

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.220

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1986

В результате проведенных систематических исследований по поглощению импульсного лазерного излучения каждым из компонентов полимеризационной системы ВА—АИБН в отдельности определены пределы применимости стимулирующих источников в процессах полимеризации, т. е. области применения классических законов фотохимии и нелинейного поглощения. Показано, что при плотностях потока фотонов до 10^{20} фотон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ импульсные когерентные источники света можно применять для стимулирования процессов полимеризации в присутствии сенсibilизатора—инициатора АИБН, при этом не искажая механизм акта инициирования. При более высоких плотностях потока фотонов имеет место нелинейное поглощение лазерного света АИБН-ом и возбуждение высших синглетных уровней путем двухфотонного поглощения. Определены сечения поглощения с первого возбужденного синглетного состояния и время его жизни.

Предложена математическая модель, описывающая кинетические закономерности при импульсном лазерном стимулировании процесса полимеризации. Впервые показана возможность применения импульсных лазеров для определения соотношения элементарных констант радикально-цепных процессов, аналогично методу прерывистого освещения.

Впервые наблюден эффект нелинейного многофотонного поглощения пикосекундного ИК-лазерного света (1,06 мкм) винилацетатом и другими органическими жидкостями, приводящий к фотолизу с образованием соответствующих продуктов, что можно использовать в целях направленного синтеза. Процесс имеет пороговый характер по плотности энергии излучения, приводящий к «взрывному» поглощению света конденсированными средами с возбуждением высших колебательных уровней молекул, что объясняется на основании положений теории разветвленных радикально-цепных реакций.

Изучение процесса полимеризации привело к выводу, что изменением физических параметров лазерного излучения (мощность, частота следования импульсов) можно регулировать молекулярные свойства образуемых полимеров—молекулярную массу, степень разветвленности макромолекул, ММР.

Области применения интенсивного когерентного излучения на сегодняшний день многочисленны. Они включают научные направления, такие как спектроскопия, атомная и молекулярная физика, нелинейная

и когерентная оптика, и области практического применения—обработка материалов, электроника, связь, метрология, медицина и т. д. Исходя из селективности воздействия лазерного света на химические связи, в частности на ненасыщенные, в последние годы было сделано немало попыток применения лазеров для стимулирования химических реакций, в частности полимеризации. В одной из первых работ [1] при облучении аргонным лазером (488 нм) акриламида в присутствии сенсibilизатора 4,5-дибромфлуоресцеин-N,N,N',N'-тетраметилэтилдиамина выход полимеризации составлял 10^3 молекул мономера на каждый поглощенный фотон [2]. Полимеризацию в отсутствие сенсibilизаторов впервые наблюдали авторы работы [3], облучавшие замороженный (77K) стирол второй гармоникой рубинового лазера (347 нм) мощностью 0,3 МВт. Высказано предположение о двухфотонном механизме. Полимер имел не отличающийся от полистирола спектр, молекулярную массу $3,6 \cdot 10^5$; выход полимера составлял 0,01% на импульс. Полимеризация наблюдалась только в твердой матрице, т. к. стирол имеет слабое поглощение при 347 нм. Другие мономеры, например *n*-изопропилстирол, хлорпроизводные стирола, при указанной длине волны излучения полимеризовались уже при комнатных температурах. Возможность полимеризации стирола под действием гигантского импульса рубинового лазера подтверждена авторами [4], в которой механизм процесса связывается не с двухфотонным возбуждением, а с диссоциацией и ионизацией в результате многофотонного поглощения, вызывающего пробой, который сопровождается излучением с непрерывным спектром в видимой области. Это следует из того, что поглощение начинается резким скачком с одновременным возникновением в фокальной области линзы белого свечения с временем затухания порядка 500 мкс. После достижения пробойной мощности энергия света тратится на образование осколков молекул, на поглощение в образовавшейся плазме и рассеивается на плазменном сгустке. Аналогичный пробойный механизм реакций утверждается и в работах [6—8]. В работе [5] выход полистирола составлял 0,0134%, а в [3]—0,017% на один импульс, что практически совпадает. В работе [9] изучена полимеризация этилена, стимулированная CO₂-лазером (10,6 мкм). В качестве основных продуктов полимеризации были выделены тетрадекан (80%) и октадекан (20%). Более высокомолекулярные продукты не получались, т. к. входное окно кюветы покрывалось черным продуктом. Авторами предлагается радикальный механизм процесса благодаря диссоциации этилена с образованием CH_2 , CH_3 радикалов. В работе [10] исследована кинетика поверхностной полимеризации N-винил-3-метилпиразола и стирола, инициированная излучением ИАГ: Nd³⁺-лазера (266 нм). Пьезокварцевым микровзвешиванием получены зависимости скорости роста полимерной пленки на подложке от давления мономеров, интенсивности излучения, частоты повторения импульсов и температуры. Анализ колебательных спектров функциональных групп полимерных пленок показал, что полимеризация протекает преимущественно за счет раскрытия двойной связи винильной группы. Проведено сравнение вклада поверхностной и объемной полимеризации. Авторами [11—14] изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии азонизобутиронит-

рила и диацетила, стимулированная второй гармоникой рубинового лазера. Показано, что зависимость скорости реакции от частоты повторения импульсов имеет логарифмический характер. Выведено кинетическое уравнение скорости при импульсных режимах иницирования, получены теоретические зависимости $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_n$ от межимпульсного времени. Сделан вывод, что концентрация первичных радикалов, создаваемых за импульс, может стать больше $[r_i] > 8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, в результате чего из-за быстрой рекомбинации скорость полимеризации со временем перестает зависеть от концентрации первичных радикалов. Для исключения первичной рекомбинации авторы предлагают в таких случаях использовать высокомолекулярные инициаторы. Несмотря на ценность теоретических выводов авторов, обобщенных на примере полимеризации метилметакрилата, расхождение теории и эксперимента (например, в значениях $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$) составляет 15—20%. Практически важным является вывод, что при импульсном иницировании в процессе образуются более короткие макрорадикалы, чем при термониициировании, благодаря чему гель-эффект будет выражаться слабее. Надо отметить, что указанные работы [11—14] одни из немногих, в которых сделана попытка количественного описания полимеризационных процессов при импульсном стимулировании.

Имеются также работы по сверхбыстрой полимеризации эпоксиакрилатных олигомеров в присутствии фотоинициатора и мономеров акрилатного типа при воздействии различных длин волн лазерного света [15—17]. Показано, что использование N_2 -лазера (337 нм, мощностью до 500 кВт, длительностью импульса 8 нс и частотой повторения $6 \div 20$ Гц) приводит к квантовому выходу на 1 фотон до 450 сшивок, длина кинетической цепи выражается разрывом 4000 двойных связей на 1 радикал инициатора. При использовании аргонового ионного лазера (363,8 нм) выход составляет до 800 сшивок. Указанные работы относятся к области исследования фоторезистов.

В работе [18] при облучении растворов аммонийных солей ненасыщенных карбоновых кислот IV-ой гармоникой ИАГ: Nd^{+3} -лазера (266 нм), при интенсивностях, не превышающих $8 \cdot 10^3$ Вт/см², наблюдается в основном полимеризация акриловой кислоты по C=C связи; при увеличении интенсивности ($3 \cdot 10^9$ Вт/см²) становится вероятным поглощение второго кванта на переходе $S_1 \rightarrow S_n$ и взаимодействие с амином, возбужденным до высших электронных состояний. При этом обнаруживаются аминокислоты: α -аланин с квантовым выходом $\phi = 0,015\%$ и β -аланин с $\phi = 0,75\%$, а также олигомеры, содержащие свободные аминогруппы и отчасти пептидные связи с $\phi = 30\%$. В работе [19] исследовано влияние излучения CO_2 -лазера на акрилонитрил в жидком и газобразном состоянии, метилметакрилат (г, жид., тв.), винилацетат (г, жид.), винилхлорид (г), стирол (ж., тв.), *n*-винилкарбазол (тв.), аценафтиден (тв.). Облучение в течение 30—60 мин (частота 1 Гц) приводит только к незначительной полимеризации *n*-винилкарбазола и аценафтилена. В других случаях превращения не происходит. В газовой фазе образуется диэлектрический пробой, приводящий к разложению без по-

лимеризации. Отсутствие полимеризации объяснено либо недостаточной концентрацией радикалов, получаемых при облучении, либо значительным нагревом в зоне облучения, с потерями радикалов во вторичных процессах.

В работах [20—22] изучена возможность полимеризации хлоропрена на воздухе при стимулировании процесса рубиновым лазером (694,3 нм), а также сополимеризации его с различными мономерами (акрилонитрилом, винилацетатом, фенилглицидиловым эфиром изоциануровой кислоты) с образованием двойных и тройных сополимеров.

