

Н. І. КУНАВІН, М.-Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

**ВИЗНАЧЕННЯ СУМІСНОСТІ КОМПОНЕНТІВ  
ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙ  
ПО СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ  
ВЛАСТИВОСТЯХ**

У сучасних умовах широко використовується процес фотополімеризації для одержання друкарських форм і копіювальних шарів.

Фотополімеризуючі композиції (ФПК) містять тверді або рідкі мономерні, олігомери або мономерно-полімерні суміші та фотоініціатори, для чого найчастіше використовують карбоніловмісні сполуки. Перелічені компоненти використовують у певних співвідношеннях, а їх підбір здійснюється в основному дослідним шляхом. У роботі [3] встановлені вимоги до карбоніловмісних сполук, які можуть бути використані як фотоініціатори.

Полімеризація багатьох мономерів (олігомерів) здійснюється за радикальним механізмом, і першою стадією фотополімеризації є утворення радикалів фотоініціатором при його опроміненні. Крім того, з процесом утворення радикалів можуть конкурувати процеси бімолекулярного гасіння збуджених реакційноздатних станів фотоініціатора іншими компонентами

ФПК, що призводить до зменшення ефективності фотополімеризації.

Нами досліджено сумісність фотоініціатора з іншими компонентами ФПК по спектрально-люмінесцентних властивостях. Вважалося, що перенесення енергії електронного збудника достатньо ефективно, якщо енергія збудженого стану донора більша за енергію електронного стану акцептора. За резонансним механізмом міжмолекулярна передача енергії може здійснюватися на відстанях до 5 нм, що відповідає концентрації акцептора  $20 \cdot 10^{-2} \dots 2 \cdot 10^{-3}$  Моль/л, а за обмінним механізмом — при безпосередньому контакті [9]. Ферстер [10] пов'язав імовірність передачі енергії за індуктивно-резонансним механізмом із спектром випромінювання молекул донора і спектром поглинання молекул акцептора рівнянням

$$\left[ K_d = \frac{K}{\tau_D^0 R^6} \int f_D \varepsilon_A \frac{d\nu}{\nu^4} \right], \quad (1)$$

де  $\nu$  — хвильове число;  $\varepsilon_A$  — коефіцієнт екстинції акцептора;  $f_D$  — спектральний розподіл випромінювання донора (у шкалі хвильових чисел, нормований до одиниці);  $R$  — відстань між центрами молекул донора і акцептора;  $\tau_D^0$  — власний час існування люмінесценції донора;  $K$  — експериментальна константа.

З цього випливає, що ефективність утворення радикалів фотоініціатором при опроміненні ФПК буде максимальною, якщо його реакційноздатні  $S_1$  та  $T_1$  рівні і мають меншу енергію відносно відповідних рівнів інших компонент ФПК. У цьому випадку буде відсутня міжмолекулярна передача енергії з молекули фотоініціатора на молекули інших компонент ФПК.

Проте є дані, з яких можна зробити висновок, що енергія електронного збудження може передаватися і тоді, коли енергія рівнів акцептора більша за енергію рівнів донора. Наприклад, для пари антраценродамін 6Ж спостерігався прямий і зворотний перенос енергії триплетного стану [2], а у роботі [1] описана внутрімолекулярна дезактивація при кімнатній температурі  $S_{лп*} =$  рівня індолю (2,3=б) хіноксаліну через розташований вище  $\tau_{лп*} =$  рівень. Отже, можна чекати, що при кімнатній температурі міжмолекулярна передача енергії може здійснюватися через заселені коливальні рівні донора подібно до процесу сповільненої термолюмінесценції [5].

