

Fotofizikinių procesų tyrimas fosfino oksido tipo fotoiniatoriuose

Photophysical processes in phosphine oxide photoinitiators

Marius Navickas¹, Edvinas Skliutas¹, Mangirdas Malinauskas¹, Mikas Vengris¹

¹Lazerinių tyrimų centras, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 10, LT-10223, Vilnius, Lietuva

marius.navickas@ff.vu.lt

Fotopolimerizacija yra procesas, sulaukęs ypatingo mokslinio ir technologinio susidomėjimo dėl galimybės sparčiai ir preciziškai kurti itin mažų matmenų objektus, kurių pritaikymas apima mikroelektronikos įtaisų bei medicininių medžiagų gamybą [1,2]. Norint preciziškai gaminti sudėtingus tridimensinius mažų matmenų darinius, būtina kontroliuoti fotopolimerizacijos sąlygas. Šiam tikslui yra naudojami fotoiniatoriai—molekulės, kurias apšvietus konkretaus bangos ilgio spinduliuote, yra sukuriama laisvieji radikalai, galintys prisijungti prie monomero molekulių ir taip inicijuoti tinklinimo reakciją [3].

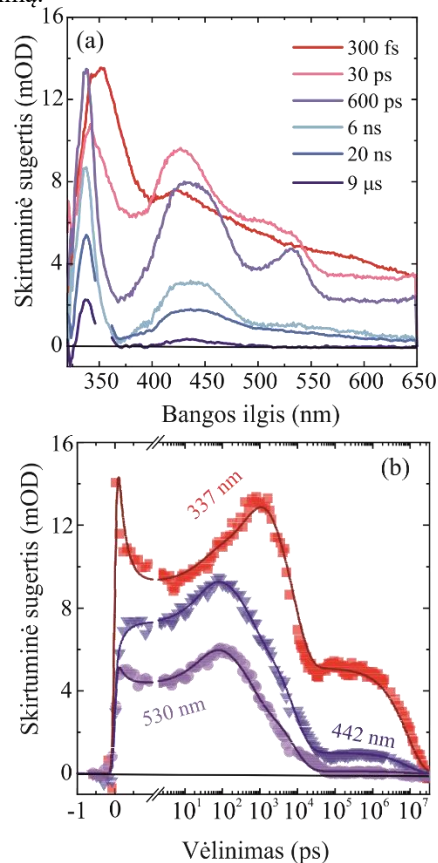
Viena iš populiariausiai naudojamų tokių medžiagų klasių yra fosfino oksido tipo junginiai, iš kurių dažniausiai naudojami fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfino oksidas (BAPO) ir (2,4,6-trimethylbenzoi)difenilfosfino oksidas (TPO). Paveikus BAPO junginį UV spinduliuote, jame nutrūksta C-P jungtis, dėl to atsiranda benzoilo ir fosfinoilo radikalai.

Antrasis, TPO junginys, taip pat pasižymi įdomiomis fotofizikinėmis ir fotocheminėmis savybėmis. Apšvietus šį fotoiniatorių, susidaro trimetilbenzoilo ir difenilfosfinoilo radikalai, sugeriantys artimojoje UV ir regimojoje srityse.

Siekiant suprasti reaktyviųjų centrų fotodinamiką šiuose junginiuose, buvo atlikta nemažai eksperimentų, tačiau dauguma jų tiria radikalų aktyvumą, maišant juos su skirtingais prepolimerais. Dėl šios priežasties minėtų fotoiniatorių fotofizikinės ir fotocheminės savybės vis dar lieka nesuprastos. Taigi, šiame darbe yra pristatomi išsamūs BAPO ir TPO fotoiniatorių fotofizikinių procesų tyrimai, naudojant ultrasparčiąją ir mikrosekundinę žadinimo-zondavimo spektroskopiją.

1 (a) pav. pavaizduoti BAPO žadinimo-zondavimo spektrai, užregistruoti skirtingais zondavimo laiko momentais. Iš pradžių, praėjus 300 fs po sužadavimo, matome labai plačią indukuotos sugerties juostą, apimančią UV ir regimojo spektro sritis. Ši juosta atitinka molekulės sužadimą į Franko-Kondono būseną, iš kurios ir vystosi tolimesnė fotodinamika. Pirmiausiai, per keletą dešimčių pikosekundžių po sužadavimo, molekulė patiria virsmą į tripletinę būseną, o praėjus dar keletai nanosekundžių, įyksta jos skylimas į radikalus. Tą patvirtina indukuotos sugerties spektrai, rodantys tam būdingus spektrinius pokyčius šioje laiko skalėje. Molekulės virsmą į tripletus įrodo ir eksperimentai, atlikti pašalinus deguonį iš tirpalo, kuris gęsina tripletines būsenas. Šių eksperimentų metu buvo pastebėtas indukuotos sugerties gyvavimo trukmės pailgėjimas, kuris atsistato tirpale atkūrus pradinę deguonies koncentraciją.

Vykstantys dinaminiai procesai geriau vizualizuoti kinetinėmis kreivėmis, pavaizduotomis 1 (b) pav. Pažvelgus į šias kinetikas, galima pastebėti labai įdomią savybę—indukuota sugertis ties 337 nm, 442 nm ir 550 nm, užauga skirtingais laiko momentais. Taip pat akivaizdu yra tai, jog indukuotos sugerties, ties 550 nm, gyvavimo trukmė skiriasi nuo kitų juostų, todėl tai rodo skirtingų centrų susiformavimą ir jų spektrinių juostų persiklojimą.



1 pav. BAPO radikalų (a) žadinimo-zondavimo spektrai ir (b) kinetinės kreivės, išmatuotos ties indukuotos sugerties maksimumais.

Reikšminiai žodžiai: fotopolimerizacija, fotoiniatoriai, skirtuminė sugertis.

Literatūra

- [1] W. Tomal and J. Ortyl, *Polymers* **12**, 1073 (2020).
- [2] K. Ikemura, K. Ichizawa, M. Yoshida S. Ito, T. Endo, *Dent. Mater. J.* **27**, 765–774 (2008).
- [3] A. Alberti, M. Benaglia, D. Macciantelli, S. Rossetti, M. Scoconi, *Eur. Polym. J.* **44**, 3022–30 (2008).