

Stabilizowane nanocząstki srebra jako koinicjatory kompozycji fotoinicjującej polimeryzację akrylanów

Waldemar WIŚNIEWSKI, Grzegorz NIKCZYŃSKI, Franciszek ŚCIGALSKI – Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 261-266

Wstęp

Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa jest dobrym przykładem zastosowania teorii międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu (PET) w praktyce [1, 2]. Niezbędne do zainicjowania polimeryzacji wolne rodniki powstają w wyniku procesu przeniesienia elektronu pomiędzy składnikami kompozycji fotoinicjującej. W opisie kinetyki tego procesu należy uwzględnić nie tylko proces pierwotny, związany z przeniesieniem elektronu, ale również reakcje następcze, prowadzące do powstania wolnych rodników, mających zdolność inicjowania polimeryzacji. Charakter tych reakcji jest zależny zarówno od typu donora, jak i akceptora stosowanego w kompozycji fotoinicjującej. Czynnikiem określającym szybkość polimeryzacji może być dodatkowo reaktywność wolnych rodników, utworzonych w wyniku procesów następujących po PET, a także nośniki układów fotoinicjujących, którymi mogą być cząsteczki polimerów [3]. Nośnikami takimi mogą być również nanocząstki metali szlachetnych. W dostępnej literaturze brak danych opisujących wpływ takich specyficznych nano-nośników, składników pary fotoredoks, na ich właściwości fotochemiczne i fotofizyczne, szczególnie w aspekcie ich zdolności fotoinicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. Stąd zainteresowanie nanocząstkami metali szlachetnych, a w szczególności nanocząstkami srebra tworzącymi tzw. klastry MPC's (*monolayer-protected clusters*) [4÷7]. Klastry metali szlachetnych stabilizowane cząsteczkami posiadającymi grupy tiolowe są zjawiskiem znanym w literaturze [8÷10]. Zainteresowanie nanocząstkami wzrosło po 1994 r., kiedy Schiffrin [11] opisał sposób otrzymywania stabilizowanych tiolami nanocząstek złota. Interesująca jest możliwość kontrolowania szybkości reakcji kompleksowania, dzięki której można uzyskać nanocząstki o małej dystrybucji rozmiarów i kształtów [12].

Wydajność wygaszania stanów wzbudzonych przez metal jest stosunkowo niewielka, a w wielu przypadkach pomijalnie mała [13, 14]. Stanowi on zatem odpowiednie podłoże, na którym można umieścić wszystkie substraty, niezbędne do zainicjowania procesu fotoinicjowanej polimeryzacji [15÷17]. Celem badań prezentowanych w niniejszej publikacji, było sprawdzenie możliwości zastosowania klastrów metali szlachetnych (przede wszystkim Ag) jako nośnika związków chemicznych, pełniących rolę koinicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej, oraz określenie parametrów kinetycznych tego procesu.

Część eksperymentalna

Odczynniki użyte do syntez posiadały największą z możliwych czystość i nie były dodatkowo oczyszczane. Do syntezy stabilizowanych nanocząstek srebra użyto merkaptopochodnych azoli przedstawionych w tablicy I.

Elektronowe widma absorpcyjne (UV-Vis) otrzymanej serii nanocząstek srebra stabilizowanych merkaptazolami: Ag-2-merkaptobenzimidazolu (Ag-MBI), Ag-2-merkaptobenzotiazolu (Ag-MBT), Ag-2-merkaptobenzoksazolu (Ag-MBX), Ag-2-tiouracylu (Ag-TU), wykonano używając spektrofotometru MultiSpec 1501a firmy Shimadzu. Widma w podczerwieni (FTIR) wykonano na Spektrofotometrze Bruker Vector 22 metodą pastylkowania z KBr. Badania termogravimetryczne wykonano przy użyciu Derywatografu Q-I 500 D.

