

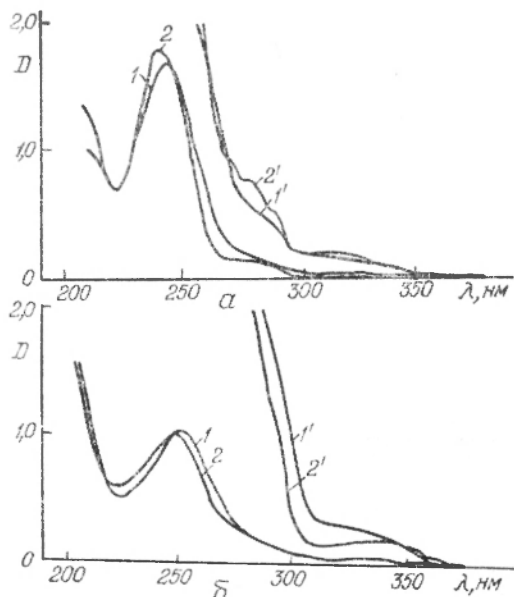
ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ІНІЦЮВАННЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ У СВІТЛОЧУТЛИВИХ ШАРАХ УПІ МЕТОДАМИ УФС ТА ЕПР

При проведенні різноманітних реакцій фотополімеризації як ініціатори широко застосовується бензоїн та його похідні. Вони однаково ефективні як для рідких, так і для твердих світлочутливих систем [2, 3, 7]. Введення у такі системи ініціаторів прискорює процес фотополімеризації і зміщує його у довгохвильову ділянку спектра.

Нами проведено порівняльне дослідження ініціаторів бензоїну (Б) та його похідного метилового ефіру бензоїну (МЕБ). Вивчено електронні спектри поглинання Б та МЕБ у полярних і неполярних розчинниках. Зміни в спектрах поглинання Б і МЕБ — голубий зсув довгохвильової смуги поглинання та червоний — короткохвильової, а крім того, існування значної різниці в інтенсивностях цих смуг свідчать про те, що довгохвильова смуга поглинання належить до $n\pi^*$ -переходу, а короткохвильова — до $\pi\pi^*$ -переходу (рис. 1, а, б). Отже, у молекулах Б і МЕБ можна виділити дві поглинаючі системи — карбонільну групу CO , яка характеризується промотируванням незв'язаного n -електрона кисню на молекулярну збуджену π^* -орбіталь, та всю спряжену систему π -електронів у цілому.

Спостережуване батохромне зміщення $\pi\pi^*$ -смуги МЕБ порівняно з Б (247 нм для розчину МЕБ у гептані і 243 нм для розчину Б у гептані, 250 нм для розчину МЕБ в етанолі і 246 нм для розчину Б в етанолі) можна, очевидно, пояснити відмінністю аукохромів, які входять до складу молекул Б та МЕБ. Відомо [1], що для всіх органічних сполук, які включають акцепторні групи, при переході

молекули в перший $\pi\pi^*$ -збуджений стан характерно зростання π -електронної густини на акцепторних групах. Наприклад, довгохвильова $\pi\pi^*$ -смуга ароматичних сполук виникає внаслідок просторового переносу заряду між фрагментами молекули. Доля π -електронного заряду, яка переноситься від фрагмента до фрагмента в споріднених сполуках, зростає як зі збільшенням довжини ланцюга спряжених зв'язків, так і за рахунок введення в молеку-



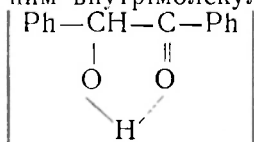
ли донорних та акцепторних груп. За величиною переносованого заряду донорні групи утворюють ряд, в якому $\text{OCH}_3 > \text{OH}$. Отже, електронне поглинання в $\pi\pi^*$ -смузі Б та МЕБ супроводжується міграцією заряду з вуглецеводневої (фенільної) частини молекули через донорні групи (метоксильну для МЕБ та гідроксильну для Б) на акцепторну частину — карбонільну групу. Різниця

Рис. 1. Електронні спектри поглинання Б та МЕБ:

а — розчинів Б в етанолі (1, 1') та гептані (2, 2'); б — розчинів МЕБ в етанолі (1, 1') та гептані (2, 2').

у величинах зарядів, переносуваних метоксильною групою, зумовлює зміщення спостережуваних максимумів $\pi\pi^*$ -смуг поглинання.

