереноса; первый фактор обеспечивает появление зоны с повышенными температурой и скоростью реакции, а второй – перемещение этой зоны. Теория тепловой автоловны была развита в работах [1, 2]. Впервые тепловая автоловна при полиме-

ризации была экспериментально установлена на примере радикальной полимеризации ММА под давлением [3]. Ссылки на последовавшие вслед за работой [3] исследования можно найти, например, в работе [4]. Вторая волна интереса к тепловой фронтальной полимеризации представлена работами [5–11] и другими работами тех же авторов. В круг вопросов, рассматриваемых в современных исследованиях, входят явления конвекции, фазовой неоднородности, механического нарушения сплошности и т.д.

Кроме тепловой автоловны, экспериментально реализован механизм, в котором движущими силами являются диффузия мономера в полимерный гель, сопровождаемая полимеризацией; последняя доводит вязкость до величины, обеспечивающей локальное увеличение скорости за счет гель-эффекта [12–14]. Принцип другого механизма, экспериментально реализованного на примере

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32855а).

радикальной полимеризации MMA [15–17], заключается в том, что благодаря присутствию полимерного ингибитора, не совместимого с образующимся ПММА, система разделяется на две области, в одной из которых содержится ингибитор и нет условий для полимеризации, а во второй (полимерный гель) ингибитор отсутствует, что приводит к полимеризации. Конверсионная автоволна в этом случае создается за счет набухания полимерного геля и полимеризации в нем мономера.

Вторую группу составляют механизмы полимеризации типа вынужденной бегущей волны. С единой точки зрения эти процессы до сих пор не рассматривались. В настоящее время известны следующие механизмы данного типа.

1. Процессы, динамика которых определяется движением локального инициирующего источника относительно системы. К ним относятся сканирование мономерных пленок лазером, источниками УФ- или видимого света, электронным пучком и т.д. К этой же подгруппе можно отнести и метод лазерной стерлитографии. Конкретные механизмы данного типа могут быть весьма сложны, однако принцип формирования вынужденной конверсионной волны в таком случае совершенно ясен.

2. Процессы фотополимеризации (или соответствующие модельные реакции) в не полностью прозрачных средах. Действующей силой, приводящей в этом случае к распространению профиля конверсии, является монотонное убывание интенсивности света благодаря его поглощению (и рассеянию) реакционной средой; в разных местах образца необходимая для реакции доза облучения накапливается в существенно разные моменты времени. Протекающие в системе фотохимические реакции выступают в роли эффективного регулятора скорости процесса, значительно изменения в общем случае оптические свойства среды. Различные аспекты фотохимической волны и волновой фотохимической полимеризации рассмотрены в работах [18–24].

3. К вынужденной полимерационной волне могут приводить также градиенты температуры и исходной концентрации реагентов.

Насколько известно авторам, с позиций распространения конверсионной волны эти важные "реперные" механизмы количественно до сих пор не рассматривались. Последнее обстоятельство послужило основанием для выполнения настоящей работы. Кроме того, в работе рассмотрен "приборный" механизм формирования конверсионной волны, который был выявлен в ходе иссле-

дования фотополимеризации бутилглицидиолового эфира.

В свете постановки данного исследования следует отметить различие между волновым и квазифронтальным режимами полимеризации. Распространение конверсионной волны, как это, в частности, следует из настоящей работы, не всегда возможно экспериментально реализовать в условиях, когда характерный размер системы L намного больше ширины конверсионного профиля a . Ввиду отсутствия устоявшейся терминологии в данном вопросе подчеркнем, что в отличие от волновых под квазифронтальными (квазиволновыми) процессами ниже подразумеваются те, в которых $a > L$ или $a \sim L$, т.е. конверсионный профиль либо не умещается по длине образца, либо не намного меньше ее. Конверсионная волна может быть как стационарной, так и не стационарной, в зависимости от того, постоянны или не постоянны конверсионный профиль и его скорость. Конверсионная квазиволна обязательно не стационарна, так как в различные моменты времени в образце реализуются разные "куски" конверсионного профиля. Конверсионную метку определим как узкий интервал конверсий $\alpha \pm \Delta\alpha$, $\Delta\alpha \ll 1$. Движение конверсионной метки может проявляться как бегущая волна для какой-либо наблюдаемой величины: изменения цвета, помутнения, резкого изменения показателя преломления, отслоения полимера от стенок сосуда и т.д. Если для наблюдения выбрана подходящая конверсионная метка, то за время наблюдения точка $x(\alpha, t)$ может пройти весь образец. Более подробно волновые и квазифронтальные режимы рассмотрены в работе [4].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СТАЦИОНАРНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

Стационарное монотонное распределение температуры в образце независимо от конкретного химического типа полимеризации создает условие для возникновения конверсионной волны. Рассмотрим полимеризующуюся систему, в которой мономер расходуется по закону

$$\frac{dM}{dt} = -kM^n, \quad (1)$$

где k – эффективная константа скорости полимеризации. При $n = 1$ зависимости концентрации мономера и конверсии от времени имеют вид

$$M = M_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

Соответствующие зависимости при $n \neq 1$ записываются как

$$M = M_0 [1 + M_0^{n-1} (n-1) k t]^{-\frac{1}{1-n}} \quad (4)$$

$$\alpha = 1 - [1 + M_0^{n-1} (n-1) k t]^{-\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

При монотонной зависимости температуры вдоль образца $T(x)$ константа скорости k также является монотонной функцией координаты

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T(x)}\right) \quad (6)$$

и выполняется необходимое для конверсионной волны условие: конверсия зависит от двух переменных – времени и пространственной координаты, $\alpha = \alpha(x, t)$. Формально подстановка формулы (6) в выражения (3) или (5) позволяет получить конверсионную волну с любым (как угодно малым) отношением ширины конверсионного профиля к характерному размеру образца. Покажем, однако, что при любых реализуемых на практике условиях независимо от конкретного вида температурной зависимости возможен только квазифронтальный режим, при котором характерный размер образца незначительно больше или даже меньше, чем ширина конверсионного профиля: $a \geq L$.

Примем, что конверсионный профиль ограничен с двух сторон конверсиями α^* и $(1 - \alpha^*)$, где $\alpha^* \ll 1$. Тогда из выражений (3), (5) и (6) следует, что в любой момент времени температуры T_1 и T_2 на границах конверсионного профиля связаны для $n = 1$ соотношением

$$e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \ln(1 - \alpha^*) [\ln(\alpha^*)]^{-1}, \quad (7)$$

а для $n \neq 1$ выражением

$$e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = [(1 - \alpha^*)^{1-n} - 1] [(\alpha^*)^{1-n} - 1]^{-1} \quad (8)$$

Пусть времена t_1 и t_2 соответствуют смещению метки конверсионного профиля (со значением конверсии α^*) из точки с температурой T_1 в точку с температурой T_2 , т.е. смещению выбранной метки на ширину конверсионного профиля. Из выра-

жений (3), (5) и (6) следует, что отношение этих времен $t_2/t_1 = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$, так что при $n = 1$

$$\frac{t_2}{t_1} = \ln(\alpha^*) [\ln(1 - \alpha^*)]^{-1}, \quad (9)$$

а при $n \neq 1$

$$\frac{t_2}{t_1} = [(\alpha^*)^{1-n} - 1] [(1 - \alpha^*)^{1-n} - 1]^{-1} \quad (10)$$

При последующем смещении выбранной метки на ширину конверсионного профиля $t_3/t_2 = t_2/t_1$ и т.д. Если принять, что t_1 – время, при котором достигается конверсия α^* на “горячем” конце образца, а t_{m+1} – время, за которое метка α^* смещается на расстояние, равное m последовательно уложенных конверсионных профилей (в общем случае их ширина может быть переменной), то

$$\frac{t_{m+1}}{t_1} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^m. \quad \text{Даже при не слишком больших } m$$

регистрация движения конверсионного профиля вдоль образца требует измерений в чрезвычайно сильно различающихся масштабах времен. Так, из формул (9) и (10) следует, что если первую регистрацию конверсионного профиля произвести через 2 с после начала полимеризации (например, методом “Real-time infrared spectroscopy” [26]), то три не перекрывающихся конверсионных профилей с конверсионными границами 0.1 и 0.9 можно наблюдать по истечении 8.97×10^3 ; 2.63×10^7 ; 3.47×10^{12} (для $n = 0, 1, 2$ соответственно), а с границами 0.2; 0.8 – через 6.07; 1.22×10^3 и 1.59×10^6 суток.

Таким образом, при монотонном распределении температуры в образце независимо от типа полимеризации и порядка реакции по мономеру за реальные времена возможно регистрировать распространение конверсионного профиля только в квазифронтальном (квазиволновом) режиме, при котором средняя по образцу ширина конверсионного профиля несущественно меньше или даже больше размера образца. Сделанные выводы справедливы также для любой реакции, протекающей в полимерной матрице. Очевидно, что вывод о квазифронтальном режиме справедлив также в общем случае изменяющегося показателя n .

На рис. 1 приведено температурное поле (реализованное и измеренное так же, как в работе [4]), которое было использовано для наблюдения движения конверсионной метки при блочной полимеризации ММА. Диаметр реакционных ампул составлял 4 мм; для предотвращения конвекционного перемешивания в исходную смесь добавляли

5 мас. % ПММА. На рис. 2 показано движение конверсионной метки, соответствующей достаточно узкой (~1 мм) границе между текучей и сильновязкой частями системы ($\alpha \sim 0.2$ –0.25). Для расчета полных конверсионных профилей использованы интегральные кинетические кривые блочной полимеризации MMA, полученные при полимеризации в калориметре ДАК-1-1а (рис. 3). На рис. 4 приведены полные конверсионные профили, рассчитанные по данным рис. 1 и 3. Расчет проводили по формуле, соответствующей допущению инвариантности функции $\alpha(kt)$:

$$\alpha(x, t) = \alpha_T \left(\frac{k_{T(x)}}{k_T} t \right) = \alpha_T \left(t e^{\frac{E_h + 0.5E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T(x)} \right)} \right), \quad (11)$$

где $\alpha_T(t)$ – экспериментальные зависимости рис. 3 (индекс T соответствует температуре изотермической полимеризации), $T(x)$ – температурный профиль в градусах Кельвина, соответствующий рис. 1, энергии активации роста и обрыва цепи $E_p = 31.29$ и $E_i = 133$ КДж/моль [25]. Истинные конверсионные профили лежат между кривыми, полученными исходя из $\alpha_{323}(t)$ (штриховые линии) и $\alpha_{333}(t)$ (сплошные линии). Положение конверсионных профилей в разные моменты времени (рис. 4), с учетом точности измерений и расчетов, отвечает движению конверсионной метки (рис. 2).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ ИСХОДНОГО МОНОТОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

Полимеризация при монотонном изменении концентрации мономера, инициатора или реагента, распределенного в полимерной матрице

Причиной возникновения полимеризационной волны может явиться также монотонное распределение мономера в исходной системе. Из формулы (5) следует, что при $n \neq 1$ необходимая для появления конверсионной волны зависимость $\alpha(x, t)$ может возникнуть благодаря тому, что правая часть содержит $M_0 = M_0(x)$. Выразив $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\alpha$ из общего соотношения

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\alpha \left(\frac{\partial t}{\partial \alpha}\right)_x \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_t = -1,$$

можно найти, что при $n < 1$ знак $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\alpha$ совпадает со знаком $\frac{dM_0(x)}{dx}$, это означает, что конверсионная

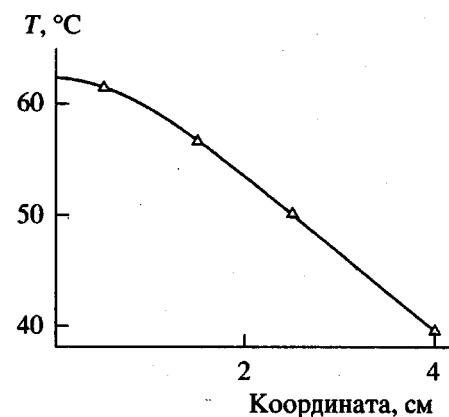


Рис. 1. Температурный профиль, использованный при регистрации движения концентрационной метки при блочной полимеризации MMA.

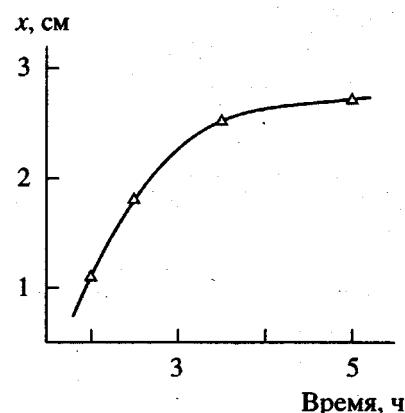


Рис. 2. Движение конверсионной метки ($\alpha \sim 0.35$ –0.4) при блочной полимеризации MMA (с 5 мас. % ПММА в исходной смеси) в температурном поле, показанном на рис. 1: [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л. x – координата метки.

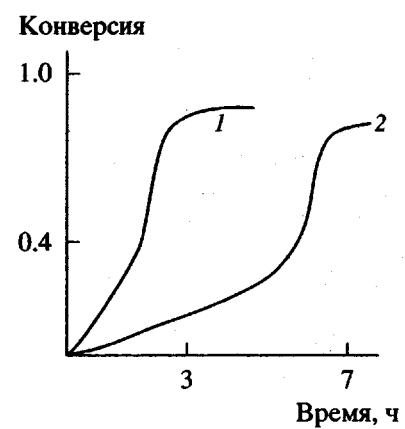


Рис. 3. Кинетические кривые блочной полимеризации MMA (калориметрические данные). [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л, $T = 60$ (1) и 50°C (2).



Рис. 4. Теоретические конверсионные профили, рассчитанные для температурного профиля рис. 1. Время полимеризации: 1 (1), 2 (2), 4 (3), 104 (4). Пояснения в тексте.

волна движется в направлении градиента $M_0(x)$. При $n > 1$ рассматриваемые производные имеют противоположные знаки, т.е. конверсионная волна распространяется в направлении, противоположном градиенту $M_0(x)$.

Чтобы сопоставить среднюю ширину конверсионного профиля с характерным размером системы, поступим так же, как и при обсуждении температурного градиента. Из формулы (5) для отношения концентраций мономера в исходном образце на границах конверсионного профиля (в произвольный момент времени) следует

$$\frac{M_0(x'')}{M_0(x')} = [(\alpha^*)^{1-n} - 1]^{\frac{1}{n-1}} [(1-\alpha^*)^{1-n} - 1]^{\frac{1}{n-1}} \quad (12)$$

При $\alpha^* = 0.1$ для $n = 0$ и 2 это отношение равно 0.111 и 81, а при $\alpha^* = 0.2$ составляет 0.25 и 16 соответственно. При промежуточных значениях n рассматриваемое соотношение либо намного меньше, либо намного больше приведенных значений (разрыв при $n = 1$) и нигде не становится сравнимым с единицей. Таким образом, если концентрации мономера на концах образца отличаются на порядок, то в образце помещается не более двух конверсионных профилей, так что в рассматриваемом механизме может реализоваться существенно квазифронтальный режим. Очевидно, что при любом n , кроме 1, и при любом монотонном распределении $M_0(x)$ движение произвольно выбранной конверсионной метки можно наблюдать в пределах всего образца.

При первом порядке скорости полимеризации по мономеру ($n = 1$) конверсионная волна невозможна, так как выражение (3) для α не содержит $M_0(x)$. В то же время, согласно выражению (2),

при $n = 1$ возможна концентрационная волна с изменяющейся амплитудой $M_0(x)$ (серия экспонент).

Сделанные выводы применимы также к монотонному распределению инициатора в исходной системе (применительно к конверсионным и концентрационным волнам как самого инициатора, так и мономера) или произвольного реагента в полимерной матрице.

Конверсионная волна при монотонном распределении ингибитора

При монотонном распределении в исходной системе ингибитора, полностью исключающего полимеризацию, период индукции также является монотонной функцией пространственной координаты: $\tau(x)$. Конверсия (формулы (3) и (5)) становится функцией x и t , т.е. выполняется необходимое условие для возникновения конверсионной бегущей волны. При $n = 1$

$$\begin{aligned} \alpha(x, t) &= 0 \text{ при } t < \tau(x) \\ \alpha(x, t) &= 1 - e^{-k(t-\tau(x))} \text{ при } t > \tau(x), \end{aligned} \quad (13)$$

а при $n \neq 1$

$$\begin{aligned} \alpha(x, t) &= 0 \text{ при } t < \tau(x) \\ \alpha(x, t) &= 1 - [1 + M_0^{n-1}(n-1)k(t-\tau(x))]^{\frac{1}{1-n}} \quad (14) \end{aligned}$$

при $t > \tau(x)$

Из формулы (13) следует, что отношение периодов индукции на границах конверсионного профиля, определенного так же, как выше, равно

$$\frac{\tau(x'')}{\tau(x')} = \frac{kt + \ln(\alpha^*)}{kt + \ln(1 - \alpha^*)} \quad (15)$$

следовательно, это отношение может быть близко к единице. Такой же вывод можно сделать из формулы (14). Поскольку обычно период индукции пропорционален концентрации ингибитора, отношение исходных концентраций ингибитора в точках образца, отстоящих друг от друга на ширину конверсионного профиля, близко к единице. В свою очередь это означает, что соотношение $a \ll L$ достижимо при реально осуществимых распределениях исходной концентрации ингибитора.

Возможность регистрации монотонного движения конверсионной метки при предварительном "выжигании" ингибитора в образце, помещенном в монотонное температурное поле, была продемонстрирована в работе [4] для блочной полимеризации MMA, инициированной ДАК, в

присутствии в качестве ингибитора 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила.

"Приборный" механизм конверсионной волны при фотополимеризации

В идеальном случае конверсионная фотохимическая волна обусловлена только свойствами реакционной среды. Параметры реакции (квантовый выход, оптические свойства реагентов и продуктов реакции) могут оказывать чрезвычайно сильное влияние на характер ослабления света и тем самым на форму конверсионного фронта, скорость его распространения и даже определять тип волны (замедляющаяся или стационарная) [18–21, 23]. В случае не идеально параллельного хода лучей в образце вмешивается окружающая среда, и для количественного описания необходима коррекция. Подход к количественному учету возмущений, связанных с неидеальностью распространения света в образце, предложен в работе [23]. Возможен также предельный случай, когда окружающая среда является основным фактором, определяющим параметры фотохимической волны. Такой механизм был реализован в настоящей работе в ходе изучения фронтальной фотополимеризации бутилглицидилового эфира.

В рассматриваемом случае фотополимеризацию реакционной смеси бутилглицидиловый эфир–ферроценовый комплекс с противоионом PF_6^- проводили в расположенной горизонтально кювете из оптического стекла с размерами $1.2 \times 30 \times 90$ мм. Источником света служила ртутная лампа ДРТ-400 на расстоянии 30 см от малой боковой поверхности кюветы, световой пучок диафрагмировали на входе до внутренних размеров кюветы. Реакцию проводили при 293 К. Концентрация ферроценового комплекса составляла 3 мол. %. УФ-спектр ферроценового комплекса характеризуется поглощением в области 240 нм. Для изучения распространения реакции в объеме мономера в экспериментах использовали интерферометр Физо [27, 28]. Наблюдение вели через верхнюю широкую грань кюветы. Измерения, выполненные с помощью медь-константановой термопары, показали, что максимальный перегрев в ходе опыта не превышал 2 К. Малая температурная неоднородность позволила проводить фотополимеризацию бутилглицидилового эфира в отсутствие конвекции, которая могла бы затруднить использование интерференционного метода.

Система изолиний показателя преломления на интерферограмме имела вид чередующихся темных и светлых полос с границей, за которой система была оптически однородной (в удаленной от

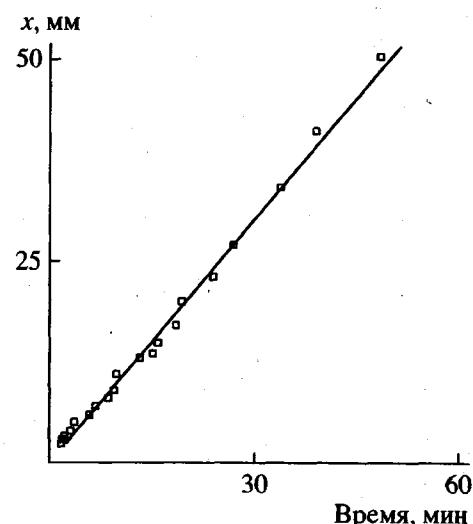


Рис. 5. Движение конверсионной метки $\alpha \approx 0.025$ при фотополимеризации бутилглицидилового эфира.

источника света части кюветы). В эксперименте фиксировали движение первой полосы, которая соответствовала степени превращения эпоксида 2–3% (метка). При прохождении меткой всего образца степень превращения эпоксида на освещаемой поверхности не превышала 60%.

Движение метки ($\alpha \approx 0.02$ –0.03) показано на рис. 5. Метка распространяется практически с постоянной скоростью, проходя весь образец за время около 30 мин. Спектрофотометрически было установлено, что суммарная экстинкция образца в рабочем диапазоне длин волн меняется за время эксперимента не более, чем на 20%. С учетом высокой исходной концентрации фотоинициатора, это исключает возможность полимеризации на 2–3%, которая была установлена экспериментально. Единственной причиной такого расхождения является возможность распространения света помимо реакционной среды также в окружающем ее пространстве, в данном случае в кварцевых стенках кюветы. При этом на реакционную смесь, находящуюся на расстоянии более 0.03 см от облучаемой поверхности, основное действие оказывают лучи света, распространяющиеся по стенкам кюветы.

Можно оценить закон изменения эффективной интенсивности света в системе, обеспечивающей равномерное движение метки (в одномерном приближении). Запишем кинетические уравнения для расхода ферроценового комплекса A и

бутилглицидилового эфира E (без учета промотирования гидроксильными группами)

$$\frac{\partial A(x, t)}{\partial t} = -\phi \varepsilon I(x) A(x, t) \quad (16)$$

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial t} = -k[A_0 - A(x, t)]E(x, t) \quad (17)$$

Решение уравнения (16) выражается следующим образом:

$$A(x, t) = A_0 \exp[-\phi \varepsilon I(x)t] \quad (18)$$

Рассматривая x как параметр, получим в результате подстановки формулы (18) в выражение (16)

$$\frac{\partial \ln E(x, t)}{\partial t} = -kA_0[1 - \exp[-\phi \varepsilon I(x)t]] \quad (19)$$

Решение (19) при малых t имеет вид

$$E(x, t) = E_0 \exp[-kA_0 \phi \varepsilon I(x)t^2] \quad (20)$$

Приравняв $E(x, t) = E^* = \text{const}$, с учетом $I(0) = I_0$, получим, что равномерному движению метки E^* соответствует изменение интенсивности света, задаваемое формулой

$$I(x) = bI_0(b + x^2)^{-1}, \quad (21)$$

где постоянная $b < 1 \text{ мм}^2$. При $x > b^{0.5}$ из выражений (20) и (21) следует, что скорость движения метки равна

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{E=E^*} = (k\phi \varepsilon A_0 I)^{0.5} \left[\ln\left(\frac{E_0}{E^*}\right)\right]^{-0.5} = \text{const} \quad (22)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае форма, ширина фронта и скорость его распространения определяются в основном не оптическими свойствами среды, а геометрией внешней системы источник света—кувета и оптическими свойствами материала окружения. В сочетании с варьированием оптических свойств среды рассматриваемый механизм расширяет возможности регулирования формы и скорости распространения конверсионного профиля фотополимеризации.