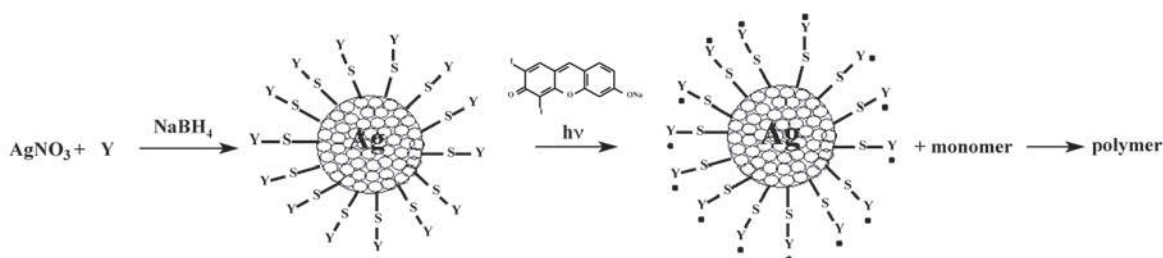
Kinetykę procesu wolnorodnikowej polimeryzacji badano w oparciu o egzotermie wygenerowane przez aparat foto-DSC zbudowany na podstawie różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 2010 firmy TA Instruments i przystosowanego do pomiarów kinetyki polimeryzacji zgodnie z opisem kalorymetru cienkowarstwowego Hoyle'go [18]. Inicjowanie procesu polimeryzacji akrylanów przeprowadzono używając argonowego lasera jonowego firmy Melles Griot system 543 seria 643, emitującego promieniowanie o długości fali 488 nm. Natężenie promieniowania wiązki lasera w trakcie całego eksperymentu wynosiło 100 mW/cm². Pomiarów natężenia promieniowania dokonano za pomocą miernika LM3 firmy Coherent.

Mieszaninę polimeryzacyjną przygotowano zgodnie z procedurą opisaną dalej. Rozpuszczono 0,0062 g inicjatora w 20 cm³ monomeru; diakrylanu glikolu polioksyetylenowego (PEGDA). Do 1,5 cm³ roztworu barwnika dodano 0,5 cm³ DMF. W tak przygotowanej kompozycji rozpuszczono stabilizowane azolami nanocząstki srebra. W kompozycji wzorcowej, nanocząstki srebra zastąpiono odpowiednią merkaptopochodną azolu. Jako inicjator (akceptor elektronu) zastosowano acylową pochodną Rózu Bengalskiego, 3-(3-metylobutoksy-5,7-dijodo-6-fluoron) (DIBF) otrzymaną zgodnie z metodą opisaną przez Tanabę i współpracowników [19].

Omówienie wyników

Syntezę nanocząstek srebra stabilizowanych merkaptopochodnymi azoli przeprowadzono w oparciu o metodę opisaną przez Kanga i Kima [20], modyfikując ją dla potrzeb eksperymentu. Otrzymaną serię stabilizowanych merkaptopochodnymi azoli klastrów nanocząstek srebra MAz-MPCs (*Mercapthoazole-Monolayer Protected Clusters*) użyto jako koinicjatorów kompozycji fotoinicjującej polimeryzację wolnorodnikową akrylanów, w obecności DIBF jako pierwotnego absorbera promieniowania. Przebieg reakcji prowadzących do otrzymania polimeru z zastosowaniem otrzymanych nanocząstek zademonstrowano na schemacie I.

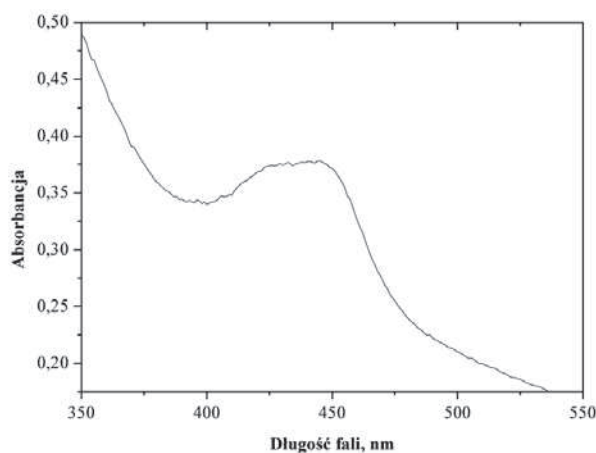
Analiza elektronowych widm absorpcji otrzymanych MAz-MPCs-ów (rys. 1) wskazała, że dla każdej z otrzymanych nanocząstek, w zakresie od 400-550 nm, występuje intensywne pasmo absorpcyjne, które



