

# Wielokationowe pochodne barwników styrylopirydyniowych jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących polimeryzację rodnikową TMPTA

Beata JĘDRZEJEWSKA, Jolanta KAPELA - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 249-254

## I. Wprowadzenie

Fotoinicjowana polimeryzacja znajduje wiele praktycznych zastosowań, m.in. w powłokach, w produkcji klejów, atramentów, optycznych falowodów i w mikroelektronice. Większość komercyjnych fotoinicjatorów, to związki organiczne, które tworzą wolne rodniki i/lub jony pod wpływem naświetlania. Powszechnie stosowane wolnorodnikowe fotoinicjatory obejmują benzoinę i jej pochodne, benzil, acetofenon i jego pochodne, układy: aromatyczny keton/amina, podczas gdy sole oniove, do których należą sole jodoniowe, sulfonowe i alkoksypirydyniowe, reprezentują fotoinicjatory kationowe [1 ÷ 7].

Proces polimeryzacji może być zainicjowany w wyniku bezpośredniej fotolizy prekursora, prowadzącej do utworzenia wolnych rodników w wyniku dysocjacji wiązania, lub rodniki mogą być wytworzone w procesach dwucząsteczkowych. Panchromatyczna sensybilizacja reakcji polimeryzacji często wymaga obecności odpowiedniego barwnika jako absorbera promieniowania, który może albo przenosić energię, albo ulegać procesowi przeniesienia elektronu [1, 4, 6].

Proces fotoindukowanego międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu (PET) jest nieklasycznym, endotermicznym procesem przeniesienia energii, w którym pochłonięty kwant promieniowania inicjuje przeniesienie elektronu z cząsteczki donora elektronu do cząsteczki akceptora elektronu. Ten proces jest możliwy, gdyż stany wzbudzone elektronowo, to stany o większym powinowactwie do elektronu i mniejszych potencjałach jonizacji, co sprawia, że cząsteczki wzbudzone elektronowo są lepszymi utleniaczami i reduktorami aniżeli cząsteczki w stanie podstawowym [6].

Biorąc pod uwagę oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy chromoforem a donorem elektronu, pary fotoredoks stosowane jako barwnikowe fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej, można podzielić na trzy zasadnicze grupy [6]:

1. Fotoinicjujące pary donorowo-akceptorowe z elektrostatycznym oddziaływaniem w stanie podstawowym, ale dające neutralne produkty po procesie przeniesienia elektronu
2. Fotoinicjujące pary donorowo-akceptorowe bez elektrostatycznego oddziaływania w stanie podstawowym i po procesie przeniesienia elektronu
3. Fotoinicjujące pary donorowo-akceptorowe bez oddziaływań elektrostatycznych w stanie podstawowym, tworzące po procesie przeniesienia elektronu stabilizowaną przez rozpuszczalnik parę rodnikojonów.

W literaturze można znaleźć szereg doniesień na temat badań prowadzonych nad barwnikowymi fotoinicjatorami tworzącymi wolne rodniki w wyniku procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu. Należą do nich barwniki akrydynowe, ksantenowe i tiazynowe, opisane po raz pierwszy przez Ostera [2]. Poza tym, szeroką grupę stanowią pochodne fluoronu [8], barwniki cyjaninowe [9, 10], piren [11], safrania T [12], a także barwniki oparte na szkielecie chinoksaliny [13] oraz wiele innych [5]. Barwniki te działają jako pierwotne absorbery promieniowania elektromagnetycznego, będąc jednocześnie akceptorem elektronu w stanie wzbudzonym.

Trzeba podkreślić, że badania związane z fotochemią barwników jako uczulających fotoinicjatorów, skupione są głównie na rozwoju

nowych, pierwotnych absorberów światła, które mogą zarówno poszerzać zakres absorpcji światła jak i zwiększać wydajność procesu fotoinicjowania.

