

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANDRZEJ WRZYSZCZYŃSKI

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: wrzyszcz@utp.edu.pl

Dwufotonowe inicjatory polimeryzacji

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący związków zdolnych do dwufotonowej absorpcji promieniowania. Opisano mechanizm procesów dwufotonowych oraz warunki, jakie muszą spełniać efektywne inicjatory. Przedstawiono przykłady inicjatorów z każdej grupy związków powszechnie wykorzystywanych w procesie polimeryzacji inicjowanej w wyniku dwufotonowej absorpcji. Omówiono zastosowania, a także zalety dwufotonowych związków inicjujących.

Słowa kluczowe: dwufotonowe inicjatory polimeryzacji, absorpcja dwufotonowa, właściwości, zastosowanie.

TWO-PHOTON INITIATORS OF POLYMERIZATION

Summary — The paper is a literature review concerning the compounds able to two-photon absorption of radiation. The mechanism of two-photon processes is described as well as the conditions the effective initiators must fulfill. The examples of initiators from each group of compounds used in polymerizations initiated with two-photon absorption were presented. The applications and the advantages of two-photon initiators have been discussed.

Key words: two-photon initiators of polymerization, two-photon absorption, properties, applications.

PROCESY DWUFOTONOWE

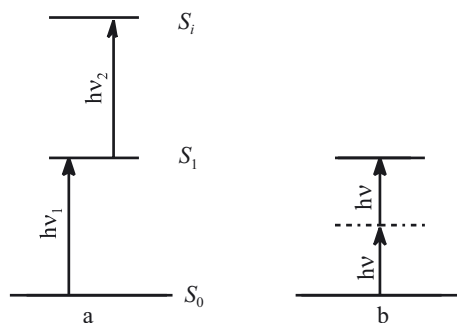
Mechanizmy procesów dwufotonowych nie spełniają prawa Einsteina-Starka, dlatego też odnoszą się one do związków, które przed emisją już zaabsorbowanego fotonu mogą zaabsorbować jeden, a nawet kilka następných fotonów [1, 2]. Jeżeli cząsteczka znajduje się we wzbudzonym stanie singletowym to absorpcja drugiego fotonu może nastąpić tylko wtedy, gdy jako źródło wzbudzenia zastosuje się lasery emitujące wiązkę promieniowania o natężeniu kilkanaście rzędów większym aniżeli natężenie konwencjonalnych źródeł promieniowania. Absorpcja dwóch fotonów w przypadku użycia konwencjonalnych źródeł wzbudzenia może mieć miejsce, lecz tylko w stanie trypletowym, w którym cząstka

żyje rzędy sekund dłużej; prawdopodobieństwo absorpcji drugiego fotonu jest zatem o wiele większe niż w stanie singletowym.

Proces dwufotonowej absorpcji (*two photon absorption*, TPA) zaproponowany przez Göpperta-Meyera w roku 1931 na drodze rozważań teoretycznych [3] został doświadczalnie potwierdzony przez Kaisera i Garreta w roku 1961 [4]. Wkład Göpperta-Meyera do teorii absorpcji dwufotonowej doceniono stosując akronim jego nazwiska — GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$) do wyrażenia jednostek określających przekrój czynny materiałów (*cross section*).

Możliwe są dwa mechanizmy procesu dwufotonowej absorpcji promieniowania (rys. 1). W mechanizmie pierwszym (*sequential*) cząsteczka, w wyniku absorpcji

jednego fotonu, zostaje wzbudzona do wyższego stanu energetycznego (np. S_1), o określonym czasie życia (10^{-4} — 10^{-9} s), podczas którego absorbuje drugi foton. W mechanizmie drugim (*simultaneous*) natomiast nie występuje pośredni, stacjonarny stan wzbudzony (mówimy tu tylko o stanie wirtualnym), absorpcja drugiego fotonu



Rys. 1. Mechanizm dwufotonowej absorpcji promieniowania: a) z pośrednim stacjonarnym stanem wzbudzonym, b) bez pośredniego stacjonarnego stanu wzbudzonego

Fig. 1. Mechanism of two-photon absorption of radiation: a) sequential, b) simultaneous one

