

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Doc. RNDr. Pavol Hrdlovič, DrSc.

**Svetlom iniciované procesy v polyméroch;
fotofyzikálne a fotochemické aspekty**

Teze prednášky ke jmenování profesorom

BRNO 2001

OBSAH

<i>Predstavení autora</i>	3
Úvod	5
Vedecká a výskumná činnosť autora	7
I. Degradácia a stabilizácia polyolefínov	8
II. Norrishova reakcia II. typu v polyméroch	10
III. Foto-Friesov prešmyk v polyméroch	12
IV. Prenos energie v polyméroch	12
V. Vplyv prostredia (polymérnej matrice) na fotochemické a fotofyzikálne procesy	13
Záver	14
Literatúra	15
Abstract	20
<i>Schéma 1</i>	22
<i>Schéma 2</i>	23
<i>Schéma 3</i>	24
<i>Schéma 4</i>	25
<i>Schéma 5</i>	26
<i>Schéma 6</i>	27

Predstavenie autora

Pavol Hrdlovič sa narodil 28. 6. 1939 v Bratislave. V roku 1961 absolvoval Prírodovedeckú fakultu UK odbor chémie, špecializácia fyzikálna chémie. V roku 1963 nastúpil na internú ašpirantúru na Ústav polymérov Slovenskej Akadémie Vied v Bratislave, kde pôsobí doteraz. Kandidátsku dizertačnú prácu obhájil v roku 1967 na Ústave makromolekulárnej chémie ČSAV v Prahe prácou z oblasti štúdia účinnosti svetelných stabilizátorov polymérov typu 2-hydroxybenzofenónov. Doktorskú dizertačnú prácu obhájil v roku 1991 v odbore fyzikálna chémie z oblasti interakcie svetla s polymérnymi sústavami. Habilitoval sa v roku 1992 na docenta v odbore fyzikálna chémie na Prírodovedeckej fakulte Komenského Univerzity v Bratislave na základe práce: „Fotolytická a fotooxidatívna degradácia polymérov a jej inhibícia; fyzikálne chemický prístup“.

V rokoch 1969 a 1970 absolvoval študijný pobyt na Clarkson College of Technology, Potsdam, New York, USA. Počas študijného pobytu pracoval v skupine vedenej Prof. H. H. G. Jellinkom, popredným odborníkom v oblasti degradácie polymérov a sledoval vplyv plynov NO₂, SO₂, O₂ a UV žiarenia na degradáciu polymérov.

V roku 1981 absolvoval dvojmesačným študijným pobyte na Univerzite Blais Pascal (Clermont Ferrand II) vo Francúzsku v laboratóriu Prof. J. Lemaire, kde stanovil technikou mikrosekundovej zábleskovej fotolýzy výrazne rozdielny zánik tripletného stavu viazaného chromofóru v porovnaní s voľným chromofórom.

V roku 1983 absolvoval študijný pobyt na Univerzite v Toronte v Kanade (10 mesiacov). Pracoval v skupine Prof. J. E. Guillea v Lash Miller Laboratories na problémoch degradácie karbonylových polymérov v tuhej fáze využitím maloúhlového rozptylu, automatickej viskozimetrie a gélovej chromatografie. V roku 1984 v nadväznosti na pobyt v Toronte dva mesiace pracoval v National Research Council of Canada, Division of Chemistry v skupine Prof. J. C. Scaiana, kde charakterizoval tripletné stavy polyketónov laserovou zábleskovou fotolýzou.

Vlastná výskumná činnosť autora je zameraná na makromolekulovú fotochémiu a fotofyziku a jej špeciálne oblasti ako emisnú spektroskopiu polymérov, degradáciu a stabilizáciu polymérov. Túto problematiku riešil so širším riešiteľským kolektívom v rámci štátneho programu základného výskumu (ŠPZV) v piatich čiastkových úlohách v rokoch 1968–1989. V rokoch 1991–1993 riešil projekt GAV č. 2/46/91: „Fotofyzikálne, fotochemické a fotooxidačné procesy v tuhej fáze“. V rokoch 1994–1996 riešil projekt GAV č. 2/1014/94: „Fotochemické reakcie v tuhej fáze“ a v rokoch 1997–1999 riešil projekt VEGA č. 2/4005/97: „Fotooxidačné a fotodegradačné reakcie polymérov a modelových zlúčenín“. V súčasnosti rieši projekt VEGA č. 2/7009/20: „Fotochemická a fotofyzikálna charakteristika makromolekulových systémov.“ V rokoch 1996–1999 sa podieľal na riešení US-Slovak Research on Modification and Characterization of Polymeric Media INT 9604691 NSF.

V svojej doterajšej činnosti publikoval 115 pôvodných vedeckých prác a prehľadných článkov, ktoré boli citované viac ako 490 × a je spoluautorom 48 autorských osvedčení.

V rokoch 1965–1968 viedol praktické cvičenia a výpočtové semináre z fyzikálnej chémie na Chemicko-technologickej fakulte SVŠT v Bratislave. Od roku 1972 prednáša predmet „Fotochémiu“ na Prírodovedeckej fakulte UK pre špecialistov. Bol školiteľom dvoch ašpirantov a jedného doktoranda.

Vedecko-organizačná činnosť tvorí významnú časť jeho aktivít. V roku 1971 bol predsedom organizačného výboru IUPAC konferencie „Chemické premeny polymérov“. V roku 1973 bol tajomníkom výboru medzinárodnej konferencie IUPAC „Pokroky a budúcnosť makromolekulovej vedy“ vo Vysokých Tatrách. V rokoch 1977 a 1979 organizoval výročnú konferenciu československo-francúzskej spolupráce o degradácii polymérov vo Vysokých Tatrách. V roku 1993 bol predsedom organizačného výboru 9. Bratislavskej konferencie o polyméroch „Modifikácia termoplastických polymérov“, ktorá sa konala vo Vysokých Tatrách.

Od roku 1971 bol vedúcim Laboratória fotochemických reakcií polymérov. V rokoch 1990–1994 vykonával funkciu zástupcu riaditeľa ústavu. V roku 1994 na základe konkurzu bol menovaný riaditeľom Ústavu polymérov SAV. V súčasnosti vykonáva túto funkciu druhé funkčné obdobie.

Úvod

Interakcia svetla (obecne elektromagnetického žiarenia) s hmotou je jedným zo základných javov v prírode. V prípade, ak elektromagnetické žiarenie na vlnoploche nesie dostatočnú energiu, táto interakcia vedie k fotochemickým reakciám, ktoré sú predmetom fotochémie [1]. Keď však fotochemické reakcie študujeme podrobnejšie, zistíme, že obvykle im konkurujú fotofyzikálne procesy, ktoré zahrňujú luminescenciu, konverziu elektronickej energie na teplo, prípadne prenos elektronickej energie z pôvodne absorbujúceho chromofóru na iný. Z tohto dôvodu, pre komplexné pochopenie javu interakcie žiarenia s hmotou a chemických dôsledkov tejto interakcie, je potrebné detailne študovať aj fotofyzikálne procesy.

Na druhej strane, charakter tejto interakcie je determinovaný vlastnosťami látok, na ktorú elektromagnetické žiarenie pôsobí. Významnou zložkou materiálneho sveta sú organické zlúčeniny, charakterizované prevažne väzbou uhlík–uhlík a uhlík–vodík. Interakcia so žiarením sa predovšetkým študovala na jednoduchých organických molekulách v plynnej fáze a v roztoku. Fotochémia už v šesťdesiatych rokoch bola samostatnou a rozvinutou oblasťou organickej chémie, ako to dokumentuje monografia J. G. Calverta a J. N. Pittsa Jr. [1] a učebnice N. J. Turra [2, 3]. K rozvoju fotochémie organických molekúl významne prispeli nové, prípadne významne vylepšené metodiky a techniky na stanovenie štruktúry ako UV, IČ a Ramanovská spektroskópia, NMR, ESR a hmotnostná spektrometria. Tieto sa dostali do arzenálu organických chemikov v päťdesiatych a šesťdesiatych rokoch.

Zložitejšie molekuly a makromolekuly sa síce študovali, ale pokrok v tejto oblasti nebol taký významný. Práve na zložitých systémoch sa odohráva najvýznamnejší fotochemický proces a síce fotosyntéza. Tomuto procesu sa trvale venuje značná pozornosť [4]. Vďaka novým experimentálnym prístupom, ktoré sú spojené hlavne s uplatnením koherentných zdrojov žiarenia (laserov), sa aj v tejto oblasti dosiahol významný pokrok. Stále sme však vzdialení od pochopenia a zvládnutia tohto významného, ale značne komplikovaného procesu.

Vedľa biologických makromolekúl je tu významná skupina syntetických polymérov. Ich príprava a charakterizácia práve v šesťdesiatych rokoch dosiahla významného rozvoja. Vedľa typickej aplikácie plastov, ako konštrukčného materiálu, začali sa polyméry uplatňovať v netradičných oblastiach. Tieto aplikácie čiastočne vyplynuli aj z faktu, že monoméry boli zložitejšie a vykazovali absorbanciu žiarenia v blízkej UV a viditeľnej oblasti.

V priebehu sedemdesiatych a osemdesiatych rokov, teda s desať, prípadne viacročným oneskorením, sa ustanovila *makromolekulová fotochémia* ako hraničná oblasť medzi fyzikálnou, organickou a makromolekulovou chémiou. Táto nová oblasť chémie je reprezentovaná monografiami J. E. Guilleta [5] a J. F. Rabeka [6] a na degradáciu a stabilizáciu zameranými publikáciami J. F. Rabeka a B. Ranbyho [7] a V. J. Šljapintoča [8].