W artykule opisano właściwości fotoinicjujące barwników hemicyjaninowych o różnych strukturach (absorbery promieniowania) w połączeniu z anionem *n*-butylotrifenyloboranowym (koinicjatorem). Struktury użytych absorberów promieniowania przedstawione są na schemacie 1.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Stosowane materiały

Monomer, triakrylan 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA), wszystkie odczynniki i rozpuszczalniki zakupiono w Aldrich Chemical Co. Stosowane odczynniki nie były oczyszczane. Jako koinicjator (donor elektronu) zastosowano tetrametyloamino-*n*-butylotrifenyloboran (B2).

### 2.2. Aparatura i metodyka badań

#### 2.2.1. Badania spektroskopowe

Elektronowe widma absorpcyjne i widma fluorescencji zostały zarejestrowane odpowiednio na spektrofotometrze Shimadzu UV-Vis Multispec-1501 i Hitachi F-4500. Do pomiarów wykorzystano roztwory przygotowane w *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) i tetrahydrofuranie (THF).

#### 2.2.2. Pomiary elektrochemiczne

Pomiary potencjałów utleniania i redukcji badanych związków wykonano w roztworze 0,1 M nadchloranu tetrabutylamonowego w bezwodnym acetonitrylu przy użyciu cyklowoltamperometru Cypress System Model CS-1090, z zastosowaniem dyskowej elektrody platynowej (1,6 mm) jako elektrody roboczej, elektrody chlorosrebrowej jako elektrody odniesienia oraz porównawczej elektrody platynowej.

#### 2.2.3. Badanie kinetyki polimeryzacji

Do badań procesu polimeryzacji stosowano kompozycję składającą się z 0,1 ml rozpuszczalnika 1-metylo-2-pirolidonu (MP) i 0,9 ml monomeru triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA). Jako inicjator polimeryzacji stosowano sól boranową barwnika hemicyjaninowego. Jej stężenie w kompozycji polimerowej wynosiło 0,0005 mol/dm<sup>3</sup>. Jako odnośnik stosowano analogicznie przygotowane kompozycje, zawierające zamiast soli boranowej, jodki lub bromki hemicyjaninowe (barwnik bez donora elektronów). Mieszaninę polimerową naświetlano laserem argonowym o natężeniu wiązki promieniowania 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Badania kinetyki polimeryzacji rodnikowej prowadzono w oparciu o metodę kalorymetrii różnicowej na skaningowym kalorymetrze różnicowym DSC 2010 firmy TA Instruments. Pomiar polegał na rejestracji – w trakcie przebiegu reakcji polimeryzacji – zmian temperatury i ciepła na dwóch termoparach, na których umieszczono w tygielkach aluminiowych badane próbki (0,035 ± 0,002 g). Jako źródło światła zastosowano laser argonowy Model Melles Griot 43 series, który emituje

wiązkę o długości fali 514 nm i natężeniu 100 mW/cm<sup>2</sup>. Do pomiaru natężenia światła użyto miernik Fieldmaster firmy Coherent z czujnikiem typu LM-3.

Szybkość polimeryzacji ( $R_p$ ) obliczono z równania (1), w którym  $dH/dt$ , to maksymalna wartość ciepła wydzielona podczas reakcji;  $\Delta H_p^{theor}$ , to wartość teoretyczna entalpii odpowiadającej całkowitej konwersji wiązań podwójnych w akrylannie ( $\Delta H_p^{theor} = 78,2$  kJ/mol [27]).

$$R_p = \left( \frac{dH}{dt} \right) \frac{1}{\Delta H_p^{theor}} \quad (1)$$

Ilość ciepła wydzielona w czasie polimeryzacji jest wprost proporcjonalna do liczby przereagowanych grup winylowych. Poprzez wyznaczenie pola powierzchni pod krzywą kinetyczną można, na podstawie równania (2), określić stopień konwersji wiązań podwójnych w monomerze (C) lub postęp reakcji:

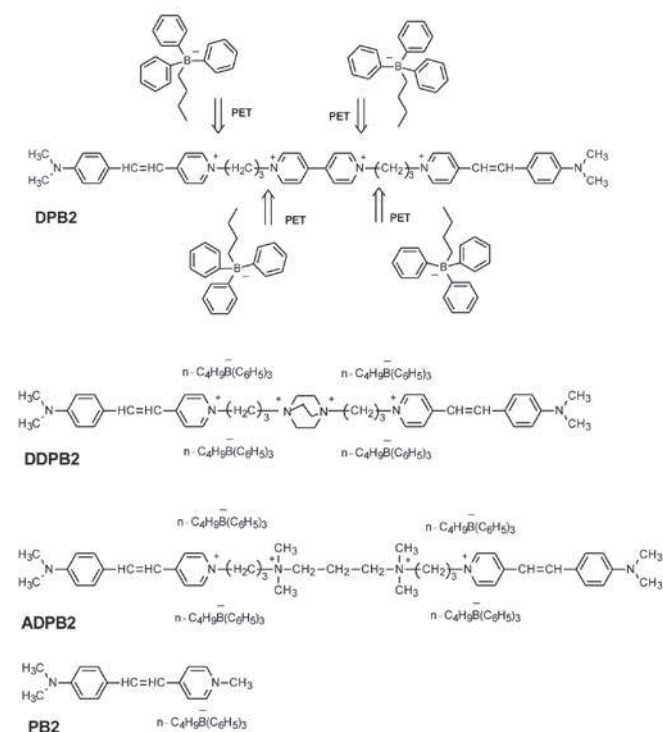
$$C = \frac{\Delta H_t \cdot M}{n \Delta H_p^{theor} m} \quad (2)$$

w której  $\Delta H_t$  to ilość ciepła wydzielona w danym czasie  $t$ ,  $M$  – masa molowa monomeru,  $m$  – masa próbki,  $n$  – liczba wiązań podwójnych w cząsteczce monomeru.

Wydajność kwantowa polimeryzacji  $\Phi_p$  jest zdefiniowana jako liczba spolimerizowanych wiązań podwójnych do liczby zaabsorbowanych kwantów promieniowania [28].

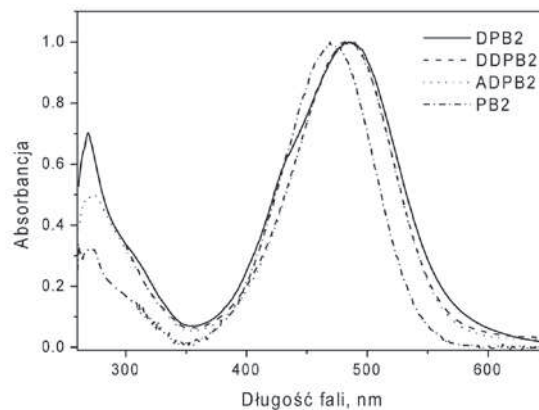
### 3. Wyniki i dyskusja

W celu analizy właściwości fotoinicjujących nowych par fotoredox, zastosowano wybrane połączenia *n*-butylo-trifenylboranu i mono- oraz czterokationowych barwników hemicyjaninowych. Struktury badanych soli są przedstawione na schemacie 1.



Schemat 1. Struktury par fotoredox badanych jako fotoinicjatory

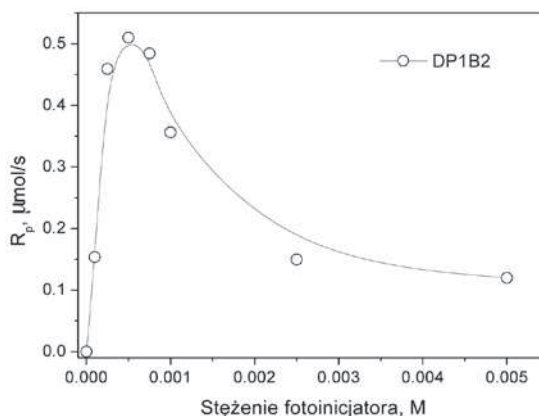
W prowadzonych badaniach polimeryzacji TMPTA fotoinicjującej przez mono- i czterokationowe borany hemicyjaninowe, jako źródło światła zastosowano laser argonowy emitujący wiązkę o długości fali 514 nm, tj. o długości fali absorbowanej przez kation barwnika (rys. 1).