В работе [23] описана полимеризация винилацетата (ВА), инициированная гигантским импульсом (347 нм) в присутствии азонизобутиронитрила (АИБН). Вторая гармоника выделялась от рубинового лазера мощностью $P=50$ МВт и длительностью импульса 25 нс. Основной целью [23] было изучение распада азонизобутиронитрила при действии лазерного излучения, а ВА применялся для контроля распада по увеличению вязкости среды. Показано, что полимеризация начинается с 30 импульсов, причем количество радикалов инициатора, получаемых на 1 вспышку в 1 см^2 несфокусированного луча (диаметр пятна 1 см), больше, чем при обычной фотодиссоциации на 3—4 порядка. В этой же работе проводилась прививка стирола на предварительно облученный полиэтилен. Утверждается, что при облучении твердого полиэтилена на поверхности образуются осколочные активные центры, по которым идет прививка стирола.

В цикле работ [24—28], аналогично [23], проведено исследование полимеризации ВА в массе в присутствии инициатора АИБН при стимулировании процесса второй гармоникой рубинового лазера (347 нм), а также сополимеризации ВА с акриламидом, бутилакрилатом в массе и в растворе. Показано, что без инициатора ВА полимеризуется только в замороженном состоянии ($-100,2^\circ\text{C}$) [28]. Изучены зависимости скорости полимеризации от дозы и мощности излучения, молекулярно-массовые распределения образцов поливинилацетата (ПВА), составы сополимеров. Однако надо отметить, что подробное изучение полимерных систем при стимулировании процесса рубиновым лазером осложнено, т. к. невозможно иметь широкий диапазон частот повторения импульсов, излучение нестабильно для исследования микропроцессов, контроль мощности затруднен.

Анализ вышеприведенных литературных данных показывает, что большинство работ, посвященных применению лазеров в полимеризационных системах, имеет фактический, накопительский характер. Ни одна из перечисленных полимеризационных систем не изучена с точки зрения лазерохимических реакций отдельных компонентов, а только потом в комплексе. Попытки теоретических заключений, сделанных в [11—14], несмотря на их немалую значимость для процессов, стимулированных импульсным излучением, основываются на экспериментальных данных, выполненных на недостаточном уровне инструментальной техники и рассмотрении комплекса свойств одной полимеризационной системы. Ниже будет обсуждено, что некоторые заключения, например о ММР, сделанные авторами, не подтверждаются при подробном рас-

смотрении свойств полимеров, полученных при стимулировании процессов полимеризации импульсами лазерного света.

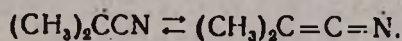
С этой целью в настоящем обзоре рассматривается конкретная полимеризационная система винилацетат—азоизобутиронитрил, подробно рассматриваются лазерохимические особенности реакций отдельных компонентов, после чего—комплекс свойств системы. Примененная нами для стимулирования процессов современная лазерная техника, имеющая широкие возможности вариации частоты повторения импульсов, мощности, длительности импульса, а также высокую стабильность излучения в комплексе с вычислительной техникой, современные методы изучения кинетики реакций, люминесценции, анализа ММР высокомолекулярных продуктов, позволили прийти к определенным заключениям о механизме лазерохимических реакций, протекающих в полимеризационных системах. Эти вопросы рассматриваются ниже.

1. Закономерности термо-, фото- и лазерностимулированного распада АИБН.

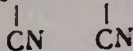
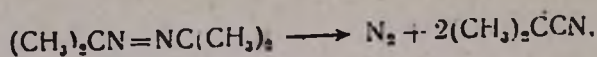
Важное место среди фотохимически активных веществ занимают азосоединения, являющиеся эффективными инициаторами радикальноцепных процессов, в частности радикальной полимеризации. Возможность подбора конкретной структуры и изомерной формы азосоединений позволяет варьировать в определенных пределах область спектрального поглощения, скорость разложения, диффузию образовавшихся радикалов, что и обусловило их широкое применение в практике. Наибольшее распространение в практике получил АИБН благодаря сравнительно низкой энергии активации гомолиза, слабой зависимости скорости распада от среды, практическому отсутствию передачи цепи при процессах полимеризации и т. д. [29, 30].

В ранних работах [31, 32] описан синтез различных азосоединений. В работе [33] изучен термораспад АИБН в бензоле и толуоле в интервале 37—100°C, и экспериментально установлена зависимость $K_d = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT)$, причем показано, что она практически не зависит от природы растворителя [41—45]. В работах [39, 40] методом сканирующей калориметрии определены энергия активации, значения ΔG^* , ΔH^* и ΔS^* распада АИБН в различных растворителях, со средними ошибками определения 0,8; 0,1; 0,8 ккал/моль, соответственно, а для $\Delta S^* = 2,1 - 2,4$ ккал/моль·град. Нами также в [41] манометрически определена K_d АИБН в хлорбензоле, равная $K_d = 1,5 \cdot 10^{15} \exp\{(-31170 \pm 500)/RT\}$ мин⁻¹, хорошо совпадающая с значениями, приведенными в [33, 42], подсчитана также вероятность выхода радикалов из клетки ($f_{75^\circ\text{C}} = 0,386$), хорошо укладывающаяся в интервал значений, приведенных в [42, 46—56].

В работах [34, 35] авторы исходя из спектров ЭПР высокого разрешения предполагают, что при распаде АИБН возникают 2 мезомерные формы:

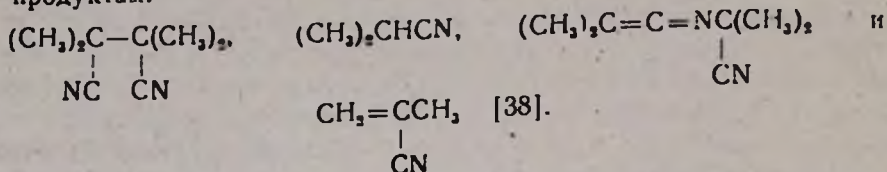


которые, рекомбинируя, образуют замещенный кетенимин (КИ). Согласно представлениям, предложенным в [36—38], схема распада АИБН в растворителях описывается так:



I

и рекомбинация или диспропорционирование радикалов (I) приводит к продуктам:



Фотораспад АИБН исследовался рядом авторов. В одной из первых работ [32] было показано, что при воздействии света ($\lambda=366$ нм) происходит распад АИБН, что приводит к полимеризации ВА и стирола. определен квантовый выход процессов. При УФ облучении твердого поликристаллического АИБН доказано, что получаются радикалы $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$, зарегистрированные на ЭПР [57]. Спектр представляет собой септет с близким к биномиальному расщеплением и наличием дополнительного расщепления каждой из компонент, которые диспропорционируют с образованием $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, что показано ЯМР спектроскопией [58]. При фотолизе же ртутной лампой (366 нм) АИБН в бензоле при 25°C авторы [59] утверждают сходность термо- и фотораспадов АИБН, хотя и наличие некоторых отличных продуктов ими объясняется тем, что при фотовозбуждении происходит селективное воздействие на определенные связи, а при термораспаде идет общий разогрев всей массы.

Известно, что фотооблучение азосоединений приводит к *цис-транс*-изомеризации [65—67], причем *транс*-изомеры термодинамически более устойчивы и имеют поглощение в более коротковолновой области спектра со сравнительно меньшим коэффициентом экстинкции [29, 68]. Энергия активации распада *цис*-азоалканов на 7—8 ккал/моль меньше, чем *транс*-изомеров [68]. *цис*-АИБН поглощает в области 390 нм, а *транс*—341 нм. Соответственно при фотолизе ($\lambda=365$ нм), например азонизопропана [69], квантовый выход *транс-цис*-перехода $\Phi=0,38 \pm 0,03$, а $\Phi^{(\text{транс}) \rightarrow \text{транс}}=0,51 \pm 0,03$. Для *цис-транс*-перехода $\Phi=0,56 \pm 0,03$, т. е. сумма $\Phi^{\text{цис}} + \Phi^{\text{транс}}=1$. Увеличение давления приводит к уменьшению скорости фотолиза и увеличению *цис-транс*-изомеризации. Например, для азометана при больших давлениях квантовый выход фотолиза становится меньше 0,1 [70]. Известно также, что *цис-транс*-изомеризация катализуется парамагнитными частицами, в частности стабильными нитроксильными радикалами типа RNO [71]. Сделано предположение, что *цис-транс*-переход может проходить и из синглетных, и из триплетных состояний, причем вероятность изомеризации в парамагнитном комплексе молекула-радикал на 7 порядков больше, чем свободной молекулы. Как показано нами в [72], в которой изучено каталитическое воздействие стабильных нитроксильных радикалов на фото- и лазерностимулированное разложение АИБН в хлорбензоле, радикалы RNO приводят к ускорению распада АИБН путем *транс-цис*-изо-

ризации. В качестве лазерного источника применялся азотный лазер (337 нм). Таким образом, использование этих радикалов для определения скоростей инициирования при фото- и лазерноиндуцированных процессах нецелесообразно из-за искажения картины.

