

## ФОТОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ФОРМНОМУ ВИРОБНИЦТВІ. I.

Останнім часом фотохімія полімерів привертає до себе увагу спеціалістів різного профілю, в тому числі поліграфістів, що зумовлено її важливими практичними можливостями. Проблеми підвищення світлостійкості полімерних матеріалів, їх фотохімічної

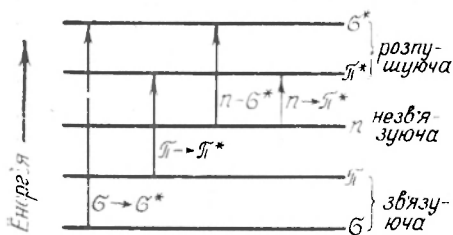


Рис. 1. Типи електронних переходів.

модифікації, одержання рельєфних зображень, полімерних фотопровідних матеріалів, електрофотографії тощо розв'язуються за допомогою використання світлової енергії для проведення хімічних реакцій, які не відбуваються при відсутності світла, а також ініціювання актинічним випромінюванням багатьох хімічних процесів, у тому числі процесів полімеризації, конденсації та ін.

Завдяки успіхам спектроскопії, люмінесценції, квантової хімії та експериментальної техніки тепер склалися уявлення про природу фотохімічних і фотофізичних процесів у молекулах і стало можливим детальне вивчення механізму фотохімічних реакцій. Дослідженням фотохімічних реакцій присвячено багато робіт [1, 2, 5, 8, 10—13].

Як відомо [10, 13], початковим актом будь-якого фотохімічного процесу є поглинання кванта світла молекулою речовини та її перехід у електронно-збуджений стан. Це відбувається внаслідок розділу електронів однієї з пар у процесі переходу електрона з  $\pi$ -,  $\sigma$ - та  $n$ -орбіталі основного стану на збуджену орбіталь (рис. 1).

Можливі такі орбіталі: зв'язуючі, незв'язуючі та розпушуючі [12]. Орбіталі  $\sigma$ - і  $\pi$ -типів, що утворюють стійкі хімічні зв'язки, називають зв'язуючими;  $n$ -орбіталі, що беруть незначну участь в утворенні зв'язку, називають незв'язуючими, а збуджені орбіталі  $\sigma^*$ - і  $\pi^*$ -називають розпушуючими. Зміна енергії молекули при електронному переході визначається співвідношенням Бора

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

де  $E_1$  — енергія основного стану,  $E_2$  — енергія збудженого стану;  $h$  — стала Планка,  $\nu$  — частота,  $\text{с}^{-1}$ , при якій відбувається поглинання.

Найбільша енергія необхідна для збудження  $\sigma$ - і  $\sigma^*$  переходів. Вони відповідають поглинанню у вакуумній ультрафіолетовій зоні спектру. Збудження електронів  $\pi$ - і  $n$ -орбіталей відбувається під

дією квантів ближньої ультрафіолетової та видимої зони спектру, які використовуються у фотохімії для ініціювання фотохімічних реакцій. У первинних фотохімічних процесах існують різноманітні шляхи деградації електронної енергії збудження. Деякі з цих шляхів (наприклад внутрішньомолекулярне перегрупування або структурна ізомеризація) ведуть до утворення нового продукта безпосередньо зі збудженої молекули. Інші утворюють вільні радикали або збуджені молекули, які можуть ініціювати вторинні термічні процеси, що зумовлює хімічні зміни. Вони також беруть участь у загальному процесі випромінюючих або невипромінюючих

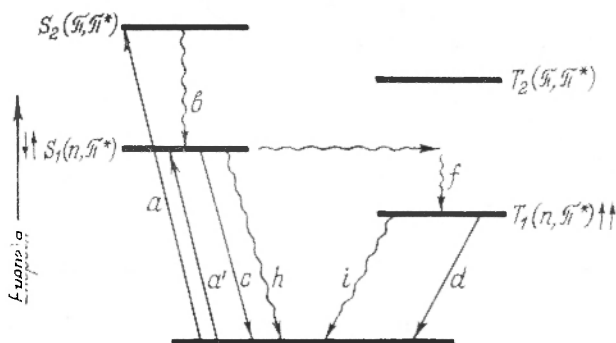


Рис. 2. Схеми рівнів енергії електронно-збудженої молекули.

