

УДК 541(64+14):542.952

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
УСИЛЕНИЯ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ФОТОИНИЦИATOROV
В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2002 г. В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина

Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.
Принята в печать 23.04.2002 г.

Приведены экспериментальные результаты, свидетельствующие об общем характере явления синергизма в фотоинициирующих системах, включающих ароматический кетон, галоидметилароматическое соединение и алифатический или ароматический амин. Рассмотрено влияние природы компонентов таких систем, соотношение их концентраций, структуры полимера и условий облучения на эффект синергизма. Разработана кинетическая модель явления, учитывающая механизмы действия отдельных компонентов: влияние амина на квантовый выход образования первичных радикальных пар и увеличение выхода радикалов из клетки под действием галоидметилароматического соединения. Модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные и позволяет предсказывать как масштаб явления, так и оптимальное соотношение компонентов фотоинициирующих систем.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее значимых приемов повышения эффективности иницирования фотополимеризации и фотосшивания является использование многокомпонентных фотоинициирующих систем [1–3]. Синергические системы, по-видимому, перспективны и для инициирования процессов фотодеструкции и фотомодификации твердых полимеров, поскольку эффективность обычных фотоинициаторов в этих случаях оказывается достаточно низкой вследствие малой молекулярной подвижности среды, приводящей к значительным клеточным эффектам.

В предварительном сообщении [4] показано, что трехкомпонентные системы, включающие ароматический кетон, галоидметилароматическое соединение и алифатический амин по эффективности могут заметно превосходить двухкомпонентные синергические системы на основе ароматического кетона и галоидметилароматического соединения, исследованные ранее [5, 6]. Выбор фотоинициаторов классов ароматических кетонов и α -галоидметилароматических соединений определялся

тем, что их эффективность и механизм действия каждого из них в отдельности и совместно в стеклообразных полимерах изучены ранее [4–7]. Выбор алифатических аминов был ограничен требованиями нелетучести, фотохимической неактивности, а также отсутствием поглощения в ближней УФ-области и выраженной ингибирующей активности. Основными условиями выбора полимеров были стеклообразное состояние матрицы, наличие различных функциональных групп, образование стабильных радикалов при облучении в вакууме, а также отсутствие собственной фотохимической активности в области поглощения инициирующих добавок.

В настоящей работе приведены новые экспериментальные результаты, свидетельствующие об общем характере явления синергизма в трехкомпонентных фотоинициирующих системах, включающих ароматический кетон, галоидметилароматическое соединение и алифатический или ароматический амин. Рассмотрено влияние природы компонентов фотоинициирующих систем, соотношения их концентраций, структуры полимера и условий облучения на эффект синергизма. Предложена кинетическая модель явления, позволяющая

E-mail: LILYA@CHPH.RAS.RU (Хавина Елизавета Юрьевна).

количественно описывать имеющиеся экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные полимеры: ПС ($M \sim 3.0 \times 10^5$), ПММА ($M \sim 1.0 \times 10^5$) и ПВХ ($M \sim 6.5 \times 10^4$). Бензофенон (I) квалификации х.ч. и *n*-метоксибензофенон (IV) квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из этанола. Технический 1,4-бис-(трихлорметил)бензол (гексахлор-*n*-ксилол) (III) и N,N-диэтиланилин (V) квалификации ч. хр. хроматографировали на Al_2O_3 и активированном угле. Соединение II дополнительно многократно перекристаллизовывали из гексана. 1,2,5-Триметил-4-фенил-4-гидроксипиридин (III) синтезировали по методике [8] и очищали путем хроматографирования на Al_2O_3 и перекристаллизации из гексана.

Пленки ПС и ПММА толщиной ~ 30 мкм готовили медленным испарением растворителя из раствора в метиленхлориде и бензole, пленки ПВХ толщиной ~ 50 мкм – из раствора в 1,2-дихлорэтане по методике [5].

Образцы облучали на воздухе или в вакууме светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм, выделяемым из общего излучения Нg-лампы высокого давления ДРШ-1000 светофильтрами БС6 и УФС6, а также светом с $\lambda > 360$ нм лампы ДРШ-120 в везерометре, разработанном в ИХФ РАН. Интенсивность падающего на образцы света измеряли с помощью термоэлемента АТ-50.

Фотоокисление ПС регистрировали методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп (1720 cm^{-1}). При расчете концентраций карбонильных групп полагали, что их коэффициент экстинкции совпадает с коэффициентом экстинкции соединения I.

Спектры поглощения в УФ- и видимой области снимали с помощью спектрофотометра "Specord UV-VIS", в ИК-области – "Specord IR-75". Спектры ЭПР алкильных радикалов записывали на приборе ЭПР-В и "Radiopan".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При фотолизе образцов ПММА, содержащих соединения I, II и III, при фиксированных концентрациях кетона и галоидметилароматического

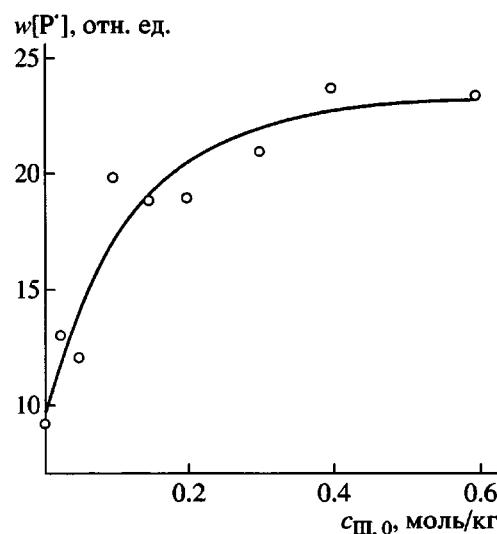


Рис. 1. Влияние соединения III на эффективность действия двухкомпонентной фотоинициирующей системы, состоящей из 0.1 моль/кг соединения I и 0.1 моль/кг соединения II в ПММА при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм. Точки – экспериментальные значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов, кривая – расчет по уравнению (13).

соединения при варьировании концентрации компонента III, изменение начальной скорости накопления алкильных радикалов описывается нелинейной зависимостью (рис. 1). Скорость фотолиза ПММА растет с увеличением содержания амина лишь в области относительно небольших концентраций (≤ 0.2 моль/кг), а в области больших концентраций остается практически постоянной. Такая форма зависимости характерна для непосредственно взаимодействующих компонентов. В твердых полимерах эта зависимость достаточно хорошо описывается уравнением, аналогичным уравнению Перрена для тушения фосфоресценции ароматических соединений в твердых растворах. Она характерна, в частности, для процессов образования радикалов [9] и для скоростей накопления продуктов радикальных реакций [10].