V deväťdesiatych rokoch sa prednostne študujú fotofyzikálne a fotochemické procesy, ktoré vedú k prenosu energie, elektrónu a protónu a tým k presunu reakčného centra v komplexných systémoch. Tieto sú obvykle zložené z jednoduchších komponentov (supramolekuly) prípadne, dobre definovaných bio- resp. syntetických makromolekulách. Vzhľadom k tomu, že predmet výskumu a tiež použité techniky sú stále zložitejšie a vyžadujú multidisciplinárny prístup, pokrok v poznaní a tiež v praktických aplikáciách možno demonštrovať na publikáciách, ktoré vytvára kolektív autorov [9–12].

Predmetom makromolekulovej fotochémie sú procesy, iniciované žiarením (vzdialená a blízka UV a viditeľná oblasť), ktoré vedú k tvorbe makromolekúl, k ich chemickej modifikácii a k degradácii (oxidatívnej a fotolytickej). Zo súčasnej definície predmetu makromolekulovej fotochémie je zrejmé, že jej záber je značne rozsiahly, a to jednak po stránke predmetu (materiály a procesy) a jednak po stránke experimentálnych techník. Je viacero problémov zaujímavých teoreticky, experimentálne i aplikačne, ktoré stoja v centre súčasnej fotochémie makromolekúl. Sú to najmä:

- fotoiniciované polymerizácie resp. fotochemické reakcie, ktoré vedú k tvorbe makromolekúl [5] (fotoiniciované reakcie radikálov a iónov, prípadne fotoreakcie vedúce ku vzniku väzieb, ktoré sa môžu využiť pri výstavbe makromolekúl);
- fotochemické reakcie vedúce k deštrukcii makromolekúl [5-8] (fotolýza, fotooxidácia a vedľajšie reakcie vedúce k deštrukcii makromolekúl);
- fotochemické reakcie vedúce k modifikácii makromolekúl (sieťovanie, prešmyky, adície, eliminácie apod.) [5,6];
- svetlom iniciované procesy vedúce k prenosu energie, elektrónu a protónu.

Tieto rôznorodé typy fotochemických reakcií nájdú aj rozmanité aplikácie napr. [5, 6]:

- pri vytvrdzovaní lakov UV žiarením (bezrozpúšťadlové systémy);
- pri zázname obrazu v planárnych polygrafických technológiách;
- pri zázname informácie vo výpočtovej technike;
- pri stabilizácii organických a biologických materiálov a ochrane proti účinkom UV žiarenia;
- v systémoch pre využitie solárnej energie;
- pri konštrukcii senzorov.

Pre fyzikálne i fyzikálno-chemické štúdium makromolekulových syntetických a biologických systémov sa v poslednom období využívajú oba typy radiačnej konverzie excitovanej energie – fluorescencia a fosforescencia. Zvlášť rozšírené je využitie singletných značiek resp. sond, u ktorých sa využíva monoména prípadne exciména emisia [5, 13]. Významným mechanizmom konverzie je prenos elektronickej energie [5, 14].

Významný pokrok v spektroskopii a vo fotochémii sa dosiahol zavedením koherentného zdroja žiarenia (laserov) [17]. Porovnanie klasickej „lampovej“ fotochémie s fotochémiou založenou na laseroch je veľmi aktívnou oblasťou výskumu. Lasery sa zaviedli tiež ako špecifický zdroj do fotopolymerizácie a tiež pre záznam informácie. Lasery poskytujú nové možnosti pri výskume chemických procesov. Zavedenie laditeľných farbivových laserov [17] umožnilo vývoj nových lineárnych a nelineárnych optických techník, ako laserom indukovaná fluorescencia (LIF), rezonančná multifotónová ionizácia (REMPI), koherentná anti-Stokesovská Ramanova spektroskópia (CARS), laserova Ramanova spektroskópia na povrchu (SERS), fotoakustická spektroskópia (PAS), laserova magnetická rezonančná spektroskópia (LMR), ktoré umožňujú pozorovať skoro každý jednotlivý spektroskopický stav atómu alebo molekuly s vysokým rozlíšením v širokej spektrálnej oblasti. Výrazne sa tiež zlepšilo časové rozlíšenie relaxačných procesov a tiež identifikácia a kinetika zániku rôznych typov intermediátov [18].

Vedecká a výskumná činnosť autora

V centre záujmu výskumu, ktorý vykonal autor v priebehu viac ako tridsaťpäť rokov v širšom kolektíve na Ústave polymérov SAV a niektorých zahraničných pracoviskách a jeho výsledky sú podkladom tejto inauguračnej prednášky boli hlavne a fotochemické reakcie, ktoré vedú k modifikácii a degradácii makromolekúl a fotofyzikálne procesy, ktoré súvisia s týmito reakciami.

Hlavná pozornosť sa sústredila na tieto problémy:

- fotooxidácia polyolefínov a polystyrénu a jej inhibícia;
- fyzikálnochemické a mechanistické štúdium svetelných stabilizátorov rôznych štruktúrnych typov;
- Norrishova reakcia II. typu v karbonylových polyméroch a foto-Friesov prešmyk mono a polyesterov;
- fotofyzikálne a fotochemické štúdium prenosu energie;
- vplyv polymérneho prostredia na fotochemické a fotofyzikálne procesy;
- spektrálna charakteristika multifunkčných značiek.

Cieľom našich štúdií bolo získať súbor poznatkov o fotofyzikálnych a fotochemických procesoch v polymérnych sústavách a dosiahnuť racionálnejšie a fundovanejšie využitie týchto poznatkov pri praktických aplikáciách.

Riešenie tejto problematiky zahrňovalo:

- fyzikálno-chemické štúdium nízkomolekulových a oligomérnych stabilizátorov typu 2-hydroxybenzofenónov, 2-(2-hydroxyfenyl)-2H-benzotriazolov, kovových chelátov a stéricky tienených amínov a vyhodnotenie ich účinnosti v polyméroch;
- štúdium Norrishovej reakcie II. typu a foto-Friesovho prešmyku, niektorých adičných a iných reakcií na modeloch a polyméroch;
- štúdium prenosu singletnej a tripletnej energie v modeloch a v polyméroch;
- príprava a charakteristika viacfunkčných značiek v polymérnych matriciach;
- vybudovanie experimentálnej základne pre štúdium fotochemických reakcií ako zdroje žiarenia, ožarovacie zariadenia, fotofyzikálne a spektroskopické merania.

Pre riešenie nastolených aktuálnych problémov, fotofyziky a fotochemie makromolekulových systémov bol zvolený experimentálny prístup. Tento prístup zahrňuje štúdium daného fenoménu – interakcia svetla s polyatomickými molekulami na dostatočne definovanom systéme – chromofóre – v kvapaline a tuhej fáze metódami hlavne fyzikálnej a analytickej chémie. Z fyzikálno-chemických metód boli použité hlavne spektroskopické metódy: UV-VIS spektrometria, emisná spektroskópia, časovo rozlíšená absorpčná a emisná spektroskópia, infračervená spektroskópia, NMR a hmotnostná spektroskópia. Z analytických metód boli použité hlavne metódy na charakterizáciu nízkomolekulových látok: tenkovrstvová a kvapalinová chromatografia a na charakterizáciu polymérov a oligomérov, osmometria, osmometria v parnej fáze, viskozimetria, laserovský malouhlový rozptyl svetla a gélová permeačná chromatografia.

Nízkomolekulové svetelné stabilizátory zo skupiny derivátov 2-hydroxybenzofenónov, 2-H-(2'-hydroxyfenyl) benzotriazolov, kovových chelátov a stéricky tienených amínov (HAS) boli pripravené štandardnými postupmi, popísanými v časopiseckej a patentovej literatúre. Tieto zlúčeniny boli pripravené hlavne v Ústave polymérov SAV Bratislava a vo Výskumnom ústave chemickej technológie, Bratislava. Pripravené zlúčeniny boli čistené štandardnými postupmi a identifikované hlavne spektrálne. Niektoré deriváty boli komerčné produkty firiem Ciba-Geigy, American Cyanamid Corporation apod. a boli použité bez ďalšieho čistenia. Oligo-

mérne a polymérne svetelné stabilizátory typu HAS boli pripravené v Ústave polymérov SAV a boli charakterizované M_n za použitia osmometrie v parnej fáze, viskozimetriky a čiastočne so SEC. Osobitná pozornosť sa venovala príprave N-oxylových derivátov nízkomolekulových a oligomérnych HASov. V poslednom období sme sa sústredili na prípravu multifunkčných značiek na báze chromofór/HAS, pričom chromofór bol naftalén, antracén a pyrén. Pre štúdium prenosu energie boli pripravené monoméry odvodené od para acylovaných derivátov 2-fenoxyetanolu. Rozpracovala sa príprava svetlomitlivých polymérov polyketónov (Schéma 1).

Pre fotochemické experimenty ako zdroj žiarenia slúžila ortuťová výbojka 125 alebo 250 W bez alebo s luminofórom (RVC resp RVL Tesla n.p. Holešovice). Tento zdroj sa používal jednak pri ožarovaní polychromatickým svetlom s $\lambda > 310$ nm. Pre ožarovanie monochromatickým svetlom sa používali systémy kvapalinových a interferenčných filtrov. Najčastejšie použité vlnové dĺžky sú: 254, 313, 334 a 365 nm. Ožarovanie sa vykonávalo v zariadeniach typu optická lavica alebo kolotoč. Zariadenia typu optická lavica malo ako zdroj ortuťovú výbojku HBO 200, systém filtrov a nosič reakčnej kyvety, ktorý umožňoval miešanie. Priebeh reakcie bolo možné sledovať na základe zmeny absorpcie alebo emisie. Zariadenia typu kolotoč boli vlastnej konštrukcie. Zariadenie umožňuje ožarovať roztoky v skúmavkách alebo spektroskopických kyvetách a filmy vo viacerých typoch nosičov.

