

140. Симомян Л. Х., Погорцова Ж. А., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 61.
141. Саядян А. Г., Боялчян 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 инициирования 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-

лов ($10^{-4} \div 10^{-6}$ моль/л). Это приводит к нестационарному течению процесса, что, естественно, существенно отличается от стационарной кинетики. Использование лазерных импульсов, длительность которых много меньше средней продолжительности жизни растущего макрорадикала (10^{-4} с), позволяет считать процесс инициирования мгновенным. Это обстоятельство существенно упрощает анализ кинетики полимеризации. В работах [5, 6] сделана попытка анализа кинетических закономерностей при импульсном инициировании процесса. Однако в указанных работах в кинетических уравнениях содержится много параметров, константы различных процессов, концентрации первичных радикалов усложняющие пользование уравнением.

Целью работы является, на основании анализа кинетики процесса полимеризации винилацетата (ВА) в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) под воздействием импульсного лазерного излучения, вывод рабочего уравнения, описывающего связь между скоростью полимеризации и параметрами излучения (частотой следования импульсов и мощностью лазерного излучения), а также выявление сходства или отличия этой зависимости, полученной при лазерном стимулировании процесса, с имеющей место при обычном фотонициировании.

Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов

ВА очищался согласно методике, описанной в работе [7]. АИБН очищался четырехкратной перекристаллизацией из раствора абсолютизированного метанола и сушился до постоянного веса при 20° . Степень чистоты контролировалась ИК, ЯМР спектроскопией.

Кинетика полимеризации ВА изучалась dilatометрически. Источником фотооблучения служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-500, от которой комбинированным фильтром (УФС-3+10% раствор медного купароса) выделялась полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$ ($\Delta\lambda = 40 \text{ нм}$). В качестве источника лазерного излучения применялся азотный лазер АЛ-202 ($\lambda = 337,1 \text{ нм}$) с пиковой мощностью до 500 кВт, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 5 \cdot 10^{-9}$ с, частота повторения импульсов (ν) от 1 до 60 Гц. Актинометрию проводили на приборе ИМО-2 с погрешностью измерения до 6%. Мощность единичного импульса контролировалась предварительно откалиброванным фотодиодом и осциллографом. Эксперименты проводились при 30° в присутствии $[\text{АИБН}] = 0,042 \text{ моль/л}$, конверсия по мономеру доводилась до 3,5%. Как при фото-, так и при лазерном стимулировании облучалась определенная площадь реакционной кюветы, равная $S = 2,5 \text{ см}^2$. При аналогичных условиях скорость термической полимеризации равна $W_{\text{пол}} = 0,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$, что учитывалось в кинетических расчетах как при фото-, так и при лазернстимулированной полимеризации. Соответствие наших экспериментальных данных (рис. 1) с литературными [8, 9] говорит о корректности постановки эксперимента и чистоте используемых веществ.

В случае использования лазерного источника, т. к. стимулирующее излучение импульсное, надо пользоваться формулой, описывающей скорость полимеризации при прерывистом освещении [8, 10]:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \frac{\tau}{T(m+1)} \cdot \left[\ln \frac{(1+Z_1)e^{T/\tau} + (1-Z_1)e^{-T/\tau}}{2} + \ln \frac{1/Z_2 + (m+1)T/\tau}{1/Z_2 + T/\tau} \right] \quad (1)$$

где

$$Z_{1,2} = \mp A/2\tau + [(AmT/2\tau)^2 + A]^{0.5} \quad (2)$$

$$A = \frac{e^{2T/\tau} - 1}{(1+mT/\tau)e^{2T/\tau} - (1-mT/\tau)} \quad (3)$$

T —световое время; t' —темновое время,

$$m = t'/T; \quad \tau = 1/(K_{05} \cdot W_{\text{ин}})^{0.5} \quad (4)$$

время жизни макрорадикалов, K_{05} — константа скорости квадратичного обрыва цепи, $W_{\text{ин}}$ — скорость иницирования процесса, $W_{\text{пер}}$ — скорость полимеризации при прерывистом освещении (при данной частоте повторения импульсов); $W_{\text{непр}}$ — скорость полимеризации при непрерывном освещении.

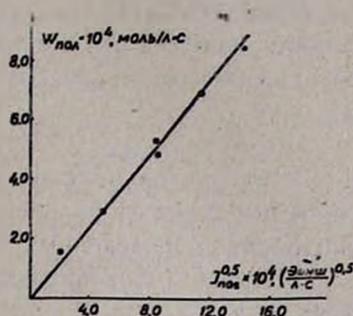


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от мощности излучения при фотоиницировании процесса.