Существенно иная форма зависимости начальной скорости накопления алкильных радикалов наблюдается при варьировании содержания соединения II при фиксированных концентрациях кетона и амина (рис. 2). Важно отметить, что в трехкомпонентной системе фотоинициаторов скорость фотолиза почти вдвое превышает скорость для двухкомпонентной системы I-II. Для обеих фотоинициирующих систем имеют место линейные за-

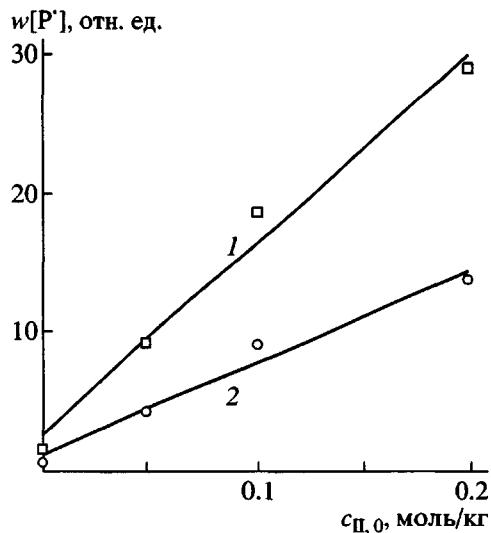


Рис. 2. Влияние соединения II на эффективность действия двухкомпонентной фотоинициирующей системы, состоящей из 0.1 моль/кг соединения I и 0.2 моль/кг соединения III в ПММА при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм. Точки – экспериментальные значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов. Прямая 1 – расчет по уравнению (12), прямая 2 – экспериментальные данные и расчет по уравнению (11) для двухкомпонентной системы, состоящей из 0.1 моль/кг соединений I и II.

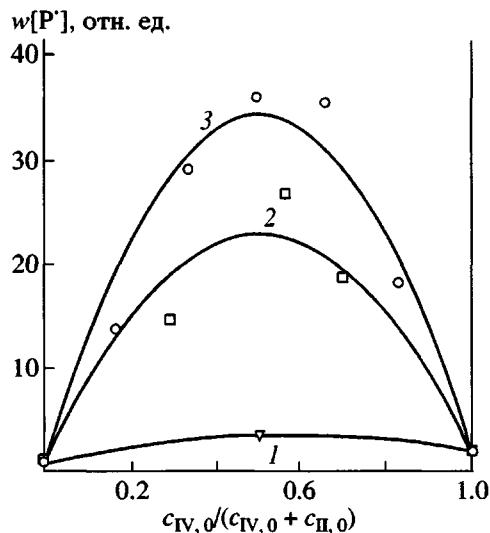


Рис. 3. Зависимости начальной скорости накопления алкильных радикалов от соотношения мольной доли соединения IV к сумме мольных долей соединения IV и соединения II для двухкомпонентных смесей IV и II (1) и для трехкомпонентных смесей IV, II и V (0.05 и 0.1 моль/кг) (2 и 3 соответственно). Облучение пленок ПВХ в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм при суммарном содержании фотоинициаторов 0.4 моль/кг. Точки – экспериментальные значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов, кривые – расчет по уравнению (14).

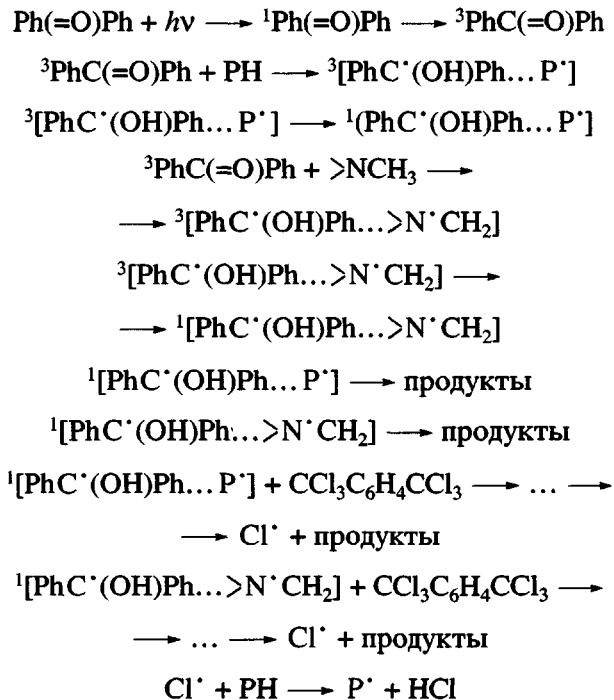
вистности скорости накопления алкильных радикалов от концентрации галоидметилароматического соединения. Однаковый характер зависимостей, как и широкий диапазон концентраций соединения II, в котором наблюдается рост скорости, свидетельствует об общем механизме явления, в основе которого – увеличение выхода вторичных радикалов из клетки за счет химического взаимодействия первичной радикальной пары с галоидметилароматическим соединением.

Увеличение эффективности инициирования при дополнительном введении третьего компонента (амина или галоидметилароматического соединения) по сравнению с эффективностью двухкомпонентных систем (рис. 1 и 2) позволяет предполагать возможность синергических эффектов в трехкомпонентных системах, состоящих из ароматического кетона, галоидметилароматического соединения и амина. Действительно, при варьировании соотношения концентраций двух компонентов в тройной системе фотоинициаторов при постоянном их суммарном содержании (0.4 моль/кг) и фиксированной концентрации третьего компонента зави-

симости скорости накопления радикалов имеют колоколообразную форму (рис. 3), характерную для синергических систем. Максимальный эффект усиления действия двойной системы IV–II диэтиланилином в ПВХ достигается при относительно небольших концентрациях амина (~0.1 моль/кг), и с увеличением его содержания эффект синергизма снижается. Аналогичные зависимости наблюдались и при фотолизе ПС и ПММА, а также при фотоокислении ПС [4]. В этих полимерах максимальный эффект синергизма, как и в ПВХ, обнаружен при небольшом содержании амина (0.05–0.1 моль/кг).