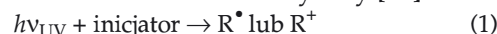
może nastąpić tylko wtedy, gdy pojawi się on w czasie nie dłuższym aniżeli 10^{-15} s [5]. Realizacja procesu wymaga wówczas użycia laserów o znacznie większym natężeniu promieniowania, np. femtosekundowych laserów tytanowo-szafirowych o bardzo krótkim czasie trwania impulsu — ok. 100 femtosekund lub nawet mniej. Urządzenia te są użyteczne ponadto jeszcze z tego powodu, że długość fali λ_{\max} emisji promieniowania (ok. 800 nm) jest w przybliżeniu równa połowie λ_{\max} absorpcji inicjatorów z zakresu UV (400 nm) stosowanych powszechnie w polimeryzacji żywic w warunkach przemysłowych.

Niezależnie od mechanizmu dwufotonowej adsorpcji promieniowania liczba cząstek ulegających dwufotonowemu wzbudzeniu w jednostkach czasu i objętości absorbującego ośrodka zależy od kwadratu natężenia promieniowania (I_0^2), podczas gdy w przypadku adsorpcji jednofotonowej tylko od I_0 [6].

Związki wykorzystywane w dwufotonowej absorpcji promieniowania powinny charakteryzować się bardzo dużą powierzchnią czynną δ ($\delta > 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$). Bezpośrednie pomiary powierzchni czynnej są trudne ze względu na niewielką część fotonów absorbowanych w procesach dwufotonowych. Nie mniej jednak istnieje kilka technik umożliwiających bezpośredni pomiar powierzchni czynnej dla tej grupy związków [7—9]. Materiały zdolne do dwufotonowej absorpcji znalazły zastosowanie m.in. w obszarze trójwymiarowego obrazowania optycznego i przechowywania danych [10—13], do niedestrukcyjnego obrazowania komórek biologicznych [14, 15] oraz do produkcji trójwymiarowych przedmiotów [16—18].

POLIMERYZACJA Z UDZIAŁEM INICJATORÓW DWUFOTONOWYCH

Jak już wspomniano, w konwencjonalnej jednofotonowej polimeryzacji inicjator w procesie absorpcji liniowej absorbuje tylko jeden foton z zakresu bliskiego nadfioletu. W zależności od stężenia inicjatora promieniowanie jest pochłaniane na głębokości określonej klasycznymi prawami absorpcji. Polimeryzacja jednofotonowa jest zatem procesem powierzchniowym, ograniczonym raczej do powierzchni monomeru lub żywicy [19]



W procesie polimeryzacji z udziałem dwufotonowych inicjatorów, w procesie absorpcji nieliniowej są absorbowane dwa fotony z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR), a więc w obszarze, w którym nie obserwuje się jego widma absorbcyjnego.

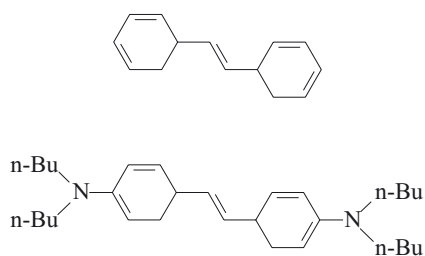


Wspomniano już, że absorpcja drugiego fotonu zależy od kwadratu intensywności źródła promieniowania. Dlatego, w warunkach ścisłego, niezbędnego do zajścia procesu absorpcji dwufotonowej, zogniskowania promieniowania lasera, absorpcja ogranicza się do objętości λ^3 [20, 21]. Zogniskowanie wiązki promieniowania laserowego nie zależy od właściwości inicjatora lecz od organizacji systemu optycznego całego układu wzbudzającego, o tym zaś decyduje prowadzący eksperyment. Wszystkie procesy następcze, takie jak fluorescencja i fotoindukowane reakcje chemiczne także są ograniczone do tej objętości. Szybkość polimeryzacji inicjowanej przez inicjatory dwufotonowe jest proporcjonalna do I_0 , a nie, jak w przypadku inicjatorów jednofotonowych, do $I_0^{0.5}$.

