

# Fotochemické procesy v polymerních matricích

Martin Talafa

---

Bakalářská práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin TALAFA**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Fotochemické procesy v polymerních maticích**

Zásady pro vypracování:

1. Systematika fotochemických procesů ze S(1) a vyšších excitovaných stavů.
2. Rozdíl mezi fotochemickými a plazmocemickými procesy.
3. Systematika plazmochemických reakcí.
4. Příprava tenkých filmů HEC a atelokolagenu na tuhých podložkách.
5. Charakteristika tenkých filmů HEC a atelokolagenu metodami DTG v atmosférách vzduchu a N(2), mikroskopická analýza filmů.
6. Zpracujte výsledky do ucelené bakalářské práce.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Lapčík L., Pelikán R., Čeppan M.: "Fotochemické procesy", Alfa, Bratislava 1986.
2. Lapčík L., Schurz J., Marianiová D., Jančová V.: "Chemische aspekt bei der verwendung von niedertemperature plasme", Oester. chem Z. 10, 292 (1989).
3. Gilbert R.D.(Ed.): "Cellulosic polymers, Blends and composites", Hansen, Cincinnati 1994, krep. 2.
4. Van Krevelen D.W.: "Properties of polymers", Elsevier, Amsterdam 1997, krep. 7 (3.vydání).
5. Hatakeyama T., Quin F.X.: "Thermal analysis fundamentals and applications of polymer science", J. Wiley, Chichester 1999.

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. L. Lapčík, DrSc., dr. h. c.**

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**2. června 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....

.....

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Na téma fotochemické procesy v polymerních matricích byla z dostupné literatury vypracována literární rešerše. Jsou zde popsány základní principy fotochemických reakcí a vysvětleny související pojmy. V praktické části jsou ozřejmeny některé vlastnosti hydroxyethyl celulózy a atelokolagenu na základě naměřených UV-VIS a FT-IR spekter a také na základě termické analýzy.

Klíčová slova: Fotochemické reakce, elektromagnetické záření, excitace molekul, hydroxyethyl celulóza, atelokolagen, UV - VIS spektrum, FT – IR spektrum, termická analýza, chromofor, fluorescence, fosforescence, plazma.

## **ABSTRACT**

On photochemical processes in polymer matrices were developed from available literature retrieval. There are described basic principles of photochemical reactions and explained related concepts. The practical part reveals some characteristics of hydroxyethyl cellulose and atelokolagen the measured UV-VIS and FT-IR spectra and melting based on thermal analysis.

Keywords: Photochemical reaction, electromagnetic radiation, excitation of molecules, hydroxyethyl cellulose, atelokolagen, UV-VIS spectra, FT-IR spectra. thermal analysis, chromophores, fluorescences, phosphorescence, plasma

Na tomto místě bych rád vyjádřil své poděkování vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi Dr.Sc.; Dr.h.c za jeho odborné vedení, profesionální přístup, věcné připomínky a rady, které mě dovedly ke zdárnému dokončení této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci zpracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně.....

.....

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 SYSTEMATIKA FOTOCHEMICKÝCH PROCESŮ ZE S(1) A VYŠŠÍCH EXCITOVANÝCH STAVŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 ZKLADNÍ FOTOCHEMICKÉ ZÁKONY .....	12
1.2 STRUKTURNÍ PRVKY MOLEKUL, JEJICH SPEKTRÁLNÍ ODEZVA A ZPŮSOBY EXCITACÍ MOLEKUL .....	14
1.2.1 Excitace molekuly .....	20
1.3 SYSTEMATIKA FOTOCHEMICKÝCH PROCESŮ .....	22
1.3.1 Fotofyzikální zářivé procesy .....	24
1.3.2 Fotofyzikální nezářivé procesy.....	25
1.3.3 Fotochemické procesy .....	26
1.4 FOTOCHEMICKÉ REAKCE V POLYMERNÍM PROSTŘEDÍ TENKÝCH VRSTEV .....	28
1.4.1 Fotoiniciovaná polymerace .....	28
1.4.2 Fotodegradace a fotooxidace polymerů.....	29
1.4.2.1 Iniciační reakce .....	29
1.4.2.2 Tvorba a rozklad polymerních hydroperoxidů.....	29
1.4.2.3 Síťování polymerů při fotodegradaci .....	30
1.4.2.4 Chemiluminiscence v procesu fotooxidační degradace polymerů.....	30
1.4.2.5 Vliv přechodných prvků na oxidaci polymerů.....	31
1.4.3 Fotostabilizace polymerů .....	31
1.4.4 Fotochemicky iniciovaná očkovaná kopolymerace.....	32
1.5 VLIV POLYMERNÍHO PROSTŘEDÍ NA FOTOCHEMICKÉ PROCESY .....	32
1.6 POSTUPY STUDIA FOTOCHEMICKÝCH DĚJŮ.....	33
1.6.1 Zdroje záření .....	34
1.6.1.1 Tepelné zdroje.....	34
1.6.1.2 Výbojové zdroje.....	35
<b>2 ROZDÍL MEZI FOTOCHEMICKÝMI A PLAZMOCEMICKÝMI PROCESY</b> .....	<b>36</b>
<b>3 SYSTEMATIKA PLAZMOCEMICKÝCH REAKCÍ</b> .....	<b>37</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>40</b>
<b>4 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ</b> .....	<b>41</b>
4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	41
<b>5 DISKUZE VÝSLEDKŮ</b> .....	<b>44</b>
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>50</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>51</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>53</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>54</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>55</b>



<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>56</b>
---------------------------	-----------

## ÚVOD

Většina přírodních polymerních látek vzniká fotochemickými procesy, zejména fotosyntézou ze základních prekurzorů –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ... Taktéž jejich aplikace a stabilita je často vázána na odolnost k účinkům elektromagnetického, zejména světelného, záření. Existují určitá specifika reakcí iniciovaných světlem v plynné, kapalně a tuhé fázi.

Aplikace polymerních materiálů v konkrétních technologiích bývá často formulována zejména z hlediska úpravy povrchových vlastností. Většina foliových materiálů, lakových kompozicí a barev je determinována z hlediska normativního právě požadavky odolnosti a životnosti vzhledem k světelné degradaci. [1] [3] [4]

Touto problematikou se zabývala celá řada autorů. Základní informace byly shrnuty v knižních monografiích. Zájem o fotochemické reakce sacharidů byl iniciovaný potřebou úpravy jejich stability při jejich expozici světelným zářením. Pozornost byla věnována nejen přímému působení samotného světla, ale taktéž senzibilizované fotolýze a v poslední době zvláště fotokatalytickým transformacím na povrchu polovodičů, kovů a keramických komplexů. [2] [7]

Cílem této práce je shrnutí výsledků literárních rešerší na předmětné téma a vypracování prvního náhledu pro případnou diplomovou práci experimentálního charakteru.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 SYSTEMATIKA FOTOCEMICKÝCH PROCESŮ ZE S(1) A VYŠŠÍCH EXCITOVANÝCH STAVŮ

## 1.1 Zkladní fotochemické zákony

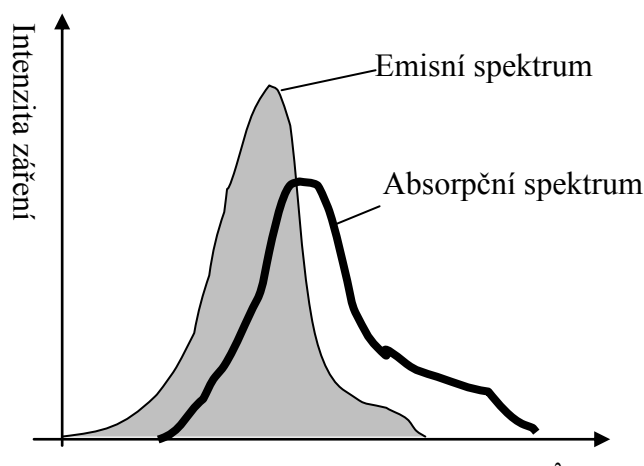
Fotochemické reakce jsou takové, které jsou aktivovány světelnou energií, případně i mechanicky tj. účinkem vnějšího toku energie. Tyto nám tedy dovolují působit selektivně na vybrané reagující látky nebo jen na určitou vybranou vazbu v molekule. Často se toho využívá u halogenů, jako příklad může sloužit molekula chlóru – pomocí světelné energie se aktivuje a následně jako iniciátor zahájí pestrou paletu reakcí. Zvláštností těchto procesů je možnost přenosu aktivační energie z jednoho subjektu na druhý.

Chemické přeměny vyvolává nejčastěji elektromagnetické záření, z oblasti ultrafialové a viditelné části spektra až po infračervenou část spektra tj. v oblasti vlnové délky  $\lambda$  100 - 1000 nm. Energie fotonů je řádově stejná jako energie vazebných elektronů (100 – 1000 kJ/mol). Při absorpci fotonu dochází v molekule k excitaci elektronů zejména optických elektronových hladin. Takto excitovaná molekula může dále reagovat, případně se stabilizovat nezářivým resp. zářivým procesem. Osudy aktivovaných molekul mohou být různé.[9]

Historicky byly formulovány tři základní fotochemické zákony, jimiž se řídí procesy vyvolané světelným zářením. První fotochemický zákon byl formulován na počátku 19.století chemiky Grotthusem a Draperem [5]:

***Fotochemickou reakci může vyvolat jen takové záření, které látka sama absorbuje***

To znamená, že emisní spektrum zdroje záření se musí překrývat s absorpčním spektrem látky, která toto záření absorbuje.



Obrázek 1: Překryv emisního spektra zdroje záření a absorpčního spektra látky[8]

Toto pravidlo upřesnili v roce 1912 S.Stark a M.Einstein. Jedná se o zákon fotochemické ekvivalence (druhý fotochemický zákon) vycházející z kvantové teorie světla a hmoty:

***Počet aktivovaných molekul se rovná počtu absorbovaných světelných kvant***

To znamená, že jeden foton může způsobit změnu jen jedné molekuly (atomu):

$$1 \text{ foton} = 1 \text{ transformace} \quad (1)$$



kde molekula  $A_1$  je v singletovém excitovaném stavu. Energie fotonu je dána Planckovým zákonem:

$$E_{\text{fotonu}} = h \cdot \nu \quad (3)$$

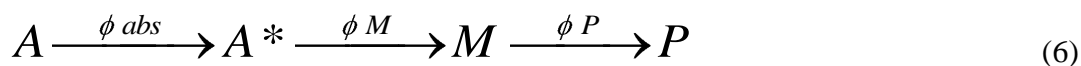
Kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence použitého záření ( $= c/\lambda$ ). Pokud  $E_{\text{abs}}$  je celková absorbovaná energie, můžeme určit počet absorbovaných fotonů  $N = E_{\text{abs}} / E_{\text{fotonu}}$ . Starkův-Einsteinův zákon se vztahuje pouze na tzv. primární děj. Každý produkt primárního děje se může dále transformovat: Bud' na sekundární produkt nebo může podléhat vlastní fotochemické reakci nebo se bude deaktivovat. Z toho vyplývá, že celkové množství produktů může být značné. Proto byla zavedena definice kvantového výtěžku  $\Phi$ .

$$\Phi = \frac{\text{počet molekul vzniklých produktů (nebo zaniklých reaktantů)}}{\text{počet absorbovaných kvant záření}} \quad (4)$$

Kvantový výtěžek je z praktického hlediska užitečná hodnota, protože vyjadřuje „celkovou„ informaci o fotochemické reakci. Může se pohybovat od 0 až po velmi vysoké hodnoty (např.  $10^6$ ). Reakce, které mají nízký kvantový výtěžek mohou mít naopak chemický výtěžek vysoký, ale pouze za předpokladu následného průběhu tmavé reakce po dodání určitého množství tepla. S pojmem kvantový výtěžek úzce souvisí také kvantová účinnost. Ta vyjadřuje pravděpodobnost uskutečnění jednotlivých fotochemických kroků:

$$\Phi = \frac{\text{počet molekul vzniklých produktů (nebo zaniklých reaktantů)}}{\text{počet molekul aktivovaných stavů vzniklých absorpcí 1 molu fotonů}} \quad (5)$$

Pro fotochemickou přeměnu platí:



kde  $\Phi_{\text{abs}}$  je pravděpodobnost, že absorpce světla umožní vznik excitované molekuly  $A^*$  z  $A$ ;  $\Phi_M$  je pravděpodobnost, že  $A^*$  vytvoří meziprodukt  $M$ ;  $\Phi_P$  je pravděpodobnost, že se z meziproduktu  $M$  vytvoří produkt  $P$ . Celkovou pravděpodobnost můžeme tedy vyjádřit součinem pravděpodobností parciálních:

$$\Phi = \Phi_{\text{abs}} \cdot \Phi_M \cdot \Phi_P \quad (7)$$

Třetí fotochemický zákon je zákon reciprocit. Vyslovili ho roku 1862 R.W. Bunsen a H.E. Roscoe:

***Množství reakčních produktů je úměrné součinu intenzity světla  $I$  a doby expozice záření  $\Delta t$ :***

$$[A^\#] \sim I \Delta t \quad (8)$$

Zákon reciprocit vykazuje v některých případech odchylky (zejména při jeho aplikaci na halogenidostříbrné fotografické procesy):

- při velmi nízkých intenzitách světla jsou třeba delší expoziční doby než při intenzivních expozicích;
- působí zde konkurenční nefotochemické procesy (inhibice kyslíkem, malá pohyblivost monomerů, anihilace radikálů, stínění pigmenty absorbující světelné záření), které snižují výtěžek prvotní fotochemické reakce;
- reakční produkt absorbuje v téže spektrální oblasti („vnitřní filtr“) a proto se může transformovat opačným směrem (vratné fotochemické reakce)[8]

## 1.2 Strukturní prvky molekul, jejich spektrální odezva a způsoby excitací molekul

Každá molekula představuje složitý soubor atomových jader a elektronů, různě situovaných v její struktuře a vytváří pevně organizovaný soubor vazeb a ne vazbových elektronů, což bývá obvykle označováno jako molekulární chromoforický systém. Molekula jako celek vykonává složité rotační pohyby a vnitřní elektronové posuny na a vně jednotlivých hladin. Tím se vytváří aktivovaný stav projevující se v absorpčním spektru charakteristickými absorpčními pásy. Elektrony konají tzv. orbitální pohyby po určitých drahách (orbitalech) okolo jader, molekul, případně okolo vazebných spojení atomů. Přechodům mezi jednotlivými elektronovými hladinami odpovídají vlnočty  $10^9 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$  což odpoví-

dá vlnovým délkám  $10^{-6} - 10^{-8}$  m a jsou identifikovatelné v oblasti viditelného (VIS) a ultrafialového (UV) světla.

