

UV, Visible Light, and NIR Photoinitiators in Light-Based 3D Printing Processes

Polymerization

Quarterly, 2023

Volume 13, Number 2

Pages 58-70

ISSN: 2252-0449

Shaghayegh Vakili¹ and Mehdi Sheikhi^{2*}

1. Polymer Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Zanjan,
Postal Code 45195-313, Zanjan, Iran

2. Polymer Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Isfahan,
Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 19 January 2022, Accepted: 26 June 2022

Abstract

Light-based three dimensional (3D) printing processes which are based on the use of light-sensitive monomers or oligomers, are the most versatile and interesting technique due to the unique potential to design structures with complex geometry, the ease of the process, the availability of the required compounds as well as the feasibility of tailoring materials to achieve the required properties. In this approach, photoinitiators are considered the key elements in the success of this process, and several types of research have been performed to introduce initiators with enhanced efficiencies. This article reviews the types of photoinitiators used in 3D printing technology and highlights the research carried out to transfer the absorption region of the compounds from the ultraviolet region to the visible region. In addition, water-soluble photoinitiators are also of great interest for use in the bioprinting of hydrogel systems, which are reviewed in this article. Obviously, success in the development of the 3D printing process and fabrication of constructs with suitable mechanical properties as well as resolution requires familiarity with the key elements involved in the process, therefore, one of the most important factors is investigated.

Key Words

3D printing,
initiator,
photopolymerization,
sterolithography,
digital light processing

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sheikhi.m89@gmail.com

نور آغازگرهای فرابنفش، نور مرئی و زیرقرمز نزدیک در فرایندهای چاپ سه بعدی نوری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۲،
صفحه ۷۰-۵۸، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

شقایق وکیلی^۱، مهدی شیخی^{۲*}

۱- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده شیمی، کد پستی ۳۸۷۹۱۴۵۳۷۱

۲- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۵

از میان رویکردهای مختلف چاپ سه بعدی، روش نوری که برپایه استفاده از مونومرها یا اولیگومرهای حساس به نور است، به دلیل سهولت فرایند، دسترس پذیری به ترکیبات مورد نیاز و امکان تغییر شیمی ماده برای دستیابی به خواص مورد نیاز روش فراگیری است. در این رویکرد، نورآغازگرها از عوامل کلیدی در موفقیت این فرایند محسوب می شوند و پژوهش های بسیاری با هدف معرفی نورآغازگرهای مختلف انجام شده است. در این مقاله مروری، انواع نورآغازگرهای استفاده شده در فناوری چاپ سه بعدی مناسب برای فرایند پلیمرشدن نوری، معرفی شده و پژوهش های انجام شده در راستای ارتقای کارایی آن ها گردآوری شده است. از مهم ترین بخش های پژوهشی، تغییر در شیمی ترکیبات به منظور انتقال ناحیه جذب نورآغازگرها از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی است. افزون بر این، نورآغازگرهای محلول در آب نیز برای استفاده در زیست چاپ سامانه های هیدروژلی بسیار مورد توجه هستند که در این مقاله مرور می شوند. بدیهی است، موفقیت در توسعه فرایند چاپ سه بعدی و ساخت قطعه هایی با خواص مکانیکی مناسب برحسب کاربرد و وضوح مطلوب، نیازمند آشنایی با عناصر کلیدی دخیل در فرایند است. از این رو، یکی از مهم ترین عوامل بررسی می شود.

چکیده



شقایق وکیلی



مهدی شیخی

واژگان کلیدی

چاپ سه بعدی،
نور آغازگر،
پلیمرشدن نوری،
لیتوگرافی سه بعدی،
پردازش نور دیجیتال

مقدمه

چاپ سه بعدی (3D)، نوعی فناوری ساخت مواد به روش تولید افزایشی (AM) است که در دهه ۱۹۸۰ با افزودن لایه‌های متوالی مواد روی یکدیگر برای ساخت اشیاء توسعه یافت. در این روش، شکل سه بعدی پیش تعریف شده‌ای از یک جسم به کمک رایانه طراحی شده و با دستگاه چاپ سه بعدی به شکل مدنظر تبدیل می‌شود. روش‌های مبتنی بر چاپ سه بعدی مانند لیتوگرافی سه بعدی (SLA) و پردازش نور دیجیتال (digital light processing, DLP) امکان ساخت سامانه‌های پیچیده سه بعدی را با وضوح عالی و ویژگی‌های شیمیایی و مکانیکی کنترل‌پذیر فراهم می‌کنند. از این رو، این فناوری در زمینه‌های مختلف مانند میکروسیال، تجهیزات پزشکی، رباتیک نرم، جراحی، مهندسی بافت، دندان پزشکی و طراحی سامانه‌های ره‌ایش دارو گسترش پیدا کرده است [۱].

پایه و اساس پلیمر شدن نوری در چاپ سه بعدی مبتنی بر استفاده از مونومرها یا اولیگومرها در حالت سیال است. این مواد با قرارگیری در معرض تابش نور با طول موج خاص، پلیمر می‌شوند و قطعه جامد را تشکیل می‌دهند. برای تبدیل انرژی نورکافتی (photolytic) به گونه‌های واکنش پذیر (رادیکال، کاتیون و هر گونه فعال دیگر) که قابلیت آغاز تشکیل زنجیر یا شبکه پلیمر را دارند به یک نورآغازگر یا سامانه نورآغازگر (با ضرایب جذب نسبتاً زیاد) نیاز است. به طور معمول، نورآغازگرها با ضریب مولی خاموشی زیاد در طول موج کوتاه ($UV < 400 \text{ nm}$) برای آغاز واکنش نورشیمیایی استفاده می‌شوند. اگر چه سامانه‌های برپایه UV در فناوری چاپ سه بعدی بسیار گسترش یافته‌اند، اما تابش دهی با امواج پراثرژی دارای محدودیت‌هایی است که کارایی فناوری را با چالش مواجه می‌کند.

از معایب اساسی این سامانه‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره داشت: - فوتون‌های فرابنفش عمق نفوذ کمتری دارند، بنابراین ضخامت لایه دسترس پذیر زیاد نیست (کمتر از $100 \mu\text{m}$) و در نتیجه سرعت چاپ سه بعدی کاهش می‌یابد؛

- در زیست چاپ سه بعدی، استفاده از نور فرابنفش موجب آسیب سلولی و عدم ثبات کروموزومی و ژنتیکی در سلول می‌شود و - قرارگیری طولانی مدت در معرض تابش فرابنفش با انرژی زیاد ممکن است به ایجاد واکنش‌های جانبی ناخواسته و تخریب واکنش دهنده‌ها و محصولات منجر شود [۲].

از این رو، مطالعاتی با هدف توسعه رزین‌های چاپ پذیر حاوی نورآغازگرهای حساس به نور مرئی و زیرقرمز نزدیک (NIR) در حال توسعه است. در این مقاله مروری، نخست به بررسی اجمالی روش‌های متداول در فرایند چاپ سه بعدی و سپس سامانه‌های

چاپ پذیر از نقطه نظر نورآغازگرهای مختلف پرداخته شده است.

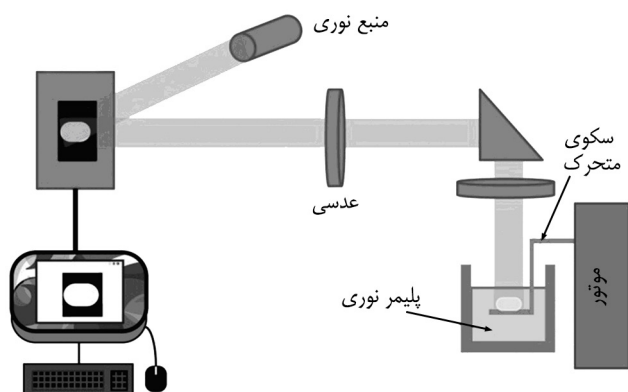
روش‌های چاپ سه بعدی با پلیمر شدن نوری

در دهه ۱۹۷۰، چهار دانشمند از آمریکا و ژاپن به طور هم‌زمان مفهوم چاپ سه بعدی را مطرح کردند. Hull این مفهوم را به واقعیت تبدیل کرده و اولین شرکت چاپ سه بعدی را در سال ۱۹۸۶ تأسیس کرد. یک سال بعد، اولین چاپگر سه بعدی به نام SLA-1 به طور تجاری وارد بازار شد. در طول ۳۰ سال گذشته، فناوری‌های نوری دیگری مانند پردازش نور دیجیتال (DLP)، چاپ چندجیتی (multi jet printing, MJP)، تولید با واسط پیوسته مایع (continuous liquid interface production, CLIP) نیز توسعه یافته‌اند. در بخش‌های بعدی، برخی از فناوری‌های چاپ سه بعدی برپایه پخت نوری رایج و پیشرفته معرفی می‌شوند.

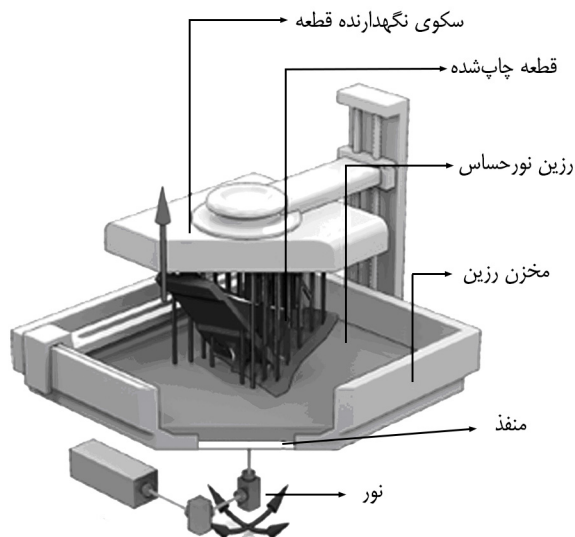
مواد مصرفی چاپگرهای سه بعدی DLP و SLA، رزین‌های حساس به نور هستند که دستگاه از یک لیزر UV برای تبدیل رزین مایع حساس به نور به قطعه جامد استفاده می‌کند. این رزین‌ها دارای سه عنصر اصلی مونومر یا اولیگومر (عموماً از نوع آکریلاتی)، نورآغازگر و جاذب نور هستند. هنگامی که این عناصر در معرض نور فرابنفش قرار می‌گیرند، مونومرها ضمن تبدیل به مولکول پلیمر، سخت می‌شوند. افزون بر این، رقیق‌کننده‌های فعال، نرم‌کننده‌ها، پایدارسازها و مونومر نیز در ترکیب رزین‌ها یافت می‌شود [۳]. از رزین‌های حساس به نور می‌توان به رزین پلی‌یورتان آکریلات [۴]، اپوکسی آکریلات [۵] و پلی‌استر [۶] اشاره کرد. رزین‌ها به دلیل امکان وارد کردن ترکیب‌های مختلف مونومرهای ویژه در ساختار اصلی، وجود گروه‌های جانبی و اولیگومرهایی با طول‌های متفاوت و نیز وجود افزودنی‌های مختلف در ماتریس آن‌ها، طراحی فرمول‌بندی‌های مختلف با طیف گسترده‌ای از خواص نوری (از شفاف تا مات یا رنگی)، مکانیکی (انعطاف پذیر تا صلب) و گرمایی را امکان‌پذیر می‌سازند [۳].

فناوری SLA

SLA از اولین فناوری‌های چاپ سه بعدی بوده و در آن از نور فرابنفش برای آغاز واکنش زنجیری بر لایه‌ای از رزین یا محلول مونومر استفاده می‌شود (شکل ۱). پیش‌مواد (به‌طور عمده برپایه آکرلیک یا اپوکسی) در برابر تابش فرابنفش فعال هستند و پس از تولید رادیکال بلافاصله شبکه‌ای شده و واکنش پخت رخ می‌دهد [۷]. طرز کار SLA بدین صورت است که براساس مقادیر از پیش تعیین شده، لایه‌ای بسیار نازک از رزین نورپلیمر به ضخامت 0.05 mm



شکل ۲- نمایی از عملکرد چاپگر سه بعدی DLP [۹].

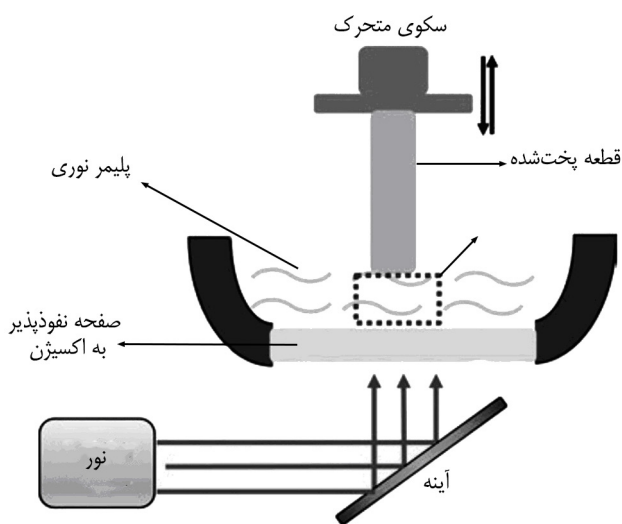


شکل ۱- نمایی از چاپگر سه بعدی SLA.