В работах [13, 23, 24] показано, что АИБН можно использовать в экспериментах со II гармоникой рубинового лазера, причем наносекундный режим импульсного излучения позволяет получать большие концентрации радикалов в объеме, однако не изучена кинетика распада, стимулированного лазером, и не исследована специфика поглощения лазерного света веществом. В работе [41] нами исследована сравнительная кинетика фото- и лазерностимулированного распада АИБН в хлорбензоле при использовании в качестве источников излучения ртутной лампы с комбинированным фильтром УФС-3+10% раствор медного купороса ($\Delta\lambda=45$ нм, максимум пропускания 365 нм) и азотного лазера ($\lambda=337$ нм, $\Delta\lambda=0,1$ нм), длительностью импульса 5 нс, мощностью единичного импульса 140 кВт и вариацией повторения импульсов $\gamma=1\div 50$ Гц. Показано, что поглощение лазерного света АИБН-ом подчиняется закону Ламберта-Бера, кроме того, накопление продукта распада—кетенимина (КИ)—линейно зависит от интенсивности излучения и начальных концентраций АИБН. В [59—62] показано, что при фотолизе АИБН образуется КИ (выход 80%) с квантовым выходом $\Phi=0,47$ моль/Эйнш, имеющий поглощение в области 290—300 нм, и образование его линейно зависит от мощности фотоисточника. При повышении давления [63, 64] скорость фотолиза уменьшается из-за увеличения эффекта клетки. Пределы изменения интенсивности излучения для N_2 -лазера составляют $10^{15\div 16}$ фотон/см²·с, а для использованных в [13, 23, 24] лазерных источников максимум на порядок больше. Как показано в [41], при потоках фотонов до 10^{20} фотон/см²·с не наблюдается явных нелинейных явлений поглощения лазерного излучения АИБН-ом, т. е. можно пользоваться классическими законами фотохимии. Сравнительное определение значений эффективности (β) распада АИБН при фото- и лазерном стимулировании в интервале концентраций АИБН $(1,87\div 4,2)\cdot 10^{-2}$ моль/л [73] показало, что значение $\beta = K_3/(K_1 + K_2[M] + K_3)$, где K_1 , K_2 , K_3 —константы скоростей актов, соответственно, спонтанной дезактивации, концентрационной дезактивации и возбуждения в триплетное состояние, при лазерном стимулировании меньше, чем при фотооблучении. Значения соотношений K_1/K_3 и K_2/K_3 показывают, что при применении лазерных импульсных источников спонтанная и концентрационная дезактивации возбужденных молекул значительно больше, чем для фотоисточника. Следовательно, несмотря на то, что за время лазерного импульса ($\sim 10^{-9}$ с), по сравнению с фотоисточником, концентрация возбужденных молекул на несколько порядков больше [23], большинство из них успевает за темновое межимпульсное время, которое в зависимости от частоты следования импульсов меняется в пределах $10^{-1\div -2}$ с, дезактивироваться в основном концентрационным путем, что приводит к понижению значения $\beta_{\text{лаз}}$. Естественно, что должно происходить уменьшение скорости иницирова-

ния полимеризации при интенсивном лазерном облучении [12]. В работе [73] показано также, что β уменьшается не только с увеличением концентрации АИБН, но и с увеличением интенсивности лазера. Таким образом, при сильных световых потоках уменьшение β и скорости иницирования может быть связано не только с рекомбинацией радикалов, но также и с начальными стадиями распада АИБН, в частности, с нелинейным характером взаимодействия с молекулами [74]. Автором [75] показано, что при фотолизе АИБН (347÷366 нм) образуются синглетно-возбужденные молекулы A^* , которые переходят в синглетно-возбужденные B^* , не дающие флуоресценцию, с близкими энергиями. Скорость распада B^* зависит от заместителей при азогруппе. Однако, как показано в [76], возбуждение может приводить и к триплетным состояниям с малым временем жизни до разложения, и к образованию радикалов как с синглетного, так и с триплетного состояний. Противоречивы также мнения относительно способности АИБН к тушению энергии возбужденных молекул [77, 78]. Нами проведено подробное исследование механизма возбуждения АИБН на уровне элементарных актов [79]. Изучение флуоресценции, возбуждаемой при длине волны 310 нм и регистрируемой при 400, 450 и 470 нм, показало, что имеет место концентрационное тушение и удовлетворяется уравнение Штерна-Фольмера. Коэффициент тушения (K_T) АИБН в винилацетате и хлорбензоле оказался равным: $K_{T, \text{ВА}} = (0,26 \pm 0,62) \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1}$, $K_{T, \text{ХБ}} = (0,22 \pm 0,03) \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1}$. Таким образом, происходит эффективное тушение синглетно-возбужденных молекул АИБН невозбужденными, что приводит к концентрационному воздействию на β , т. е. уменьшению ее значений. Исследованы также флуоресценция и нелинейное поглощение АИБН-ом высокоинтенсивного лазерного излучения ($\lambda = 355 \text{ нм}$ —III гармоника ИАГ: Nd^{+3} -лазера, $E_{\text{имп}} = 3 \text{ кДж}$, длительность импульса 15 нс, частота повторения 5 Гц). Плотность потока фотонов варьировалась изменением мощности излучения и жесткой фокусировкой. Сбор и обработка экспериментальных данных, а также сравнение с модельными математическими расчетами и численное решение уравнений, проводились автоматизированной системой на основе диалого-вычислительного комплекса ДВК-2 и аппаратуры сопряжения КАМАК. Показано, что при больших плотностях потока фотонов $\sim 10^{25} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$ поглощение лазерного света АИБН-ом нелинейно, т. е. происходит эффективное обеднение флуоресцентных уровней вследствие $S_1 \rightarrow S_n$ переходов с последующей дезактивацией через верхние синглетные состояния (такая двухквантовая вероятность разложения молекулы по расчетам равна 0,7). Определены экспериментальные значения сечения фоторазложения $\sigma_{2,3\Phi}$ с промежуточного состояния S_1 ($\sigma_{2,3\Phi} = 10^{-17} \text{ см}^2$) и время жизни (τ_1) состояния S_1 при [АИБН] = $0,042 \text{ моль/л}$ ($\tau_1 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ с}$). При интенсивностях $\sim 6 \cdot 10^{25} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$ происходит 4-кратное уменьшение квантового выхода флуоресценции. Такая дезактивация состояния S_1 , подобно концентрационному тушению, приводит к значительному уменьшению одноквантовых фотопроцессов, происходящих с S_1 . Исследовалось также пропускание

АИБН-ом интенсивных импульсов лазерного света, откуда дополнительно независимым способом получены также значения $\tau_{2,3} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$ см² и $\tau_1 = (4 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ с. То есть методы нелинейной флуориметрии и нелинейной абсорбционной спектроскопии, в пределах ошибки эксперимента, дают близкие значения для спектральных величин, что говорит об адекватности экспериментального подхода и соответствии предложенной в [79] математической модели для описания процессов возбуждения в АИБН.

Обобщая можно сказать, что применение серийных лазерных источников света с небольшими пределами изменения мощности [11—14, 24—28, 41, 73] в пределах 1,5 порядка, без жесткой фокусировки излучения, т. е. при плотностях потока фотонов не более 10^{20} фотон/см², не может приводить к нелинейным явлениям поглощения света веществом. Таким образом, они могут применяться для стимулирования фотопроцессов. Приведенные в [79] данные имеют перспективу для математического моделирования первичных фотопроцессов при стимулированных лазером радикально-цепных реакциях.