Na rotačních, vibračních a spinových pohybech jader atomů se podílejí v podstatné míře jádra, které svým pohybem ovlivňují také energetické vlastnosti elektronů. V dobrém přiblížení možno konstatovat, že elektrony sledují pohyb jádra tak věrně, jakoby byly v klidu, Tento poznatek nám umožňuje formulovat Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci, podle které je možno celkovou vlnovou funkci molekuly rozseparovat na část popisující pohyby elektronů a na část popisující pohyby jader. [10]

Existuje určitá spojitost mezi strukturou molekul a tvarem elektronových spekter na základě kterých možno identifikovat určité funkční skupiny molekul (chromofory).

Systematika rozdělení elektronů rozlišuje jejich tři základní typy:

- 1) vnitřní elektrony, lokalizované na podvalenčních hladinách atomu molekuly. Mají malý vliv na charakter chemické vazby,
- 2) elektrony valenčních hladin atomů, lokalizované na molekulových orbitalech redistribuovaných přes celý skelet molekuly. Tyto elektrony participují na tvorbě vazeb typu  $\sigma$  nebo  $\pi$ ,
- 3) elektrony vytvářející volné elektronové páry, lokalizované na nevazbových orbitalech, takže je možno považovat v prvním přiblížení za situované na jednotlivých atomech. Elektrony molekulových orbitalů jsou delokalizované po celém skeletu molekuly. Avšak v případě izolovaných  $\pi$  vazeb se dají elektrony těchto považovat za lokalizované na těchto vazbách nebo skupinách vazeb. Možnost částečné lokalizace elektronů vytváří skupiny atomů nazývaných chromofory. Chromoforická část molekuly není přísně oddělená od jejího zbytku a proto se může podle charakteru okolí měnit. Je proto správné hovořit o charakteristických oblastech světla, ve kterých se pásy jednotlivých chromoforů projevují.

Další složkou molekul jsou tzv. autochromy, resp. samotné atomy, které obsahují volné elektronové páry (-Cl, -OH, -SH...). Na rozdíl od chromoforů nejsou schopné vytvá-

řet  $\pi$  vazby, ale svojí interakcí s okolím mohou absorpční spektra výrazně měnit. Jejich charakteristické absorpční pásy leží v krátkovlnné oblasti spekter.

Elektronové absorpční spektra, zejména organických látek, bývají klasifikována následujícím způsobem:

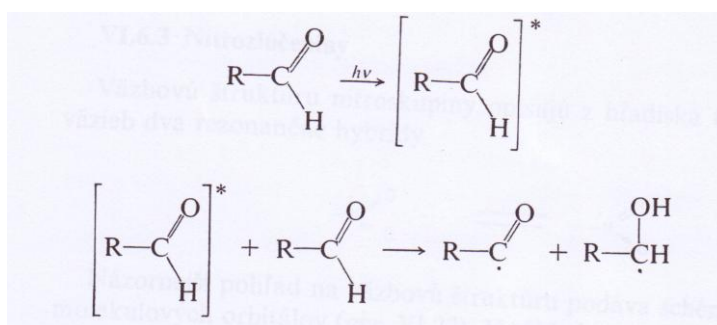
- 1) PŘECHODY TYPU N – V, mezi vazbovými a antivazbovými orbitaly:

$\sigma - \sigma^*$  přechody – velmi intenzivní, leží ve vlnové UV oblasti spektra (120 až 200 nm)

$\pi - \pi^*$  přechody – rozdělují se na lokální spojené s excitací  $\pi$  elektronů a na přechody s přenosem náboje mezi různými částmi molekul (200 až 800 nm)

- 2) PŘECHODY TYPU N – Q, tj. přechody mezi nevazbovými orbitaly a antivazbovými molekulovými orbitaly. Tyto  $n - \sigma^*$  leží v daleké UV oblasti i v blízké UV oblasti až ve viditelné části spektra
- 3) PŘECHODY TYPU N – R, představují přenos elektronů na hladiny s vyššími kvantovými čísly (tzv. Rydbergovy přechody) v daleké UV oblasti, mohou být doprovázeny disociací molekul nebo jejich ionizací.
- 4) Nový absorpční pás, který se u oddělených složek nevyskytoval se často pozoruje při **interakci elektronového donoru a akceptoru**. Tyto přechody označované jako CT PŘECHODY jsou charakteristické širokými pásy bez jemné struktury.

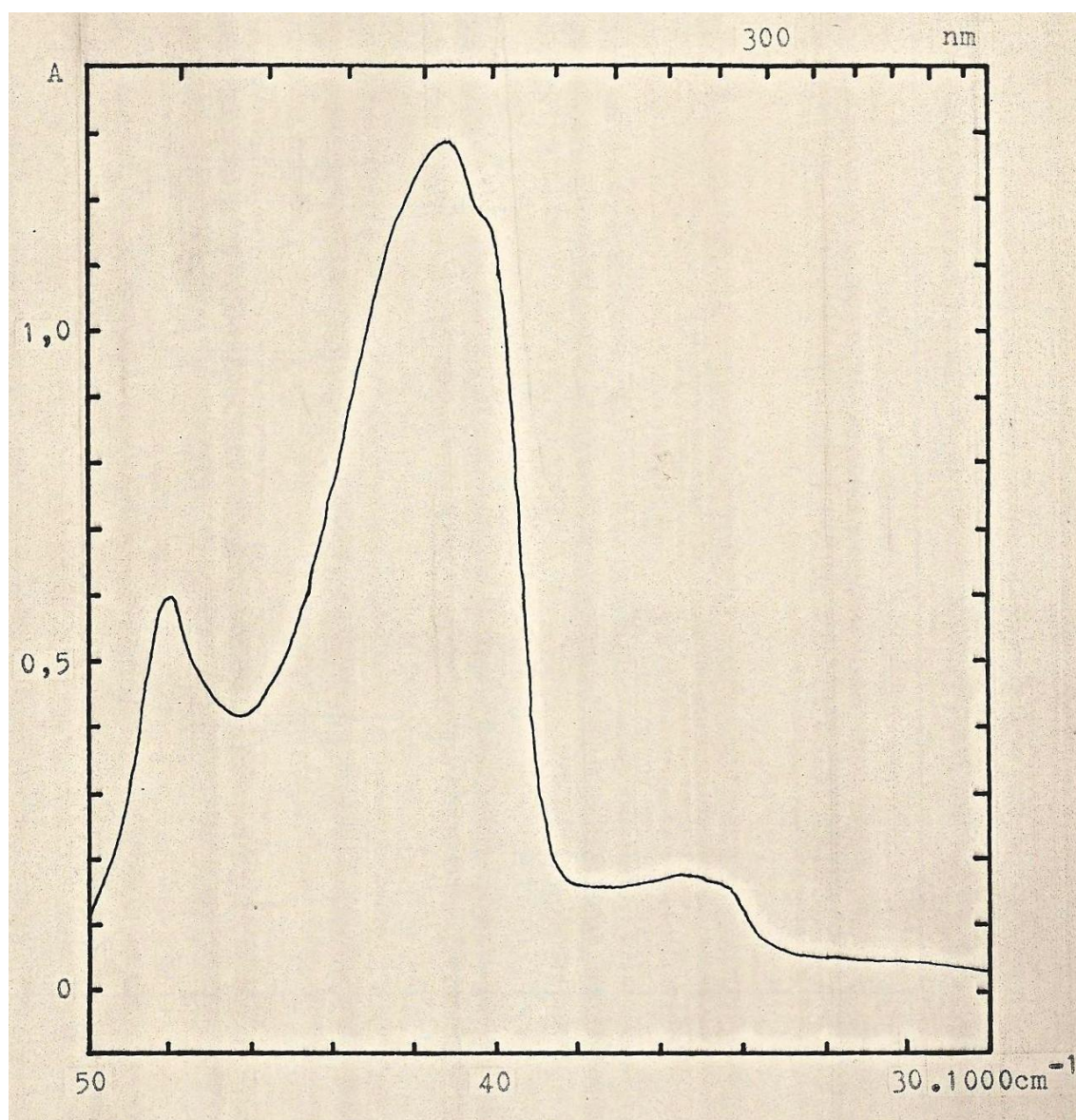
Důležitým rozdílem mezi  $n - \pi^*$  a  $\pi - \pi^*$  přechody je jejich polarizace. zatím co  $\pi - \pi^*$  přechody jsou polarizované podél řetězce vazeb,  $n - \pi^*$  pásy jsou polarizované v rovině kolmé na osu vazby. [10]



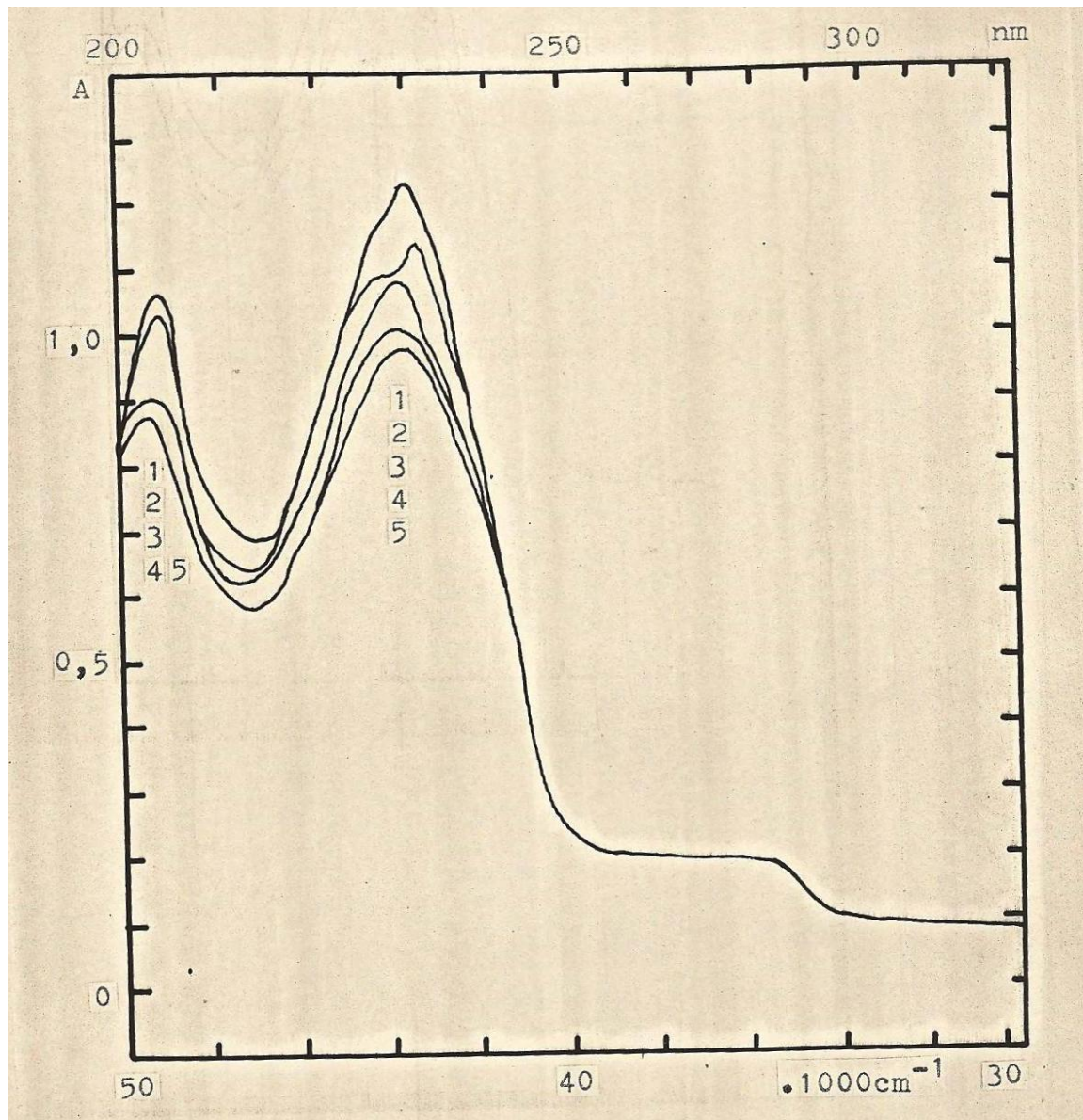


Jako příklad vztahu mezi strukturou molekul a její spektrální odezvou můžeme uvést např. tvorbu transanulárních peroxidů aromatických organických sloučenin (nejvýznamější je antracen).

