

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ  
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
*n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА**

***B. L. Broude, A. A. Petrusъ***

Ранее были исследованы особенности фотополимеризации монокристаллов *n*-диэтинилбензола (ПДБ) и предложена схема этой реакции под действием УФ-излучения [1]. Кроме того, в работе [2] было проведено исследование изменения ИК-спектра поглощения в процессе твердофазной фотополимеризации ПДБ и показано, что по данным ИК-спектроскопии можно определить выход полимера.

В данной работе сделана попытка спектрального определения выхода реакции фотополимеризации ПДБ непосредственно под пучком УФ-излучения в интервале температур 77–300° К с целью изучения кинетики фотополимеризации. Определение выхода полимера производили по изменению поглощения образцом света с длиной волны 400 нм. Это позволило избежать трудностей, связанных с ИК-техникой, и тем самым значительно упростить методику эксперимента. Использование вместо порошка монокристаллов мономера, а также применение УФ-излучения имеет несомненные преимущества. Значительно уменьшается вклад поверхностных явлений, появляется возможность поляризационными методами определять кристалличность образующегося полимера. С другой стороны, применение УФ-излучения не приводит к дополнительной деструкции мономера и полимера, характерной для жестких излучений.

Экспериментальная установка была предназначена для контролируемого облучения образцов УФ-светом и измерения их спектров поглощения на любой стадии реакции фотополимеризации. Кювету с образцом помещали в термостат, позволяющий изменять температуру в диапазоне 77–300° К с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . С помощью монохроматора РПС-1 для облучения образца выводили ртутные линии лампы ДРШ-250. Выходная щель этого монохроматора проектировалась оптической системой на поверхность образца в виде узкой вертикальной полосы шириной 0,5 мм. Для исключения ошибки, связанной с нестабильностью свечения ртутной лампы, часть ее пучка, выходящего из монохроматора, отвечалась с помощью кварцевой присыпки в интегрирующую систему, которая давала сигнал, пропорциональный дозе облучения. Этот сигнал посыпался на один вход двухкоординатного потенциометра ПДС-021М.

Изменение спектра поглощения образца в процессе его облучения контролировали «читывающим» каналом, в котором использовалась лампа накаливания и стеклянный монохроматор УМ-2, оснащенный электроприводом. Выходная щель этого монохроматора также проектировалась в виде узкой полоски на кювету с образцом, причем эта полоса была в 2–3 раза уже полоски УФ-излучения. Пропущенный через образец «читающий» свет попадал на фотоумножитель. После усиления, сигнал, пропорциональный пропусканию образца на длине волны  $\lambda_{\text{чит}}$ , подавался на второй вход двухкоординатного потенциометра при измерении зависимости пропускания образца от поглощенной дозы УФ-света. Для получения спектра поглощения полимера сигнал после усилителя направлялся на вход самопишущего потенциометра ЭПП-09, а изменение длины волны «читающего» луча фиксировалось на этом же потенциометре с помощью меток.

Благодаря малой ширине пучков света, проектируемых на кювету с образцом, оказалось возможным на одном монокристалле осуществлять пять — шесть замеров при различных температурах. Длину волны «читающего» света выбирали в диапазоне 300–500 нм, где мономер прозрачен и поглощение связано только с образующимся под действием облучения полимером. При анализе спектра полимера изменили величину:

$$\frac{I_{\text{чит}}}{I_0 \text{чит}} = \exp \left( -\mu \int_0^l P(x) dx \right),$$

где  $\mu$  — коэффициент поглощения полимера при  $\lambda_{\text{чит}}$ ,  $l$  — толщина образца,  $P(x)$  — объемная концентрация полимера в точке  $x$  по толщине образца. Измерения спект-

ра поглощения полимера, образованного при разных дозах  $D$ , показали, что в диапазоне 400—500 нм

$$\mu_{400} \left( \int_0^l P(x) dx \right)_{D_1} / \mu_{400} \left( \int_0^l P(x) dx \right)_{D_2} = \mu_\lambda \left( \int_0^l P(x) dx \right)_{D_1} / \mu_\lambda \left( \int_0^l P(x) dx \right)_{D_2}$$

и такие соотношения имеют место при всех исследованных температурах. Поэтому для получения из экспериментальных данных величины, пропорциональной  $\int_0^l P(x) dx$  и зависящей от  $D$ , можно воспользоваться любой длиной волны «читающего» света в диапазоне 400—500 нм.

На рис. 1 показаны полученные вышеописанным образом зависимости величин, пропорциональных  $\int_0^l P(x) dx$ , от  $D$  при различных температурах.

