

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1982

УДК 541(14+64)

ЭВОЛЮЦИЯ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ФОТОСТАРЕНИЯ*Битюрин Н.М., Генкин В.Н., Соколов В.В.*

Исследована пространственно-временная эволюция процесса фотостарения, сопровождающегося ростом поглощения. Показано, что в целом ряде наиболее важных случаев фотостарение приводит к образованию предельного слоя, профиль поглощения которого далее при воздействии света не меняется. В простейших случаях эволюция состаренного слоя представляет собой процесс движения этого профиля в глубь образца («волна старения»). Получены соотношения, связывающие структуру профиля поглощения и время образования предельного слоя с механизмами, ответственными за фотостарение.

Увеличение поглощения света, которым, как правило, сопровождается фотостарение полимеров, может приводить к локализации фотохимических процессов в приповерхностном слое. В работе [1] показано, что толщина и профиль коэффициента поглощения такого слоя при достаточно длительных экспозициях достигают предельных значений, которые практически не меняются при дальнейшем освещении.

Естественно, что детали профиля поглощения в слое, доза, необходимая для его достижения, а также характер эволюции зависят от фотохимических механизмов старения.

Цель настоящей работы — получение таких зависимостей для простейших фотохимических процессов при воздействии монохроматического излучения.

Рассмотрение процессов фотостарения будем проводить в тех же предположениях, что и в работе [2], т. е. будем считать воздействие света на полимер локальным и безынерционным; иными словами, в данной работе предполагается, что характерные размеры состаренного слоя велики по сравнению с диффузионной длиной активных продуктов, ответственных за старение, а время протекания соответствующих элементарных химических реакций после поглощения кванта света мало по сравнению со временем установления предельного профиля коэффициента поглощения.

В этих предположениях процесс нарастания поглощения можно описать системой

$$\begin{cases} \partial I(x, t)/\partial x = -\alpha(x, t)I(x, t) & I(0, t) = I_0 \\ \partial \alpha(x, t)/\partial t = f(\alpha, I) & \alpha(x, 0) = \alpha_0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $x$  — расстояние от поверхности,  $t$  — время облучения,  $I(x, t)$  — интенсивность света, которая на поверхности образца ( $x=0$ ) предполагается постоянной ( $I_0$ ),  $\alpha(x, t)$  — коэффициент поглощения, постоянный по объему ( $\alpha_0$ ) до начала облучения.

Первое уравнение — это закон Ламберта — Бера для интенсивности излучения в поглощающей среде, а второе указывает на то, что рост поглощения в заданной точке определяется величиной поглощения и интенсивностью света в этой точке. Вид функции  $f(\alpha, I)$  зависит от характера фотохимических процессов. Рассмотрим случай, когда  $f(\alpha, I)$  можно представить в виде

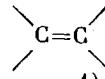
$$f(\alpha, I) = \beta \alpha^\delta I^\gamma \quad (2)$$

Здесь  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от сечения фотохимического процесса. Чтобы выяснить смысл параметров  $\delta$  и  $\gamma$  при-

мем, что поглощающие продукты образуются в ходе реакции порядка  $s$  по фотовозбужденным молекулам концентрации  $[R]$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = a[R]^s, \quad (3)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Соотношение (3) может описывать, в частности, образование двойных связей  при радикальной деструкции в отсутствие кислорода [3] (при этом  $s=1$ ) или, скажем, образование перекисей и кетонов при фотокислении полиолефинов [4, 5].

Что касается концентрации  $[R]$ , то в квазистационарном режиме она определяется балансом поступления и расхода фотовозбужденных молекул

$$\alpha^m I^p - k_0 [R]^r = 0 \quad (4)$$

Первое слагаемое описывает поступление  $R$  за счет поглощения света,  $p$  — порядок процесса по числу возбуждающих квантов (как правило, в условиях низкой интенсивности основную роль играют однофотонные процессы ( $p=1$ ), однако существенный вклад могут давать иногда и многофотонные процессы (см., например, работу [6]));  $m$  — порядок реакции инициирования по образующимся при фотостарении поглощающим центрам (если активные молекулы (радикалы) образуются за счет фотосенсибилизатора, концентрация которого не меняется в ходе процесса, то  $m=0$ , если же под действием света разлагается, например, гидроперекись, которая сама является продуктом реакции, то  $m=1$ ).