Однако применение импульсных лазерных источников как стимуляторов процесса полимеризации требует трансформации формулы (1), т. к. в этом случае длительность светового времени ($T \approx 10^{-9}$ с) значительно меньше темнового ($t' \approx 1/\nu \approx 10^{-1 \div -2}$ с). Следовательно, $m = t'/T \gg 1$ и $T/\tau \ll 1$, тогда $e^{T/\tau} \approx T/\tau + 1$. Легко показать, что в этом случае (1), (2) и (3) примут соответственно следующий вид:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \tau/mT \cdot \ln \frac{(1+Z_1 \cdot T/\tau)(1+Z_2 mT/\tau)}{1+Z_2 T/\tau} \quad (5)$$

$$Z_{1,2} = \mp T/2\tau + (1/m)^{0.5} \quad (6)$$

и

$$A = 1/m \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в (5) будем иметь:

$$\frac{W_{\text{пер}}}{W_{\text{непр}}} = \tau/mT \cdot \ln(1 + Tm^{0.5}/\tau) \quad (8)$$

Принимая во внимание, что при использованных мощностях отсутствуют нелинейные эффекты, для скорости непрерывной лазернестимулированной полимеризации будем иметь уравнение:

$$W_{\text{непр}} = K_p [M] \cdot (W_{\text{ин}}/K_{05})^{0.5}, \quad (9)$$

где K_p — константа скорости роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера.

Подставляя (9) и (4) в (8) и принимая, что $W_{\text{ин}} = \beta \cdot J$, будем иметь формулу:

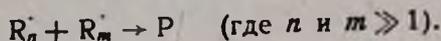
$$W_{\text{пер}} = \frac{K_p [M] (W_{\text{ин}}/K_{\text{об}})^{0,5}}{I} \cdot \frac{1}{(K_{\text{об}}/W_{\text{ин}})^{0,5}} \cdot \ln [1 + (\beta T K_{\text{об}} \cdot \beta J)^{0,5}] \quad (10)$$

или

$$W_{\text{пер}} = K_p/K_{\text{об}} \cdot [M] \cdot \ln [1 + q (J/\nu)^{0,5}], \quad (11)$$

где $q = (\beta T \cdot K_{\text{об}})^{0,5}$ — постоянная для данной системы. (Оценка значения q для указанных выше условий полимеризации ВА дает значение $q = 0,3 \pm 0,05$).

Уравнение (11), полученное трансформацией (1), описывает зависимость скорости полимеризации от мощности излучения и частоты следования импульсов для случаев, когда цепи обрываются только по акту



Для проверки правильности нашего подхода к данному вопросу и точности выведенного уравнения нами проанализированы результаты серии опытов, проведенных в условиях изменения мощности излучения, при различной фиксированной частоте повторения импульсов. Результаты представлены на рис. 2.

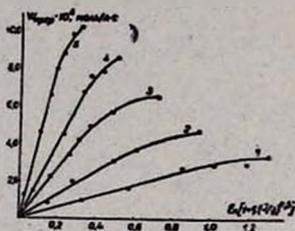


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от мощности излучения при лазерном стимулировании процесса, описываемая формулой (11) в условиях: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 40 Гц.

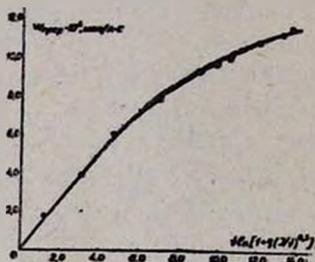


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от частоты повторения импульсов (ν), построенная по формуле (11).

Из тангенсов угла наклона начальных прямолинейных участков кривых, приведенных на рис. 2, рассчитано значение $K_p/K_{\text{об}}$ с использованием формулы (11). Оно оказалось равным $(1,1 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (11) до точки излома на кривых. Отсутствие прямолинейной зависимости между $W_{\text{пол}}$ и $\ln [1 + q (J/\nu)^{0,5}]$, по-видимому, обусловлено тем, что после определенного значения интенсивности излучения, увеличивается концентрация первичных радикалов и цепи обрываются с их участием. То же самое наблюдается и при исследовании зависимости скорости полимеризации от частоты повторения импульсов излучения при определенной, фиксированной мощности излучения (см. рис. 3). В этом случае мощность единичного импульса сохранялась постоянной ($J_{\text{имп}} = 140 \text{ кВт}$) и менялась частота следования импульсов от 1 до 60 Гц. По тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой рассчитано значение $K_p/K_{\text{об}}$, равное $1,19 \cdot 10^{-5}$.

