

УДК 541.14:541.64

© 1991 г.

**ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ИНИЦИИРОВАНИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ***Усачева М. Н., Дилунг И. И.*

В обзоре обобщены результаты исследований, посвященных участию эксиплексов и других продуктов фотопереноса электрона в иницировании полимеризации. Обсуждена взаимосвязь между природой первичных радикальных частиц и механизмом зарождения полимеризационной цепи. Особое внимание уделено влиянию электронной структуры фотоинициатора, химической природы активатора и мономера, полярности среды на механизм фотоиницирования и его эффективность.

Библиография — 165 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	205
II. Основные закономерности фотопереноса электрона	206
III. Фотоиницирование полимеризации органическими окислительно-восстановительными системами	215
IV. Заключение	233

I. ВВЕДЕНИЕ

Фотополимеризационные процессы находят широкое применение в современной практике [1–4]. Они осуществляются при участии активных продуктов, генерируемых в разнообразных фотохимических реакциях. Это могут быть продукты мономолекулярного фотораспада [5–9] или продукты бимолекулярных реакций переноса электрона или атома водорода [10–19]. В последнее время появилось множество сообщений об участии в процессах фотоиницирования полимеризации различных интермедиатов фотопереноса электрона и, в первую очередь, эксиплексов [20–26], способствующих повышению эффективности процесса.

Роль фотоинициаторов в полимеризационных процессах чрезвычайно велика. Они определяют область спектральной чувствительности полимеризующихся составов [2, 25], кинетику и механизм не только процесса иницирования, но и брутто-реакции полимеризации [20–29]. Они в известной степени влияют на физико-химические и механические свойства получаемых полимерных материалов [2, 28]. Между тем вопрос о механизме фотоиницирования наиболее эффективными бинарными системами, склонными к фотопереносу электрона, практически не изучен.

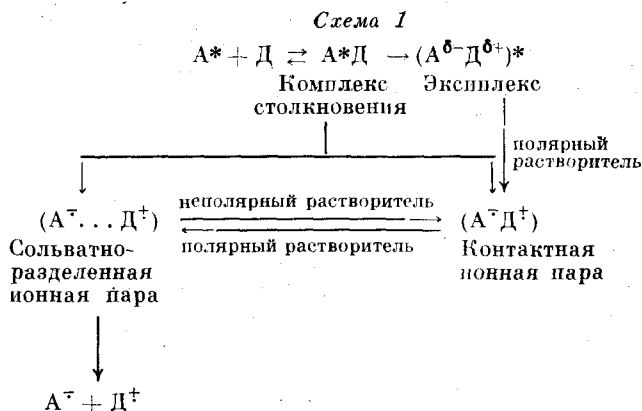
В данном обзоре сделана попытка обобщить имеющиеся в литературе данные об участии эксиплексов и других продуктов фотопереноса электрона в иницировании полимеризации с целью создания научных основ подбора иницирующих систем, обеспечивающих эффективную полимеризацию в широком спектральном диапазоне.

Рассмотрим основные вопросы, касающиеся явления фотопереноса электрона.

II. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

1. Классификация интермедиатов фотопереноса электрона

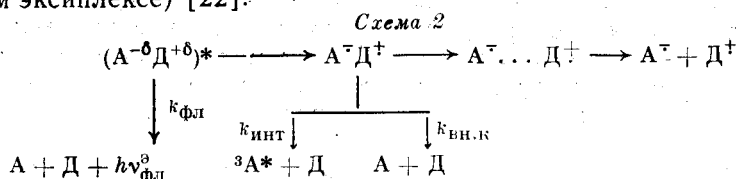
Образованию эксиплексов и их фотофизике посвящен ряд обзоров [30–35]. Эксиплекс — это возбужденный молекулярный комплекс определенного стехиометрического состава, стабилизированный в возбужденном состоянии и неустойчивый в основном состоянии [31]. Он имеет определенную геометрию, характеризуется энергией связи порядка 5–200 ккал/моль, значительным дипольным моментом, являющимся, в известной степени, мерой переноса заряда [36], и продолжительностью жизни, достаточной для испускания флуоресценции или фосфоресценции (в зависимости от его мультиплетности). Эксиплекс является одним из интермедиатов в процессе фотопереноса электрона (ФПЭ). В соответствии с представлениями, изложенными в одном из последних обзоров [35], схему переноса электрона (ПЭ) можно представить следующим образом:



Здесь все промежуточные продукты классифицированы по продолжительности жизни, расстоянию между партнерами и количеству молекул растворителя, внедренных между ними. Время жизни комплекса столкновения (порядка 10^{-10} – 10^{-9} с) достаточно для того, чтобы произошло «тушение» возбужденного состояния фотоактивного компонента по механизму ПЭ [35–37]. При этом комплекс столкновения сначала трансформируется в контактную ионную пару, проходя или минуя, в зависимости от условий, стадию образования эксиплекса. Из схемы 1 следует, что растворитель, в зависимости от полярности, может стабилизировать контактные или сольватно-разделенные ионные пары, объединенные общим названием геминальные ионные пары. Сольватно-разделенные ион-радикалы, разошедшиеся на значительные расстояния друг от друга в растворе, называют свободными сольватированными ион-радикалами. Они целиком независимы от партнера и, аналогично свободным радикалам, могут существовать как самостоятельные частицы относительно продолжительное время.

Если в комплексе столкновения между A^* и D имеет место сильное взаимодействие, то он превращается в эксиплекс. В том случае, когда стабилизация эксиплекса в значительной мере определяется взаимодействием с переносом заряда, все описанные выше процессы переноса электрона с ростом полярности среды могут осуществляться и через эксиплекс в соответствии со схемами 1 и 2. Дезактивация эксиплекса происходит за счет безызлучательных процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии, а также флуоресценции (если речь идет о синг-

летном эксиплексе) [22].



Флуоресценция имеет место при переходе из равновесного состояния эксиплекса в основное диссоциативное в соответствии с принципом Франка — Кондона. Если внутримолекулярные переходы связаны со значительной ядерной перестройкой компонентов, эмиссия отсутствует, т. е. эксиплекс не флуоресцирует, а его свойства аналогичны свойствам контактной ионной пары [35].

Наряду с синглетными существуют триплетные эксиплексы, подробно рассмотренные в обзорах [31, 38, 39]. Они образуются либо за счет взаимодействия триплетно-возбужденной молекулы с донором или акцептором электрона [40], либо за счет интерконверсии синглетного эксиплекса или слабого КПЗ, существующего в основном состоянии [39, 41].

Волновая функция эксиплекса, независимо от его мультиплетности, может быть представлена как комбинация волновых функций состояний с возбуждением, локализованным на одном из компонентов комплекса, и состояния с полным переносом заряда [42]:

$$\Psi_{\text{экс}} = c_1\Psi(D^*A) + c_2\Psi(DA^*) + c_3\Psi(D^+A^-), \quad (1)$$

где c_1 , c_2 и c_3 — коэффициенты, указывающие вклад каждого из состояний в $\Psi_{\text{экс}}$.

Если $c_3 \gg c_2$ и $c_3 \gg c_1$, то вклад состояний с переносом заряда в энергию стабилизации эксиплекса весьма значителен.

Схема ПЭ с участием синглетного эксиплекса, рассмотренная выше, может быть в равной степени отнесена и к триплетному эксиплексу с тем различием, что вместо синглетной сольватно-разделенной ион-радикальной пары в последнем случае образуется триплетная ион-радикальная пара.

Синглетные флуоресцирующие эксиплексы легко идентифицировать по появлению бесструктурной полосы испускания, сдвинутой в длинноволновую область спектра относительно полосы флуоресценции несвязанного в комплекс фотоактивного компонента. Аналогично, образование триплетных эксиплексов можно контролировать (правда, в весьма редких случаях из-за очень низких квантовых выходов фосфоресценции в конденсированной фазе) по возникновению бесструктурной полосы фосфоресценции, смещенной в «красную» область относительно фосфоресценции исходной молекулы [43].

В настоящее время для исследования синглетных и триплетных эксиплексов используются скоростные кинетические методы, позволяющие регистрировать короткоживущие промежуточные продукты со временем жизни порядка 10^{-11} с и больше и наблюдать за кинетикой их дезактивации [44–46].

2. Термодинамический и кинетический аспекты фотопереноса электрона

Фотоперенос электрона имеет место в том случае, когда величина изменений свободной энергии процесса $\Delta G_{\text{пэ}} \ll 0$. Выражение для $\Delta G_{\text{пэ}}$ независимо от маршрута переноса электрона имеет следующий вид [35]:

$$\Delta G_{\text{пэ}} = E_{D^+/D} - E_{A/A^-} - e^2/\epsilon R - E_{00}, \quad (2)$$

где $E_{\text{д}^+/\text{д}}$ и $E_{\text{А}/\text{А}}$ — значения потенциалов полуволн полярографического окисления донора и полярографического восстановления акцептора, $e^2/\epsilon R$ — энергия кулоновского взаимодействия между компонентами А и Д, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, R — расстояние между центрами молекул А и Д, E_{00} — энергия возбужденного состояния молекулы А.

Выражение (2) не учитывает структурные изменения, происходящие в электроно-донорно-акцепторных (ЭДА) системах при фотопереносе электрона. Однако в ряде случаев именно они и определяют вероятность переноса электрона. В теории Маркуса [47–50], описывающей закономерности внешнесферного переноса электрона, рассмотрено влияние конфигурационных изменений, включающих изменение углов и длин связей самих реагентов, их пространственной ориентации и переориентации молекул растворителя вокруг них, в исходном и конечном состояниях. Согласно этой теории, выражение для константы скорости переноса электрона имеет следующий вид [50]:

$$k_{\text{пэ}} = Zk \exp(-\Delta G^*/RT), \quad (3)$$

где Z — число столкновений, равное 10^{11} л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, k — константа, зависящая от величины электронного барьера реакции, ΔG^* — свободная энергия активации, учитывающая вклад ядерного барьера реакции.

Электронный барьер реакции зависит от степени перекрывания заполненной орбитали донора с вакантной незанятой орбиталью акцептора, их симметрии и взаимной пространственной ориентации.

Под ядерным барьером реакции подразумевается энергия, необходимая для изменения углов и длин связей, для изменения молекулярной ориентации, обусловленной как внутримолекулярными факторами, так и сольватационными эффектами растворителя в процессе переноса электрона.

Выражение для свободной энергии активации переноса электрона для нейтральных органических молекул имеет вид

$$\Delta G^* = (\lambda/4) (1 + \Delta G_{\text{пэ}}/\lambda)^2 \quad (4)$$

где λ — внутренний барьер реакции. Он равен

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o, \quad (5)$$

где λ_i — составляющая, учитывающая затраты энергии на изменение длин связей, а λ_o — составляющая, учитывающая затраты энергии на переориентацию молекул растворителя [47, 48].

Уравнение (4) описывает параболическую зависимость ΔG^* от $\Delta G_{\text{пэ}}$. Область сильно экзотермических значений ΔG , где величина свободной энергии активации начинает расти, а величина константы скорости переноса электрона соответственно падать, в литературе принято называть «инвертированной» областью [49].

Эффективность ФПЭ в значительной степени определяется временем жизни возбужденного состояния фотоактивного компонента. Оно должно быть достаточным для того, чтобы преимущественно происходил ФПЭ, а не конкурирующие с ним иные процессы дезактивации. Вероятность последних зависит от фотофизических свойств возбужденных молекул (электронной конфигурации и мультиплетности возбужденного состояния фотоактивных молекул) и их фотохимической активности.

Электронный перенос, осуществляемый с участием эксиплекса, является наиболее быстрым процессом, поскольку в этом случае реализуется максимально возможное перекрывание орбиталей донора и акцептора электрона [35]. Наглядными примерами могут служить эксиплексы

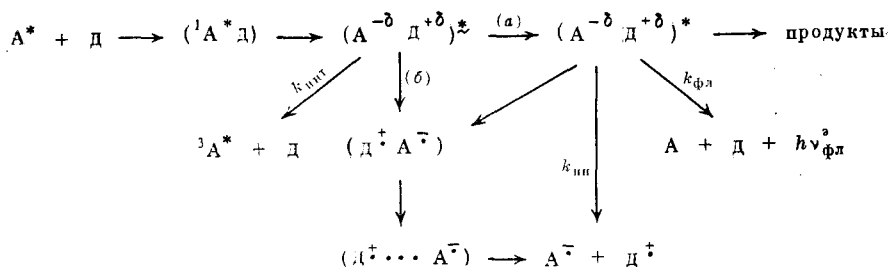
«сэндвичевого» пл-типа, образующиеся между полиядерными ароматическими аминами, где за счет одинаковой симметрии перекрывающихся орбиталей создаются благоприятные условия для эффективного электронного взаимодействия [51].

