

Janina KABATC
Katarzyna JUREK
Elżbieta SZYNWELSKA

PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI BARWNIKOWYCH UKŁADÓW FOTOINICJUJĄCYCH DZIAŁAJĄCYCH POPRAZ MECHANIZMY FOTOREDUKUJĄCY I FOTOREDUKUJĄCO-FOTOUTLENIAJĄCY

STRESZCZENIE Z uwagi na ciągłe poszukiwania bardzo efektywnych układów fotoinicjujących w nowoczesnych technologiach szybkiego obrazowania oraz w produkcji barwnych powłok polimerowych utwardzanych światłem z zakresu VIS-NIR prowadzone są badania aplikacyjne nowych sensybilizatorów i koinicjatorów oraz optymalizacja struktury chemicznej barwnikowych układów fotoinicjujących, mających na celu zwiększenie szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. W pracy przedstawiono porównanie efektywności inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów przez dwu- i trójskładnikowe barwnikowe układy fotoinicjujące, w których rodniki tworzone są w wyniku fotoindukowanego przeniesienia elektronu.

Słowa kluczowe: fotoinicjator, polimeryzacja wolnorodnikowa, mechanizm reakcji

dr inż. Janina KABATC
e-mail: nina@utp.edu.pl

dr inż. Katarzyna JUREK
e-mail: katjurek@utp.edu.pl

mgr inż. Elżbieta SZYNWELSKA
e-mail: eszynwelska@utp.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy

1. WSTĘP

Obecność w mieszaninie polimeryzującej odpowiedniego fotoinicjatora będącego źródłem wolnych rodników jest jednym z warunków inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej.

Fotoinicjatory, po zaabsorbowaniu kwantu światła, tworzą reaktywne produkty, mogące zainicjować proces polimeryzacji. Tworzenie wolnych rodników konkuruje z takimi procesami dezaktywacji stanów wzbudzonych inicjatora do stanu podstawowego, jak wygaszanie przez tlen i monomer, czy samowygaszanie. Tradycyjnie, podczas inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, do tworzenia wolnych rodników wykorzystuje się proces fotodysocjacji. Wymagana jest do tego energia promieniowania z zakresu nadfioletu bądź niebieskiego obszaru promieniowania widzialnego. Przesunięcie czułości fotoinicjatorów w kierunku fal dłuższych (sensybilizacja panchromatyczna) wymaga obecności odpowiedniego barwnika jako absorbera promieniowania.

2. UKŁADY FOTOINICJUJĄCE

Obecnie prowadzi się wiele badań, mających na celu zwiększenie efektywności układów fotoinicjujących z zakresu światła widzialnego. Z uwagi na dużą energię wiązań w porównaniu z energią absorbowanego światła, trudne jest jednak otrzymanie inicjatorów zdolnych do utworzenia rodników w wyniku rozerwania wiązań po absorpcji światła. Dlatego wieloskładnikowe układy fotoinicjujące, zawierające barwniki jako pierwotne absorbery promieniowania widzialnego, wydają się być bardziej obiecujące. W takich układach proces fotofizycznego przekazania energii od barwnika w stanie wzbudzonym elektronowo na drugi składnik mogący utworzyć rodniki, nie jest możliwy z energetycznego punktu widzenia [1].

W barwnikowych układach fotoinicjujących zasadniczą rolę odgrywa inny proces, a mianowicie fotoindukowane przeniesienie elektronu. Rodniki inicjujące polimeryzację bardzo często tworzone są w wyniku fotoredukcyjnego mechanizmu. Przykładem barwnikowych fotoinicjatorów, wykorzystujących proces fotoredukcyjnej sensybilizacji, są układy: barwnik polimetinowy/ /organiczna sól boru.

Szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej poprzez fotoindukowane przeniesienie elektronu zależy między innymi od stałej szybkości dyfuzji poszczególnych składników układu fotoinicjującego, stałej szybkości

przeniesienia elektronu, stałej szybkości powrotnego przeniesienia elektronu. Ogólnie wiadomo, że szybkość przeniesienia elektronu k_{el} zależy nie tylko od zmiany energii swobodnej w tym procesie, ale także od odległości pomiędzy donorem i akceptorem elektronu. Stąd też na kinetykę inicjowania polimeryzacji istotny wpływ ma wzajemna odległość pomiędzy donorem i akceptorem elektronu. Ma to znaczenie w przypadku syntezy fotoinicjatorów wykazujących bardzo dużą szybkość inicjowania polimeryzacji.

