

7. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 43.
8. Калинина Н. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 10, с. 3.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
10. Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Строение и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 193.
11. Степанов В. А. В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л.: Наука, с. 10.
12. Пахомов П. М., Слуцкер Г. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1072.
13. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
14. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
15. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 585.
16. Бывших М. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Лесотехн. академия, 1963. 219 с.
17. Prodehl A. Z. Vereins dtsch. Ingr., 1931, B. 75, N 36, S. 1217.
18. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 941.
19. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1020.
20. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 495.
21. Иванов Ю. М. В кн.: Тр. Ин-та леса и древесины СО АН СССР. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 51, с. 64.
22. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Ж. техн. физики, 1939, т. 9, № 14, с. 64.
23. Тимофеева В. Г., Козлов П. В. В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 167.
24. Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 963.
25. Иванов Ю. М. В кн.: Тр. Ин-та леса и древесины СО АН СССР. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 51, с. 77.
26. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, гл. X. 232 с.
27. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.
28. Козлов П. В., Жбанков Р. Г. В кн.: I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Зинатне, 1975, т. 2, с. 5.
29. Зеленев Ю. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора физ.-мат. наук. М.: Моск. обл. пед. ин-т, 1971, гл. V. 58 с.

Центральный научно-исследовательский  
институт строительных конструкций  
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию  
7.1.1983

УДК 541(64+14)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОИНИЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВЯЗКОМ СЛОЕ

**Замотаев П. В., Цехмистренко И. Б., Андреев В. Л.,  
Лицов Н. И., Качан А. А.**

При проведении фотохимически инициированных процессов полимеризации или сшивания полимеров важное значение имеет подбор концентрации фотоинициатора. Целесообразно вводить в композицию такое его количество, которое обеспечивало бы полное прохождение процесса по всей толщине слоя, избегая перерасхода фотоинициатора и затраченной энергии облучения.

Можно допустить, что интенсивность падающего света в образце распределяется согласно закону Бугера — Ламберта — Бэра. Ее можно считать постоянной только при незначительном поглощении образцом па-

дающего света (оптическая плотность  $D < 0,1$ ). Реальные же системы, содержащие фотоинициатор, обычно обладают значительной оптической плотностью, и, следовательно, поглощаемая доза и соответственно скорость инициирования могут существенно различаться по толщине образца. Учитывая обычную необходимость минимизации времени экспонирования реальных систем, важно иметь возможность моделировать процесс для определения оптимального содержания вводимого инициатора и во избежание неоднородности получаемого материала. Описанные в литературе модели фотополимеризации в слоях пренебрегают расходом инициатора в течение процесса [1, 2] или градиентом его концентрации по толщине, возникающим при облучении [3].

Цель настоящей работы — моделирование фотоинициированного процесса в вязком слое с учетом неравномерного расходования инициатора по толщине в процессе облучения. Проверка модели проведена на примере фотоинициированного спшивания пленки ПЭ.

В качестве фотоинициаторов использовали бензофенон и 2-этилантрахинон х. ч., дополнительные очищенные перекристаллизацией из этилового спирта. Композиции готовили из ПЭ марки 10803 – 020 на лабораторном смесителе. Пленки прессовали при  $150^\circ$  и давлении 7 МПа между гладкими лавсановыми пленками. Особое внимание обращали на чистоту поверхности пленки во избежание рассеяния и отражения света. Облучение проводили лампами ДРТ-4000 и БУВ-30, отдельные спектральные участки выделяли светофильтрами. Интенсивность излучения измеряли детектором УФ-радиации, разработанным в ИП АН УССР [4]. Спектры поглощения снижали на спектрофотометре СФ-26.

Для определения точной концентрации и коэффициента экстинкции инициатора  $\varepsilon$  в ПЭ навеску пленки измеренной толщины после снятия спектра подвергали исчерпывающей экстракции в октане. Количество экстрагированного инициатора определяли спектрально по заранее установленным значениям  $\varepsilon$  инициатора в октане. Величины квантовых выходов  $\varphi$  фотопревращения инициаторов рассчитывали по падению интенсивностей в максимумах поглощения на начальных стадиях процесса (степень конверсии инициатора не более 30%). Значения  $\varphi$  равны  $0,15 \pm 0,05$  для бензофенона и  $0,25 \pm 0,05$  для 2-этилантрахинона.

Если пренебречь поглощением фотопродуктов инициатора и считать поглощение процессом одноквантовым, то рассчитать расход фотоинициатора в точке, находящейся на расстоянии  $x$  от облучаемой поверхности пленки в момент времени  $t$  при экспонировании светом с длиной волны  $\lambda_{обл}$ , можно, решив систему дифференциальных уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -\varphi 2,303 \varepsilon c(x, t) I(x, t) \\ \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = -(2,303 \varepsilon c(x, t) + a) I(x, t), \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -\varphi 2,303 \varepsilon c(x, t) I(x, t) \\ \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = -(2,303 \varepsilon c(x, t) + a) I(x, t), \end{array} \right. \quad (2)$$

где  $c(x, t)$  и  $I(x, t)$  — соответственно концентрация инициатора и интенсивность света в точке  $x$  в момент времени  $t$ ;  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции инициатора для  $\lambda_{обл}$ ;  $a$  — коэффициент поглощения или рассеяния светостойкой добавкой или полимерной матрицей;  $\varphi$  — квантовый выход фотопревращения инициатора.

Уравнение (1) выражает пропорциональность скорости фотопревращения инициатора поглощенному им свету. Уравнение (2) — запись закона Бугера — ЛамBERTA — БЭРА в дифференциальной форме.

Границные условия имеют вид

$$c(x, t) |_{t=0} = c_0 \quad I(x, t) |_{x=0} = I_0,$$

где  $c_0$  — исходная концентрация фотоинициатора,  $I_0$  — интенсивность падающего света.

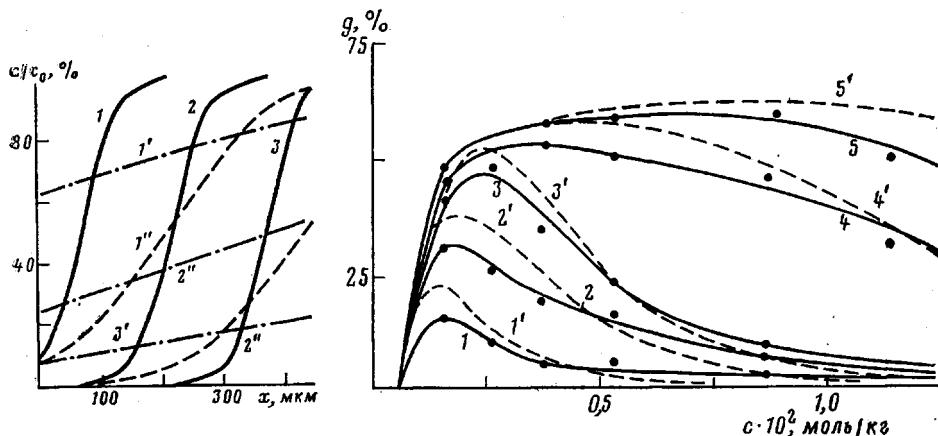


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Расчетная зависимость относительного изменения концентрации  $c/c_0$  фотоинициатора (2-этаплантрахинона) по толщине пленки в процессе облучения при дозе облучения  $2 \cdot 10^{-4}$  (1, 1'),  $6 \cdot 10^{-4}$  (2, 2') и  $10 \cdot 10^{-4}$  (3, 3') Эйнштейн/см<sup>2</sup> и  $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг (1-3) и  $\lambda_{обл} = 253,7$  (1-3) и 313 нм (1'-3'), а также при дозе  $2 \cdot 10^{-4}$  (1'') и  $4 \cdot 10^{-4}$  (2'') Эйнштейн/см<sup>2</sup> и  $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и  $\lambda_{обл} = 253,7$  нм

Рис. 2. Экспериментальные (1-5) и расчетные (1'-5') зависимости выхода гель-фракции при фотохимическом сшивании бензофеноном пленки ПЭ толщиной 450 мкм от исходной концентрации инициатора при  $\lambda_{обл} = 253,7$  нм и дозах 2,0 (1); 4,0 (2); 6,0 (3); 14,0 (4);  $20 \cdot 10^{-4}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> (5)

Решение системы имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{1 - [\exp(-(2,303\epsilon c_0 + a)x)[1 - \exp(2,303\epsilon\varphi I_0 t)]]} \quad (3)$$

$$I(x, t) = \frac{I_0 \exp(2,303\varphi I_0 \epsilon t - 2,303\epsilon c_0 x - ax)}{1 - [\exp(-(2,303\epsilon c_0 + a)x)[1 - \exp(2,303\epsilon\varphi I_0 t)]]} \quad (4)$$

Из выражения (3) для  $c(x, t)$ , зная значения  $\epsilon$ ,  $\varphi$ ,  $c_0$ ,  $I_0$  и  $a$  можно вычислить распределение концентрации инициатора по толщине для любой дозы облучения  $I_0 t$ . Из представленных на рис. 1 расчетных кривых следует, что чем больше исходная концентрация и  $\epsilon$  инициатора, тем менее равномерно он расходуется по толщине.

Кинетическое рассмотрение связи скорости инициирования с образованием гель-фракции связано со значительными математическими трудностями. Поэтому целесообразно найти соответствие между расходом инициатора и образованием гель-фракции опытным путем и сопоставить рассчитанную математически конверсию фотоинициатора в образце при различных дозах облучения с накоплением гель-фракции. Зависимость содержания гель-фракции  $g$  в пленке от исходной концентрации фотоинициатора при облучении до полного расходования представлена в таблице. Каждой точке на расчетной кривой распределения концентрации по толщине при выбранной дозе  $I_0 t$  соответствует некоторое значение  $g$  (данные таблицы). Усреднение этих значений дает полную величину гель-фракции образца, легко поддающуюся экспериментальной проверке. Таким образом, можно рассчитать распределение  $g$  по толщине и ее среднее значение при определенной дозе  $I_0 t$  для образцов с произвольной исходной концентрацией фотоинициатора и толщиной. Как видно из рис. 2, рассчитанные и экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии.

Расчетные и экспериментальные данные указывают на существование интервалов концентраций фотоинициаторов, для которых характерно более высокое содержание гель-фракции при облучении определенной дозой.

зой. При больших  $c_0$  нижние слои пленки оказываются экранированными даже при значительном времени их облучения. Меньшие исходные концентрации фотоинициатора или недостаточны для получения высокого содержания гель-фракций, или, особенно в сочетании с малыми  $\epsilon$ , приводят к пропусканию образцом значительной части падающего света. Следует отметить, что положение и ширина оптимального интервала концентраций фотоинициатора зависят от толщины пленки. Ее увеличение сокращает интервал со стороны больших значений  $c_0$ , что происходит за

**Зависимость выхода гель-фракции в пленке ПЭ от исходной концентрации фотоинициатора**

Исходная концентрация $c_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	Выход гель-фракции $g$ , %		Исходная концентрация $c_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	Выход гель-фракции $g$ , %	
	2-этилантрахинон	бензофенон		2-этилантрахинон	бензофенон
0,8	0	0	4,2	59,6	—
1,2	18,8	—	4,9	—	56,8
1,4	—	21,0	6,3	66,7	—
1,6	29,4	—	8,3	69,0	67,5
1,9	—	29,2	10,1	—	68,7
2,4	51,6	48,8	12,5	71,8	69,8
3,3	55,6	53,8			

счет роста роли экранирования. Расчеты показывают, что при уменьшении величины  $\epsilon$  инициатора происходит смещение областей максимальных  $g$  в область больших  $c_0$ . Действительно, экспериментально установлено, что образец, содержащий бензофенон, с  $\epsilon=16\,000$  л/моль·см при  $\lambda_{обл}=253,7$  нм спшивается быстрее при содержании инициатора  $1,5-3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, а образец, содержащий 2-этилантрахинон с  $\epsilon=-4000$  л/моль см при  $\lambda_{обл}=313$  нм имеет оптимальный интервал концентраций фотоинициатора  $3,5-7,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. В последнем случае интервал укорочен со стороны больших  $c_0$  по сравнению с расчетным ( $3,5-8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг). Это, по-видимому, объясняется тем, что продукты фотопревращения 2-этилантрахинона имеют значительное поглощение при  $\lambda=313$  нм. Очевидно, что их экранирующий эффект при облучении будет возрастать с увеличением исходной концентрации фотоинициатора. Поглощение продуктов фотопревращения бензофенона при  $\lambda=253,7$  нм неизначительно; расчетные и экспериментальные интервалы оптимальных концентраций фотоинициатора практически совпадают.

Представленная модель может быть использована для рассмотрения кинетики и оптимизации некоторых других параметров, изменяющихся при фотоинициированном процессе в вязком слое. Определив зависимость нужного параметра от исходной концентрации фотоинициатора и сравнивая с расчетными данными по расходу последнего в процессе облучения, можно оценить неравномерность изменения параметра по толщине и его средние значения.

Таким образом, предложена модель фотохимически инициированного процесса в вязком слое при облучении монохроматическим светом, учитывающая неравномерное расходование фотоинициатора по толщине образца. Показано хорошее соответствие модели экспериментальным результатам по фотохимическому спшиванию пленки ПЭ. Полученную модель можно использовать при рассмотрении и оптимизации фотоинициированного процесса и по другим параметрам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bush R. W., Ketly A. D., Morgan C. R., Whitt D. F. J. Radiation Cur., 1980, v. 7, № 2, p. 20.
2. Wicks Z. W., Kuhhirt W. J. Paint. Technol., 1975, v. 47, № 610, p. 49.

3. Makarand J. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 3945.  
4. Комащенко В. Н., Майстренко А. С., Марченко А. И., Фурсенко В. Д., Шумейко Б. В. В кн.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 16, с. 33.

Институт физико-органической химии  
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
10.I.1983

УДК 541.64:539.55

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИКАРБОНАТЕ

Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кудрявцев В. Ф.

В последние годы предложен целый ряд гипотез [1–11] для объяснения эффектов так называемой «антипластификации», однако механизм этого интересного явления до сих пор до конца неясен. При анализе известных литературных данных обращает на себя внимание тот факт, что наиболее отчетливо и полно эффекты антипластификации выражены при исследовании динамических механических свойств пластифицированных полимеров. Это обстоятельство позволяет предположить, что в проявлении антипластификации важную роль играют характер и глубина протекания релаксационных процессов, которые в определенных условиях под действием пластификаторов могут существенно меняться и тем самым в значительной мере определять конечные свойства материалов. Эта область успешно развивается отечественной наукой в большой степени благодаря исследованиям Перепечко с сотр., и, по-видимому, именно в этом направлении следует ожидать обнаружения новых интересных закономерностей, которые могут быть полезными для понимания механизма антипластификации в целом. На наш взгляд, особый интерес представляет случай, когда система образована полимером и пластификатором, имеющими близкое химическое строение.

В настоящей работе изучены механические свойства и вязкоупругое поведение поликарбоната на основе бисфенола А (ПК), пластифицированного хлорированным олигокарбонатом (ОКХ).

Использовали ПК с  $M_n=3,5 \cdot 10^4$ . В полимерную матрицу в концентрациях 0–40 вес. % вводили олигокарбонат на основе тетрахлордиана с  $M=2500$ . Исследовали аморфные пленочные образцы, полученные как методом полива из совместного раствора ПК и ОКХ в метиленхлориде, так и компрессионным прессованием смесей компонентов при 523 К и давлении 15 МПа.

Оптические характеристики пленок в ближней УФ- и видимой области изучали на спектрофотометре MPS-50L.

Прочностные показатели (предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$ , модуль упругости  $E$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_b$ ) в статических условиях определяли на динамометре Поляни при 293 К и скорости деформирования  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Параметры, характеризующие динамические механические свойства (динамический модуль упругости  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и низкочастотную скорость сдвиговых волн  $C$ ), измеряли, пользуясь методом свободных крутильных колебаний, в интервале температур 77–453 К на частотах  $\sim 0,2$  и  $\sim 2,5$  Гц.

Термомеханические испытания проводили на приборе Журкова под действием одноосного растягивающего напряжения 2 МПа при скорости подъема температуры 1–2 град/мин.

Прежде всего необходимо отметить, что исследованные композиции в достаточно широком диапазоне составов (до 30 вес. % ОКХ) были прозрачны и имели единственную температуру стеклования  $T_g$ , которая монотонно снижалась по мере увеличения содержания пластификатора (рис. 1). При достижении концентрации олигокарбоната 30 вес. % пленки мутнели вследствие фазового расслоения компонентов.