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают, что явление синергизма фотоинициаторов классов ароматических кетонов, α -галоидметилароматических соединений и аминов носит достаточно общий характер и проявляется в различных стеклообразных полимерах. Синергизм, по-видимому, обусловлен одновременной реализацией двух механизмов, связанных с повышением выхода радикалов из клетки под действием галоидметилароматического соединения

и с увеличением квантового выхода первичного фотопроцесса под действием амина. В соответствии с этим для смеси соединений I, II и III в стеклообразных полимерах можно предложить следующую схему процесса:



В присутствии O_2 необходимо учитывать также и возможность выхода радикалов из клетки за счет реакций



Радикальные пары, состоящие из кетильного и алкильного или аминильного радикала, с широким спектром времен жизни регистрируются в стеклообразных полимерах методом лазерного фотолиза [11, 12].

По аналогии с кинетической моделью синергизма в двухкомпонентных фотоинициирующих системах [6] для описания многокомпонентных систем необходимо учитывать взаимное влияние компонентов на скорость первичных и(или) вторичных процессов. При введении в полимер трехкомпонентной системы, содержащей ароматический кетон I, α -галоидметилароматическое соединение II и алифатический амин III, в качестве фотоинициирующих частиц в общем случае надо рассматривать не только "индивидуальные" компоненты I, II и III, но и их двойные и тройные ассоциаты I, II, I, III, II, III и I, II, III. При этом под ассоциатами в данном случае подразумеваются все частицы, которые наряду с молекулами одного из компонентов содержат на необходимом для прямого или опосредованного взаимодействия расстоянии не менее одной молекулы другого компонента (или одновременно молекулы двух компонентов).

Концентрации "индивидуальных" частиц и их ассоциатов связаны с исходными концентрациями компонентов тождествами

$$c_{I,0} = c_I + c_{I,\text{II}} + c_{I,\text{III}} + c_{I,\text{II,III}} \quad (1)$$

$$c_{\text{II},0} = c_{\text{II}} + c_{I,\text{II}} + c_{\text{II},\text{III}} + c_{I,\text{II,III}} \quad (2)$$

$$c_{\text{III},0} = c_{\text{III}} + c_{I,\text{III}} + c_{\text{II},\text{III}} + c_{I,\text{II,III}} \quad (3)$$

где $c_{I,0}$, $c_{\text{II},0}$ и $c_{\text{III},0}$ – исходные концентрации фотоинициаторов, вводимые в полимерную пленку, c_I , c_{II} и c_{III} – концентрации фотоинициаторов, оставшихся в "индивидуальном" виде, а $c_{I,\text{II}}$, $c_{I,\text{III}}$, $c_{\text{II},\text{III}}$ и $c_{I,\text{II,III}}$ – концентрации фотохимически активных ассоциатов.

Чтобы связать все концентрации фотоинициирующих частиц с исходными концентрациями, проанализируем их изменение при последовательном заполнении объема полимера компонентами I, III и II. Учитывая, что при сильном взаимодействии I и III молекулы амина III способны реагировать со всеми молекулами кетона I, попадающими в сферу с эффективным радиусом R (или объемом V), для концентрации молекул ке-

тона, с которыми взаимодействует амин, в соответствии с уравнением Перрена [13] получаем

$$c_{I, III} = c_{I, 0}[1 - \exp(-NVc_{III, 0})] \quad (4)$$

Здесь $V = (4/3)\pi R^3$, а N – число Авогадро.

При дополнительном введении галоидметилароматического соединения II концентрация ассоциатов, в соответствии с подходом, использованным ранее для двухкомпонентных систем [6], определяется уравнением

$$c_{I, II} = \alpha c_I c_{II, 0} = \alpha(c_{I, 0} - c_{I, III}) c_{II, 0} \quad (5)$$

Аналогично для ассоциатов II, III

$$c_{II, III} = \beta c_{III} c_{II, 0} = \beta(c_{III, 0} - c_{I, III}) c_{II, 0} \quad (6)$$

А для тройных ассоциатов I, II, III

$$c_{I, II, III} = \gamma c_{I, III} c_{II, 0}, \quad (7)$$

где α , β и γ – соответствующие константы распределения молекул II между дефектами полимерного стекла, содержащими “индивидуальные” молекулы I или III и их ассоциаты I, III.

В общем случае для скорости фотоинициирования w получаем

$$w = k_I c_I + k_{II} c_{II} + k_{III} c_{III} + k_{I, II} c_{I, II} + \\ + k_{I, III} c_{I, III} + k_{II, III} c_{II, III} + k_{I, II, III} c_{I, II, III} + w_0 \quad (8)$$

Здесь k_I , k_{II} , k_{III} , $k_{I, II}$, $k_{I, III}$, $k_{II, III}$ и $k_{I, II, III}$ – эффективные константы скорости процессов с участием “индивидуальных” молекул фотоинициаторов и их реакционноспособных ассоциатов; w_0 – скорость радикальных процессов в полимере в отсутствие добавок.

Отсутствие собственной фотохимической активности у аминов III и V позволяет исключить в дальнейшем из рассмотрения фотохимические процессы с их участием.

Подставляя в уравнение (8) выражения для концентраций ассоциатов (1)–(7), после преобразований получаем

$$w = k_I c_{I, 0} + k_{II} c_{II, 0} + K_{I, II} \alpha c_{I, 0} c_{II, 0} + K_{II, III} \beta c_{II, 0} c_{III, 0} + \\ + [K_{I, III} c_{I, 0} + (K_{I, II, III} \gamma - K_{I, II} \alpha) c_{I, 0} c_{II, 0}] [1 - \exp(-NVc_{III, 0})] + w_0, \quad (9)$$

где $K_{I, II} = (k_{I, II} - k_I - k_{II})$, $K_{I, III} = (k_{I, III} - k_I)$, $K_{II, III} = (k_{II, III} - k_{II})$, $K_{I, II, III} = (k_{I, II, III} - k_I - k_{II})$.

Если только один из компонентов системы (соединение I) обладает фотоинициирующей способностью ($k_I \gg k_{II} \sim k_{III}$), то имеем из уравнения (9)

$$w = k_I c_{I, 0} + K_{I, II} \alpha c_{I, 0} c_{II, 0} + [K_{I, III} c_{I, 0} + \\ + (K_{I, II, III} \gamma - K_{I, II} \alpha) c_{I, 0} c_{II, 0}] [1 - \exp(-NVc_{III, 0})] + w_0 \quad (10)$$

Рассмотрим основные частные случаи синергизма в трехкомпонентных системах фотоинициаторов.

1. В отсутствие амина III ($c_{III, 0} = 0$) уравнение (10) для скорости инициирования заметно упрощается и имеет вид

$$w = k_I c_{I, 0} + K_{I, II} \alpha c_{I, 0} c_{II, 0} + w_0 \quad (11)$$

Аналогичное уравнение было получено ранее при анализе двухкомпонентной системы фотоинициаторов классов ароматических кетонов (хинонов) и α -галоидметилароматических соединений [6]. Таким образом, кинетическая модель для двухкомпонентной системы является естественным частным случаем модели для трехкомпонентной.

