ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LXXXIV 1987 4

ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

Г. Э. Сафарян, Р. О. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

Метод определения констант скорости радикально-цепных реакций при импульсном лазерном стимулировании

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 2/VI 1986)

Важными характеристиками радикально-цепных процессов, в частности радикальной полимеризации, являются среднее время жизни макрорадикалов (τ), а также величина K_p/K_0.

Наиболее распространенным методом определения констант радикально-цепных процессов является метод прерывистого освещения, который теоретически детально обсуждался в работе [1], был использован для изучения рекомбинации радикалов авторами [2]. Для жидкофазной полимеризации этот метод был впервые применен в работе [3]. Недостатком метода является, например, то, что требуется применение источника освещения с высокой степенью постоянства [1], важно также сохранение постоянства интервалов освещения и затемнения, и наконец, предполагается мгновенное начало и прекращение освещения всей реакционной кюветы одновременно, тогда как вращающийся диск осуществляет постепенное освещение и затемнение кюветы.

В настоящем сообщении рассмотрены случаи применения импульсных лазеров с изменяемой частотой повторения импульсов для определения τ и элементарных констант радикально-цепных процессов. Такая постановка задачи оправдана стабильностью лазерного излучения и высокой монохроматичностью. Кроме того, включение и выключение лазерного света происходит мгновенно. Экспериментально же различная частота повторения импульсов идентична применению вращающихся дисков с разными секторами. Создание такой методики связано с тем, что в последние годы импульсные лазеры часто применяются для стимулирования химических реакций, в том числе полимеризации [5 – 7].

Однако применение импульсного лазерного излучения в методе прерывистого освещения требует трансформации известной формулы [8] $W'_{\text{прер}}/W_{\text{непр}} \sim f(\tau)$, так как длительность светового времени ($T \approx 10^{-8}$ с) значительно меньше темнового ($t' = 1/\nu = 10^{-1} \div 10^{-2}$ с в зависимости от частоты повторения импульсов—ν), т. е. $m = t'/T \gg 1$ и $T/\tau \ll 1$, где m—отношение t'/T; τ—время жизни макрорадикалов, следовательно, $e^{T/\tau} \simeq 1+T$ и $t'/\tau \approx 1$. Легко показать, что принятые достаточно корректные допущения приводят к трансформации известной формулы в формулу (1):

$$W_{\text{прер}} / W_{\text{непр}} = (\tau / mT) \cdot \ln(1 + T\sqrt{m}/\tau), \qquad (1)$$

Время жизни макрорадикалов равно

$$\tau = 1/\sqrt{K_0 W_{\text{ин.}}^{\text{лаз}}}, \qquad (2)$$

где $W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}$ скорость инициирования при лазерном облучении. Подставляя (2) в (1), получим

$$W_{\text{прер}} / W_{\text{непр}} = \frac{1}{mT\sqrt{K_0 W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}}} \cdot \ln(1 + T\sqrt{mK W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}}). \qquad (3)$$

Так как скорость инициирования за время импульса лазерного облучения намного больше, чем при фотооблучении (при тех же средних мощностях они отличаются в T раз), а после импульса она убывает, то для среднего времени жизни макрорадикалов будет правильным выражение

$$\tau_0 = 1/\sqrt{K_0 W_{\text{ин}}^{\text{фото}}}, \qquad (4)$$

где $W_{\text{ин}}^{\text{фото}}$ — скорость фотоинициирования. В этом случае уравнение (3) примет следующий вид:

$$W_{\text{прер}} / W_{\text{непр}} = \frac{\tau_0}{t'} \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}^{\text{фото}}}{W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}}} \cdot \ln\left(1 + \frac{t'}{\tau_0} \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}}{m \cdot W_{\text{ин}}^{\text{фото}}}}\right). \qquad (5)$$

При отсутствии нелинейных эффектов в интервале рабочих мощностей скорость полимеризации при непрерывном лазерном облучении можно выразить формулой

$$W_{\text{непр}}^{\text{лаз}} = K_p / K_0^{0.5} \sqrt{W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}} \cdot [M]. \qquad (6)$$

Но так как непрерывный лазер с мощностью порядка нескольких сот кВт для тех же длин волн пока невозможно иметь, то в этом случае как непрерывный источник света можно применять фотоисточник со средней мощностью, соответствующей средней мощности лазерного излучения при максимальной частоте повторения импульсов. Подставляя (6) в (5) и разделив последнее на скорость полимеризации при фотооблучении, получаем уравнение

$$W_{\text{прер}} / W_{\text{непр}} = 1/P \cdot \ln(1 + P \cdot \sqrt{W_{\text{ин}}^{\text{лаз}} / m \cdot W_{\text{ин}}^{\text{фото}}}), \qquad (7)$$

где $P = t'/\tau_0$. Применимость формулы (7) нами опробована на примере инициированной азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) полимеризации в массе винилацетата (ВА), при стимулировании процесса азотным лазером АЛ—202 со следующими характеристиками излучения: $\lambda = 337{,}1$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Частота повторения импульсов варьировалась в пределах 1÷65 Гц, [АИБН] = 0,042 м/л, $T = 30°$С. мощность единичного импульса сохранялась постоянной — 140 кВт. Так как $W_{\text{ин}}^{\text{лаз}} = \beta_{\text{лаз}} \cdot f \cdot I^{\text{лаз}}$ и $W_{\text{ин}}^{\text{фото}} = \beta_{\text{фото}} \cdot f \cdot I^{\text{фото}}$, где $\beta_{\text{лаз}}$ и $\beta_{\text{фото}}$ — эффективности гомолиза инициатора при лазерном и фотооблучении соответственно, f — эффективность инициирования, $I^{\text{лаз}}$, $I^{\text{фото}}$ мощности излучения при лазерном и фотооблучении. Отношение $W_{\text{ин}}^{\text{лаз}} / W_{\text{ин}}^{\text{фото}}$ можно заменить:

$W_{\text{ин}}^{\text{лаз}}/W_{\text{ин}}^{\text{фото}}=\beta_{\text{лаз}}\cdot I^{\text{лаз}}/\beta_{\text{фото}}I^{\text{фото}}$. В ([9]) нами показано, что при вышеуказанных условиях $\beta_{\text{лаз}}=0{,}5\cdot\beta_{\text{фото}}$, кроме того при тех же средних мощностях $I^{\text{лаз}}/I^{\text{фото}}\approx 1/T$. В конечном счете получим

$$W_{\text{прер}}/W_{\text{непр}}=1/P\cdot\ln(1+P/\sqrt{2t'}), \qquad (8)$$

Соответствующая теоретическая зависимость $W_{\text{прер}}/W_{\text{непр}}$ от P при разных значениях t' показана на рис. 1. Получена экспериментальная зависимость $W_{\text{прер}}/W_{\text{непр}}\sim t'$, показанная на рис. 2. Совмещая кривые рис. 2 и рис. 1 путем наложения, при данном t', определены значения τ, усреднение которых дает $\tau=(5{,}1\pm 0{,}8)\cdot 10^{-2}$с, откуда по формуле из ([8]) вычислено значение $K_p/K_0=1{,}1\cdot 10^{-5}$, соответствующее порядку величин, приведенных в литературе ([10–14]). Значения K_p/K_0, определенные в работах ([10,11]), должны превышать истинные значения, так как смазывается четкость интервалов освещения и завышается, соответсвенно, значение τ.