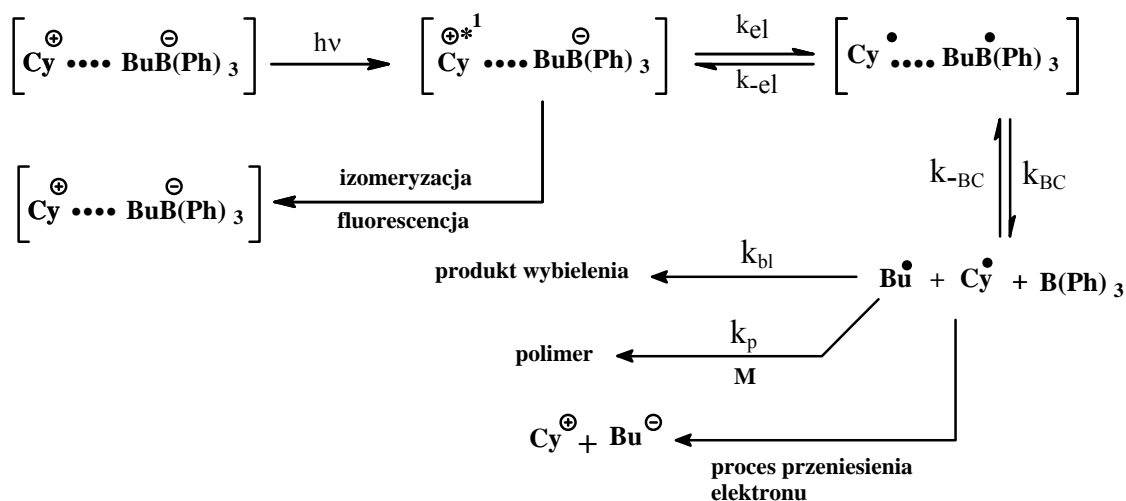
Istnieją trzy sposoby zmniejszenia odległości donor-akceptor:

- zwiększenie stężenia donora elektronu (koinicjatora);
- wzajemne elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem elektronu;
- połączenie donora i akceptora elektronu wiązaniem kowalencyjnym.

Przykładem układu fotoinicjującego, w których występują oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy donorem i akceptorem elektronu, charakteryzującego się dużą szybkością inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej, są układy barwnik cyjaninowy/sól boranowa. W niepolarnych rozpuszczalnikach kation barwnika cyjaninowego i anion boranowy tworzą pary jonowe [2].

Naświetlanie pary jonowej: kation barwnika cyjaninowego/anion soli alkylotrifenylboranowej światłem widzialnym, powoduje wzbudzenie elektronowe barwnika. Dezaktywacja wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora może zajść na drodze promienistej (fluorescencja) lub bezpromienistej (izomeryzacja lub proces przeniesienia elektronu (k_{el})). W obecności soli alkylotrifenylboranowych zdolnych do tworzenia w wyniku rozerwania wiązania węgiel-bor trwałych rodników, przeniesienie elektronu jest głównym procesem dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika. W reakcji tej powstają rodnik barwnika cyjaninowego (Cy^*) oraz rodnik boranylowy. Procesem następczym jest rozerwanie wiązania C-B w rodniku boranylowym i utworzenie rodnika alkilowego oraz trifenyloboru (k_{BC}). Rodniki barwnika i alkilowy mogą ulec rekombinacji, dając produkt wybielenia barwnika (k_{bl}). Proces powrotnego przeniesienia elektronu (k_{el}), pomiędzy rodnikami cyjaninowym i boranylowym daje kation barwnika i anion soli boranowej. Jednak w przypadku tworzenia trwałych rodników alkilowych, rozerwanie wiązania węgiel-bor jest nieodwracalne i zachodzi w czasie 250 fs (rys. 1) [3].

Na szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów wielofunkcyjnych przez sole boranowe barwników cyjaninowych wpływ mają: (1) struktura barwnika polimetinowego (symetryczny lub niesymetryczny); (2) rodzaj heteroatomu w pierścieniu heterocyklicznym; (3) rodzaj podstawnika w pozycji *mezo* łańcucha polimetinowego (C-9) (barwniki symetryczne); (4) rodzaj podstawników w pierścieniu fenyłowym; (5) struktura grupy alkiloaminowej w grupie styryliowej (barwniki niesymetryczne); (6) struktura anionu boranowego [2-4].

