

Spis treści

Przedmowa.....	11
1. PODSTAWY FOTOCHEMII (<i>Jerzy Pączkowski</i>).....	13
1.1. Podstawowe pojęcia. Definicje procesów i stanów	13
1.2. Promieniowanie elektromagnetyczne	14
1.3. Diagram energetyczny cząsteczek wieloatomowych.....	15
1.4. Tworzenie i zanik elektronowych stanów wzbudzonych.....	17
1.4.1. Podstawowe definicje i pojęcia	17
1.4.2. Diagram Jabłońskiego	20
1.4.3. Inne procesy dezaktywacji elektronowych stanów wzbudzonych.....	21
1.4.3.1. Fluorescencja opóźniona.....	22
1.4.3.2. Fluorescencja ekscymerowa	22
1.5. Podstawowe prawa i pojęcia fotochemiczne	23
1.6. Przekazywanie energii.....	25
1.6.1. Podstawowe definicje, pojęcia i mechanizmy	25
1.6.2. Procesy kontrolowane przez dyfuzję.....	28
1.6.3. Przenoszenie energii w sztywnych matrycach polimerowych.....	31
1.6.4. Fotosensybilizacja	32
1.7. Fotoindukowane przeniesienie elektronu.....	33
1.7.1. Podstawowe pojęcia i definicje	33
1.7.2. Termodynamika procesu przeniesienia elektronu	35
1.8. Kinetyka procesów fotofizycznych i reakcji fotochemicznych	38
1.8.1. Równanie Sterna–Volmera.....	38
1.8.2. Kinetyka procesu fotoindukowanego międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu.....	41
1.8.3. Kinetyka prostego procesu fotochemicznego.....	43
1.8.4. Kinetyka ważniejszych procesów fotochemicznych	44
1.8.4.1. Reakcja oderwania atomu wodoru przez cząsteczki w stanie trypletowym.....	44
1.8.4.2. Reakcja utleniania tlenem singletowym.....	46
Literatura.....	47
2. FOTOINICJATORY	49
2.1. Fotodysocjujące inicjatory polimeryzacji rodnikowej (<i>Andrzej Wrzyszczyński</i>)	49
2.1.1. Fotoinicjatory α -fotodysocjujące	49
2.1.1.1. Benzoina i jej pochodne.....	50
2.1.1.2. Etery alkilowe benzoiny	50
2.1.1.3. Estry benzoiny	51
2.1.1.4. Ketony.....	52

2.1.2.	Fotoinicjatory β -fotodysocjujące.....	54
2.1.2.1.	Oksosulfony	54
2.1.2.2.	Oksosulfidy.....	55
2.1.2.3.	ω,ω,ω -trichloro-(4- <i>tert</i> -butylo)acetofenon	55
2.1.3.	Inne fotoinicjatory	56
2.1.3.1.	Inicjatory posiadające wiązanie tlen-tlen.....	56
2.1.3.2.	Fotoinicjatory posiadające w cząsteczce słabe wiązanie siarka–azot	57
2.1.3.3.	Inicjatory metaliczne.....	58
2.1.4.	Inicjatory polimerowe	59
2.1.4.1.	Inicjatory polimerowe, posiadające w łańcuchu bocznym ugrupowania benzofenonowe	59
2.1.4.2.	Inicjatory polimerowe, posiadające w łańcuchu bocznym ugrupowania benzoinowe	60
2.2.	Fotoinicjatory polimeryzacji jonowej	61
2.2.1.	Fotoinicjatory polimeryzacji kationowej.....	61
2.2.1.1.	Sole aryldiazoniowe.....	61
2.2.1.2.	Sole sulfoniowe.....	62
2.2.1.3.	Sole diarylojodowe	64
2.2.2.	Fotoinicjatory anionowe.....	65
2.3.	Fotoinicjatory z przeniesieniem atomu wodoru.....	66
2.3.1.	Podstawy teoretyczne procesu	66
2.3.2.	Ważniejsze, praktycznie stosowane, akceptory atomu wodoru.....	67
2.3.3.	Ważniejsze, praktycznie stosowane, donory atomu wodoru	69
2.4.	Fotoinicjatory z przeniesieniem elektronu (<i>Jerzy Pączkowski</i>)	70
2.4.1.	Wprowadzenie.....	70
2.4.2.	Schemat ogólny fotoinicjowanej barwnikami polimeryzacji wol- norodnikowej.....	71
2.4.3.	Układy fotoinicjujące tworzące pary jonowe w stanie podstawowym ..	73
2.4.3.1.	Pary fotoinicjujące z oddziaływaniem elektrostatycznym w stanie podstawowym i obojętne po przeniesieniu elektronu	73
2.4.3.1a.	Sole boranowe barwników cyjaninowych	73
2.4.3.1b.	Właściwości fotochemiczne boranów barwni- ków cyjaninowych.....	76
2.4.3.2.	Borany soli onionych	77
2.4.3.3.	Fotoinicjatory typu akceptor–łącznik–donor	79
2.4.4.	Fotoinicjujące pary akceptor–donor bez oddziaływań elektrosta- tycznych w stanie podstawowym i po przeniesieniu elektronu	80
2.4.5.	Fotoinicjujące pary akceptor–donor bez oddziaływań elektrosta- tycznych w stanie podstawowym a tworzące pary rodnikojonów po przeniesieniu elektronu.....	85
2.4.5.1.	Układ fotoinicjujący benzofenon–amina	86
2.4.5.2.	Układ fotoinicjujący barwnik ksantenowy–amina.....	90
2.4.5.3.	Układ fotoinicjujący kamforchinon–amina.....	91
2.4.5.5.	Układ fotoinicjujący antrachinon–amina	92
2.4.5.6.	Inne pary fotoredoks typu chromofor–amina.....	92
2.4.5.7.	Pary fotoredoks typu chromofor-N-fenyloglicyna.....	94