Наряду с этим во многих системах при переносе электрона с участием эксиплекса возникают препятствия, повышающие как ядерный, так и электронный барьер реакции. В этом случае различают неравновесное франк-кондоновское состояние $(A^{-0}D^{+\delta})^*$ и равновесное состояние эксиплекса $(A^{-\delta}D^{+\delta})^*$ [38, 52, 53]. Первое из них вследствие переноса заряда имеет новую электронную конфигурацию, отличную от электронной конфигурации исходного состояния, и ядерную конфигурацию, отвечающую электронной конфигурации исходного состояния. В неравновесном состоянии структура эксиплекса нежесткая. В процессе релаксации, сопровождающейся изменением углов и длин связей в молекулах, составляющих комплекс, и переориентацией молекул растворителя вокруг них, система переходит в равновесное состояние, из которого эксиплекс излучает (если достаточно велика вероятность соответствующего излучательного перехода). В таких системах отмечается значительный стоксов сдвиг флуоресценции комплекса за счет происходящих в них молекулярных перегруппировок [54].

Неравновесное и равновесное состояния эксиплекса были обнаружены при изучении системы пирен — три(*n*-бутил)амин [55]. Ядерный барьер переноса электрона в этой системе повышался из-за неблагоприятной для образования комплекса конфигурации (тетраэдрической) молекулы амина по отношению к молекуле пирена. Высокие значения франк-кондоновской энергии дестабилизации эксиплексов в основном состоянии (~ 90 кДж/моль) и большой стоксов сдвиг флуоресценции эксиплексов ароматических азinov с N,N-диметиланилином (ДМА) также, по всей видимости, связаны с двухстадийностью их образования [56]. В этом случае геометрические затруднения образования комплекса связаны с изгибом π -скелета молекул фотоактивных компонентов при возбуждении. Напротив, эксиплекс «сэндвичевой» структуры пл-типа между антраценом и ДМА образуется в одну стадию, что следует из результатов исследования в пикосекундном временном диапазоне [57].

Последующие процессы дезактивации эксиплексов (внутренняя и интеркомбинационная конверсия, диссоциация в малополярных и полярных средах, образование вторичных продуктов) могут осуществляться как из равновесного, так и из неравновесного состояний в соответствии со схемой 3 [58]. С ростом ϵ увеличивается вероятность дезактивации по маршруту (б).

Схема 3



Вероятность каждого из них будет определяться кинетическими факторами. В работе [53] предложен метод оценки вероятности участия франк-кондоновского состояния эксиплекса во вторичных реакциях.

Кинетика процессов безызлучательных переходов подчиняется правилу энергетического интервала, однако, наряду с этим правилом наблюдается существенная зависимость величин констант скоростей этих процессов от особенностей электронной структуры компонентов эксиплекса. Так, относительно медленная релаксация франк-кондоновского состояния эксиплекса в равновесное, вызванная неблагоприятным для переноса электрона пространственным расположением компонентов (перпендикулярное и наклонное взаимное расположение плоскостей молекул партнеров), создает предпосылки для осуществления «быстрого» интеркомбинационного перехода в триплетное состояние именно из неравновесного состояния комплекса. Высокая константа скорости интерконверсии ($k_{\text{нт}} \approx 10^9 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$) обусловлена, по мнению ряда авторов [58–61], сильной зависимостью матричного элемента спин-орбитального взаимодействия состояния с переносом заряда синглетного эксиплекса и локально-возбужденного триплетного состояния фотоактивного компонента от геометрии компонентов в эксиплексе. Когда соответствующие орбитали молекул партнеров комплекса перпендикулярны друг к другу, величина $k_{\text{нт}}$ резко возрастает [59–61]. В случае параллельной ориентации молекул партнеров, что свойственно эксиплексам поликонденсированных углеводородов с ароматическими аминами, интерконверсия осуществляется относительно медленно ($k_{\text{нт}} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$) из равновесного состояния эксиплекса [62].

3. Взаимосвязь константы скорости тушения флуоресценции и эффективности фотодиссоциации с изменением свободной энергии в процессе переноса электрона

Одно из доказательств ФПЭ — это существование корреляции между эффективностью тушения фотовозбужденного состояния исследуемых молекул и электронодонорными (электроноакцепторными) свойствами тушителя. Эффективность тушения в этом случае определяется выражением [35]

$$\Phi_{\text{по}} = \varphi_{S(T)} \frac{k_q [Q]}{k_q [Q] + k_d + k_q' [Q]}, \quad (6)$$

где $\varphi_{S(T)}$ — квантовый выход образования соответствующего возбужденного состояния, k_q и k_q' — бимолекулярные константы скорости тушения, связанного с переносом электрона и другими реакциями соответственно, k_d — константа скорости мономолекулярных процессов дезактивации, $[Q]$ — концентрация тушителя.

Если процесс тушения обусловлен переносом электрона, выражение для k_q имеет следующий вид [63]:

$$k_q = \frac{2 \cdot 10^{10}}{1 + 0,25 [\exp(\Delta G^\ddagger/RT) + \exp(\Delta G_{\text{по}}/RT)]} \quad (7)$$

Согласно этому уравнению должна соблюдаться прямолинейная зависимость между $\lg k_q$ и $\Delta G_{\text{по}}$ с выходом на плато при значениях k_q , близких к диффузионно-контролируемой константе скорости [63, 64]. На прямолинейном участке этой зависимости тангенс угла наклона равен $1/RT$ [65], что может служить доказательством наличия переноса электрона при исследовании бимолекулярных процессов тушения возбужденных состояний.

Однако следует помнить, что величина константы скорости тушения k_q не всегда идентична константе скорости переноса электрона. При медленном переносе электрона $k_q = k_{\text{по}}$. В условиях быстрого переноса элек-

трона ($k_{\text{п}} \gg k_{\text{диф}}$) константа скорости тушения лимитируется константой скорости диффузии. Авторы работ [66, 67] показали, что это одна из причин отсутствия инвертированной области в экспериментально наблюдаемых зависимостях $\lg k_q$ от $\Delta G_{\text{п}}$.

В диффузионно-контролируемой области констант скорости тушения отсутствует систематическая зависимость между квантовым выходом фотодиссоциации и величиной $\Delta G_{\text{п}}$ [52, 68]. Так, квантовые выходы фотодиссоциации для систем, содержащих в качестве донора электрона производные нафталина, значительно выше, чем можно было ожидать, исходя из их величин $\Delta G_{\text{п}}$. В то же время эффективность фотодиссоциации для систем с донорами электрона, содержащими атомы азота, кислорода и серы, значительно ниже ожидаемых значений.

Однако наблюдается значительное влияние химической природы реагирующих соединений, мультиплетности их возбужденного состояния на величину квантового выхода фотодиссоциации ϕ_d . По величинам ϕ_d наиболее употребляемые тушители возбужденного состояния фотоактивных соединений можно разделить на 4 класса: амины, нитрилы, сложные эфиры и ангидриды [52]. Внутри каждого класса тушителей уже можно установить некоторые соотношения между величинами ϕ_d и $\Delta G_{\text{п}}$. Так, в ряду доноров или акцепторов однотипной природы ϕ_d уменьшается с ростом окислительного потенциала донора или восстановительной способности акцептора электрона, иными словами, со сдвигом $\Delta G_{\text{п}}$ в экзотермическую область. Наблюдаемая закономерность вполне очевидна, если учесть, что при $\Delta G_{\text{п}} < 0$ наряду с увеличением вероятности процесса фотодиссоциации возрастает и вероятность конкурирующего процесса безызлучательного перехода в основное состояние благодаря уменьшению энергетического интервала между ним и состоянием с полным переносом электрона.

4. Влияние растворителя на процесс фотопереноса электрона

Растворитель оказывает существенное влияние на механизм переноса электрона. В данной связи имеются в виду электростатические (диполь-дипольные и диполь-поляризационные) взаимодействия возбужденного комплекса и его партнеров со средой. Эти взаимодействия носят универсальный характер и определяются такими параметрами, как диэлектрическая проницаемость ϵ и показатель преломления растворителя n . В результате сольватирующего действия растворителя возможно изменение электронной структуры эксиплекса и его геометрии, а также изменение кинетики переноса электрона [52]. Полярность среды определяет динамику и последовательность стадий переноса электрона (см. схему 1). Известно, что с ростом диэлектрической проницаемости растворителя увеличивается вероятность переноса электрона в комплексе столкновения, при этом стадия образования эксиплекса отсутствует [52]. С ростом полярности среды ($\epsilon > 7$) конечными продуктами дезактивации эксиплекса или контактной ионной пары являются сольватно-разделенные ион-радикалы или геминальные ионные пары, обладающие запасом энергии для последующих превращений, классифицируемых как вторичные реакции переноса электрона.

Ранее отмечалось, что квантовый выход фотодиссоциации (ϕ_d) сильно зависит от химических свойств партнеров, участвующих в процессе переноса электрона. Наряду с этим существует определенная взаимосвязь между ϕ_d и диэлектрической проницаемостью растворителя [52]

$$\lg(1/\phi_d) = A/\epsilon + B, \quad (8)$$

где A и B — константы, не зависящие от ϵ . Это уравнение идентично вы-

ражению, полученному в рамках модели Онзагера для ионной рекомбинации [69].

Согласно выражению (8), следует ожидать увеличения ϕ_d с ростом ϵ , а значит, со сдвигом величины $\Delta G_{\text{нв}}$ в экзотермическую область. Действительно, во многих случаях подобная зависимость имеет место [69].

Известны донорно-акцепторные системы близкой химической природы, характеризующиеся примерно одинаковыми значениями $\Delta G_{\text{нв}}$, которые в сильно полярных растворителях имеют, однако, заметно отличающиеся между собой значения ϕ_d [70]. В последнее время удалось объяснить эти кажущиеся противоречия, с учетом особенностей сольватирующего действия растворителя в процессах колебательной релаксации при переносе электрона [70–73]. Полученное авторами выражение было использовано при анализе величин констант скорости процессов разделения зарядов v_s и их рекомбинации v_R на следующих стадиях переноса электрона:

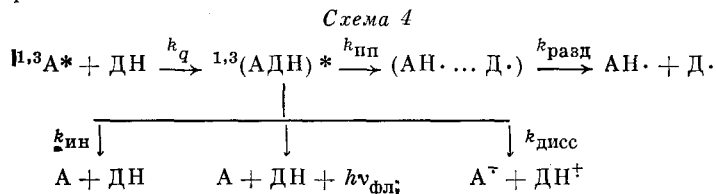


В результате такого анализа сделаны следующие выводы. Константа скорости разделения зарядов (константа диссоциации) v_s практически не зависит от величины энергетического интервала начального ($A^* \dots D$) и конечного ($A^{\cdot-} \dots D^{\cdot+}$) состояний, поскольку энергия активации этого процесса крайне мала. Этот вывод полностью согласуется с зависимостью $\lg k_q$ от $\Delta G_{\text{нв}}$ в инвертированной области [63]. Константа скорости рекомбинации v_R существенно зависит от энергетического интервала между исходным ($A^{\cdot-} \dots D^{\cdot+}$) и конечным ($A \dots D$) состояниями. Помимо этого, величина v_R в отличие от v_s в заметной степени определяется индивидуальными свойствами участников переноса электрона (их донорно-акцепторными характеристиками, пространственной конфигурацией, взаимной ориентацией и т. п.). Нужно полагать, что соотношение констант скоростей разделения зарядов и их рекомбинации в зависимости от $\Delta G_{\text{нв}}$ и будет определять истинную величину квантового выхода фотодиссоциации.

Одна из причин существования инвертированной области может быть связана со вторичными реакциями переноса протона [67].

5. Вторичные реакции переноса протона

Ниже будут рассмотрены только те системы, где перенос протона следует за переносом электрона. Протонирование может осуществляться в одном из его интермедиатов: в комплексе столкновения [74, 75], эксиплексе [76], в контактной ион-радикальной [77] или сольватно-разделенной паре [78] в соответствии со схемой 4:



где н.з. (АДН)^* — какой-либо из интермедиатов ФПЭ.