Rys. 1. Znormalizowane widma absorpcji wybranych barwników hemicyjaninowych w DMF

W celu zoptymalizowania składu mieszaniny polimeryzującej, przeprowadzone zostały badania wpływu stężenia fotoinicjatora na szybkość polimeryzacji.

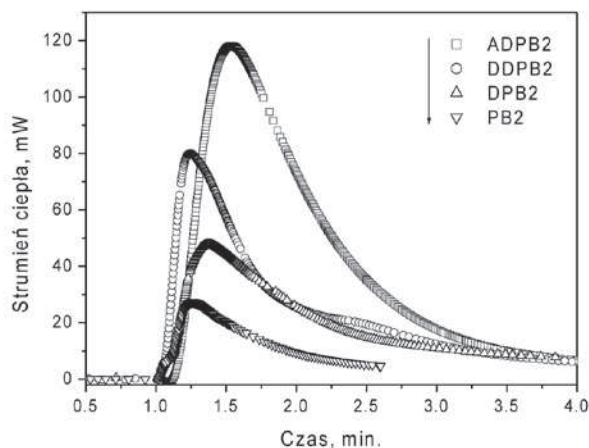
W konwencjonalnej UV-Vis fotopolimeryzacji, szybkość tego procesu wzrasta wraz ze wzrostem ilości inicjatora w mieszaninie polimeryzacyjnej. Dla małych stężeń inicjatora, szybkość polimeryzacji zazwyczaj jest niska, ponieważ absorbowana jest mała liczba kwantów promieniowania padającego na próbkę. Wzrost ilości inicjatora w mieszaninie polimeryzacyjnej, powoduje początkowo wzrost szybkości polimeryzacji do pewnej wartości granicznej, po czym, przy dalszym zwiększaniu stężenia inicjatora, obserwuje się spadek szybkości polimeryzacji, gdyż padające promieniowanie jest absorbowane tylko w warstwie przypowierzchniowej, a nie na całej grubości warstwy. Jest to przypisane tzw. efektowi filtra. Efekt ten staje się bardziej znaczący dla inicjatorów posiadających wysokie molowe współczynniki absorpcji (dla badanych barwników  $\epsilon \approx 50\,000$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) [14, 15]. Rysunek 2 przedstawia zależność szybkości polimeryzacji od stężenia inicjatora.



Rys. 2. Szybkość polimeryzacji w funkcji stężenia fotoinicjatora

Z przedstawionych na rysunku 2 zależności widać, że obserwowany przebieg jest zgodny ze wcześniejszą dyskusją. Początkowo obserwujemy wzrost szybkości polimeryzacji wraz ze zwiększaniem stężenia inicjatora aż do wartości maksymalnej, po czym następuje zmniejszenie szybkości polimeryzacji wraz ze zwiększaniem stężenia inicjatora. Pozwala to sądzić, że w danych warunkach pomiarowych, optymalne stężenie inicjatora, to  $5 \times 10^{-4}$  M, i że przy tym stężeniu całe światło padające na próbkę jest absorbowane w całej jej objętości.

Rysunek 3 przedstawia typowe krzywe kinetyczne, obserwowane w trakcie fotoinicjującej reakcji polimeryzacji mieszaniny zawierającej 0,1 ml 1-metylo-2-pirolidonu (MP) i 0,9 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA). Stężenie soli *n*-butylo-trifenylboranowej barwnika hemicyjaninowego wynosiło  $5 \times 10^{-4}$  M. Jako odnośnik stosowano analogicznie przygotowane kompozycje zawierające, zamiast soli boranowej, jodki lub bromki hemicyjaninowe (barwnik bez donora elektronów). Szybkości polimeryzacji TMPTA fotoinicjującej przez badane pary fotoredox są zestawione w tabelcy 1.