2.4.5.8. Pary fotoredoks typu chromofor-zawierające siarkę kwasy karboksylowe i chromofor – zawierające siarkę aminokwasy	99
2.4.5.9. Pary fotoredoks typu chromofor – alifatyczne lub aro- matyczne sulfidy	102
2.4.6. Uwagi końcowe	104
Literatura	104

*3. FOTOPLIMERYZACJA (Ewa Andrzejewska)	107
3.1. Wprowadzenie	107
3.2. Zależności pomiędzy stężeniem fotoinicjatora, grubością polimeryzo- wanej warstwy a natężeniem światła	109
3.3. Metody badania przebiegu fotopolimeryzacji.....	111
3.3.1. Metody nieciągłe	112
3.3.1.1. Spektroskopia w podczerwieni	112
3.3.1.2. Spektroskopia fotoakustyczna	112
3.3.1.3. Grawimetria	113
3.3.1.4. Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)	113
3.3.1.5. Sensytometria	113
3.3.2. Analiza w czasie rzeczywistym	113
3.3.2.3. Radiometria w podczerwieni	113
3.3.2.4. Dylatometria	114
3.3.2.5. Interferometria laserowa	114
3.3.2.6. Fotokalorymetria.....	114
3.3.2.1. Spektroskopia w podczerwieni w czasie rzeczywistym (RTIR)	117
3.3.2.6. Spektroskopia fluorescencyjna	118
3.4. Fotopolimeryzacja rodnikowa	119
3.4.1. Monomery i kompozycje fotoutwardzalne	119
3.4.2. Kinetyka fotopolimeryzacji	121
3.4.2.1. Podstawowe procesy i równania kinetyczne.....	121
3.4.2.1.1. Inicjowanie.....	122
3.4.2.1.2. Propagacja.....	123
3.4.2.1.3. Terminacja	124
3.4.2.2. Szybkość fotopolimeryzacji.....	127
3.4.2.3. Energia aktywacji	129
3.4.2.4. Wpływ tlenu.....	130
3.4.2.5. Polimeryzacja monomerów dwufunkcyjnych.....	133
3.4.2.5.1. Ogólna charakterystyka procesu	133
3.4.2.5.2. Zależność stałych szybkości od stopnia przere- agowania	137
3.4.2.6. Polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych.....	139
3.4.2.6.1. Ogólna charakterystyka procesu	139
3.4.2.6.2. Zależność stałych szybkości od stopnia prze- reagowania	149
3.4.2.6.3. Wyznaczanie stałych szybkości	150
3.4.2.6.4. Określanie mechanizmu terminacji.....	155
3.4.3. Polimeryzacja typu „tiol-en”.....	156

3.4.4. Kontrolowana/„żyjąca” polimeryzacja rodnikowa.....	159
3.5. Fotopolimeryzacja jonowa.....	162
3.5.1. Monomery i fotoinicjatory	162
3.5.2. Przebieg fotopolimeryzacji.....	164
3.5.2.1. Monomery epoksydowe.....	164
3.5.2.2. Etery winylowe.....	165
3.6. Systemy hybrydowe.....	166
Literatura.....	168
4. FOTODEGRADACJA POLIMERÓW	169
4.1. Fotodegradacja – pojęcia ogólne (<i>Halina Kaczmarek</i>).....	169
4.2. Mechanizmy reakcji wolnorodnikowych zachodzących podczas fotodegradacji utleniającej polimerów (<i>Halina Kaczmarek</i>).....	171
4.3. Wpływ różnych czynników na fotodegradację polimerów (<i>Halina Kaczmarek</i>).....	180
4.3.1. Wpływ tlenu	180
4.3.2. Wpływ ozonu	181
4.3.3. Wpływ rozpuszczalnika.....	183
4.3.4. Wpływ temperatury.....	185
4.3.5. Wpływ związków metali	185
4.3.6. Wpływ rodzaju promieniowania	187
4.3.7. Wpływ stopnia krystaliczności i taktyczności	188
4.3.8. Efekt klatkowy.....	188
4.3.9. Wpływ grubości próbki	189
4.3.10. Wpływ czynników mechanicznych	189
4.3.11. Wpływ ciężaru cząsteczkowego i polidispersyjności	190
4.3.12. Fotodegradacja mieszanin polimerowych	190
4.4. Ilościowa ocena procesów fotodegradacji polimerów	191
4.4.1. Wydajności kwantowe.....	191
4.4.2. Zmiana ciężarów cząsteczkowych polimerów podczas fotodegradacji.....	192
4.5. Zmiana właściwości fizycznych polimerów wywołana fotodegradacją.....	196
4.6. Fotodegradacja utleniająca ważniejszych polimerów handlowych.....	198
4.6.1. Polialkeny.....	198
4.6.2. Poli(chlorek winylu).....	200
4.6.3. Polistyren.....	206
4.6.4. Polidieny.....	209
4.6.5. Polimetakrylany i poliakrylany.....	213
4.6.6. Poli(octan winylu)	215
4.6.7. Poliestry.....	216
4.6.8. Poliakrylonitryl.....	220
4.6.9. Poliamidy.....	221
4.6.10. Poliuretany.....	224
4.7. Fotodegradacja polimerów naturalnych (<i>Alina Kamińska</i>).....	226
4.7.1. Polipeptydy.....	226
4.7.2. Krystaliny	226
4.7.3. Kolagen	237
4.7.4. Keratyna	241