2. При постоянных концентрациях кетона I и амина III ($c_{I, 0} = \text{const}$, $c_{III, 0} = \text{const}$) скорость процесса линейно зависит от концентрации соединения II

$$w = K_{I, II} \alpha c_{I, 0} c_{II, 0} + \\ + (K_{I, II, III} \gamma - K_{I, II} \alpha) c_{I, 0} c_{II, 0} K_1 + K_2, \quad (12)$$

где $K_1 = [1 - \exp(-NVc_{III, 0})] = \text{const}$, $K_2 = K_{I, III} c_{I, 0} K_1 + k_I c_{I, 0} + w_0 = \text{const}$. Такая зависимость экспериментально наблюдается при фотолизе ПММА (рис. 2, прямая 1). Частным случаем для двухкомпонентных систем является уравнение (11) ($c_{III, 0} = 0$) (рис. 2, прямая 2).

3. При варьировании только концентрации амина III ($c_{I, 0} = \text{const}$, $c_{III, 0} = \text{const}$) уравнение (10) преобразуется к виду

$$w = [K_{I, III} c_{I, 0} + (K_{I, II, III} \gamma - K_{I, II} \alpha) c_{I, 0} c_{II, 0}] \times \\ \times [1 - \exp(-NVc_{III, 0})] + w_0 + K_3, \quad (13)$$

где $K_3 = k_I c_{I, 0} + K_{I, II} \alpha c_{I, 0} c_{II, 0} = \text{const}$. Этой зависимостью описывается изменение скорости накопления радикалов от концентрации амина III при фотолизе образцов ПММА, содержащих смесь ароматического кетона I, α -галоидметилароматического соединения II и алифатического амина III (рис. 1).

4. При постоянной суммарной концентрации фотоинициаторов $c_0 = c_{I,0} + c_{II,0} + c_{III,0}$ и фиксированной концентрации компонента III ($c_{III,0} = \text{const}$) скорость инициирования при варьировании соотношения $c_{I,0}/c_0$ описывается уравнением

$$w = k_I c_{I,0} + K_{I,II} \alpha c_{I,0} (K_4 - c_{I,0}) + \\ + [K_{I,III} c_{I,0} + (K_{I,II,III} \gamma - K_{I,II} \alpha) c_{I,0} (K_4 - c_{I,0})] \times \\ \times [1 - \exp(-NV(c_0 - K_4))] + w_0, \quad (14)$$

где $K_4 = c_0 - c_{III,0} = \text{const}$.

Уравнение (14) при изменении относительной концентрации кетона I или IV соответствует параболе, ветви которой направлены вниз, а вершина смещена в область более высоких концентраций соединения I. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при фотолизе ПВХ (рис. 3), а также ПММА и ПС [4].

5. При анализе более общих случаев, когда варьируются концентрации всех компонентов, для более наглядного представления теоретических и экспериментальных зависимостей целесообразно составить фотоинициирующей системы изобразить в виде треугольной диаграммы, вершины которой представляют собой "индивидуальные" компоненты, стороны – бинарные смеси, а область внутри треугольника – тройные смеси фотоинициаторов. Тогда эффективность фотоинициирующей системы можно представить в виде трехмерной поверхности, расположенной над плоскостью данного треугольника. Расчеты в рамках предложенной модели проведены с использованием стандартной программы Solver, имеющейся в Microsoft Excel. Критерием соответствия расчетных скоростей инициирования w экспериментальным данным служило минимальное значение параметра Q , представляющего собой среднее квадратичное отклонение, учитывающее количество экспериментальных точек, общее число параметров и число степеней свободы модели. Отметим, что значение Q растет с увеличением числа варьируемых параметров и соответственно числа степеней свободы.

При фотолизе образцов ПММА, содержащих смесь фотоинициаторов I, II и III, максимальный эффект, как уже отмечалось выше, достигается при небольших концентрациях амина III. При этом усиление двухкомпонентной системы I и II амином III невелико прежде всего из-за достаточно высокой ее собственной эффективности. Друг-

Таблица 1. Экспериментальные w и расчетные w_1 и w_2 (расчет по уравнению (9)) значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов в образцах ПММА, содержащих смесь фотоинициаторов I, II и III (облучение в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм)

$c_{I,0}$	$c_{II,0}$	$c_{III,0}$	w	w_1	w_2
			моль/кг	отн. ед.	
0.4	0	0	5.1	4.15	4.15
0.35	0.05	0	37	20.45	20.45
0.35	0	0.05	3	3.63	3.63
0.3	0.1	0	32	31.95	31.95
0.25	0.1	0.05	58	37.00	47.45
0.25	0.15	0	39	38.64	38.64
0.2	0.2	0	27	40.52	40.52
0.2	0.1	0.1	29	35.63	37.98
0.2	0.15	0.05	59	43.36	55.91
0.2	0	0.2	2.6	2.08	2.08
0.15	0.1	0.15	19	30.02	28.49
0.15	0.2	0.05	71	42.84	55.39
0.15	0.15	0.1	32	39.31	41.95
0.1	0	0	0.8	1.04	1.04
0.1	0.1	0.025	13	12.89	18.70
0.1	0.1	0.05	12	14.80	18.98
0.1	0.2	0	14	20.26	20.26
0.1	0.05	0	4.4	5.84	5.84
0.1	0.1	0.4	24	24.68	18.99
0.1	0.1	0.6	23	25.55	18.99
0.1	0.2	0.1	29	34.60	36.94
0.1	0.2	0.2	29	42.19	36.94
0.1	0.3	0	34	29.87	29.87
0.1	0.1	0	9.1	10.65	10.65
0.1	0.1	0.3	21	23.62	18.99
0.1	0.25	0.05	49	35.44	45.90
0.1	0.05	0.2	9.2	11.32	10.01
0.1	0	0.2	1.6	1.04	1.04
0.1	0.1	0.1	20	17.82	18.99
0.1	0.15	0.15	26	29.50	27.97
0.1	0.1	0.2	19	21.61	18.99
0	0.2	0.2	1.1	0	0