Второе слагаемое описывает расход  $R$ . Для мономолекулярных реакций обрыва  $r=1$ , для бимолекулярных  $r=2$  и т. д. Таким образом, из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\delta = sm/r \quad \gamma = ps/r \quad (5)$$

Сразу следует оговорить, что в сложных фотохимических процессах с большим количеством промежуточных стадий  $\delta$  и  $\gamma$  могут описывать фотостарение в целом, хотя их величины уже не будут соответствовать равенствам (5). Более того, в общем случае  $f(\alpha, I)$  не описывается соотношением (2) (см., например, работу [7]). Тем не менее характер старения можно представить на основании решений системы (1), (2) при разных  $\delta$  и  $\gamma$  и разных начальных условиях  $\alpha(x, 0)$ .

Общий анализ системы (1), (2) начнем с рассмотрения поглощения на поверхности полимера  $\alpha(0, t)$ . Для  $x=0$

$$\frac{\partial \alpha(0, t)}{\partial t} = \beta \alpha^\delta(0, t) I_0^\gamma \quad (6)$$

Решение уравнения (6) имеет вид

$$\frac{\alpha(0, t)}{\alpha_0} = \begin{cases} [1 + \alpha_0^{\delta-1} \beta I_0^\gamma (1-\delta)t]^{\frac{1}{1-\delta}} & \delta \neq 1 \\ \exp(I_0^\gamma \beta t) & \delta = 1 \end{cases} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что с ростом экспозиции поглощение на поверхности неограниченно возрастает, обращаясь формально в бесконечность, либо при бесконечно длительной экспозиции для  $\delta \leq 1$ , либо для  $\delta > 1$  за конечное время

$$t^* = \alpha_0^{1-\delta} \beta^{-1} (\delta-1)^{-1} I_0^{-\gamma} \quad (8)$$

Физически значение  $\alpha$  всегда конечно, и проводимый здесь анализ имеет смысл лишь для времен, меньших чем  $t^*$ .

Решение системы уравнений (1), (2) можно найти для произвольных  $x$  (см. Приложение). Оно в неявной форме выражается через спец-

функции

$$\frac{\alpha_0}{\alpha} F \left[ \frac{1}{2-\delta}, 1, \frac{1}{2-\delta} + 1, \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^{\delta-2} \right] - \\ - \frac{\alpha_0}{\alpha(0, t)} F \left[ \frac{1}{2-\delta}, 1, \frac{1}{2-\delta} + 1, \left( \frac{\alpha(0, t)}{\alpha_0} \right)^{\delta-2} \right] = \frac{\gamma \alpha_0 x}{2-\delta} \quad \text{для } \delta < 2 \quad (9a)$$

$$\left( \frac{\alpha_0}{\alpha} \right)^{\delta-1} F \left[ \frac{\delta-1}{\delta-2}, 1, \frac{\delta-1}{\delta-2} + 1, \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^{2-\delta} \right] - \\ - \left( \frac{\alpha_0}{\alpha(0, t)} \right)^{\delta-1} F \left[ \frac{\delta-1}{\delta-2}, 1, \frac{\delta-1}{\delta-2} + 1, \left( \frac{\alpha(0, t)}{\alpha_0} \right)^{2-\delta} \right] = \\ = \gamma x \frac{\delta-1}{\delta-2} \alpha_0 \quad \text{для } \delta > 2 \quad (9b)$$

$$E_1 \left( \ln \frac{\alpha}{\alpha_0} \right) - E_1 \left( \ln \frac{\alpha(0, t)}{\alpha_0} \right) = \gamma x \alpha_0 \quad \text{для } \delta = 2 \quad (9v)$$

Здесь  $F(a, b, c, z)$  — гипергеометрическая функция,  $E_1$  — показательная интегральная функция [8]. Следует отметить, что для рациональных  $\delta$  уравнения (9а) и (9б) могут быть выражены через элементарные функции.

Важной особенностью решений уравнений (9а)–(9в) является тот факт, что их можно, перенося второе слагаемое в правую часть и решая получившееся уравнение относительно  $\alpha$ , представить в виде

$$\alpha(x, t) = \psi(x + \varphi(t)) \quad (10)$$

Функция  $\varphi(t)$  обращается в нуль при  $t \rightarrow t^*$  для  $\delta > 1$  или при  $t \rightarrow \infty$  для  $\delta < 1$  и

$$\alpha(x, t) \rightarrow \psi(x),$$

где  $\psi(x)$  имеет формально особенность при  $x=0$  (рис. 1). В ряде важных случаев, как мы увидим ниже, приближение  $\alpha(x, t)$  к  $\psi(x)$  будет сопровождаться полной экранировкой излучения. В этом смысле  $\psi(x)$  есть предельный профиль состаренного слоя.