фотофізичних процесів, які хоч і не приводять до загальних хімічних змін, але стають альтернативними шляхами деградації електронної енергії збудження (флуоресценція та інтеркомбінаційна конверсія [5, 6, 11]).

У фотохімічних реакціях вихідними, як правило, є триплетний стан молекул, який відрізняється від вихідного незбудженого стану напрямком спину оптично активного електрона (рис. 2). Триплетні молекули характеризуються високою реакційною здатністю, яка зумовлена суттєво більшим часом життя ( $10^{-5}$ — $10^{-3}$  с) триплетних молекул порівняно з синглетно-збудженими ( $10^{-9}$ — $10^{-8}$ ). Крім того, за гіпотезою А. І. Тереніна, молекула в триплетному стані може мати властивості бірадикалу, що підвищує її реакційну активність [11].

Електронно-збуджені та триплетні молекули, що утворюються в результаті первинного фотохімічного процесу, взаємодіють між собою або реагують з іншими речовинами, які містяться в реакційній суміші. При цьому можуть відбуватися реакції між збудженими та незбудженими молекулами з утворенням димерних молекул (фотодимеризація) або полімерних речовин (фотополімеризація, фотоконденсація).

Для органічних речовин характерними є реакції фоторозпаду (фотоліз). Досить поширені реакції фотовідновлення та фотоокислення. Можливі також реакції, в яких відбувається перенесення

електрона між двома молекулами в електронно-збудженому стані, що веде до окиснення однієї молекули та відновлення іншої (фотодиспропорціювання). Оскільки речовини, які утворюються в результаті первинних фотохімічних реакцій, дуже часто мають високу реакційну здатність і можуть вступати у звичайні хімічні реакції, то в кожній такій реакції можна виділити три стадії:

1) поглинання кванта світла, в результаті чого з'являється електронно-збуджений або метастабільний триплетний стан молекули;

2) первинні фотохімічні процеси, в яких беруть участь молекули в електронно-збудженому стані;

3) вторинні, або темнові, реакції речовин, утворені в результаті первинних процесів.

Якщо в фотохімічній реакції енергія береться зовні у вигляді квантів електромагнітного випромінювання та при заданій температурі системи, швидкість і механізм процесу визначається інтенсивністю ініціюючого випромінювання та його спектральним розподілом, то в темновій реакції, навпаки, необхідна для подолання активаційного бар'єру енергія черпається з внутрішньої енергії системи (швидкість і механізм процесу визначаються тут температурою системи).

Як відомо з закону Гротгуса-Дрейпера, фотохімічні зміни відбуваються тільки під дією світла, яке поглинається системою.

Молекула, яка перебуває в стані  $\Psi_m$ , може поглинути світло з даною частотою  $\nu$ , коли виконані такі дві умови:

1) повинен існувати стан  $\Psi_n$  з більш високою енергією, щоб виконувалась рівність  $E_n - E_m = h\nu$ ;

2) перехідний момент, що відображає зміщення заряду (зміну дипольного моменту) під час переходу, не повинен дорівнювати нулеві

$$R_{mn} = \langle \Psi_m | R | \Psi_n \rangle,$$

де  $\Psi_m$  та  $\Psi_n$  — молекулярні хвильові функції, які характеризують дискретний енергетичний стан молекули.

Якщо вище наведені умови виконуються, то імовірність поглинання пропорційна величині  $(R_{mn})^2$  [12].