I. Degradácia a stabilizácia polyolefínov

Pri štúdiu inhibície fotooxidačných reakcií sa kladol dôraz hlavne na získanie kvantitatívnych fyzikálno-chemických údajov pre podporu mechanizmu účinnosti svetelných stabilizátorov typu 2-hydroxybenzofenónu, kovových chelátov a stericky tienených amínov.

Fyzikálno-chemické štúdium derivátov 2-hydroxybenzofenónu ukázalo:

1. Substituenty v polohe 4 a 5 vplývajú na polohu a intenzitu najdlhovlnnejšieho absorpčného pásu (o-CT) a ich vhodný výber umožňuje optimalizovať absorpčné spektrum derivátov pre ich aplikáciu [19, 20].
2. V nepolárnych rozpúšťadlách je u zlúčenín tohto typu v základnom stave silná vnútramolekulová väzba, ktorú dokumentuje chemický posun OH skupiny v NMR a posun vibrácií OH a CO skupiny v IČ spektrách [21–25].
3. V excitovanom stave u derivátov 2-hydroxybenzofenónu sú vytvorené podmienky pre účinný prenos protónu, ktorý zahajuje kaskádu bezradiačných dezaktivačných procesov [21].
4. Stanovila sa účinnosť premeny elektronickej energie na teplo [26].

Zistilo sa, že spôsob viazania svetelných stabilizátorov typu HAS rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje ich účinnosť [27–29]. Pre zlepšenie účinnosti oligomérnych stabilizátorov typu HAS na báze akrylátových kopolymérov v nepolárnom polyetyléne (PE) a izotaktickom polypropyléne (iPP) má význam voľba komonoméru s ohľadom na jeho polaritu [28, 29]. Získala sa kvantitatívna závislosť medzi účinnosťou a molekulovou hmotnosťou stabilizátora oligomérneho typu.

Vymedzili sa podmienky pre prenos elektronickej energie ako účinného stabilizačného mechanizmu pre stabilizátory viacerých typov pri aplikácii do polyolefínov. V modelových systémoch sa študovala zhasacia účinnosť kovových chelátov [30], voľných [31, 32] a viazaných [33, 34] derivátov 2-hydroxybenzofenónu a nitroxylových zlúčenín odvodených od HASov [35]. Kvantitatívne údaje boli vyhodnotené pomocou Perrinovho modelu. Táto analýza vedie k záveru, že v komer-

čných polyolefínoch s nízkou koncentráciou iniciačných centier prenos energie v stabilizačnom mechanizme nemôže hrať rozhodujúcu úlohu [35].

Poznatky získané v týchto smeroch sa bezprostredne dotýkajú praktických otázok svetelnej stabilizácie polymérov a to najmä výberu a formulácie vhodných stabilizačných systémov. Prísady do polymérov sú nepostrádateľnou zložkou pre spracovanie a dlhodobé užívanie plastických hmôt. Tieto prísady umožňujú efektívne spracovanie polymérov najmä termoplastov a ich aplikáciu za podmienok zvýšeného termického, radiačného a mechanického namáhania. Pod stabilizačnými prísadami rozumieme také množstvá látok prípadne ich zmesí, ktorých koncentrácia pri aplikácii je pod 1 hm. %, ale hodnotou predstavujú významnú časť (nad 10 %) celkovej ceny. Svetelné stabilizátory ako významná skupina prísad sú v podstate aditíva, ktoré umožňujú dlhodobú aplikáciu plastov v podmienkach zvýšeného namáhania. V súčasnosti používané stabilizátory majú viacfunkčný účinok. Vedľa svojich účinkov ako dlhodobé stabilizátory vykazujú tiež čiastočne stabilizačný účinok pri spracovaní.

K súčasnému stavu vo výbere svetelných stabilizátorov sa dospelo hlavne empiricky. Tieto fyzikálno-chemické merania prispeli hlavne k optimalizácii stabilizačných systémov pre jednotlivé typy polymérov. Získali sa kvalitatívne a čiastočne kvantitatívne predstavy o vzťahu štruktúra – účinnosť pre viaceré štruktúrne typy. K tomuto vývoju prispeli aj fyzikálne chemické štúdie hlavne pre dve triedy svetelných stabilizátorov: 2-hydroxybenzofenóny a stéricky tienené amíny. Nové poznatky a kvantitatívne údaje tvoria solidnú základňu pre úspešnú aplikáciu týchto typov stabilizátorov. Výroba a použitie stabilizátorov 2-hydroxybenzofenónového typu sa v Československu v sedemdesiatych rokoch nerozvinula v očakávanom rozsahu kvôli problému so surovinovou základňou (nedostatok rezorcinolu). V sedemdesiatych a osemdesiatych rokoch sa rozvíjala báza stabilizátorov typu stéricky bránených amínov. Poznatky získané v tejto práci o účinnosti viazaných (oligomérnych) a voľných (nízkomolekulových) stabilizátoroch typu HAS prispeli k výberu vhodného oligomérneho typu. Vývoj oligomérnych stabilizátorov sa vykonal v úzkej spolupráci s pracovníkmi Výskumného ústavu chemickej technológie, Bratislava, jednak v priamej spolupráci riešiteľov č. ú. ŠPZV „Svetlom iniciované procesy v polyméroch“ a č. ú. ŠPRVT A-09-522-827-01 „Výskum technológie výroby oligomérneho stabilizátora na báze dusíka“ a jednak v rámci hospodárskych zmlúv. Priemyselne sa realizoval nízkomolekulový typ DASTIB 845 a medziprodukt D6 v Chemku Strážske. Oligomérny typ stéricky tieného amínu DASTIB 1082, ktorý bol pripravený na realizáciu, sa však už v zmenených spoločenských podmienkach nerealizoval.

Súčasný stav možno charakterizovať tým, že sa dosiahol značný stupeň pochopenia mechanizmu procesu fotolytickej a fotooxidatívnej degradácie, dosiahla sa značná úroveň dlhodobej stability veľkotonážnych plastov.

Ďalší pokrok v účinnejšom zvládnutí fotolytickej a fotooxidatívnej degradácie je závislý na pokroku v metódach, ktoré umožnia citlivejšie sledovanie priebehu degradácie v tuhej fáze. Pre tento typ sledovaní sú najvýhodnejšie spektrálne metódy. Zvýšenie citlivosti a rozlišovacej schopnosti sa dosiahlo v infračervenej spektroskopii zavedením techniky Fourier Transform. Výrazný pokrok sa dosiahol aj v Ramanovskej spektroskopii. V súčasnosti sú k dispozícii zariadenia, ktoré umožňujú snímanie IČ a Ramanovských spektier s dostatočnou citlivosťou. V oboch typoch zariadení sa dosahuje značné priestorové rozlíšenie použitím mikrosond a tiež je možné meranie chemických zmien v povrchových vrstvách. Špecifickosť a zlepšenie rozlíšenia sa dosahuje dodatočnými derivatizačnými reakciami s reagentami v plynnej fáze (NO, SO₂, SF₄, CH₃COF a pod.).

Kľúčová úloha pri fotooxidačnej a oxidačnej degradácii sa prisudzuje tvorbe a rozpadu hydroperoxidov. V počiatočných fázach je ich koncentrácia na hranici citlivosti konvenčných spektrálnych prístrojov. Z tohto dôvodu práve tu možno očakávať značný prínos od použitia prístrojov typu FT v tejto oblasti.

Doterajší empirický výber stabilizátorov sa nahrádza cieľným výberom, ktorý vychádza: 1) z nových mechanistických poznatkov o degradácii polymérov; 2) z nových poznatkov v organickej syntéze; 3) z nových prístupov na navrhnutie molekuly štruktúry založených na kvantifikovanom vzťahu štruktúra a vlastnosti; 4) z využitia postupov kombinatoriálnej chémie.

Kombináciou týchto prístupov a berúc do úvahy spodnú hranicu cien za jednotku množstva svetelného stabilizátora je stále reálna možnosť zaviesť novú triedu svetelných stabilizátorov prioritnej štruktúry. Vytypovanie novej štruktúry je síce významné, ale predstavuje len začiatok pomerne dlhého procesu optimalizácie štruktúry, testovania a hodnotenia, technologického výskumu, výroby, aplikácie a servisu, ktorý je navyše finančne veľmi náročný. Napriek istým očakávaniam sa v priebehu deväťdesiatich rokov zásadne nová štruktúra neobjavila.

Alternatívna cesta, ktorá je menej náročná, avšak pre súčasné potreby veľmi aktuálna, je hľadanie optimálnej kombinácie spracovateľských vhodných stabilizačných štruktúr do jednej molekuly a cieľené hľadanie zmesí so synergickými účinkami. V spolupráci s TU Dresden sme pripravili a hodnotili kombinované stabilizátory typu fosfit/HAS, kde sme pozorovali vnútorný synergický efekt [36].