Різною здатністю гідроксильної та метаксильної груп до утворення водневого зв'язку пояснюється зникнення тонкої коливної структури $\pi\pi^*$ -смуги поглинання МЕБ у неполярних розчинниках. Разом із тим в електронному спектрі поглинання Б спостерігається чітка коливна структура на довгохвильовому крилі смуги. Така відмінність в УФ-спектрі поглинання Б та МЕБ пояснюється сильним внутрімолекулярним водневим зв'язком у молекулі бензоїну



ментами молекули Б, що робить її більш жорсткою. Цього не спостерігається у молекулі МЕБ.

При переході до полярних розчинників відбувається руйнування внутрімолекулярного водневого зв'язку і послаблення жорсткості молекули. Як наслідок розмивається коливна структура

$\pi\pi^*$ -смуги Б і спостерігається сумарний контур. Присутність сильного водневого зв'язку в молекулі Б відбивається також на положенні довгохвильової розмитої $\pi\pi^*$ -смуги карбонильної групи. У молекулі бензоїну цей перехід здійснюється n -електроном, який бере участь в утворенні водневого зв'язку.

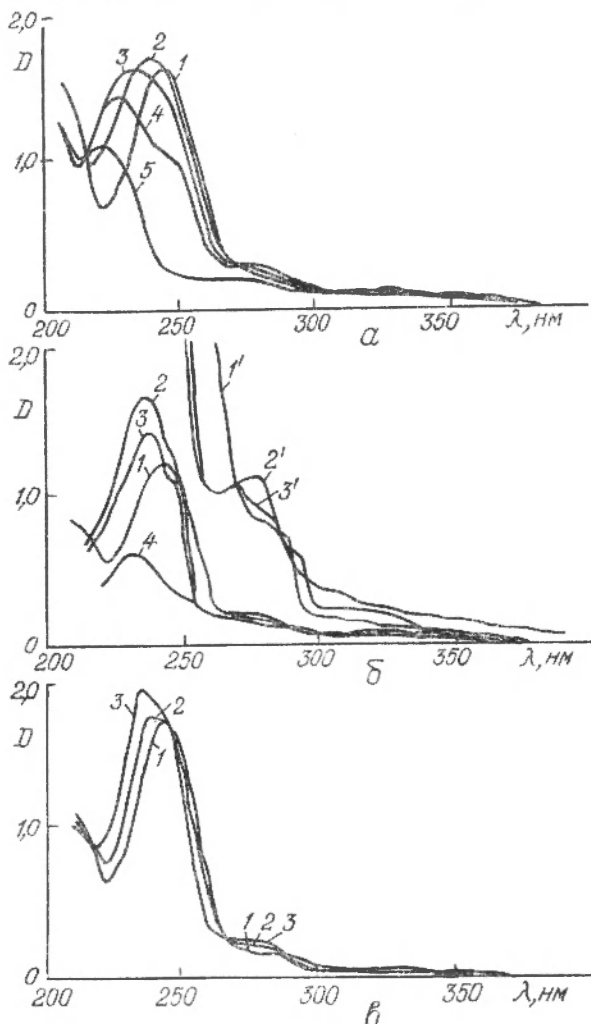


Рис. 2. Електронні спектри поглинання розчинів Б:
a — в етанолі до опромінення сумарним випромінюванням (1) та після опромінення протягом 10 с (2), 30 с (3), 3 хв (4), 5 хв (5); *б* — в гептані до (1, 1') та після опромінення протягом 15 с (2, 2'), 1 хв (3, 3'), 5 хв (4); *в* — гептані до (1) та після опромінення 300 нм протягом 1 хв (2), 3 хв (3).

Внаслідок промотирування атомного n -електрона на делокалізовану молекулярну π -орбіталь водневий зв'язок послаблюється. Тому енергія основного стану при врахуванні водневого зв'язку

знижується сильніше, ніж збудженого, в результаті чого спостерігається гіпсохромний зсув довгохвильового краю $\pi\pi^*$ -смуги Б у неполярному розчиннику (368 нм) порівняно з МЕБ (386 нм). При переході до полярного розчинника для МЕБ спостерігається характерне для $\pi\pi^*$ -смуги сине зміщення (386 нм \rightarrow 382 нм), а для Б — червоне (368 нм \rightarrow 384 нм), яке можна пояснити витратами міжмолекулярних водневих сил на подолання міцного внутрімолекулярного водневого зв'язку в молекулі бензоїну.

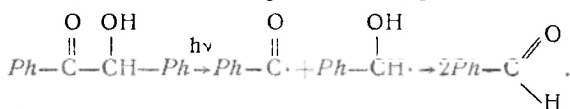
Характер спектрів поглинання Б та МЕБ, опроміненних сумарним та відфільтрованим ($\lambda > 300$ нм) випромінюванням освітлювача ОІ — 18, підтверджує припущення про розщеплення типу I за Норрішом молекул Б та МЕБ на короткоживучі радикали $PhCO$ і $PhCH$ (OR) [7]. Радикал $PhCO$ має здатність захоплювати атом водню з протодонорного оточення. Результати наших досліджень методом ЕПР підтверджують це припущення.