Charakter UV spektra se stejnými chromofory se může výrazně měnit disperzním prostředím, ve kterém je sledovaná látka rozptýlena. Jako příklad: benzaldehyd (BA) distribuovaný v n-heptanu a BA + v CMC filmu. [13][14]




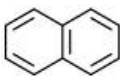
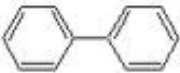
Obrázek 2: UV absorpční spektrum BA v n-heptanu



Obrázek 3: UV absorpční spektrum filmu z CMC + BA

Jako typické chromofory s významnou spektrální odezvou můžeme uvést následující tabulku:

Tabulka 1: Přehled základních chromoforů

chromofor	sloučenina	rozpouštědlo	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
C = C	okten – 3	hexan	185 230	8 000 2
C = O	aceton	hexan	188 279	900 15
C = C – C = C	utadien	hexan	217	20 900
	benzen	ethanol	200 256	4 400 226
	naftalen	ethanol	210 275 314	110 000 5600 320
	difenyl	chloroform	252	18 000

Jak je zřejmé z uvedené tabulky v případě konjugace dvojitých vazeb dochází k významnému posunu absorpčního pásu ze vzdálené UV oblasti do blízké UV : Konjugace dvojitých vazeb snižuje výšku potenciálových bariér molekuly pro  $\pi - \pi^*$  přechody a v důsledku toho i zvětšuje hodnoty molárního absorpčního koeficientu  $\epsilon_{\max}$ . Nejzřetelněji je to vidět při pozorování spekter naftalenu a difenylu. V případě naftalenu  $\pi$  elektrony aromatických jader vytváří souvislý molekulový orbit z pěti konjugovaných elektronových párů jakoby

dvojitých vazeb. Proto nepřekvapuje, že pro naftalen  $\epsilon_{\max}$  má hodnotu 110 000, zatím co pro difenyl se separovanou konjugací  $\pi$  elektronů benzenových jader je  $\epsilon_{\max}$  18 000.

Distribuce náboje v polymerních systémech vyjádřená například Wibergovými indexy, respektive elektronovými potenciály, na jednotlivých atomech výrazně ovlivňují absorpční schopnosti jak je uvedené v práci P. Pelikána, L. Lapčíka jr. a D. Mirianiové.[6]

### 1.2.1 Excitace molekuly

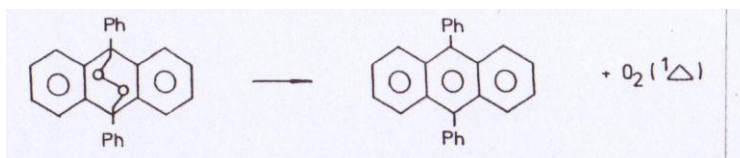
U fotochemických reakcí je nejčastějším způsobem vyvolání excitovaného stavu působením EMZ. Tento způsob je popsán v kapitole 1.3 (Systematika fotochemických procesů). Excitace molekul nemusí probíhat vždy jen při absorpci EMZ. Jsou i jiné mechanismy, které dávají vznik elektronově excitovanému stavu:

#### 1) chemiluminiscence

Při exotermní reakci se může v některých případech hromadit přebytečný obsah energie ve formě energie elektronové a tak alespoň jeden produkt této reakce vznikne v excitovaném stavu. Toto můžeme pozorovat jako tzv. fluoreskování. Jelikož je toto záření indukované chemickou reakcí, nazývá se tento proces chemiluminiscencí. Tyto reakce můžeme rozdělit do tří základních skupin:

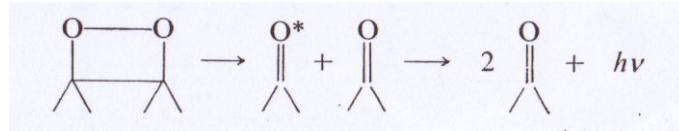
a) pomocí přenosu elektronu – elektron se odštěpí od aniontového radikálu polycyklického aromatizovaného uhlovodíku nebo se elektron připojí ke kationtovému radikálu a vznikne elektroneutrální molekula v excitovaném stavu. Tento proces může být vyvolaný oxidačním nebo redukčním činidlem.

b) pomocí singletového kyslíku – u celé řady chemiluminiscenčních reakcí je přítomna molekula singletového kyslíku. Např.: rozklad endoperoxidů



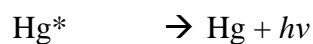
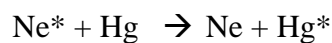
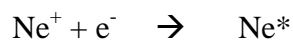
V systémech, ve kterých probíhá chemiluminiscence se může také tvořit singletový kyslík jako např. důsledek rozpadu peroxidů.

c) rozklad peroxidů – jedná se o neefektivnější reakci. Popisuje ji následné schéma



## 2) elektrostatický potenciál

Směs inertního plynu a rtuti se vystaví účinku silného elektrostatického pole. Část elektronů potom nabude energii, která vystačí na ionizaci atomů plynu. Následnou rekombinací vzniklých iontů jsou produkovány excitované atomy plynu, které přenášejí excitační energii na atomy rtuti. Ty se dostanou do excitovaného stavu a můžou tedy vyzařovat fotony



## 3) ionizující záření

Ionizace nastává v případě, že látku ozařujeme  $\alpha$ - ,  $\beta$ - a  $\gamma$ - zářením. Probíhající rekombinací vznikají vzbuzené stavy o různém obsahu energie.

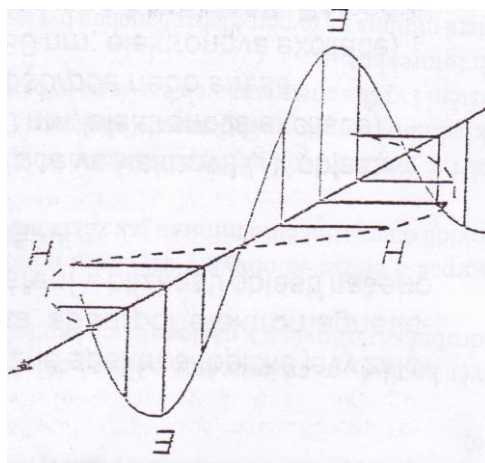
## 4) termická aktivace

Excitace se docílí vystavením látky účinku vysoké teploty. Tohoto můžeme dosáhnout v plameni nebo v urychlovačích, kde se může docílit mnohem vyšších teplot. Těto

metody se dá použít jen v případě atomů (dvouatomových molekul), protože molekuly organického původu se při těchto teplotách rozkládají.

### 1.3 Systematika fotochemických procesů

Světlo je formou energie vykazující jak vlnové tak částicové vlastnosti. Rychlost světla ve vakuu je přibližně  $3 \cdot 10^8$  m/s. Je to elektromagnetické záření (EMZ), které se skládá ze dvou složek. První má elektrický charakter a druhá magnetický. Tyto oscilují v na sebe kolmých rovinách:



Obrázek 4: Grafické znázornění elektromagnetického záření

EMZ má spoustu specifických vlastností, které můžeme vysvětlit vlnovou teorií (např. relaxace). Některé účinky světelného záření však touto teorií vysvětlit nedovedeme. Proto je objasňujeme tím, že jej považujeme za proud částic nebo-li fotonů. Z toho plyne, že EMZ je složeno z mnoha svazků fotonů. Všechny částice mají svoji energii  $E$  závislou na frekvenci  $\nu$  dle vztahu:

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (9)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta. Energetické hladiny elektronů v částicích hmoty jsou kvantovány. Existence částic je tedy možná jen v určitých energetických stavech. Dojde-li k přechodu z jednoho stavu do druhého musí nutně dojít k získání nebo ztrátě určitého množství energie.

Absorbují-li molekula nějaké světelné kvantum, dojde ke změně elektronové konfigurace na jinou, která odpovídá excitovanému stavu. Elektronové přechody jsou indukovány oscilující elektrickou složkou světla a pokud oscilace odpovídá Bohrově podmínce dojde k pohlcení energie. Vytvoří se tzv. tranzitní dipól molekuly. Interakce způsobuje změnu distribuce náboje v systému.

- při excitaci jsou reorganizovány pouze elektrony, zatím co nukleony (které jsou těžší) zůstávají v základním stavu. To znamená, že excitovaný stav molekuly nemá odlišnou geometrii.
- elektrony nepodléhají inverzi spinu ihned po excitaci. Kvantově-mechanické zákony zakazují přímou mezisystémovou inverzi. V průběhu excitace musí být celkový spin zachován.

Rozdíl mezi fotochemickými a termickými reakcemi je v aktivaci a distribuci elektronové hustoty excitovaných molekul (jsou to elektronové izomery příslušných molekul ze základního stavu). Elektronová aktivace má ve srovnání s termickou velkou selektivitu. Aktivace světlem může probíhat pouze u molekul schopných absorpce EMZ. Převážně dochází k absorpci jen jednoho fotonu. Pokud je světelné záření velmi intenzivní, např. laser, může nastat i absorpce několika fotonů.

K procesu excitace není třeba dosahovat extrémě vysokých teplot. Naopak může probíhat i při nízkých teplotách. Jsou známy i takové fotoreakce, které se uskutečňují při teplotách kolem absolutní nuly.

Molekula v základním stavu ( $S_0$ ), po absorpci světla, přejde do excitovaného stavu, doprovázeného přechodem jednoho elektronu z níže položeného obsazeného orbitalu do nejbližšího volného orbitalu o vyšší energii. Takto mohou nastat dva rozdílné elektronově excitované stavy:

- 1) Singletový stav ( $S_1$ ) - je charakterizovaný energií odpovídající antiparalelním spinům elektronu lokalizovaných na rozdílných orbitalech. Součet spinových kvantových čísel je roven nule.
- 2) Tripletový stav ( $T_1$ )- tento stav charakterizuje energie, která odpovídá paralelním spinům.