II. Norrishova reakcia II. typu v polyméroch

Špecifické rysy fotochemického správania karbonylovej skupiny v polyméroch sa uplatňujú pri Norrishovej reakcii II. typu [37, 38]. U polyketónov s γ – vodíkom voči karbonylovej skupine Norrishova reakcia II. typu vedie k trhaniu hlavného reťazca (Schéma 2). Absorpčné, emisné a tranzitívne spektrá kvalitatívne korelujú s kvantovým výťažkom a Stern-Volmerovými konštantami pre rôzne deriváty poly(4-X-fenyl)-2-propenónu), kde substituent X je alkyl, halogén, metoxy alebo fenylová skupina [39–50]. U týchto polymérov kvantové výťažky Norrishovej reakcie II. typu (β -fotoeliminácie) sú porovnateľné s výťažkami pre nízkomolekulové analógy a sú v rozmedzí hodnôt 0,2–0,4. Makromolekulový charakter substrátov sa prejaví predovšetkým v emisných spektrách a pri zhášaní. Červený posun emisie homopolymérov v porovnaní s modelovými zlúčeninami je spôsobený defektami v polymérom reťazci. Rýchlostné konštanty zhášania, merané priamo, alebo odhadnuté zo Stern-Volmerových konštant (pre nízkomolekulové zhášače ako konjugované diény, naftalén, difenyl) sú v poradí:

$$k_q(\text{model}) > k_q(\text{kopolymér}) > k_q(\text{homopolymér}) [40, 51].$$

Zhášače viazané v polyméry vykazujú rovnakú účinnosť ako voľné, keď sa berie do úvahy efekt lokálnej koncentrácie v doméne kĺbka [33, 34, 42, 51].

Polyméry s bočnými karbonylovými skupinami nie sú v súčasnosti komerčne dostupné s výnimkou niektorých kopolymérov s nízkym mólovým obsahom karbonylových skupín. Ich význam v budúcnosti bude rásť v súvislosti s použitím v svetlocitlivých systémoch (fotorezisty pre elektroniku, fotoiniciátory, fotosenzibilizátory, fotosieťovadlá apod.). Už dlhšie sú dostupné kopolyméry etylénu s CO, ktorých význam vzrástol v súvislosti s metalocénovými katalytickými systémami umožňujúcimi prípravu alternujúcich kopolymérov tohto typu. Tieto polymérne systémy sú pomerne

stabilné a svetelná citlivosť je nežiadúca, nakoľko sa používajú ako konštrukčné materiály.

V našich štúdiách boli zvýraznené niektoré aspekty Norrishovej reakcie II. typu na polymérnych substrátoch, najmä odlišnosti od priebehu reakcie v nízkomolekulových systémoch. Špecifické zvláštnosti pri Norrishovej reakcii II. typu sa prejavujú pri viazaní karbonylového monoméru s inými monomérmi v kopolyméroch, alebo pri viazaní zhášača do makromolekuly. Procesy, ktoré prebiehajú v dôsledku kombinácie viacerých chromofórov v makromolekule, sú pochopené kvalitatívne v plnom rozsahu. Pre hlbšie kvantitatívne štúdium sú však potrebné homopolyméry a kopolyméry s lepšie definovanou mikroštruktúrou. Osud excitácie karbonylovej skupiny v časoch po 10 ns je dobre popísaný. Teraz bude potrebné použiť metódy pikosendovej spektroskopie na poznanie osudu excitácie bezprostredne po absorpcii až do vytvorenia 1, 4-biradikálu, aby sa vyriešili viaceré problémy, hlavne však veľmi diskutovaný izotermický prenos tripletnej excitačnej energie pozdĺž reťazca, ktorý má predchádzať v homopolyméroch vlastnú Norrishovu reakciu II. typu [51].

Pre fotochemické chovanie viacmenej izolovaného karbonylového chromofóru v komerčných polyméroch pri degradácii možno urobiť tieto závery:

1. Norrishova reakcia II. typu pobeží v tuhej fáze pre krátkožijúce tripletety s kvantovým výťažkom okolo 0.01 [52, 53].
2. V prípade dlhožijúceho tripletu a dostupnosti kyslíka bude reakcia účinne zhášaná, pričom sa tvorí singletný kyslík s účinnosťou 1, ktorý vykazuje špecifické fotochemické reakcie [30].
3. Zhášanie tripletných stavov izolovaných karbonylových chromofórov medzimolekulovo a vnútramolekulovo, pri koncentráciách typických pre používané svetelné stabilizátory, nie je účinným mechanizmom pre dlhodobú stabilizáciu polymérov [35].

Poznatky o Norrishovej reakcii II. typu sa využili pri príprave svetlocitlivých materiálov, ktoré kontrolovateľne degradujú. Tento typ svetlocitlivých materiálov má potenciálne využitie ako pozitívne fotorezisty pre mikroelektroniku, pre polygrafiu a podobné planárne technológie. V spolupráci s VÚSK Kralupy bol pripravený degradovateľný typ polystyrénu suspenznou kopolymerizáciou styrénu s benzalacetónom a benzalacetofenónom [53]. Výhoda bola v tom, že bolo možné použiť štandardný priemyselný postup. Zavedeniu degradovateľných polystyrénových obalov do výroby bráni najmä ich cenová nevýhodnosť. Prekonať túto bariéru sa však zatiaľ nepodarilo ani technologickým pokrokom ani presadením ekologickej legislatívy [54].

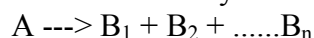
O využitie našich skúseností s prípravou a použitím degradovateľnými polymérmi sme sa pokúsili pri príprave tzv. degradovateľných svetelných stabilizátorov. Tieto aditíva by využívali výhodu zvýšenej molekulovej hmotnosti pri zavedení do polyméru (zníženie prchavosti) a v prvej fáze exploatácie (znížená vypierateľnosť). V priebehu expozície by prísada tiež degradovala a tým sa využívali prednosti nízkomolekulového substrátu ako zvýšenú mobilitu a reaktivitu [55–57].

Nízkomolekulové zlúčeniny, vykazujúce Norrishovu reakciu II. typu sa v súčasnosti využívajú ako molekulové sondy hlavne v kvapalných kryštáloch. Podobné využitie karbonylových chromofórov ako sond v polymérnom prostredí je atraktívna možnosť ďalšieho výskumu. Jej aplikácia však bude závisieť od možnosti citlivého monitorovania priebehu reakcie.

III. Foto-Friesov prešmyk v polyméroch

Prínos štúdia foto-Friesovho prešmyku podľa (Schémy 3) [58] spočíva v tom, že:

1. sa vypracoval postup výpočtu kvantového výťažku fotochemickej reakcie typu:



pričom všetky produkty fotolýzy absorbujú pri vlnovej dĺžke ožarovania [59, 60].

2. Tento postup umožnil stanoviť kvantové výťažky fotolýzy esteru a tvorby produktov, ktoré majú hodnoty okolo 0,2. Elektrónakceptorné substituenty výrazne znižujú kvantový výťažok zatiaľ, čo elektrónodorné mierne zvyšujú. Zistilo sa, že produkty fotolýzy ovplyvňujú jej priebeh len filtračným účinkom [59].
3. Nezistil sa rozdiel medzi kvantovým výťažkom fotolýzy esterovej väzby modelovej zlúčeniny a polyméru [61].
4. Kvantový výťažok trhania hlavných väzieb polymérov s esterovou skupinou v bočnom reťazci je asi trikrát vyšší ako polystyrénu za rovnakých podmienok [61, 62].

Dva typy fotochemických reakcií, ktoré sú známe pri nízkomolekulových analógov, boli podrobne študované aj v polymérnych systémoch, a to Norrishova reakcia II. typu a foto-Friesov prešmyk. V polymérnych systémoch vedú obe reakcie k trhaniu hlavného reťazca a teda k degradácii polymérov. Ukázalo sa, že foto-Friesov prešmyk sa nedá zhasť, zatiaľ čo Norrishova reakcia II. typu je účinne zhasaná zlúčeninami rôznych štruktúrnych typov. Táto reakcia bola zvolená jednak na hodnotenie známych typov stabilizátorov ako tripletných zhasačov a jednak na overenie prenosu elektronickej energie ako možný mechanizmus účinnosti svetelných stabilizátorov.

Ukazuje sa, že záujem o foto-Friesov prešmyk v druhej polovici osemdesiatych a deväťdesiatych rokov opadol, nakoľko sa ukázalo, že jej priebeh sa dá len málo ovplyvňovať prostredím, zhasačmi a senzibilizátormi. Neočakávané výsledky fotolýzy arylesterov v mikroheterogénnom a kvapalno-kryštalickom prostredí (vzrast výťažku para- voči orto-derivátu) podnietila iste ďalší záujem o využitie molekúl, ktoré vykazujú foto-Friesov prešmyk, ako molekulovej sondy.

IV. Prenos energie v polyméroch

Štúdium prenosu tripletnej energie z polymérneho donoru na nízkomolekulový akceptor sa vykonalo hlavne v roztoku [63–65]. Prenos tripletnej energie prebieha podľa (Schéma 4). Priebeh prenosu bol sledovaný na základe fotofyzikálnych i fotochemických procesov [64]. Bolo ukázané, že tieto postupy v podstate poskytujú rovnaké výsledky a vzájomne sa dopĺňujú.

Predpokladom pre zvládnutie heterogénnej fotochemickej senzibilizácie je znalosť kvantitatívnych hodnôt pre energie v systéme polymérny senzibilizátor – reaktant – substrát. Pre monitorovanie prenosu energie (senzibilizácie) za použitia polymérneho senzibilizátora karbonylového typu bola zvolená fotochemická adícia maleinanhidridu na benzén (Schéma 5).

Ukázalo sa, že prenos z polymérneho donoru v homogénnej fáze je porovnateľný s prenosom v systéme s nízkomolekulovým donorom. Na viacerých prípadoch bolo ukázané, že viazanie senzibilizátora a jedného reaktantu do makromolekuly, ktorý sa zúčastňuje fotochemickej reakcie, vedie k vyšším výťažkom [67, 68]. Vyšetřili sa tiež podmienky použitia polymérov karbonylového typu ako tripletných senzibili-

zátorov, ktoré sú pomerne stabilné pri $\lambda > 310$ nm. Experimentálne sa overila ich vyššia účinnosť.