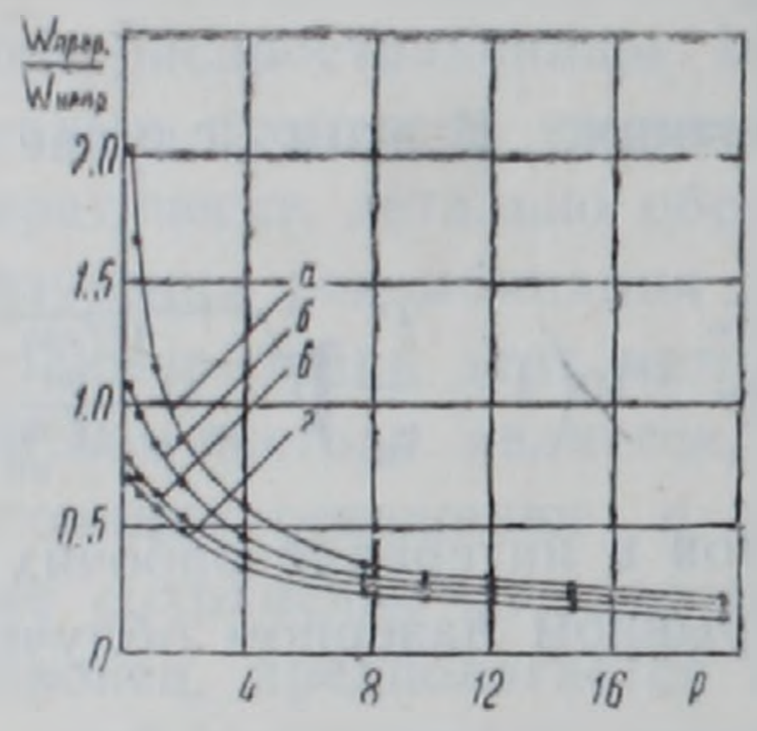

Рис. 1. Теоретические кривые зависимости отношения скорости полимеризации от P при прерывистом и непрерывном лазерном облучении при $t'=0{,}1(а)$; $0{,}4(б)$; $0{,}7(в)$; $0{,}83(г)$

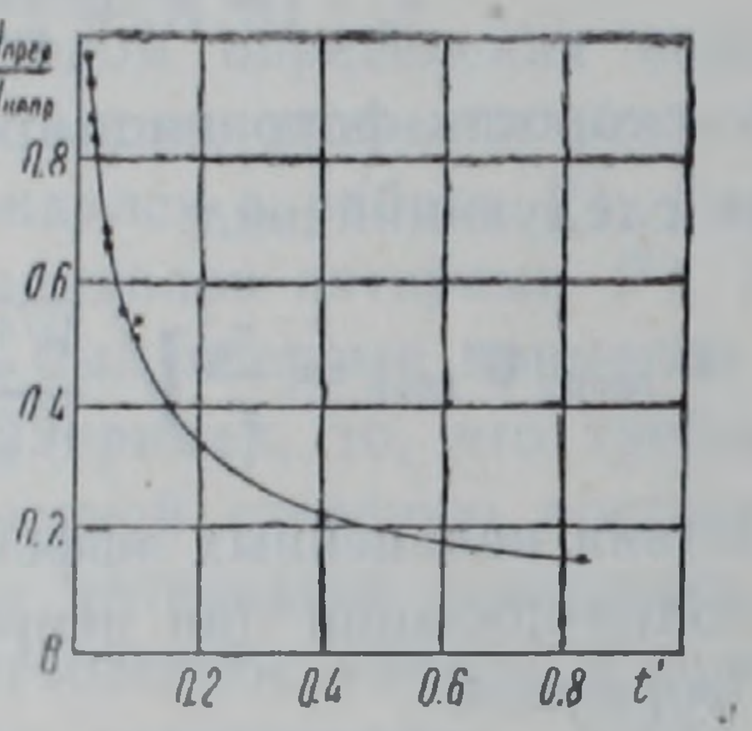

Рис. 2. Экспериментальная зависимость скорости полимеризации от t' при прерывистом и непрерывном лазерном облучении

Проведено также теоретическое и экспериментальное исследование полимеризации ВА в массе ([АИБН]$=0{,}042$ моль/л, $T=30°$C) при прерывистом, квазиимпульсном фотоосвещении. Источником служила ртутная лампа ДРШ—500 с комбинированным фильтром (10%-ный водный раствор медного купороса+стекло УФС—3), имеющим пропускание с $\lambda_{\text{макс}}=365$ нм ($\Delta\lambda=40$ нм). На дисках делались вырезы, которые обеспечивали при постоянной скорости вращения световое время $T_{\text{свет}}=3{,}03\cdot 10^{-3}$с. Увеличением числа вырезанных секторов увеличивалась частота повторения импульсов света, и темновое время (t') рассчитывалось по формуле $t'=1/\nu-T$. Созданные параметры прерывистого освещения соответствуют приблизительно одному порядку величин T, t', τ (а), при котором формула (1) будет иметь вид

$$W_{\text{прер}}/W_{\text{непр}}=\frac{m}{P(m+1)}\left|\ln\frac{(1+z_1)e^{P/m}+(1-z_1)e^{-P/m}}{2}+\right.$$
$$\left.+\ln\frac{1/z_2+P/m+P}{1/z_2+P/m}\right|. \qquad (9)$$