Для меньших  $t$   $\alpha(x, t)$  представляет собой, как видно из выражения (10), все тот же предельный профиль  $\psi(x)$ , но с особенностью при  $x = -\varphi(t)$ , т. е. в данный момент времени  $t_0$   $\alpha(x, t)$  в области  $x > 0$  является частью предельного профиля, начало которого помещено в точку  $x = -\varphi(t)$ . При  $t=0$   $\varphi(t)$  обращается в бесконечность, а  $\alpha(x, t)$  соответственно в  $\alpha_0$ . На рис. 1 представлен профиль состаренного слоя для нескольких последовательных моментов времени.

Таким образом, эволюцию состаренного слоя для  $x > 0$  можно рассматривать как смещение (наползание) предельного состарения профиля из области  $x = -\infty$  со скоростью, определяемой  $\varphi(t)$  («волна старения»). Этот результат может оказаться важным для проблем прогноза стойкости и ускоренных испытаний полимеров, если, конечно, упрощенное описание (2) достаточно адекватно.

Остановимся на свойствах профиля состаренного слоя. Используя свойства гипергеометрической функции [8], можно убедиться, что  $\psi(x)$  — монотонно убывающая функция  $x$  (рис. 1). При этом для малых  $x$  ( $x \rightarrow 0$ )

$$\psi(x) \cong \frac{2-\delta}{\gamma x} \quad \delta < 2 \\ \psi \ln \frac{\psi}{\alpha_0} \cong \frac{1}{\gamma x} \quad \delta = 2 \quad (11)$$

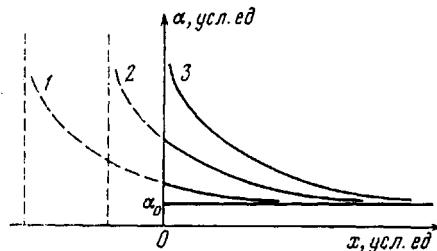
$$\psi(x) \cong \alpha_0 / \left( \gamma \alpha_0 x \frac{\delta-1}{\delta-2} \right)^{\frac{1}{\delta-1}} \quad \delta > 2$$

При больших  $x$  ( $x \rightarrow \infty$ ) для всех  $\delta$

$$\psi(x) \cong \alpha_0(1 + \exp(-\gamma\alpha_0 x)) \quad (12)$$

При описании эксперимента может оказаться, что существенны несколько процессов с разными  $\delta$  и  $\gamma$ . Поэтому полезно отметить соотношение профилей при разных значениях  $\delta$  и  $\gamma$ . Для малых  $x$  при заданном  $\gamma$ , как следует из асимптотического выражения (11),  $\psi(x)$  (при заданном  $x$ ) убывает с ростом  $\delta$ . Можно показать, что этот вывод справедлив и при произвольных  $x$ . Что касается зависимости от  $\gamma$  при фиксированном  $\delta$ , то, согласно выражениям (9а)–(9в), профили с различными  $\gamma$  получаются друг из друга простым изменением масштаба по  $x$ , и с увеличением  $\gamma$  в выбранной точке  $x$  профиль понижается. Таким образом, при фиксировании одного из параметров ( $\delta$  или  $\gamma$ ) увеличение другого приводит к общему опусканию профиля  $\psi(x)$ . Как видно из формул (11) и (12), при

Рис. 1. Профиль коэффициента поглощения в последовательные моменты времени:  $x > 0$  – область, занятая образцом;  $\alpha_0$  – начальное поглощение; 1 – профиль при  $t = t_1$ , 2 – профиль при  $t = t_2 > t_1$ , 3 – профиль при  $t = t^*$  для  $\delta > 1$ , при  $t = \infty$  для  $\delta \leq 1$ . Эволюция представляется как трансляция предельного профиля из  $x = -\infty$  без изменения формы



разных значениях  $\delta$  и  $\gamma$  кривые  $\psi(x)$  могут, вообще говоря, пересекаться.