V. Vplyv prostredia (polymérnej matrice) na fotochemické a fotofyzikálne procesy

Polymérne matrice sú dôležitým prostredím, v ktorom prebiehajú všetky dôležité želané i neželané fotochemické a fotofyzikálne reakcie. V podstate sú dva krajné pohľady na vplyv polymérnej matrice na tieto procesy:

- I. polymérna matrica je inertná a nemá vplyv na tieto procesy (v hrubom priblížení ako v plynnej fáze) alebo
- II. polymérna matrica má rovnaký vplyv ako analogické nízkomolekulové rozpúšťadlo podobnej štruktúry a polarita.

Priehľadnosť a makroskopická pevnosť väčšiny jednoduchých polymérov napr. polystyrénu a polymetyl metakrylátu vedú k záverom, že tieto matrice sú svojim charakterom porovnateľné s organickými a anorganickými sklami pri nízkych teplotách (77 K). Experimenty, pri ktorých sú malé molekuly dispergované v pevných polymérnych matriciach, však ukazujú, že pri 300 K majú oveľa väčší voľný objem. Na druhej strane i pri rovnakej alebo veľmi podobnej chemickej štruktúre monomérskej jednotky ako nízkomolekulové rozpúšťadlo, polymérna matrica, vykazuje vyššiu viskozitu a menšiu mobilitu. Tieto aspekty sme študovali viacerými prístupmi a pomocou tripletných a singletných značiek. Ako tripletné značky sa používali hlavne monoketóny [67–69], antrachinóny [70] a diketóny [71–73]. Vplyv prostredia sa monitoroval jednak pomocou fosforescencie, ktorá je vhodná pre sledovanie procesov dlhšieho rozsahu v mikro a milisekundovej oblasti. Táto časová oblasť je vhodná pre usporiadané prostredie a nižšie teploty. Zistil sa výrazný vplyv polarita polymérneho prostredia na vibračnú štruktúru fosforescenčných spektier pre monoketóny a deriváty antrachinónu. V prípade 1,2-diketónov prostredie vplýva na polohu maxima. Výrazne menej je polymérnym prostredím ovplyvnená doba života fosforescencie

Na monitorovanie rýchlejších procesov v nano- a pikosekundovej oblasti napr. bezradiačné procesy sa ako značky použili deriváty kumarínu (2H-benzopyrán-2-ónu), substituované v polohe 3 [74–78]. Pre monitorovanie bezradiačných procesov sme využili skutočnosť, že kvantový výťažok fluorescencie a doba života týchto derivátov závisia od prostredia. Vzťah medzi kvantovým výťažkom a dobou života jednak umožnil odhadnúť rýchlosť bezradiačných procesov v tomto type značky. Na druhej strane aktivačná energia tohto procesu je korelovateľná s voľným objemom.

Skutočnosť, že paramagnetické nitroxylsú zhášače excitovaných singletných stavov, sa využila pri viacfunkčných značkách typu chromofór-HAS pre štúdium vnútromolekulového zhášania (Schéma 6). Ako chromofóry sa použili naftalén [79], 1,8-naftalénimid [80] a pyrén [81]. Vnútromolekulové zhášanie môže byť spôsobené nasledujúcimi procesmi:

- a) prenosom elektronickej energie z donoru (chromofór) na akceptor (N-oxyl);
- b) prenosom elektrónu, pričom prenos sa môže uskutočniť oboma smermi, tj. chromofór môže byť donor aj akceptor;
- c) zvýšením účinnosti bezradiačnej dezaktivácie do základného stavu v dôsledku paramagnetického centra;
- d) zvýšením účinnosti medzysystémového prechodu zo singletu na triplet v dôsledku prítomnosti paramagnetického centra.

Tieto procesy sa môžu uskutočniť jednotlivo, alebo sa môže uplatniť ich kombinácia. Emisia fluorescencie z chromofóru je vnútramolekulovo zhasaná s rôznou účinnosťou podľa typu chromofóru a spojenia s N-oxylom z dôvodu blízkosti paramagnetického centra. Na druhej strane preferenčná reakcia nitroxylu s radikálom vedie k tvorbe diamagnetického produktu a tým eliminuje vnútramolekulové zhasanie, výsledkom čoho je zvýšený fluorescenčný výťažok (Schéma 7).

Tento proces by potenciálne mohol dať informácie o niektorých reakciách počas indukčnej periódy fotooxidácie [82, 83]. Vhodný chromofór, ktorý by bol dostatočne stabilný v tvrdých podmienkach fotooxidácie polymérov, sa však zatiaľ nenašiel.

Parentný amín kombinovanej značky je značne bázický a polárny. Jeho polarita sa zvýši napr. neutralizáciou s kyselinou chlorovodíkovou za tvorby hydrochloridu. V tejto molekule chromofór je obvykle nepolárny a hydrochlorid tetrametyl piperidínu je polárny. Takéto molekulové usporiadanie pri vhodnom spojení môže vytvoriť v polymérnych prostrediach statické exciméry [81, 84, 85].

Záver

Výsledky získané v doterajšom štúdiu fotochemických reakcií a fotofyzikálnych procesov hlavne v polymérnej matici umožňujú zhodnotiť súčasný stav vybraných oblastí makromolekulovej chémie.

Značný stupeň poznania sa dosiahol v oboch fotochemických reakciách Norrishovej reakcie II. typu i foto-Friesovho prešmyku a ďalších typoch. Možno očakávať isté úsilie o sledovanie oboch reakcií v lepšie definovaných podmienkach, tj. v polymérnom substráte (homopolymér, kopolymér), definovanej mikroštruktúre, takticite a tiež prostredí (kvapalnú kryštály, tenké vrstvy typu Langmuir-Blodgettovej apod.). Snahou bude tiež využiť tieto a im príbuzné reakcie v kombinácii s vhodným chemickým zosilnením na prípravu svetlocitlivých materiálov, ako irreverzibilné prípadne reverzibilné média pre záznam informácie v mikroelektronike, výpočtovej technike, polygrafii apod. Poznatky zo štúdií interakcie značka – polymérna matica poslúžia k lepšej charakterizácii úlohy polymérnej matrice vo fotochemických procesoch a ku konštrukcii rôznych typov senzorov.

Literatúra

1. J. G. Calvert, J. N. Pitts Jr.: Photochemistry – J. Wiley & Sons Inc., New York, 1966.
2. N. J. Turro: Molecular Photochemistry – W. A. Benjamin Inc., New York, 1967.
3. N. J. Turro: Modern Molecular Photochemistry – W. A. Benjamin Inc., 1978.
4. M. Calvin: Science – **184** 375 (1974).
5. J. E. Guillet: Polymer Photophysics and Photochemistry – Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
6. J. F. Rabek: Mechanism of Photochemical Processes and Photochemical Processes and Photochemical Reactions in Polymers – J. Wiley & Sons, Chichester 1987.
7. B. Ranby, J. F. Rabek: Photodegradation and Photostabilisation of Polymers – Wiley Interscience, New York, 1975.
8. V. J. Šljapintoch: Fotochemičeskie prevraščania i stabilizacija polymerov – Chimia, Moskva, 1979.
9. Eds.: V. V. Kronganz, A. D. Trifunac: Photoprocesses in Photoreactive Polymers – Chapman and Hall, New York, 1995.
10. Eds.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze: Supramolecular Photochemistry – Organic and Inorganic Photochemistry Vol. 2, Multimetallic nad Macromolecular Inorganic Photochemistry, Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York 1998.
11. Eds.: S. Migata, S. H. S. Nalwa: Organic Electroluminescent Materials and Devices – Overseas Publisher Association, Gordon and Breach, Amsterdam B. V., 1997.
12. Eds.: D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser: Photonic Polymer Systems – Fundamentals and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
13. H. Morawetz: Luminescence – **43** 59 (1989).
14. J. R. MacCallum – Ann Reports A, **1979**, 99.
15. G. Calzaferri, L. Forss, L., W. Spagnim: Chemie in Unserer Zeit – **21** 161 (1987).
16. J. Rochlitz: Chimia – 34 131 (1980).
17. J. Wolfrum: Appl. Phys. B. – **66** 221 (1988).
18. P. F. Barbara, G. C. Walker: Rev. Chem. Intermediates – **10**, 1 (1988) 1.

Práce autora

19. P. Hrdlovič, D. Belluš: Spectrophotometric Determination of Dissociation Constants of Derivatives of 2-Hydroxy- and 2,2°-Dihydroxybenzophenones – Chemical papers, **21**, 410 (1967).
20. P. Hrdlovič, D. Belluš: Effect of Substituents on Ultraviolet Absorption Spectra of Derivatives of o-Hydroxybenzophenone – Chemical papers, **22**, 508 (1968).
21. P. Hrdlovič, D. Belluš, M. Lazár: Dissociation Constants of 2-Hydroxybenzophenone Derivatives in Ground and Excited States – Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **33**, 59 (1968).
22. P. Hrdlovič, N. Schubertová, R. Palovčík: Substituent Effects on Chemical Shifts of Hydroxyl Group in 2-hydroxybenzophenone Derivatives – Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **36**, 1942 (1971).

23. P. Hrdlovič, N. Schubertová, B. Arventiev, H. Wexler: The Dissociation Constants and Spectral Properties of 2-Hydroxy-6-methylbenzophenone Derivatives – Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **36**, 1948 (1971).
24. M. Kuličková, P. Sláma, P. Hrdlovič: Physico-chemical Study of 3'- and 4'-substituted Derivatives 2-Hydroxy-5-methylbenzophenones – Chemical papers, **33**, 630 (1979).
25. N. Schubertová, P. Hrdlovič: Polarographic Reduction of 2-Hydroxybenzophenone Derivatives – Chemical papers, **23**, 495 (1969).
26. P. Hrdlovič: The Efficiency of Transformation of Electronic Energy To Heat for Derivatives of 2-Hydroxybenzophenone as Studied by Laser Induced Opto-Acoustic Spectroscopy – Chemical Papers, **48**, 223 (1994).
27. I. Lukáč, P. Hrdlovič, Z. Maňásek, D. Belluš: Ultra-violet Degradation of Polymethylmethacrylate in Solution in Presence of Free and Bounded Photostabilizers – European Polymer J., Suppl., **1969**, 523.
28. Š. Chmela, P. Hrdlovič, Z. Maňásek: Stabilizing Effect of Monomers, Homopolymers and Copolymers of Vinyl Derivatives of Sterically Hindered Amines on Photo-Oxidation of Polypropylene – Polym. Degrad. Stab., **11**, 233 (1985).
29. Š. Chmela, P. Hrdlovič: The Inhibited Photo-Oxidation of Polystyrene-HALS Copolymers – Polym. Degrad. Stab., **11**, 339 (1985).
30. P. Hrdlovič, J. Daněček, M. Karvaš, J. Durmis: Study of Quenching of Triplet Carbonyl Group and Singlet Oxygen by Light Stabilizers – Chemical papers, **28**, 792 (1974).
31. P. Hrdlovič, I. Lukáč, Z. Maňásek: Effect of Triplet Quencher on Photolysis of Poly(vinylphenyl ketone) in Polymer Film – Chemical papers, **26**, 433 (1972).
32. P. Hrdlovič, I. Lukáč, I. Paška: Quenching of Poly(vinylphenyl ketone) Photolysis by Energy Transfer in Solution – J. Polym. Sci., C, **40**, 57 (1973).
33. I. Lukáč, P. Hrdlovič: Photolysis of 4-Methoxyacrylophenone with 2-Hydroxy-4-(2-methacroyloxyethoxy)benzophenone Copolymers – Eur. Polym. J., **15**, 533 (1979).
34. I. Lukáč, P. Hrdlovič: Intramolecular Triplet Energy Transfer at the Photolysis of Copolymers of p-Methoxyacrylophenone Copolymers with p-Biphenylmethacrylate and 2-Naphthylacrylate – Eur. Polym. J., **11**, 767 (1975) E.
35. Š. Chmela, P. Hrdlovič: Quenching of aromatic triplet by monomeric and polymeric radical in polymer film at 77 K – Chemical Papers, **38**, 199 (1984).
36. Š. Chmela, W. D. Habicher, U. Hähner, P. Hrdlovič: HALS-Phosphite Combinations as the Light Stabilizers for Polypropylene – Polym. Degrad. Stab., **39**, 367 (1993).
37. P. Hrdlovič, I. Lukáč: Photolysis of Poly[1-(4-substitutedphenyl)-2-propen-1-ones]; the Norrish Type II Reaction in Polymers – Developments in Polymer Degradation (Ed. N. Grassie), **1982**, Vol. 4, p.101.
38. P. Hrdlovič, I. Lukáč: Light Degradation of Ketone Polymers – Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Vol. II, p. 66, (Ed. V. A. Patsis), Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Basel 1989.
39. I. Lukáč, P. Hrdlovič: Preparation and photochemical properties of poly[1-(4-halogen-phenyl)-2-propen-1-ones – Polym. Photochem., **2**, 277 (1982).
40. P. Hrdlovič, J. Lemaire, G. Guyot, I. Lukáč: Triplet State of 4-Diphenyl Carbonyl and 2-Naphthyl Carbonyl Chromophore in Homopolymers – Copolymers and Model Compounds. Polym. Photochem., **3**, 119 (1983).

41. I. Lukáč, M. Moravčík, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly-p-methoxyacrylophenone and its Copolymer with Styrene and Methyl Methacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **12**, 1913 (1974).
42. I. Lukáč, M. Moravčík, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly-p-methoxyacrylophenone and its Copolymer with Styrene and Methyl Methacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **12**, 1913 (1974).
43. I. Lukáč, M. Moravčík, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly-p-methoxyacrylophenone and its Copolymer with Styrene and Methyl Methacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **12**, 1913 (1974).
44. I. Lukáč, M. Moravčík, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly-p-methoxyacrylophenone and its Copolymer with Styrene and Methyl Methacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **12**, 1913 (1974).
45. I. Lukáč, Š. Chmela, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly(4'-acetylacrylophenone) and its Copolymer with Styrene and Methylmethacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2893 (1979).
46. I. Lukáč, J. Pilka, M. Kulíčková, P. Hrdlovič: Preparation and Photolysis of Poly-p-ethyl and Poly-p-chlor- acrylophenones and Their Copolymer with Styrene and Methacrylate – *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1645 (1977).
47. I. Lukáč, P. Hrdlovič: Photolysis and Emission Spectra of Substituted Poly- (acrylophenone) – *Eur. Polym. J.*, **14**, 339 (1978).
48. I. Lukáč, Š. Chmela, P. Hrdlovič: The Influence of Alkyl Substituents on Norrish Type II Reactions for Poly-4-alkylacrylophenones – *J. Photochem.*, **11**, 301 (1979).
49. P. Hrdlovič, J. Daněček, D. Berek, I. Lukáč: The Photolysis of Polymers with Benzoyl and p-Methoxybenzoyl Structural Units – *Eur. Polym. J.*, **13**, 123 (1977).
50. I. Lukáč, P. Hrdlovič, J. E. Guillet: Synthesis and Photochemical Properties of Poly[1-(4-carbethoxy- phenyl)-2-propen-1-one] – *Polym. Photochem.*, **7**, 163 (1986).
51. P. Hrdlovič, J. C. Scaiano, I. Lukáč, J. E. Guillet: Transient Spectroscopy and Kinetics of Poly[1-(4-substituted- phenyl)-2-propen-1-ones] – *Macromolecules*, **19**, 1637 (1986).
52. P. Hrdlovič, J. E. Guillet: Photolysis of Poly[1-(4-substitutedphenyl)-2-propen-1-one in the Solid Phase – *Polym. Photochem.* **7**, 423 (1986).
53. P. Hrdlovič, I. Lukáč, I. Zvara, M. Kulíčková, D. Berek: The Study of degradable Polystyrenes – Photolysis in Solution and Photooxidation in Films, *Eur. Polym. J.*, **16**, 651 (1980).
54. P. Hrdlovič: Degradable polymers; present state and future possibilities – *Plasty a kaučuk*, **31**, 202 (1994).
55. Š. Chmela, P. Hrdlovič: Degradable Copolymers of Hindered Amine Light Stabilizer Derivatives and Their Efficiency in Polypropylene – *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 177 (1992).
56. Š. Chmela, P. Hrdlovič: Light Stabilizers of HALS Type with regulated Molecular Mass – *Polym. Degrad. Stab.*, **42**, 55 (1993).
57. Š. Chmela, P. Hrdlovič: Reactive Oligomeric Light Stabilizers. Polymer Durability, Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction (Eds. R. L. Clough, N. C. Billingham, K. T. Gillen) – *Advances in Chemistry Series 249*, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1996 Chap. 30, p. 473.
58. D. Belluš, P. Hrdlovič: Photochemical Rearrangement of Aryl, Vinyl and Substituted Vinyl Esters and Amides of Carboxylic Acids – *Chem. Rev.*, **67**, 599 (1967).

