

УДК 541.64:542.952

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ УРАВНЕНИЯ АВРАМИ В РЕАКЦИЯХ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ

© 2008 г. Т. Ф. Иржак*, С. М. Межиковский**, В. И. Иржак*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24.10.2007 г.
Принята в печать 01.04.2008 г.

Проанализирован физический смысл уравнения Аврами для описания кинетики трехмерной полимеризации. Показано, что наличие показателя n большего единицы указывает только на автоускоренный характер кинетики и необязательно связано с микрогелевым механизмом процесса.

При анализе кинетики трехмерной полимеризации широко используют уравнение Аврами [1, 2]

$$\Gamma = 1 - \exp\left(-\sum_i k_i t^{n_i}\right), \quad (1)$$

где Γ – глубина превращения, k_i и n_i – параметры реакции.

Эта формальная модель, созданная и успешно апробированная для анализа скорости роста кристаллов [3, 4], впервые была использована Т.Э. Липатовой при изучении процессов образования уретанов [5], а возможность ее применения для таких целей в дальнейшем была обоснована в работе [6]. Возможность использования модели обусловлена следующим обстоятельством. Несмотря на то, что инициирование протекает в объеме, благодаря гель-эффекту и микросинерезису реакция полимеризации в дальнейшем локализуется в приповерхностных слоях микрогелевых частиц. При этом интегральная скорость тем выше, чем больше суммарный объем приповерхностного слоя, т.е. чем больше поверхность частиц. После достижения порога протекания начинается “коагуляция” частиц путем их сращивания, в результате чего интегральная поверхность, а с ней и скорость полимеризации, начинают падать. Такая закономерность роднит кинетику трехмерной radicalной полимеризации с кинетикой ро-

ста кристаллов, для описания которой и было предложено уравнение Аврами.

Суть анализа кинетики химических реакций с использованием модели Аврами сводится к следующему. Принимается, что в рамках микрогетерогенной схемы, когда весь реакционный объем состоит из отдельных микрореакторов, общая скорость процесса определяется суммарным вкладом реакций полимеризации, протекающих в каждом из них, причем раздельно в дисперсионной среде, на поверхности дисперсной фазы и внутри ее. Если реакция протекает в гомогенной среде (скорость химической реакции много больше скорости фазового разделения), то $n = 1$; если реакция протекает как гетерогенная (скорость фазового разделения превышает скорость химической реакции), то по аналогии с кристаллизацией $n \rightarrow 3$. Все изменения n в пределах от 1 до 3 отражают суперпозицию гомогенной (в объеме) и гетерогенной (вблизи границы раздела) составляющих полимеризации. Значение $n = 0$ свидетельствует об остановке реакции. Таким образом, по характеру зависимостей n от t или Γ судят о кинетике фазового распада и степени локализации полимеризации вблизи границы раздела фаз по ходу химической реакции в жидких средах.

На рис. 1 приведены анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения (1) для процесса отверждения триоксиэтилендиметакрилата при разной температуре [7]. Видно, что полимеризация начинается и некоторое время (пока $\Gamma < \Gamma_{kp}$) продолжается как гомогенный процесс ($n = 1$). За-

E-mail: mezhik@run.ru (Межиковский Семен Маркович).

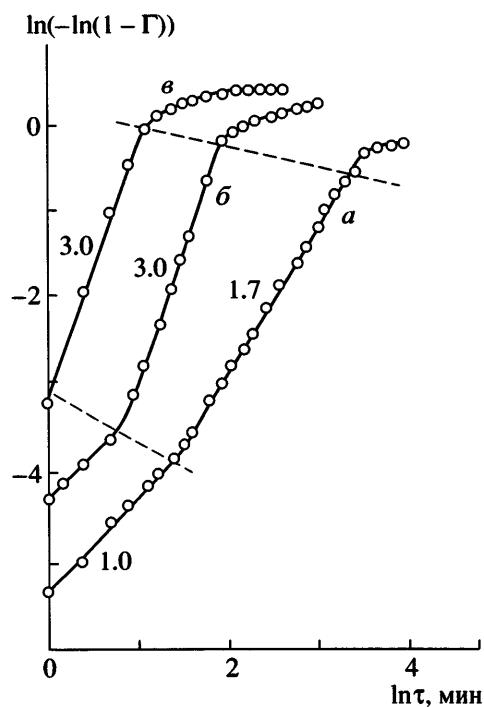


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения (1) для процесса отверждения триоксиэтилендиметакрилата. $T = 110$ (а), 130 (б) и 150°C (в); $\Gamma_{kp} = 0.025$ (а), 0.035 (б) и 0.05 (в); $\Gamma_m = 0.5$ (а), 0.58 (б) и 0.64 (в). Штриховые линии – границы между различными режимами реакции. Цифры у кривых – значения показателя n .