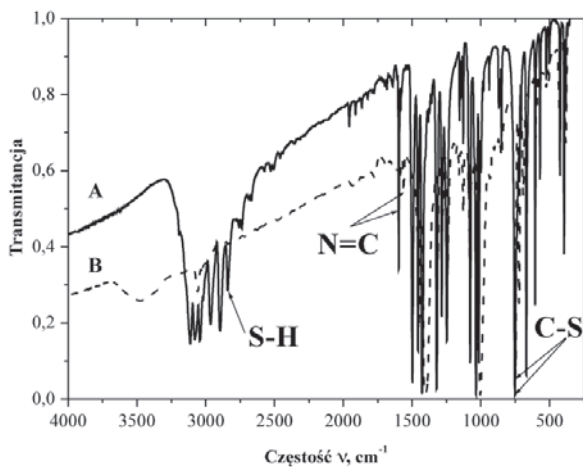
Schemat I. Przebieg reakcji prowadzących do otrzymania polimeru z zastosowaniem otrzymanych nanocząstek

przypisano charakterystycznemu dla metali szlachetnych pasmu plazmonowemu, którego szerokość zależna jest zarówno od wielkości nanocząstek jak i środowiska, w jakim występuje [12, 21]. Szczegółową charakterystykę elektronowych widm absorpcyjnych otrzymanych nanocząstek zestawiono w tabelcy 1.

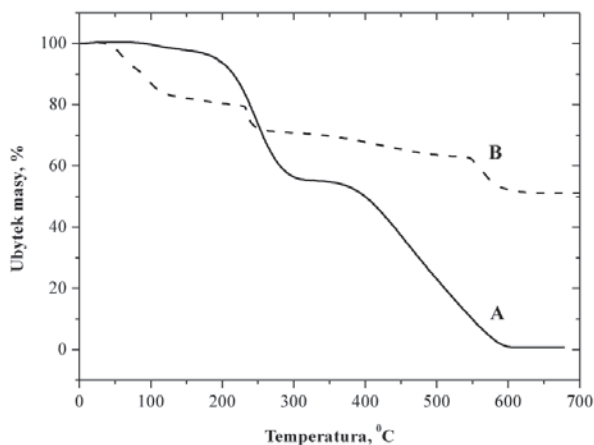
Obserwacja widm absorpcyjnych otrzymanych MAz-MPCs-ów w podczerwieni, wykazała obecność pasm odpowiadających za absorpcję grup charakterystycznych dla wolnych merkaptioazoli ($N=C$: 1580 cm^{-1} - 1650 cm^{-1} , $C-S$: 730 cm^{-1} - 760 cm^{-1}). Jednocześnie brak w otrzymanych widmach pasma absorpcyjnego, charakterystycznego dla grupy merkptonowej ($S-H$) w zakresie częstotliwości 2400 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} , wskazuje jednoznacznie na fakt, że wolne cząsteczki azoli zostały związane z powierzchnią nanocząstek Ag poprzez wiązanie merkptonowe (rys. 2, tab. 1), zgodnie z zapisem schematycznym reakcji (Schemat 1).



Rys. 1. Elektronowe widmo absorpcji Ag-2-merkaptobenzotiazolu (Ag-MBX)



Rys. 2. Widmo absorpcyjne FT-IR: (A) 2-merkaptobenzotiazolu (MBT), (B) nanocząstek Ag stabilizowanych 2-merkaptobenzotiazolem (Ag-MBT)