Nejvíce pravděpodobné je vytvoření singletového stavu přímou excitací, vychází to z kvantově-mechanického pohledu. Takto excitovaná molekula má přebytečnou energii, které se může zbavit deaktivacími procesy:

- a) zářivými procesy – emise světla (fluorescence, fosforescence)
- b) nezářivými procesy – zvýšení tepelné energie systému
- c) fotochemickou reakcí – fotochemii organických molekul znázorňujeme v tzv. Jabloňského diagramu

### 1.3.1 Fotofyzikální zářivé procesy

- „Dovolená“ singlet-singlet absorpce  $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$  ( $S_1 + h\nu \rightarrow S_2$ )
- „Zakázaná“ singlet-triplet absorpce  $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$
- „Dovolená“ triplet-triplet absorpce  $T_1 + h\nu \rightarrow T_2$
- „Dovolená“ singlet-singlet emise  $S_1 \rightarrow h\nu + S_0$  tzv. fluorescence
- „Zakázaná“ triplet-singlet emise  $T_1 \rightarrow h\nu + S_0$  tzv. fosforescence

Zářivé přechody jsou takové, při kterých přecházejí elektrony z excitovaných stavů do energeticky nižších výhodnějších stavů (fluorescence, fosforescence). Při tom dochází k vyzaření přebytečné energie ve formě fotonů. Rozdělujeme je podle změny spinové multiplicity. Fluorescence je přechod bez změny spinové multiplicity  $S_j \rightarrow S_{j-1}$  a fosforescence je přechod se změnou spinové multiplicity  $T_j \rightarrow S_0$ . Dále jsou známé dva zvláštní případy zářivých procesů a to jsou zpožděná a rezonanční fluorescence.

a) fluorescence – dříve se tento jev odlišoval od fosforescence pozorováním pouhým okem při osvětlení emitující látky nebo ještě poté co byl osvit ukončen. Skončila-li emise záření ihned po ukončení osvětlení, jednalo se o fluorescenci. Pokud tomu tak nebylo a emise záření pokračoval dále, jednalo se o fosforescenci. Princip fluorescence je, že světelné záření o nějaké frekvenci  $\nu$  vstoupí do prostředí, kde způsobí elektromagnetickou poruchu u molekul, které se nacházejí v excitovaném stavu. Následkem toho molekuly vyšlou nazpět záření o stejné frekvenci. Elektronově excitovaný atom musí nutně ztratit energii. To může udělat dvěma způsoby. Může nastat emise záření nebo kolize s jinou částicí. Jelikož tento



mezisystémový přechod nepovoluje kvantově-mechanické hledisko, tak jako nejpravděpodobnější deaktivací proces je fluorescence. Protože všechny molekuly nevykazují fluoreskovaní nebo jej vykazují slabě, existují jisté principy obecného charakteru, podle kterých by tyto molekuly měly viditelně fluoreskovat:

- absorpce musí nastat o takové vlnové délce, která nezpůsobí chemickou disociaci
- mezisystémový přechod  $S_1 \rightarrow T_1$  musí být natolik pomalý, aby nebyl konkurenceschopný fluorescenci
- nesmí konkurovat ani jiné bimolekulární procesy (fotochemická reakce)
- geometrické upořádání má pozitivní vliv na účinnost fluorescence

b) fosforescence – jedná se o kvantově-mechanicky „zakázanou“ luminiscenci. Pro spoustu molekul organického původu s tripletovým stavem je jediným možným emitujícím elektronovým stavem triplet. Fosforescence je jev viditelný pouhým okem málo častý. Je to dáno dlouhou životností tripletových stavů, respektive důsledkem srážek s jinou molekulou (to je nejčastější příčinou jejich deaktivace). Pokud by byly srážky s jinou molekulou potlačeny, byla by fosforescence viditelná okem. Toho se dá dosáhnout v tuhých médiích  $\rightarrow$  molekuly ztrácejí schopnost difuze a deaktivace je pomalá.

c) zpožděná fluorescence – je to emise záření v souvislosti s přechodem  $S_1 \rightarrow S_0$ , ale doba po kterou působí emise je srovnatelná s dobou života triplexového stavu. Tento proces se řídí kinetikou druhého řádu. Tzn., že intenzita emise je úměrná druhé mocnině koncentrace emitující molekuly. Nazývá se také jako fluorescence typu P. U zpožděné fluorescence typu E je rozdíl v aktivaci způsobující zpětný přechod  $T_1 \rightarrow S_1$ .

d) rezonanční fluorescence – Atomy a malé molekuly nacházející se v plynném stavu mohou emitovat záření při nízkém tlaku. Toto záření má stejnou vlnovou délku jako má délka vlny excitačního záření. Pravděpodobnost, že se atomy nebo molekuly srazí je v tomto případě velmi malá.

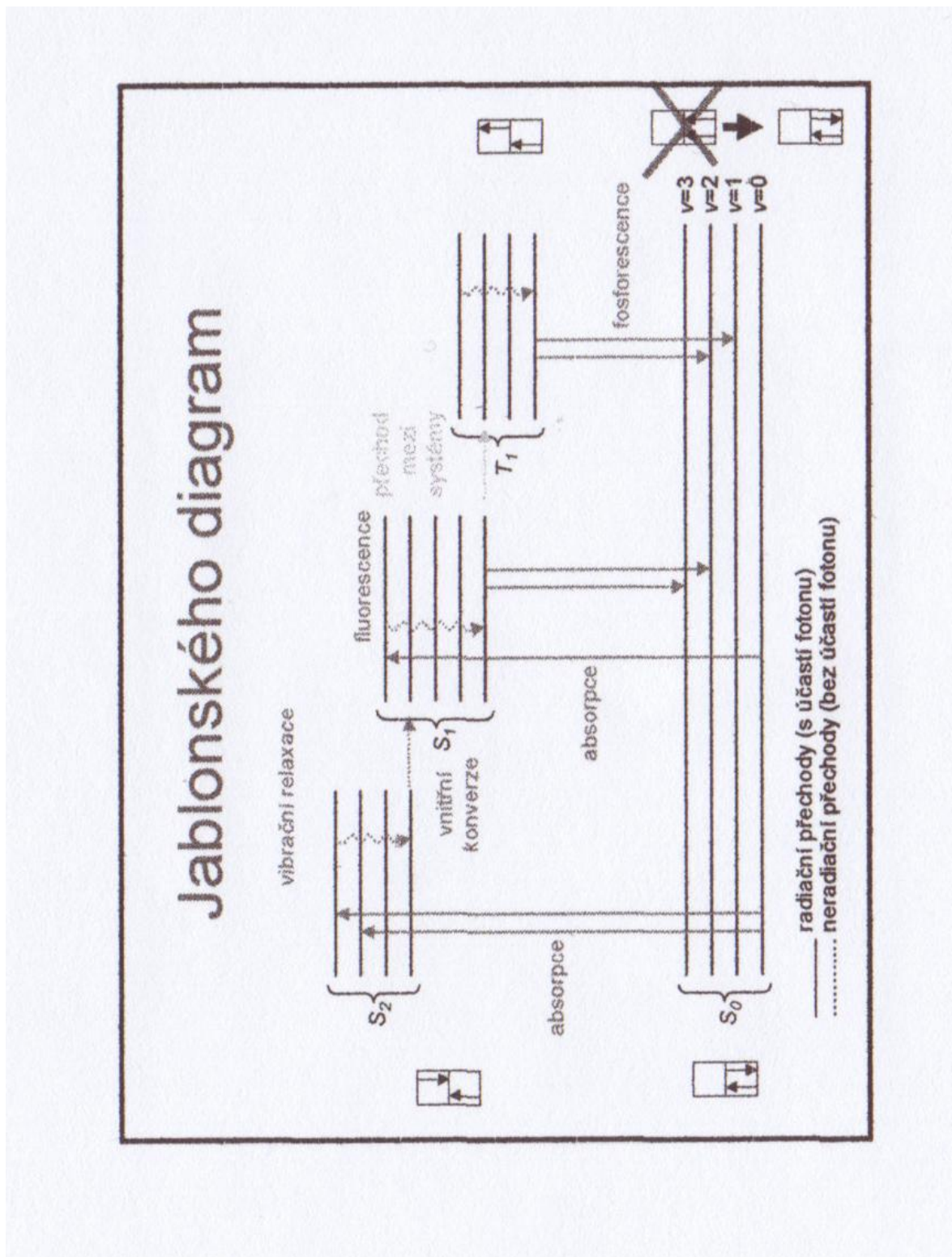
### 1.3.2 Fotofyzikální nezářivé procesy

Tyto procesy můžeme za nějakou formu elektronové relaxace. Elektronová energie je postupně přetransformována na energii kinetickou.

- „Dovolený“ přechod mezi stavy se stejnou spinovou multiplicitou  $T_1 \rightarrow T_2$  nebo  $S_2 \rightarrow S_1$  tzv. vnitřní přeměna
- „Zakázaný“ přechod mezi excitovanými stavy s rozdílnou spinovou multiplicitou např.  $S_1 \rightarrow T_1$  tzv. mezisystémový přechod
- Vibrační relaxace – termín označující přechod z vyšších vibračních stavů do nižších stavů za současného uvolnění tepla.

### 1.3.3 Fotochemické procesy

Bývají popisovány Jablonskiho diagramem, který popisuje energetické hladiny. Molekula přešla ze základního elektronového stavu do excitovaného elektronového stavu (absorpcí EMZ) předá část své absorbované energie okolí ve formě tepla. Zbylou energii může molekula vyzářit např. v podobě fluorescence a přejít nazpět do základního stavu. [10]



Obrázek 5: Jablonskiho diagram [17]

## 1.4 Fotochemické reakce v polymerním prostředí tenkých vrstev

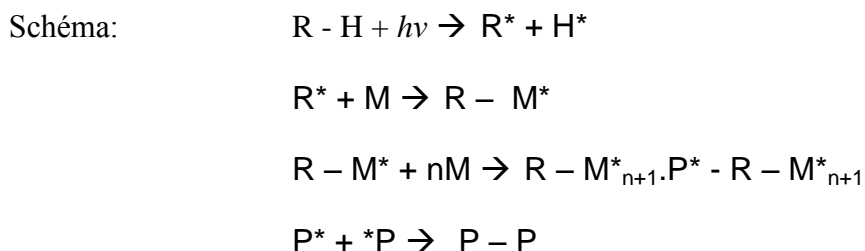
Fotochemické procesy se v makromolekulární chemii aplikují už mnoho let. Tyto procesy mají nesmírnou výhodu ve své selektivitě. To se využívá při výstavbových reakcích, kdy vzniká dlouhý řetězec např. fotoiniciovaná polymerace, fotoaktivovaná polykondenzace či adice, fotoizomerizace, fotosíťování a dále při transformaci přírodních a syntetických kaučuků..... Některé materiály jsou při svém využívání vystaveny vnějším účinkům ( světelnému záření , okolní atmosféře ), jiné jsou záměrně vystaveny umělým podmínkám odpovídajícím simulacím vnějšího prostředí. Předmětem toho zkoumání je zjistit fotodegradační a fotooxidační účinky. K zaznamenání optické informace nebo při přípravě fotolitografických desek se využívá síťování polymerních řetězců účinkem světelného působení. Vzhledem k obrovskému rozsahu této kapitoly se zaměříme jen na operace, mající obecný význam.

### 1.4.1 Fotoiniciovaná polymerace

Nenasycené monomery můžeme iniciovat třemi způsoby: volným radikálem, volným iontem, iontovými radikály. V průmyslu je fotoinicie používána jako základ pro vytvoření počátečních radikálů při polymeraci. Fotopolymerace se dá rozdělit na čtyřky základní reakce:

- 1) vytvoření primárních iniciačních volných radikálů
- 2) iniciace řetězové reakce
- 3) růst řetězové reakce → vznik makromolekuly
- 4) ukončení řetězové reakce (rekombinace, disproportionace...)

V jakémkoliv stádiu fotopolymerace může být radikálová porucha transformovaná na každého účastníka této reakce. Někdy se záměrně tímto postupem reguluje střední molární hmotnost vznikajících makromolekul. Tyto reakce závisí na teplotě jen málo.



### 1.4.2 Fotodegradace a fotooxidace polymerů

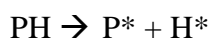
Fotodegradační procesy jsou reakce makromolekulárních látek, které byly iniciovány světlem. Tyto probíhají s přístupem nebo bez přístupu vzdušného kyslíku. Z pohledu fotochemie je zařazujeme mezi fotolytické procesy.

Fotooxidační procesy jsou v podstatě fotodegradační, probíhající v přítomnosti kyslíku. Probíhají-li při vyšší teplotě můžeme je označit také jako fototermické degradační procesy. Teplota, ale nesmí být natolik vysoká, aby mohla probíhat termická degradace. Fotooxidační proces se podobá termooxidačnímu degradačnímu procesu.

Rychlost degradace je závislá na teplotě okolí, na intenzitě a složení světelného záření, na charakteru a množství degradačních příměsí a v neposlední řadě záleží na struktuře základní stavební jednotky.

#### 1.4.2.1 Iniciační reakce

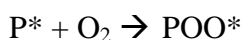
Hlavním produktem tohoto procesu je radikál P\*:



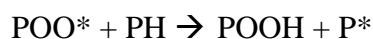
Rekci potřebnou k výrobě radikálu můžeme spustit účinkem UV záření, mechanicky, chemicky.