Для проведения полимеризации использовали линию ртути 253,7 нм. Видно, что вначале наблюдается период индукции, который особенно отчетлив

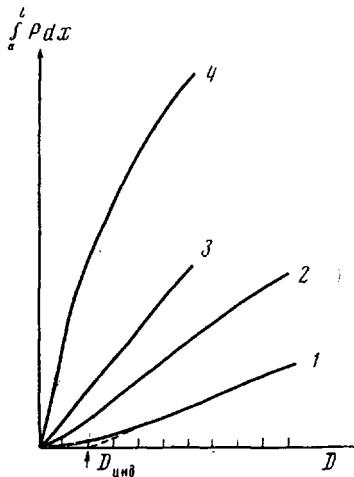


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от дозы облучения при 77—100 (1); 150 (2); 200 (3) и 300° К (4)

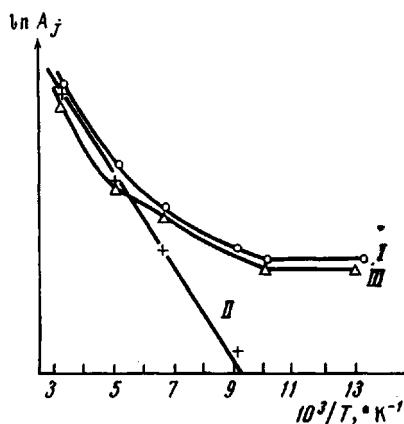


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации и времени индукционного периода от обратной температуры (см. текст)

при низких температурах. С увеличением поглощенной дозы скорость полимеризации увеличивается и затем до некоторого выхода остается постоянной (линейный участок). При дальнейшем увеличении поглощенной дозы скорость образования полимера уменьшается. Это уменьшение скорости полимеризации можно объяснить следующим образом. С одной стороны, возникающие полимерные цепи приводят к росту внутренних напряжений в кристалле мономера, следствием чего является существование некой предельной концентрации полимера. С другой стороны, по мере увеличения концентрации полимера все большая и большая часть падающего на образец УФ-излучения поглощается полимером и не может участвовать в реакции фотополимеризации.

Из изложенного следует, что для нахождения истинной скорости полимеризации следует использовать начальные участки кинетических кривых,

когда концентрация полимера по всей толщине образца еще достаточно мала. Полученная таким образом зависимость скорости полимеризации  $v$  от температуры приведена на рис. 2 (кривая I). Скорость полимеризации плавно падает с температурой и при  $100^\circ$  и ниже становится постоянной. Там же (кривая II) приведена зависимость  $\ln(v - v_0)$  от обратной температуры, где  $v_0$  — скорость полимеризации при  $100^\circ\text{K}$ . Из этой зависимости следует, что при полимеризации происходит два процесса. Скорость первого не зависит от температуры. Второй процесс с энергией активации  $E \sim 1,4 \text{ ккал/моль}$ . При температуре ниже  $100^\circ\text{K}$  вклад активационного процесса незначителен, и скорость реакции определяется в основном безактивационным процессом. Механизм безактивационного процесса пока не ясен. Предположению, что таким процессом является димеризация, противоречит очень широкий и бесструктурный спектр поглощения образующегося продукта при низкой температуре.

На кривой III (рис. 2) представлена зависимость времени индукции от обратной температуры, где величина, пропорциональная этому времени, определялась экстраполяцией линейного участка кинетической кривой до величины нулевого выхода. Из совпадения этой кривой с зависимостью скорости полимеризации от температуры и при предположении мономолекулярного механизма обрыва цепи получаем, что энергия активации обрыва цепи  $E_0$  равна  $1,5 \text{ ккал/моль}$  при высоких температурах. Тогда для энергии активации роста цепи  $E_p$  получаем  $2,9 \text{ ккал/моль}$ , поскольку  $E = E_p - E_0$ .

Пользуемся случаем выразить благодарность Е. Б. Гордону за обсуждение полученных в работе результатов.

### Выводы

Полученные результаты по температурной зависимости скорости фотополимеризации монокристаллов параэтиенилбензола показывают, что скорость полимеризации монотонно уменьшается с понижением температуры и при температуре ниже  $\sim 100^\circ\text{K}$  становится постоянной и температурно независимой.

Процесс полимеризации можно представить как сумму активационного и безактивационного процессов.

Институт физики твердого тела  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 VI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Броуде, В. Г. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
2. В. Л. Броуде, С. П. Крылова, Высокомолек. соед., Б13, 372, 1971.

УДК 541.64:539.37

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО БОРНОГО АНГИДРИДА

Г. М. Барченев, Г. Д. Абросимова

Начиная с классических работ Захариазена, большинство исследователей придерживается того мнения, что в основе строения стеклообразующих окислов, например, таких как стеклообразные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , лежат непрерывные пространственные или линейные структуры. К такой точке зрения приходят авторы монографий о неорганических стеклах [1—4]. Эти особенности структуры свидетельствуют о том, что стеклообразователи являются неорганическими полимерами.