2. Особенности поглощения лазерного света винилацетатом

Уникальным возможностям активного воздействия лазерного света на вещество, в частности на конденсированные среды, посвящены работы многих авторов. Действие сфокусированного рубинового излучения ($P_{\text{имп}} = 3,5$ Дж) на различные твердые или замороженные ароматические соединения авторы [80] разделяют на 3 группы. В первой группе (дифенилантрацен, антрацен, фенантрен, бензойная кислота) характерно образование C_2H_2 в больших количествах, чем CH_4 ; во второй (толуол, *n*-ксилол, мезителен) выходы C_2H_2 и CH_4 сравнимы, а для третьей группы (бензол, *N,N*-диметиланилин, *N,N*-диэтиланилин) выход CH_4 значительно больше, чем C_2H_2 . Обнаружены также в малых количествах этилен, винилацетилен, диацетилен, наличие которых исключает чисто термический механизм разложения веществ в фокусе лазерного луча. Предполагается, что в этих условиях образование CH_4 и C_2H_2 связано с горячими, атомами С или с радикалами CH , CH_2 и CH_3 . При облучении жидкого бензола такой же энергией [80, 81] образуются только сажа и H_2 . Таким образом, разница продуктов облучения бензола в твердом и жидком состоянии указывает на специфический характер нетермической реакции, т. к. неясно, почему не удастся обнаружить C_2H_2 —характерный продукт высокотемпературного превращения углеводородов. Вероятнее всего, раскрытие ароматического кольца с промежуточным бирадикальным состоянием приводит к образованию метана. При облучении непредельных углеводородов [82—84] в основном протекают реакции переноса водорода. В работе [83] облучение ИАГ: Nd^{+3} -лазером C_2H_2 приводит к образованию этилена и этана, при этом не обнаруживаются высшие углеводороды, например бензол, являющийся обычным продуктом фотолиза ацетилен. Те же результаты получены в [84] при облучении циклопропана, этилена, этана и бутана. С созданием мощных лазеров стало возможным осуществ-

вление многих нелинейных эффектов взаимодействия интенсивного светового поля с веществом. Наиболее интересные результаты получены при селективном резонансном возбуждении определенных внутримолекулярных колебаний в системе. Например, в [85] показано, что диссоциация BCl_3 под действием мощного CO_2 -лазера протекает каскадным механизмом, т. е. с многофотонным поглощением. Облучение смесей BCl_3 с H_2 приводит к взрыву. Тот же механизм возбуждения предложен в [86—88] для N_2F_4 и его смесей с H_2 , N_2 , CH_4 , для CH_3OH и CD_3OD . Эти работы показывают, что во многих случаях негармоничность колебаний не является непреодолимым препятствием селективного разрыва связей. В работах [6, 7, 89] теоретически рассмотрены возможности и условия многоквантового возбуждения молекулярных колебаний и прямой фотодиссоциации и показано, что для диссоциации двухатомных молекул по рассматриваемому механизму необходимы плотности мощности лазерного излучения порядка $10^{11-13} \text{ Вт/см}^2$, что возможно, например, в случае применения мощных CO_2 -лазеров. Подробный же анализ нелинейных селективных фотопроцессов в молекулах и обобщение теории проведены в [90].

В достаточно сильных световых полях, когда нарушаются правила отбора для колебательно-вращательных переходов, возможны нелинейные эффекты, связанные с поглощением кванта излучения и прямым перебросом через несколько колебательных уровней, появление линий поглощения у гомеополарных молекул в тех участках спектра, где эти молекулы не проявляют оптической активности в световом поле малой интенсивности [89]. В настоящее время имеется лишь несколько работ, в которых указывается, что наблюдаемая химическая реакция инициировалась бы по данному механизму [91, 92]. Интерес представляют исследования нелинейных фотопроцессов в органических соединениях в поле высокоинтенсивного пикосекундного лазерного излучения (ИК область), когда возможно достижение сильно колебательно-возбужденных неравновесных ансамблей молекул, для которых будут характерны совершенно иные кинетические параметры химических реакций ($K_{\text{сбор}}$, $E_{\text{ак}}$ и т. д.). Кроме того, т. к. длительность пикосекундного импульса соизмерима с временем релаксации возбужденных колебательных состояний и с $1/K_{\text{сбор}}$, то возможно появление новых каналов химических превращений или изменение преимущественного направления реакций. Например, известны пороговые явления в лазерохимических реакциях при наличии в системе тепловой или колебательной неустойчивости, причем в основе колебательной неустойчивости могут лежать и чисто тепловые причины—нагрев среды при переходе в тепло поглощенной лазерной энергии, если поглощение идет не с основного, а из более высоколежащего состояния [93]. В таком случае возможны пороговые явления даже при возбуждении изолированной моды. Анализ механизма поглощения электромагнитного излучения в случае, когда исходный энергетический уровень поглощающего перехода не является основным, приводит к возникновению сложной динамики поглощения: наличие порога по интенсивности излучения, гистерезисных явлений, пульсирующих режимов [94]. Этот механизм имеет нетепловой характер и рас-

смотрен на примере трехуровневых систем. Пусть молекула, находящаяся на уровне $V=1$, под действием света переходит на уровень $V=2$. При большой интенсивности такое состояние должно быть неустойчиво, т. к. возможна релаксация $V-V$ обмена $0+2 \rightarrow 1+1$, в результате чего рождаются две частицы в состоянии 1, которые в свою очередь могут поглощать энергию излучения и т. д. Возникает лавинообразное или «взрывное» поглощение. Такой механизм поглощения сопровождается отрывом колебательной температуры от поступательной, что может использоваться для селективного воздействия на химические системы. Оптическая неустойчивость системы ангармонических осцилляторов в изотермических условиях при накачке резонансным излучением в области слабых линий поглощения проанализирована в [95]. Показано, что осуществление режима сильного взаимодействия излучения со средой, не поглощающей это излучение в обычных условиях, возможно при активации колебательных степеней свободы в молекулярном газе.

Нами исследованы закономерности поглощения лазерного излучения винилацетатом [24, 28, 96]. Из литературы известно, что максимум поглощения ВА лежит при 220 нм, а при освещении его ртутной лампой в интервале 303—313 нм наблюдается полимеризация, причем первичный квантовый выход фотопроцесса составляет 0,01 [30] и 0,3 [97] (254 нм). В работах [24, 28, 96] показано, что свежеперегнаный ВА не полимеризуется в течение нескольких часов (контроль осуществлялся dilatометрически и светорассеянием) при длинах волн лазерного излучения 266, 337, 347, 355, 694 и 1064 нм. В работах [98, 99] показано, что полимеризация ВА в твердом состоянии в интервале $-196 \div 0^\circ\text{C}$ проходит при действии электронных пучков с энергией 1,6 МэВ. Скорость полимеризации при этом больше в стеклообразном состоянии, чем в кристаллическом, и пропорциональна интенсивности излучения, $E_{\text{эк}} = 0$. Авторы считают, что полимеризация нерадикальная, происходит «разрыхление» вещества и образуются короткоживущие возбужденные состояния. Обрыв цепей происходит не на дефектах или примесях, а в результате бесполезного рассеяния энергии в ходе развития энергетических цепей. Возможен также ионный механизм полимеризации. С увеличением скорости размораживания выход полимера и молекулярные массы резко снижаются. Аналогично в [24, 28] была наблюден только полимеризация твердого, замороженного ($-100, 2^\circ\text{C}$) ВА и предположено, что при многократном замораживании и размораживании ВА образуется псевдокристаллическая, упорядоченная структура, в которой за счет уменьшения вероятности релаксационных процессов может происходить полимеризация ВА.

Впервые нами наблюдался эффект нелинейного многофотонного поглощения пикосекундного ИК-лазерного света (1064 нм, $E=50$ мДж, $\tau_{\text{имп}}=30$ нс) винилацетатом и другими органическими жидкостями (ацетон, этилацетат, уксусная кислота, этанол, гексан), приводящий к фотолизу с образованием газовых компонентов, хроматографический анализ которых показал образование в основном CH_4 и следов CO_2 , а в случае гексана также и H_2 [96]. Фотолиз и газообразование не наблюдалось при действии цуга пикосекундных импульсов даже при пяти-

кратном превышении плотности энергии в сравнении с одиночными пикосекундными импульсами. Не наблюдается эффект и при действии сфокусированного луча наносекундного лазера той же энергии ($5 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$). Эффективность газообразования (фотолиза) от плотности энергии падающего пикосекундного излучения имеет пороговый характер, причем пороговые значения плотности энергии различны для вышеуказанных веществ. При превышении порога и наличии газообразования наблюдается сильное поглощение падающего излучения. Зависимость скорости образования газовой компоненты фотолиза от плотности энергии импульсов пикосекундного излучения представляется уравнением $\Delta V_{\text{газ}} \sim KJ^n$, где $n = 1,6 \div 1,9$, т. е. поглощение близко к двухфотонному. Квантовый выход образования одной молекулы газа равен $0,2\text{—}0,25$ и уменьшается при увеличении интенсивности излучения. Анализ ИК спектров облученных веществ показал: для этилацетата появление слабых пиков в областях $890, 990$, плеча при 1650 см^{-1} и широкого пика в полосе $3550\text{—}3650 \text{ см}^{-1}$, а также относительное уменьшение интенсивностей основных колебаний, аналогично и для ацетона. По-видимому, такие изменения связаны с кето-енольным превращением этилацетата и ацетона при облучении. Для ВА, кроме уменьшения интенсивностей колебаний $2950, 3090 \text{ см}^{-1}$, появляется новый пик при 1715 см^{-1} (обертон 760 см^{-1}), характерный новому соединению с карбонильной группой. При фотолизе свежеперегнанного ВА с выделением газовых компонентов не наблюдается полимеризация, т. е. образуются короткоживущие радикалы, скорость рекомбинации которых больше скорости акта $R \cdot + \text{ВА} \rightarrow \text{полимер}$. Показано также, что если в ВА обнаруживаются перекисные формы в концентрациях $10^{-4} \div 10^{-3} \text{ моль/л}$, то, кроме фотолиза, наблюдается и полимеризация. Без наличия нелинейных явлений, приводящих к фотолизу ВА (например, при облучении наносекундным лазером с $J = 10^{9 \div 10} \text{ Вт/см}^2$), полимеризации окисленного ВА не наблюдается. Таким образом, полимеризация окисленного ВА является следствием, индуцированного осколками фотолиза или температурного разогрева смеси, распада перекисных форм ВА. Так как первые полосы поглощения исследуемых молекул лежат в области $180\text{—}220 \text{ нм}$, то потребовалось бы $5\text{—}6$ фотонов лазерного излучения для возбуждения электронных состояний. Однако анализ полученных данных показывает, что происходит поглощение $1 \div 2$ фотонов, следовательно, возбуждаются высокие колебательные состояния молекул. Энергия возбужденного таким образом состояния молекул ($\sim 2 \text{ эВ}$), по-видимому, достаточна для межмодового перераспределения энергии и разрыва определенных связей, приводящего к образованию указанных газовых компонентов. Образованные таким механизмом продукты могут существенно различаться от продуктов реакций, инициированных обычными способами, и исследования фотофизических и фотохимических механизмов таких процессов позволят расширить арсенал методов активного селективного воздействия на химические объекты.

3. Закономерности фото- и лазернотимулированной полимеризации викилацетата, иницированной азоизобутиронитрилом. Возможности регулирования молекулярно-массового распределения поливинилацетата.

Фотониницированной полимеризации ВА посвящено много исследований. В одной из первых работ [100] стимулирование ($\lambda=299,8$ нм) полимеризации ВА привело к определению среднего времени жизни макрорадикалов, $K_p/K_{ob}^{0.5}$ и константы передачи цепи по мономеру (K_m). В работе [32] полимеризацию ВА в присутствии АИБН проводили ртутной лампой (366 нм). Был определен квантовый выход процесса, равный 360 молекулам мономера на 1 разложившуюся молекулу инициатора при интенсивности облучения 3,94 Эйнштейн/см². В работах [30, 101] подробно описывается фотополимеризация ВА без применения инициатора, стимулированная фотонисточником (303—313 нм.). Показано, что $W_{пол} \sim I_{погл}^{0.5}$, определены значения $K_p/K_{ob}^{0.5}$ и предположено, что в результате возбуждения образуется бирадикальное состояние мономера, переходящее в триплетное. Эффективность иницирования определяется отношением вероятностей перехода синглетного состояния в триплетное, спонтанной и концентрационной дезактивациями и равна $\beta=0,01$. В работе [102] также определены значения времен жизни макрорадикалов при фотополимеризации ВА методом вращающегося сектора и значения $K_p/K_{ob}^{0.5}$. В работе [103] при сенсibilизированной полимеризации ВА (366 нм) методом прерывистого освещения показано, что $K_p = 4 \cdot 10^8 \exp(-4900/RT)$, $K_{ob} = 1,6 \cdot 10^8 \exp(-1900/RT)$ и $K_m = 6 \cdot 10^3 \exp(-6400/RT)$. Фотосенсibilизированную рибофлавином и акрофлавином сополимеризацию ВА в присутствии перекиси бензоила наблюдали в [104]. Показано, что ускорение полимеризации связано с первичной реакцией красителя с перекисью, генерирующей перекисные радикалы. Показано также, что применение красителя—эозина с аскорбиновой кислотой при фотосенсibilизированной полимеризации ВА приводит в первичном акте к реакции красителя с восстановительным агентом, а в присутствии кислорода—к образованию H_2O_2 [105, 106]. Процесс инициируется при этом продуктом реакции аскорбиновой кислоты с H_2O_2 , образующей ОН радикалы. В работе [107] изучалась фотополимеризация ВА (300—350 нм) в массе и в растворе этилацетата в интервале конверсий 30—90% в присутствии АИБН. Показано, что $W_{пол} \sim [АИБН]^{0.5}$ и $[M]^{0.75}$, что обусловлено образованием дополнительных количеств радикалов инициатора при взаимодействии продуктов гидролиза этилацетата с ВА. При полимеризации в растворе зависимость скорости линейна до 18—20% превращения, а при полимеризации в массе наблюдается резкое увеличение скорости процесса с конверсией, что объясняется влиянием гелеобразования на акты обрыва цепей. В присутствии АИБН фотополимеризация ВА в растворителях (спирт, кетон, эфиры жирных кислот) изучалась и в [108]. Показано, что без АИБН или какого-либо азо-бис-амида при $\lambda=300$ нм процесс полимеризации не наблюдается. В работе [109] методом ЭПР определены стационарные концентрации макрорадикалов при фотополимеризации ВА, инициируе-

мой перекисью водорода. Определена скорость образования макрорадикалов и показано, что уравнение скорости описывается вторым порядком. Изучено также сенсibiliзирующее влияние аминов различного строения на кинетику фотополимеризации ($\Delta\lambda=290\div313$ нм) ВА в присутствии и в отсутствие АИБН [110—116]. Стимулирование полимеризации ВА проводят также другими типами подачи энергии, например, при действии тихого электрического разряда [117—119] (1260 В) в присутствии АИБН, радикалы образуются из ВА, а также процесс может инициироваться азотом, активированным при тихом разряде. Полимеризация ВА протекает и при действии радиации [120—124]. Показано, что при мощностях дозы облучения вплоть до $0,4 \cdot 10^4$ рад/ч [120] скорость радиационной полимеризации ВА в массе пропорциональна корню квадратному из мощности дозы. Таким образом, и в случае действия радиации (Co^{60}) удовлетворяется классический закон фотохимии $W_{\text{пол}} \sim J^{0,5}$.

Как было сказано выше, в [23] наблюдалась полимеризация ВА при воздействии лазера (347 нм) в присутствии АИБН, однако не изучалась кинетика процесса, а также молекулярные свойства продукта. Работа носила скорее зондировочный характер. То же можно сказать об исследованиях [24, 28], хотя в них и были изучены некоторые макрокинетические особенности системы ВА—АИБН, зависимость степени конверсии, молекулярных масс (ММ) от характеристик лазерного излучения (мощности, дозы облучения). После того, как в [72, 73, 79, 96] нами были подробно изучены закономерности поглощения лазерного света отдельными компонентами полимеризационной системы ВА—АИБН и было установлено, что в определенных областях поглощения и изменения интенсивности излучения явлений нелинейности поглощения для АИБН не наблюдается, а ВА с точки зрения полимеризационной восприимчивости «чист», возникла необходимость и возможность подробного рассмотрения и обобщения данных лазерностимулированного процесса полимеризации в системе ВА—АИБН. Такое рассмотрение важно с точки зрения выяснения пределов применимости классических законов фотохимии при применении лазеров для стимулирования процессов полимеризации. Кроме того, необходимо подробное изучение молекулярно-кинетических особенностей (ММ, ММР, разветвленность и т. д.) продуктов при применении нового типа стимуляторов процесса, т. е. возможно специфическое воздействие.

Дилатометрически изучена кинетика сравнения полимеризации в массе в присутствии АИБН при фото- и лазерном (N_2 -лазер, $\lambda=337$ нм, $P=500$ кВт, частота повторения импульсов $1\div50$ Гц) индуцированного процесса [125]. Показано, что зависимость скорости полимеризации, индуцированной лазером, в определенном интервале зависит от интенсивности согласно закону классической фотохимии $W_{\text{пол}} \sim J_{\text{пол}}^{0,5}$. Однако эта зависимость отклоняется от линейности после определенного значения интенсивности $J=5,5 \cdot 10^{15}$ фотон/с, когда концентрация первичных радикалов резко возрастает, что увеличивает скорость их рекомбинации и снижает $W_{\text{пол}}$. В области нелинейности $W_{\text{пол}}$, по-видимому