Досліджували нейтральні та Н—донорні опромінені розчини Б і МЕБ, при низьких температурах (77° К). Для розчинів в етанолі при опроміненні фіксували характерний ЕПР-сигнал етанольного радикала CH_2CHOH . У випадку нейтральних розчинників ЕПР — сигнал не фіксувався внаслідок швидкої рекомбінації радикалів «у клітці». Цікаві дослідження щодо вивчення ЕПР-спектрів радикалів Б та МЕБ, захоплених парамагнітними зондами, проведено у працях [5, 6, 8].

При опроміненні розчинів Б при кімнатній температурі (час опромінення 5...10 с для етанольного розчину; до 1 хв — для гептанового) фіксується УФ-спектр поглинання, характерний для бензальдегіду (рис. 2, а, б, в).

Одночасно короткохвильова смуга зміщується в область 238...240 нм, з'являється смуга нова в області 270...280 нм, зростає інтенсивність $\pi\pi^*$ -смуги карбонільної групи. Можливо, це явище пов'язане з більшим перекриванням n та π^* -орбіталей у молекулі Б, зумовленим більш міцним водневим зв'язком, ніж у молекулі бензальдегіду.

Зафіксувати подібні зміни для опроміненого МЕБ складніше, оскільки розщеплення МЕБ відбувається набагато швидше із-за відсутності стабілізуючої дії внутрімолекулярного водневого зв'язку. Ефективність утворення бензальдегіду з Б можна пояснити переносом водню від гідроксильної групи гідроксибензильного радикала до бензоїльного радикала [4]:



Утворення бензальдегіду в результаті α — розщеплення молекул Б та МЕБ і захоплення водню з Н-донорів підтверджується також низькотемпературними спектрами поглинання зразків. При опроміненні етанольних розчинів Б та МЕБ при 77° К значно зростає інтенсивність $\pi\pi^*$ -смуги, яка зберігається після розморожування зразка. Це свідчить про стабільність утвореного продукту.

Подальше опромінення розчинів Б та МЕБ при кімнатній температурі невідфільтрованим світлом приводить до зміщення π^* -смуги поглинання в область 232...235 нм для Б та 227 нм для МЕБ, а потім до загального зменшення інтенсивності смуг поглинання, що свідчить про поступове руйнування продуктів розпаду.

Таким чином, міцний водневий зв'язок в молекулі бензоїну зменшує ефективність при використанні її для ініціювання фотополімеризаційного процесу. Більш ефективним ініціатором є метиловий ефір бензоїну.

Таким чином, слід очікувати збільшення ефективності ініціювання фотополімеризації при використанні як ініціаторів похідних бензоїну з більшою довжиною ланцюга молекули. Справді, результати порівняльних досліджень технологічних властивостей фотополімерних систем УПІ на основі спиртоводорозчинних слівполімерів з використанням бензоїну, метилового ефіру бензоїну та бутилового ефіру бензоїну засвідчили, що використання останнього забезпечує більш високу швидкість зшивання світлочутливих систем з одночасним зростанням еластичності ФДФ. Опромінення фотополімерних систем, які містять Б або його похідні достатньо обмежити діапазоном карбональної групи (300...400 нм).

Список літератури: 1. Данилова В. И. К вопросу об электронном строении и природе длинноволновой полосы поглощения в алифатических и ароматических соединениях. — В кн.: Спектроскопия. Методы и применения. — М.: Наука, 1973. 2. Коваленко Б. В., Бернацек В. В., Лазаренко Э. Т. и др. Печатные свойства штампов из фотополимеров и фотомономеров. — Полиграфия, 1970, № 12. 3. Cooper W., Vaughan G., Miller S., Fielden M. — J. Polym. Sci., 1959, 34, 4. Kornis G., P. de Mayo. — J. Canad. Chem., 1964, 42, 12. 5. Ledwith A., Taylor A. R. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1970, 11, 2. 6. Ledwith A., Russel P. J., Sutcliffe L. H. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, 13. 7. Mochel W. E., Crandall J. L., Peterson J. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2. 8. Pacifici J. G., Browning H. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92.

The results of the comparative study by the UFS and EPR methods of benzoin effect and some of its derivatives in photopolymerizing layers applied for making photopolymerized plates are given. The great effectivity of the given systems for getting buthyl and methyl benzoin ethers by means of the methods mentioned above is obtained.