Зупинимося більш детально на питанні міжмолекулярної передачі енергії електронного збудження від донора до акцептора. Якщо енергія коливального рівня стану  $S_1$  або  $T_1$  фотоініціатора співпадає з енергією O—O-переходу відповідного рівня одного з компонентів ФПК, який має концентрацію  $\geq 2 \cdot 10^{-2}$  Моль/л, то можлива ефективна передача енергії між цими молекулами. Цей процес відбувається як у прямому, так і у зворотному напрямку [6] з константою швидкості  $K_d$ , подібною до константи швидкості термічної активації флуоресценції (рівняння 122 [8]):

$$[K_d = F e^{-\Delta E/kT}], \quad (2)$$

де  $F$  — частотний множник;  $\Delta E$  — різниця енергії коливальних рівнів донора  $\nu_i$ , з якого можлива передача енергії на акцептор та  $\nu_0$ . У даному випадку  $\Delta E$  показує різницю енергій О—О-переходів молекул акцептора і донора (рис. 1).

Швидкість міжмолекулярної передачі енергії електронного збудження буде визначатися різницею енергій нижчих збуджених станів молекул акцептора і донора, їх природою та швидкостями дезактивації.

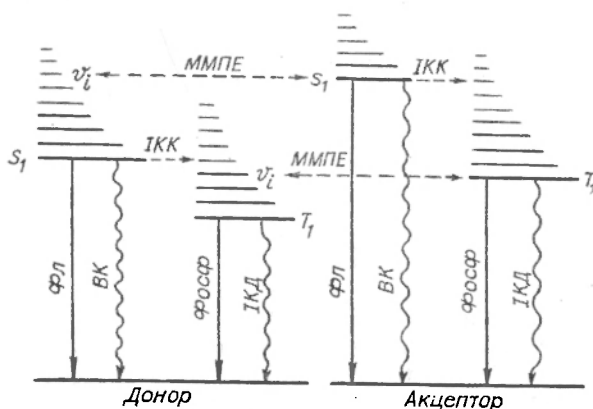


Рис. 1. Процеси, які приводять до міжмолекулярної передачі енергії електронного збудження з термічно заселених коливальних рівнів збудження станів донора на вищорозташовані рівні акцептора: ММПЕ — міжмолекулярний перенос енергії; ІКК — інтеркомбінаційна конверсія; ВК — внутрішня конверсія; Фл—Фосф — флуоресценція — фосфоресценція; ІКД — інтеркомбінаційна деградація.

Позначивши частину молекул, які дезактивуються за допомогою передачі енергії на молекули акцептора, через  $\eta$ , використаємо рівняння (2) з урахуванням розподілу Больцмана для молекул за копіювальними рівнями в збудженому стані і того, що швидкість дезактивації рівнів при стаціонарному збудженні визначається відношенням концентрацій збуджених станів на час їх існування. Отже, неважко одержати збуджені стани донора і акцептора та різницю енергії їх нижчих збуджених станів:

$$\left[ \eta = \frac{1}{F \tau_D e^{\Delta E / kT} + 1} \right], \quad (3)$$

За допомогою рівняння (3) можна визначити критерій сумісності фотоініціатора з іншими компонентами ФПК.

Концентрація мономерів, олігомерів і полімерів в ФПК становить кілька моль на літр, тому ці компоненти мають безпосередній контакт з молекулами фотоініціатора, а значення  $F$  у

рівнянні (3), яке виражає ймовірність передачі енергії між резонансними рівняннями коливальним  $\nu_i$  донора і О—О-акцептора, близьке до одиниці.

Як було показано [3], карбоніловмісні сполуки — ініціатори фотополімеризації — мають нижчі збуджані стани  $n\pi^*$ -типу. Згідно з правилами збереження спінів електронів енергія передається ефективно тільки при синглет-синглетному та триплет-триплетному переносі. Тому необхідно розглянути два випадки передачі енергії від фотоініціатора на інші компоненти ФПК, коли фотохімічно реакційноздатним станом фотоініціатора є стан  $S_{n\pi^*}$  або  $T_{n\pi^*}$ .

