

# О ВОЗМОЖНОСТИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*И. И. Букин, В. И. Косяков*

Перспектива осуществления высокоскоростной полимеризации и новые возможности более глубокого анализа различных механизмов реакции привлекли внимание некоторых исследователей [1, 2] к изучению фотополимеризации под действием лазерного излучения. Результаты этих первых работ нельзя считать достаточно убедительными, поскольку конверсия мономера не превышала 1,5 %, а о контрольных опытах авторы не сообщают.

Для осуществления реакции фотополимеризации под действием излучения, например, рубинового лазера на длине волны 694 мк, на наш взгляд, существуют две возможности: сенсибилизированная красителями фотополимеризация и полимеризация по двухфотонному механизму. Анализ работ, посвященных исследованию закономерностей фотополимеризации в полихроматическом длинноволновом видимом свете [3—7], позволяет разделить все многообразие известных механизмов фотосенсибилизированния полимеризации на две группы: I — разложение сенсибилизирующих агентов (красителей в присутствии восстановителей) с образованием радикалов при поглощении света [3—5], II — перенос поглощенной сенсибилизатором энергии на молекулу мономера [6, 7]. Как правило, в первом случае фотоиницирование сопровождается изменением окраски (выцветанием) красителя, тогда как для второй группы механизмов изменение окраски сенсибилизирующих систем не характерно.

Фотоиницирование, протекающее по механизмам первой группы, является более эффективным и может приводить к очень высоким скоростям полимеризации [3]. Для проверки возможности осуществления фотополимеризации под действием излучения рубинового лазера по первому механизму мы выбрали систему: 7 М раствор акриламида в этиленгликоле, изученную в работах [3]. В качестве сенсибилизатора использовали краситель метиленовый голубой ( $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в сочетании с триэтаноламином ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Основываясь на данных работы [3], мы провели оценочный расчет эффекта при полимеризации этой системы под действием излучения рубинового лазера на длине волны 694 мк. Расчет показал, что для удобного в наших условиях образца для конверсии ~ 15 % потребуется поглощение системой 0,05 дж лазерного излучения. Облучение производили в невакуумированных цилиндрических ампулах с окном диаметром 6,5 мм и толщиной слоя поглощения 10 мм. При работе в режиме свободной генерации за один импульс излучения лазера с энергией ~ 1 дж в образце поглощается ~ 0,2 дж. 15 %-ная конверсия была получена в данной системе после облучения 20 импульсами, т. е. при поглощении образцом ~ 4 дж. Расхождение в величине требующейся энергии по данным [3] и по нашим измерениям следует, очевидно, отнести за счет высокой плотности излучения лазера, что могло увеличить удельный вес конкурирующих с полимеризацией процессов (рекомбинации радикалов и передачи цепи). Тем не менее полученная нами скорость полимеризации (без учета пост-эффекта) на три порядка превышала скорость полимеризации, достигнутую в работах [3], и составляла ~ 100 моль/л·сек. Как и в работах [3, 4], полимеризация этой системы сопровождалась выцветанием красителя. В контрольных опытах полимеризация практически не наблюдалась.

По второму механизму сенсибилизации удалось осуществить полимеризацию под действием лазерного излучения в системе: мономер (метилметакрилат) — краситель (зеленый антрахиноновый) — инициатор (перекись третичного бутила). Выцветания красителя не происходило. Однако

в этих экспериментах мы получали плохую воспроизводимость, и максимальный выход не превышал 5%.

Для осуществления фотополимеризации по двухфотонному механизму следует, очевидно, применять инициаторы, распадающиеся на радикалы при облучении светом с длиной волны  $\sim 350$  мкм. Желательно также использовать лазер в режиме «гигантских» импульсов, так как вероятность двухфотонного поглощения сильно возрастает с увеличением плотности (мощности) излучения. Нами была предпринята попытка провести полимеризацию метилметакрилата в присутствии 1% перекиси третичного бутила излучением рубинового лазера мощностью несколько мегаватт. Так как вакуумированные ампулы с мономером разрушались при облучении образцов (очевидно, из-за неоднородности плавленного стекла), мы использовали плоскопараллельные кюветы от спектрофотометра СФ-4, из которых воздух (кислород) не мог быть удален. Облучение образца десятью «гигантскими» импульсами мощностью 3 Мет не привело к сколько-нибудь заметной конверсии. Отрицательный результат этих опытов может быть, очевидно, объяснен недостаточной мощностью излучения и наличием кислорода, ингибирующего реакцию полимеризации.

#### Характеристики использованных в работе материалов

Метилметакрилат: т. кип. 100°,  $n_D^{20}$  1,4132,  $d^{20}$  0,935.  
Акриламид: т. пл. 84°.

#### Выводы

1. Сенсибилизированная красителями фотополимеризация под действием лазерного излучения в принципе осуществима и механизм ее, очевидно, не отличается от аналогичного в некогерентном свете.

2. Для осуществления фотополимеризации по двухфотонному механизму, имеющей известный теоретический интерес, требуются дополнительные исследования.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
9 III 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Week, 96, 113, 1965.
2. Chem. Engng, 72, 83, 1965.
3. C. S. Hsia Chen, J. Polymer Sci., A3, 1107, 1965; A3, 1807, 1965.
4. A. Shepp, S. Chaberek, R. Mac Neil, J. Phys. Chem., 66, 2583, 1962; S. Chaberek, R. J. Allen, A. Shepp, J. Phys. Chem., 69, 2842, 1965.
5. A. Vatanae, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1562, 1961.
6. Г. А. Корсуновский, Ж. физ. химии, 32, 1926, 1958.
7. M. Calvin, F. M. Huenneke, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4024, 1949.

---

## РЕГУЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

*М. С. Акутин, В. А. Карагин, Л. И. Рейтбурд*

За последнее время отмечалось [1, 2], что регулирование надмолекулярной структуры возможно не только изменением температурных условий плавления и кристаллизации, но и введением искусственных зародышей кристаллизации. В качестве зародышей могут служить вещества, химически не взаимодействующие с полимером и обладающие температурой плавления выше температуры плавления полимера (индиго, антрацен, силициловая кислота и т. д.) [2]. Введение искусственных зародышей кри-