RODZAJE INICJATORÓW DWUFOTONOWEJ POLIMERYZACJI

Inicjatory dwufotonowej polimeryzacji oprócz dużej powierzchni czynnej δ ($\delta > 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$) powinny, tak jak ma to miejsce w przypadku inicjatorów jednofotonowych, być czule na absorpcję (w tym przypadku dwufotonową) oraz łatwo i z dużą wydajnością produkować reaktywne rodniki lub jony inicjujące polimeryzację. Większość powszechnie stosowanych fotoinicjatorów polimeryzacji z zakresu nadfioletu (UV) wykazuje małą czułość na absorpcję dwóch fotonów a więc całkowite utwardzenie żywic wymaga dużej energii wzbudzenia elektronów i długiego czasu ekspozycji. Często prowadzi to do niszczenia struktury obiektu, co czyni takie fotoinicjatory mało użytecznymi w niektórych technologiach [22].

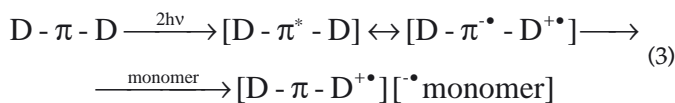
Cumpston [20], Albota [21] i ich współpracownicy dowiedli, że cząsteczki o strukturze ogólnej: D- π -D, D- π -A- π -D i A- π -D- π -A (gdzie A — akceptor elektronów, D — donator elektronów, π — układ wiązań π elektronowych) charakteryzują się dużą wartością δ , równą ok. $1,250 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$. Związkami spełniającymi



powyższy warunek okazały się m.in. stilben i jego pochodne. Badania powierzchni czynnej 2-4,4'-bis(di-*n*-butyloamino)-*E*-stilbenu [wzór (II)] wykazały, że wartość δ ($210 \cdot 10^{50} \text{ cm}^{-4} \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$) jest 20 razy większa w porównaniu z wartością δ *E*-stilbenu [wzór (I)]. Wiąże się to z symetrycznym przeniesieniem elektronu z atomów azotu grupy aminowej do sprzężonego układu wiązań π — elektronowych.

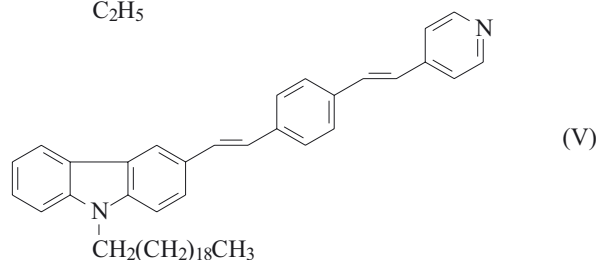
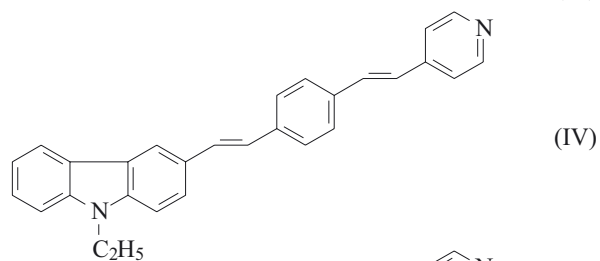
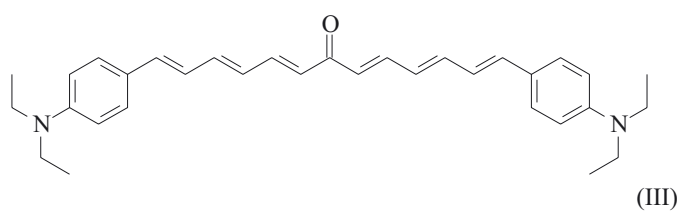
Znanych jest kilka sposobów zwiększenia powierzchni czynnej związków zdolnych do dwufotonowej absorpcji [23, 24], mianowicie: wydłużenie długości łańcucha wiązań π elektronowych (np. na drodze wprowadzenia grup fenylene-winylenowych), wymuszenie płaskiej struktury chromoforów w wyniku zastosowania mostków alkenowych zawierających układ π elektronowy pomiędzy pierścieniami aromatycznymi oraz poprawa właściwości elektronowo-donorowych i elektronowo-akceptorowych grup akceptorowych i donorowych.

Pomimo wielu badań mechanizm inicjowania polimeryzacji z udziałem pochodnych stilbenu wciąż pozostaje niezupełnie zrozumiały. Niektórzy autorzy sugerują, że efektem zaabsorbowania dwóch fotonów jest przeniesienie elektronu ze znajdujących się na końcu cząsteczki inicjatora grup donorowych do rdzenia π elektronowego. Przeskok elektronu pomiędzy cząsteczkami inicjatora i monomeru generuje powstawanie ekscypleksu a powstałe w procesie rodniki i rodnikojony inicjują polimeryzację [20, 21, 25].



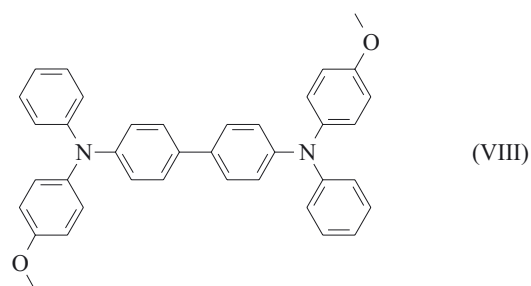
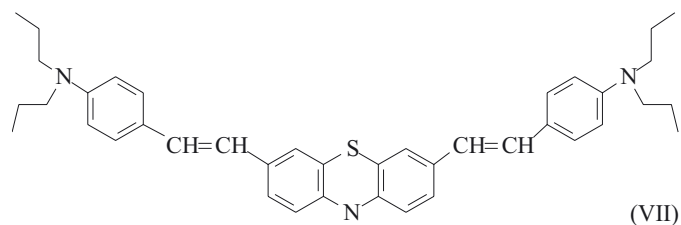
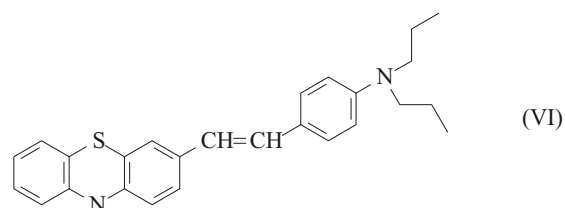
Po przeniesieniu elektronu proces oderwania protonu od atomu węgla α w stosunku do atomu azotu, konkuruje z szybką dezaktywacją do stanu podstawowego. Grupy aminowe nieposiadające protonu przy atomie węgla α mogą tworzyć parę $D^{+\bullet} \pi^{\bullet}$ ale jedyną drogą dezaktywacji po utworzeniu się przejściowych rodnikojonów jest powrotne przeniesienie elektronu i odtworzenie substratów reakcji.

Zsyntezowano liczne związki zawierające układ *D*- π -*D* elektronowy z difenyloaminowymi grupami donorowymi na końcu łańcucha, charakteryzujące się dużą wartością δ , lecz nie będące efektywnymi inicjatorami dwufotonowej polimeryzacji [24]. Przyczynę tego prawdopodobnie stanowi brak protonu przy atomie węgla α [25]. Badania wykazały, że polimeryzacja monomerów



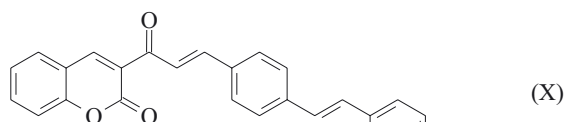
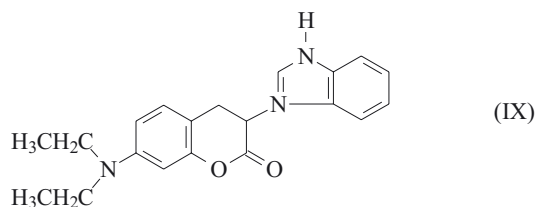
akrylowych inicjowana przez związek II przebiega według mechanizmu rodnikowego. W przypadku wzbudzenia długością fali $\lambda = 355 \text{ nm}$ (jednofotonowa absorpcja), szybkość polimeryzacji była proporcjonalna do $I_0^{0.5}$ (czyli tak jak w polimeryzacji jednofotonowej), natomiast gdy λ wzbudzenia wynosiła 600 nm (dwufotonowa absorpcja promieniowania), wówczas szybkość ta była proporcjonalna do I_0 [20].

Inne pochodne stilbenu [wzory (III)-(V)] również wykazują dużą absorpcję czynną i inicjują polimeryzację [26, 27].

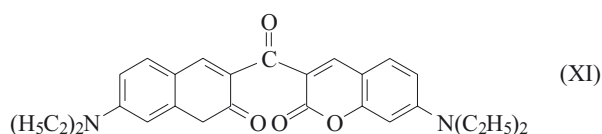


Z innej grupy związków stosowanych jako dwufotonowe inicjatory polimerizacji należy wymienić pochodne barwników tiazynowych [wzory (VI)-(VII)] oraz trifeniloaminy [wzór (VIII)] [28].

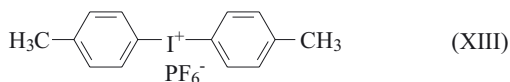
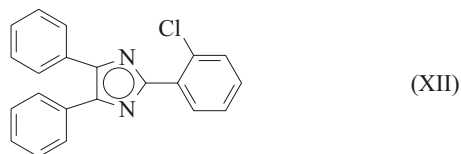
Odrębną grupę dwufotonowych inicjatorów polimerizacji stanowią pochodne kumaryny [wzór (IX)] i ketokumaryny [wzory (X) i (XI)] [29–31]. Związki te działają w parze z odpowiednim koinicjatorem. W takim przypadku mamy do czynienia z dwuskładnikowymi ukła-



R = Me, —OMe, —N(Me)₂, —N(Et)₂

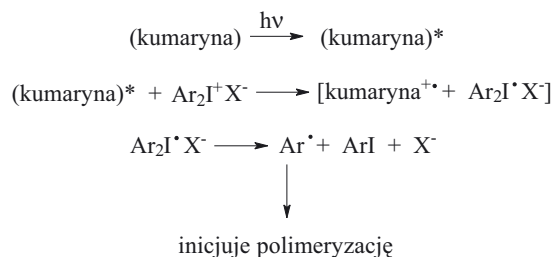


dami, w których jeden składnik jest akceptorem elektronu (kumaryny i ketokumaryny) a drugi donorem elektronu (koinicjator). Do donorów elektronu zalicza się m.in. *o*-chloroheksafenylobisimidazol (HABI) [wzór (XII)] i heksafluorofosforan jodku 4,4'-dimetylodifenyłu (DPI) [wzór (XIII)].



Mechanizm dwufotonowej polimerizacji inicjowanej przez pochodne kumaryny lub ketokumaryny z udziałem koinicjatora przedstawia schemat A.

Inne znane dwuskładnikowe układy inicjujące to barwniki ksantenowe w charakterze akceptorów elektronu z pochodnymi amin w charakterze donorów elektronu (koinicjatory). Na przykład eozyne [32] i 5,7-dijodo-butoksy-6-fluorenon [33] stosowano jako akceptory a *N*-metylo-dietanolo-aminę i *N,N*-dimetylo-2,6-diisopropylolanilinę jako donory elektronów. W wyniku przeniesienia elektronu z atomu azotu na cząsteczkę barwni-



Schemat A. Mechanizm dwufotonowej polimerizacji inicjowanej pochodną kumaryny (akceptor elektronu)/DPI (donor elektronu)

Scheme A. Mechanism of the two-photon polymerization initiated by the coumarin derivative (electron acceptor) and DPI (electron donor)

ka powstają rodniki koinicjatora inicjujące polimerizację monomerów akrylowych.

Prace badawcze zmierzające do odkrycia nowych dwufotonowych inicjatorów polimerizacji, absorbujących w zakresie bliskiej podczerwieni i wykazujących dużą światłoczułość oraz dużą wydajność inicjowania ograniczają się do żmudnej i długiej procedury syntetycznej.

Polimerizacja inicjowana dwufotonowymi inicjatorami znalazła szczególne zastosowanie do produkcji trójwymiarowych struktur w skali kilku mikrometrów [34–46], a dwufotonowe inicjatory, niezależnie od przeznaczenia, mają w porównaniu z inicjatorami jednofotonowymi wiele zalet [19, 47].