#### 1.4.2.2 Tvorba a rozklad polymerních hydroperoxidů

Makroradikál P\* , který vzniká při primární reakci fotolýzy reaguje s kyslíkem



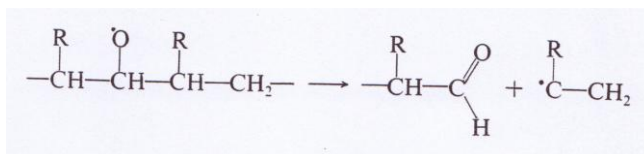
Na struktuře radikálu P\* a také na koncentraci kyslíku v polymerní matici záleží rychlost této reakce. Následně vzniklý peroxidový radikál reaguje s vodíkem jiné molekuly



Jiná molekula kyslíku potom může reagovat s dalším vzniklým radikálem. Tato reakce silně závisí na teplotě a je citlivá na sterický a polární efekt atakujícího radikálu. Ovšem u fotolýzy je primárním procesem fotolytický rozpad, který je způsoben světelným zářením

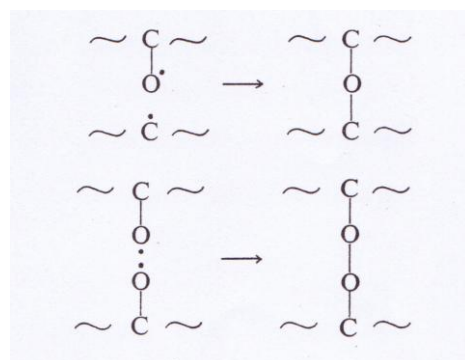
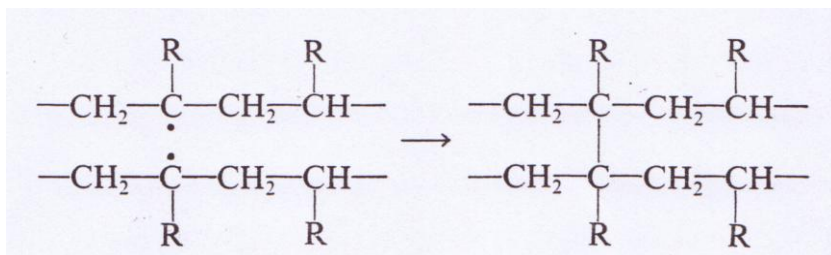


Při fotolýze primárních hydroperoxidů vznikají alkoxylové radikály a ty se (působením  $\beta$ -štěpením) rozkládají na aldehydy a ketony



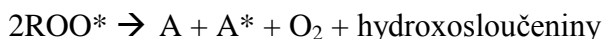
#### 1.4.2.3 Síťování polymerů při fotodegradaci

Prakticky vždy je každý proces degradace (účinkem  $h\nu$ ) polymerní struktury doprovázen jiným konkurenčním procesem. Jedná se o síťování. Při tomto procesu vzniká prostorově členěná struktura, která se projevuje vznikem gelové nerozpustné části. Samotné síťování ovlivňuje struktura makroradikálu, přítomnost dalších radikálů, kyslíku a v případě polymerního roztoku ještě koncentrace polymeru. Při malém množství kyslíku může nastat terminace síťování



#### 1.4.2.4 Chemiluminescence v procesu fotooxidační degradace polymerů

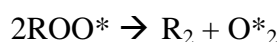
Samovolnou oxidaci polymerů velmi často doprovází emise záření. To vzniká při vzájemné reakci peroxidů



Podle S.S.Stivalu a L. Reicha [15] v procesu monomolekulového rozkladu se tvoří radikál  $\text{A}^*$



Jiní autoři emisi záření spojují s tvorbou molekulového kyslíku v excitovaném stavu



#### 1.4.2.5 Vliv přechodných prvků na oxidaci polymerů

V případě téměř všech známých polymerů byl pozorovaný oxidačně degradační účinek přechodových prvků a oxidů přechodových prvků. Roku 1975 tyto výsledky usprádal J.Rabek a uvedl tyto mechanismy [16] :

- přímá participace iontu přechodného prvku v počátečních stádiích autooxidačního procesu,
- interakce iontu přechodného prvku s hydroxylovými a aldehydovými skupinami polymeru,
- rozklad hydroperoxidů,
- přímá interakce přechodného prvku s kyslíkem,
- vznik komplexu přechodný prvek-kyslík a následný vznik  $\text{HO}^*_2$  radikálů,
- vznik komplexu iontu přechodného prvku s  $\text{HO}^*_2$  radikálem,
- rozklad peroxidu vodíku iontem přechodného prvku,
- iont přechodného prvku účinkuje jako akcelerátor rychlosti oxidace, propagace a terminace,
- ionty přechodového prvku můžou reagovat jako antioxydanty tak, že rozkládají peroxy- a alkylradikály.

Všechny uvedené účinky mají velký význam, protože můžeme kontrolovat destrukce polymerů při likvidaci kontaminovaných polymerních obalových materiálů. Těchto reakcí se využívá v technologii zpracování komunálních odpadů, v přírodě a ve fotolitografických operacích výroby mikroelektronických součástek.

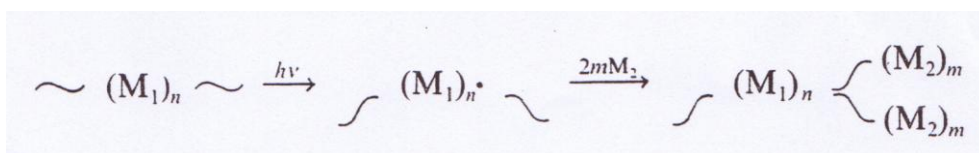
#### 1.4.3 Fotostabilizace polymerů

Abychom zabezpečily některé užitkové vlastnosti předmětů, které byly vyrobeny z přírodních nebo syntetických polymerních látek je nutné provést stabilizaci respektive fotostabilizaci těchto výrobků a to tak , že přidáme látky které:

- a) zvyšují reflexivitu povrchu, absorbují dopadající záření, deaktivují excitované stavy a zpomalují vytváření volných radikálů. 2 skupiny látek: 1) UV clony 2) UV absorbéry,
- b) zhasí excitované stavy,
- c) eliminují volné radikály či rozkládají hydroperoxydy čím zpomalují propagaci řetězové oxidace,

#### 1.4.4 Fotochemicky iniciovaná očkovaná kopolymerace

Je velice perspektivní metoda, která modifikuje polymerní materiály. Tímto postupem můžeme vylepšit mnohé užitkové vlastnosti výrobků. Očkovaný kopolymer se vyrábí polymerizací iniciovanou volným radikálem generovaným na řetězci základního polymeru



Některá rozpouštědla mohou urychlovat proces očkované kopolymerizace.

#### 1.5 Vliv polymerního prostředí na fotochemické procesy

Polymerní matrice jsou velmi důležitým prostředím pro průběh fotochemických i fotofyzikálních reakcí. Probíhají zde různé typy žádoucích i nežádoucích reakcí. Uvažují se převážně dva pohledy na polymerní matrice, ve kterých tyto procesy probíhají:

- 1) polymerní matrice je inertní a nemá žádný vliv,
- 2) polymerní matrice má vliv ve formě analogického nízkomolekulového rozpouštědla podobné struktury a polarity.

Tyto matrice se dají díky svému charakteru a účinkům přirovnat k anorganickým a organickým sklům za (nízkých teplot kolem 77 K). Tato skutečnost se dá odvodit z vlastností polymerů (např. makroskopická pevnost). Matrice zpravidla vykazují vysokou viskozitu a malou mobilitu jejich příměsí.

Pro studium prostředí je vhodné použít procesy s dlouhou dobou života, tedy takové, které se nacházejí v milisekundové nebo mikrosekundové oblasti (např. fosforescence).



Například se zjistilo, že na deriváty antrachinonu a monoketony má vliv polarita polymerního prostředí, např. vibrační strukturu fosforescenčních spekter. Doba života fosforescence je však v polymerní matici prakticky nezměněná.

Jiné polymerní prostředí může vyvolávat zhášení excitovaných stavů. Může se jednat např. o paramagnetické nitroxyly. Zhášení může být způsobené více způsoby:

- 1) přenosem elektronové energie z donoru na akceptor,
- 2) přenosem elektronu,
- 3) zvýšením účinnosti mezisystémového přechodu ze singletu do tripletu v důsledku přítomnosti paramagnetického centra.

Tyto procesy mohou probíhat jednotlivě nebo se může uplatnit jejich kombinace.

## 1.6 Postupy studia fotochemických dějů

Při poznávání způsobu probíhání a charakteru fotochemických dějů je důležitá aplikovaná metoda experimentu. Je to základní metoda, která je spojena se znalostí dalších oborů jako je např. fyzika, fyzikální, organická, polymerní chemie a jiné. Všechny kombinace těchto oborů se prolínají v experimentálních postupech a metodách, ale také v přístrojové technologii.

Veškeré problémy, spojené se studii reakcí ve fotochemii se díky svému charakteru dají označit jako rozmanité či speciální a můžeme je rozdělit do tří základních skupin:

- 3) preparativní experimenty,
- 4) experimenty se zaměřením na studium fotochemických mechanismů a dějů,
- 5) experimenty se zaměřením na využití v technické praxi,

Zpravidla se sleduje mechanismus fotochemické reakce, tzn. posloupnost jednotlivých fyzikálně-chemických dějů a to v rozsahu od výchozích látek až po finální produkty. To vše v sobě zahrnuje identifikaci excitovaných stavů, meziproductů a produktů. Dále zde patří popis kinetických parametrů jednotlivých dějů a interakcí, které způsobují přeměnu molekul v jednotlivých stupních reakcí. Samotné studium fotochemických procesů se dá vyjádřit ve třech etapách:

- 1) identifikace produktů reakce a určení rychlostních parametrů,
- 2) studium vlastností a charakteru excitovaných stavů popř. meziproductů nepřímými metodami,
- 3) doplnění nebo upřesnění mechanismů založených na údajích u prvních dvou etap,

Při popisu se využívají různé separační metody a postupy. Velké množství těchto experimentů je zdlouhavé a vyžadují speciální přístrojové vybavení, které je finančně nákladné.

Společným rysem všech fotochemických dějů je všudypřítomné záření. Proto je nutné zabývat se otázkami typu volby vhodného výběru světelného zdroje, jeho charakterizací nebo také například je nutné zabývat se otázkami optické propustnosti či absorpcí záření. Neméně důležitá je volba správných metodik a postupů při popisování fotochemických dějů.

### 1.6.1 Zdroje záření

Pro každý zdroj, který chceme použít na zkoumání fotochemického děje je důležité, aby záření, které z něj vychází bylo fotochemicky účinné. To znamená takové záření, které způsobí chemickou změnu soustavy, na které se zúčastní elektronový vzbuzený stav. Použitelnost záření je omezena intervalem asi od 200nm do 800nm. Tedy intervalem, kterým je ohraničeno opticky propustným křemenným sklem z jedné strany a hranicí infračervené oblasti ze strany druhé. V ultrafialové oblasti tj. pod 200nm se experimenty dají také uskutečňovat, nicméně je zapotřebí používat speciální materiály a speciální zdroje záření.

Podle mechanismu vzniklého záření se rozdělují zdroje na dvě základní skupiny:

- a) tepelné zdroje
- b) výbojové zdroje

#### 1.6.1.1 Tepelné zdroje

Princip tepelného zdroje je založený na přeměně z tepelné energie na energii elektromagnetického záření. Těleso, které má vyzařovat se musí nejprve zahřát na určitou teplotu. Emisní spektrum těchto zdrojů je spojité, protože kmitající částice mají různou energii. Až

na malé odchylky pro ně platí zákony záření absolutně černého tělesa. V praxi je nejrozšířenějším celosvětovým zdrojem záření výbojka.

#### *1.6.1.2 Výbojové zdroje*

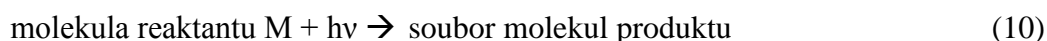
Princip je zde takový, že zdrojem záření se stávají elektronově vzbuzené částice náplně výbojky. Dochází ke stabilizaci vyzářením přebytečné energie tzv. luminiscencí. Dle složení náplně můžeme tyto zdroje rozdělit na zdroje s náplní vzácných plynů a na zdroje s náplní par kovů. Ve fotochemických laboratořích jsou naprosto nejrozšířenější výbojky se rtuťovou náplní.

Další zdroje záření mohou být např. luminiscenční zdroje nebo kvantové generátory záření (lasery).

## 2 ROZDÍL MEZI FOTOCEMICKÝMI A PLAZMOCEMICKÝMI PROCESY

Z teoretického hlediska není podstatný rozdíl mezi fotochemickými a plazmochemickými procesy. Posledně jmenované můžeme považovat za fotochemické procesy z vyšších excitovaných stavů. V obou případech se totiž jedná o systém elektronově excitovaných molekul. Prvotním produktem je vždy aktivovaný stav, který má specifické vlastnosti jak bude uvedené dále. Aktivovaný molekulární komplex se dosáhne absorpcí vhodného EMZ ve viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra (fotochemické procesy) resp. výbojem uspořádaným různým způsobem – nejčastěji vysokofrekvenčním (plazmochemické procesy). Plazmatická forma hmoty je dominantní v přírodě i ve vesmíru (95% hmoty je v plazmatickém stavu).

Základní reakcí fotochemických procesů je následující vztah:

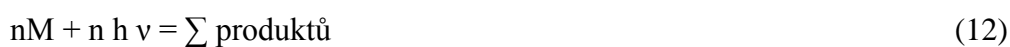


Charakteristickým rysem fotochemických procesů je podstatně vyšší jednoznačnost daná podmínkami a především vlnovou délkou excitačního záření. Oproti tomu při plazmochemických procesech hrají dominantní úlohu molekuly excitované do vyšších elektronových stavů a volné elektrony jakož i intenzivní EMZ v krátkovlnné oblasti spektra.

Kvantitativní charakteristiky procesů jsou v obou případech totožné. Základní veličinou je hodnota kvantového výtěžku, kterého vyjádření je pro plazmochemické procesy podstatně komplikovanější.[12]



(fotochemické procesy)



(plazmochemické procesy)

### 3 SYSTEMATIKA PLAZMOCHEMICKÝCH REAKCÍ

Plazma se obvykle definuje jako čtvrté skupenství hmoty, avšak z hlediska potřeby ujasnění tohoto pojmu je účelnější definice:

***Plazmou rozumíme kvazineutrální plynnou soustavu nabitých a neutrálních částic v celé šíři možných excitovaných stavů, která vykazuje kolektivní chování.***

V případě plazmatu se jedná o elektricky neutrální systém, tzn. součet nábojů na straně reaktantů je roven součtu nábojů produktů na straně druhé. Kolektivním chováním rozumíme schopnost reagovat na účinky uvnitř vzdálených elektromagnetických sil bez ohledu na celkovou nábojovou vyváženost. Toto chování má za následek to, že se plazma nepřízpůsobuje vnějším vlivům.

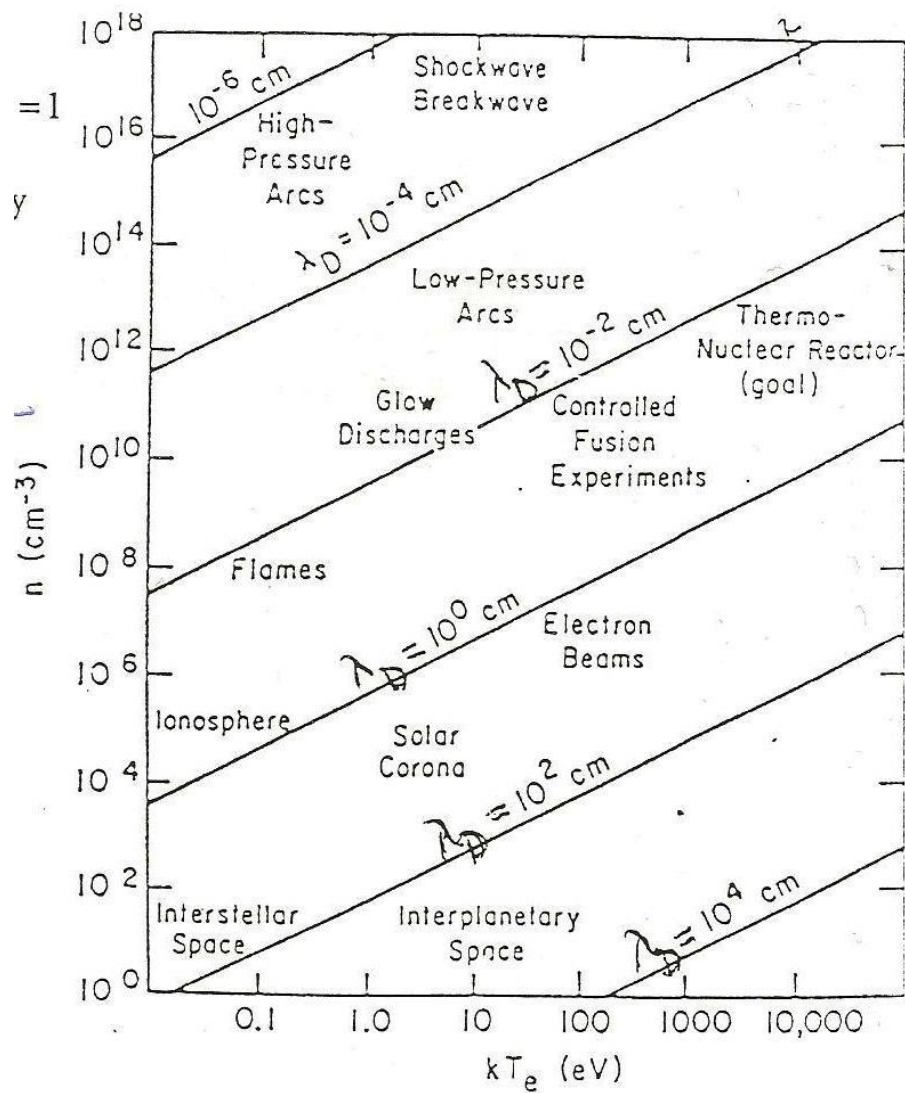
Plazma můžeme dělit na rovnovážné a nerovnovážné. Lokálně termodynamicky rovnovážné plazma je takové, ve kterém je teplota těžkých částic stejná jako teplota elektronů. Proto jej můžeme označit pojmem horké nebo termální plazma a většinou vzniká termojadernou syntézou (vysokoteplotními nebo-li jadernými výbuchy). Lokálně termodynamicky nerovnovážné plazma má tu vlastnost, že teplota těžkých částic se podstatně liší od teploty elektronů. Z toho důvodu můžeme toto plazma využívat při mnohých chemických reakcích.[12]

Složení nízkoteplotního plazmatu je zřejmé z následujícího schématu:

$A, A(S_1), A(S_2), \dots, A(S_n)$	excitanty do singletových (S) a tripletových (T)
$A, A(T_1), A(T_2), \dots, A(T_n)$	stavů
$A^{(-)}$	všechny excitanty do singletových a tripletových stavů
$A^{(+)}$	všechny excitanty do singletových a tripletových stavů
$e^-$	volné elektrony o různé kinetické energii
$\sum h\nu_i$	elektromagnetické záření

Z hlediska formální systematiky možno uvést následující dělení:

- 1) výboje vyvolané stejnosměrným proudem
  - nízkotlaké
  - vysokotlaké
- 2) výboje vyvolané účinkem střídavého proudu
  - nízkofrekvenční (nízkotlaké, vysokotlaké)
  - vysokofrekvenční (nízkotlaké, vysokotlaké)
- 3) podle časové charakteristiky emitovaného záření
  - ustálené výboje (kontinuální)
  - pulzní výboje (diskontinuální)
- 4) podle voltampérové charakteristiky
  - elektronové paprsky
  - plameny
  - doutnavé výboje
  - nízkotlaké oblouky
  - řízená termojaderná syntéza
  - kosmické záření



Obrázek 6: Závislost hustoty částic na teplotě elektronů pro jednotlivé druhy plazmatu

( $\lambda_D$  – Debyeova délka) [12]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 4 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ

Polymerní filmy se nejčastěji připravují odpařením rozpouštědla z roztoků polymerů ve vhodných rozpouštědlech, ve kterých je zaručena maximální možná expanze řetězových molekul do formy solvatovaných klubek. V případě našeho zadání se jedná o hydroxyethylcelulózu (HEC) a atelokolagen. Obě makromolekulární látky jsou rozpustné ve vodě resp. ve zředěných vodných roztocích uni-univalentních elektrolytů. Z širšího fyziologického hlediska pro bioaktivní aplikace přichází do úvahy jako elektrolyt NaCl. Rozpustnost makromolekulárních látek je determinována nejen kvalitou rozpouštědla a vhodnými termodynamickými podmínkami (T, P), ale v případě polymerů i hodnotou molekulové hmotnosti a stupněm rozvětvení lineárních řetězců. Délka bočních segmentů vedle tohoto účinku může mít i vliv na makroskopické vlastnosti hotového filmu (optická izotropnost, neizotropnost, povrchový reliéf aj.).

V této práci použité roztoky HEC a atelokolagenu obsahují 4 hmot.% původně tuhé fáze. Při přípravě těchto roztoků použité intenzivní míchání nepřesáhlo hodnoty vedoucí k mechanické degradaci polymerů. Připravené roztoky byly filtrovány přes keramický filtr G<sub>1</sub> a po této operaci odlévány do pečlivě přečistěných Petriho misek o průměru 5 cm. Odpařování probíhalo na stole zabezpečeném proti otřesům elastickým podložím. Teplota, při které byly filmy připravovány byla 25 °C.

U připravených filmů byl hodnocen povrchový vzhled mikroskopicky a celková izotropie, dále byly snímány UV - VIS spektra a spektra FT - IR. Vyhodnocení těchto vlastností je uvedeno v diskuzi výsledků.

### 4.1 Použité přístroje

#### UV - VIS spektrometr

Hermo Spektrometr Hélios Alpha je přístroj vyrobený firmou Thermo Scientific používaný pro měření UV - VIS spekter. Jedná se dvoupaprskový skenovací spektrofotometr, který nachází využití ve výzkumných i průmyslových laboratořích. Přístroj měří vlnové délky v rozsahu 190 – 1100 nm. Ovládání je možno provádět díky integrovaným ovládacím panelům přímo na přístroji nebo můžeme zvolit ovládání za pomoci osobního počítače. Monochromátor má vysoké rozlišení a šterbina je široká 2 nm. Celý systém je sestaven z pěti

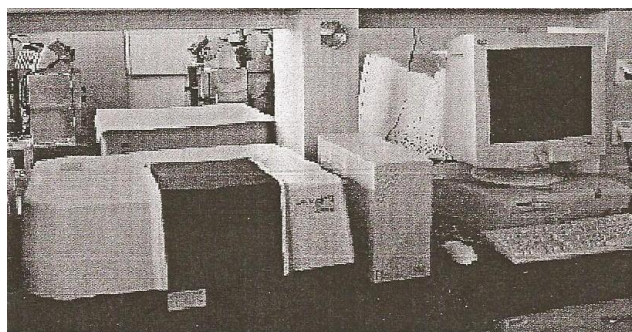
základních částí: spektrometr s integrovanou klávesnicí, LCD displej, disketová jednotka (1,44 MB), ovládací program a výstupní zařízení.



Obrázek 7: UV – VIS spektrometr Hélios Alpha

### **FT – IR spektrometr**

Je to přístroj, který měří IČ spektra v rozsahu  $7800 - 350 \text{ cm}^{-1}$ . Konkrétně se jedná o typ FTIR-8601 PC vyrobený firmou SHIMADZU. Přístroj umožňuje provádět jak kvalitativní tak kvantitativní analýzu. Veškeré operace se provádí v systému MS-Windows. Tento infračervený spektrometr je opatřen softwarem Hyper-IR, proto je možné dosáhnout vysoké úrovně zpracovatelnosti funkcí např. Kramers Kronig analýza, ATR korekce, vyhledávání spektra nebo detekce pomocí multilineární detekce.



Obrázek 8: FT – IR spektrometr FTIR-8601

### **Termická analýza**

DTG - 60 od firmy SHIMADZU je přístroj používaný k termické analýze. Jedná se o simultánní DTA - TG. Rozsah teplot, ve kterém se měří je asi  $20 - 1100^\circ\text{C}$ . Citlivost vah

je 0,001 mg. U DTA se jako detektor používá termočlánek (Pt + 10% Pt/Rh). Měření se provádí v atmosféře vzduchu nebo v inertní atmosféře N<sub>2</sub>.



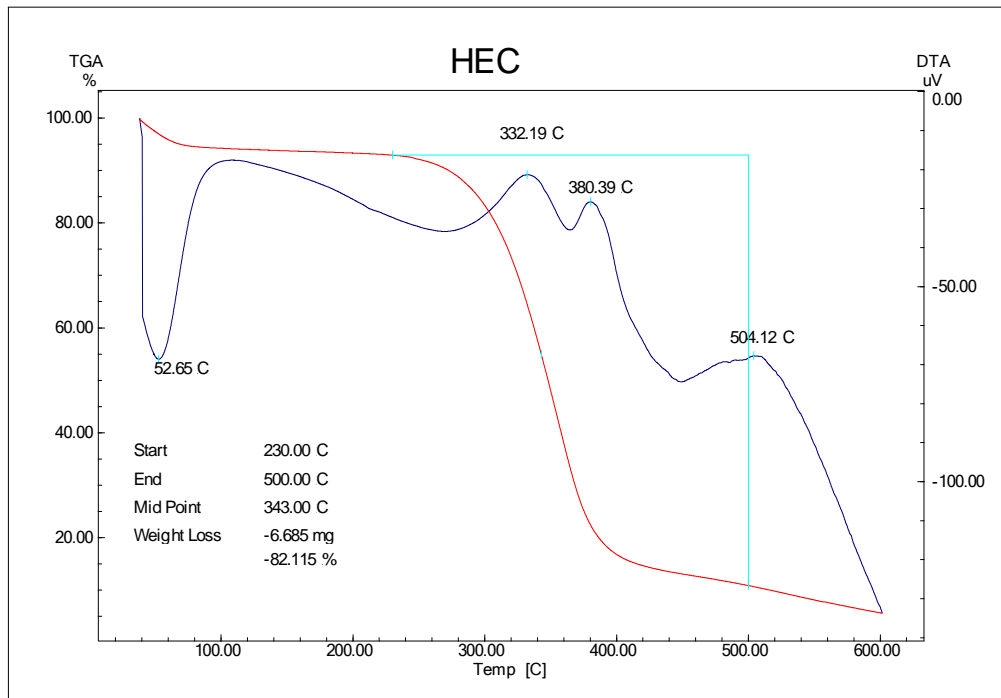
Obrázek 9: DTG - 60 k termické analýze

## 5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

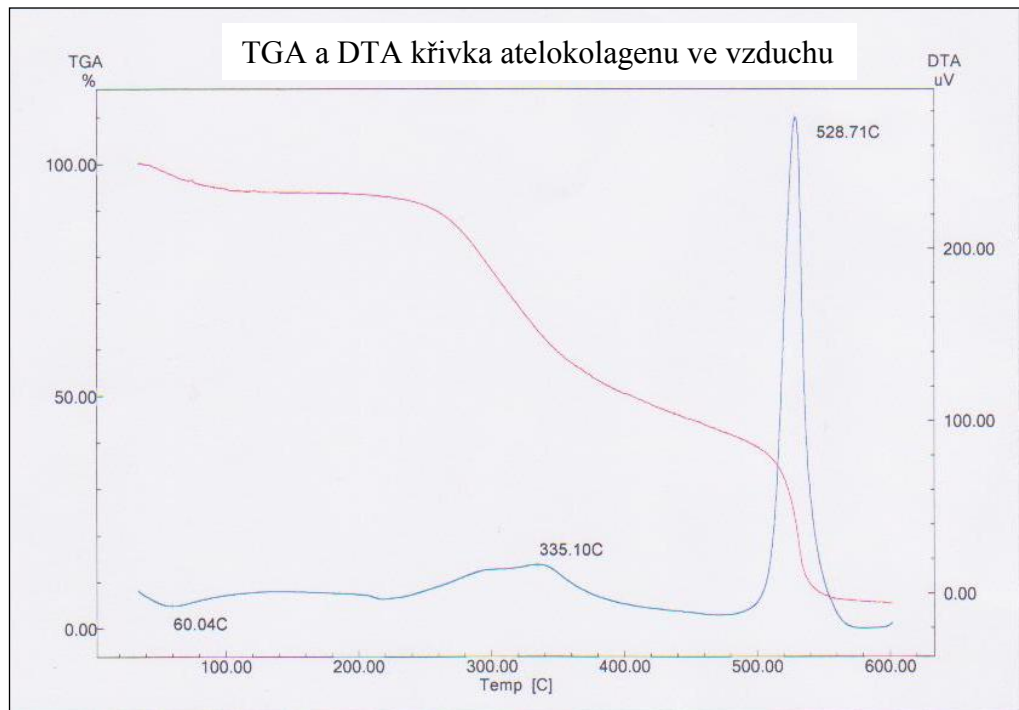
Cílem této bakalářské práce bylo seznámit se s obsahem a metodikou konání fotochemického experimentu na základě studia fundamentálních zdrojů, především knižních a referátových. Byla studována dostupná odborná literatura a shromážděny poznatky potřebné pro přípravu zadání diplomové práce, která umožní prošetření kroupaundování dvou aktivních biopolymerů: atelokolagen (proteinický typ) a derivát celulózy - HEC.

K charakterizaci termicky stimulovaných procesů degradace obou polymerů byla využita TGA a DTA metoda. Z obrázku 10 je zřejmé, že znatelný tepelný rozklad hydroxyethyl celulózy začíná již při teplotě 230 °C. Křivka  $TGA=f(T)$  se vyznačuje inflexním bodem při teplotě 343 °C a proces termického rozkladu pozvolna vyhasíná při teplotě 390 °C a pokračuje lineárním plató až do 600 °C. Z DTA křivky je zřejmé, že první relativní extrém při 52,65 °C souvisí s odplyněním tuhé polymerní fáze od sorbovaného  $CO_2$ ,  $N_2$  a  $O_2$ . Vzhledem na aplikaci vysušeného vzorku malý pokles v oblasti 90 - 80 % polymerní hmoty souvisí zřejmě s uvolněním koordinačně vázané vody. Proces končí při 290 °C, po kterém následuje přeskupení segmentů, řetězových molekul HEC a následná oxidace vedoucí ke vzniku relativních extrémů při 332 °C a 380 °C. Další pokles DTA křivky od 380 °C do 450 °C souvisí s možností průběhu oscilačních reakcí ve smyslu teorie Žabotinského a Bělovsova. Po dehydrataci původního řetězce HEC nastává mírná adice plynů na dvojitě vazby s maximem při 500 °C. Finální křivka procesu končí po lineárním spádu v závislosti  $DTA=f(T)$ .

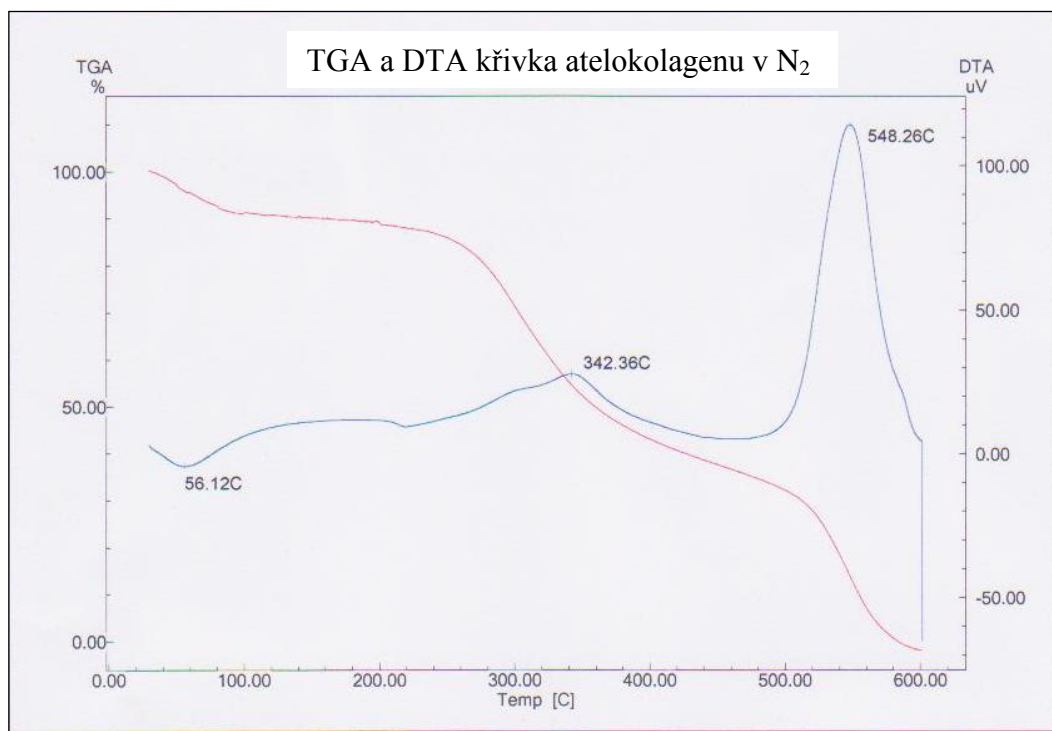
Termogravimetrické křivky TGA a DTA atelokolagenu typu I získané v inertní atmosféře dusíku a na vzduchu jsou vedeny na obrázku 11 a 12. Procesní parametry sledují v případě dusíkové atmosféry jednoduchý exponenciální průběh začínající téměř lineárním poklesem hmotnosti vzorků (platí pro oba případy atmosfér) v rozsahu teplot od 25 °C - 200 °C, za kterým následuje exponenciální pokles hmotností v důsledku termického rozkladu v rozmezí teplot 200°C - 460 °C. Prudký spád hmotnosti od 510 °C - 600 °C zřejmě souvisí s totálním splynováním polymerní matrice na  $H_2O$  a  $CO_2$ . V případě dusíkové atmosféry je proces téměř totožný s atmosférou směsi  $O_2 + N_2$  (vzduch). Jenom strmost spádu TGA při teplotě 500°C - 530 °C je v případě přítomnosti  $O_2$  podstatně strmější. Rozsahy teplot a váhové úbytky měřeného materiálu jsou popsány v tabulce 2. Teplota ohřevu byla 10°C za minutu.



Obrázek 10: Termická analýza – TGA a DTA křivka HEC v atmosféře N<sub>2</sub>

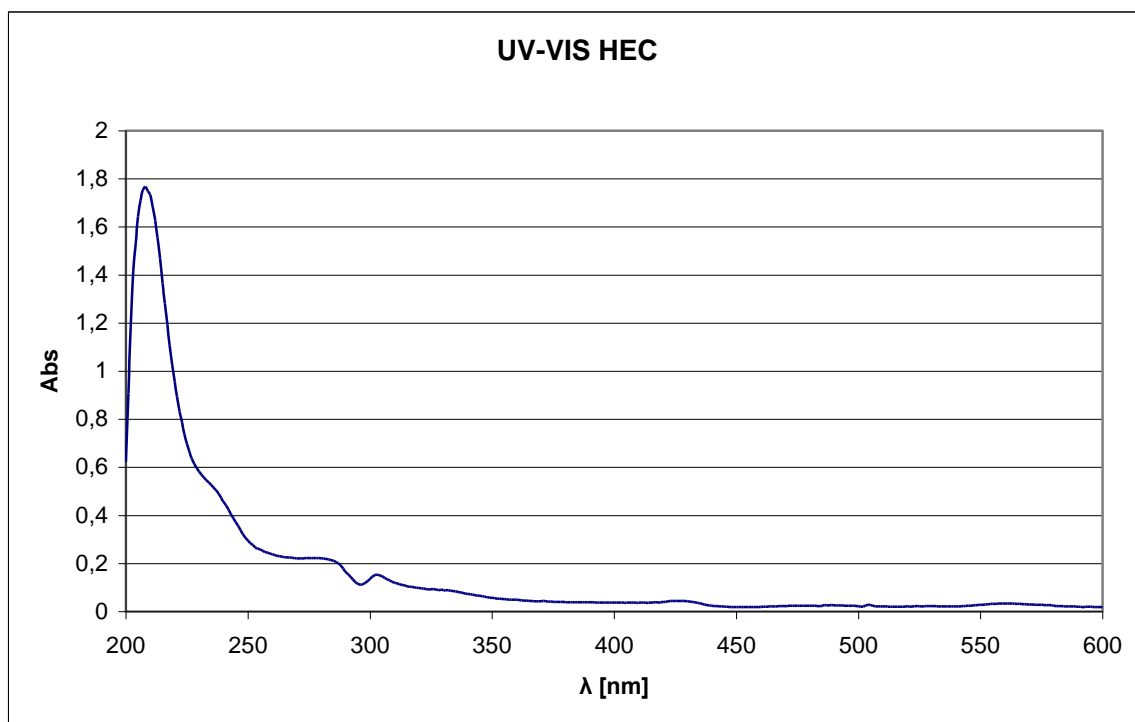


Obrázek 11: Termická analýza – TGA a DTA křivka atelokolagenu v atmosféře vzduchu

Obrázek 12: Termická analýza – TGA a DTA křivka atelokolagenu v atmosféře N<sub>2</sub>Tabulka 2: Teplotní rozsahy a váhové úbytky atelokolagenu v atmosférách N<sub>2</sub> a vzduchu

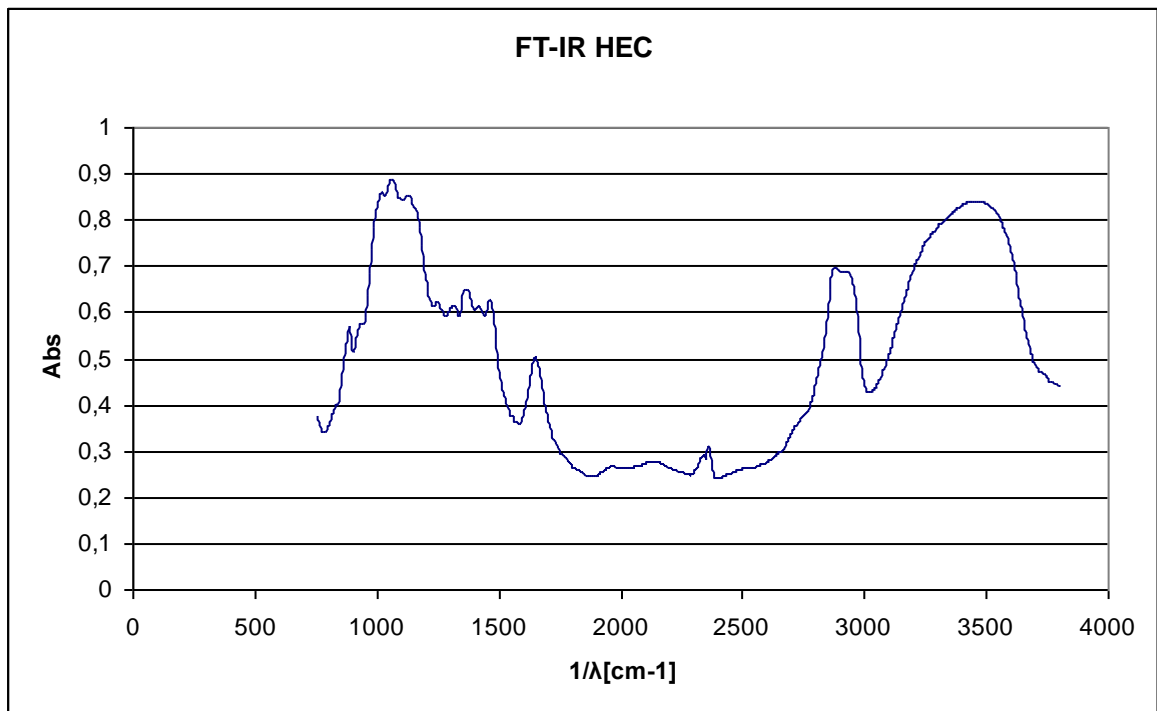
Materiál atelokolagen	Rozsah teplot	Úbytek v [%] N <sub>2</sub>	Úbytek v [%] vzduch
1.step	25-200	-10,122	-6,543
2.step	200-460	-50,972	-49,691
3.step	460-600	-38,531	-38,395

UV spektrum HEC 250 L (Hercules inc.) je na obrázku 13. Spektrum se vyznačuje zřetelným relativním extrémem při vlnové délce 200 nm. Široký zřetelně Gausovsky profilovaný absorpční pás maximem při 205 nm zahrnuje všechny typy možných přechodů od  $n-\pi^*$ , volných elektronových párů na O<sub>2</sub> až po  $\pi-\pi^*$  odpovídající přítomným karboxylovým a hydroxylovým skupinám. Z tohoto záznamu vyplývá, že optimální vlnovou délkou pro excitaci molekuly HEC je záření v rozmezí 190 – 210 nm.



Obrázek 13: UV spektrum HEC 250 L

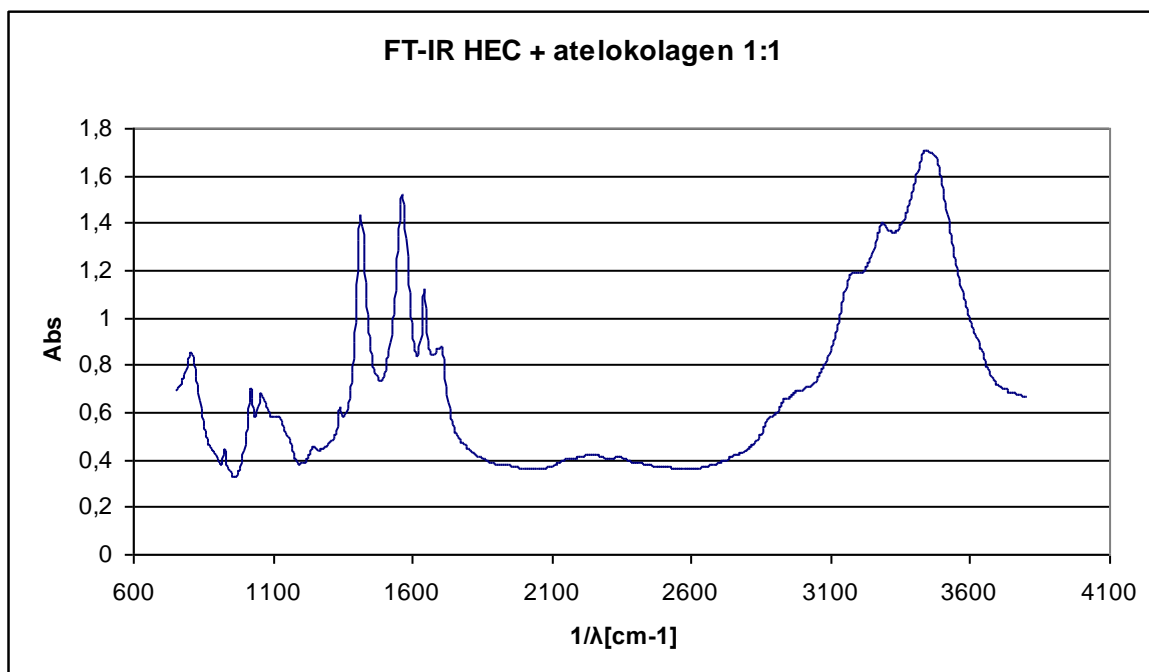
FTIR spektrum HEC na obrázku 14 bylo měřeno v rozmezí vlnočtů  $750 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ . Pro spektrum je charakteristická přítomnost absorpčních pásů charakterizujících vibrační stavy hydroxylových skupin primárních, sekundárních a terciálních alkoholů, čemuž odpovídá i absorpční pás při  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , který je v literatuře charakterizován jako pás nevazbové interakce primárních alkoholů. Zřetelný pás v oblasti  $2700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  zřejmě přísluší přítomným karbonylovým skupinám a jejich sdruženým frekvenčním valenčním a nevalenčním pásům v této skupině. Složený pás v oblasti  $700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  zahrnuje pestrou škálu vibračních frekvencí možných skupin glykozidické struktury.



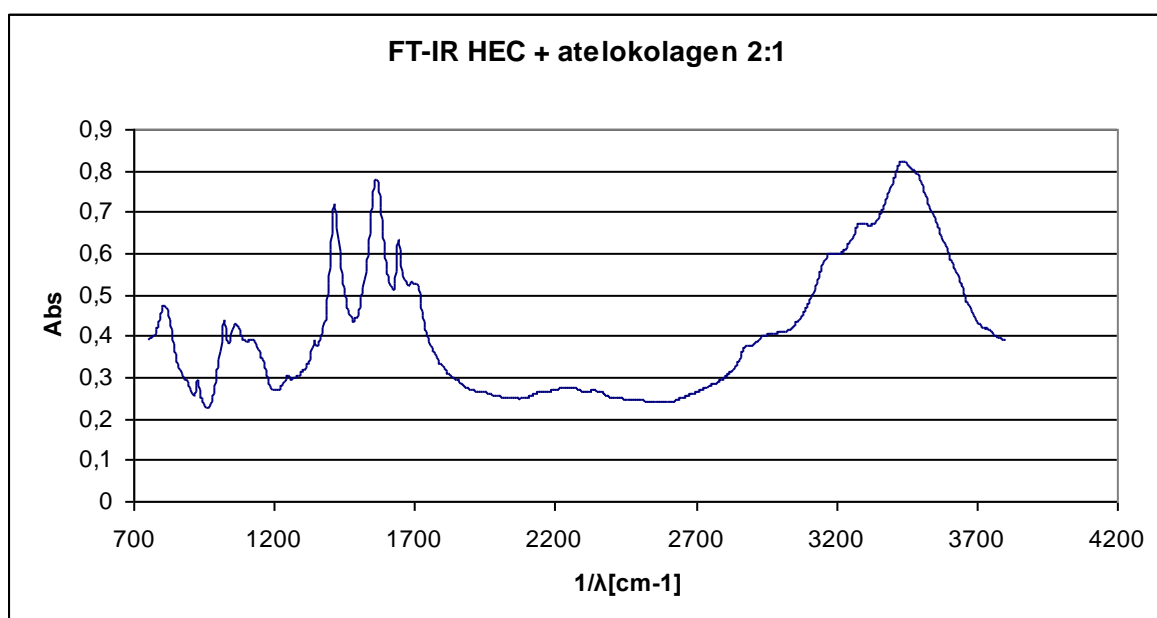
Obrázek 14: FTIR spektrum HEC 250 L

Na spektru obrázku 15 pro směsný systém HEC + atelokolagen (1:1) je patrná rozdílná deformace jak pásů v oblasti  $2700 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ , tak zřetelné vydělení vlnočtů absorpčního pásu v oblasti  $800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ . To může souviset s rozvolněním spirálové struktury atelokolagenu po odstranění vodíkových můstků zprostředkovatelných sorbovanou vodou mezi řetězci, především atelokolagenu. Tomu nasvědčuje i spektrum kompaundu HEC a atelokolagen partnerů se vzájemným poměrem 2:1 na obrázku 16.





Obrázek 15: FTIR spektrum směsi HEC + atelokolagen v poměru 1:1



Obrázek 16: FTIR spektrum směsi HEC + atelokolagen v poměru 2:1

## ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce svým základním charakterem stručně pojednává o některých možných fotochemických transformacích v polymerní hmotě bioaktivních makromolekul – HEC a atelokolagen I. Byl ověřen postup aplikace termogravimetrické analýzy těchto systémů pro individuální složky i jejich směsy. Identifikace procesů termické případně fotochemické destrukce uvedených vzorků je možná na základě UV a IR spekter. Specifickým problémem je nutnost dokonalé homogenizace obou partnerů a jejich vzájemného difúzního propojení. Za tímto cílem byla testována různá rozpouštědla, mezi kterými dominantní uplatnění však mohou mít jen vodné roztoky stabilizující pH systému.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SERPONE, N.; PELLIZETTI, E. *Photocatalyses fundamentals and applicaions*. New York : J.Wiley, (1989).
- [2] BREZOVÁ, V.; ČEPPAN, M.; LAPČÍK, L. *Fotochemické transformácie monosacharidov a disacharidov*. : Chem.listy 87, (1993).
- [3] LAPČÍK, L. *Physical chemistry of interphase phenomena and their application*. DrSc. Dizertace, STU Bratislava (1983)
- [4] LAPČÍK, L.; BLECHA, J.; PERLÁČ, J. *Cellulose chemical technology*. 18.367 s. (1984)
- [5] ROHATGI-MECKHERGEL. *Fundamentals of photochemistry*. J.Wiley, New Delhi (1978)
- [6] PELIKÁN,P.,LAPČÍK, L.,ČEPPAN,M. *Charge distribution in model organic polymers*. : Chem.papers, 43, 229-237 (1989)
- [7] LAPČÍK,L,HROŇKOVÁ,J.,ČEPPAN,M.,VESELÝ,M.. *Fotochemické procesy-laboratorní cvičení*. SVŠT, Bratislava
- [8] KAPLANOVÁ, M. *UV a EB zářením vytvrzované tiskové barvy*.: Licenční studium, (2004).
- [9] <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/07-Kinetika2.pdf> (21.05.2010)
- [10] LAPČÍK, L.; PELIKÁN, O.; ČEPPAN, M. *Fotochemické procesy*. Bratislava : Alfa, (1989).
- [11] HRDLOVIČ, P. *Svetlom iniciované procesy v polyméroch : fotofyzikálne a fotochemické aspekty*. Brno : (2000).
- [12] LAPČÍK, L.; LEHOCKÝ, M.; LAPČÍKOVÁ, B. *Plazmochemie : interní publikace*. UTB : (2000).
- [13] ČEPPAN,M. *Dizertační práce*. CHFT SVŠT, Bratislava (1985)
- [14] LAPČÍK, L.; BLAŽEJ, A.; LODES, A.; ČEPPAN, M.; VALÁŠEK, J.; ŠKYRТА, J. *CS patent 201102*. (1980)
- [15] TURRO, N.J. *Photochemocal reactions of organic molekuls*. J.Willey. New York. (1969)
- [16] RABEK, J.F. *Experimental metods in fotochemistry and photofyzics*. J.Willey. New York. (1982)

[17] [bart.chemi.muni.cz/courses/1a2.pdf](http://bart.chemi.muni.cz/courses/1a2.pdf) (20.05.2010)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

EMZ	Elektromagnetické záření.
FTIR	Fourier transform - infra red
HEC	Hydroxyethylcelulóza.
IČ	Infračervená oblast spektra.
S	Singlet.
T	Triplet.
TG	Termogravimetrie.
UV	Ultrafialová oblast spektra.
VIS	Viditelná oblast spektra.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1: Překryv emisního spektra zdroje záření a absorpčního spektra látky[8] .....	12
Obrázek 2: UV absorpční spektrum BA v n-heptanu .....	17
Obrázek 3: UV absorpční spektrum filmu z CMC + BA .....	18
Obrázek 4: Grafické znázornění elektromagnetického záření .....	22
Obrázek 5: Jablonskiho diagram [17] .....	27
Obrázek 6: Závislost hustoty částic na teplotě elektronů pro jednotlivé druhy plazmatu .....	39
Obrázek 7: UV – VIS spektrometr Hélios Alpha .....	42
Obrázek 8: FT – IR spektrometr FTIR-8601 .....	42
Obrázek 9: DTG - 60 k termické analýze .....	43
Obrázek 10: Termická analýza – TGA a DTA křivka HEC v atmosféře N <sub>2</sub> .....	45
Obrázek 11: Termická analýza – TGA a DTA křivka atelokolagenu v atmosféře vzduchu .....	45
Obrázek 12: Termická analýza – TGA a DTA křivka atelokolagenu v atmosféře N <sub>2</sub> .....	46
Obrázek 13: UV spektrum HEC 250 L .....	47
Obrázek 14: FTIR spektrum HEC 250 L .....	48
Obrázek 15: FTIR spektrum směsi HEC + atelokolagen v poměru 1:1 .....	49
Obrázek 16: FTIR spektrum směsi HEC + atelokolagen v poměru 2:1 .....	49

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Přehled základních chromoforů.....	19
Tabulka 2: Teplotní rozsahy a váhové úbytky atelokolagenu v atmosférách N <sub>2</sub> a vzduchu .....	46

## SEZNAM PŘÍLOH