Для фотоініціатора з фотохімічноактивним  $S_{n\pi^*}$ -станом і компонентів ФПК, на які можлива передача енергії, з нижчими станами  $S$ ,  $n\pi^*$ -типу середнє значення відношення  $\tau_A/\tau_D \approx 10^{-2}$  [6]. Для цього значення залежність  $\eta$  від  $\Delta E$ , яка задана рівнянням (3), при кімнатній температурі подана кривою 1 на рис. 2.

Для передачі енергії від фотоініціатора до компонентів ФПК по синглетних і триплетних рівняннях  $n\pi^*$ -типу залежність  $\eta$  від  $\Delta E$  зображена кривою 2 на рис. 2. При цьому було прийнято, що  $\tau_A/\tau_D = 1$ . Крива 2 зміщена відносно кривої 1 в бік менших значень  $\Delta E$  на  $950 \text{ см}^{-1}$ .

Для фотоініціатора з фотохімічноактивним  $T_{n\pi^*}$ -станом і компонентів ФПК з нижчими  $T_1$  станами  $n\pi^*$ -типу середнє значення  $\tau_A/\tau_D = 10^2$  [7], крива  $\eta(\Delta E)$  зміщується в бік менших значень  $\Delta E$  відносно кривої 2 (рис. 2) і при  $\Delta E \geq 0$ ,  $\eta < 0.02$ . Отже, у цьому випадку відбувається процес передачі енергії з фотоініціатора. Наприклад, для  $\eta \leq 0.1$  при використанні як фотоініціатора карбоніловмісних сполук з фотохімічнореактивним  $S_{n\pi^*}$ -станом інші компоненти ФПК з нижчими синглетними станами  $n\pi^*$ -типу повинні перевищувати енергію  $S_{n\pi^*}$ -стану фотоініціатора не менше як  $1500 \text{ см}^{-1}$  (крива 1, рис. 2). Компоненти ФПК, які мають нижчі збуджені стани того ж типу, що й фотохімічнореактивний стан фотоініціатора, повинні мати енергії цих станів, які перевищують енергію відповідного рівня фотоініціатора не менше ніж на  $500 \text{ см}^{-1}$  (див. криву 2, рис. 2).

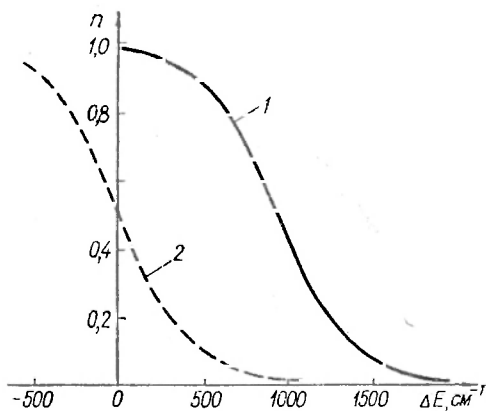


Рис. 2. Залежність  $\eta$  долі молекул донора, які дезактивуються через молекули акцептора, від різниці енергії О — О-переходів молекул акцептора і донора ( $\Delta E = E_A - E_D$ ) при кімнатній температурі, розрахована за рівнянням [6]:

$$1 - \tau_A/\tau_D = 10^{-2}; \quad 2 - \tau_A - \tau_D = 1.$$

1. *Грачев В. Т., Купавин Н. И., Лисютенко В. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 11. 2. *Кеуде Г. А., Лезшин Л. В., Сойников Ю. А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. 3. *Купавин Н. И., Шехегеймер М.-Г. А.* Карбоніловмісні сполуки — ініціатори фотополімеризації // Поліграфія і видавнича справа. 1987. Вип. 23. 4. *Лазаренко Э. Т.* Фотохимическое формирование печатных форм. Львов, 1984. 5. *Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. 6. *Нурмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., 1971. 7. *Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 33. 8. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М., 1972. 9. *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. М., 1967. 10. *Förster T.* // Electrochimie. 1960. Vol. 64. N 1.

Стаття надійшла до редколегії 13.01.88