4.7.5. Polisacharydy	243
4.7.6. Kwasy nukleinowe	245
4.7.7. Proces widzenia	248
Literatura	249
5. FOTOSTABILIZACJA POLIMERÓW (Halina Kaczmarek).....	253
5.1. Wprowadzenie	253
5.2. Substancje ekranujące i absorbujące.....	257
5.3. Wygaszacze stanów wzbudzonych.....	260
5.4. Przeciwwutleniacze	261
5.4.1. Pochodne fenoli	262
5.4.2. Aminy	263
5.4.3. Związki fosforu	265
5.4.4. Związki siarki	266
5.5. Specyficzne zagadnienia związane z fotostabilizacją polimerów	267
Literatura	270
6. POLIMERY FOTOREAKTYWNE (FOTOREZYSTY) (Jerzy Pączkowski) ..	273
6.1. Wprowadzenie	273
6.2. Podział polimerów fotoreaktywnych	274
6.2.1. Negatywowe polimery fotosieciujące	275
6.2.1.1. Polimery fotoaddycyjne, poli(cynamonian winylu).....	275
6.2.1.2. Mechanizm fotosieciowania	276
6.2.1.3. Inne polimery fotoaddycyjne	279
6.2.1.4. Polimery fotoaddycyjne rozpuszczalne w wodzie	281
6.2.2. Polimery sieciujące przez fotogenerowane wolne rodniki	282
6.2.2.1. Fotopolimery z grupą azydową.....	282
6.2.2.2. Fotorezysty bisazydowe.....	285
6.2.3. Inne fotorezysty negatywowe.....	288
6.2.3.1. Fotorezysty o zmiennej polarności	288
6.2.3.2. Fotopolimery fotosieciujące poprzez mechanizm między- cząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru lub międ- zycząsteczkowego przeniesienia elektronu	290
6.2.4. Fotorezysty pozytywowe	291
6.2.4.1. Podstawy procesu otrzymywania odwzorowań	291
6.2.4.2. Fotochemia diazydonaftochinonów	293
6.2.4.3. Światłoczułe komponenty fotorezystów pozytywowych	294
6.2.5. Fotorezysty fotoaktywowane w zakresie dalekiego nadfioletu	295
6.2.5.1. Fotorezysty negatywowe fotoaktywowane w zakresie dalekiego nadfioletu.....	296
6.2.5.2. Rezysty pozytywowe aktywowane w zakresie dalekiego nadfioletu	296
6.3. Podstawowe właściwości fotochemiczne i fizykochemiczne fotorezystów ...	298
6.3.1. Czulość ogólna oraz kontrast.....	299
6.3.2. Czulość spektralna oraz czynniki wpływające na czulość nią.....	300
6.3.3. Spektralna sensybilizacja fotopolimerów	301
6.4. Uwagi końcowe	303
Literatura	303

7. FOTOCHROMIZM W POLIMERACH (<i>Julita Jakubiak</i>)	305
7.1. Fotochromizm – podstawy oraz pojęcia ogólne	305
7.2. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie izomeryzacji <i>trans-cis</i>	308
7.3. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie tautomerizacji wale- ncyjnej	310
7.3.1. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie wewnątrzcząstecz- kowego otwarcia pierścienia	310
7.3.2. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie wewnątrzczą- steczkowego zamknięcia pierścienia	313
7.4. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie absorpcji tryplet–tryplet	314
7.5. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie przeniesienia elektronu	315
7.6. Układy fotochromowe oparte na mechanizmie utleniająco-redukcyj- nym barwników	316
7.7. Zjawiska fizykochemiczne wywołane fotochromizmem w polimerach	318
7.7.1. Wpływ przejścia fotochromowego pomiędzy izomerami A i B na właściwości fizyczne i chemiczne łańcuchów polimerowych	318
7.7.1.1. Zmiany konformacyjne łańcucha polimerowego	318
7.7.1.2. Fotoindukowane przejście konformacyjne typu kłębek– –helisa w poli(α -aminokwasach)	320
7.7.1.3. Zmiany rozpuszczalności i agregacji cząsteczek	321
7.7.1.4. Zmiany pęcznienia makrożeli	321
7.7.2. Przejścia międzyfazowe	322
7.7.2.1. Wpływ matrycy polimeru na przejścia fotochromowe pomiędzy izomerami A i B	324
7.7.2.2. Fotodwubarwność i fotodwujłomność inicjowana fotochromizmem w matrycy polimerowej	326
7.7.3. Fotochromizm obserwowany na papierze	328
Literatura	329

8. METODY BADAŃ REAKCJI FOTOCHEMICZNYCH W POLIMERACH (<i>Jan F. Rabek</i>)	331
8.1. Promieniowanie UV/Vis	331
8.1.1. Źródła promieniowania UV/Vis	332
8.1.2. Zestawy i urządzenia do prowadzenia naświetleń	342
8.1.3. Lasery jako źródła promieniowania	355
8.1.4. Fotoliza błyskowa	359
8.2. Absorpcja promieniowania UV/Vis	359
8.2.1. Badanie podstawowych procesów fotofizycznych związanych z absorpcją promieniowania	364
8.2.1.1. Spektroskopia produktów przejściowych	365
8.2.1.2. Czasowo-rozdzielcza spektroskopia EPR (TR-EPR)	367
8.2.1.3. Spektroskopia indukowanej dynamicznej polaryzacji spinu jądrowego (CIDNP)	368
8.3. Badanie kinetyki reakcji fotochemicznych	369
8.3.1. Pomiary absorpcji w badaniach fotochemicznych	370
8.3.2. Pomiary wydajności kwantowej (Φ)	372
8.3.2.1. Metody aktynometryczne	373
8.4. Kinetyka fotoinicjowanej polimeryzacji	376