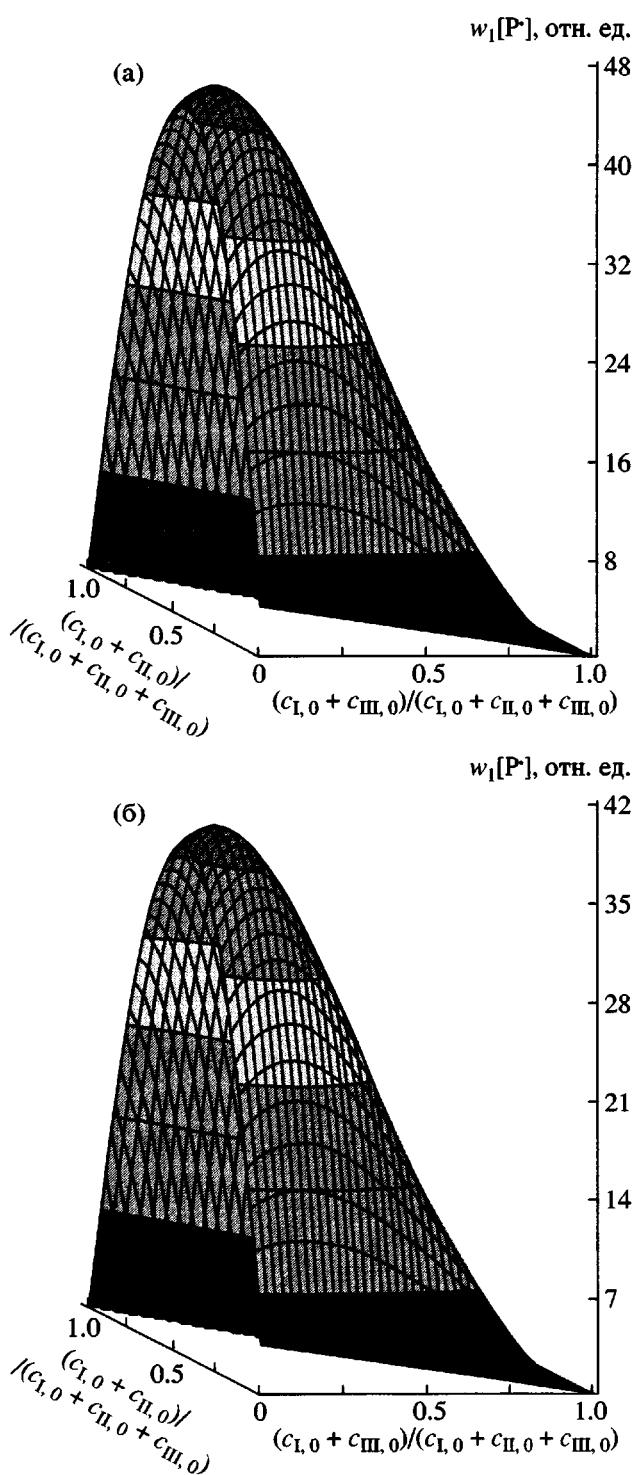


Рис. 4. Эффекты синергизма для трехкомпонентных фотопионизирующих систем, состоящих из соединений I, II и III в ПММА (а) и ПС (б). Расчет начальных скоростей накопления алькильных радикалов при облучении образцов в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм при суммарном содержании фотоинициаторов 0.4 моль/кг выполнен по уравнению (9) при варьировании параметра $K_{I,II,III}\gamma$.

гая двухкомпонентная система I и III практически не обладает в данных условиях фотопионизирующими действием. Экспериментальные данные для трехкомпонентной фотопионизирующей системы в ПММА (табл. 1) свидетельствуют о наличии относительно небольших, по сравнению с наиболее эффективной двухкомпонентной системой I и II, синергических эффектов. В то же время, по сравнению с аддитивным действием добавок, наблюдаемые эффекты оказываются весьма существенными (табл. 1 и рис. 4а).

Для расчетов эффективности фотопионизирующей системы с использованием самого общего уравнения (9) необходимо знать входящие в него параметры. Число произвольно варьируемых параметров можно значительно уменьшить, предварительно оценив по экспериментальным данным эффективные константы скорости инициирования для "индивидуальных" фотоинициаторов и их двухкомпонентных смесей. В частности, по данным табл. 1 получаем $w_0 = 0$, $k_I = 10.4$ кг/моль, $K_{I,II}\alpha = 961$ кг²/моль². Из рис. 2 (точки при $c_{III,0} = 0$) следует также, что двухкомпонентная система I и III малоэффективна ($K_{I,III} \sim 0$). По данным рис. 1 с использованием уравнения (13) были рассчитаны радиус взаимодействия I и III ($R = 1.36$ нм; $P = NV = N(4/3)\pi R^3 = 6.36$ кг/моль) и константа тройного взаимодействия $K_{I,II,III}\gamma = 2260$ кг²/моль². Полученная из расчетов величина эффективного радиуса взаимодействия амина с молекулами кетона близка к значению молекулярного радиуса, характерного для тушения триплетных состояний [14]. Рассчитываемые с использованием этих параметров величины скоростей инициирования (табл. 1, значения w_1) несколько отличаются от экспериментальных (w), но это различие относительно невелико. При варьировании одновременно двух параметров $K_{I,II,III}\gamma$ и P (табл. 2) наилучшее согласие с экспериментом получается при несколько меньших значениях константы, учитывающей активность тройных ассоциатов ($K_{I,II,III}\gamma = 1800$ кг²/моль²), в то время как параметр P в этом случае имеет довольно большую величину ($P = 135$ кг/моль, что соответствует радиусу взаимодействия R около 3.8 нм). В последнем случае расчетные величины скоростей инициирования (w_2) в целом лучше соответствуют экспериментальным данным (табл. 1), чем при варьировании только одного параметра $K_{I,II,III}\gamma$, а величина параметра $Q = 6.9$ соответственно заметно меньше, чем

Таблица 2. Расчетные значения параметров кинетической модели (расчет по уравнению (9)) для фотолиза различных полимеров (облучение в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм)

Полимер	k_I	k_{II}	$K_{I, II\alpha}$	$K_{I, III}$	$K_{II, III\beta}$	$K_{I, II, III\gamma}$	P	w_0	Q
	кг/моль	кг ² /моль ²	кг/моль	кг ² /моль ²		кг/моль	отн. ед.		
ПММА	$\frac{10.4}{10.4}$	0	$\frac{961}{961}$	0	0	$\frac{2480^*}{1800^*}$	$\frac{6.36}{135^*}$	0	$\frac{9.26}{6.89}$
ПС	$\frac{8.75}{8.75}$	0	$\frac{863}{863}$	$\frac{0}{0^*}$	0	$\frac{1690^*}{1690^*}$	$\frac{8.60}{8.60}$	0	$\frac{4.37}{4.99}$
ПВХ	$\frac{4.49}{4.44^*}$	$\frac{1.7}{0^*}$	$\frac{87.1}{9.64^*}$	$\frac{0}{17.5^*}$	130	$\frac{2880^*}{2540^*}$	$\frac{6.80}{7.52^*}$	0	$\frac{4.37}{4.29}$

Примечание. В числителе – расчет 1, в знаменателе – расчет 2. Варьируемые параметры в каждом расчете отмечены звездочкой.