Естественно, что образование интермедиатов снижает потенциальный барьер реакции переноса протона за счет сближения партнеров и, как правило, обуславливает наиболее благоприятную ориентацию для их взаимодействия. Помимо этого, образующиеся в результате ФПЭ катион-радикалы являются более сильными кислотами, а анион-радикалы

соответственно более сильными основаниями, чем их электронейтральные предшественники [78]. Тем самым ФПЭ способствует увеличению не только кинетической, но и термодинамической кислотности протонодоноров, увеличивая их реакционную способность. Согласно [79], выражение для константы скорости переноса протона аналогично выражению (3) и имеет вид:

$$k_{\text{пп}} = Z \exp(-\Delta G_{\text{пп}}^{\ddagger}/RT), \quad (9)$$

где $\Delta G_{\text{пп}}^{\ddagger}$ — свободная энергия активации Гиббса

$$\Delta G_{\text{пп}}^{\ddagger} = W_R + (\lambda/4)(1 + \Delta G_{\text{пп}}/\lambda^2). \quad (10)$$

Здесь W_R — изменение свободной энергии, необходимой для сближения компонентов и их перестройки, требуемых для переноса протона. В свою очередь

$$W_R = \omega^R - RT \ln S^r s^r, \quad (11)$$

где ω^R — энергия кулоновского взаимодействия между партнерами реакции, затрачиваемая на их сближение на расстояние r , S^r и s^r — величины, характеризующие стерические и статистический факторы.

В условиях экзотермического переноса протона (что имеет место во всех рассматриваемых в данном разделе системах) стадией, лимитирующей скорость брутто-процесса, является стадия переноса протона. Константа скорости ее зависит от взаимной ориентации донора и акцептора в комплексе, химической природы партнеров реакции, в частности, от типа разрываемой водородной связи и полярности среды.

Если образующийся интермедиат имеет геометрию, благоприятную для переноса протона, то последний осуществляется беспрепятственно с константой скорости, превышающей диффузионную. Так, в системе бензофенон—триэтиламин в ацетонитриле образование кетильного радикала фиксируется уже через $1,5 \cdot 10^{-12}$ с после вспышки. Предшественником его является возбужденный комплекс с переносом заряда (КПЗ) ($\tau < 10^{-11}$ с), который представляет собой суперпозицию ион-радикалов [19]. Здесь С—Н-связь α -углеродного атома расположена параллельно полузаполненной орбитали неподеленной пары электронов атома азота. В системе бензофенон — N,N-диметил(диэтил)анилин аналогичный процесс происходит медленнее. Образование кетильного радикала наблюдается только через $2 \cdot 10^{-9}$ с после вспышки, а генерирующая его контактная пара появляется через $\tau = 3 \cdot 10^{-10}$ с [77]. Известно, что триплетный эксиплекс бензофенона с N,N-диметиланилином имеет две конформации, относящиеся к $\pi\pi$ и $\pi\pi$ -типу [80]. Беспрепятственному переносу протона отвечает вторая конформация. По всей видимости, некоторая задержка во времени переноса протона в этой системе вызвана необходимостью трансформации геометрии контактной ионной пары. Константа скорости переноса протона в этом случае равна $2 \cdot 10^{-9}$ с.

Значительно затруднен перенос протона в системе антрацен — N,N-диметиланилин, где образуется устойчивый эксиплекс сэндвичевого типа. Исходя из расчетных данных, константа скорости переноса протона в этом случае равна $\sim (1-5) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ [81].

Эффективность переноса протона и тип образующихся радикальных продуктов в значительной степени зависят от химической природы протонодонора. Так, если в качестве донора используют третичные амины, то наиболее подвижным оказывается протон α -С—Н-связи. В этом случае в результате депротонирования образуется α -аминоалкильный радикал. Радикалы этого типа за счет образования трехэлектронной связи

$\left(\begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{C} \diagdown \end{array} \right)$ имеют низкий потенциал ионизации, они являются пре-

красными восстанавливающими агентами [82]. Константа скорости переноса протона этими аминами зависит от размеров алкильного заместителя (растет в ряду: изопропил < этил < метил [84]), от симметричности их расположения относительно атома азота и от донорно-акцепторных свойств заместителей.

У вторичных аминов наиболее подвижным является протон связи $\text{N}-\text{H}$. Во многих случаях он может участвовать в образовании во-

дородной связи с молекулой акцептора, что способствует дополнительной стабилизации эксиплекса. Такая ситуация реализуется в эксиплексах пирена с первичными и вторичными аминами [84]. Образующаяся между партнерами водородная связь снижает энергию разрыва связи

$\text{N}-\text{H}$ по сравнению со связью $\alpha\text{-C}-\text{H}$, обуславливает благоприятную для переноса протона геометрию комплекса. В результате депротонирования катион-радикалов первичных и вторичных аминов образуются преимущественно аминильные радикалы.

Наряду с ними не исключено образование α -аминоалкильных радикалов. Увеличение электроноакцепторной способности партнера [85] и рост полярности среды ослабляют водородную связь и уменьшают протонодонорную активность первичных и вторичных аминов. Установлено, что с ростом полярности среды снижается выход аминильных радикалов по сравнению с α -аминоалкильными [86].

Вероятность переноса протона может изменяться в зависимости от сольватирующих свойств растворителя. С ростом диэлектрической проницаемости растворителя эксиплекс становится более полярным и при полном переносе электрона трансформируется в ион-радикальную пару. В результате, как уже отмечалось, значительно повышается кислотность донора протонов и основность акцептора. Можно полагать, что тип интермедиата ФПЭ, в котором осуществляется перенос протона, определяется термодинамическим условием этого процесса $\Delta G_{\text{пн}} \leq 0$. Изменение свободной энергии переноса протона $\Delta G_{\text{пн}}$ имеет следующий вид [87]:

$$\Delta G_{\text{пн}} = 2,3RT [\text{p}K_a(\text{ДН}^+) - \text{p}K_a(\text{АН}')]. \quad (12)$$

Если кислотность протонодонора и основность акцептора достаточно велики, то перенос протона термодинамически возможен уже в комплексе столкновения, обеспечивающем сближение партнеров [74, 75]. Если же кислотность донора невелика, то для осуществления переноса протона необходим предварительный полный перенос электрона. В этом случае процесс реализуется уже в ион-радикальной паре [77]. При высоких значениях ϵ , когда резко возрастает эффективность процесса диссоциации, конкурирующей с процессом переноса протона (см. схему 5), скорость последнего резко падает. Это отчетливо видно на примере системы бензофенон — N,N-диметиланилин, в которой с ростом полярности среды квантовый выход фотодиссоциации комплекса растет от нуля до единицы, а квантовый выход образования кетильных радикалов соответственно падает [8]. При высоких ϵ молекулы полярного растворителя стабилизируют сольватно-разделенные ион-радикалы. Это противодействует сближению партнеров, необходимому для последующего переноса протона. Из сказанного следует, что роль полярности среды состоит в регуляции кинетических и термодинамических условий осуществления переноса протона.

III. ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ

1. Общие представления об иницировании фотополимеризации электроно-донорно-акцепторными системами

Итак, в результате фотопереноса электрона между компонентами окислительно-восстановительной системы могут образовываться два вида активных продуктов, обладающих запасом энергии. Это ион-радикалы или ион-радикальные пары, возникающие в результате полного переноса электрона, и свободные радикалы, являющиеся вторичными продуктами переноса протона. В зависимости от природы субстрата, превращающего молекулу мономера в валентно-ненасыщенную частицу, полимеризация классифицируется как иницированная свободными радикалами, ионами или ион-радикалами (переносом электрона) [147]. Наряду с этой существует другая классификация, не учитывающая природу иницирующей частицы. В этом случае отличительным признаком является природа конца растущей цепи (свободно-радикальная или ионная). В дальнейшем, при установлении механизмов иницирования и роста цепи полимеризации в каждом конкретном случае мы будем пользоваться последней классификацией, основываясь на совокупности признаков, перечисленных в табл. 1. Но при этом будем придерживаться принятых в настоящее время положений. Как правило, свободные радикалы иницируют радикальную полимеризацию, а ионы — ионную. К ионной полимеризации в большинстве случаев условно относят системы, где иницирование осуществляется при участии ион-радикалов, поскольку априори невозможно определить, какая функция — ионная или радикальная — развивают цепь [39, 147].

Таблица 1

Отличительные признаки свободно-радикальной и ионной полимеризации

№ п/п	Отличительный признак	Вид полимеризации		
		свободно-радикальная	ионная	
			катионная	анионная
1	Влияние полярности среды на скорость полимеризации	Почти не влияет (с ростом даже несколько снижается)	Скорость резко возрастает с увеличением полярности среды	
2	Зависимость V от $[M]$	$V \approx k [M]^1$	$V \approx k [M]^n (n \geq 1-2)$	
3	Наличие индукционного периода в присутствии O_2	Есть	Нет	
4	Наличие «пост-эффекта»	Есть	Нет	
5	Величина отношения k_p/k_o	$k_p/k_o \approx 10^{-2} - 10^{-1}$	$k_p/k_o \geq 10^2$	
6	Влияние акцепторов первичных активных продуктов	При введении акцепторов радикалов (например, нитробензола, дифенилфосфата, 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила и др.) наблюдается обрыв полимеризационной цепи	Полимеризация прекращается в присутствии добавок аминов или воды	Полимеризация прекращается в присутствии добавок кислоты
7	Температурный режим	$T > 20^\circ C$	$T \leq 20^\circ C$	

Системы, фотоиницирующие

№ п/п	Иницирующая система	Мономер	Эффект ускорения	Растворитель	Доказательство ПЭ или эксиплекса
1	2	3	4	5	6
1	$\left. \begin{matrix} {}^3\text{Антрацен}^* \\ {}^3\text{Пирен}^* \\ {}^3\text{Хризен}^* \end{matrix} \right\} + \text{стирол}$	Стирол	В 5 раз	Бензол (без O_2)	Константа скорости дезактивации триплетных состояний k_q^T меняется симбатно с электронодонорными свойствами тушителей
2	$\left. \begin{matrix} {}^1\text{Нафталин}^* \\ \text{и его производные} \\ {}^1\text{Антрацен}^* \\ {}^1\text{Пирен}^* \\ {}^1\text{Флуоренон}^* \\ {}^1\text{Дифенил}^* \end{matrix} \right\} + \text{мономер}$	Акрилонитрил	В 2–6 раз	Диметилформамид (без O_2)	k_q флуоресценции меняется симбатно электронодонорным характеристикам фотоинициатора, % превращения мономера в полимер меняется симбатно
3	$\left. \begin{matrix} {}^3\text{Феназин}^* \\ {}^3\text{Акридин}^* \\ {}^3\text{Антрацен}^* \end{matrix} \right\} + \text{мономер}$	Бутилметакрилат	В 4–6 раз	Толуол, тетрагидрофуран (без O_2)	k_q^T тушения изменяется пропорционально с ЕА фотоинициаторов ($k_q \approx 10^5 - 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$)
4	${}^{1,3}\text{N-Винилкарбазол}^* + \text{триэтиламин}$	N-Винилкарбазол		Бензол (без O_2), ацетон (в присутствии O_2)	k_q флуоресценции N-винилкарбазола аминами меняется симбатно с их электронодонорной способностью
5	${}^1\text{N-Винилкарбазол}^* + \text{CBr}_4$	»		Дихлорэтан, нитробензол, бензол	Тушение флуоресценции N-винилкарбазола, CCl_4 и CBr_4 . Появление полосы флуоресценции эксиплекса
6	${}^3\text{N-Винилкарбазол}^* + \text{азобутиронитрил}$	»	Более чем в 10 раз	Дихлорметан, бензол	Возбужденный триплетный комплекс N-винилкарбазола с растворителем. Константа скорости тушения диффузионно контролируемая
7	${}^1\text{N-Винилкарбазол}^* + \text{фумаронитрил}$	»		Хлористый метилен, бензол	В спектре флуоресценции полоса эксиплекса; константа скорости тушения флуоресценции порядка диффузионной
8	${}^1\text{N-Винилкарбазол}^* + \text{диэтилфумарат}$	»		Ацетон, ацетонитрил, диметилформамид	Тушение флуоресценции, полоса эксиплекса в спектре флуоресценции