8.4.1. Badanie kinetyki fotorozkładu inicjatora.....	376
8.4.2. Badanie kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji.....	378
8.4.2.1. Spektroskopia w czasie rzeczywistym.....	378
8.4.2.2. Fotokalorymetria różnicowa.....	382
8.4.2.3. Waga piezoelektryczna.....	386
8.4.3. Pomiar czasu życia wolnych rodników.....	388
8.4.4. Wyznaczanie stałych szybkości k_p i k_t przy użyciu laserów impulsowych.....	389
8.5. Sondy spektroskopowe.....	391
8.6. Pomiar szybkości rozpuszczania warstw polimerowych.....	393
8.7. Metody badania procesów fotodegradacji i fotostabilizacji polimerów.....	395
Literatura.....	395

9. STOSOWANA FOTOCHEMIA POLIMERÓW (*Julita Jakubiak,*

Jan F. Rabek)..... 399

9.1. Praktyczne zastosowania układów fotochromowych w polimerach..... 399

9.1.1. Szkła fotochromowe..... 399

9.1.1.1. Nieorganiczne szkła polichromowe..... 399

9.1.1.2. Polimerowe szkła fotochromowe..... 400

9.1.2. Materiały maskujące..... 400

9.1.3. Powierzchniowe czujniki zmian ciśnienia i temperatury..... 401

9.1.4. Zastosowanie polimerów fotochromowych w elektronice..... 401

9.1.4.1. Optyczne zapisywanie i przechowywanie informacji przy użyciu ciekłokrystalicznych układów polimerowych..... 401

9.1.4.2. Nieliniowe materiały optyczne..... 402

9.2. Fotolitografia..... 404

9.2.1. Fotorezysty stosowane w litografii..... 404

9.2.1.1. Proces fotolitograficzny..... 411

9.2.1.1.1. Wymagania stawiane fotorezystom w produkcji elementów mikroelektronicznych..... 416

9.2.1.1.2. Rozdzielczość struktur mikroelektronicznych w procesie litograficznym..... 417

9.2.1.2. Zastosowanie fotorezystów w produkcji układów scalonych..... 419

9.2.1.3. Zastosowanie fotorezystów w produkcji obwodów drukowanych..... 422

9.3. Fotoinicjowana polimeryzacja..... 424

9.3.1. Fotopolimeryzujące powłoki malarskie i ochronne..... 436

9.3.2. Zastosowanie fotopolimeryzujących farb drukarskich..... 437

9.3.2.1. Zastosowanie kolorowych fotopolimeryzujących farb drukarskich..... 438

9.3.3. Otrzymywanie ultracienkich powłok z zastosowaniem filmów Langmuira–Blodgett..... 441

9.3.4. Zastosowanie fotopolimeryzacji do otrzymywania dysków wizyjnych..... 443

9.3.5. Fotochemiczna modyfikacja powierzchni..... 445

9.3.5.1 Modyfikacja powierzchni za pomocą fotoszczepienia..... 447

9.3.6. Laminowanie folii za pomocą polimeryzacji międzywarstwowej..... 448

9.3.7. Zastosowanie fotopolimeryzacji do otrzymywania trójwymiarowych obiektów – stereolitografia	449
9.3.7.1. Zastosowanie fotopolimeryzacji do otrzymywania mikromaszyn.....	450
9.3.8. Powlekanie światłowodów	452
9.3.9. Zastosowanie fotopolimeryzacji w holograficznym zapisie obrazu i informacji	453
9.3.10. Fotopolimeryzacja stosowana w stomatologii.....	455
9.3.11. Fotopolimeryzacja w chirurgii.....	457
9.4. Polimery fotodegradujące w środowisku naturalnym.....	458
9.5. Laserowa ablacja polimerów	461
Literatura	462