Зная профили наведенного светом поглощения при различных  $\delta$  и  $\gamma$ , можно предсказать примерное поведение состаренного слоя и при функции  $f(\alpha, I)$  более сложного вида, чем зависимость (2). Например, если

$$f(\alpha, I) \sim \alpha^\delta I^\gamma \text{ при } I \rightarrow 0, \quad \alpha \rightarrow \alpha_0, \quad (13)$$

то можно показать, что при достаточно больших  $x$  профиль предельно состаренного слоя

$$\psi(x) \cong 1 + A \exp(-\gamma_1 \alpha_0 x),$$

где  $A$ , вообще говоря, зависит от вида  $f$ . Следует также ожидать, что если

$$f(\alpha, I) \sim \alpha^\delta I^\gamma \text{ при } \alpha \rightarrow \infty, \quad (14)$$

то асимптотическое поведение слоя при  $x \rightarrow 0$ , по крайней мере для  $\delta < 2$ , будет описываться соотношением (11).

Следует подчеркнуть, что непосредственный интерес представляет не только  $\alpha(x, t)$ , но и оптическая плотность того или иного участка образца между сечениями  $x_1$  и  $x_2$ .

$$D(x_1, x_2) = 0,43 \int_{x_1}^{x_2} \alpha(x, t) dx \quad (15)$$

Эффект экранировки означает, что  $D(0, x) \rightarrow \infty$  для любого конечного  $x$ . Из асимптотических формул (11) следует, что экранировка в рамках уравнений (1), (2) достигается только при  $\delta \leq 2$ .

При  $\delta > 2$  полной экранировки не получается и, следовательно, эволюция состаренного слоя будет продолжаться и при  $t > t^*$ , вне области применимости исследованных уравнений.

В эксперименте именно оптическая плотность доступна непосредственному измерению. Выразить  $D(x_1, x_2)$  через  $\alpha$  простым способом можно, используя соотношения (15) и выражение (II.4) приложения, если рассматривать  $x$  как функцию  $\alpha$ .

$$D(x_1, x_2) = \begin{cases} 0,43\gamma^{-1}\{\ln(1 - [\alpha(x_1, t)/\alpha_0]^{2-\delta}) - \ln(1 - [\alpha(x_2, t)/\alpha_0]^{2-\delta})\} & \delta \neq 2 \\ 0,43\gamma^{-1}\{\ln(\ln[\alpha(x_1, t)/\alpha_0]) - \ln(\ln[\alpha(x_2, t)/\alpha_0])\} & \delta = 2 \end{cases} \quad (16)$$

Соотношение (16) справедливо для любого момента времени. Это следует из волнового характера эволюции состаренного слоя, поскольку профиль поглощения между значениями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  не меняется во времени, а лишь смещается по оси  $x$ .

Теперь следует обсудить вопрос о времени установления состаренного слоя. Формально, это есть время обращения в бесконечность оптической плотности  $D(0, x)$  для любого конечного  $x$ . Для  $\delta \leq 2$  это есть время обращения  $\varphi(t)$  в нуль, или  $\alpha(0, t)$  в бесконечность. Для  $\delta > 1$  это, как уже отмечалось, конечный интервал времени  $t^*$  (соотношение (8)).

При  $\delta < 1$   $t^* = \infty$ , но для любой наперед заданной глубины  $x > 0$  изменение  $\alpha(x, t)$  практически прекращается за конечное время  $\tau$ .

Действительно, используя асимптотическое выражение (11) для достаточно малых  $x$  и пользуясь соотношением (10) при больших значениях  $t \left( \frac{\alpha(0, t)}{\alpha_0} \gg 1 \right)$ , найдем

$$\alpha(x, t) \approx (2-\delta)/\gamma \left( x + \frac{2-\delta}{\gamma \alpha(0, t)} \right) \quad (17)$$

Таким образом, если задаться значением  $x^*$ , то с заданной точностью  $\Delta$  можно указать значение

$$\alpha^*(0, \tau) = (2-\delta)/\gamma x^* \Delta \quad (18)$$

и соответственно, согласно выражению (7), значение

$$\tau = \left( \frac{2-\delta}{\gamma x^* \Delta} \right)^{1-\delta} \frac{1}{\beta I_0^\gamma (1-\delta)}, \quad (19)$$

начиная с которого профиль слоя для  $x > x^*$  не меняется.

Отметим, что если функция  $f(\alpha, I)$  не имеет вида (2), но обладает асимптотическим поведением (14), то для оценок времени установления можно пользоваться указанными выше формулами (8), (18) и (19) при  $\delta = \delta_2$ ,  $\gamma = \gamma_2$  (выражение (14)).

Выпишем явный вид  $\psi(x)$  и  $\varphi(t)$  в простейших случаях, которые можно реализовать в эксперименте. Так, для инициирования с помощью фотосенсибилизатора, расход которого в ходе реакции не существен ( $\delta = 0$ ), имеем из выражений (9) и (10)

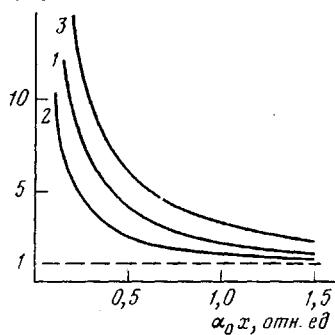
$$\psi(x) = \alpha_0 \operatorname{cth} (\gamma \alpha_0 x / 2) \quad (20a)$$

$$\varphi(t) = (\gamma \alpha_0)^{-1} \ln (1 + 2\alpha_0 / \beta I_0^\gamma t) \quad (20b)$$

( $\psi(x)$  представлена на рис. 2, кривая 1). Время установления  $\tau$  при  $\gamma = 1$ , согласно соотношению (19), составляет

$$\tau = 2(x^* \Delta \beta I_0)^{-1} \quad (21)$$

Рис. 2. Предельный профиль поглощения для ряда частных случаев: 1 —  $\delta = 0$ ,  $\gamma = 1$ ; 2 —  $\delta = -1$ ,  $\gamma = 1$ ; 3 —  $\delta = 1/2$ ,  $\gamma = 1/2$



Полагая для определенности  $x^* \sim 0,1 \alpha_0^{-1}$ ,  $\Delta \sim 0,1$ , а сечение фотохимического процесса  $\beta \alpha_0^{-1} \sim 10^{-22} - 10^{-24} \text{ м}^2$ , найдем, что при потоке  $I \sim 10^{20} \text{ квант}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , характерном для экспериментов с ртутной лампой низкого давления [1], значение  $\tau$  составит от единиц до сотен часов.

Случай цепной реакции с вырожденным фоторазветвлением цепи при однофотонном инициировании и мономолекулярном обрыве  $s = m = r = 1$  (уравнения (3) и (4)), следовательно,  $\delta = \gamma = 1$  (формула (5)), подробно обсуждался ранее [2]. Для справки приведем  $\psi(x)$  (рис. 2, кривая 2) и  $\varphi(t)$  для этого случая

$$\psi(x) = \alpha_0 [1 + \exp(-\alpha_0 x)]^{-1} \quad (22a)$$

$$\varphi(t) = -(\alpha_0)^{-1} \ln [1 - \exp(-\beta I_0^\gamma t)] \quad (22b)$$

Здесь характерное время

$$\tau = (\beta I_0)^{-1}, \quad (23)$$

где  $\beta$  уже имеет смысл сечения фотохимического процесса. Время  $\tau$ , вообще говоря, зависит от  $x^*$  и  $\Delta$ , но зависимость эта логарифмически слабая и здесь опущена. Легко видеть, сравнивая выражения (22) и (23), что во втором случае время установления существенно короче. В силу важной роли радикальных процессов фотостарения [5] частный случай реакций с вырожденным разветвлением цепи и с бимолекулярным обрывом представляет особый интерес ( $s=m=1$ ,  $r=2$  и, следовательно,  $\gamma=\delta=1/2$ ). Поэтому здесь выпишем выражения для  $\psi(x)$  и  $\phi(t)$ , хотя они выглядят довольно громоздко. Значение  $\psi(x)$  из уравнений (9а)–(9в) удается получить лишь в неявном виде

$$\ln[(1+\psi/\alpha_0+\psi^2/\alpha_0^2)(1-\psi/\alpha_0)^{-2}] - \sqrt{12} \operatorname{arcctg} \left( 2\psi/\sqrt{3} \alpha_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 2\alpha_0 x \quad (24a)$$

$$\phi(t) = (\gamma\alpha_0)^{-1} [0,5 \ln[1+6(2+ut)(ut)^{-2}] - \sqrt{3} \operatorname{arcctg} \left( \sqrt{3} + \frac{ut}{\sqrt{3}} \right)], \quad (24b)$$

где

$$u = \beta I_0^{\frac{1}{2}} \alpha_0^{-\frac{1}{2}},$$

$$\tau = \left( \frac{12}{\alpha_0 x^* \Delta} \frac{\alpha_0}{I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (25)$$

Здесь  $\beta$  имеет более сложную структуру. Можно показать, что

$$\beta = \sigma \sqrt{\frac{\eta}{k_0}} \cdot z,$$

где  $\sigma$  – сечение поглощения,  $\eta$  – квантовый выход реакции фотоиницирования,  $z$  – константа скорости реакции продолжения цепи.