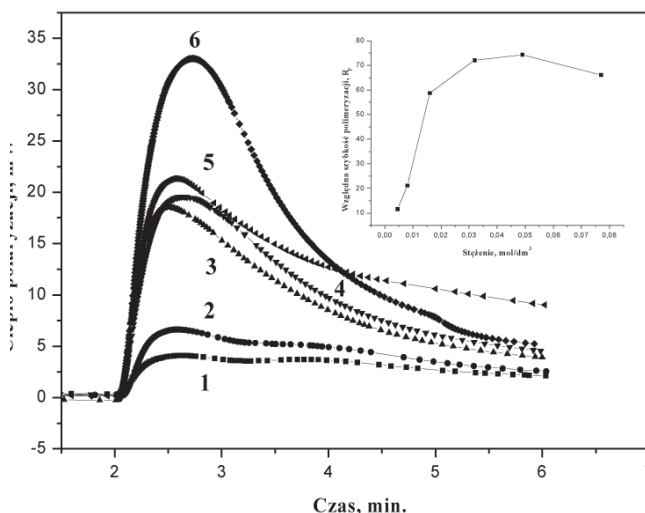
Rys. 3. Krzywe termogravimetryczne (TG): A – 2-merkaptobenzotiazolu; B – nanocząstki Ag-MBX

Stopień związania merkptioazoli przez nanocząstki Ag oceniono na podstawie analizy wyników badania dekompozycji termicznej otrzymanych MAz-MPCs-ów i czystych stabilizatorów. W zależności od użytego azolu jako stabilizatora, otrzymane wartości podstawienia mieściły się w granicach 30-55%. Przykładowe krzywe termogravimetryczne dla Ag-MBX i jego monomerycznego odpowiednika zademontrowano na rysunku 3.

Tabela 1

Zestawienie właściwości spektralnych i wartości względnych szybkości polimeryzacji R_p nanocząstek i ligandów użytych do ich stabilizacji

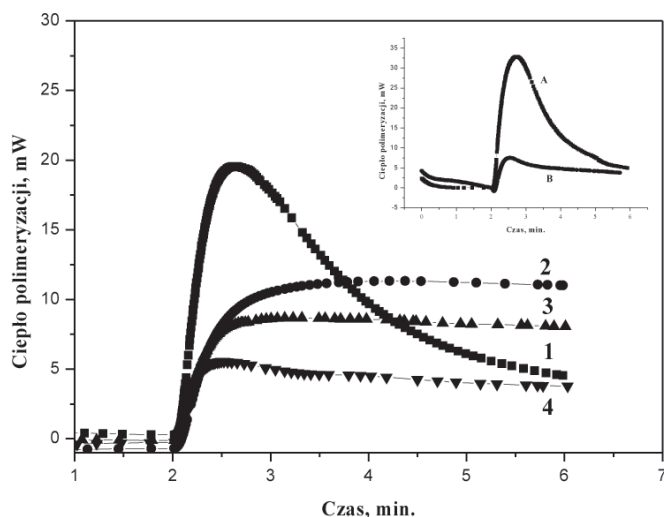
Lp.	Wzór strukturalny ligandu	Ligand Nano- cząstka	λ_{max} , nm	IR			Względna szybkość polimeryza- cji, R_p
				S-H	N=C	C-S	
1		MBI	455	2573	1626	743	19,00
		Ag-MBI		-	1617	735	21,12
2		MBT	445	2841	1589	749	10,62
		Ag-MBT		-	1597	752	19,11
3		MBX	540	2427	1633	739	23,93
		Ag-MBX		-	1619	728	74,37
4		TU	404	2665	1628	737	17,58
		Ag-TU		-	1635	756	34,00



Rys. 4. Przebieg krzywych kinetycznych polimeryzacji inicjowanej za pomocą kompozycji fotoinicjującej o składzie; DIBF ($c=45 \times 10^{-4} M$) jako inicjator, Ag-MBX jako donor elektronów (koinicjator) o stężeniach odpowiednio: (1) – $0,6 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$, (2) – $1,0 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$, (3) – $2,0 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$, (4) – $4,0 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$, (5) – $6,0 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$. (6) – $10,0 \times 10^{-6} \text{ g/dm}^3$. Wstawka: zależność względnej szybkości polimeryzacji od stężenia koinicjatora w kompozycji fotoinicjującej

Zamieszczone poniżej (rys. 4) krzywe kinetyczne szybkości polimeryzacji z użyciem kompozycji fotoinicjującej: DIBF (inicjator) i Ag-MBX jako koinicjator wskazują, że zwiększenie stężenia koinicjatora w mieszaninie polimeryzacyjnej powoduje wyraźny wzrost, zarówno sumarycznej ilości wydzielonego ciepła polimeryzacji, jak i kąta nachylenia krzywej kinetycznej polimeryzacji, którego wartość tangensa nachylenia przyjęto za względną szybkość procesu polimeryzacji R_p .