Інтенсивність поглинання одиницею об'єму речовини зв'язана з експериментально визначеними величинами формулою Бугера-Ламберта-Бера

$$I_a = I_0 \exp(-\epsilon cl),$$

де  $I_0$  — початкова інтенсивність випромінювання;  $\epsilon$  — молярний коефіцієнт екстинкції на даній частоті  $\lambda$ ;  $l$  — довжина шляху світла у речовині, що поглинає;  $c$  — концентрація молекул в стані  $\Psi_m$ ;  $I_a$  — інтенсивність світла, яке пройшло шляхом довжиною  $l$ .

Кількість речовини, яка фотохімічно прореагувала, визначається, як відомо, правилом Бунзена та Роско [4]

$$Q = K\Phi t,$$

де  $\Phi$  — потік променевої енергії;  $t$  — час дії світла;  $K$  — коефіцієнт, що визначає кількість речовини, яка прореагувала, на одиницю поглинутої енергії.

За законом фотохімічної еквівалентності Ейнштейна кожний поглинутий фотон або квант світла в первинному акті може активувати тільки одну молекулу. Одноквантовість поглинання, яка постулюється цим законом, наявна тому, що час існування електронно-збуджених молекул порівняно короткий, відповідно їх концентрація дуже мала і тому імовірність поглинання електронно-збудженою молекулою ще одного кванту надзвичайно мала.

Кількість співвідношення між молекулами, що прореагували або утворилися, та поглинутими квантами за одиницю часу визначає квантовий вихід  $\varphi$

$$\varphi = \frac{d[A] dt}{I_a}$$

Згідно з другим законом фотохімії сума всіх ( $n$ ) квантових виходів різних первинних процесів не повинні бути більшою від одиниці

$$\sum_{i=1}^n \varphi_i \leq 1.$$

За величиною квантового виходу фотохімічні реакції можна поділити на два типи [7]:

а) реакції з квантовим виходом, що менші або дорівнюють одиниці; у процесі проходження цих реакцій кількість речовини, що прореагувала, пропорційна кількості світла;

б) реакції зі значенням квантового виходу більші від одиниці. У цих реакціях поглинання кванта світла дає початок процесу, що відбувається з виділенням енергії. Вивільнена при цьому енергія шляхом стикання передається другій молекулі, яка в свою чергу стає реакційноздатною, і т. д.

Таким чином, поглинання одного кванта світла може викликати ланцюгову реакцію.

Швидкість фотохімічної реакції  $A+h\nu \rightarrow B$ , згідно з законами Бунзена—Роско та Ламберта—Бера, описується рівнянням [7]

$$\frac{d[B]}{dt} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} \Phi_{\lambda} [1 - 10^{-\epsilon_{\lambda} bc}],$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі фотохімічно активного світла;  $I_{\lambda}$  — інтенсивність поглинутого світла з довжиною хвилі  $\lambda$ ;  $\Phi_{\lambda}$  — квантовий вихід;  $\epsilon_{\lambda}$  — мольний коефіцієнт світлопоглинання речовини  $A$  при довжині хвилі  $\lambda$ ;  $b$  — товщина шару;  $c$  — концентрація речовини  $A$ .

Широко розвинулася і фотохімія мономерів і полімерів. Вона має свої особливості, які пов'язані зі складністю макромолекул, періодичністю їх будови, залежністю їх властивостей від конформації, обмеженістю рухомості реакційних центрів просторо-

вими утрудненнями. Особливості фотохімії органічних сполук відображені в законах М. Каші [11].

1. При поглинанні кожного фотона світла молекулою є ймовірність заселення або самого нижнього збудженого стану  $S_1$ , або найнижчого триплетного стану  $T_1$ .

2. У більшості органічних фотохімічних процесів, що проходять у розчинах, бере участь або самий нижній збуджений синглетний стан, або найнижчий триплетний.