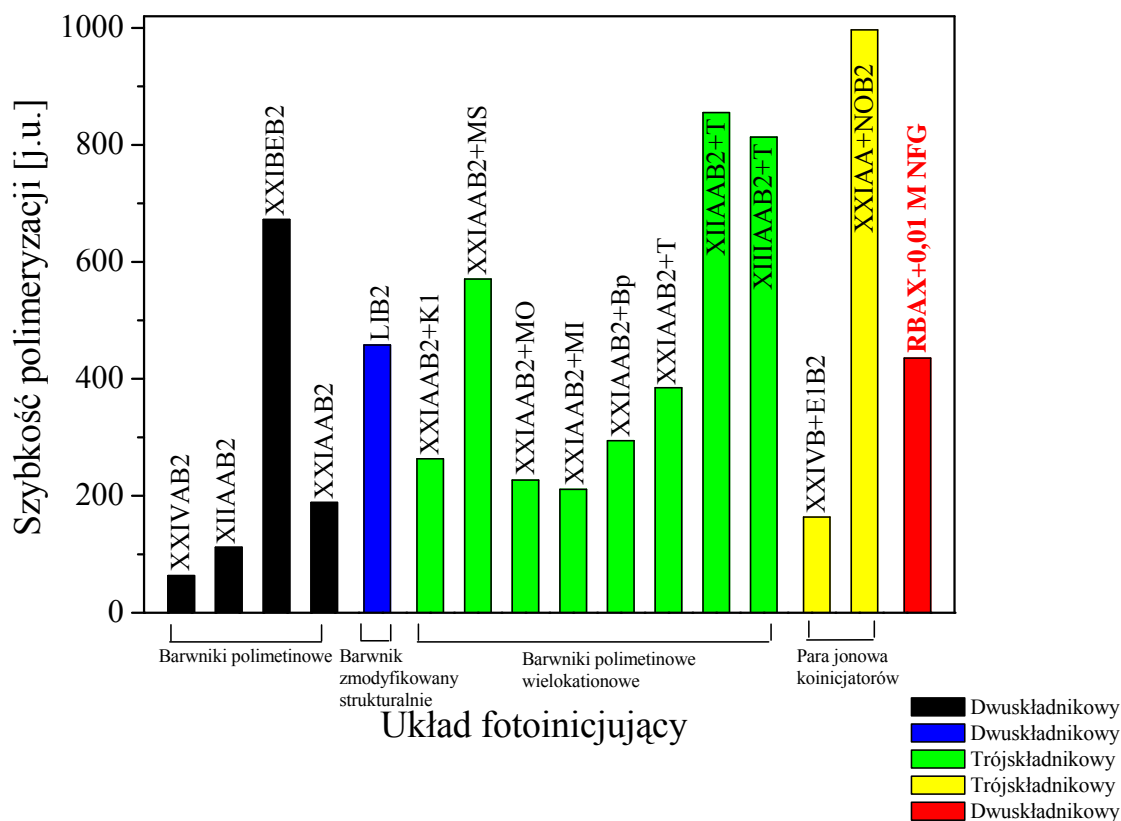


Rys. 1. Procesy zachodzące po akcie absorpcji światła w dwuskładnikowych układach fotoinicjujących zawierających sole butylotrifenylboranowe barwników cyjaninowych (Cy^{\oplus} – kation barwnika cyjaninowego, $\text{BuB}^{\ominus}(\text{Ph})_3$ – anion butylotrifenylboranowy), gdzie: k_{el} – stała szybkości przeniesienia elektronu, k_{-el} – stała szybkości powrotnego przeniesienia elektronu, k_{BC} – stała szybkości rozerwania wiązania węgiel-bor, k_{bl} – stała szybkości rekombinacji rodników barwnika i alkilowego oraz k_p – stała szybkości propagacji [3]

Zwiększenie szybkości procesu można osiągnąć przez zwiększenie stężenia donora elektronu (koinicjatora) w bezpośrednim sąsiedztwie chromoforu (barwnika polimetinowego). Jest to możliwe poprzez chemiczną modyfikację struktury sensybilizatora, na przykład wprowadzając do niego kowalencyjnie przyłączony dodatkowy kation organiczny (np. pirydyniowy), który może utworzyć parę jonową z anionem boranowym.

Innym sposobem poprawy szybkości inicjowania polimeryzacji jest wprowadzenie do dwuskładnikowego układu fotoinicjującego trzeciego składnika (drugiego koinicjatora), który może wziąć udział w reakcji następczej, prowadzącej do otrzymania większej liczby wolnych rodników. Układy trójskładnikowe, podobnie jak dwuskładnikowe, zawierają cząsteczkę absorbującą światło, często jest to barwnik (Cy), donor elektronu (B2) oraz drugi koinicjator. Stąd, wprowadzenie do dwuskładnikowego układu trzeciego składnika, na przykład: soli N-alkoksypirydyniowej (NO), soli N,N'-dialkoksy-2,2'-bipirydylowej (Bp), pochodnej 1,3,5-triazyny (T1, T2), cyklicznego acetalu (K1), estru N-alkilopikoliny (EB), czy merkaptanu (MS, MO, MI) powoduje gwałtowny wzrost obserwowanej szybkości polimeryzacji wolnorodnikowej (rys. 2).

W trójskładnikowych układach fotoinicjujących rola drugiego koinicjatora polega na reakcji z powstałymi w pierwotnym procesie fotochemicznym, rodnikami sensybilizatora i utworzeniu nowych rodników aktywnych w procesie inicjowania polimeryzacji.

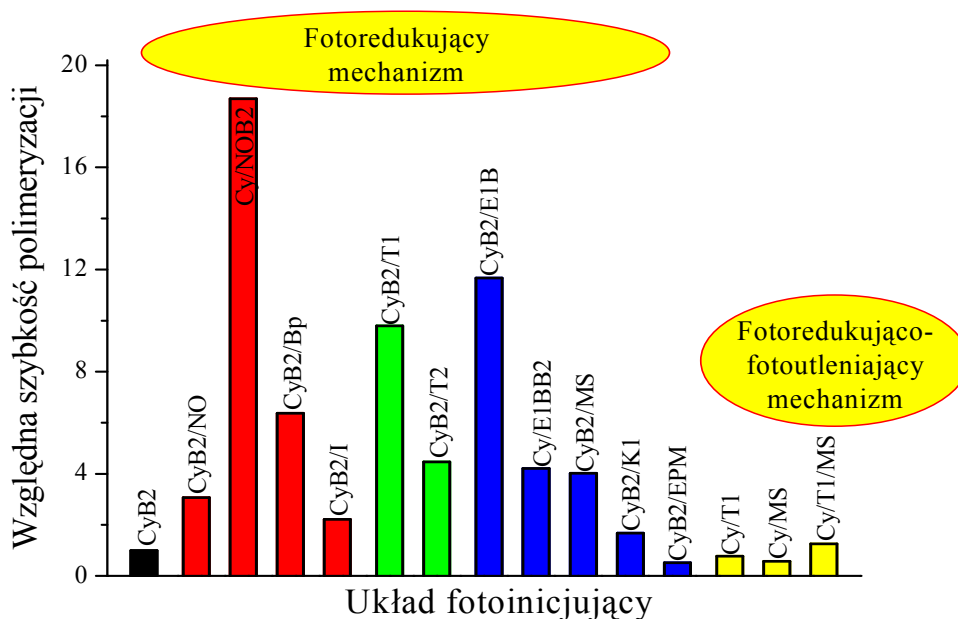


Rys. 2. Porównanie szybkości inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA przez wybrane układy fotoinicjujące

Szybkość inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej przez badane układy fotoinicjujące zależy od zmiany energii swobodnej procesu przeniesienia elektronu pomiędzy donorem i akceptorem elektronu, a także od reaktywności rodników, tworzących się w wyniku procesów następczych, zachodzących po fotoindukowanym przeniesieniu elektronu (rys. 3).

Naświetlanie światłem widzialnym trójskładnikowego układu zawierającego: barwnik polimetinowy/*n*-butylotrifenyloboran/II koinicjator powoduje utworzenie wzbudzonego stanu singletowego sensybilizatora. Dezaktywacja stanu wzbudzonego zachodzi w wyniku fluorescencji, fotoizomeryzacji lub procesu przeniesienia elektronu. W obecności soli alkilotrifenyloboranowej barwnik ulega jednoelektronowej redukcji. Produktami tego procesu są rodnik barwnika cyjaninowego i rodnik boranylowy. W kolejnym etapie rozerwaniu ulega wiązanie C-B i powstają rodniki alkilowe, inicjujące polimeryzację wolnorodnikową. Z kolei powstałe w procesie przeniesienia elektronu rodniki barwnika cyjaninowego w obecności drugiego koinicjatora mogą wziąć udział w kolejnym procesie przeniesienia elektronu. W reakcji wtórnej powstają kation sensy-

bilizatora oraz produkt redukcji drugiego koinicjatora, który ulega dekompozycji tworząc rodniki, inicjujące polimeryzację wolnorodnikową (fotoredukujący mechanizm).



Rys. 3. Wpływ mechanizmu generowania rodników inicjujących na efektywność barwnikowych fotoinicjatorów

Odmienny mechanizm procesów pierwotnych i wtórnych wyjaśniono dla trójskładnikowego układu fotoinicjującego zawierającego barwnik polimetinowy, sól *n*-butylotrifenyloboranową i heteroaromatyczny merkaptan. Na podstawie obliczonych wartości zmiany energii swobodnej dla procesu przeniesienia elektronu i laserowej fotolizy błyskowej ustalono, że w takim układzie zachodzą dwa konkurencyjne procesy przeniesienia elektronu.

Proces przeniesienia elektronu, od heteroaromatycznego merkaptanu do barwnika we wzbudzonym stanie singletowym, powoduje wzrost szybkości inicjowania polimeryzacji przez sole *n*-butylotrifenyloboranowe barwników polimetinowych w obecności heteroaromatycznych merkaptanów [2-4].

3. WNIOSKI

Połączenie soli N-alkoksyperydynowej, pochodnej 1,3,5-triazyny, N-alkilowej pochodnej estru pikoliny, cyklicznego acetalu lub merkaptanu oraz soli alkilotrifenyloboranowej z barwnikiem polimetinowym o odpowiedniej strukturze daje

barwnikowy układ fotoinicjujący, który w wyniku absorpcji jednego kwantu światła tworzy dwa różne rodniki inicjujące polimeryzację, co znacznie zwiększa szybkość tego procesu. Na szybkość polimeryzacji wolnorodnikowej istotny wpływ ma budowa drugiego koinicjatora, który w wyniku rozpadu produktu powstałego w procesie następczym (przeniesienie elektronu od rodnika barwnika), daje rodniki inicjujące polimeryzację.

LITERATURA

1. Kim D., Stansbury J.W.: J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 47, 887-898, 2009.
2. Kabatc J., Pączkowski J.: Macromolecules, 38, 9985-9992, 2005.
3. Kabatc J.: Two- and Three-Component Photoinitiating Systems Composed of Symmetrical Cyanine Dyes. The Kinetic and Mechanistic Studies., in Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Editor: Fouassier J.P., Allonas X., Research Signpost, Kerala, India, 2010.
4. Kabatc J., Zasada M., Pączkowski J.: J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 45, 3626-3636, 2007.

Rękopis dostarczono dnia 03.04.2012 r.

THE COMPARISON OF THE PHOTOINITIATING EFFICEINCY OF DYEING PHOTOINITIATING SYSTEMS ACTING VIA PHOTOREDUCTIBLE AND PARALLEL SERIES MECHANISM

Janina KABATC, Katarzyna JUREK
Elżbieta SZYNWELSKA

ABSTRACT *Due to the continuous searching for the highly efficient photoinitiating systems in modern technology and high speed imaging process, in the production of coloured polymer coatings acting in a Vis-NIR range there are many studies on the application of new sensitizers and co-initiators and optimization of the chemical structure of dyeing photoinitiating systems towards an increasing of the rate of free radical polymerization. The paper presents a comparison of the effectiveness of two- and three-component dyeing photoinitiating systems for free radical polymerization of acrylates. In such systems the initiating radicals are formed as a result of photoinduced electron transfer process.*

Keywords: *photoinitiator, free radical polymerization, mechanism*



Dr inż. Janina KABATC – adiunkt w Katedrze Chemii Organicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Wykształcenie: 1993 r. – magister inżynier (Technologia Chemiczna), Akademia Technologiczno-Rolnicza w Bydgoszczy; 2001 r. – doktorat z nauk chemicznych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania zawodowe: synteza barwników, dwu- i wielo-składnikowe barwnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową.

Dr inż. Katarzyna JUREK – adiunkt w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Wykształcenie: 1993 r. – magister inżynier (Technologia Chemiczna), Akademia Technologiczno-Rolnicza w Bydgoszczy; 2003 r. – doktorat z nauk chemicznych, Politechnika Poznańska w Poznaniu. Zainteresowania zawodowe: binarne układy tlenkowe, kataliza heterogeniczna, adsorpcja, spektroskopia FTIR, UV-VIS.



Mgr inż. Elżbieta SZYNWELSKA – pracownik w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Wykształcenie: 1996 r. – magister inżynier (Technologia Chemiczna), Akademia Technologiczno-Rolnicza w Bydgoszczy.