можно использовать уравнение, выведенное в [12] для импульсных источников излучения при условии большой частоты следования импульсов. В области линейности $W_{пол.}$ по уравнению Мейо-Багдасарьяна, для C_m определено значение $K_p/K_{00}^{0.5} = 0,117$, которое близко к значению, определенному при фотоиндуцировании процесса ($K_p/K_{00}^{0.5} = 0,115$), и хорошо согласуется с литературными данными. Независимо, используя уравнение для квадратичного квантового выхода полимеризации [30], и зная значения эффективностей разложения инициатора для фото- и лазерноиндуцированных процессов [41], подсчитаны значения $K_p/K_{00}^{0.5}$, $K_{00}^{0.5}_{фот.} = 0,115$ и $K_p/K_{00}^{0.5}_{лазер.} = 0,110$. Как видно из сравнения, оба значения хорошо согласуются. Таким образом, линейный участок зависимости $W_{пол.} \sim I_{пол.}^{0.5}$ при лазерном стимулировании можно использовать для определения кинетических параметров реакции. Для определения K_p/K_{00} и среднего времени жизни макрорадикалов (τ) известны различные методы. Например, метод послесветовой полимеризации [126—128], являющийся довольно грубым, метод кратковременного освещения, вискозиметрический метод [129], применимый в области малых конверсий мономера, метод светорассеяния [130], особенностью которого является то, что для определения K_p/K_{00} не требуется измерения длины полимерных цепей и скорости инициирования, однако должен быть известен механизм обрыва цепей. Наиболее распространен метод прерывистого освещения (ПО), который теоретически детально обсужден в [131], использован для изучения рекомбинации радикалов в [132, 133]. Для жидкофазной полимеризации этот метод был впервые применен в [134—136]. Недостатком метода ПО является, например, применение фотоисточника освещения с высокой степенью стабильности излучения [30]. Важно также сохранение постоянства интервалов освещения и затемнения и, наконец, предполагается мгновенное начало и прекращение освещения всей реакционной кюветы одновременно, тогда как вращающийся диск с вырезанными секторами смазывает участки освещения. Так как лазерные источники обладают высокой стабильностью излучения и монохроматичностью, а включение и выключение света происходят мгновенно, нами предложено использование импульсных лазеров с широким интервалом изменения частоты следования импульсов для определения элементарных констант радикально-цепных процессов [137]. Математическая трансформация известной формулы [30] в случае применения импульсных лазеров учитывает то, что длительность светового времени (импульса) $T = 5 \cdot 10^{-9}$ с значительно меньше темнового — $t' = 1/\nu = 10^{-1.5-2}$ с, в зависимости от частоты повторения импульсов — ν , т. е. $m = t'/T \gg 1$ и $t/\tau \ll 1$, и в конечном счете имеет вид:

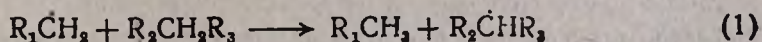
$$W_{пер}/W_{непр} = 1/P \ln(1 + P/\sqrt{2t'}), \quad (1)$$

где $P = t'/\tau$ и $W_{непр}$ — скорость фотополимеризации или скорость полимеризации при наибольшей частоте повторения импульсов, принимаемой за квазинепрерывное излучение. Рассчитанные таким образом значения $K_p/K_{00} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ и $\tau = (5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ с хорошо со-

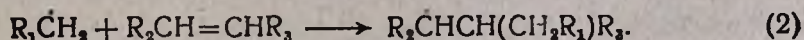
гласуются с литературными [102, 138]. Таким образом, импульсные лазерные источники с широкой вариацией изменения частоты повторения импульсов можно применять для определения элементарных констант радикально-цепных процессов с применением формулы (1).

Для полного понимания механизмов обрыва и передачи цепи и, следовательно, общего механизма полимеризации, важным моментом является изучение физико-механических и реологических свойств полимеров, разветвленности макромолекул, молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений. Соответственно изыскание конкретных возможностей регулирования ММ и ММР полимеров является наиболее актуальной задачей в изучении процессов полимеризации. В ряде работ [139, 140] показано, что введением в полимеризационную систему различных регуляторов можно влиять на ММ продуктов и соответственно на ММР. При эмульсионной полимеризации ВА для регулирования ММ используются такие регуляторы, как CCl_4 , *n*-додецилмеркаптан, ацетальдегид [141]. Хотя и скорость полимеризации снижается в 2 раза, CCl_4 оказывает сильное действие и наряду с регулированием ММ уменьшает разветвленность ПВА. Показано также, что в ряду регуляторов альдегидного типа [142] наибольший эффект снижения ММ осуществляется при применении кротонового альдегида. Для эмульсионных систем предложена математическая модель, описывающая зависимость ММ от условий реакций и позволяющая получать полимеры ПВА с заданной ММ [143]. Соответственно при полимеризации в эмульсиях или проведении ионной полимеризации можно добиться и уменьшения ширины ММР [144]. Существенным является также возможность сшивания макромолекул ПВА в процессе полимеризации. В работе [145] выведено математическое уравнение, описывающее процесс сшивания, доли сшитых макромолекул и их зависимость от различных факторов. Во всех рассмотренных случаях управление элементарными актами полимеризации проводится вещественными добавками, что приводит к загрязнению полимера, а при ионной полимеризации процесс должен проводиться в довольно жестких условиях, причем в обоих случаях ширина ММР изменяется в узких пределах. Анализ данных [25] при стимулировании процесса полимеризации ВА рубиновым лазером показывает, что ширина кривых ММР продуктов и их разветвленность довольно большие, причем они зависят от мощности и дозы облучения. Так как возможности изменения физических характеристик излучения рубинового лазера ограничены, в [146] для стимулирования полимеризации применен N_2 -лазер с целью осуществления регулирования ММ и ММР образцов. Обработка спектров ММР, снятых методом температурного осаждения на «ТОП-1», показывает, что при малых частотах следования импульсов излучения на кривых ММР имеется слабо выраженный горб бимодальности и спектры имеют длинный высокомолекулярный хвост. Анализ кривых ММР показывает, что с увеличением частоты следования импульсов излучения, когда $W_{\text{пол, лэз}} \gg W_{\text{пол, терм}}$ ($W_{\text{пол, терм}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, а $W_{\text{пол, лэз}}, 40 \text{ Гц} = 10 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с), горб бимодальности исчезает и ММР становится узким и сдвинутым в сторону более низкомолекулярных фракций. При фотооблучении так-

же уменьшается ширина ММР, но она больше, чем в случае лазерноиндуцированного процесса при тех же значениях средней мощности излучения, кроме того, ММР унимодально. Это, очевидно, связано с различной плотностью фотонов в единицу времени (за единицу времени принимается среднее время жизни макрорадикалов— τ'). Наличие высокомолекулярного горба связано с тем, что в межимпульсном промежутке $\tau_{\text{и}}$, при $\tau_{\text{и}} > \tau'$ имеет место термополимеризация. В момент импульса большое количество первичных радикалов будет рекомбинировать с имеющимися макрорадикалами, т. е. квадратично, а в темновой период—мономолекулярно, т. е. передачей на мономер. Таким образом, при условии $\tau_{\text{и}} > \tau'$ возможно бимодальное распределение. С увеличением частоты следования импульсов при условии $\tau_{\text{и}} < \tau'$ второй максимум исчезает на кривых ММР, т. к. полимер образуется в основном путем квадратичного обрыва. Отметим также, что увеличение средней мощности при лазерном и фотоиндуцировании приводит к уменьшению ММ и ширины распределения. В отличие от работ [11, 13], в которых утверждается, что увеличение частоты следования импульсов приводит к появлению новых фракций в высокомолекулярной области, наш анализ показывает обратное, т. е. сдвиг ММР в низкомолекулярную область, что теоретически обосновано. Показано также, что параметр Шульца $\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ изменяется от 2,7 до 1,3 с увеличением частоты следования импульсов. Естественно, с изменением ширины ММР должна меняться и разветвленность образцов ПВА. Определяя ее по методу, описанному в [147—149], было качественно получено, что и степень разветвленности уменьшается с увеличением частоты следования импульсов или энергии излучения. Обобщая приведенные данные можно сказать, что изменением физических характеристик стимулирующего излучения (интенсивность, частота следования импульсов) можно регулировать ММ образцов полимеров, ММР и разветвленность и получать при большой частоте следования импульсов монодисперсные полимеры радикальным механизмом. Однако количественная оценка числа узлов ветвлений, прежде всего, требует корректной оценки значения передачи цепи на мономер. В ранних работах [150, 151] преобладало мнение, что механизм передачи цепи по мономеру осуществляется за счет водородов ацетатной группы. Как показано в последних исследованиях, передача цепи на 95% идет за счет атомов водорода винильной группы [152]. В литературе [153—156] рассмотрены варианты процессов, приводящих к разветвлению цепи: передачи на полимер с отрывом α - или β -водородов винильной группы, или от ацетатной:



или путем присоединения к двойной связи в макромолекуле:



При этом предполагается, что концентрация полимакрорадикалов, имеющих более одной свободной валентности, мала по сравнению с концентрацией мономакрорадикалов, т. е. участием полирадикалов в фор-

по ММ неосажденных ПВА при конверсиях $0,7 \div 7\%$ с данными работы [147] искривление функции $\bar{M}_w \sim f(x)$ исчезает. Таким образом, указанный выше правильный подход к постановке вопроса позволяет вычислить реальные значения C_m .