— Jak wiadomo, grubość warstwy polimerizowanego monomeru zależy od miejsca zogniskowania lasera i od wartości λ^3 dzięki temu dwufotonowa polimerizacja przebiega w całej objętości monomeru lub żywicy, podczas gdy polimerizacja jednofotonowa jest ograniczona do powierzchni. Używając jednofotonowych inicjatorów polimerizacji można wytwarzać trójwymiarowe struktury tylko warstwa po warstwie, co ogranicza rozdzielczość otrzymanych obiektów, nie pozwala też na szybką polimerizację.

— Promieniowanie penetrujące środowisko podczas TPA nie czyni żadnych szkód.

— Polimerizacja prowadzona w obecności tlenu prowadzi do wygaszania inicjujących rodników na powierzchni monomeru i powstawania produktów ubocznych, dlatego też powinna być prowadzona w atmosferze gazu obojętnego. Ponieważ w polimerizacji dwufotonowej światło lasera może penetrować na dowolną głębokość (tak jak na przykład podczas trójwymiarowej polimerizacji) wpływ tlenu na procesy ogranicza się tylko do wpływu tlenu zawartego w monomerze.

— Obszar dwufotonowego wzbudzenia jest mniejszy aniżeli wzbudzenia jednofotonowego, co umożliwia uzyskanie małych struktur z rozdzielczością do submikrometrowych wymiarów.

Należy podkreślić, że dziedzina obejmująca dwufotonowe inicjatory polimerizacji jest stosunkowo młoda, a jej szczytowy okres rozwoju przypada na ostatnie

dziesięciolecie. Nadal więc trwają badania zmierzające do opracowania nowych związków spełniających wymagania stawiane tej grupie inicjatorów.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych, Grant nr N N204 054135.

LITERATURA

- Paszyc S.: „Podstawy fotochemii”, PWN, Warszawa 1999, str. 59—60.
- Pigoń J., Ruziewicz Z.: „Chemia Fizyczna”, PWN, Warszawa 1980, str. 767—769.
- Goppert-Miller M.: *Ann. Phys.* 1931, **9**, 273.
- Kaiser W., Garret C. G. B.: *Phys. Rev. Lett.* 1961, **7**, 291.
- Lee K. S., Rau H. K., Dong-Yol Y., Sang H. P.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 631.
- Martineau C., Lemerrier G., Andraud C., Wang I., Bouriau M., Baldeck P. L.: *Synth. Met.* 2003, **138**, 353.
- Twarowski A. J., Kliger D. S.: *Chem. Phys.* 1977, **20**, 259.
- Sheik-Bahae M., Said. A. A., Wei T., Hagan D., Van Stryland E. W.: *Quantum Electron* 1990, **20**, 760.
- Hermann J. P., Ducuing J.: *Phys. Rev. A* 1972, **5**, 2557.
- Parthenopoulos D. A., Rentzepis P. M.: *Science* 1989, **245**, 843.
- Pudawar H. E., Joshi M. P., Prasad P. N., Reinhardt B. A.: *Appl. Phys. Lett.* 1999, **74**, 1338.
- Shen Y. Z., Swiatkiewicz J., Jakubczyk D., Xu F. M., Prasad P. N., Vain R. A., Reinhard B. A.: *Appl. Opt.* 2001, **40**, 938.
- Kawata S. M., Kawata Y.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1777.
- Konig K.: *J. Microsc.* 2000, **200**, 83.
- Miller M. J., Weis S. H., Parker L., Kahalan M. D.: *Science* 2002, **296**, 1869.
- Kawata S., Sun H. B.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, **208—209**, 153.
- Miwa M., Juodkakis S., Kawakami T., Matsuo S., Misawa H.: *Appl. Phys. A* 2001, **73**, 561.
- Zhou W. H., Kuebler S. M., Braun K. L., Yu T. Y., Cammack J. K., Ober C. K., Perry J. W., Marder S. R.: *Science* 2002, **296**, 1106.
- Wu S., Serbin J., Gu M.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2006, **181**, 1.
- Cumpston B. H., Ananthhavel S. P., Barlow S., Dye D. L., Ehrlich J. E., Erskine L. L., Ahmed A. H., Kuebler S. M., Lee L. Y. S., McCord-Maughton D., Quint J., Rockell H., Rumi M., Wu X. L., Marder S. R., Perry J. W.: *Nature* 1999, **398**, 51.
- Albota M., Beljonne D., Ehrlich J. E., Bredas J. L., Fu J. Y., Heikel A. A., Hess S. E., Kogej T., Levin M. D., Marder S. R., McCord-Maughton D., Perry J. W., Rockell H., Rumi M., Subramaniam G., Webb W. W., Wu X. Li., Xu Ch.: *Science* 1998, **281**, 1653.
- Kuebler S. M., Braun K. L., Zhou W., Cammack J. K., Yu T., Ober C. K., Marder S. R., Perry J. W.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003, **158**, 163.
- Belfield K. D., Ren X. B., Van Stryland E. W., Hagan D. J., Dubikovsky V., Miesak E. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 1217.
- Rumi M., Ehrlich J. E., Heikal A. A., Perry J. W., Barlow S., Hu Z., McCord-Maughou D., Parker T. C., Rockell H., Thayumanavan S., Marder S. R., Beljonne D., Bredas J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 9500.
- Lu Y., Hasegawa F., Goto T., Ohkuma S., Fukuhara S., Kawazu Y., Totani K., Yamashita T., Watanabe T.: *J. Luminesc.* 2004, **110**, 1.
- Yan Y., Tao X., Sun Y., Hu G., Wang Ch., Yang Y., Zhao X., Zhao X., Jiang M.: *J. Solid. State. Chem.* 2004, **177**, 3007.
- Tian Y., Zhang M., Yu X., Xu G., Ren Y., Yang J., Wu J., Zhang X., Tao X., Zhang S., Jiang M.: *Chem. Phys. Lett.* 2004, **388**, 325.
- Martineau C., Anemian R., Andraud C., Wang I., Bouriau M., Baldeck P. L.: *Chem. Phys. Lett.* 2002, **362**, 291.
- Li Ch., Luo Le., Wang S., Huang W., Gong Q., Yang Y., Feng S.: *Chem. Phys. Lett.* 2001, **340**, 444.
- Li X., Zhao Y., Wu J., Mengquan S., Wu F.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2007, **190**, 22.
- Zhao Y., Li X., Wu F., Fang X.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2006, **177**, 12.
- Farsari M., Filipidis G., Sambani K., Drakakis T. S., Fotakis C.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2006, **181**, 132.
- Belfield K. D., Ren X., Van Stryland E. W., Hagan D. J., Dubikovsky V., Miesak E. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 1217.
- Maruo S., Nakamura O., Kawata S.: *Opt. Lett.* 1997, **22**, 132.
- Sun H. B., Kawakami T., Xu Y., Ye J. Y., Matuso S., Misawa H., Miwa M., Kaneko R.: *Opt. Lett.* 2000, **25**, 1110.
- Kawata S., Sun H. B., Tanaka T., Takada K.: *Nature* 2001, **25**, 697.
- Sun H. B., Matsuo S., Misawa H.: *Appl. Phys. Lett.* 1999, **74**, 786.
- Galajda P., Ormos P.: *Appl. Phys. Lett.* 2001, **78**, 249.
- Straub M., Gu M.: *Opt. Lett.* 2002, **27**, 1824.
- Serbin J., Ovsianikow A., Chichkov B.: *Opt. Express.* 2004, **12**, 5221.
- Straub M., Nguyen L. H., Fazlic A., Gu M.: *Opt. Mater.* 2004, **27**, 359.
- Deubel M., von Freymann G., Wegner M., Pereira S., Busch K., Soukoulis C. M.: *Nat. Mater.* 2004, **3**, 444.
- Nguyen L. H., Straub M., Gu M.: *Adv. Funct. Mater.* 2005, **5**, 309.
- Serbin J., Egbert A., Ostendorf A., Chichkov B., Houbertz R., Domann G., Schutz J., Cronauer C., Frohlich L., Popall M.: *Opt. Lett.* 2003, **28**, 301.
- Maruo S., Ikuta K., Korogi H.: *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 1.
- Kim J. M., Muramatsu H.: *Nano Lett.* 2005, **5**, 309.
- Lee K. S., Yol D., Park S. H., Kim R. H.: *Polym. Adv. Technol.* 2006, **17**, 72.