полимеризацию

Выражение для начальной скорости полимеризации	Механизм полимеризации	Доказательство механизма иницирования	Ссылки
7	8	9	10
$V \approx I^{0,5} [\Phi]^1$	Свободно-радикальный		[11, 92]
$V \approx I^{0,57} [\Phi]^{0,2-0,4} \times [M]^{1,1-1,5}$	»	Ингибирование кислородом	[93, 94]
$V = I^{0,5} [\Phi]^{0,4-0,6} [M]^{1,0}$	»	»	[95, 138]
	Свободно-радикальный (ведет полимеризацию α -аминоалкильный радикал)	1. Ингибирование полимеризации O_2 2. Имеет место перенос протона от ТЕА к мономеру	[91, 96]
	Свободно-радикальный и катионный	Наличие свободного радикала брома и катионных активных центров с С-Вг-связью	[97, 98, 140, 141]
$V_p = \frac{k_p}{k_o^{0,5}} I^{0,5} [A]^{0,5} [M]^{1,5}$ $V_{кат} = \frac{k_p}{k_o} I [A]^1 [M]^{1,0}$	Свободно-радикальный и катионный механизм (при высоких концентрациях мономера)	Катионная полимеризация прекращается в присутствии диметилформамида — ловушки катионных центров. Меняется распределение продуктов полимеризации в зависимости от полярности среды	[27]
	Катионный и свободно-радикальный		[99, 123]
	Свободно-радикальный и катионный	В растворителях различной основности меняется соотношение продуктов полимеризации	[100]

№ п/п	Иницирующая система	Мономер	Эффект ускорения	Растворитель	Доказательство ПЭ или эксиплекса
1	2	3	4	5	6
9	*N-Винилкарбазол+пероксид бензоила	N-Винилкарбазол	.	Бензол, дихлорметан	Обнаружение катион-радикалов N-винилкарбазола импульсным методом в дихлорметане, но не в бензоле
10	*N-Винилкарбазол+хлоранил	»			
11	¹ Тиобензофенон* +N-винилкарбазол	»		Бензол, толуол, ацетонитрил (в токе аргона)	Образуется синглетный эксиплекс
12	³ α-Метилстирол*+тетрацианбензол	α-Метилстирол		Дихлорэтан (без O ₂)	Образуются синглетный и триплетный эксиплексы. Регистрируется фотопроводимость
13	³ α-Метилстирол*+пиромеллитовый диангидрид	»		»	Образуется эксиплекс
14	Стирол*+малеиновый ангидрид	Стирол		Ацетонитрил	В спектрах поглощения (импульсное возбуждение) наблюдался катион-радикал стирола
15	Стирол*+акрилонитрил	Стирол и акрилонитрил (сополимер)		Дихлорметан	
16	Нитроэтилен*+окись циклогексена	Нитроэтилен	Более чем в 10 раз	Тетрагидрофуран	В спектре поглощения полоса слабого КПЗ
17	Малеиновый ангидрид*+тетрагидрофуран	Метилметакрилат	В 2-4 раза	Тетрагидрофуран	Регистрируется фототок
18	¹ 1-Бензил-1,4-дигидроникотинамид*+мономер	Стирол, метилметакрилат	В 10 раз	Хлористый метилен, ацетонитрил, метиловый спирт	Тушение флуоресценции фотоинициатора мономером происходит симбатно с донорно-акцепторными свойствами партнеров
19	³ Бензофенон*+триэтилентетрамин	Метилметакрилат		Бензол, толуол, ацетон, метиловый спирт (в токе азота)	

Таблица 2 (продолжение)

Выражение для начальной скорости полимеризации	Механизм полимеризации	Доказательство механизма иницирования	Ссылки
7	8	9	10
$V \approx [\Phi]^{0,4}$	Свободно-радикальный и катионный	Симбатность во влиянии основности на образование катион-радикалов и на появление соответствующих продуктов полимеризации	[101]
	Свободно-радикальный	Ингибирование кислородом	[102]
	Катионный	Полимеризация идет в присутствии тиобензофенона, являющегося «ловушкой» свободных радикалов	[90, 103]
	»	Вода и амины ингибируют полимеризацию	[18, 104, 105]
	»	»	[106]
	»	Добавки третичных аминов прекращают полимеризацию	[107]
	»	Добавки воды и аминов ингибируют полимеризацию	
	Катионный и анионный одновременно	Следы HCl ингибируют на 20% полимеризацию. Фракционным анализом идентифицированы полинитроэтилен (0,73) + полициклогексен (0,27)	[109]
	Анионный и свободно-радикальный	Полимеризация происходит в присутствии «ловушки» для свободных радикалов — 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила. Он несколько снижает скорость полимеризации	[110]
	Свободно-радикальный	Полярность среды почти не влияет на скорость полимеризации. Прямолинейная зависимость обратной степени полимеризации от концентрации инициатора	[111]
$V \approx [\Phi]^{0,5} [A]^{0,5}$	»	С ростом ϵ среды скорость полимеризации падает, $k_p^2/k_o = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[22]

№ п/п	Иницирующая система	Мономер	Эффект ускорения	Растворитель	Доказательство ПЭ или эксиплекса
1	2	3	4	5	6
20	³ Бензофенон* + +третичные амины	Метилмет- акрилат		Третбутило- вый спирт (без O ₂)	Дезактивация триплет- ного состояния бензо- фенона амином, образо- вание ион-радикальной пары
21	³ Бензофенон* + +триэтиламин (трибутиламин, ди- <i>n</i> -бутиламин, <i>n</i> -бутиламин)	Акрило- нитрил	В 11 раз	Бензол, ди- формамид (в токе азота)	Дезактивация триплет- ных состояний бензофе- нона аминами с $k_q^T =$ $= 2,3 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
22	³ Бензофенон* + +амины алифа- тические (пер- вичные, вторич- ные, третичные)	Метилмет- акрилат	В 10 раз	Бензол, четы- реххлористый углерод, ди- метилформ- амид	Образуется триплетный эксиплекс
23	³ Флуоренон* + +триэтиламин (N,N-диметил- этаноламин)	»	В 7–10 раз	Бензол	Тушение синглетных и триплетных состояний флуоренона аминами с $k_q^T \geq 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
24	¹ Антрацен (фе- нантрен, нафта- лин, ацетонаф- тон)* + (ди- и триэтиламин, анилин, N-метил- и N,N-диметил- анилин)	Метилмет- акрилат, акрилонит- рил	В 15–16 раз	Диметилформ- амид (в токе азота)	Тушение флуоресцен- ции фотоактивных ком- понентов аминами с $k_q > 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
25	*Флуоренон (ацетофенон, кетон Михлера) + +алифатические амины	Акрилонит- рил	В 5–10 раз	Диметилформ- амид, бензол (в токе азота)	Тушение триплетных состояний фотоактив- ного компонента амина- ми с $k_q \geq 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
26	³ Тиоксантон* + +алифатические третичные амины	Метилмет- акрилат		Бензол, ацето- нитрил	Тушение триплетного состояния фотоактивно- го компонента аминами с $k_q^T \geq 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полярность среды не влияла на k_q^T
27	³ Соли бензофено- на* + триэтил- амин (триэтанол- амин, метилэта- ноламин)	Акриламид	В 3–15 раз	Вода (в токе азота)	Тушение триплетных состояний фотоиници- атора аминами с $k_q^T \geq$ $\geq 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
28	*Тетрафенил- порфин железа + +алифатические амины + четырех- хлористый угле- род	Метилмет- акрилат, акрилонит- рил, стирол	В 5–10 раз	Метанол (в от- сутствие O ₂)	
29	*Красители (ти- азиновые, ксанте- новые, акридино- вые) + активатор (амины, еноляты, органометалличе- ские соединения, тиолы)	Акриламид, виниловый спирт, аце- татцеллю- лоза, ви- нилхлорид	Более, чем в 10 раз	В отсутствие O ₂	Тушение триплетных со- стояний фотоактивного компонента активатором с $k_q \geq 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ Корреляция k_q с вели- чиной $\Delta q_{\text{пэ}}$

Таблица 2 (продолжение)

Выражение для начальной скорости полимеризации	Механизм полимеризации	Доказательство механизма иницирования	Ссылки
7	8	9	10
$V = k [M]^{1,5} [A]^{0,5}$	Свободно-радикальный	Высокая скорость переноса протона, $k_{np} \geq 10^9 \text{ с}^{-1}$	[24, 75, 114]
$V \approx [\Phi]^{0,3-0,4} [M]^{1,3}$		Скорость полимеризации почти не меняется при переходе от бензола к диметилформамиду	[115]
$V \approx [\Phi]^{0,38} [A]^{0,5} [M]^{1,5}$	Свободно-радикальный	Имеет место индукционный период в присутствии O_2 . Гидрохинон ингибирует полимеризацию, $k_p^2/k_o = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[116, 117]
	»	С ростом ϵ среды скорость полимеризации уменьшается, $k_p^2/k_o = (1-4) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[20]
$V \approx [\Phi]^{0,5} [A]^{0,5} [M]^{1,0}$	Свободно-радикальный или ионный		[15]
$V \approx [\Phi]^{0,35} [M]^{2,20}$	»	В неполярном растворителе полимеризация не идет	[115]
	Свободно-радикальный	Фиксировали образование свободных радикалов — партнеров иницирующей смеси. Независимость от полярности	[118]
$V \approx I^{0,5} [\Phi]^{0,5} [A]^{0,5} [M]^{1,5}$	Свободно-радикальный, но не исключен анионный	Наблюдается кетильный радикал бензофенона	[119]
	Свободно-радикальный		[120]
	»		[13]

№ п/п	Иницирующая система	Мономер	Эффект ускорения	Растворитель	Доказательство ПЭ или эксиплекса
1	2	3	4	5	6
30	³ Флуоренон (бензантрон, акридин, 9-фенил-акридин)* + гетероароматические тиолы	Производные метилметакрилата	Более, чем в 10 раз	В тонких слоях	Тушение триплетных состояний фотоинициаторов активаторами по механизму переноса электрона и энергии
31	³ Феназин и его производные* + бензофенон и его производные	Бутилметакрилат	Более, чем в 200 раз	Толуол, ацетонитрил (в отсутствие O ₂)	Тушение триплетных состояний феназина производными бензофенона. Корреляция между величиной k_q^T и σ -константами Гаммета заместителей в молекуле бензофенона. Фотопроводимость в ацетонитриле
32	¹ Акридин (¹ феназин, ¹ антрацен)* + N,N-диметиланилин	«	В 15–30 раз	Толуол, ацетонитрил (в отсутствие O ₂)	Образование синглетных флуоресцирующих эксиплексов между партнерами. Фотодиссоциация в ацетонитриле (по появлению фотопроводимости)
33	¹ Перилен* + дицианобензол	N-Винилкарбазол	В 6 раз	Ацетон, диметилсульфоксид (в присутствии O ₂)	Тушение флуоресценции перилена дицианбензолом с $k_q > 10^9$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ . Ее увеличение с ростом ϵ
34	³ Бензофенон (бензальдегид)* с акцепторными заместителями + 4,4-бис-N,N-диэтиламинобензофенон	Метилметакрилат		В токе азота	Тушение триплетно-возбужденных состояний фотоинициатора активатором
35	³ Бензофенон* + бензальдегид + триэтиламин	»	Более, чем в 10 раз		
36	³ Бензофенон* + три-, ди-, моноэтилендиамин + малеиновая кислота	»	В 10 раз		Тушение триплетных состояний бензофенона аминами
37	³ Бензофенон* + диэтаноламин + O ₂	Гександиолакрилат			
38	³ Бензофенон* + 2-этилгексил-N-(N,N-диметиламино)бензоат + O ₂	Эпоксикакрилат	В 10–20 раз	Пленки (в присутствии O ₂)	Тушение триплетных состояний бензофенона аминами
39	³ Бензофенон* + N,N-диалкиламиноэтилметакрилат	N,N-Диалкиламиноэтилакрилат		Бензол (в отсутствие O ₂ , в его присутствии и в токе аргона)	Образование возбужденного КПЗ

Таблица 2 (продолжение)

Выражение для начальной скорости полимеризации	Механизм полимеризации	Доказательство механизма иницирования	Ссылки
7	8	9	10
	Свободно-радикальный		[121]
$V_{\text{эко}} = I^{0,5} [\Phi]^{0,3-0,5} \times$ $\times [A]^{1,0} [M]^{1,8}$ $V_{\text{выт}} = k [\Phi]^{1,0} [A]^{1,0} \times$ $\times [M]^{>1,5}$	Ионный (с участием ион-радикальных пар)	Резко возрастает скорость полимеризации с ϵ среды. В неполярном растворителе полимеризация не идет, $k_p/k_o = (3-3,8) \cdot 10^2$. В ацетонитриле обнаружены сольватно-разделенные ион-радикалы	[26, 122]
$V = I^{0,5} [\Phi]^{0,5} [A]^{0,5} [M]^{2,0}$	Ионный (с участием ион-радикальных пар и ионных тройников)	Резко возрастает скорость полимеризации с ϵ среды. Отсутствуют свободные радикалы. В ацетонитриле обнаруживаются сольватно-разделенные ион-радикалы и тройные комплексы	[123]
		Резкое возрастание скорости полимеризации с ϵ среды	[23]
	Свободно-радикальный	Индукционный период в присутствии O_2	[124]
	»		[125]
	»	Наличие индукционного периода	[126]
	»	»	[159, 127]
	»		[128]
	»	Наличие индукционного периода. Обнаружены свободные радикалы	[129]

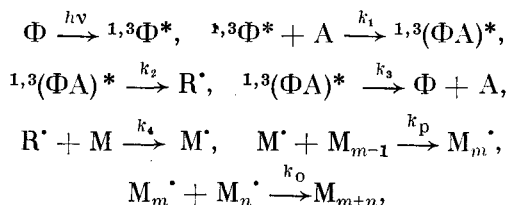
№ п/п	Иницирующая система	Мономер	Эффект ускорения	Растворитель	Доказательство ПЭ или оксиплекса
1	2	3	4	5	6
40	*Изобутиловый эфир бензоина+ +тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин+ +O ₂				
41	³ (Ксантен, триазен, антрацен, фенантрен)* + +ониевые соединения	Циклические эфиры, эпокси-соединения		В присутствии O ₂ , ацетонитрил, вода	

В табл. 2 приведены сведения по наиболее известным окислительно-восстановительным системам, которые инициируют полимеризацию при возбуждении светом с $\lambda > 300$ нм. Для большинства из них (системы № 1—18) первичной фотохимической стадией является взаимодействие возбужденной молекулы фотоинициатора (ФИ) с молекулой мономера, в результате чего образуются первичные активные продукты мономера (свободные радикалы или ион-радикалы), ведущие цепь полимеризации. В отсутствие ФИ реакция полимеризации под действием низкоэнергетических квантов света не происходит.

Имеется ряд систем (№ 19—41), состоящих из инициатора, диапазон fotocувствительности которого может меняться от 300 до 700 нм, и так называемого активатора [13, 112], или соинициатора [113], или промотора [90], между которыми и осуществляется перенос электрона. Активатор — это донор или акцептор электрона, нечувствительный к свету с $\lambda > 300$ нм, инертный (как инициатор полимеризации) в этих условиях. В отличие от него фотоактивный компонент окислительно-восстановительной системы (ФИ) может самостоятельно инициировать полимеризацию, которая, однако, протекает с малой скоростью. Использование его в сочетании с активатором позволяет ускорить процесс на 1—2 и более порядка.

Элементарные процессы генерации первичных радикалов R^\cdot зарождающих цепь полимеризации, можно представить в виде схемы 5;

Схема 5



где Φ и A — молекулы фотоактивного компонента и его партнера в комплексообразовании (мономера или соинициатора) соответственно.

Легко показать, что решение дифференциальных уравнений, составленных на основании формальной кинетической схемы, подобной схеме 5, с использованием метода стационарных концентраций приводит к следующему выражению для начальной скорости полимеризации V [133]:

$$V = BI^{n_1} [\Phi]^{n_2} [A]^{n_3} [M]^{n_4}, \quad (13)$$

Таблица 2 (окончание)

Выражение для начальной скорости полимеризации	Механизм полимеризации	Доказательство механизма инициирования	Ссылки
7	8	9	10
	Катионный механизм	Отсутствие индукционного периода	[130] [162, 163, 131, 132]

где B — коэффициент пропорциональности, зависящей от отношения k_p/k_0 , полимеризуемого мономера и от величин констант скоростей моно- и бимолекулярных процессов дезактивации возбужденного состояния ФИ, I — интенсивность падающего света; $[Ф]$, $[А]$ и $[М]$ — концентрации ФИ, соинициатора и мономера, n_1 , n_2 , n_3 и n_4 — показатели степени, зависящие от механизма инициирования и механизма полимеризации. При участии мономера в процессе инициирования $n_4 \geq 1$, а $n_3 = 0$ [93, 119]. Сопоставление выражения (13) для V , полученного из рассмотрения формальной кинетической схемы, с экспериментально наблюдаемым оказывается продуктивным при исследовании механизма полимеризации.

2. Фотоиницирование полимеризации вторичными продуктами переноса протона

В рассматриваемых в этом разделе фотоиницирующих системах (системы № 19–30, табл. 2) выполняется термодинамическое условие переноса электрона. Поэтому можно ожидать, что вероятность переноса протона между компонентами этих систем велика. Действительно, в системах № 20 и 22 обнаружено образование эксиплекса, а в системах № 23–27 и 29 констатируется тушение флуоресценции или протекание бимолекулярной дезактивации триплетного состояния ФИ, в основе которых лежит механизм переноса электрона. Поскольку фотополимеризация, инициируемая этими системами (см. табл. 2), отвечает свободно-радикальному механизму в соответствии с критериями оценки, указанными в табл. 1, можно предположить, что единственно возможными активными продуктами являются вышедшие из «клетки» растворителя протонированные и депротонированные свободные радикалы. Причем в соответствии с представлениями, изложенными в гл. II, следует допустить, что переносу протона должно благоприятствовать предварительное образование какого-либо интермедиата переноса электрона.

Из табл. 2 следует, что в преобладающем большинстве случаев в рассматриваемых окислительно-восстановительных системах в качестве активаторов используются амины, в основном третичные¹. Ранее (см. с. 213) отмечалось, что они являются донорами атома водорода, отрываемого от СН-группы, находящейся в α -положении к атому азота.

¹ В данной работе мы не останавливаемся на анализе фотоиницирующих систем краситель — активатор. Эти системы подробно описаны в [13]. Отметим только, что наряду с аминами в этих системах в качестве активаторов используются другие классы соединений, в том числе сульфонаты, карбоксилаты, органометаллические соединения и др.

α -Аминоалкильный радикал, образующийся в результате депротонирования, ответствен за зарождение цепи полимеризации. Доказательством служит наличие атомов азота в составе полимера [134].

Следует отметить, что наблюдается зависимость скорости полимеризации от размеров алкильных заместителей в аминоалкильном радикале, аналогичная зависимости константы скорости переноса протона от тех же параметров, обсуждаемой в гл. II [83]. Так, скорость полимеризации V для системы № 25 больше в случае применения в качестве активатора триэаноламина, чем трибутиламина; а для системы № 24 она выше при использовании диметиланилина, по сравнению с диэтиланилином и меньше симбатно с константой скорости переноса протона [15]. Параллельно проведенные опыты с двумя активаторами — с трифенил- и триэтиламином в сочетании с бензофеноном — показали, что только во втором случае, где имеет место перенос протона, осуществляется полимеризация метилметакрилата (системы № 20—22) [114]. Между тем перенос электрона в обеих системах идет со скоростью, превышающей диффузионную. Все перечисленные факты свидетельствуют о роли реакции переноса протона между компонентами иницирующей смеси в генерации активных радикалов.

Та же реакция переноса протона с образованием полувосстановленных радикальных продуктов лежит в основе взаимодействия фотоактивных компонентов из числа ароматических, гетероароматических и карбонильных соединений с протонодонорными растворителями [135, 136]. Однако скорость полимеризации в этом случае невелика в отличие от систем, где используются те же фотоинициаторы в сочетании с аминами [15, 135, 137]. В чем же преимущество последних, ведь механизм полимеризации (свободно-радикальный) не изменяется?

Дело в том, что скорость инициирования процесса полимеризации первичными активными продуктами зависит от коэффициента эффективности инициатора β и концентрации первичных радикалов $[R^*]$ [24, 90]:

$$V_i = \beta [R^*]. \quad (14)$$

Коэффициент эффективности инициатора β определяется долей образующихся радикалов, которые принимают участие в инициировании полимеризации. Он обычно значительно меньше единицы, что обусловлено участием радикалов в побочных реакциях и определяется как природой инициатора, так и мономера. Концентрация первичных радикалов $[R^*]$ зависит от константы скорости их образования, в рассматриваемых случаях — от константы скорости переноса протона $k_{пн}$. В присутствии фотоиницирующих смесей, где перенос протона происходит быстро, например в системах бензофенон—триэтиламин (системы № 18 и 19), $k_{пн} = 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ [77], даже при сравнительно невысоком значении β для α -аминоалкильного радикала, равного $(1-5) \cdot 10^{-3}$ [24], полимеризация метилметакрилата идет очень активно. Напротив, когда полимеризацию инициирует депротонированный радикал тетрагидрофурана, характеризующийся значением $\beta = 5 \cdot 10^{-2}$ [24], из-за невысокого значения $k_{пн} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ее скорость значительно ниже [115]. С этим, по-видимому, связана и очень медленная полимеризация, инициируемая системой ароматический углеводород—пропанол [15]. Известно, что в этой системе $k_{пн} = 6 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [178]. Как уже отмечалось в гл. II, неблагоприятная для переноса протона геометрия компонентов в эксиплексах ароматических или гетероароматических соединений с N,N-диметиланилином (ДМА) обуславливает малую величину $k_{пн}$ в бензоле. Как следствие отмечается низкая скорость полимеризации бутилметакрилата в нем (система № 32), несмотря на то, что в этой системе в неполярном растворителе должен присутствовать α -аминоалкильный радикал ДМА,

обладающий почти такой же эффективностью, как и α -аминоалкильный радикал триэтиламина [15].

Аминильные радикалы, появляющиеся в результате депротонирования первичных и вторичных аминов, менее эффективны, чем α -аминоалкильный радикал из-за их повышенной склонности к реакциям диспропорционирования [103].

Наименее активными оказались протонированные радикалы фотоактивных компонентов иницирующей системы (кетильные радикалы бензофенона, полувосстановленные радикалы феназина, акридина, антрацена и др.). Зарождение цепи полимеризации в их присутствии происходит либо с крайне малой скоростью, либо вообще не идет (системы № 20 и 32). Напротив, в ряде случаев они оказывают ингибирующее действие, участвуя в реакциях обрыва цепи [140]. Этим объясняется появление нисходящей ветви на графиках зависимости скорости полимеризации от концентрации фотоинициатора [15, 94, 115]. Кроме того, полувосстановленные радикалы расходятся на образование конечных продуктов деструктивного выцветания фотопоглощающего соединения, сопутствующего полимеризации.

Принятие свободно-радикального механизма фотополимеризации для рассмотренных выше систем согласуется с представлениями о влиянии полярности среды на эти процессы (табл. 2). Действительно, в системах № 19, 21, 23, 29, 36 полимеризация быстрее происходит в бензоле, чем в любом из полярных растворителей. Тщательный анализ активных продуктов, иницирующих полимеризацию, их предшественников — комплексов или других интермедиатов переноса электрона, — кинетики переноса электрона и протона также подтверждает представления о свободно-радикальном механизме полимеризации в этих системах.

К сожалению, детальное исследование механизма полимеризации с идентификацией промежуточных стадий иницирования выполнено для узкого круга объектов (системы № 19, 20, 23, 26). Для остальных систем, приведенных в табл. 2, свободно-радикальный механизм полимеризации постулируется только на основании аналогии с перечисленными выше системами. Между тем, не всегда подобные аналогии являются состоятельными. Так, хотя для ряда систем, таких как системы № 24, 25, 27, авторами отстанивается свободно-радикальный механизм, экспериментальных данных для таких выводов недостаточно. Изучение процесса полимеризации проводилось в полярном растворителе — диметилформамиде, ацетонитриле или в воде. Не уточнялась природа радикалов, зарождающих цепь полимеризации. Авторы не учитывали того, что фотоактивные компоненты исследуемых ими иницирующих систем — ароматические соединения (№ 24) или карбонильные соединения (№ 25, 27) с нижним $^3\pi\pi^*$ -возбужденным состоянием — при взаимодействии с аминами более склонны к реакциям полного переноса электрона, чем ко вторичным реакциям переноса протона, особенно в полярных средах [77, 80] (см. гл. II). Не исключено, что именно этим обстоятельством объясняется ускорение в 3–5 раз полимеризации акрилонитрила в системах № 24 и № 25 при переходе от бензола к ацетонитрилу. Придерживаясь точки зрения свободно-радикального механизма, авторы не могут объяснить влияния полярности среды на скорость полимеризации [15].

Безусловно, многие факторы, такие как природа фотоинициатора (характер электронного перехода, ответственного за возбуждение, его мультиплетность), активатора и мономера — могут влиять на механизм иницирования полимеризации. В этой связи интересно рассмотреть поведение двух фотоинициаторов из класса ароматических кетонов — бензофенона и флуоренона. Они отличаются электронной природой низших возбужденных состояний. У бензофенона $^1S^*$ - и $^1T^*$ -состояния имеют

$\pi\pi^*$ -электронную конфигурацию [141]. Большинство реакций, в том числе реакции переноса электрона и протона, осуществляются в ${}^1T^*$ -состоянии. Полярность среды не влияет на квантовые выходы образования триплетных состояний, образования кетильных радикалов и на квантовый выход брутто-процесса восстановления [141, 142]. В отличие от бензофенона низшие ${}^1S^*$ - и ${}^1T^*$ -состояния флуоренона имеют $\pi\pi^*$ -электронную конфигурацию [143]. Однако ввиду близости ${}^2S_{\pi\pi}^*$ и ${}^1S_{\pi\pi}^*$ -состояний, а также ${}^2T_{\pi\pi}^*$ и ${}^1T_{\pi\pi}^*$ -состояний вполне очевиден вклад $\pi\pi^*$ -электронной конфигурации в нижнее ${}^1S^*$ - и ${}^1T^*$ -состояния. Поэтому полярность среды оказывает существенное влияние на кинетику фотофизических процессов. С ростом ϵ квантовый выход и продолжительность флуоресценции возрастают почти на 2 порядка, а квантовый выход интерконверсии вдвое уменьшается [144]. На такую же величину снижаются квантовые выходы образования кетильных радикалов и брутто-реакции восстановления [145].

Нижнее триплетное состояние бензофенона принимает участие в реакции переноса электрона и протона от аминов. Последняя, как уже отмечалось, происходит с высокой константой скорости — $k_{\pi\pi} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$ [19, 77]. Образующиеся свободные радикалы зарождают цепь полимеризации. Причем полярность среды практически не влияет на скорость полимеризации [15, 22, 24] (системы № 19—21, 26, табл. 2).

Флуоренон ведет себя подобным образом при иницировании полимеризации ММА (система № 23) [113]. Максимальная скорость фотополимеризации V отмечается в бензоле. В ацетонитриле V снижается почти в 5 раз [114], что является аргументом в пользу свободно-радикального механизма полимеризации. Однако возможно и альтернативное объяснение этого явления. С ростом ϵ уменьшается квантовый выход интерконверсии и соответственно падает квантовый выход образования кетильных радикалов флуоренона и депротонированных радикалов амина [144].

Совсем по-иному ведет себя флуоренон при полимеризации АН (система № 25). Скорость полимеризации этого мономера, иницируемой системой № 25, возрастает в 4 раза при переходе от бензола к ацетонитрилу, хотя выход радикальных продуктов при этом снижается в 2 раза [144], как и в рассмотренном выше примере. Однако известно, что с ростом ϵ увеличивается продолжительность жизни ${}^1S^*$ -состояния. Она оказывается достаточной для того, чтобы флуоренон в ${}^1S^*$ -состоянии вступил во взаимодействие с аминами по механизму с переносом заряда [146]. Константы скорости тушения ${}^1S^*$ -состояния флуоренона триэтиламино в бензоле и ацетонитриле равны соответственно $1 \cdot 10^9$ и $7 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как константы скорости дезактивации ${}^1T^*$ -состояния тем же амином на два порядка ниже: $(1,7-2,3) \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [145]. По-видимому, при концентрациях амина, больших 10^{-2} моль/л , обычно используемых при полимеризации, возбужденные молекулы флуоренона преимущественно в ${}^1S^*$ -состоянии взаимодействуют с аминами. Поскольку с ростом ϵ в системе флуоренон—амин резко снижается вероятность переноса протона из-за конкурирующего с ним переноса электрона [145], квантовый выход образования свободных радикалов должен снижаться. Можно ожидать, что в системе № 25, где $\epsilon \approx 20$, фотоиницирующая смесь в результате поглощения света будет существовать в виде ион-радикальных пар. Возможно, что АН, являясь более сильным акцептором электрона, чем ММА, способен взаимодействовать с такой ионной парой, образуя «рыхлый» тройной комплекс. Он и будет зарождать цепь полимеризации. Такая возможность не исключалась и для ММА [10]. Об иницировании полимеризации АН с помощью ион-радикалов высказывались аналогичные соображения в работе [113].

3. Фотоиницирование полимеризации конечными продуктами фотопереноса электрона

В данном разделе рассматриваются процессы полимеризации, возникающие с помощью продуктов полного переноса электрона в окислительно-восстановительных системах ион-радикалов. Речь идет о полимеризации, инициируемой ФПЭ [147, 148]. Она имеет свою специфику, к настоящему времени еще далеко не изученную.

На возможность инициирования полимеризации ион-радикальными частицами оказывает большое влияние полярность среды, ее кислотность или основность. Так, полимеризация, инициируемая анион-радикалами, предпочтительно происходит в более основных растворителях, а инициируемая катион-радикалами — в более кислых [91, 149].

Не менее важным фактором является устойчивость сольватно-разделенных ион-радикалов. В зависимости от нее возможна либо быстрая реакция рекомбинации ион-радикалов, либо образование нейтрального радикала, ведущего цепь полимеризации по свободно-радикальному пути.

а) Фотоиницирующие системы мономер—активатор

В табл. 2 приведен ряд бинарных систем (системы № 1—18), одним из компонентов которых является мономер. Он же в большинстве случаев выполняет функцию фотоактивного партнера смеси. Участвующие в катионной полимеризации ВК и α -метилстирол являются хорошими донорами электрона. Их потенциалы ионизации равны соответственно 7,42 и 8,35 эВ [114]. В табл. 2 не внесены системы со стиролом [110], *n*-метоксистиолом [152] и фенилвиниловым эфиром [153], которые в результате фотопереноса электрона образуют катион-радикалы, вызывающие циклодимеризацию. Последнюю можно рассматривать как цепную реакцию, отличающуюся от полимеризации длиной цепи.

Более слабым донором электрона является оксид циклогексена. В результате взаимодействия с сильными акцепторами электрона он образует катион-радикал и ведет полимеризацию по катионному механизму. Интересно, что в присутствии нитроэтилена (система № 16) полимеризация осуществляется одновременно по катионному и анионному механизмам [109]. А такие слабые акцепторы электрона, как МА и ММА в тройной системе тетрагидрофуран—малеиновый ангидрид—мономер (система № 17) могут вести полимеризацию по анионному механизму.

В табл. 2 приведены косвенные доказательства ионного пути полимеризации, а также наличия в этих системах соответствующих ион-радикалов. Непосредственные доказательства получены только для двух мономеров — α -метилстирола (системы № 7 и № 8) и ВК (системы № 5—7, 12, 13). Спектральными импульсными методами обнаружены синглетные и триплетные эксиплексы α -метилстирола с тетрацианбензолом и пиромеллитовым диангидридом [104, 105]. В хлористом метиле и *n*-амиловом спирте эти эксиплексы диссоциируют на ион-радикалы, зарегистрированные методом импульсной фотопроводимости. Однако скорость рекомбинации ион-радикалов, образованных с участием синглетно-возбужденных молекул, настолько велика, что их удается надежно наблюдать только при низких температурах (ниже -40°C) [121]. Продолжительность жизни ион-радикалов, образованных в триплетном канале, значительно выше (порядка десятков микросекунд). Это время оказывается достаточным для того, чтобы образовавшиеся катион-радикалы вступили в реакцию роста цепи. Последовательность превращений мономерного катион-радикала α -метилстирола в димерный, тримерный и т. д. наблюдалась по соответствующим спектрам поглощения. Впуск кисло-

рода воздуха вызывал почти полное исчезновение фототока и прекращение полимеризации. Поскольку генерация катион-радикалов α -метилстирола, способных зарождать цепь полимеризации, осуществлялась в триплетном канале, эти системы, к сожалению, также чувствительны к кислороду, как и фотоиницирующие составы для свободно-радикальной полимеризации.

По-иному ведет себя ВК. При возбуждении светом с $\lambda \geq 350$ нм он образует флуоресцирующие эксиплексы с диметилтерефталатом, диэтилфумаратом (система № 8) [9], с тиобензофеноном (система № 11) (в последнем случае, однако, возбуждается молекула тиобензофенона) [90, 103]. Константа скорости образования эксиплексов имеет тот же порядок, что и диффузионная. Катион-радикалы ВК, образующиеся при фотодиссоциации синглетных эксиплексов, зарегистрированы импульсными методами [154]. При их участии зарождается цепь полимеризации в исследуемых системах № 6–11. Аргументами в пользу катионного механизма полимеризации являются результаты ее осуществления в нитробензоле, служащем «ловушкой» свободных радикалов (см. табл. 1), а также инертность ее по отношению к кислороду. Более того, установлено, что в ряде случаев кислород способствует катионной полимеризации ВК. Он может выполнять роль соинициатора, образуя при взаимодействии с ВК устойчивый анион-радикал, являющийся противоионом для катион-радикала мономера. Кроме того, он прототирует реакцию передачи по цепи при катионной полимеризации [91, 155].

Способность ВК в присутствии акцепторов электрона инициировать полимеризацию по катионному механизму была обнаружена в 70-е годы [99, 102]. До этого предполагалось, что он может вести полимеризацию только по свободно-радикальному механизму. Однако полимеризация, как правило, проводилась в растворителях с высокой основностью (в ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде). Причем, генерация свободных радикалов в этом случае осуществлялась из триплетно-возбужденного состояния ВК. Переход к растворителям с большей кислотностью позволил изменить механизм полимеризации при использовании смесей ВК с активаторами акцепторной природы. Оказалось, что образованные этими смесями КПЗ и эксиплексы могут генерировать заряженные первичные активные продукты. Причем эффективность инициирования катионной полимеризации эксиплексами выше, чем комплексами с переносом заряда [104]. Причина этого не ясна. Одно из предполагаемых авторами объяснений — более благоприятная для переноса электрона геометрия у эксиплекса, чем у КПЗ.

б) Иницирующие системы фотоинициатор—активатор

Их преимущество перед рассмотренными выше системами очевидно. Во-первых, располагая широким набором фотоинициаторов и активаторов, можно подобрать такие составы, которые обеспечат высокую вероятность беспрепятственного переноса электрона и образования активных продуктов. Во-вторых, с помощью соответствующих фоточувствительных соединений возможно расширить спектральную и увеличить интегральную чувствительность полимеризуемой системы. К сожалению, механизм действия большинства фотоиницирующих систем инициатор — активатор еще не ясен. Однако, как отмечалось выше, весьма вероятна возможность генерации этими системами (системы № 24 и № 25) ион-радикалов, способных зарождать и вести цепь полимеризации.

Более определенная информация, указывающая на изменение механизма инициирования от свободно-радикального к ион-радикальному,

получена для бинарных систем № 31 и 32. Фотоактивными компонентами в них являются гетероароматические (феназин, акридин, их производные) или ароматические (антрацен и его производные) соединения. В зависимости от партнера они играют роль донора (системы № 31) или акцептора электрона (система № 32). Редокс-системы с их участием иницируют полимеризацию бутилметакрилата. Последний может участвовать в реакции роста цепи как по свободно-радикальному, так и по анионному механизму [90]. Однако в бензоле фотополимеризация идет с крайне малой скоростью. При добавлении ацетонитрила скорость полимеризации возрастает на 1–3 порядка. Зависимость $\lg V$ от функции полярности Кирквуда линейна, имеет положительный наклон [122, 123]. Ни в одной из этих систем с ростом ε не обнаруживались ни полувосстановленные радикалы гетероароматических или ароматических соединений, ни кетильные радикалы бензофенона, что свидетельствовало бы о переносе протона. В то же время в ацетонитриле наблюдалось возникновение фототока, индуцируемого возбуждением фотоактивных смесей импульсным лазером. Его возникновение обязано сольватно-разделенным ион-радикалам, образующимся вследствие полного переноса электрона между партнерами смеси.

Интересно, что в системе № 31 сигнал фототока исчезал после впуска кислорода воздуха, а в системе № 32 — он сохранялся в этих условиях.

Получены и другие аргументы, свидетельствующие об электроно-донорно-акцепторной природе взаимодействий в рассматриваемых смесях. Так, для системы № 31 наблюдалась корреляционная зависимость константы скорости дезактивации триплетно-возбужденных молекул производных феназинов от σ -констант Гаммета заместителей в молекуле бензофенона, являющегося акцептором электронов. Реакционная константа $\rho=1,1$ (рис. 1, а). Важно, что близкое к ней значение $\rho=1,0$ (рис. 1, б) получено и для корреляционной зависимости скорости полимеризации V от тех же параметров [122]. Это — один из серьезных доводов в пользу того, что в брутто-процессе фотополимеризации электроно-донорно-акцепторные взаимодействия триплетно-возбужденных молекул феназинов с акцепторами электронов играют определяющую роль.

Для системы № 32 установлено, что партнеры фотоиницирующих смесей образуют синглетные флуоресцирующие эксиплексы со значительной степенью переноса заряда [156, 157]. Именно они участвуют в дальнейших химических превращениях, ответственных за генерацию первичных активных продуктов. Наряду с бинарными эксиплексами обнаружены тройные синглетные эксиплексы фотоинициатор — активатор — мономер, имеющие собственную полосу флуоресценции, смещенную в «красную» область относительно флуоресценции бинарного эксиплекса (рис. 2). Поскольку в энергию стабилизации тройного эксиплекса существенный вклад также вносят взаимодействия с переносом заряда, можно полагать, что с ростом полярности среды он будет трансформироваться в «рыхлый» ионный «тройник», находящийся в «клетке» растворителя [160].

Сказанное дает основание заключить, что в системах № 31 и 32 в полярных средах первичными активными продуктами являются ион-радикальные пары, сольватно-разделенные ион-радикалы, а также «рыхлые» ионные «тройники», а не нейтральные радикалы, преимущественно образующиеся в неполярной среде. Они иницируют полимеризацию, что и было учтено в кинетической схеме инициирования системами № 31 и № 32. Из выражения для V , полученного исходя из этой схемы, вытекает целый ряд закономерностей, подтверждающих экспериментальные данные. Это, в первую очередь, совпадение значений экспонент в уравнении

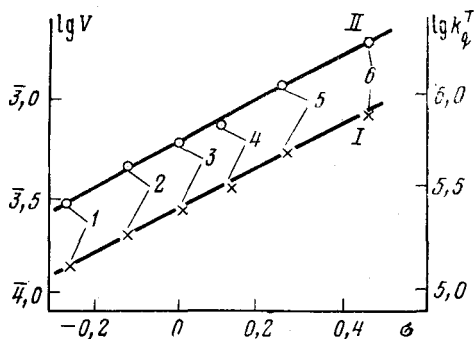


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость константы скорости дезактивации триплетных состояний, 2-диметиламинофеназина (прямая I) и скорости полимеризации, инициируемой 2-диметиламинофеназином в присутствии бензофенона (прямая II) от σ -констант Гаммета заместителей в молекуле акцептора: 1—4-ОСН₃; 2—4-СН₃; 3—4-Н; 4—4-С₆Н₅; 5—4-Cl; 6—4,4'-(Cl)₂

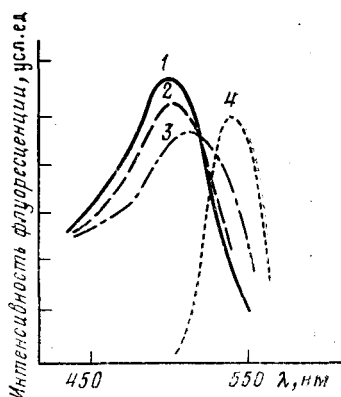


Рис. 2

Рис. 2. Влияние добавок бутилметакрилата (БМА) на интенсивность флуоресценции эксиплекса антрацена с N,N-диметиланилином. 1— $C_{\text{БМА}}=0$, 2— $C_{\text{БМА}}=1$ моль/л, 3— $C_{\text{БМА}}=2,5$ моль/л, 4—дифференциальный спектр флуоресценции тройного комплекса в масштабе 1:4

для V (см. табл. 2), ряда констант скоростей элементарных стадий, оцененных из этого выражения, и независимыми экспериментальными методами [122]. Следует обратить внимание на величину отношения k_p/k_0 , оцененную из этого выражения. Она равна $(3,1-3,8) \cdot 10^2$, что соответствует величинам, характерным для анионной полимеризации виниловых мономеров, где зарождение цепи осуществляется с участием ион-радикальной пары (см. табл. 1) [162]. Аргументом в пользу участия ион-радикальной пары, а не сольватно-разделенных ион-радикалов в инициировании является низкая реакционная константа $\rho=0,18$ для корреляционной зависимости $\lg(k_p/k_0)$ от σ -констант Гаммета заместителей в молекуле бензофенона (система № 31). Действительно, проводя реакцию полимеризации в ацетонитриле, не удастся достичь $\epsilon > 20$. А при таком значении ϵ ионные «тройки» вряд ли смогут трансформироваться в сольватно-разделенные ион-радикалы (отметим, что величины $k_q=10^7-10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для процессов тушения флуоресценции двойных эксиплексов мономером в этом случае).

Полученное выражение для V (табл. 2) позволяет объяснить влияние особенностей электронной структуры фотоактивных компонентов системы № 32 на скорость полимеризации. Оно обусловлено различными термодинамическими и кинетическими условиями переноса электрона между компонентами фотоактивных смесей системы № 32 [123].

Последняя система интересна и тем, что в ней впервые обнаружено образование тройного возбужденного комплекса с участием мономера. Возможность его образования логически следовала из результатов более ранних работ, в том числе и для системы № 31 [10, 26, 113]. Преимущество подобного рода агломератов состоит в том, что реакция полимеризации, зарождаемая и ведущаяся с их участием, менее чувствительна к действию ингибиторов [89, 147]. Кроме того системы № 31 и 32 демонстрируют реальную возможность изменения мультиплетности возбужденного состояния фотоактивного компонента, участвующего в фотоинициировании, за счет соответствующего подбора партнеров. Это в свою

очередь указывает возможные пути осуществления полимеризации в присутствии кислорода при условии фотогенерации первичных активных продуктов в синглетном канале и зарождении цепи полимеризации по катионному механизму.

Эти условия реализуются при использовании фотоинициирующей системы № 33, с участием которой полимеризация происходит в контакте с кислородом. В ней фотоактивным компонентом служит перилен, поглощающий свет с $\lambda \geq 436$ нм, активатором — дицианбензол, а мономером — ВК. В результате поглощения света синглетно-возбужденные молекулы перилена отдают электрон дицианбензолу. Константа скорости тушения флуоресценции перилена, являющегося следствием этого процесса, имеет тот же порядок, что и диффузионная [23]. Образующийся катион-радикал перилена инициирует полимеризацию ВК за счет переноса электрона от последнего. Фотополимеризация в ацетонитриле в этом случае происходит в мягких условиях: при комнатной температуре на воздухе. В сильно полярных растворителях с явно выраженными основными свойствами (диметилформамиде, диметилсульфоксиде) она не идет. Отмечается шестикратное увеличение скорости фотополимеризации, инициируемой бинарной смесью перилена—дицианбензол по сравнению с иницированием периленом. По-видимому, в системе перилена—активатор—мономер осуществляется эффективное разделение зарядов, что и вызывает резкое ускорение полимеризации.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фотоинициирующие системы, в основе действия которых лежит реакция фотопереноса электрона, осуществляемая в эксиплексе или в других его интермедиатах, весьма эффективны. Иницировать полимеризацию при этом могут нейтральные протонированные и депротонированные радикалы, ион-радикальные пары или сольватно-разделенные ион-радикалы. В первом случае цепь полимеризации развивается по свободно-радикальному, а во втором — по ионному механизму. Все системы позволяют проводить полимеризацию под действием низкоэнергетических квантов света.

Радикальная полимеризация. Достоинство рассматриваемых иницирующих систем состоит в том, что они, образуя эксиплексы или другие интермедиаты переноса электрона, создают благоприятные условия для последующего переноса протона между партнерами. Соответствующий подбор компонентов фотоинициирующих смесей, основанный на анализе их термодинамических и кинетических характеристик, позволяет оптимизировать их состав. Так, например, если в качестве активатора использовать третичные ароматические амины, генерирующие α -аминоалкильные радикалы, то последние способны не только иницировать полимеризацию, но и тормозить ингибирующее действие кислорода, взаимодействуя с ним (см. системы № 37, 38, табл. 2). В ряде случаев используют системы, образующие с кислородом тройной комплекс. Кислород в них выполняет роль посредника в переносе электрона. При этом, как и в предыдущем случае, образуются пероксидные радикалы, которые также принимают участие в развитии цепи полимеризации (система № 40) [130]. Перспективным оказывается использование в качестве активатора мономера, содержащего аминогруппу. Таким образом удастся ингибировать нежелательное действие кислорода (система № 40) [129].

Полимеризация, инициируемая фотопереносом электрона. Здесь выбор партнеров иницирующей смеси должен гарантировать высокую вероятность полного переноса электрона с после-

дующим разделением зарядов. Важным для выполнения этого является условие $k_{\text{по}} \gg k_{\text{ип}}$. Нужно, однако, иметь в виду, что при реализации анионной полимеризации, независимо от мультиплетности возбужденного состояния фотоинициатора невозможно исключить ингибирующее действие кислорода.

Если полимеризация осуществляется по катионному механизму, а фотоинициатор «работает» в синглетно-возбужденном состоянии, то, как правило, кислород ее не замедляет. Скорость полимеризации во многом будет зависеть от полярности среды и ее кислотно-основных свойств. Последние в такой же мере влияют на эффективность анионной полимеризации.

Особые требования следует предъявлять к выбору фотоинициатора, диктуемого механизмом полимеризации. При этом, в первую очередь, необходимо учитывать электронную конфигурацию нижних возбужденных состояний, участвующих в реакции, и их мультиплетность. Так, если в основе образования активных первичных радикалов лежат вторичные реакции переноса протона, предпочтительнее использовать фотоинициаторы, характеризующиеся значительным вкладом $\pi\pi^*$ -электронной конфигурации в низшее возбужденное состояние. Это благоприятствует быстрой переносу протона. Когда же вторичной реакцией является полный перенос электрона с выходом ион-радикалов в объем, более выгодными оказываются системы со значительным или полным вкладом $\pi\pi^*$ -электронной конфигурации в низшее возбужденное состояние.

Наконец, для повышения эффективности инициирования процесса полимеризации ион-радикалами необходимо обеспечить более полное разделение зарядов. Этого можно достичь в результате образования тройных иницирующих систем фотоинициатор—активатор—мономер. В них один из компонентов выполняет роль переносчика электрона (медиатора) между вторым партнером и мономером (системы № 31, 32, 35, 36). Второй путь — это использование фотоинициаторов, имеющих в качестве бокового заместителя четвертичные аммонийные соли [164], или активаторов, соединенных с π -электронным скелетом молекулы метиновым мостиком [165]. Наконец, в последнее время появились весьма эффективные системы, где в качестве партнера фотоинициатора используются ониевые соединения (система № 41) [131, 132].

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips D. // J. Oil. Chem. Assoc. 1976. V. 59. P. 202.
2. Jacobson R. E. // J. Photogr. Sci. 1983. V. 31. P. 1.
3. Hageman H. J. // Progr. Org. Coat. 1985. V. 13. P. 123.
4. Ванников А. В., Гришина А. Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 2056.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1976. 616 с.
6. Capek J., Barton J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 2691.
7. Osborn C. L. // J. Radiat. Cur. 1976. V. 3. P. 2.
8. Haz C. P., Eichler J. // Farbe Lack. 1979. V. 85. P. 37.
9. Беднар Ж. Б., Ельцов А. В., Заховал Я. и др. Светочувствительные полимерные материалы. Л.: Химия, 1985. 297 с.
10. Ledwith A. // J. Oil. Chem. Assoc. 1976. V. 59. P. 157.
11. Anderson V. S., Horrish R. G. W. // Proc. Roy. Soc. 1959. V. 251A. P. 1.
12. Ledwith A., Ndaalio G., Tailor A. R. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 1.
13. Eaton D. F. // Adv. Photochem. 1986. V. 13. P. 427.
14. Kamesha K., Asai M., Takeda I., Tazuke S. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 247.
15. Kubota H., Ogiwara J. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2425.
16. Sander M. R., Osborn C. L., Trecker D. J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. P. 3173.
17. Ohno A., Kito H., Kawase N. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1972. V. 10. P. 133.
18. Iria V., Tomimoto S., Hayashi K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1970. V. 8. P. 585.

19. *Shaefer C. G., Peters R. S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7566.
20. *Ledwith A., Bosley A., Parbrick M. D.*//J. Radiat. Cur. 1979. V. 6. P. 2.
21. *Hill D. J. T., O'Donnell J. J., Sullivan O.*//Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 215.
22. *Ghosh P., Bandyopadhyaya A. R.*//Eur. Polym. J. 1984. V. 20. P. 1117.
23. *Kitamura N., Tazuke S.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 2594.
24. *Merlin A., Lounnot D.-J., Fouassier J.-P.*//Polym. Bull. 1980. V. 3. P. 1.
25. А. с. 741227 СССР//Б. И. 1980. № 22.
26. *Викторова Т. И., Гранчак В. М., Усачева М. Н., Дилунг И. И.*//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 1025.
27. *Jones R. G., Khalid N.*//Eur. Polym. J. 1982. V. 18. P. 285.
28. *Gluseppe Li B.*//J. Radiat. Cur. 1987. V. 14. P. 18.
29. *Ghosh P., Ghosh R.*//Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 545.
30. *Stevens B.*//Adv. Photochem. 1971. V. 8. P. 161.
31. *Forster Th.*//The Exciplex. N. Y. etc.: Acad. Press. 1975. P. 7.
32. *Кузьмин М. Г.*//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. С. 362.
33. *Lewis C., Ware W. R.*//Mol. Photochem. 1973. V. 5. P. 261.
34. *Matter S. L., Farid S.*//Science. 1984. V. 226. P. 917.
35. *Kavarnes G. J., Turro N.*//Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401.
36. *Beens H., Knibbe H., Weller A.*//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1183.
37. *Weller A.*//Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1855.
38. *Чибисов А. К.*//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1169.
39. *Левин П. П., Кузьмин В. А.*//Там же. 1987. Т. 56. С. 527.
40. *Капинус Е. И., Дилунг И. И.*//Там же. 1988. Т. 57. С. 1087.
41. *Mataga N., Nakashima N.*//Spectr. Lett. 1975. V. 8. P. 275.
42. *Beens H., Weller A.*//Organic Molecular Photophysics. L. etc.: Wiley, 1975. V. 2. P. 159.
43. *Masuhara H., Maeda Y., Nakajo H. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 643.
44. *Кузьмин М. Г., Садовский Н. А.*//Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. С. 291.
45. *Chuang T. J., Eisenthal K. B.*//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 2140.
46. *Okeda T., Migita M., Mataga N. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4715.
47. *Marcus R. A.*//J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966.
48. *Marcus R. A.*//Ibid. 1957. V. 26. P. 867.
49. *Marcus R. A.*//Discuss. Farad. Soc. 1960. V. 29. P. 22.
50. *Marcus R. A.*//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2654.
51. *Rehm D., Weller A.*//Z. phys. Chem. (N. F.). 1970. B. 69. S. 183.
52. *Mataga N.*//Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 598.
53. *Kuzmin M. G., Sadowski N. A., Soboleva I. V.*//J. Photochem. 1983. V. 23. P. 27.
54. *Mataga N., Murata G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3144.
55. *Nakashima N., Mataga N.*//Z. phys. Chem. (N. F.). 1972. B. 79. S. 150.
56. *Усачева М. Н., Осипов В. В., Дрозденко И. В., Дилунг И. И.*//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 168.
57. *Лысак Н. А., Мельничук С. В., Тихомиров С. А., Толсторожев Г. Б.*//Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. С. 267.
58. *Masuhara H., Saito T., Maeda Y., Mataga N.*//J. Mol. Struct. 1978. V. 47. P. 243.
59. *Okada T., Karaki I., Matzuzawa E. et al.*//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3957.
60. *Hatano Y., Yamamoto N., Nishijima Y.*//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. P. 299.
61. *Webster D., Baegher J. F., Lim B. T., Lim E. C.*//Ibid. 1981. V. 77. P. 294.
62. *Nishimura T., Nakashima N., Mataga N.*//Ibid. 1977. V. 46. P. 334.
63. *Rehm D., Weller A.*//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. B. 73. S. 834.
64. *Vogelmann E., Roluscher W., Traber R., Kramer H. E. A.*//Z. Phys. Chem. (BRD). 1981. B. 124. S. 13.
65. *Gassman P. G., Olson K. D., Walter L., Yamaguchi R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4977.
66. *Marcus R. A., Siders P.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 622.
67. *Weller A., Zachariasse K.*//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. P. 590.
68. *Masuhara H., Mataga N.*//Accounts Chem. Res. 1984. V. 14. P. 312.
69. *Masuhara H., Hino T., Mataga N.*//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 994.
70. *Kakitani T., Mataga N.*//Ibid. 1985. V. 89. P. 4752.
71. *Kakitani T., Mataga N.*//Ibid. 1985. V. 89. P. 1.
72. *Mataga N.*//J. Mol. Struct. Theochem. 1986. V. 136. P. 279.
73. *Jortner J. J.*//Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 4860.
74. *Kobashi H., Funabashi M., Kondo T. et al.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 3557.
75. *Борисевич Н. А., Лысак Н. А., Мельничук С. В. и др.*//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 900.
76. *Lewis F. D., De Voe P. J.*//Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 1069.
77. *Simons J. D., Peters K. S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6403.
78. *Lewis F. D.*//Accounts. Chem. Res. 1986. V. 19. P. 401.
79. *Marcus R. A.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 891.
80. *Wolf M. W., Brown R. E., Singer L. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 526.

81. Yang N. C., Shold D. N., Kim B.//Ibid. 1976. V. 98. P. 6587.
82. Griller G. D., Lossing F. P.//Ibid. 1981. V. 103. P. 748.
83. Lewis F. D., Ho T.-Y.//Ibid. 1980. V. 102. P. 1751.
84. Okada T., Karaki J., Mataga N.//Ibid. 1982. V. 104. P. 7191.
85. Hilt W., Siegfried S., Dörr F. et al.//Ibid. 1984. V. 106. P. 708.
86. Lewis F. D., Correa P. E.//Ibid. 1984. V. 106. P. 194.
87. Warshel A., Weiss R.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6218.
88. Arimitsu S., Masuhara H., Mataga N., Tsubomura H.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1255.
89. Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Трубников А. В.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1881.
90. Оудуан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 615 с.
91. Shirota Y., Mikawa H.//J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1978. V. 16. P. 129.
92. Norrish R. G. W., Simons J. P.//Proc. Roy. Soc. 1959. V. 251A. P. 4.
93. Barton J., Capek J., Hrdolicek P.//J. Polym. Sci. Polym. Ed. 1975. V. 13. P. 2671.
94. Capek J., Barton J.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 305.
95. Дрозденко И. В., Дюлидзе И. А., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 694.
96. Masuhara H., Tohgo G., Mataga N.//Chem. Lett. 1975. P. 59.
97. Asai M., Kameoka K., Takeda Y., Tazuke S.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 247.
98. Olaj O. F., Breitenbach J. W., Kaufman H. F.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1971. V. 9. P. 877.
99. Tada K., Shirota Y., Mikawa H.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1972. V. 10. P. 691.
100. Shirota Y., Matsumoto A., Mikawa H.//Polym. J. 1972. V. 3. P. 643.
101. Kusai M. L., Al-Abidin, Jones R. G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 513.
102. Shirota Y., Kawai K., Yamamoto N. et al.//Chem. Lett. 1972. P. 145.
103. Tsuchihashi G., Yamauchi M., Ohno A.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1970. V. 43. P. 968.
104. Irie M., Tomimoto S., Hayashi K.//J. Phys. Chem. 1972. V. 72. P. 1419.
105. Irie M., Masuhara S. H., Hayashi K., Mataga N.//Ibid. 1974. V. 72. P. 341.
106. Irie M., Tomimoto S., Hayashi K.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. P. 3243.
107. Rätzsch M., Schient G.//Acta Polym. 1982. B. 33. S. 441.
108. Gaylord J., Dixid N. G.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 359.
109. Irie M., Tomimoto S., Hayashi K.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1973. V. 11. P. 1859.
110. Becker J., Lasar M.//J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. P. 3109.
111. Tabuchi K., Sakota N.//Polym. J. 1985. V. 17. P. 537.
112. Brauer G. M., Argentar H.//Initiat. Polym. 83rd ACS Nat. Meet. Las Vegas. 1982. Washington. D. C., 1983. P. 359.
113. Hatchinson J., Ledwith A.//Adv. Polym. Sci. 1974. V. 14. P. 49.
114. Ledwith A.//The Exciplex. N. Y. etc.: Acad. Press, 1975. P. 209.
115. Kubota H., Oquwara U.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2683.
116. Sengupta P. K., Modak S. K.//J. Makromol. Sci. 1983. V. A20. P. 789.
117. Sengupta P. K., Modak S. K.//Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 1593.
118. Gates S. F., Schuster C. B.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 3349.
119. Timpe H.-J., Kronfield K. P., Müller U.//J. Photochem. 1987. V. 36. P. 347.
120. Okimoto T., Takahashi M., Phaki J., Takemoto K.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 121.
121. Umebara A., Kondo S., Tamoto K., Matsufuji A.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. Ind. Chem. 1984. P. 192.
122. Усачева М. Н., Викторова Т. И., Гранчак В. М., Дилунг И. И.//Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 24. С. 443.
123. Дрозденко И. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1986.
124. Guinness Mc V. D., Provder T., Kuo G., Gallopo A.//Macromolecules. 1978. V. 11. P. 405.
125. Wang E., Li M., Chang Z., Feng H.//Kexue Tongbao. 1984. V. 29. P. 201.
126. Premamou R., Kummur D., Ratan B. A.//J. Makromol. Sci. 1983. V. A20. P. 549.
127. Morgan C. R., Kyle D. R.//J. Radiat. Cur. 1983. V. 10. P. 4.
128. Christensen J. E., Wooten W. L., Whitman P. J.//Ibid. 1987. V. 14. P. 35.
129. Jiang G.-J., Shirota Y., Mikawa H.//Polym. Photochem. 1986. V. 7. P. 311.
130. Климов Е. С., Ким Ф., Труфанова К. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 119.
131. Timpe H.-J., Baumann H., Wiss Z.//Hochsch. Leu na-Marsburg. 1984. V. 26. S. 439.
132. Pappas P.//New Trends Photochemistry. Polymerr. 1985. S. 99.
133. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
134. Sander M. R., Osborn C. L., Trecker D. J.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. P. 3173.

135. Усачева М. Н., Дрозденко И. В., Долидзе И. А., Дилунг И. И.//Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 572.
136. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.//Там же. 1977. Т. 14. С. 257.
137. Усачева М. Н., Дрозденко И. В., Дилунг И. И.//Там же. 1989. Т. 26. С. 40.
138. Levanon H., Neta P., Trozzolo A. M.//Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1978. V. 69. P. 23.
139. Inhar S., Linschitz H., Cohen S. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1048.
140. Block H., Ledwith A., Taylor A. R.//Polymer. 1971. V. 12. P. 271.
141. Cohen S. G., Parola A., Parsons G. H.//Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 141.
142. Cohen S. G., Salitzman M. D., Guttentplan J. B.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 4321.
143. Singer L. A.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 923.
144. Andrews L., Derouede A., Linschitz H.//J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 2304.
145. Stone P. G., Cohen S. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3435.
146. Davis G. A., Carapellucci P. A., Sgoc K., Gresser J. D.//Ibid. 1969. V. 91. P. 2264.
147. Гейлорд Н. Дж.//Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1067.
148. Szwaro M.//Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 447.
149. Kagiya T., Sumida Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. V. 41. P. 767.
150. Asanuma T., Yamamoto M., Nishijima Y.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 608.
151. Yamamoto M., Asanuma Y., Nishijima Y.//Ibid. 1975. P. 53.
152. Asanuma T., Yamamoto M., Nishijima Y.//Ibid. 1975. P. 56.
153. Ku S., Evans T. R., Ware R. W., Jacnicke O.//The Exciplex N. Y. etc.: Acad. Press, 1975. P. 000.
154. Yamamoto M., Ohoka M., Kitagawa K. et al.//Chem. Lett. 1973. P. 745.
155. Shiota Y., Tomikawa T., Nogami T. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V. 47. P. 2099.
156. Усачева М. Н., Осипов В. В., Дрозденко И. В., Дилунг И. И.//Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 484.
157. Осипов В. В., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 407.
158. Taniguchi Y., Mataga N.//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 8. P. 596.
159. Кузьмин М. Г., Садовский Н. А., Соболева И. В.//Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. С. 38.
160. Шварц М. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. 423 с.
161. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. 670 с.
162. Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л.: Наука, 1970. 288 с.
163. Бэмфорд К., Барб У., Дженкинс А. Кинетика радикальной полимеризации. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 345 с.
164. Kitamura N., Imabayashi S., Tazuke S.//Chem. Lett. 1983. P. 455.
165. Tazuke S., Kitamura N.//Ibid. 1983. P. 136.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев