

JOANNA ORTYL, KATARZYNA SAWICZ, ROMAN POPIELARZ\*

## OCENA PRZYDATNOŚCI POCHODNYCH FTALIMIDU DO MONITOROWANIA FOTOPOLIMERYZACJI KATIONOWEJ METODĄ FPT

### ASSESSMENT OF PHTHALIMIDES APPLICABILITY FOR MONITORING OF CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION BY FPT METHOD

#### Streszczenie

Zbadano przydatność N-podstawionych pochodnych ftalimidu w roli sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów fotopolimeryzacji kationowej metodą FPT. Przebadanymi związkami były: N-(4-karboksyfenylo)ftalimid, N-(4-metylofenylo)ftalimid, N-butyloftalimid, N-hydroksyftalimid oraz N-(1-naftylo)ftalimid. Stwierdzono, że jedynie N-(4-karboksyfenylo)ftalimid jest wystarczająco trwały w warunkach fotopolimeryzacji kationowej eterów winylowych, aby mógł być stosowany do monitorowania tego procesu w całym zakresie konwersji monomeru.

*Słowa kluczowe: fluorescencja, sondy fluorescencyjne, fotopolimeryzacja kationowa*

#### Abstract

Applicability of a series of N-substituted phthalimides as fluorescent probes for monitoring of cationic photopolymerization processes by FPT method has been evaluated. The following phthalimides were studied: N-(4-carboxyphenyl)phthalimide, N-(4-methylphenyl)phthalimide, N-butylphthalimide, N-hydroxyphthalimide and N-(1-naphthyl)phthalimide. It has been found that only N-(4-carboxyphenyl)phthalimide is sufficiently stable under the cationic photopolymerization conditions of vinyl ethers to allow monitoring that process within entire range of the monomer conversions.

*Keywords: fluorescence, fluorescent probes, cationic photopolymerization*

\* Mgr inż. Joanna Ortyl, mgr inż. Katarzyna Sawicz, dr hab. inż. Roman Popielarz, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Optimalizacja parametrów utwardzania powłok fotoutwardzalnych wymaga szybkiego śledzenia postępu procesów utwardzania w czasie rzeczywistym. Niewiele jest metod, które by się do tego celu nadawały. Ostatnio została opracowana metoda monitorowania szybkich procesów fotopolimeryzacji z użyciem sond fluorescencyjnych [1, 2]. Metoda ta, nazywana techniką FPT (od ang. nazwy *Fluorescence Probe Technology*), opiera się na zastosowaniu fluorescencyjnych czujników molekularnych, które są dodawane do badanego układu w ilości 0,01–0,1%. Czujniki te zmieniają charakterystykę swojej fluorescencji w miarę zmian zachodzących w ich bezpośrednim otoczeniu. W ten sposób poprzez pomiar zmian fluorescencji sondy rozpuszczonej w monomerze można monitorować zmiany zachodzące w trakcie polimeryzacji monomeru.

Metoda FPT znalazła największe zastosowanie do monitorowania procesów fotopolimeryzacji, chociaż nadaje się również dobrze do śledzenia postępu procesów powolnych, wszędzie tam, gdzie w trakcie procesu następuje zmiana właściwości środowiska reakcji [3–6]. Procesy fotopolimeryzacji są zwykle bardzo szybkie, co jest ich podstawową zaletą w praktycznych zastosowaniach do wytwarzania cienkowarstwowych powłok polimerowych. Doskonałym przykładem mogą być coraz powszechniej stosowane i cieszące się rosnącą popularnością w technologii poligrafii farby fleksograficzne UV: rodnikowe i kationowe, przy czym farby polimeryzujące według mechanizmu kationowego nabierają coraz większego znaczenia w odróżnieniu od farb utwardzanych według mechanizmu rodnikowego.

Podstawową zaletą kompozycji utwardzanych kationowo jest ich niewrażliwość na tlen z powietrza, który przeszkadza w wypadku kompozycji utwardzanych rodnikowo. Ponadto farby drukarskie utwardzane kationowo dają nadruki bezzapachowe, dzięki czemu są chętniej stosowane do drukowania opakowań mających bezpośredni kontakt ze środkami spożywczymi, ponieważ są obojętne organoleptycznie. Farby te cechuje też większe przyleganie do podłoża, co jest wynikiem ich mniejszej kurczliwości (do 3%) w porównaniu do farb utwardzanych rodnikowo (do 10%). Z tych względów w naszych badaniach skupiliśmy się na poszukiwaniach nowych sond fluorescencyjnych, które mogłyby być wykorzystane do monitorowania procesów fotopolimeryzacji kationowej, której popularność na rynku wzrasta z dnia na dzień. Nie jest to, bynajmniej, banalny problem do rozwiązania, ponieważ większość znanych czujników molekularnych nadających się do monitorowania fotopolimeryzacji wolnorodnikowej z reguły nie nadaje się do systemów utwardzanych według mechanizmu kationowego ze względu na obecność zasadowych grup aminowych w ich strukturze [7]. Grupy te neutralizują mocne kwasy będące katalizatorami polimeryzacji kationowej, co znacznie spowalnia, a przy większych stężeniach sondy może uniemożliwić proces polimeryzacji.

Na chwilę obecną znanych jest tylko kilka czujników fluorescencyjnych mogących znaleźć zastosowanie do monitorowania polimeryzacji kationowej. Jedną z pierwszych tego typu sond był N-dodecylo-1-hydroksy-2-naftalenokarboksamid (*DDHNA probe*) [8]. Natomiast w 1999 roku opracowano kolejne sondy fluorescencyjne przydatne do monitorowania zarówno polimeryzacji wolnorodnikowej, jak i kationowej [9]. Jednak ich przydatność do masowych zastosowań w skali przemysłowej jest wykluczona ze względu na wysoką cenę, ponieważ są związkami fluoroorganicznymi. Dlatego w poszukiwaniach sond fluorescencyjnych do monitorowania polimeryzacji kationowej monomerów istotnymi

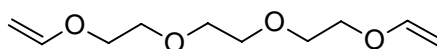
kryteriami, które należy brać pod uwagę, są: łatwa dostępność sondy na rynku chemicznym lub niewysoki koszt jej produkcji, czułość na zmiany zachodzące w trakcie fotopolimeryzacji kationowej, brak grup o charakterze zasadowym w strukturze sondy, wystarczająca odporność chemiczna na mocne kwasy generowane w trakcie fotopolimeryzacji kationowej oraz rozpuszczalność sondy w środowiskach niepolarnych, jakimi są monomery.

N-podstawione ftalimidy są znanymi fluoroformami, które są łatwe do syntezy z niedrogich surowców. Zasadniczo nie zawierają one w swej budowie grup o charakterze zasadowym, tak jak klasyczne sondy do polimeryzacji wolnorodnikowej, ponieważ atom azotu w grupach imidowych nie ma charakteru zasadowego. Dlatego zdecydowaliśmy się zbadać ich przydatność do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki tych badań na przykładzie fotopolimeryzacji kationowej modelowego monomeru.

## 2. Eksperyment

### 2.1. Materiały

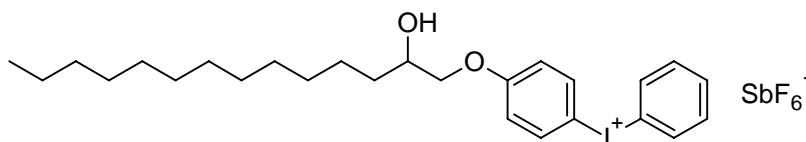
Jako modelowy monomer do badań odpowiedzi sond fluorescencyjnych w trakcie fotopolimeryzacji kationowej wybrano diwinylowy eter glikolu trietylenowego (Sigma Aldrich) o strukturze pokazanej na rys. 1.



Rys. 1. Monomer wybrany do badań

Fig. 1. The monomer studied

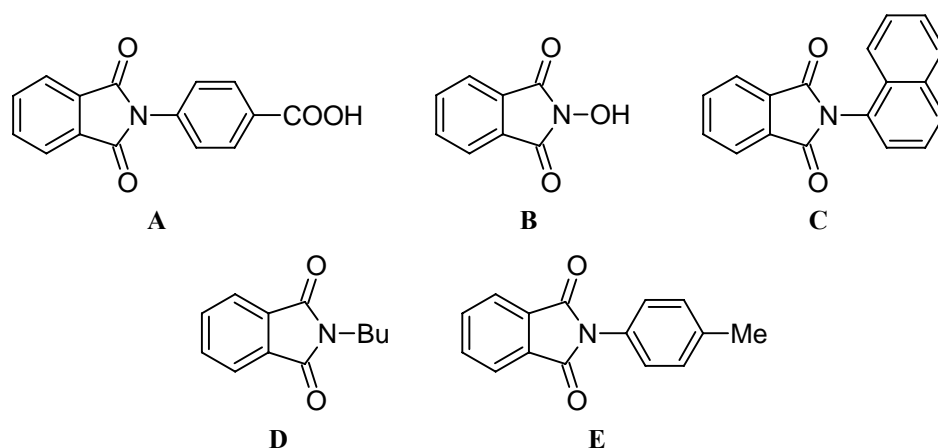
Fotoinicjatorem polimeryzacji kationowej był sześćiofluoroantymonian [4-(2-hydroksy-tetradecyloksy)fenylo]fenylojodoniowy (Sigma Aldrich) (rys. 2).



Rys. 2. Fotoinicjator polimeryzacji kationowej

Fig. 2. Cationic photopolymerization initiator

W roli sond fluorescencyjnych zastosowano następujące pochodne ftalimidu: N-(4-karboksyfenylo)ftalimid (**A**), N-hydroksyftalimid (**B**), N-(1-naftylo)ftalimid (**C**), N-butylo-ftalimid (**D**) oraz N-(4-metylofenylo)ftalimid (**E**) (rys. 3). Wszystkie wymienione pochodne otrzymano na drodze reakcji stapiania bezwodnika ftalowego z odpowiednią aminą. Uzyskane produkty oczyszczono przez krystalizację z etanolu, a ich budowę potwierdzono metodami spektroskopowymi:  $^1\text{H}$  NMR i GC-MS oraz przez porównanie ich temperatur topnienia z danymi zamieszczonymi w literaturze przedmiotu.



Rys. 3. Badane pochodne ftalimidu

Fig. 3. The phthalimides studied

## 2.2. Aparatura

Układ pomiarowy składał się ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, którym była dioda UV LED typu T9B31C (Seoul Optodevices, Korea), emitująca światło o długości fali  $\lambda_{\max} = 310$  nm, spektrometru EPP2000C, produkcji StellarNet, Inc. (USA) oraz kabla światłowodowego o średnicy 2 mm do przenoszenia światła fluorescencji sondy z miejsca pomiaru do spektrometru. Pomiary przebiegu fotopolimeryzacji kationowej metodą FPT wykonywano na próbkach cienkowarstwowych o grubości rzędu 0,1 mm.

## 2.3. Przygotowanie próbek do badań

Sporządzano roztwór sondy fluorescencyjnej (0,10%) oraz fotoinicjatora (1%) w monomerze. W celu przyspieszenia rozpuszczania składników stałych mieszaninę umieszczano na kilka minut w łaźni ultradźwiękowej. Ze względu na światłoczułość kompozycji przygotowywano je w fiolkach z ciemnego szkła. Następnie kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi rozdzielonymi przekładkami dystansowymi o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób przygotowaną cienkowarstwową próbkę umieszczano w odległości ok. 2 cm nad diodą UV-LED i rozpoczynano proces naświetlania światłem o długości fali 310 nm. Światło UV pobudzało sondę do świecenia i równocześnie powodowało rozpad fotoinicjatora z wygenerowaniem kwasu sześćfluoroantymonowego, który był właściwym inicjatorem polimeryzacji kationowej monomeru. Światło fluorescencji emitowane przez sondę było przenoszone kablem światłowodowym z miejsca pomiaru do spektrometru, który analizował widma fluorescencyjne sondy i przesyłał wyniki do mikrokomputera.

### 3. Wyniki i dyskusja

Wstępne badania N-podstawionych ftalimidów wykazały, że ich fotostabilność w warunkach prowadzenia fotopolimeryzacji kationowej diwinylowego eteru glikolu trietylenowego silnie zależy od rodzaju podstawnika przy atomie azotu. Do badań wybrano więc serię różnie podstawionych ftalimidów. Pochodne **A** i **E** (rys. 3) są przedstawicielami N-fenylopo pochodnych ftalimidu, dodatkowo podstawionych w pozycji para pierścienia fenyłowego, odpowiednio: podstawnikiem elektroakceptorowym (COOH) i elektrodonorowym (CH<sub>3</sub>). Ftalimidy **B** i **D** są podstawione przy azocie podstawnikami elektrodonorowymi o różnej sile elektrodonorowej. Z kolei ftalimid **C** zawierał chromofor naftalenowy zdolny do absorpcji światła w tym samym zakresie długości fali co sam chromofor ftalimidowy.

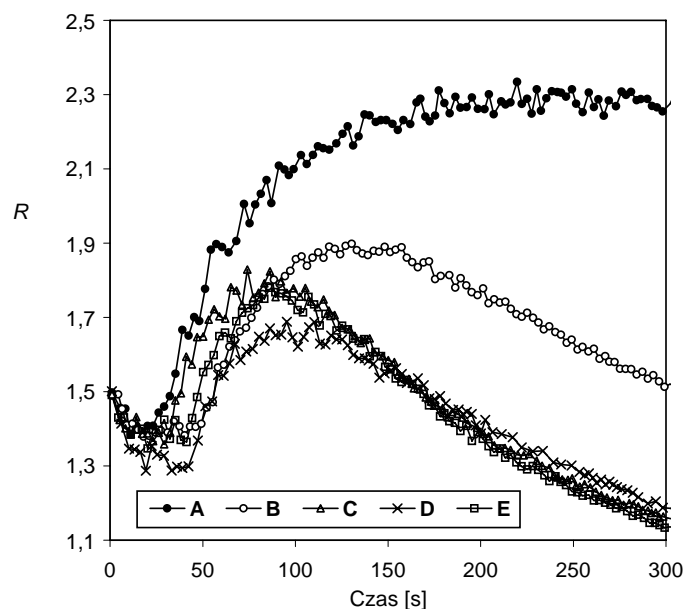
Do monitorowania procesu fotopolimeryzacji kationowej kompozycji zastosowano stosunek intensywności fluorescencji zdefiniowany następującym wzorem

$$R = \frac{I_1}{I_2}$$

gdzie  $I_1, I_2$  to natężenie fluorescencji sondy po obu stronach maksimum widma fluorescencji.

Do pomiaru intensywności  $I_1$  wybrano długość fali 390 nm, która była położona pośrodku pomiędzy maksimum widma fluorescencyjnego sondy i długofalowym zboczem widma emisyjnego zastosowanej diody LED dla wszystkich badanych sond. Natomiast długość fali do pomiaru wartości  $I_2$  dobrano indywidualnie dla każdej sondy, tak aby początkowy stosunek intensywności fluorescencji (ten przed rozpoczęciem polimeryzacji monomeru) startował od tej samej wartości równej 1,5, by możliwe było porównanie odpowiedzi różnych sond. Uzyskane krzywe kinetyczne, wyrażone z użyciem stosunków intensywności fluorescencji  $R$ , przedstawiono na rys. 4.

Spośród badanych pochodnych ftalimidu do roli sondy fluorescencyjnej najlepszy okazał się N-(4-karboksyfenylo)ftalimid (**A**). Wykazał on największy zakres zmienności wartości stosunku  $R$ , czyli największą czułość na zmiany zachodzące w trakcie polimeryzacji kationowej monomeru, oraz charakterystyczne plateau na krzywej kinetycznej po zakończeniu tego procesu (rys. 4). Oznacza to, że związek **A** pozwala na monitorowanie przebiegu fotopolimeryzacji kationowej eterów winylowych w całym zakresie stopni konwersji monomeru. Pochodne **B–E** wykazały dużo mniejszą stabilność w warunkach reakcji, co objawia się spadkiem wartości  $R$ , zanim polimeryzacja monomeru dobiegła końca. Spadek ten można wytłumaczyć powstawaniem produktu fotolizy sondy emitującego w zakresie długości fali nakładającym się na długość fali, przy której była mierzona intensywność fluorescencji  $I_2$ , co zaburza prawidłowe wyznaczenie  $R$ . Jeśli szybkość fotolizy fluoroforu jest porównywalna z szybkością monitorowanego procesu, wówczas taki fluorofor nie nadaje się do roli sondy fluorescencyjnej, bo albo fluorofor ulegnie wybieleniu i zaniknie sygnał dostarczany w postaci fluorescencji, albo wartości  $R$  będą zaburzone sygnałem od produktów fotolizy. Dlatego N-podstawione ftalimidy **B–E** nie nadają się do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej eterów winylowych; tylko ftalimid **A** okazał się odpowiedni. Niemniej jednak nawet ftalimid **A** nie jest jeszcze doskonały w roli sondy fluorescencyjnej.



Rys. 4. Przebieg fotopolimeryzacji kationowej diwinylowego eteru glikolu trietylenowego monitorowany metodą FPT za pomocą sond fluorescencyjnych A–E

Fig. 4. The course of cationic photopolymerization of triethylene glycol divinyl ether, monitored by FPT method, using the fluorescent probes A–E

We wszystkich wypadkach użycia ftalimidów A–E w roli sond fluorescencyjnych zaobserwowano wyraźny czas indukcji w początkowym etapie procesu fotopolimeryzacji (rys. 4). Wielkość tego czasu oraz jego zmienność wraz ze zmianą rodzaju podstawników w cząsteczce badanych ftalimidów wskazuje, że nie jest on wynikiem śladów wilgoci, która mogłaby być obecna w monomerze, lecz wynika z protonowania badanych sond. Wprawdzie N-podstawione ftalimidy nie mają zasadowych grup funkcyjnych tak jak sondy z grupami aminowymi, ale środowisko reakcji w trakcie fotopolimeryzacji monomerów z użyciem sześciofluoroantymonianów diarylojodoniowych jest niezwykle kwaśne. Kwas sześciofluoroantymonowy generowany w wyniku fotolizy fotoinicjatora jodoniowego jest bardzo mocnym kwasem, nazywanym niekiedy superkwasem, gdyż jest zdolny do protonowania nawet węglowodorów. Zatem można przypuszczać, że nawet wolne pary elektronowe na atomach tlenu grup karbonylowych, a z pewnością wolna para elektronowa na azocie imidowym w cząsteczkach sond ftalimidowych, będą protonowane w obecności kwasu sześciofluoroantymonowego. Hipoteza ta jest zgodna z trendem obserwowanym na rys. 4. Czas indukcji wzrasta w kolejności:  $A < C < E < D < B$ , co jest zgodne ze wzrostem elektronodonorowego charakteru podstawników przy atomie azotu, wpływających na jego zasadowość. Można na tej podstawie wywnioskować, że przy projektowaniu nowych sond fluorescencyjnych do monitorowania polimeryzacji kationowej heteroatomy zawierające wolne pary elektronowe będą musiały być wyeliminowane tam, gdzie to będzie możliwe.

#### 4. Podsumowanie

Sonda N-(4-karboksyfenylo)ftalimid jako jedyna z przebadanych potencjalnych sond fluorescencyjnych pozwala na monitorowanie fotopolimeryzacji eterów winylowych w całym zakresie konwersji monomeru. Ftalimidy **B–E** ulegają przemianom fotochemicznym w trakcie fotopolimeryzacji, z szybkością porównywalną do szybkości fotopolimeryzacji kationowej eterów winylowych, dlatego też nie nadają się do roli sond fluorescencyjnych do polimeryzacji kationowej. Mogą być przydatne do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej tylko w początkowym etapie procesu. Z tego powodu opracowanie dobrej sondy fluorescencyjnej, która będzie wykazywała wystarczająco dużą czułość na zmiany zachodzące w trakcie polimeryzacji kationowej i równocześnie wystarczającą wydajność kwantową fluorescencji oraz trwałość w warunkach polimeryzacji kationowej, nadal wymaga dalszych badań.

#### Literatura

- [1] Pączkowski J., Neckers D.C., *Macromolecules* 24, 1991, 3013.
- [2] Popielarz R., Neckers D.C., *RadTech '96 North America UV/EB Conf. Proc.*, 1996, 271-277.
- [3] Bosch P., Fernandez-Arizpe A., Mateo J.L., Catalina F., Peinado C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153, 2002, 135-143.
- [4] Popielarz R., *Zastosowania sond fluorescencyjnych do badań procesów polimeryzacji*, [w:] *Modyfikacja polimerów*, OWPW, Wrocław 2005, 165-169.
- [5] Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Czasopismo Techniczne z. 1-Ch/2008*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 65-74.
- [6] Eckberg R.P., Marino T.L., Popielarz R., Neckers D.C., *RadTech '96 North America UV/EB Conf. Proc.*, 1996, 399-406.
- [7] Ren K.T., Serguievski P., Gu H.Y., Grinevich O., Malpert J.H., Neckers D.C., *Macromolecules* 35, 2002, 898-902.
- [8] Neckers D.C., Specht K.G., Feng K., Popielarz R., U.S. Patent 5, 955, 002 (September 21, 1999).
- [9] Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* 32, 1999, 7476-7482.