**Rys. 3.** Krzywe kinetyczne zarejestrowane podczas pomiarów ciepła wydzielającego się w trakcie polimerizacji mieszaniny TMPTA-MP (9:1) fotoinicjowanej przez borany hemicyjaninowe. Stężenie barwnika wynosiło  $5 \times 10^{-4}$  M a  $I_0 = 100$  mW/cm<sup>2</sup>. Zastosowane pary fotoredoks posiadały różne chromofory i identyczny anion boranowy (*n*-butylotryfenyloboranowy)

Z analizy danych zawartych w tabelicy I, i przebiegu krzywych kinetycznych na rysunku 3, wynika, że na zdolności fotoinicjujące polimerizację TMPTA ma wpływ budowa pary fotoredoks. Szybkość inicjowania reakcji polimerizacji przez czterokationowe fotoinicjatory jest większa niż ich monokationowego odpowiednika. Związane jest to ze zwiększeniem stężenia donora elektronu w pobliżu wzbudzonego chromoforu [16, 17].

Stopień konwersji monomeru zawierał się w granicach od 4,2% do 26,4%, podczas gdy wydajność kwantowa oscylowała w zakresie od 4,06 do 20,08 dla badanych par fotoredoks. Najlepsze zdolności fotoinicjujące polimerizację wykazywał związek ADPB2.

**Tabelica I**

**Podstawowe elektrochemiczne i termodynamiczne dane szybkości polimerizacji, stopienia konwersji monomeru i wydajności kwantowej polimerizacji, dla badanych, nowych boranów cyjaninowych**

Dye	$E_{red}(A^-/A)$ (V)	$E_{00}$ (eV) <sup>a</sup>	$\Delta G_{el}$ (eV) <sup>b</sup>	$R_p$ ( $\mu$ mol/s)	$\Phi_p$	Stopień konwersji monomeru (%)
DPB2	-0.27	2.16	-0.749	0.61	7.05	12.70
DDPB2	-0.42	2.27	-0.711	1.02	11.91	17.80
ADPB2	-0.40	2.27	-0.730	1.73	20.08	26.40
PB2	-0.41	2.30	-0.757	0.35	4.06	4.20

<sup>a</sup> wyznaczone dla (THF).

<sup>b</sup> obliczone w oparciu o równanie Rehm-Weller'a:  $E_{ox}(D/D^+) = 1.14$  V.

Wartości potencjału termodynamicznego aktywacji procesu przeniesienia elektronu,  $\Delta G_{el}$ , daje się łatwo wyznaczyć doświadczalnie, posługując się równaniem Rehma-Wellera (równanie 3) [18]:

$$\Delta G_{el} = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A) - Ze^2/\epsilon a - E_{00} \quad (3)$$

w którym  $E_{ox}(D/D^+)$ , to potencjał utlenienia donora elektronów,  $E_{red}(A^-/A)$ , to potencjał redukcji akceptora elektronów,  $E_{00}$  – energia przejścia 00,  $Ze^2/\epsilon a$ , to energia Coulombowska, która dla produktów analizowanej reakcji jest pomijalnie mała w odniesieniu do całkowitej wartości  $\Delta G_{el}$ .

Z danych zestawionych w tabelicy I wynika, że dla badanych par fotoredoks proces przeniesienia elektronu jest termodynamicznie dozwolony (wartości  $\Delta G_{el}$  są mniejsze od zera).

#### 4. Podsumowanie

Fotoinicjowanie reakcji polimerizacji przez borany hemicyjaninowe zachodzi poprzez mechanizm fotoindukowanego przeniesienia elektronu. Efektywność inicjowania polimerizacji w znaczący sposób zależy od struktury kationu barwnika, pełniącego rolę akceptora elektronu.

#### Podziękowanie

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego grant nr N N204 054135 oraz BS12/2010.

#### Literatura

- Fouassier J.-P.: *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. VCH Publishers: Carl Hanser Verlag: Munich, Vienna, New York 1995.
- Oster G.: *Dye-Sensitized Photopolymerization*. Nature 1954, **173**, 300-301.
- Eaton D. F.: *Electron transfer induced photofragmentation as a route to free radicals*. Pure Appl. Chem. 1984, **56**, 1191-1202.
- Eaton D. F.: in *Photoinduced Electron Transfer*, Mattay J. (ed.): *Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin, Germany 1990, vol. 156, p. 199.
- Dietliker K.: *Photoinitiators for free radical and cationic polymerization vol. III, Chemistry and technology of UV and EB formulation for coatings, inks and paints*. SITA Technology Ltd, London, UK 1991.
- Paczkowski J., Neckers D. C.: *Photoinduced electron transfer initiating systems for free radical polymerization*. In: *Electron Transfer in Chemistry*, Gould I. R. (ed.), Wiley-VCH: New York 2001, vol. 5, p. 516-585.
- Yagci Y., Jockusch S., Turro N. J.: *Photoinitiated polymerization: advances, challenges and opportunities*. Macromolecules 2010, **43**, 6245-6260.
- Polykarpov A.Y., Hassoon S., Neckers D. C.: *Tetramethylammonium tetraorganylborates as coinitiators with 5,7-diiodo-3-butoxy-6-fluorone in visible light polymerization of acrylates*. Macromolecules 1996, **29**, 8274-8276.
- Chatterjee S., Gottschalk P., Davis P. D., Schuster G. B.: *Electron-transfer reactions in cyanine borate ion pairs: photopolymerization initiators sensitive to visible light*. J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**, 2326-2328.
- Chatterjee S., Davis P. D., Gottschalk P., Kurz B., Yang X., Schuster G. B.: *Electron transfer and the chemistry of boranyl radicals*. J. Am. Chem. Soc. 1990, **112**, 6329.
- Encinas M. V., Lissi E. E., Majmund C., Cosa J. J.: *Photopolymerization in aqueous solutions initiated by the interaction of excited pyrene derivatives with aliphatic amines*. Macromolecules 1993, **26**, 6284-6288.
- Previtali C. M., Bertolotti S. G., Neumann M. G., Pastre I. A., Rufs A. M., Encinas M. V.: *Laser flash photolysis study of the photoinitiator system safranin T-aliphatic amines for vinyl polymerization*. Macromolecules 1994, **27**, 7454-7458.
- Kucybała Z., Pačzkowski J.: *3-Benzoyl-7-diethylamino-5-methyl-1-phenyl-1H-quinoxalin-2-one: an effective dyeing photoinitiator for free radical polymerization*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999, **128**, 135.
- Jędrzejewska B., Jeziórska J., Pačzkowski J.: *Studies on an argon laser induced photopolymerization employing both mono- and bischromophoric hemicyanine dye – borate complex as a photoinitiator*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008, **195**, 105-115.
- Jędrzejewska B., Marciniak A., Pačzkowski J.: *Studies on an argon laser induced photopolymerization employing both mono- and bischromophoric hemicyanine dye – borate complex as a photoinitiator*. Part II. Materials Chem Phys. 2008, **111**, 400-408.
- Jędrzejewska B., Tur M., Pačzkowski J.: *Styrylquinolinium borates as donor-acceptor initiators for sensitized photopolymerization of TMPTA*. Materials Chem. Phys. 2009, **117**, 448-454.
- Jędrzejewska B., Pietrzak M., Pačzkowski J.: *Tetramethylammonium phenyltrialkylborates as co-initiators with novel two-cationic styrylbenzimidazolium dyes in highly efficient, visible light polymerization of acrylate*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2010, **214**, 276-283.
- Rehm D., Weller A.: *Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer*. Isr. J. Chem. 1970, **8**, 259-271.

Dr Beata JĘDRZEJEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (1998). Doktorat na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (2004). Obecnie pracuje w Katedrze Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych UTP. Zainteresowania naukowe: fotochemia polimerów, fotoinicjatory barwnikowe, spektroskopia. Jest autorem (lub współautorem) 2 rozdziałów w monografiach, 38 artykułów w renomowanych czasopismach naukowych i 18 posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Jolanta KAPELA jest studentką, magistrantką na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy.