

## بررسی عملکرد و سازوکار آغازگر نوری سه جزئی بر پایه سافرانی

- عاطفه نژادابراهیم<sup>۱</sup>، مرتضی ابراهیمی<sup>۲\*</sup>، زویر آلوناس<sup>۲</sup>، سلین کوتسه-برگن<sup>۲</sup>، کریستین لی<sup>۴</sup>  
۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳  
۳- استاد، آزمایشگاه فوتوشیمی درشت مولکولی و مهندسی، دانشگاه اوت آژاس، مولوز، فرانسه، صندوق پستی: ۶۸۰۹۳  
۴- استادیار، آزمایشگاه فوتوشیمی درشت مولکولی و مهندسی، دانشگاه اوت آژاس، مولوز، فرانسه، صندوق پستی: ۶۸۰۹۳  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۶/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

### چکیده

سامانه‌های آغازشونده با نور مرئی به دلیل غلبه بر چالش‌های موجود در سامانه‌های پخت شونده با پرتو فرابنفش از اوایل دهه ۱۹۸۰ مورد توجه محققین و صنعتگران قرار گرفتند. در این پژوهش یک سامانه آغازگر نوری سه جزئی حساس به نور مرئی متشکل از ماده رنگزای سافرانی، نمک آیودونیم و از مشتقات مرکاپتان به منظور بسپارش نوری الیگومر دی آکریلاتی اتوکسیله شده به کار گرفته شد. درصد تبدیل و سرعت بسپارش نوری الیگومر با دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز با زمان بررسی شد. نتایج نشان داد سامانه آغازگر نوری سه جزئی معرفی شده قابلیت پیشبرد بسپارش رادیکالی با بازده مناسب را دارد. همچنین، به منظور بررسی سازوکار آغازگری سامانه آغازگر نوری سه جزئی، آزمایشات شکافت نوری با لیزر انجام شد. نتایج این آزمون نشان داد که سامانه آغازگر نوری سه جزئی از سازوکار سری برای تولید گونه‌های فعال رادیکالی پیروی می‌کند. همچنین نتایج وجود یک چرخه نوری شامل دوباره تولید ماده رنگزای سافرانی در حالت پایه را در این سازوکار تایید کردند.

واژه‌های کلیدی: بسپارش نوری رادیکال آزاد، طیف سنج تبدیل فوریه زیر قرمز با زمان، سامانه آغازگر نوری سه جزئی، شکافت نوری با لیزر، سافرانی.

## A Study on Performance and Mechanism of a Three-Component Photoinitiating System Based on Safranin

A. Nezhadebrahim<sup>1</sup>, M. Ebrahimi<sup>1\*</sup>, X. Allonas<sup>2</sup>, C. Croutxé-Barghorn<sup>2</sup>, C. Ley<sup>2</sup>

1- Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

2- Laboratory of Macromolecular Photochemistry and Engineering, University of Haute-Alsace, 3b rue Alfred Werner, P. O. Box: 68093, Mulhouse, France

Received: 27-08-2019

Accepted: 09-11-2019

Available online: 22-07-2020

### Abstract

Since 1980s, visible light initiating systems have been highly regarded due to the overcome of UV initiating systems challenges. In this study, a new visible light three-component photoinitiating system (PIS) consisted of safranin O ( $SFH^+$ ), thiol derivatives and diphenyl iodonium salt was used for the free radical photopolymerization of a diacrylate monomer (SR349). Conversion and rate of polymerization of SR349 were determined by using RT-FTIR. Results showed that the new PIS could be used as an efficient PIS for free radical photopolymerization. The final conversion of photopolymerization reaction of the acrylate system was found to be more than 75%. In addition, the initiating mechanism of the three-component PIS was studied by using laser flash photolysis (LFP). It was shown that radicals were produced by a sequential reaction between photosensitizer and coinitiators. Also, photosensitizer would be reproduced by a photocyclic reaction behavior. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 153-161©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Free radical photopolymerization, Real-time FTIR, Three-component photoinitiating system (PIS), Laser flash photolysis (LFP), Safranin O.

## ۱- مقدمه

محصولات واکنش اول وارد واکنش خواهد شد. به این ترتیب از طریق (۱) تولید گونه‌های فعال بیش تر حاصل از دو واکنش سری و (۲) دوباره تولید ترکیب حساس به نور اولیه در واکنش دوم، درصد تبدیل نهایی و سرعت بسپارش افزایش می‌یابد [۱۵]. برخلاف مطالعات فراوان دانشمندان، پیش‌بینی دقیق سازوکار تولید گونه‌های فعال برای هر سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی ممکن نیست و به نوع ترکیب حساس به نور، ترکیبات کمک آغازگر و سایر ترکیبات موجود در فرمولاسیون مورد مطالعه بستگی دارد.

از جمله چالش‌های موجود در زمینه آغازگرهای نوری سه‌جزئی، می‌توان به کمبود سامانه‌های آغازگر نوری حساس به طول موج‌های بالاتر ناحیه مرئی اشاره کرد. بیش‌تر تحقیقات صورت گرفته منجر به شناخت سامانه‌های آغازگر نوری در ناحیه ابتدایی مرئی (طول موج‌های کم‌تر از ۴۵۰ نانومتر) شده است در حالی که با افزایش طول موج تابشی، میزان نفوذ آن و در نتیجه پخت فیلم‌ها و قطعات ضخیم و سامانه‌های حاوی رنگدانه بهبود خواهد یافت.

بر همین اساس در این پژوهش به معرفی و بررسی سازوکار سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی با قابلیت تولید گونه‌های فعال رادیکالی در طول موج‌های بالاتر از ۵۰۰ نانومتر پرداخته شده است. برای این منظور از ماده رنگزای سافرانین<sup>۸</sup> (SFH<sup>+</sup>) به عنوان جز حساس به نور استفاده شده است که در طول موج ۵۱۸ نانومتر برانگیخته می‌شود. همچنین از مشتقات مرکاپتان و نمک‌های اونیم به ترتیب به عنوان ترکیب هیدروژن‌دهنده و الکترون‌گیرنده در این سامانه استفاده شد. این سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی جهت بسپارش رادیکالی مونومر آکریلاتی به کار گرفته شد و سازوکار تولید گونه‌های فعال رادیکالی با استفاده از آزمایش‌های شکافت نوری با لیزر<sup>۹</sup> مطالعه گردید.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

مواد اصلی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ معرفی شده‌اند. در این پژوهش مواد به صورت خریداری شده و بدون هیچگونه خلص‌سازی اضافه مورد استفاده قرار گرفتند.

1- Two/three component photoinitiating system (PIS)

2- Photosensitizer

3- Cointiator

4- Methylene blue

5- Rose bengal

6- Isopropyl thioxanthone

7- Onium salt

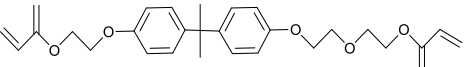
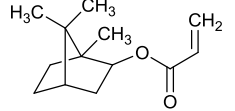
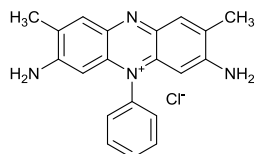
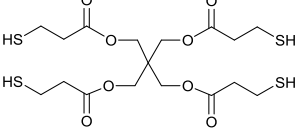
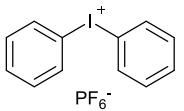
8 -Safranin O

9 -Laser Flash Photolysis (LFP)

در حدود نیم قرن پیش، استفاده از سامانه‌های تابش‌پز به دلایل کاهش مصرف انرژی، کاهش آلودگی محیط زیست و افزایش سرعت خط تولید [۴-۱] در صنایع مختلف از جمله پوشش سطوح، چسب، جوهر، کامپوزیت، پزشکی و دندانپزشکی، نمونه‌سازی سریع و الکترونیک گسترش یافتند [۷-۱۵]. برخلاف مزایای قابل توجه سامانه‌های تابش‌پز پخت شونده با پرتو فرابنفش، این نوع سامانه‌ها با چالش‌هایی همچون تولید ازن، ایمنی در حین کار، حرارت تولید شده بالا و پخت نمونه‌های ضخیم مواجه بوده‌است [۸]. از همین رو، از دهه هشتاد میلادی استفاده از سامانه‌های تابش‌پز به کمک نور مرئی به عنوان پاسخی برای رفع چالش‌های موجود بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹]. با توجه به لزوم تطبیق طول موج تابشی با محدوده طیف جذبی آغازگر نوری، حجم گسترده‌ای از مطالعات بر روی آغازگرهای حساس به طول موج‌های نور مرئی، متمرکز شده‌اند. در نتیجه، سامانه‌های آغازگر نوری دو یا سه‌جزئی<sup>۱</sup> شامل یک ترکیب حساس به نور<sup>۲</sup> و یک یا دو کمک آغازگر<sup>۳</sup> با قابلیت آغاز واکنش‌های بسپارش رادیکالی و کاتیونی تحت تاثیر طول موج‌های ناحیه مرئی (۳۸۰-۷۸۰ نانومتر) معرفی شدند [۱۰]. در این سامانه‌ها، گونه‌های فعال معمولاً از طریق یک واکنش انتقال انرژی/الکترون بین ترکیب حساس به نور و کمک آغازگر تولید می‌شود. ترکیب حساس به نور عموماً یک ماده رنگزای آلی مانند متیلن آبی<sup>۴</sup> [۱۱]، رُز بنگال<sup>۵</sup> [۱۲]، مشتقات نفتالیمید [۱۳] و یا ترکیبات کتونی نظیر ایزوپروپیل تائیوزانتون<sup>۶</sup> [۱۴] می‌باشند. جز دوم یک ترکیب الکترون و یا هیدروژن‌دهنده نظیر آمین‌ها یا مرکاپتان‌ها و جز سوم یک ترکیب الکترون‌گیرنده نظیر نمک اونیم<sup>۷</sup> می‌باشد.

مطالعات سینتیکی بر روی سامانه‌های آغازگر نوری دو جزئی نشان داده‌است که افزودن جز سوم، نظیر نمک اونیم به سامانه دوجزئی باعث افزایش درصد تبدیل و سرعت بسپارش نوری سامانه سه جزئی در مقایسه با سامانه دوجزئی می‌شود. از این رو، مطالعات گسترده‌ای روی سامانه‌های آغازگر نوری سه جزئی جهت شناخت سازوکار تولید گونه‌های فعال و چگونگی بهبود بسپارش نوری در این سامانه‌ها انجام شده‌است. به طور کلی تولید گونه‌های فعال و بهبود سینتیک بسپارش نوری در سامانه‌های سه جزئی از طریق دو سازوکار واکنش‌های موازی و سری امکان‌پذیر خواهد بود. در سازوکار اول، ترکیب حساس به نور به صورت جداگانه و مستقل با کمک آغازگرها وارد واکنش می‌شود و گونه‌های فعال متفاوتی طی دو واکنش برای آغاز بسپارش نوری تولید خواهند شد. سازوکار دوم به این ترتیب خواهد بود که ابتدا ترکیب حساس به نور با یکی از کمک آغازگرها وارد واکنش شده و سپس کمک آغازگر دوم با یکی از

جدول ۱: مشخصات فنی مواد اولیه مصرفی.

نام ترکیب	شرکت سازنده	عملکرد	ساختار شیمیایی
Ethoxylated (3) bisphenol A diacrylate (SR349)	sartomer	الیگومر	
Isobornyl acrylate (IBA)	sartomer	رقیق کننده فعال	
Safranin O (SFH <sup>+</sup> ) (dye content ≥ 85%)	Aldrich	ترکیب حساس به نور	
Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) (RSH)	Aldrich	کمک آغازگر	
Diphenyliodonium hexafluorophosphate (IOD <sup>+</sup> )	TCI	کمک آغازگر	

ساخت شرکت هاماماتسو<sup>۳</sup> می باشد که به کمک فیلتر، ناحیه کم تر از ۴۰۰ نانومتر آن حذف شده است. شدت لامپ در سطح نمونه برابر ۲۳۰ mW/cm<sup>2</sup> اندازه گیری شده است. درصد تبدیل نمونه ها (C) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$C(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

به طوری که  $A_0$  سطح زیر نمودار پیک  $1636 \text{ cm}^{-1}$  قبل از تابش و  $A_t$  مساحت این پیک در لحظه  $t$  است. به منظور اطمینان از قابلیت دوباره تولید نتایج، هر آزمون حداقل ۳ مرتبه تکرار شده و میانگین نتایج گزارش شده اند. برای محاسبه سرعت بسپارش، مشتق اول منحنی درصد تبدیل نسبت به زمان محاسبه شده است.

جدول ۲: غلظت اجزا فرمولاسیون سامانه آکریلاتی حاوی آغازگر سه جزئی.

مقدار (g)	نام اجزا
۱۰۰	مونومر دی آکریلات اتوکسیله (SR349)
۱۰	ایزوبرنیل آکریلات (IBA)
۰.۲	سافرانین (SFH <sup>+</sup> )
۳	پنتاریتول تتراکسیس مرکاپتوپروپیونات (RSH)
۳	دی فنیل آیودونیوم هگزافلوروفسفات (IOD <sup>+</sup> )

## ۲-۲- روش کار

در این پژوهش، یک سامانه آغازگر نوری سه جزئی حاوی ماده رنگزای سافرانین به عنوان ترکیب حساس به نور، یک ترکیب مرکاپتانی در نقش ترکیب هیدروژن دهنده و نمک دی فنیل آیودونیوم هگزافلوروفسفات<sup>۱</sup> به عنوان ترکیب الکترون گیرنده مطالعه شد. غلظت اجزا تشکیل دهنده این سامانه آغازگر نوری براساس نتایج گزارش شده در مطالعات پیشین بر روی سایر سامانه های آغازگر نوری سه جزئی انتخاب شد. از مونومر دی آکریلاتی اتوکسیله شده با نام تجاری SR349 به عنوان جز اصلی سامانه آکریلاتی استفاده شد، و به منظور کاهش گرانی سامانه مورد مطالعه ۱۰ phr مونومر تک عاملی ایزوبرنیل آکریلات به آن افزوده شد. فرمول بندی نهایی سامانه مورد مطالعه در جدول ۲ گزارش شده است.

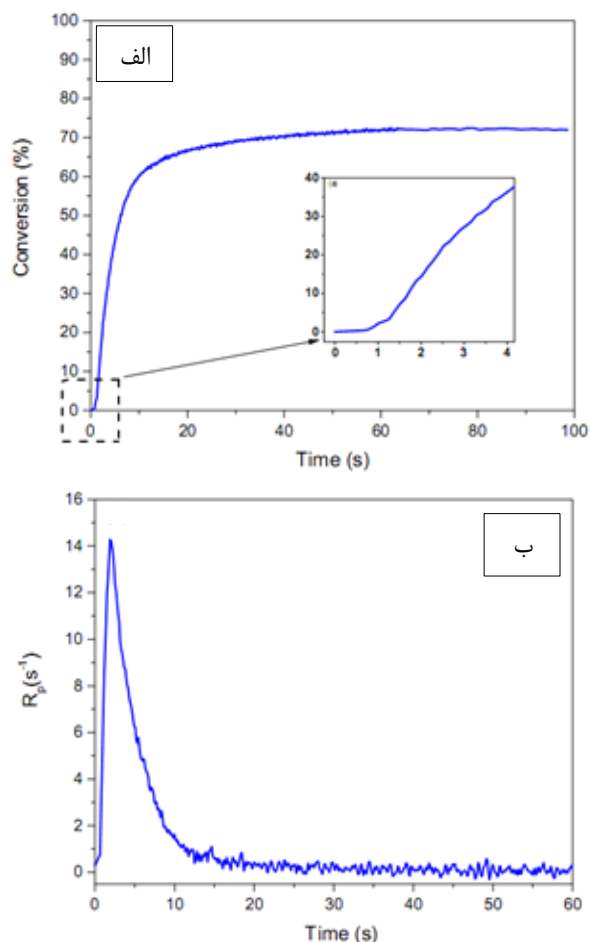
## ۲-۳- آزمون های شناسایی

میزان پیشرفت واکنش پخت سامانه تابش پز آکریلاتی در حضور سامانه آغازگر نوری سه جزئی با استفاده از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه زیر قرمز با زمان<sup>۲</sup> مدل Vertex 70 (ساخت شرکت Bruker Optik) تعیین شد. میزان تبدیل درصد پیوند دوگانه با بررسی تغییرات پیوند کششی آکریلات در عدد موجی  $1636 \text{ cm}^{-1}$  مورد مطالعه قرار گرفته است. منبع نوری مورد استفاده لامپ زنون شماره L9566-04

3- Hamamatsu

1- Diphenyl iodonium Hexafluorophosphate (IOD<sup>+</sup>)

2-Real-time fourier transform infrared spectrometer (RT-FTIR)



شکل ۱: (الف) تبدیل درصد و (ب) سرعت بسپارش.

با نگاه دقیق‌تر به ثانیه‌های اولیه منحنی پیشرفت واکنش بسپارش نوری نمونه، شکل ۱، می‌توان دریافت که بسپارش دارای یک زمان القاء در حدود ۱ ثانیه می‌باشد. این مقدار در مقایسه با مقادیر گزارش شده در سایر مقالات که از ترکیب مرکاپتانی به عنوان جز هیدرورژن دهنده استفاده نشده‌است، کم‌تر می‌باشد. علت این پدیده می‌تواند حساسیت کم‌تر رادیکال‌های مرکاپتانی (تیل<sup>۶</sup>) حاصل از واکنش ماده رنگزای سافرانین و مرکاپتان (SFH<sup>+</sup>/RSH) در مقابل بازدارندگی اکسیژن باشد [۱۴].

براساس مطالعات پیشین، کارایی بسیارخوب آغازگرهای سه جزیی را می‌توان با استفاده از یکی از دو سازوکار زیر توجیه نمود. (۱) هر دو کمک آغازگر نوری به طور موازی قابلیت واکنش با ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته را دارند که این مسئله منجر به تولید رادیکال‌های بیش‌تر خواهد شد. در این صورت، بهبود کارایی سامانه آغازگر نوری سه جزئی به طور مستقیم به بازده خاموش‌شوندگی ترکیب حساس به نور توسط دو کمک آغازگر

شناخت سازوکار تولید گونه‌های فعال توسط سامانه آغازگر نوری سه جزئی بر اساس آزمایشات شکافت نوری با لیزر به کمک دستگاه LP900 (ساخت شرکت Edinburgh Instruments) انجام شده‌است. دستگاه شامل بخش‌های مختلفی از جمله لامپ زنون ۴۵۰ وات (Xe 900)، تک طول موج کننده مدل TM300، تکثیرکننده نوری<sup>۱</sup> سریع (R928, Hamamatsu) و نوسان سنج<sup>۲</sup> دیجیتالی می‌باشد. با توجه به طول موج بیشینه جذب ماده رنگزای سافرانین، جهت تهییج آن از لیزر Nd/YAG و طول موج ۵۱۸ نانومتر استفاده شده است. به منظور جلوگیری از اکسیدشدن گونه‌های فعال به وجود آمده در حضور هوا، هر نمونه قبل از آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه تحت گاز آرگون قرار گرفت. ثابت سرعت خاموش‌شوندگی گونه‌های برانگیخته ( $k_q$ ) با استفاده از رابطه اشترن-ولمر<sup>۳</sup> محاسبه شده است.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q [Q] \quad (2)$$

در این رابطه،  $\tau_0$  و  $\tau$  به ترتیب طول عمر حالت برانگیخته در حضور و عدم حضور ترکیب خاموش‌کننده Q می‌باشند. نتایج این آزمون به صورت منحنی اختلاف چگالی نوری<sup>۴</sup> قبل و بعد از تابش لیزر بر حسب زمان گزارش می‌شود.

طیف فرابنفش-مرئی<sup>۵</sup> نمونه‌ها در دمای محیط و با استفاده از طیف‌سنج Cary 4000 (ساخت شرکت Agilent Technologies) به دست آمد. ترکیبات شیمیایی مورد آزمایش همگی در حلال استونیتریل حل شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سینتیک بسپارش نوری

تبدیل درصد و سرعت بسپارش سامانه حاوی مونومر آکریلاتی SR349 به همراه رقیق‌کننده فعال ایزوبرنیل آکریلات در حضور سامانه آغازگر نوری سه جزئی معرفی شده به کمک دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز با زمان مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است.

نتایج نشان می‌دهند که سامانه آغازگر نوری سه جزئی بر پایه سافرانین از کارایی خیلی خوب برای پیشبرد بسپارش نوری رادیکال آزاد برخوردار است. سرعت بسپارش بالا در لحضات ابتدایی واکنش بسپارش نوری نشان از تعداد بالای رادیکال‌های تولید شده می‌دهد که می‌توانند واکنش بسپارش را تا رسیدن به درصد تبدیل‌های بالا پیش ببرند.

- 1- Photomultiplier
- 2- Oscilloscope
- 3- Stern-Volmer
- 4- Optical density
- 5- UV-Vis spectra

6- Induction time

7- Thyl radicals

ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته ( $SFH^{+3}$ ) و نمک آیودونیم ( $IOD^+$ ) بررسی شد. واکنش ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته ( $SFH^{+3}$ ) با دی فنیل آیودونیم هگزافلوروفسفات به عنوان یک ترکیب الکترون گیرنده منجر به ایجاد گونه نیمه اکسیدشده ماده رنگزای سافرانین ( $SFH^{+2}$ ) می شود. تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به این واکنش به کمک رابطه ۳ (رهم-ولر)<sup>۳</sup> محاسبه می شود.

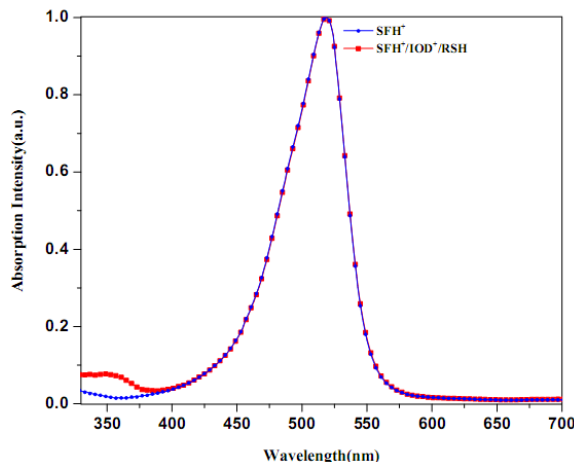
$$\Delta G_{ET} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E_T + C \quad (3)$$

به طوری که  $E_{ox}(D)$  پتانسیل اکسایش ترکیب الکترون دهنده و  $E_{red}(A)$  پتانسیل احیا ترکیب الکترون گیرنده بوده،  $E_T$  انرژی حالت سه گانه ترکیب حساس به نور و  $C$  بیانگر انرژی کولنی می باشد که عموماً در حلال قطبی نظیر استونیتریل نادیده گرفته می شود. بر اساس مقادیر ارائه شده در جدول ۲، واکنش  $SFH^+/IOD^+$  دارای  $0.77 \text{ eV}$ ، بوده که از نظر ترمودینامیکی تحولی خودبخودی<sup>۴</sup> خواهد بود.

سینتیک واکنش بین  $SFH^{+3}$  و  $IOD^+$  (رابطه های ۴ و ۵) با بررسی تغییرات مشاهده شده در پیک های ۸۲۰ و ۵۲۰ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت.



همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت نمک آیودونیم، گونه  $SFH^{+3}$  سریع تر ناپدید می شود.



شکل ۲: طیف جذبی فرابنفش- مرئی سافرانین به تنهایی و در حضور کمک آغازگرها.

نوری بستگی دارد.

از طریق واکنش های سری که در آن یکی از کمک آغازگرهای نوری با ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته وارد واکنش می شود و سپس کمک آغازگر نوری دوم با یکی از محصولات واکنش اول واکنش را پیش می برد. در این حالت، واکنش دوم منجر به بازیابی دوباره ماده رنگزای سافرانین در حالت پایه خواهد شد که امکان جذب نور و شروع مجدد واکنش را دارد. در حقیقت سازوکار دوم منجر به یک سامانه آغازگری چرخه نوری می شود [۱۶، ۱۷].

برای تعیین نوع سازوکاری که موجب عملکرد بسیار خوب سامانه آغازگر نوری سه جزیی مورد نظر شده است از آزمون شکافت نوری با لیزر بهره گرفته شده و نتایج آن در بخش بعد ارائه شده است.

### ۲-۳- سازوکار آغازگری

به منظور مطالعه سازوکار آغازگری سامانه آغازگر نوری سه جزیی معرفی شده، آزمایشات شکافت نوری با لیزر انجام شدند. در ابتدا طیف جذبی فرابنفش- مرئی ماده رنگزای سافرانین به تنهایی و همراه با دو کمک آغازگر نوری با دستگاه طیفسنج فرابنفش- مرئی اندازه گیری شدند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، ماده رنگزای سافرانین دارای بیشینه جذب در محدوده ۵۲۰ نانومتر ( $\epsilon = 44000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) بوده و هر دو کمک آغازگر دارای جذب در ناحیه کم تر از ۳۷۵ نانومتر می باشند. در نتیجه با اطمینان می توان ادعا کرد که تنها ماده رنگزای سافرانین در اثر تابش نور مرئی برانگیخته خواهد شد. مقایسه منحنی طیف جذبی ماده رنگزای سافرانین به تنهایی و همراه با دو کمک آغازگر نشان می دهد که حضور دو کمک آغازگر تغییری در بیشینه جذب ماده رنگزای سافرانین ایجاد نمی کند. از این رو هر گونه احتمال مبنی برهم کنش کمک آغازگرها با ماده رنگزای سافرانین در حالت پایه از بین می رود. در نتیجه فرآیند بسپارش در ابتدا شامل تهییج ماده رنگزای سافرانین شده که با واکنش های بعدی دنبال خواهد شد [۱۸].

لازم به ذکر است که با توجه به طیف جذبی گذرا<sup>۱</sup> ماده رنگزای سافرانین در محلول استونیتریل و در اتمسفر اشباع شده توسط گاز آرگون، پیک مربوط به ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته سه گانه در حدود ۸۲۰ نانومتر و پیک مربوط به سفید شونگی نوری ماده رنگزای سافرانین در ۵۲۰ نانومتر واقع شده است. گونه های نیمه اکسیدشده ( $SFH^{2+}$ ) و نیمه احیا شده ( $SFH^0$ ) ماده رنگزای سافرانین نیز در محدوده ۴۳۰-۴۲۰ نانومتر دارای پیک جذب می باشند [۱۹].

### واکنش ماده رنگزای سافرانین و نمک آیودونیم ( $SFH^+/IOD^+$ )

در گام اول جهت شناخت سازوکار حاکم بر سامانه آغازگر نوری سه جزیی بر پایه سافرانین، واکنش انتقال الکترون در اثر تابش نور<sup>۲</sup> بین

3- Rehm-Weller

4- Exergonic

1- Transient absorption spectrum

2- Photoinduced electron transfer

جدول ۲: خواص فوتوشیمیایی اجزا سامانه آغازگر نوری.

$E_{red}$ (V)	$E_{ox}$ (V)	$E_T$ (eV)	$\epsilon(\lambda_{abs}^{max})$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\lambda_{abs}^{max}(^3SFH^+)$ (nm)	$\lambda_{abs}^{max}(^0SFH^+)$ (nm)	
-۰,۶۲	۰,۸۶	۱,۸۳	۴۴۰۰۰	۸۲۰	۵۱۸	SFH <sup>+</sup>
-۰,۲	-	-	-	-	<۳۷۵	IOD <sup>+</sup>
-	۱,۵۲	-	-	-	<۳۷۵	RSH

سه‌گانه توسط نمک آیودونیم ( $k_q^{SFH^+/IOD^+}$ )، با استفاده از رابطه اشترن-ولمر محاسبه و برابر  $5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  به دست آمد که در تطابق کامل با مقادیر گزارش شده در سایر مقالات می‌باشد [۲۰]. گونه نمک آیودونیم احیاشده (IOD<sup>+</sup>) قابلیت تجزیه شدن به رادیکال آریل و مشتقات آیودوبنزن<sup>۱</sup> را دارد (رابطه ۶). بررسی‌ها نشان داده است که رادیکال آریل قابلیت پیشبرد بسیارش رادیکالی را دارد.



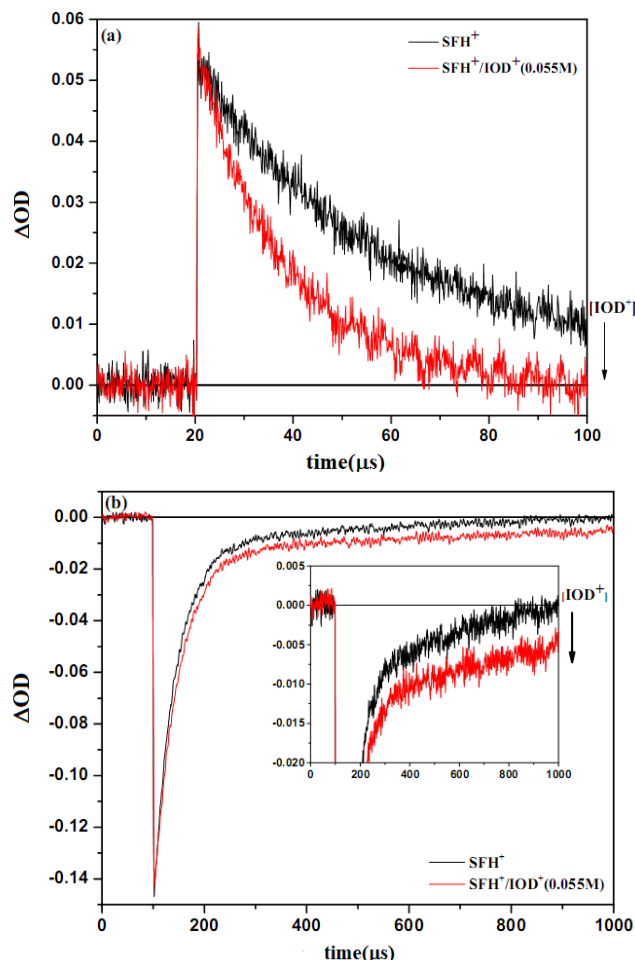
پیک سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانیل در حضور مقدار کافی نمک آیودونیم، با افزایش غلظت مرکاپتان (RSH) به منظور بررسی اثر کمک آغازگر دوم بر سازوکار آغازگری سامانه سه‌جزئی دنبال شد. به عبارت دیگر، در صورت وجود واکنش چرخه نوری، سیگنال سفید شوندگی نوری ماده رنگزای سافرانیل در حالت پایه باید به مقدار صفر بازگردد. این به معنی است که ماده رنگزای سافرانیل در حالت پایه از طریق واکنش مرکاپتان و گونه نیمه‌اکسیدشده سافرانیل ( $SFH^{2+}$ ) دوباره تولید شده است. به هر حال، شکل ۴ نشان می‌دهد که پیک سفید شوندگی نوری ماده رنگزای سافرانیل (۵۲۰ نانومتر) با افزایش مرکاپتان به محیط واکنش کاهش می‌یابد. این مشاهده به وضوح نشان می‌دهد که واکنشی منجر به دوباره تولید ماده رنگزای سافرانیل در حالت پایه رخ ندهد است. علاوه بر این، کاهش سیگنال سفید شوندگی ماده رنگزای سافرانیل در حضور مرکاپتان را می‌توان با وقوع واکنش موازی بین مرکاپتان و مقادیر  $SFH^{+3}$  مانده واکنش نکرده توجیه کرد.

### ۳-۳- واکنش ماده رنگزای سافرانیل و مرکاپتان ( $SFH^+/RSH$ )

یکی از راه‌های ممکن برای تولید گونه‌های فعال در سامانه آغازگر نوری سه جزئی معرفی شده، واکنش بین ماده رنگزای سافرانیل در حالت برانگیخته و مرکاپتان به عنوان اولین واکنش موثر در تولید گونه‌های رادیکالی (رابطه‌های ۷ و ۸) می‌باشد.

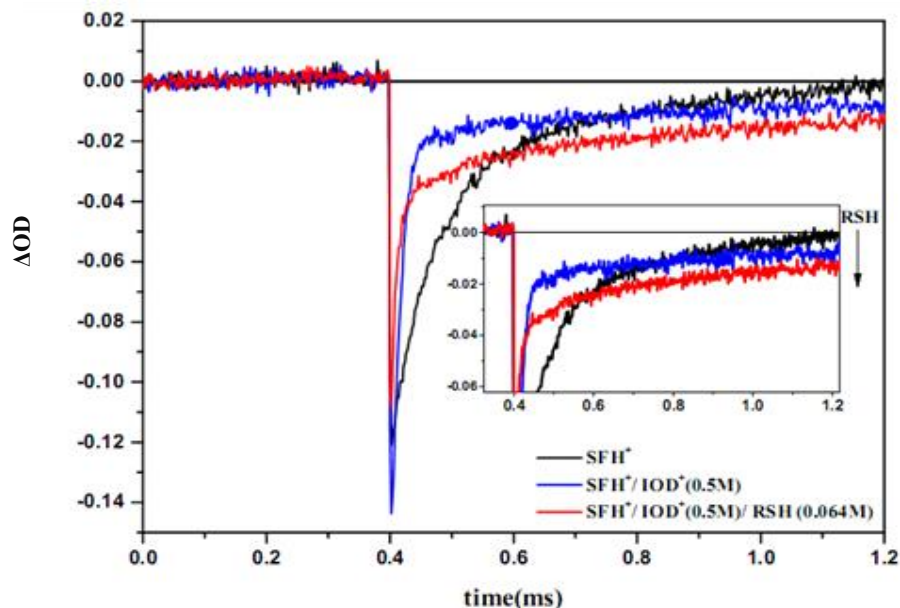


1- Iodobenzene derivative



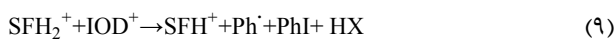
شکل ۳: (a) پیک ۸۲۰ نانومتر مربوط به ماده رنگزای سافرانیل در حالت برانگیخته سه‌گانه و (b) پیک ۵۲۰ نانومتر مربوط به سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانیل. هر دو پیک در حضور غلظت‌های مختلف از نمک آیودونیم ثبت شده‌اند ( $\lambda_{exc} = 518 \text{ nm}, 6-7 \text{ mJ/pulse}$ ).

همچنین ظهور سیگنال ثابت غیر صفر در ۵۲۰ نانومتر بعد از افزودن نمک آیودونیم (شکل ۳) نشان می‌دهد که غلظت ماده رنگزای سافرانیل ( $SFH^+$ ) در اثر واکنش گونه برانگیخته با نمک آیودونیم کاهش یافته است. به عبارت دیگر در اثر تابش نور و تهییج ماده رنگزای سافرانیل به حالت برانگیخته سه‌گانه و به دنبال آن واکنش با نمک آیودونیم، ماده رنگزای سافرانیل مصرف می‌شود. ثابت سرعت فرونشانی گونه‌های ماده رنگزای سافرانیل در حالت



شکل ۴: پیک ۵۲۰ نانومتر مربوط به سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانین در حضور ۰.۵ مولار نمک آیودونیم و غلظت‌های مختلف مرکاپتان ( $\lambda_{exc} = 518 \text{ nm}$ ,  $6 \text{ mJ/pulse}$ ).

همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، سیگنال سفید شوندگی نوری  $\text{SFH}^+$  در حضور مرکاپتان، با افزودن نمک اونیم به مقدار صفر باز می‌گردد. این مشاهده نشان می‌دهد که ماده رنگزای سافرانین به طور کارآمدی در رابطه ۹ بازیابی می‌شود.

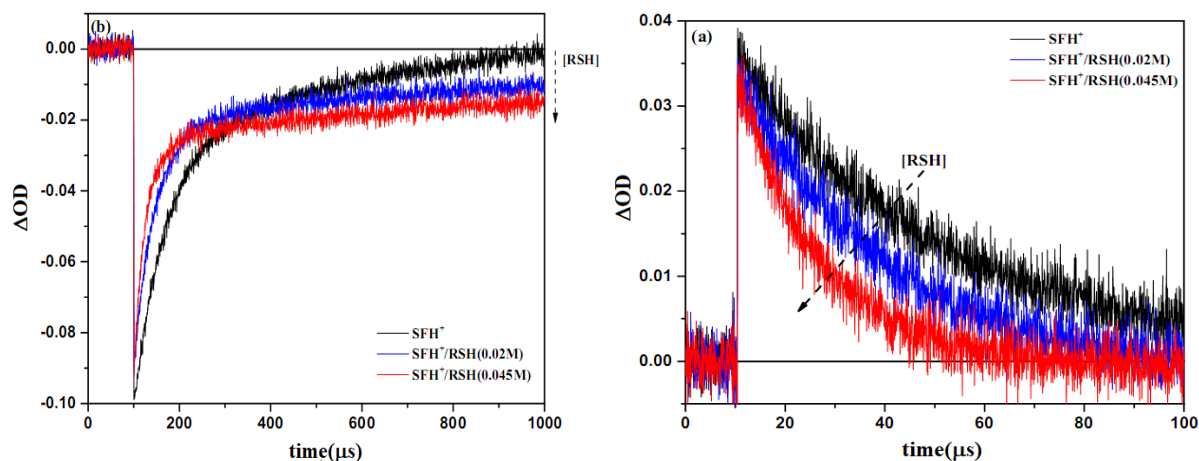


در نتیجه می‌توان اظهار داشت که یک واکنش چرخه نوری وجود دارد که منجر به تولید دو گونه رادیکالی متفاوت ( $\text{Ph}^+$ ) و ( $\text{PS}^+$ ) می‌شود که هر دو قادر به پیشبرد واکنش بسپارش رادیکالی به صورت کارآمد هستند. نکته مهم، اثر هم افزایی در تولید گونه‌های فعال و دوباره تولید ترکیب حساس به نور اولیه در این سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی می‌باشد که منجر به بهبود سرعت بسپارش و افزایش درصد تبدیل نهایی می‌شود. طرحواره سازوکار نهایی عملکرد شروع کننده سه‌جزئی مطابق با واکنش‌های ۷-۹، در شکل ۷ نشان داده شده است.

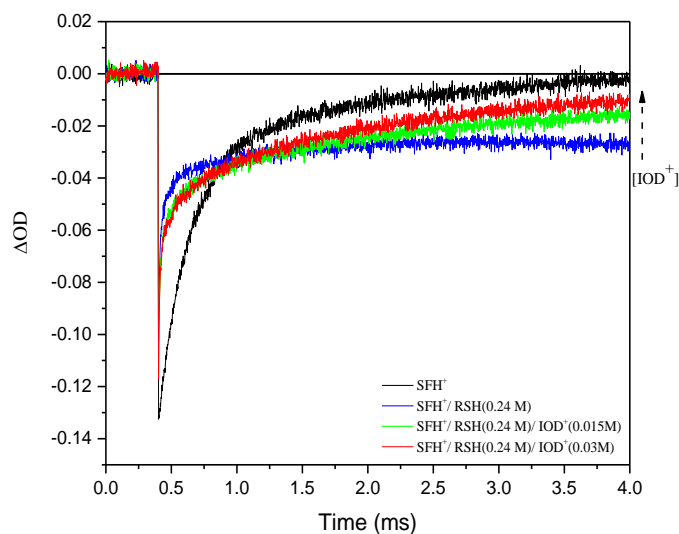
#### 1- Hydrogen abstraction

اختلاف انرژی آزاد گیبس برای واکنش انتقال الکترون نوری بین  $\text{SFH}^{+3}$  و RSH برابر با ۰.۳۱ الکترون ولت محاسبه شده است. این مقدار مثبت نسبتاً بزرگ برای اختلاف انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که امکان واکنش انتقال الکترون نوری بین  $\text{SFH}^{+3}$  و RSH وجود ندارد. سازوکار ممکن دیگر جهت بررسی واکنش بین  $\text{SFH}^{+3}$  و ترکیب هیدروژن‌دهنده معروفی همچون مرکاپتان می‌تواند واکنش ربایش هیدروژن<sup>۱</sup> باشد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، پیک مربوط به ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته سه‌گانه ( $\text{SFH}^{+3}$ ) در ۸۲۰ نانومتر، با افزایش مقدار مرکاپتان به طور قابل توجهی کاهش یافته و ثابت سرعت فرونشانی  $k_q^{\text{SFH}^{+3}/\text{RSH}}$  در این حالت برابر با  $7 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  محاسبه شد که در محدوده گزارش شده برای مرکاپتان‌های آلیفاتیک می‌باشد [۲۱].

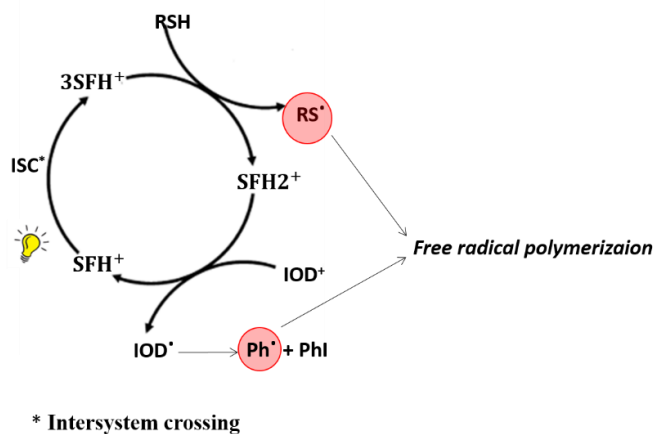
پیک سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانین در حضور RSH در شکل ۵ نشان داده شده است. پیدایش یک سیگنال ثابت با افزودن RSH، می‌تواند تاییدی بر رابطه ۱۰ باشد. رادیکال‌های مرکاپتان (تیل) تولید شده در این واکنش قادر به شروع بسپارش رادیکال آزاد هستند.



شکل ۵: (a) پیک ۸۲۰ نانومتر مربوط به ماده رنگزای سافرانین در حالت برانگیخته سه‌گانه و (b) پیک ۵۲۰ نانومتر مربوط به سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانین. هر دو پیک در حضور غلظت‌های مختلف از مرکاپتان ثبت شده‌اند ( $\lambda_{exc} = 518 \text{ nm}$ ,  $6-7 \text{ mJ/pulse}$ ).



شکل ۶: پیک ۵۲۰ نانومتر مربوط به سفیدشوندگی نوری ماده رنگزای سافرانین در حضور  $0.24 \text{ M}$  مرکاپتان و غلظت‌های مختلف نمک آیودونیم ( $\lambda_{exc} = 518 \text{ nm}$ ,  $6-7 \text{ mJ/pulse}$ ).



شکل ۷: طرح‌واره سازوکار عملکرد سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی شامل سافرانین/مرکاپتان/نمک آیودونیم مطابق با واکنش‌های ۹-۷.



## ۴- نتیجه گیری

آکریلاتی دارد. همچنین آزمایشات شکافت نوری با لیزر وجود یک چرخه نوری در سازوکار تولید گونه‌های فعال رادیکالی را نشان دادند. به این معنی که واکنش سری بین ماده رنگزای سافرانین و ترکیب مرکپتانی و نمک اونیوم منجر به تولید دو گونه رادیکالی متفاوت و همچنین دوباره تولید ماده رنگزای سافرانین در حالت پایه شده که این امر موجب بهبود کارایی آغازگر نوری می‌شود.

در این پژوهش یک سامانه آغازگر نوری سه‌جزئی جدید بر پایه ماده رنگزای سافرانین، نمک آیودونیوم و مشتق مرکپتان معرفی و بسپارش نوری رادیکالی مونومر دی‌آکریلاتی اتوکسیله‌شده (SR349) در حضور این آغازگر بررسی شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که این آغازگر جدید عملکرد بسیار خوبی در بسپارش رادیکالی سامانه

## ۵- مراجع

1. M. Kaur, A. K. Srivastava, Photopolymerization: A review. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 42(2002), 481–512.
2. C. Decker, New developments in UV radiation curing of protective coatings. *Surf. Coatings Int. Part B. Coat. Trans.* 88(2005), 9–17.
3. A. Javadi, H.S. Mehr, M. Sobani, M. D. Soucek, Cure-on-command technology: A review of the current state of the art. *Prog. Org. Coat.* 100(2016), 2-31.
۴. ق. مشعوف، م. ابراهیمی، س. باستانی. بررسی اثر نانو ذرات آلومینا بر مقاومت به خراش رزین‌های یورتان آکریلات پخت شونده با UV. *مجله علمی علوم و فناوری رنگ.* ۴(۱۳۸۹)، ۲۲۲-۲۱۷.
5. J. V. Crivello, E. Reichmanis, Photopolymer materials and processes for advanced technologies. *Chem. Mater.* 26(2013) 533–548.
6. A. Vitale, M. Sangermano, R. Bongiovanni, P. Burtscher, N. Moszner, Visible light curable restorative composites for dental applications based on epoxy monomer, *Materials* (Basel). 7(2014), 554–562.
7. F. Bella, G. Griffini, M. Gerosa, S. Turri, R. Bongiovanni, Performance and stability improvements for dye-sensitized solar cells in the presence of luminescent coatings. *J. Power Sources.* 283(2015), 195–203.
8. J. Shao, Y. Huang, Q. Fan, Visible light initiating systems for photopolymerization: status, development and challenges, *Polym. Chem.* 5(2014), 4195–4210.
9. W. D. Cook, F. Chen, Enhanced visible radiation photopolymerization of dimethacrylates with the three component thioxanthone (CPTXO)-amine-iodonium salt system. *Polym. Chem.* 6(2015) 1325–1338.
10. S. Dadashi-Silab, C. Aydogan, Yusuf yagci, shining a light on an adaptable photoinitiator: advances in photopolymerizations initiated by thioxanthenes. *Polym. Chem.* 00(2015), 1–20.
11. G. Zhao, W. Li, J. Feng, G. Jiang, X. Wang, H. Liu, The effect of three electron donors on the initiator system efficiency of photopolymer film photosensitized by methylene blue, *Mater. Des.* 120(2017), 186–192.
12. A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, K. Kawamura, H. Berneth, F.K. Bruder, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, T. Rölle, G. Walze, M.S. Weiser, High performance photoinitiating systems for holography recording: Need for a full control of primary processes. *Chem. A Eur. J.* 20(2014), 15102–15107.
13. J. Zhnag, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gignes, J. P. Fouassier, J. Lalevee, A. Werner, Structure design of naphthalimide derivatives: toward versatile photoinitiators for near-UV/Visible LEDs, 3D printing, and water-Soluble photoinitiating systems. *Macromol.* 48(2015), 2054–2063.
14. J. Christmann, S. Shi, A. Ibrahim, C. Ley, C. Croutxe-Barghorn, M. Bessieres, X. Allonas, Mechanistic investigation of a dual bicyclic photoinitiating system for synthesis of organic-inorganic hybrid materials. *J. Phys. Chem. B.* 121(2017), 1972–1981.
15. A. Ibrahim, L. Di Stefano, O. Tarzi, H. Tar, C. Ley, X. Allonas, High-performance photoinitiating systems for free radical photopolymerization . application to holographic recording, *Photochem. Photobiol.* 89(2013), 1283–1290.
16. X. Allonas, A. Ibrahim, V. Charlot, M. Retaillieu, F. Karasu, C. Croutxe-Barghorn, Development of new photoinitiating systems for depth curing of thick materials. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 28(2015), 25–29.
17. C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L.H. Di Stefano, X. Allonas, Tailoring of organic dyes with oxidor eductive compounds to obtain photocyclic radical generator systems exhibiting photocatalytic behavior Beilstein. *J. Org. Chem.* 10(2014), 936–947.
18. W.G. Santos, C.C. Schmitt, M.G. Neumann, Polymerization of HEMA photoinitiated by the Safranin/diphenylborinate system. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 252(2013), 124–130.
19. M. F. Broglia, M. L. Gomez, S. G. Bertolotti, H. A. Montejano, C. M. Previtali, Photophysical properties of safranin and phenosafranin A comparative study by laser flash photolysis and laser induced optoacoustic spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 173(2005), 115–120.
20. M. L. Gomez, C. M. Previtali, H. A. Montejano, Phenylonium salts as third component of the photoinitiator system safranin O /triethanolamine: A comparative study in aqueous media, *Polymer* (Guildf). 48(2007), 2355–2361.
21. J. Lalevee, F. Morlet-savary, M. El Roz, X. Allonas, J. P. Fouassier, Thiyl radical generation in thiol or disulfide containing photosensitive systems. *Macromol. Chem. Phys.* 210(2009), 311–319.