59. D. Belluš, P. Hrdlovič, P. Sláma: Photo-Fries Rearrangement I. The Calculation of Quantum Yields – Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **33**, 2646 (1968), E.
60. D. Belluš, P. Hrdlovič, P. Sláma: Photo-Fries Rearrangement II. The Mechanism and Substituents Effects – Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **33**, 3752 (1968).
61. D. Belluš, P. Sláma, P. Hrdlovič, Z. Maňásek, L. Ďurišínová: Photoumlagerung und Photoabbau des Poly(4-benzoyloxystyrols) und Poly(p-krezylacrylats) – J. Polym. Sci., C, **22**, 629 (1969).
62. D. Belluš, P. Hrdlovič, Z. Maňásek: Photoinitiated Rearrangement in Poly[2,2'-propane-bis(4-phenylcarbonate)] – J. Polym. Sci., B, **4**, 1 (1966).
63. P. Hrdlovič, I. Lukáč: Preparation and photochemical properties of polymethacrylic esters of p-acylated 2-phenoxyethanols – Eur. Polym. J., **17**, 1121 (1981).
64. J. Bartoň, I. Capek, P. Hrdlovič: Photoinitiation II. Kinetics of Acrylonitrile Polymerization Photoinitiated by Aromatic Hydrocarbons – J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 2671 (1975).
65. J. Daněček, P. Hrdlovič, I. Lukáč: The Determination of Stern-Volmer Constants in Polymer Systems – Eur. Polym. J., **12**, 513 (1976).
66. P. Hrdlovič, J. Daneček, I. Lukáč: Quenching of Singlets and Triplets by Compounds with Electron Deficient Double Bond – Molecular Photochemistry, **8**, (425) 359 (1977).
67. P. Hrdlovič: The Influence of Polymer Matrix on Emission Spectra of Low Molecular Ketones at 77 K – Polym. Photochem., **7**, 359 (1986).
68. P. Hrdlovič, K. Srnková: Emission of Triplet Probes in Polymer Matrices; Monoketones of Benzophenone Type – Eur. Polym. J., **28**, 1279 (1992).
69. P. Hrdlovič, I. Lukáč, M. Habeková: Synthesis and Spectral Characteristics of the Free and Bound Luminophore Derived from Bromophenanthrene – Chemical Papers, **48**, 206 (1994).
70. P. Hrdlovič, L. Taimr, J. Pospíšil: Derivatives of 9,10-Anthraquinone; Emission Spectra in Polymer Matrices at 77 K and Efficiency as Initiators of Degradation – Polym. Degrad. Stab., **25**, 73 (1989).
71. I. Lukáč, P. Hrdlovič: Preparation and emission spectra of polymeric 1,2-diketones – Eur. Polym. J., **18**, 427 (1982).
72. I. Lukáč, P. Hrdlovič, W. Schnabel: Preparation and photochemical properties of 4-propenoylbenzil polymers – Macromol. Chem. Phys., **195**, 2233 (1994).
73. P. Hrdlovič, I. Lukáč: Derivatives of 1,2-Diketones; Emission Spectra in Polymer Matrices and Efficiency as Initiators of Degradation – Polym. Degrad. Stab., **43**, 195 (1994).
74. A. Gáplovský, J. Donovalová, P. Hrnčiar, P. Hrdlovič: The Photochemical Behaviour of 3-(N,N-Dimethylamino)-2H-1-Benzopyran-2-one in Tetrachloromethanes on Quenching of Fluorescence – J. Photochem. Photobiol. A, Chem., **49**, 339 (1989).
75. A. Gáplovský, P. Hrdlovič, J. Donovalová, P. Hrnčiar: Influence of the Solvent on the Emission Spectra Spectra of 3-(N,N-Dimethylamino)-2H-1-benzopyran-2-one – J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **59**, 221 (1991).
76. M. Kaholek, P. Hrdlovič: Spectral properties of coumarin derivatives substituted at position 3. Effect of polymer matrix – J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **108**, 1997, 283–288.
77. M. Kaholek, P. Hrdlovič: Characteristics of the excited states of 3-substituted coumarin derivatives and transfer of electronic energy to N-oxyl radicals – J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **127**, 45–55 (1999).

78. M. Kaholek, P. Hrdlovič, J. Bartoš: Singlet probes based on coumarin derivatives substituted in position 3: spectral properties in solution and in polymer matrices – *Polymer*, **41**, 991–1001 (2000).
79. P. Hrdlovič, Š. Chmela, L. Bucsiová: Spectral Characteristics of Multifunctional Probes based on Naphthalene – Comparison in Solution and Polymer Matrix, *Chem. Papers* **50**, 271 (1996).
80. P. Hrdlovič, Š. Chmela, M. Danko: Spectral characteristics and photochemical stability of fluorescence probes based on 1,8-naphthaleneimide in solution and in polymer matrix – *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **112**, 1998, 197–203.
81. P. Hrdlovič, Š. Chmela: Spectral characteristics of multifunctional probes based on pyrene in solution and in polymer matrices – *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **105**, 1997, 83–88.
82. P. Hrdlovič, Š. Chmela: Spectral and photostabilizing characteristics of adducts of aromatic hydrocarbons and hindered amine stabilizers – *Polymer Degrad. Stab.* **61**, 1998, 177–182.
83. Š. Chmela, M. Danko, P. Hrdlovič: Preparation, photochemical stability and photo-stabilizing efficiency of adducts of 1,8-naphthaleneimide and hindered amine stabilizers in polymer matrices – *Polym. Deg. Stab.*, **63** (1999) 159–164.
84. P. Hrdlovič, L. Horinová, Š. Chmela: Spectral properties of Ionic Derivatives of Pyrene and Their Aggregates with Anionic Surfactant and Polyelectrolyte – *Can. J. Chem.*, **73**, 1995, 1948 (1995).
85. P. Hrdlovič, Š. Chmela: Spectral characteristics probes based on ionic derivatives of pyrene in polar polymer matrices – *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **118**, 1998, 137–142, E.

Abstract

The presented thesis is an overview of the long-term activity in the field of macromolecular photochemistry. It deals with specific features of the processes initiated by light (near UV and visible) in polymers. The main attention was directed towards these processes as:

- inhibition of photo-oxidation of polyolefins with light stabilisers of various types;
- Norrish Type II. reaction in polymers;
- Photo-Fries Rearrangement in polymers;
- electronic energy transfer in polymers;
- photophysical and photochemical processes of selected probes in polymer matrices.

The main goal of the investigation of the inhibition of photo-oxidation was to obtain quantitative data to support the mechanism of inhibition of the light stabilisers like 2-hydroxybenzophenones, metal chelates and sterically hindered amines (HAS). It was found for 2-hydroxybenzophenone derivatives that absorption spectra, strength of intramolecular hydrogen bond, pK' and pK^{*} strongly depend on substituents in the 3 and 4 position and less in the position 3' and 4'. The efficiency of transformation of electronic energy to heat was observed for most derivatives nearly the same 4-alkoxy being the highest. Some metal chelates were neither good quenchers of triplets or singlet oxygen. The efficiency of hindered amine stabilizers (HAS) is influenced by different structural parameters. The increase in efficiency of oligomeric HAS in polyolefins was achieved by copolymerization of functionalized HAS monomers with non-polar comonomers. The efficiency of this type of polymeric stabilisers is decreasing with increasing molar mass, the exponent of this correlation is about 0.25. The internal synergistic effect was observed for combined stabiliser phosphite-HAS.

The conditions for electronic energy transfer as an efficient stabilisation mechanism were established. Stern-Volmer or Perrin model was used for quantitative evaluation of transfer efficiency. This analysis leads to conclusion that the electronic energy transfer might not be an efficient mechanism for stabilisation of polyolefins with low concentration of initiation centres.

Specific features of the photochemical behaviour of carbonyl group in polymers play an important role at Norrish Type II Reaction. Polyketones with γ -hydrogen in respect to carbonyl group exhibit main chain scission when Norrish Type II. reaction (β -photo-elimination) occurs. Absorption, emission and transient spectra qualitatively correlate with quantum yields and Stern-Volmer constants for derivatives of poly(1-4-X-phenyl)-2-propen-2-one where X is alkyl, halogen, methoxy or aryl group. Quantum yields of photo-elimination are comparable with those of low molecular compounds and are in the range of 0.1-0.4. The macromolecular structure of substrate manifests itself in the emission spectra and at quenching. The red shift of phosphorescence of homopolymers is due to traps in the polymer chain. The bimolecular rate constants of quenching determined directly or estimated from Stern-Volmer constants in the system polymer donor – low molecular mass acceptor (quencher) like dienes aromatic hydrocarbons or electron deficient olefins follow the sequence:

$$k_q(\text{model}) > k_q(\text{copolymer}) > k_q(\text{homopolymer}).$$

The quencher, build up in polymers, exhibit the same efficiency as freely added taking into account the local concentration of quencher in the macromolecular coil.

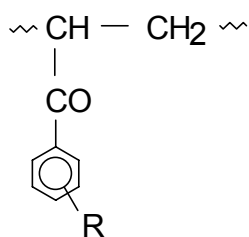
An important result of the studies of photo-Fries rearrangement is the method for calculation of the quantum yields corrected for screening of the products. The quantum yield for photolysis of aryl ester bond in low molar mass compounds as well as polymers is about 0.1 and those of product formation is less than 0.1. Polymers with aryl ester bonds in the main and the side chain besides photo-Fries Rearrangement exhibit main chain degradation.

Electronic energy transfer from polymer donor to low molecular mass acceptor was monitored employing photophysical and photochemical processes. Both types of measurements yielded the same data. The sensitised photochemical addition of maleic anhydride to benzene was used to compare efficiency of free and bound sensitisers of carbonyl type and one type of reagent. It was clearly demonstrated on several systems that binding of sensitisers and reagent in one macromolecule gives higher yield of addition.

Effect of polymer matrix on photophysical and photochemical behaviour of selected singlet and triplet probes were used for either spectral characterisation of probe itself or polymer matrix. As triplet matrix derivatives of monoketones, anthraquinones and 1,2-diketones were employed. Phosphorescence was used for monitoring the polymer matrix effect mainly on fine vibrational structure, position of maximum and lifetime. As singlet probes derivatives of coumarin (2H-1-benzopyran-2-one) were employed for estimation of free volume in polymer matrices monitoring rate of internal conversion. Intramolecular energy transfer in probe as chromophore-N-oxyl was used to monitor radical reactions.