тем (при $\Gamma \geq \Gamma_{kp}$) значение n начинает расти. На этой стадии для данной системы в зависимости от температуры Γ_{kp} колеблется от 2.5 до 5%, а n – от 1.7 до 3%. Иными словами, в результате циклизации и зарождения микрогеля при $\Gamma \geq \Gamma_{kp}$ химическая реакция начинает частично локализоваться на поверхности гелевых частиц, образовавшихся в результате фазового распада, произошедшего при соответствующей глубине. На данном этапе по мере роста конверсии двойных связей n постепенно возрастает до значений, близких к трем, и полимеризация развивается как “фронтальная”: процесс локализуется вблизи поверхности. В таком режиме реакция продолжается вплоть до $\Gamma = \Gamma_m$, после чего n начинает постепенно уменьшаться вследствие монолитизации реакционной системы.

С целью обоснования такой интерпретации механизма трехмерной полимеризации в работе [6] был проведен анализ кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА) и бутилметакри-

лата (БМА). Оказалось, что в координатах уравнения Аврами кинетическая кривая блочной полимеризации демонстрирует рост показателя n от единицы до двух и снижение практически до нуля в самом конце реакции. При полимеризации MMA в 50%-ном растворе бензола и при наличии интенсивной реакции передачи цепи $n = 1$.

Полученный результат авторы объясняют тем, что и в данном случае наблюдается некоторая гетерогенность системы. Но даже если это и так, то гетерогенность имеет не фазовый, а флуктуационный характер, микросинерезис отсутствует; значит, нет причин для образования и роста микрогелевых частиц и локализации химической реакции в их приповерхностном слое. Следовательно, такое толкование экспериментальных данных вряд ли правильно.

Вместе с тем не вызывает сомнения наличие гель-эффекта при полимеризации в массе и его отсутствие при полимеризации в растворе или в случае кардинального падения ММ вследствие передачи цепи. Другими словами, или реакция имеет автоускоренный характер, или подчиняется уравнению первого порядка. В последнем случае

$$\Gamma = 1 - \exp(-k_{\text{эф}}t), \quad (2)$$

где $k_{\text{эф}} = k_p \sqrt{w_i/k_t}$, k_p и k_t – константы скорости реакций роста и обрыва цепи, w_i – скорость (постоянная) инициирования.

Анализ автоускоренных реакций в координатах уравнения Аврами показывает, что все они описываются кривыми с переменным значением показателя n , причем на отдельных участках указанная величина не только больше единицы, но в зависимости от интенсивности автоускорения может быть и больше трех. В качестве примера приведем результат анализа модельной кинетической кривой, соответствующей выражению

$$\frac{d\Gamma}{dt} = (0.01 + \Gamma^2)(1 - \Gamma)^2 \quad (3)$$

Как видно (рис. 2а), кинетическую кривую характеризует наличие ускорения, а на кривой в координатах уравнения Аврами (рис. 2б) можно выделить участки, где $n \approx 1, 3$ и стремится к нулю.

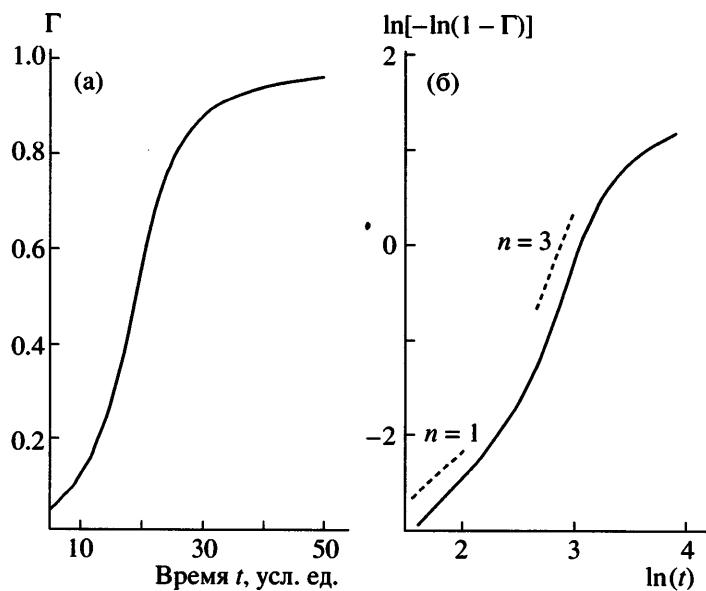


Рис. 2. Кинетическая кривая, соответствующая уравнению (3) (а), и ее анаморфоза в координатах уравнения (1) (б).

Итак, следует заключить, что такой характер кривой в координатах уравнения Аврами свидетельствует только об автоускоренном характере процесса. Механизм же его остается за кадром. В случае трехмерной радикальной полимеризации существуют два фактора самоускорения: гель-эффект и микрогелевый механизм. Вопрос о соотношении вклада каждого из них требует специального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.
2. Lipatov Yu.S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
3. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
5. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
6. Роцупкин В.П., Озерковский Б.Б., Карапетян З.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
7. Kotova A.V., Mezhikovskii S.M. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 47. P. 271.

The Physical Meaning of the Avrami Equation in Oligomer Curing Reactions

T. F. Irzhak^a, S. M. Mezhikovskii^b, and V. I. Irzhak^a

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: mezhek@run.ru

Abstract—The physical meaning of the Avrami equation used to describe the kinetics of three-dimensional polymerization was analyzed. It was shown that a value of the power index n greater than unity just indicates the autoaccelerated mode of the reaction and is not necessarily related to the microgel mechanism of the process.