Резюмируя полученные в работе результаты, отметим следующее. Из известных на сегодня механизмов классическая вынужденная конверсионная волна может быть реализована только при полимеризации в случае движущегося инициирующего источника или при фотополимеризации с полным просветлением за фронтом. В случае стационарного градиента температуры, а также в

случае градиента исходной концентрации реагента в образце (кроме ингибитора) возможны только квазифронтальные режимы, при которых ширина конверсионного профиля соизмерима или даже больше, чем размер системы. В случае градиента концентрации ингибитора в исходном образце можно наблюдать движение конверсионного профиля вдоль образца на расстоянии, более, чем на порядок превышающем среднюю ширину конверсионного профиля. В то же время во всех случаях распространение конверсионной метки может формально обладать признаками бегущей волны (в общем случае с изменяющейся скоростью).

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., Хвилищкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
4. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Рытов Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1813.
5. Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6284.
6. Pojman J.A., Il'yashenko V.M., Khan A.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 16. P. 2825.
7. Nagy J.P., Sike L., Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 12. P. 3611.
8. Pojman J.A., Komlósi A., Nagy J.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 40. P. 16209.
9. Volpert Vit A., Volpert V.I.A., Pojman J.A. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 14. P. 2385.
10. Il'yashenko V.M., Pojman J.A. // Chaos. 1998. V. 8. № 1. P. 285.
11. Goldfelder P.M., Volpert Vit.A., Il'yashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 18. P. 3474.
12. Koike Y., Takezawa Y., Ohtsuka Y. // Appl. Optics. 1988. V. 27. № 3. P. 486.
13. Koike Y., Nihei E., Tanio N., Ohtsuka Y. // Appl. Optics. 1990. V. 29. № 18. P. 2686.
14. Golybev V.B., Gromov D.G., Korolev V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. P. 1501.
15. 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.
16. Иванов В.В., Стегно Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 314.

17. Иванов В.В., Стегно Е.В., Пущаева Л.М. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 5. С. 140.
18. Genkin V.N. // Polym. Photochem. 1985. V. 6. P. 175.
19. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 148.
20. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 3. С. 360.
21. Иванов В.В., Бегищев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1064.
22. Decker C. // Progress in Photoreactive Polymers / Ed. by Kronganz V.V., Trifunac A.D. New York: Chapman and Hall, 1995. P. 34.
23. Rylov B.L., Ivanov V.B., Ivanov V.V., Anisimov V.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 25. P. 5695.
24. Иванов В.Б., Анисимов В.М., Рытов Б.Л., Иванов В.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 49.
25. Decker C., Moussa K. // Makromol. Chem. 1989. B. 22. № 12. S. 4455.
26. Panke D., Stickler M., Wunderlich W. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 1. S. 175.
27. Бурштейн Б.И., Костарев К.Г., Подковырина З.П., Пшеничников А.Ф. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических условий в невесомости. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. С. 108.
28. Бегищев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 759.

Polymerization Mechanisms of the Induced Traveling Wave Type

V. V. Ivanov*, L. M. Pushchaeva*, L. R. Guseva**, and K. G. Kostarev***

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

**Institute of Technical chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13a, Perm, 614600 Russia

***Institute of Continuum Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614061 Russia

Abstract—Potential sources of the induced conversion wave operative during the polymerization in the absence of heat and mass transfer are considered. It is shown that a stationary temperature field gives rise to the conversion wave. However, only a quasifrontal regime of polymerization is realized for the usual observation times, whereby the width a of the conversion profile is comparable with (or less than) the characteristic size L of the system. A quasifrontal regime is also established in the case of a monotonic distribution of concentration of the initial monomer or an initiator (or a reagent in the polymer matrix). In contrast to these mechanisms, a monotonic dependence of the initial inhibitor concentration on the spatial coordinate may give rise to the conversion wave having a narrow profile width $a \ll L$. In all cases, the conversion label (corresponding to a narrow conversion interval observed) propagates in the system like a traveling wave. Experimental data for the photo-polymerization of butylglycidyl ester show that the induced conversion wave propagation may be determined by the geometry and characteristics of equipment used in the process.