SCHÉMA 1

ŠTRUKTÚRA POLYKETÓNOV Poly (1-(X - fenyl) - 2 - propén - 1-ón



R : H

4 - CH₃, 4 - C₂ H₅, 4 - C(CH₃), 4 - C₅ H₉

4 - F, 4 - Cl, 4 - Br, 4 - J

4 - OCH₃ , 3.4 - diOCH₃ , 4 - C₆ H₅

4 - COOC₂ H₅

2 - Naftyl, 4 - Difenyl

SCHÉMA 2

NORRISHOVA REAKCIA II. TYPU V POLYMEROCH

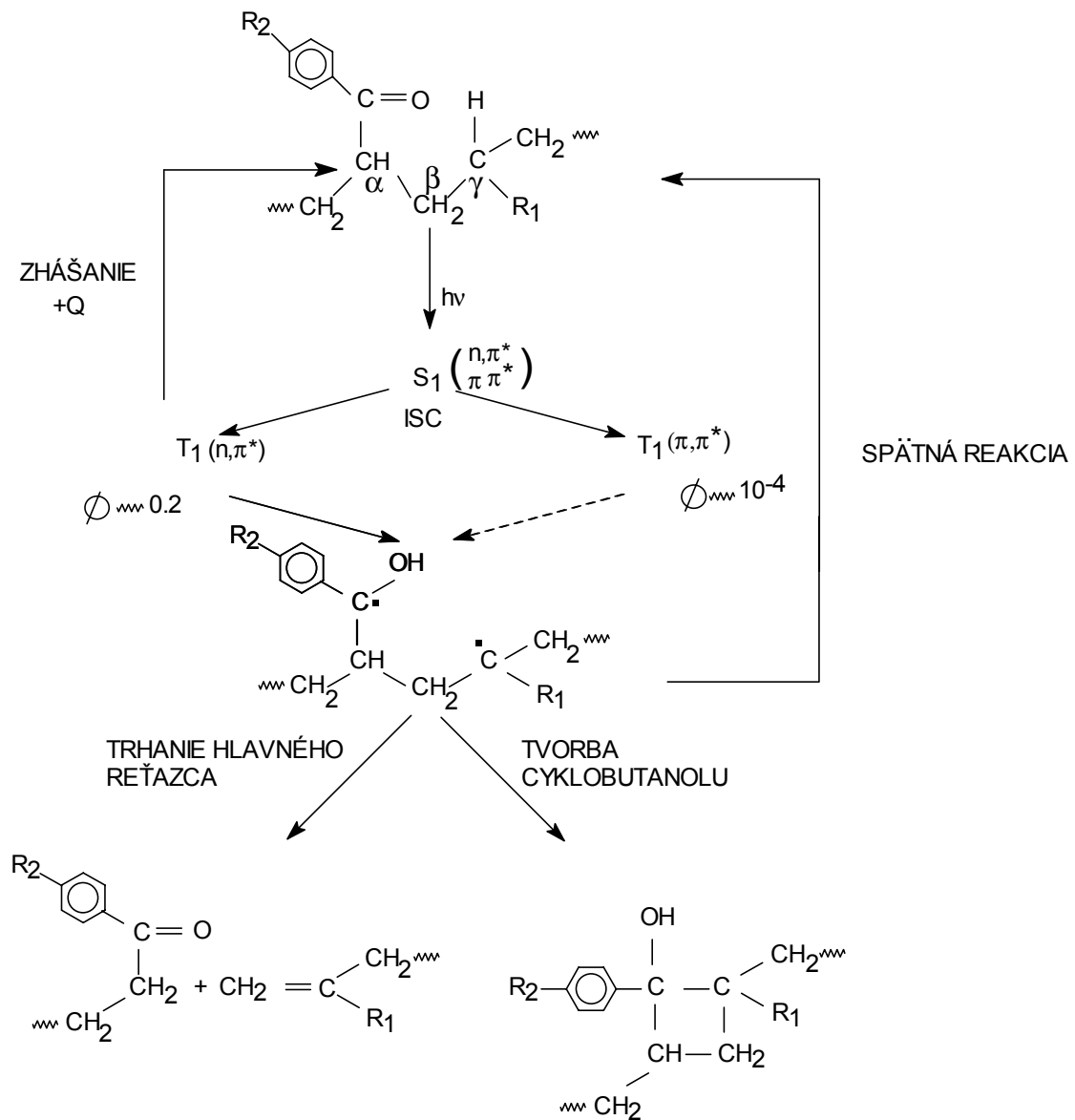
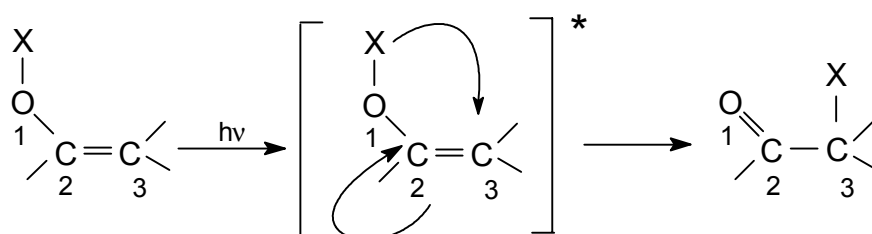


SCHÉMA 3

FOTO - FRIESOV PREŠMYK



Príklad: Fotelýza fenylesteru karboxylovej kyseliny

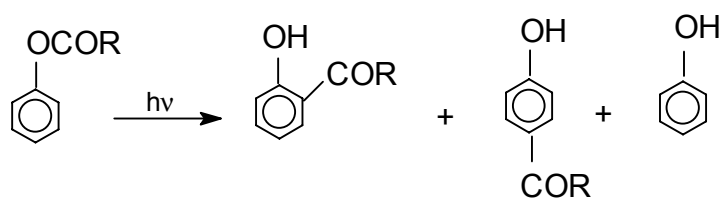
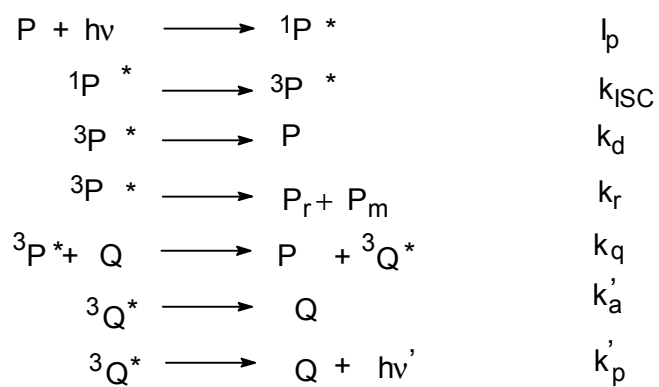


SCHÉMA 4

KINETIKA ZHÁŠANIA EXCITOVANÝCH TRIPLETNÝCH STAVOV

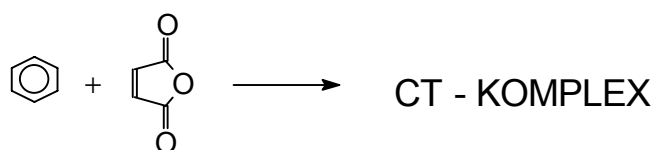


$$\frac{\phi_o^r}{\phi} = \frac{k_q}{k_r + k_d} \cdot [Q]$$

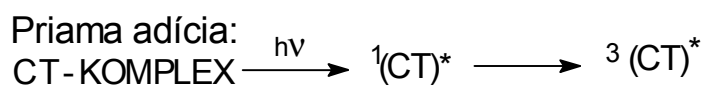
$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{I_p} \cdot \frac{k'_p + k'_a}{k'_p} \left(1 + \frac{k_r + k_d}{k_q} \cdot \frac{1}{[Q]} \right)$$

SCHÉMA 5

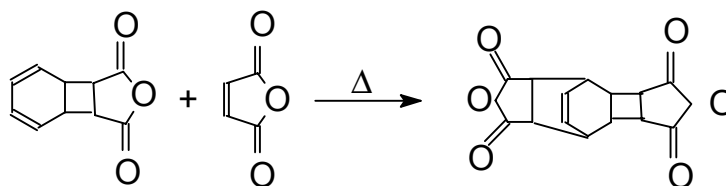
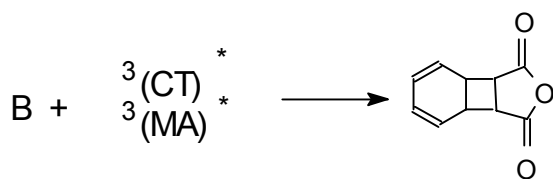
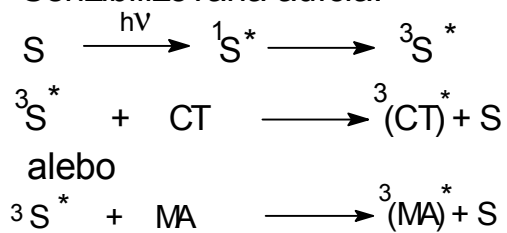
ADÍCIA MALEINANHYDRIDU NA BENZÉN



(B) (MA)



Senzibilizovaná adícia:



Adukt
 MA / Benzén 2:1

SCHÉMA 6
MULTIFUNKČNÉ FLUORESCENČNÉ ZNAČKY

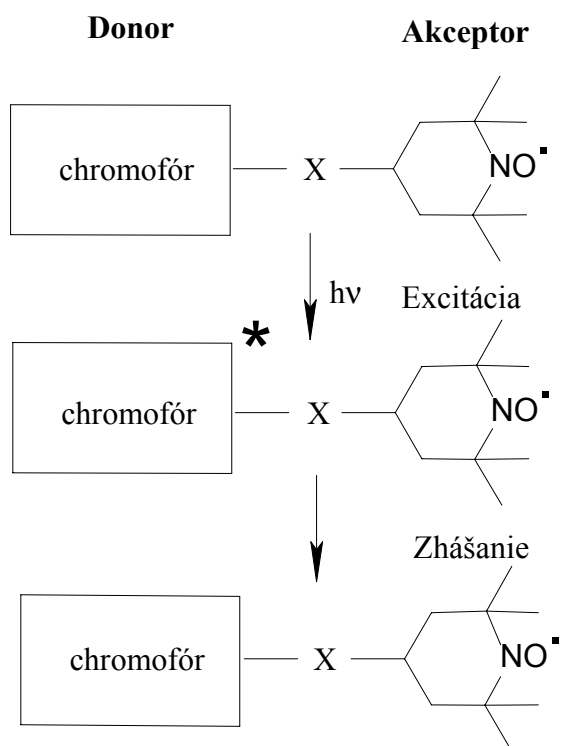


SCHÉMA 7
RADIKÁLOVÉ REAKCIE FLUORESCENČNEJ ZNAČKY