в первом случае ($Q = 9.3$, табл. 2). Относительно большое значение радиуса взаимодействия I и III, рассчитываемое при варьировании двух параметров, по-видимому, обусловлено компенсационным эффектом и связано с локальным концентрированием реагентов, приводящим к увеличению локальных концентраций амина III вблизи молекул кетона I. Отметим, что величина константы тройного взаимодействия $K_{I, II, III\gamma}$ достаточно велика – ее значение почти в 2 раза превышает величину константы для двухкомпонентной системы $K_{I, II\alpha}$ и более чем на два порядка выше значения k_I .

Аналогичная форма трехмерной синергической поверхности получена при описании скорости фотолиза образцов ПС (рис. 4б, табл. 3). Инициирующая способность соединения I в ПС при облучении в вакууме очень мала [15], поэтому здесь, в отличие от фотолиза ПММА, бинарная смесь I и III практически не обладает фотохимической активностью. Однако другая бинарная смесь I и II, как и в ПММА, проявляет значительный синергический эффект, следовательно, усиление эффекта третьим компонентом очень мало и достигается в наибольшей степени также при небольших концентрациях амина III. Результаты расчетов с использованием кинетической модели приведены в табл. 2.

По аналогии с синергизмом при светостабилизации полимеров [16] можно полагать, что эффекты синергизма фотоинициаторов зависят как от их активности, так и от природы полимера. Поэтому

Таблица 3. Экспериментальные w и расчетные w_1 и w_2 (расчет по уравнению (9)) значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов в образцах ПС, содержащих смесь фотоинициаторов I, II и III (облучение в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм)

$c_{I, 0}$	$c_{II, 0}$	$c_{III, 0}$	w	w_1	w_2
			моль/кг	отн. ед.	отн. ед.
0.4	0	0	3.5	3.50	3.50
0.3	0.1	0	25	28.52	28.52
0.3	0	0.1	3.8	2.63	2.63
0.25	0.1	0.05	22	30.96	30.96
0.25	0.05	0.1	13	18.91	18.91
0.2	0.2	0	38	36.28	36.28
0.2	0.15	0.05	46	36.28	36.28
0.2	0.1	0.1	27	28.51	28.51
0.2	0	0.2	2.1	1.75	1.75
0.15	0.2	0.05	35	35.84	35.84
0.15	0.15	0.1	27	31.42	31.42
0.15	0.1	0.15	16	23.21	23.21
0.1	0.3	0	29	26.77	26.77
0.1	0.25	0.05	32	29.65	29.65
0.1	0.2	0.1	28	27.64	27.64
0.1	0.15	0.15	20	22.77	22.77
0.1	0.1	0.2	17	16.26	16.26
0	0.2	0.2	2	0	0

Таблица 4. Экспериментальные w и расчетные w_1 и w_2 (расчет по уравнению (9)) значения начальных скоростей накопления алкильных радикалов в образцах ПВХ, содержащих смесь фотоинициаторов IV, II и V (облучение в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм)

$c_{IV,0}$	$c_{II,0}$	$c_{V,0}$	w	w_1	w_2
МОЛЬ/КГ			отн. ед.		
0.4	0	0	1.85	1.80	2.12
0.25	0.1	0.05	18.83	21.59	22.90
0.25	0.05	0.1	18	18.12	20.61
0.2	0.2	0	3.42	4.72	1.62
0.2	0.15	0.05	26.5	25.70	26.41
0.2	0.1	0.1	35.33	28.39	30.03
0.2	0.05	0.15	20.17	18.77	20.81
0.2	0	0.2	2.96	0.90	3.95
0.15	0.15	0.1	36	32.16	32.71
0.15	0.1	0.15	31	28.02	28.60
0.15	0.05	0.2	15	16.78	17.88
0.1	0.25	0.05	14.5	22.14	21.41
0.1	0.2	0.1	29	29.42	28.66
0.1	0.15	0.15	29.17	28.86	27.79
0.1	0.1	0.2	22	22.85	21.92
0	0.4	0	0.68	0.68	0.34
0.05	0.25	0.1	13.67	20.17	17.87
0.05	0.2	0.15	12.67	21.29	18.37
0.05	0.15	0.2	10.4	19.11	16.08
0.1	0	0	0.435	0.45	0.79
0.1	0.1	0	1.56	1.49	0.88
0.1	0	0.1	0.6	0.45	1.71
0.1	0.1	0.1	23.5	14.93	15.19
0.1	0.1	0.1	23	14.93	15.19
0	0.2	0.2	1.82	5.55	0.34
0	0.1	0.05	1.25	0.82	0.34
0	0.1	0.1	1.55	1.47	0.34

увеличение эффектов синергизма следует ожидать при использовании менее активных фотоинициаторов и более реакционноспособных дополнительных компонентов (сореагентов), а также при использовании в качестве полимерной матрицы полимера с еще более выраженным, по сравнению с ПММА, клеточным эффектом. Для проверки этого предположения в качестве ароматического кетона испытано соединение IV, обладающее более низким квантовым выходом фотовосстановления [17], в качестве амина – соединение V, имеющее более низкий потенциал ионизации, а в качестве полимерной матрицы – ПВХ, не содержащий активные и подвижные боковые группы. Как следует из приведенных в табл. 4 и на рис. 5 данных, в этой системе действительно наблюдаются существенно более значительные эффекты синергизма.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 4, позволяют оценить значения некоторых параметров, необходимых для расчета в рамках предложенной кинетической модели: $w_0 \sim 0$, $k_I = 4.49$ кг/моль, $k_{II} = 1.7$ кг/моль, $K_{I,II}\alpha = 87.1$ кг²/моль², $K_{I,III}\beta = 0$, $K_{II,III}\beta = 130$ кг²/моль². Расчетное значение эффективного радиуса взаимодействия очень близко к значению, полученному для ПММА: $R = 1.34$ нм ($P = NV = N(4/3)\pi R^3 = 6.08$ кг/моль). Результаты расчетов с использованием этих значений при варьировании параметра $K_{I,II,III}\gamma$ приведены в табл. 2 и 4. Предложенная модель синергизма в этом случае даже лучше соответствует экспериментальным данным, чем при описании синергической системы фотоинициаторов в ПММА. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается при расчетах, в которых варьируются все параметры модели (расчетные значения w_2 в табл. 4). Необходимо отметить при этом, что оптимальное значение параметра P практически совпадает с первоначально рассчитанной величиной, а значение наиболее важного параметра $K_{I,II,III}\gamma$ отличается от сделанной выше оценки лишь на 12%. Оптимальные значения остальных параметров также несущественно отличаются от предварительных оценок. Так, константы k_I практически совпадают, а величины k_{II} и w_0 относительно малы и, следовательно, несущественны для описания эффектов синергизма. Наиболее значительные различия обнаруживаются для параметров $K_{I,II}\alpha$, $K_{I,III}$ и $K_{II,III}\beta$. Это обусловлено прежде всего тем, что оптимизация при варьировании всех параметров