Формула (9) решена на ЭВМ при задаваемых значениях m и P, откуда получены семейства теоретических кривых функции $W_{прер}/W_{непр} \sim f(P)$ (рис. 3). Сочетанием экспериментальных данных (рис. 4) с теоретическими кривыми рис. 3 определено значение $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ с, откуда $K_p/K_0 = 2 \cdot 10^{-6}$. Надо отметить, что полученное значение, которое определено при условиях, идентичных условию (а), т. е. когда полимеризация все время протекает при нестационарной концентрации полимерных радикалов, совпадает с литературными ([15]) ($K_p/K_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ при 16°С). Из сравнения видно, что при применении метода

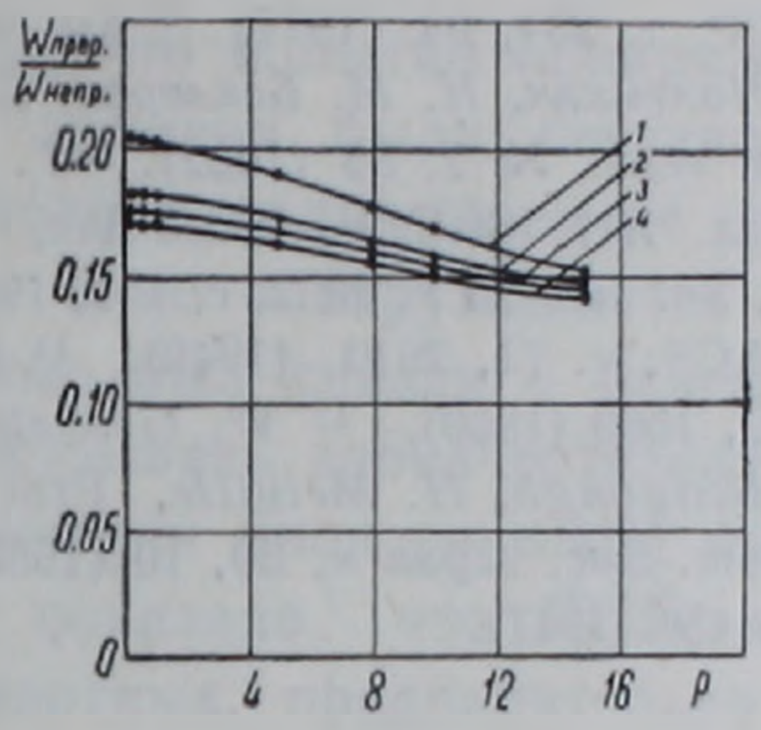

Рис. 3. Теоретические кривые функции $W_{прер}/W_{непр}$ от P при m=25,0(1); 28,0(2); 30,0(3); 32,0(4)