Na szybkość polimeryzacji wpływa również rodzaj stosowanego donora elektronów w kompozycji fotoinicjującej. Porównanie wartości względnych szybkości polimeryzacji dla kompozycji fotoinicjujących o różnym koinicjatorze wskazuje, że spośród przebadanych układów najlepsze właściwości fotoinicjujące posiada kompozycja fotoinicjująca z Ag-MBX jako donorem elektronów. Wartości względnych szybkości polimeryzacji pozostałych kompozycji polimeryzacyjnych są dwu- trzykrotnie niższe (rys. 5, tab. 1).



Rys. 5. Przebieg krzywych kinetycznych polimeryzacji PEGDA przy użyciu: (1) Ag-MBX, (2) Ag-MBO, (3) Ag-MBT, (4) Ag-MU jako koinicjatora i DIBF jako inicjatora kompozycji fotoinicjującej. Wstawka: krzywe kinetyczne polimeryzacji PEGDA z zastosowaniem; (A) Ag-MBX i (B) MBX jako koinicjatora

Porównanie krzywych kinetycznych procesu polimeryzacji przy zastosowaniu wolnych ligandów i odpowiadających im MAz-MPCs-ów jako donorów elektronu w kompozycji fotoinicjującej (wstawka rys. 5, tab. 1) wskazuje jednoznacznie, że otrzymane nanocząstki wykazują znacznie lepsze właściwości koinicjujące niż wolne merkaptazoale. Względne szybkości polimeryzacji podobnie jak i wartości wydzielonego ciepła w procesie polimeryzacji były wyraźnie wyższe w przypadku kompozycji fotoinicjujących z zastosowaniem badanych nanocząstek.

Podsumowanie i wnioski

Stabilizowane merkaptopochodnymi azolami nanocząstki srebra mogą pełnić rolę koinicjatorów w kompozycji fotoinicjującej polimeryzację wolnorodnikową akrylanów. Zdolność do koinicjowania rośnie wraz ze wzrostem stężenia nanocząstek w kompozycji fotoinicjującej. Na szybkość koinicjowania polimeryzacji ma też istotny wpływ zdolność użytego ligandu do oddawania elektronów. Jednoznacznie stwierdzono, że stabilizowane merkaptazoalami nanocząstki Ag mają znacznie lepsze właściwości elektronodonorowe niż niezwiązane ligandy, co wyraźnie polepsza ich zdolności koinicjowania procesu fotoinicjującej polimeryzacji rodnikowej. Może to być spowodowane specyficzną interakcją elektronów siarki z elektronami powierzchni metalu odpowiedzialną za skuteczny transfer elektronu z merkaptazolu do wzbudzonego akceptora elektronu (barwnika), lub wynikiem dużej koncentracji donora elektronu w otoczce zbudowanej z ligandów otaczających nanocząsteczkowe klastry srebra.

Podziękowania: Prace były wspierane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyzszego; grant Nr N N204 054535.

Literatura

1. Pączkowski J., Neckers D. C.: *Photoinduced Electron Transfer Initiating Systems for Free Radical Polymerization*, *Electron Transfer Chemistry*. Wiley-VCH: New York, 2001, **5**, 516-585.
2. Reiser A.: *Photoreactive Polymers, the Science and Technology of Resists*. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* 1989, **27**, 10, 404-405.
3. (a) Allonas X., Fouassier J.P., Angiolini L., Caretti D.: *Excited-State Properties of Camphorquinone Based Monomeric and Polymeric Photoinitiator*, *Helvetica Chimica Acta* 2001, **84**, 2577. (b) Pączkowski J., Pietrzak M., Pączkowska B.: *Czy powrotne przeniesienie elektronu wpływa na szybkość fotoinicjującej polimeryzacji rodnikowej*. *Polimery* 2003, **48**, 765.