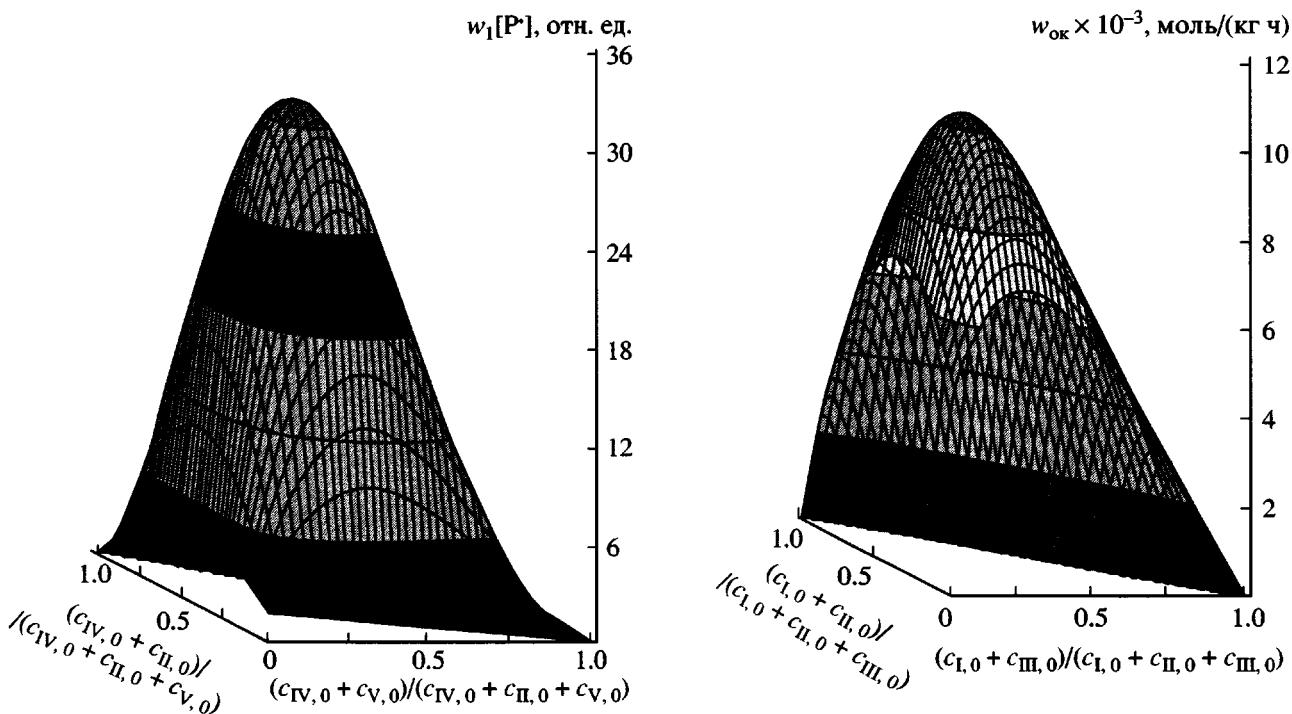


Рис. 5. Эффекты синергизма для трехкомпонентных фотоинициирующих систем, состоящих из соединений IV, II и V в ПВХ. Расчет начальных скоростей накопления алкильных радикалов при облучении образцов в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм при суммарном содержании фотоинициаторов 0.4 моль/кг выполнен по уравнению (9) при варьировании параметра $K_{I, II, III}\gamma$.

Рис. 6. Эффекты синергизма при фотоокислении ПС. Расчет начальных скоростей накопления карбонильных групп при облучении на воздухе светом с $\lambda > 360$ нм при суммарном содержании соединений I, II и III 0.4 моль/кг выполнен по уравнению (9) при варьировании параметров $K_{I, III}$ и $K_{I, II, III}\gamma$.

лучше согласуется с экспериментальными данными для очень эффективных трехкомпонентных смесей, но относительно плохо – с данными для двухкомпонентных систем и “индивидуальных” компонентов (табл. 4).

В процессах фотоокисления эффективность фотоинициаторов, изученная на примере смесей I, II и III в ПС, имеет ряд характерных особенностей, основной из которых является высокая эффективность двухкомпонентной системы I и III, приблизительно равная эффективности системы I и II (рис. 6, табл. 5). Это объясняется прежде всего влиянием кислорода на выход радикалов из клетки [15]. Несмотря на относительно высокую эффективность двухкомпонентных систем, синергизм трехкомпонентных систем достаточно выражен, и максимальная эффективность в ~2 раза больше, чем у двухкомпонентных систем, наблюда-

ется при концентрациях амина около 0.1 моль/кг. По данным табл. 5, относящимся к действию двухкомпонентных систем и “индивидуальных” компонентов, можно оценить параметры $k_I = 11.5 \text{ ч}^{-1}$, $K_{I, II}\alpha = 110 \text{ кг}/(\text{моль ч})$, $w_0 \sim 0$, $k_{II} \sim 0$, и $K_{I, III}$, $K_{II, III}\beta \sim 0$. Полагая, как и ранее, $P = 6.08 \text{ кг}/\text{моль}$, при расчетах с варьированием только двух параметров имеем $K_{I, III} = 23.7 \text{ ч}^{-1}$, $K_{I, II, III}\gamma = 473 (\text{кг}/\text{моль ч})$ (табл. 6). Близкие значения получены и в расчетах с варьированием всех параметров. Отметим, что в этом случае оптимальные значения остальных параметров оказываются близки к оценкам, сделанным выше на основании экспериментальных данных (табл. 5). Несколько большую величину имеет лишь параметр P , что компенсирует относительное снижение параметров $K_{I, III}$ и $K_{I, II, III}\gamma$.