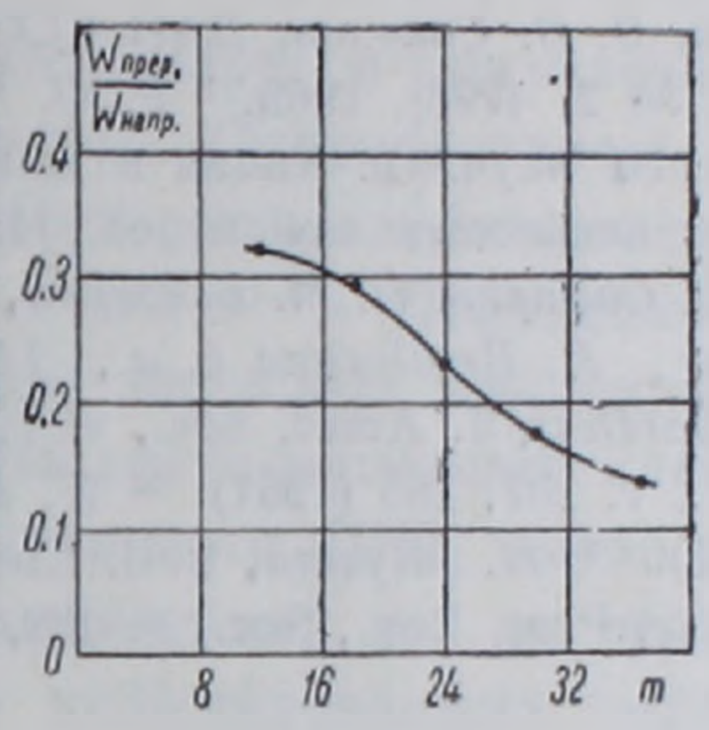

Рис. 4. Экспериментальная кривая функции $W_{прер}/W_{непр}$ от m при квазиимпульсном фотооблучении

прерывистого освещения при высоких скоростях вращения диска и большом количестве вырезов смазывается четкость включения и выключения светового интервала, что приводит к неточностям измерений и, соответственно, к занижению τ. Т. е. применение квазиимпульсных режимов облучения фотоисточниками приводит к большим неточностям, чем в методиках, описанных в ([10,11]) для малых скоростей вращения дисков и малого числа вырезов.

Таким образом, импульсные лазерные источники с большим набором частоты повторения импульсов можно рекомендовать для определения с большой точностью констант скоростей элементарных радикально-цепных процессов с использованием формулы (7).

Ереванский государственный университет

Գ. Է. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ՐԵՅԼԵՐՅԱՆ

Իմպուլսային լազերով հարուցված ռադիկալաշղթայական պրոցեսների տարրական հաստատունների որոշման մեթոդ

Առաջարկված է ընդհանուր մեթոդ և դուրս է բերված տեսական բանաձև բոլոր տեսակի իմպուլսային լազերներով հարուցված ռադիկալաշղթայական պրոցեսների տարրական հաստատունների որոշման համար, համաձայն հայտնի ընդհատ լուսավորման եղանակի։ Մեթոդի և բանաձևի ճշտությունը ստուգված է վինիլացետատի հարուցված պոլիմերման օրինակով։

Յույց է տրված, որ քվազիիմպուլսային ֆոտոճառագայթման ժամանակ, մակրոռադիկալների միջին կյանքի տևողության որոշումը բերում է անճշտությունների։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *L. Bateman, G. Gee*, Trans. Farad. Soc. v. 47, 155 (1951). [2] *И. М. Бельговский, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян*, Высокомолекулярные соединения, т. 6, 871(1964). [3] *P. D. Bartlett, C. G. Swain*, J. Am. Chem. Soc., v. 67, 2273(1945); v. 68, 2381 (1946). [4] *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, Наука, М., с. 111 (1966). [5] *В. Н. Генкин, В. В. Соколов*, ДАН СССР. т. 234, 94 (1977). [6] Ам. пат. № 3. 405. 045. С. А., 70, № 2, 4798j, 1969. [7] *Р. О. Чалтыкяч, Н. М. Бейлерян, Л. Х. Симонян и др.*, Межвуз. сб. науч. тр. Химия и хим. техн., № 2, 35 (1982). [8] *Г. П. Гладышев*, Полимеризация виниловых мономеров, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964. [9] *Р. О. Чалтыкян, Г. Э. Сафарян, Н. М. Бейлерян*, Уч. зап. ЕГУ, № 2, с. 152, 1985. [10] *M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua e. a.*, JACS, v. 71, 2610 (1949). [11] *H. Kwart, H. Brodbent, P. Bartlett*, J. Amer. Soc., v. 72, 1060 (1950). [12] *W. Grassie, H. Melville*, Proc. Roy. Soc., v. 207, 285 (1951). [13] *W. Bengough, H. Melville*, Proc. Roy. Soc., v. A230, 429 (1955). [14] *H. Miyama*, Bull. Chem. Soc. Japan v. 30, 10 (1957). [15] *G. Burnett, H. Melville*, Proc. Roy., Soc., v. 189, 456 (1947).