4. Jędrzejewska B., Pietrzak M., Ścigalski F., Tomczyk Ż., Pączkowski J.: *Silver nanoparticle immobilized initiator and coinitiator for free radical polymerization*, *Material Letters*. *Material Letters*, 2008, **62**, 4260-4262.
5. Ścigalski F., Jędrzejewska B., Pączkowski J.: *XVIII Konferencja Naukowa, Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007.*, Wrocław-Kudowa Zdrój, 23-26 września 2007, "Stabilizowane klastry srebra jako inicjatory i koinicjatory polimerizacji wolnorodnikowej."
6. Wiśniewski W., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Ścigalski F., Pączkowski J.: *Silver-nanoparticles immobilized photoinitiators and co-initiators for free radical polymerization*. 3rd European Young Investigator Conference, Scientific Programme and Abstract, 2007, P22.
7. Wiśniewski W., Ścigalski F., Pączkowski J.: *Modyfikowane pochodnymi tiokszantonu nanocząstki srebra jako inicjatory i koinicjatory fotoinicjującej polimerizacji wolnorodnikowej*. *Modyfikacje Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009*, Materiały Konferencyjne, 2009, s. 371.
8. Templeton A.C., Wuelfing W.P., Murray R.W.: *Monolayer-Protected Clusters Molecule*. *Acc. Chem. Res.* 2000, **33**, 27-36.
9. Thomas K.G., Kamat P.V.: *Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles*. *Acc. Chem. Res.* 2003, **36**, 888-898.
10. Goddman C.M., Rotello V.M.: *Biomacromolecule Surface Recognition Using Nanoparticles*. *Mini-Rev. Org. Chem.* 2004, **1**, 103-114.
11. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R.: *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 801.
12. Daniel M.Ch.; Astruc, D.: *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293-346.
13. Trindade T., *Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives*, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3843.
14. Imahori H., Fukuzumi S.: *Adv. Mater.*, 2000 **13**, 1197.
15. Kabat J., Kucybała Z., Pietrzak M., Ścigalski F., Pączkowski J.: *Polymer*, 1990, **40**, 735.
16. Pączkowski J., Kucybała Z., Ścigalski F., Wrzyszczyński A.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 2003, **159**, 115-125.
17. Ścigalski F., Pączkowski J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **97**, 358-365
18. Roper T.M., Guymon A.C., Hoyle C.E.: *Design and performance of a thin-film calorimeter for quantitative characterization of photopolymerizable systems*. *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**, 054102
19. T. Tanabe, A. Torres-Filho, D.C. Neckers.: *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, **33**, 1691.
20. Kang S.Y., Kim K.: *Comparative Study of Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles Prepared in One-Phase and Two-Phase Systems*. *Langmuir* 1998, **14**, 226-230.
21. Evanoff D.E. Chumanov G.: *Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 2. Measurement of Extinction, Scattering, and Absorption Cross Sections*. *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 13957-13962.

Mgr inż. Waldemar WIŚNIEWSKI jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (2008). Obecnie asystent w Zakładzie Technologii Organicznej. Zainteresowania naukowe: synteza organiczna, fotochemia polimerów, spektroskopia.

Mgr inż. Grzegorz NIKCZYŃSKI jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (2006). Obecnie asystent w Zakładzie Technologii Organicznej. Zainteresowania naukowe: spektroskopia, fotochemia polimerów.

Dr inż. Franciszek ŚCIGALSKI jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy. Stopień naukowy doktora uzyskał na wydziale Chemicznym UMK w Toruniu (1995) Obecnie zatrudniony jest na etacie adiunkta w Katedrze Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Jest współautorem kilkudziesięciu publikacji z dziedziny fotochemii polimerów, dotyczących fotoinicjatorów polimerizacji wolnorodnikowej i mechanizmów procesu fotoinicjowania. Ostatnie zainteresowania to stabilizowane nanocząstki metali szlachetnych.