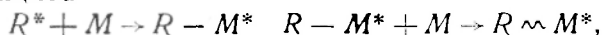
Одним з видів хімічних перетворень, що відбуваються під дією світла певної довжини хвилі, є фотополімеризаційне зшивання мономерних, полімерних і мономерно-полімерних систем. Є два шляхи полімеризації. Поглинання світла може викликати розрив зв'язку з утворенням бірадикала, що викликає полімеризацію, або деякий фоторозклад з утворенням вільних радикалів.

У будь-якому випадку експериментально підтверджено тісне споріднення між фотохімічною полімеризацією та полімеризацією вільними радикалами [8].

Узагальнюючи уявлення про механізм фотохімічних реакцій мономерно-полімерних композицій, процес ініціювання полімеризації актинічним випроміненням можна проілюструвати так:

початок

$R \xrightarrow{h\nu} nR^*$  утворення радикалів із фотоініціатора; зростання ланцюга



обрив ланцюга  $R \sim M^* + {}^*M \sim R \rightarrow R \sim M - M \sim R$ ,

де  $P$  — фотоініціатор;  $M$  — мономер;  $R$  — вільні радикали; \* — збуджений, активний стан речовини.

При цьому швидкості полімеризації (початкова  $V_S$ , зростання та обриву ланцюга ( $V_S, V_W, V_A$ ) описуються рівняннями [13]

$$V_S = f\Phi_R I, \quad V_W = K_W [R \sim M \cdot] [M], \quad V_A = K_A [R \sim M \cdot]^2,$$

де  $\Phi$  — квантовий вихід;  $I$  — інтенсивність поглинутого світла, причому  $f$  (0,1—1,0) характеризує частину радикалів, що викликають полімеризацію.

Швидкість фотополімеризації збільшується введенням у систему фотосенсибілізатора.

Вкладені сучасні уявлення про фотохімічні реакції низькомолекулярних сполук дають змогу стверджувати, що швидкість фотополімеризації, а також довжина ланцюга одержаного полімера залежать від природи та концентрації мономера та фотосенсибілізатора, інтенсивності світла та довжини хвилі. Великі концентрації мономера та фотосенсибілізатора сприяють підвищенню швидкості зростання ланцюга, тоді як при малих концентраціях менша швидкість сприяє проходженню реакцій, що обмежують довжину ланцюга.

Звичайно висока інтенсивність світла небажана, тому що одночасне ініціювання багатьох ланцюгів викликає тенденцію до утворення більш коротких ланцюгів.

Список литературы: 1. Багдасарьян Х. Р. Теория радикальной полимеризации. М., Изд-во АН СССР, 1959. 2. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., ИЛ, 1960. 3. Вацулик П. Химия мономеров. Т. 1. М., ИЛ, 1960. 4. Джордж Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. М., «Мир», 1968. 5. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. К., «Наукова думка», 1973. 6. Мейер А., Зейтц Э. Ультрафиолетовое облучение. М., ИЛ, 1962. 7. Мойес В., Бекельхайд В. Методы фотохимического синтеза органических веществ. М., ИЛ, 1951. 8. Немодрук А. А., Безрогова Е. В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М., «Химия», 1972. 9. Свен Ш. Каталитические, фотохимические и электрохимические реакции. М., ИЛ, 1961. 10. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967. 11. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М., «Мир», 1967. 12. Шляпнтох В. Я. Некоторые вопросы фотохимии полимеров. — «ЖФХО», 1974, № 4. 13. Barzynski H., Penzien K., Volkert O. Photopolymerisation. — «Chemiker Zeitung», 1972, 92, № 10.

S. V. ANISIMOVA, V. A. DUDYAK

## PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SYNTHETICAL MATERIALS AND THEIR USE IN PLATE PRODUCTION

### Summary

Up-to-date notions about the nature of photochemical reactions and their kinetic objective laws are studied and summed up. Possible methods of regulating the photochemical properties of light-sensitive systems are considered.