Таблица 5. Экспериментальные $w_{\text{ок}}$ и расчетные $w_{\text{ок}_1}$ и $w_{\text{ок}_2}$ (расчет по уравнению (9)) значения начальных скоростей накопления карбонильных групп в образцах ПС, содержащих смесь фотоинициаторов I, II и III (облучение на воздухе светом с $\lambda > 360$ нм)

$c_{\text{I}, 0}$	$c_{\text{II}, 0}$	$c_{\text{III}, 0}$	$w_{\text{ок}} \times 10^3$	$w_{\text{ок}_1} \times 10^3$	$w_{\text{ок}_2} \times 10^3$
моль/кг			моль/(кг ч)		
0.4	0	0	4.6	4.60	4.52
0.3	0	0.1	6.5	6.69	6.82
0.25	0.1	0.05	9.1	9.56	9.77
0.25	0.05	0.1	8.1	9.02	9.10
0.2	0.2	0	6.7	6.70	6.62
0.2	0.15	0.05	9.9	9.70	9.90
0.2	0.1	0.1	14	9.96	10.01
0.2	0	0.2	5.2	5.64	5.51
0.15	0.15	0.1	9	9.54	9.56
0.15	0.1	0.15	8.4	8.76	8.58
0.1	0.25	0.05	6.4	6.90	7.04
0.1	0.2	0.1	9.5	7.73	7.74
0.1	0.15	0.15	1.2	7.47	7.30
0.1	0.1	0.2	9.6	6.47	6.19

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная модель синергизма трехкомпонентных фотоинициирующих систем не только качественно, но и количественно описывает основные особенности эксперимен-

тально наблюдаемых зависимостей их эффективности от состава.

Модель в простой математической форме учитывает механизм взаимного усиления компонентов: увеличение квантового выхода первичного фотопроцесса в результате взаимодействия возбужденного состояния кетона с амином (фактически выполняющего роль сореагента) и возрастание вероятности выхода вторичных радикалов из клетки благодаря взаимодействию первичной радикальной пары с галоидметилароматическим соединением. В соответствии с механизмами этих процессов их скорости по-разному зависят от концентраций реагентов. Сочетание таких зависимостей, при определенных значениях параметров, приводит к нелинейным эффектам для общей скорости процесса.

В общем случае оптимальное соотношение компонентов для достижения максимальной эффективности (или максимального эффекта синергизма) зависит от природы добавок и полимера, а также от режима процесса. И теоретический анализ, и имеющиеся экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что значительные эффекты синергизма достигаются при следующих условиях: низкой собственной фотохимической активности основного фотоинициатора (кетона или хинона); малых коэффициентах экстинкции дополнительных компонентов (амина и галоидметилароматического соединения) в области излучения источника света (и как следствие – их незначительной собственной фотохимической активности); низкой молекулярной подвижности полимерной матрицы, приводящей к большим клеточным эффектам для первичных радикальных пар; достаточно высокой полярности матрицы, обеспечивающей высокую эффективность переноса электрона, являющегося основным пер-

Таблица 6. Расчетные значения параметров кинетической модели (расчет по уравнению (9)) для фотоокисления образцов ПС, содержащих смесь фотоинициаторов I, II и III (облучение на воздухе светом с $\lambda > 360$ нм)

Расчет	k_{I}	k_{II}	$K_{\text{I}, \text{II}} \alpha$	$K_{\text{I}, \text{III}}$	$K_{\text{II}, \text{III}} \beta$	$K_{\text{I}, \text{II}, \text{III}} \gamma$	P	w_0	Q
	ч^{-1}	моль/кг ч	ч^{-1}	моль/кг ч	кг/моль	моль/(кг ч)			
1	11.5	0	110	23.7*	0	473*	6.08	0	2.42
2	11.3*	0*	109*	19.8*	0*	394*	8.60*	0*	3.42

Примечание. Варьируемые параметры в каждом расчете отмечены звездочкой.

вичным актом в трехкомпонентной системе; отсутствие дополнительных реагентов (например, кислорода), способных увеличивать выход радикалов из клетки, и, следовательно, снижать эффективность специально вводимых для тех же целей компонентов фотоинициирующих систем.

Авторы выражают благодарность О.Н. Карпину за участие в обсуждении результатов работы и в компьютерном моделировании кинетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monroe B.M., Weed G.C. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 2. P. 435.
2. Allen N.S. // J. Photochem. Photobiol. A. 1996. V. 100. № 1. P. 101.
3. Fouassier J.-P. // J. Eur. Coat. 1996. V. 6. № 4. P. 412.
4. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Пласт. массы. 2000. № 12. С. 23.
5. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Пласт. массы. 1998. № 1. С. 35.
6. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1116.
7. Иванов В.Б., Гавалян В.Б., Бутягин Г.П., Шляпинтох В.Я. // Пласт. массы. 1976. № 2. С. 75.
8. Назаров И.Н., Райгородская В.Я., Руденко В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1949. С. 504.
9. Иванов В.Б., Овчинников В.Н., Пестов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 30. № 5. С. 778.
10. Анисимова О.М., Иванов В.Б., Анисимов В.М., Шапиро А.Б., Розанцев Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2263.
11. Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 1742.
12. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 360.
13. Perrin F. // C. r. Acad. Sci. 1924. Т. 178. Р. 1978.
14. Tyurro H. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 131.
15. Бутягин Г.П., Иванов В.Б., Шляпинтох В.Я. // Пласт. массы. 1979. № 7. С. 15.
16. Ivanov V.B., Shlyapintokh V.Ya. // Dev. Polym. Stab. 1987. V. 8. P. 29.
17. Замотаев П.В., Качан А.А. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1990.

The Mechanism and Kinetic Model for Enhancement of the Initiating Activity of Three-Component Photoinitiator Systems in Solid Polymers

V. B. Ivanov and E. Yu. Khavina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Experimental results are presented which suggest a common character of the synergism phenomenon for photoinitiator systems composed of an aromatic ketone, a halomethylaromatic compound, and an aliphatic or aromatic amine. The influence of the nature of components of such systems, their concentration ratio, polymer structure, and illumination conditions on the synergistic effect was considered. A kinetic model of the phenomenon taking into account the mechanism of action of individual components: the influence of amine on the quantum yield of primary radical pairs and the enhancement of radical escape from the cage by the action of the halomethylaromatic compound, was derived. The model fairly well describes experimental data and allows both the scale of the phenomenon and the optimal ratio between the components of photoinitiator systems to be predicted.