С увеличением глубины полимеризации эффект увеличения ММ при осаждении уменьшается по причине уменьшения абсолютной концентрации «квазимономеров» и увеличения вклада передачи цепи на полимер. ММ ПВА при осаждении практически не меняются при квадратичном обрыве цепей, откуда можно заключить, что увеличение ММ при осаждении связано с концевыми двойными связями макромолекул.

Есть все основания полагать, что наблюдаемый эффект может быть характерным не только для винилацетата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buddenhagen D. A., Haefl A. V., Oster G. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1962, vol. 49, p. 333.
2. Parks L. — Sci. Res., 1967, vol. 2, p. 46.
3. Pao Yu. H., Rentzepis P. M. — Appl. Phys. Lett., 1963, vol. 6, p. 93.
4. Аплеталин В. Н., Гайдук В. И., Демин В. Е., Кудряшова В. А., Михеев Ю. А., Шли-терис Э. П. — Хим. выс. энергий, 1968, т. 2, № 6, с. 519.
5. Lavalette D. — Chem. Phys. Letters, 1969, vol. 3, p. 67.
6. Бункин Ф. Б., Карапетян Р. В., Прохоров А. М. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 1, с. 212.
7. Минчук В. Е., Черенков В. А. — ЖЭТФ, 1967, т. 6, № 5, с. 627.
8. Аскарьян Г. А. — ЖЭТФ, 1964, т. 46, № 4, с. 403.
9. Chin S. L. — Can. J. Chem., 1976, vol. 54, p. 234.
10. Шапошник А. В., Григорьева Г. А., Матюк В. М., Потапов В. К. — Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по лазер. химии, Звенигород, 1985, с. 90.
11. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
12. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М., Соколов В. В. — ВМС, 1982, б т. 24, № 12, с. 898.
13. Генкин В. Н., Соколов В. В. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 94.
14. Соколов В. В. — Тез. докл. XI Всесоюзн. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Ереван, 1982, с. 693.
15. Decker Ch. — J. Polymer. Sci., 1983, vol. 21, p-A2, p. 2451.
16. Decker Ch. — Pol. Photochem., 1983, vol. 3, № 1, p. 131.
17. Decker Ch., Bendaikha T. — Proc. IUPAC 28th Macromol. Symp., Amherst, Massachusetts, 1982, p. 290.
18. Кузьмина Н. П., Матвеев Ю. А., Хорошилова Е. В. — Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по лазер. химии, Звенигород, 1985, с. 97.
19. Gandini A. — Can. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 4015.
20. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Зурначян М. Е., Нерсисян К. А. — Межвуз. сб. науч. трудов, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 23.
21. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Церунян В. В. — Там же, 1983, вып. 2, с. 29.
22. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Гядукян А. А. — Там же, 1982, вып. 1, с. 5.
23. Пат. 3.405 045 (1969), CША/Hoskins H. — С. А., 1969, vol. 70, № 2, 4798].
24. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. науч. трудов, ЕГУ, 1982, вып. 1, с. 62.
25. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симонян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Там же, 1983, вып. 2, с. 35.
26. Чалтыкян Р. О., Пирумян А. П., Бейлерян Н. М. — Там же, 1983, вып. 2, с. 77.
27. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Габриелян С. М., Тер-Минасян Л. Е., Ерицян А. Ш., Апоян С. А. — Там же, 1982, вып. 1, с. 69.

28. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О. — Сб. матер. юбил. сессий к 60-летию ЕГУ, 1981, с. 170.
29. Ельцова А. В. — Органические фотохромы, Л., Химия, 1982, с. 120, 134, 144.
30. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 11, 119, 50, 51, 59—62, 111, 300.
31. Overberger C. G., O'Shaughnessy M. T., Shalit H. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 2, p. 2661.
32. Lewis F. M., Matheson M. S. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 2, p. 747.
33. Van Hook J. P., Tobolsky A. V. — J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, № 4, p. 779.
34. Вичутинский А. А., Прокофьев А. И., Шабалкин В. А. — ЖФХ, 1964, т. 38, вып. 4, 983.
35. Bublock A. T., Burnett G. M., Kerr C. M. — Eur. Pol. Sci., 1971, vol. 7, № 7, p. 1011.
36. Roy J. C., Williams R. R., Nash J. R., Hamill W. H. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, № 3, p. 519.
37. Hammond G. S., Sen J. N., Boozer C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, № 12, p. 3244.
38. Jaffe A. B., Skinner K. J., Mebride J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 8510.
39. Fillard C., Maillard B., Villenave J. — Thermochim. Acta, 1979, vol. 33, № 1, p. 99.
40. Villenave J., Gardrat C., Fillard C., Maillard B. — Thermochim. Acta, 1979, vol. 33, № 2, p. 363.
41. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 129.
42. Денисов Е. Т. — Константы скор. гомолит. жидкофаз. реакций, М., Наука, 1971, с. 51, 117.
43. Idage B. B., Verneker S. P., Ghatge N. D. — J. Polym. Sci., 1983, vol. 21, p-A2, p. 2145.
44. Yamamoto Tadahiro, Kobayashi Shin, Yamamoto Tohei — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Soc., 1971, vol. 92, № 12, p. 1169.
45. Андронов Л. М., Заиков Г. Е. — Кин. и кат., 1967, т. 8, вып. 2, с. 270.
46. Хлопьянкина М. С., Бучаченко А. Л., Васильева А. Г., Нейман М. Б. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 7, с. 1296.
47. Александрова А. Л., Сапачева Г. И., Шубалов В. Ф. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 4, с. 955.
48. Александров А. Л., Денисов Е. Т. — Кин. и кат., 1969, т. 10, вып. 4, с. 904.
49. Oshihara Elji, Ogo Yoshiaki, Imoto Yatsuya — РЖХ, 1976, vol. 15, p. 1064.
50. Жулин В. М., Старшина Г. А., Розанцев Э. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 5, с. 977.
51. Ayrey G., Evans K. L., Wong B. J. — Eur. Pol. J., 1973, vol. 9, № 12, p. 1347.
52. Vallquette G., Weir N. A. — J. Chem. Soc. Commun., 1972, № 19, p. 1071.
53. Погорелко В. Э., Нустратова Л. Н. — Труды по хим. и хим. техн., Горький, 1974, вып. 2 (37), с. 17.
54. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A., Doraiswamy L. K. — J. Pol. Sci., Pol. Lett. Ed., 1979, vol. 17, p. 713.
55. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A., Doraiswamy L. K. — Chem. Eng. Sci., 1980, vol. 35, p. 883.
56. Dentsov E. T. — Makromol. Chem. Suppl., 1984, vol. 8, p. 63.
57. Morlochi Shuji, Sohma Junkichi — РЖХ, 1972, vol. 22, 5965.
58. Mebride J. M. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 23, p. 6302.
59. Smith P., Rosenberg A. M. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 5, p. 2037.
60. Hammond G. E., Fox J. R. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 10, p. 1918.
61. Leermakers P. A., Wels L. D., Thomas H. T. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, № 19, p. 4403.
62. Smith P., Sheats J. E., Miller P. E. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 11, p. 4053.