Время старения, таким образом, зависит от целого ряда параметров, которые априорно известны хуже, чем по порядку величины, и приводить здесь оценку не имеет смысла.

Проведенный выше анализ пространственной структуры состаренного слоя показывает, что профиль слоя является отражением процессов, ответственных за фотостарение и, следовательно, его можно использовать для изучения этих процессов. Попытка такого изучения на примере ПВХ предпринята в работе [9], где показано, что профиль формируется в ходе фотовырожденной реакции при участии как бимолекулярных, так и мономолекулярных процессов обрыва, при этом первые доминируют вблизи поверхности, а вторые в глубине состаренного слоя. Таким образом, в эксперименте реализован случай, промежуточный между двумя последними, рассмотренными здесь ( $\delta=\gamma=1$  и  $\delta=\gamma=1/2$ ).

Несомненный интерес представлял бы эксперимент по фотоокислению полиолефинов, где к настоящему времени установлены основные черты соответствующих фотохимических процессов [5].

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Запишем систему (1), (2) в безразмерном виде, заменив

$$I \rightarrow I/I_0; \quad x \rightarrow \alpha_0 x, \quad t \rightarrow \beta \alpha_0^{\delta-1} I_0^\gamma t,$$

тогда

$$\begin{cases} \partial I / \partial x = -\alpha I & \alpha(x, 0) = 1 \\ \partial \alpha / \partial t = \alpha^\delta I^\gamma & I(0, t) = 1 \end{cases} \quad (II.1)$$

Заменой  $I^\gamma = v$  система (II.1) приводится к виду

$$\begin{cases} \partial v / \partial (\gamma x) = -\alpha v \\ \partial \alpha / \partial t = \alpha^\delta v \end{cases} \quad (II.2)$$

Исключая  $v$  из второго уравнения и меняя после этого в первом уравнении порядок дифференцирования по  $x$  и  $t$ , получаем для  $\delta \neq 2, \delta \neq 1$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial(\alpha^{-\delta+1})}{\partial(\gamma x)} + \frac{1-\delta}{2-\delta} \cdot \alpha^{2-\delta} \right) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Из выражения (II.3) и начальных условий получаем

$$\frac{\partial \alpha}{\partial(\gamma x)} = \frac{1}{2-\delta} (\alpha^\delta - \alpha^2) \quad (\text{II.4})$$

Соотношение (II.4) справедливо и для  $\delta=1$ .

Из выражения (II.4) с учетом граничных условий получим

$$(2-\delta) \int_{\alpha}^{\alpha(0,t)} \frac{\alpha^{-\delta} d\alpha}{1-\alpha^{2-\delta}} = -\gamma x \quad (\text{II.5})$$

или

$$(2-\delta) \int_{\alpha(0,t)}^{\infty} \frac{\alpha^{-\delta}}{\alpha^{2-\delta}-1} d\alpha - (2-\delta) \int_{\alpha}^{\infty} \frac{\alpha^{-\delta}}{\alpha^{2-\delta}-1} d\alpha = -\gamma x \quad (\text{II.6})$$

Из соотношения (II.6), сделав соответствующие замены переменных и используя интегральное представление гипергеометрической функции [8]

$$F(a, b, c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \int_0^z t^{a-1} (1-t)^{c-a-1} (1-zt)^b dt,$$

получим выражение (8).

Аналогично рассматривается случай  $\delta=2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2064.
- Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 221.
- Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 240.
- Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 391.
- Шляпникова В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1979, с. 66.
- Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976.
- Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1191.
- Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамовича М. А., Стиган И. М.: Наука, 1979, с. 370, 56.
- Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 101.

Институт прикладной физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16.IX.1980

#### EVOLUTION OF INDUCED ABSORPTION IN POLYMERS FOR VARIOUS MECHANISMS OF PHOTOAGEING

*Bityurin N. M., Genkin V. N., Sokolov V. V.*

#### Summary

The space-time evolution of the photoageing process accompanied by an increase of absorption has been studied. For some most important cases the formation of the limit layer was shown with the absorption profile being constant under the further light action. For the simplest cases the evolution of the aged layer is the process of the motion of this profile into the sample («ageing wave»). The relations between the structure of the absorption profile and the time of the limit layer formation and mechanisms responsible for the photoageing are derived.