Из сравнения видно, что значения $K_p/K_{об}$, рассчитанные как на основании рис. 2, так и рис. 3, близки друг к другу и к литературным данным [11]. Надо отметить, что полученное значение, в пределах погрешности эксперимента, удовлетворительно близко и к значению $K_p/K_{об}$, определенному нами ранее [12].

Предельное значение мощности, после которого наблюдается нарушение прямолинейной зависимости между $W_{пол}$ и $\ln [1 + q(J/\nu)^{0.5}]$, уменьшается с увеличением частоты следования импульсов. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших мощностях в течение темнового, межимпульсного времени не успевает происходить «гибель» первичных радикалов в такой степени, в какой она происходит при малых значениях ν , т. е. в этом случае межимпульсное время намного больше, чем при больших значениях ν . Поэтому при больших значениях частоты повторения импульсов как бы происходит накопление первичных радикалов, приводящее к очень быстрой их рекомбинации. Это должно наблюдаться при более низких значениях мощности лазерного излучения. В пользу высказанного предположения говорит также рис. 3.

Таким образом, в определенных пределах мощности импульсных лазерных источников, когда отсутствуют нелинейные эффекты, можно пользоваться по виду простой формулой (11) для расчета отношения $K_p/K_{об}$, что в сочетании с $K_p/K_{об}^{0.5}$ [8] дает возможность легко рассчитать абсолютные значения K_p и $K_{об}$.

ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ԼԱԶԵՐԱԿԵԹԱՆՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ.

Գ. Է. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԹԻԿՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Առաջարկված է մաթեմատիկական մոդել, որը նկարագրում է իմպուլսային լազերային ճառագայթմամբ հարուցված պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ստացված է մաթեմատիկական հավասարում, որն արտահայտում է պոլիմերացման արագության և լազերային ճառագայթման պարամետրերի կապը:

KINETIC ASPECTS OF LASER STIMULATED BULK POLYMERIZATION

G. E. SAFARIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

The mathematical model describing the kinetics of polymerization processes initiated by pulse laser irradiation has been suggested.

The equation, expressing the polymerization rate as a function of laser irradiation parameters, has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 297 с.
2. Розенберг М. Э. — Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983, с. 9.
3. Пат. № 3405045 (1969), США — С. А., 1969, 70, № 2, 4798.
4. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Степанова А. А., Щеглов В. А. — Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 7, с. 1276.

5. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
6. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Химия и хим. технология, 1982, вып. 1, с. 62.
7. Полуэктов В. А. — ДАН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1415.
8. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М., Соколов В. В. — ВМС, 1982, т. 24, № 12, с. 898
9. Мелконян Р. Г. — Изучение влияния некоторых аминов на кинетику фотополмеризации винилацетата в массе. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1972, 17 с.
10. Гладышса Г. П. — Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата, АН Каз. ССР, 1964, с. 103.
11. Липатов Ю. С., Нестерев А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров К., Наукова Думка, 1971, с. 97—102.
12. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — ДАН Арм. ССР, 1987, № 4, с. 160.

Армянский химический журнал, т. 40. № 7, стр. 434—438 (1987 г.)

УДК 541.15

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. Е. ЗУРНАДЖЯН, З. А. АКОПЯН,
Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1986

Рентгеноструктурным анализом установлено, что при облучении оксидов алюминия и кремния рубиновым лазером (694,3 нм) происходят фазовые превращения. Для оксида кремния оптимум дозы 125 имп. ($P=10$ МВт), образуется β -кристобалит, а для оксида алюминия при дозе 450 имп. образуется α - Al_2O_3 (корунд). Фазовые превращения объяснены терморазогревом и увеличением давления в результате ударной волны при облучении лазером.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Изучение физических и химических явлений, сопровождающих воздействие излучения лазеров на материалы, необходимо для совершенствования технологии лазерной обработки материалов и создания новых методов обработки.

В работах [1, 2] рассматриваются некоторые данные по теплофизике лазерной поверхностной термообработки материалов. Показано, что одним из основных результатов действия лазера на вещества является их нагрев, сопровождающийся изменением формы изделий, а также структурного и фазового состояния. Авторы работы [3] обнаружили, что при воздействии γ -лучей изменяется фазовый состав синтalloв. Под действием облучения происходит увеличение количества кристаллической фазы—основной и α -кварца. Увеличение кристаллической фазы происходит в результате роста уже имеющихся кристалликов. Прямое влияние γ -радиации в области доз 50—500 Гр наблюдали в работах [4, 5], в которых авторы предположили, что экстремальная зависимость кривых свойства—доза обусловлена биографическими дефекта-