63. Tanaka Fujio, Sasaki Masao, Osugi Jiro — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1971, vol. 92, № 10, p. 883.
64. Tanaka Fujio, Sasaki Masao, Osugi Jiro — Rev. Phys. Chem. Jap., 1971, vol. 41, № 1—2, p. 18.
65. Gruen G., Gilles H., Scott H., Kampmeier F. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 3, p. 1016.
66. Kober E. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 18, p. 4810.
67. Lewis G. E. — J. Org. Chem., 1960, vol. 25, № 12, p. 2193.
68. Engel P. S., Bishop D. J. — J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, № 10, p. 6754.
69. Abram J., Milne G., Solomon B. — J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, № 5, p. 1220.
70. Russel B., Edwards L., Raymond F. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, № 7, p. 2129.
71. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. — Стабильные радикалы. М., Химия, 1973, с. 381.
72. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М., Тер-Минасян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 619.
73. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2 (159), с. 152.
74. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А. — Изв. АН СССР, сер. физ. 1985, № 49, с. 587.
75. Jalo I. — Chem. Phys. Lett., 1968, vol. 2, № 8, p. 643.
76. Fox J. R., Hammond G. S. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 19, p. 4031.
77. Шаллинтох В. Я., Карпук О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. — Химия. методы исслед. медл. хим. процессов. М., Наука, 1966, с. 108.
78. Burkhart R. D., Merrill J. C. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, № 8, с. 2699.
79. Сафарян Г. Э. — «Кинетические особенности лазерохимич. реакций в полимеризационной системе винилацетат—азонизобутилонитрил», Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд., хим. наук, Ереван, 1987, с. 20.
80. Willey R. H., Weeraozagi P. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, № 8, p. 2417.
81. Брагин О. В., Куликов О. Ф., Люberman А. Л., Казанский Б. А. — ДАН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 616.
82. Куликов О. Ф., Брагин О. В., Гурьев М. В., Козьменко М. В., Пащенко Г. С. — ДАН СССР, 1969, т. 187, № 7, с. 1060.
83. Wolfgang R. — App. Rev. Phys. Chem., 1965, vol. 16, № 1, p. 15.
84. Ямпольский Ю. П., Максимов Ю. В., Новиков Н. П., Лавровский К. П. — Хим. выс. энергий, 1970, т. 4, № 3, с. 283.
85. Карлов Н. В., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Стельмах О. М. — Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 11, вып. 4, с. 220.
86. Mayer S., Kwok M., Cross R., Spenser D. — Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, № 3, p. 516.
87. Басов К. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В., Скачков А. Н. — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, вып. 4, с. 251.
88. Басов К. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. — ДАН СССР, 1971, т. 198, № 7, с. 1043.
89. Аскарьян Г. А. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 466.
90. Летохов В. С. — Нелинейные селективные фотопр. в атомах и молекулах. М., Наука, 1983.
91. Eissental K., Pettencolaz W., Rieckhoff K. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, № 18, p. 4492.
92. Прохоров А. М., Шигорин В. Д., Шипуло Г. П. — ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4, с. 793.
93. Ораевский А. Н. — Хим. выс. энергий, 1981, т. 15, № 5, с. 462.
94. Васильев Г. К., Макаров Г. Р., Чернышев Ю. А., Якушев В. Г. — Хим. физ., 1985, т. 4, № 10, с. 1434.
95. Шмелев В. М., Марголин А. Д. — Хим. физ., 1983, № 11, с. 1480.
96. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А., Саркисян К. А., Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О. — Нелинейные оптические взаимодействия, Сб. научн. трудов НИИФКС, ЕГУ, 1987, с. 164.
97. Хэм Д. — Полимер. вникл. мономеров, М., Химия, 1973, с. 80.

98. Барклов Н. М., Гольданский В. Н., Ениколопян Н. С., Терехова С. Ф., Трофимова Г. М. — ВМС, 1964, т. 6, № 1, с. 98.
99. Гусаковская И. Г., Никольский В. Г., Гольданский В. Н. — Хим. выс. энергий, 1970, т. 4, № 4, с. 434.
100. Swain C. G., Bartlett P. D. — J. Am. Chem. Soc., 1946, vol. 68, № 11, p. 2381.
101. Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1949, т. 18, вып. 7—8, с. 294.
102. Matheson M., Auer E., Bevilacqua E., Hart E. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 8, p. 2610.
103. Patat Fraz, Mehnert Pater — РЖХ, 1968, 8, С73.
104. Koichi Takakura, Gozo Takayama — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 38, № 2, p. 328.
105. Pemberton D. R., Johnson A. F. — Polymer, 1984, vol. 25, № 4, p. 529.
106. Pemberton D. R., Johnson A. F. — Polymer, 1984, vol. 25, № 4, p. 536.
107. Guzman G. M., Delgado L. — РЖХ, 1961, 12Р109.
108. Пат. № 10592. (1965). Яп. — РЖХ, 1965, 19С207П.
109. Kuwata Koiji, Nishikida Koichi, Kawazura Hiroshi, Hirota Kozo — Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, № 8, p. 925.
110. Чалтыкян О. А., Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 119.
111. Чалтыкян О. А., Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 2, с. 25.
112. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 3, с. 203.
113. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 2, с. 143.
114. Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 102.
115. Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чобанян Ж. Н., Чобанян Ж. Н., Мхитарян С. Л. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5, с. 356.
116. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Чобанян Ж. Н. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5, с. 349.
117. Kikuchi Yasuo — РЖХ, 1963, 3Р76.
118. Kikuchi Yasuo — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1961, vol. 82, № 8, p. 1086.
119. Kikuchi Yasuo — РЖХ, 1962, 24Р119.
120. Багдасарьян Х. С. — Acta Phys. Chim., 1944, vol. 19, p. 266.
121. Yoshitake Tashihiko — РЖХ, 1973, 6С175.
122. Пат. № 3.303.174 (1968); США — РЖХ, 1968, 20, С 232.
123. Катадзима Масахико, Камияма Хидэо, Окамура Сейдзо — РЖХ, 1971, 9С153.
124. Breitenbach J., Stranzl H. — РЖХ, 1971, 16С138.
125. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 429.
126. Bateman L., Gee G. — Trans. Far. Soc., 1951, vol. 47, p. 155.
127. Багдасарьян Х. С., Ревзин А. Ф. — Кин. и кат., 1963, т. 4, вып. 4, с. 844.
128. Бельговский И. М., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1964, т. 6, № 5, с. 871.
129. Bamford C., Dewar M. — Nature, 1946, vol. 158, p. 380.
130. Бельговский И. М., Сахоненко Л. С., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1966, т. 8, № 3, с. 369.
131. Dickinson R. G. — J. Chem. Phys., 1938, vol. 42, № 3, p. 740.
132. Zimmermann J., Noyes R. M. — J. Phys. Chem., 1950, vol. 18, № 3, p. 658.
133. Hadon W. L., Rice O. K. — K. Chem. Phys., 1942, vol. 10, № 2, p. 445.
134. Burnett G. M., Melville H. W. — Nature, 1945, vol. 156, p. 661.
135. Mackay M. H., Melville H. W. — Trans. Far. Soc., 1949, vol. 45, p. 323.
136. Bertlett P., Swain C. — J. Am. Chem. Soc., 1945, vol. 67, № 10, p. 2273, 1946, vol. 68, № 11, p. 2381.
137. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — ДАН АрмССР, 1987, № 4, с. 160.
138. Kwart H., Broadbent H., Bartlett P. — J. Am. Chem. Soc., 1950, vol. 72, № 3, p. 1060.
139. Иванчев С. С. — Радиальная полимеризация, Л., Химия, 1985, с. 85.

140. Симомян Л. Х., Погорцова Ж. А., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 61.
141. Саядян А. Г., Бояхчян М. Г., Сафарян Э. Б., Акопян Э. А., Агаян А. Э., Бадалян В. Е., Маркосян Д. Е. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 543.
142. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1 (149), с. 169.
143. Лавров Н. А., Лаутин С. Н., Холоднова Т. А., Кукушкина Н. П., Пигулевская О. А., Белогородская К. В. — ЖПХ, 1983, т. 56, № 12, с. 2759.
144. Оуднан Дж. — Основы хим. полим. М., Мир., 1974, с. 273, 311.
145. Будтов В. П., Коган С. И. — ВМС, 1985, А, т. 27, № 9, с. 1858.
146. Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Казарян Г. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 482.
147. Graessley W. W., Mittelhauser H. M. — J. Polym. Sci., 1967, A-2, vol. 5, p. 431.
148. Graessley W. W., Hartung R., Uy W. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 7, p. 1919.
149. Salto O., Nagasubramanian K., Graessley W. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 7, p. 1937.
150. Shultz G. V., Stein D. J. — Makromol. Chem., 1962, vol. 52, p. 249.
151. Berry G. C., Craig R. G. — Polymer, 1964, vol. 5, № 1, p. 19.
152. Розенберг М. Э. — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 176.
153. Таганов Н. Г. — ВМС, 1982, А т. 24, № 7, с. 1552.
154. Таганов Н. Г. — ВМС, 1983, Б т. 25, № 2, с. 70.
155. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А т. 27, № 4, с. 732.
156. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А т. 27, № 4, с. 741.
157. Stein D. J. — Makromol. Chem., 1964, vol. 76, p. 157.
158. Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О. — ДАН УССР, 1987, сер. Б, № 1, с. 36.
159. Бейлерян Н. М., Сафарян Г. Э., Симомян Л. Х., Чалтыкян Р. О. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 2.
160. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справ. по химии полимеров, К., Наукова Думка, 1971, с. 535.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 429—434 (1987 г.)

УДК 541.127±678.744.422

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

Г. Э. САФАРЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1986

Изучен процесс полимеризации винилацетата в массе с использованием импульсных лазерных стимулирующих источников излучения. Выведено кинетическое уравнение, описывающее зависимость скорости полимеризации от параметров излучения, позволяющее определить отношение констант скоростей элементарных цепных реакций.

Рис. 3, библиограф. ссылки 12.

Использование лазеров для иницирования полимеризации дает возможность управлять свойствами синтетических материалов [1—4]. Высокие плотности мощности импульсного лазерного излучения позволяют за времена, короткие по сравнению с характерными временами роста цепей, создавать очень высокие концентрации первичных радика-