فناوری CLIP

فناوری CLIP نوعی فناوری پیشرفته برپایه DLP است که از آن به عنوان سریع ترین روش چاپ سه بعدی جهان یاد می شود. چاپگر دارای غشای نفوذپذیر اکسیژن بوده و به دلیل نفوذ اکسیژن و مهار پلیمر شدن رادیکال آزاد برای چاپ پیوسته مفید است. غشای نفوذپذیر اکسیژن در پایین مخزن رزین قرار دارد و امکان عبور را فراهم می کند. در نتیجه، رزین هایی که نزدیک به ته مخزن هستند، پخت نشده و حالت پایداری از مایع در طول چاپ حفظ می شود. بدین ترتیب، سرعت چاپ تا حد زیادی افزایش می یابد. در شکل ۳، نمایی از دستگاه CLIP نشان داده شده است [۱۰].

پیشرفت واکنش های پلیمر شدن نوری در فرایندهای چاپ به طور عمده با سازوکار رادیکالی یا کاتیونی است. آغاز واکنش با تابش نور رخ می دهد و در آن نورآغازگر یا سامانه نورآغازی، مسئول تبدیل انرژی نورکافتی به گونه های فعال است. منبع نور



شکل ۳- نمایی از عملکرد چاپگر سه بعدی CLIP [۱۰].

شکل ۱- نمایی از چاپگر سه بعدی SLA. تا $0/15 \text{ mm}$ روی صفحه منفذداری قرار می گیرد. با تابش لیزر و براساس فایل سه بعدی قطعه در قسمت هایی از صفحه، رزین حساس به نور پخت می شود. با تشکیل اولین لایه، صفحه به اندازه مقدار تنظیمی پایین رفته و به وسیله یک هد که روی سطح مایع حرکت می کند، ضخامت کل لایه در سطح صفحه زیرین یکنواخت می شود. سپس، لایه دیگری از رزین نورپلیمر روی صفحه منفذدار قرار گرفته و مانند قبل با تابش لیزر قسمت هایی از مایع پخت می شود و این کار تا تکمیل فرایند ادامه می یابد [۸].

فناوری DLP

DLP نوع دیگری از فرایندهای موجود در چاپ سه بعدی بوده که عملکرد آن مشابه فرایند لیتوگرافی سه بعدی است، با این تفاوت که در DLP به جای استفاده از تابش لیزر از منبع نور معمولی مانند لامپ های الکتریکی استفاده می شود. همچنین، برخلاف روش SLA، در روش DLP نور تنها در یک نقطه معین به رزین برخورد نمی کند، بلکه تمام سطح یک لایه به طور هم زمان شکل می گیرد. اساس روش DLP، براساس وجود تعداد زیادی آینه میکرونی روی تخته مدار DLP است که می توانند تغییر جهت دهند و نور را به نقطه مدنظر برسانند. این روش بسیار دقیق است و می توان از آن برای تولید قطعات بسیار ظریف در جواهرسازی استفاده کرد. در روش DLP، لایه در حال پخت در تماس مستقیم با هوا (در کف مخزن قرار می گیرد) نیست، بنابراین کمتر مستعد مهار رادیکال با اکسیژن است. در شکل ۲، نمایی از دستگاه DLP نشان داده شده است [۹].

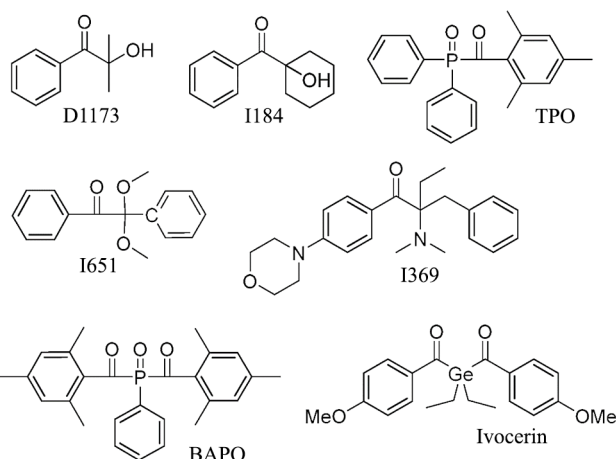
مولکول شتاب‌دهنده به ترکیب نورآغازگر انتقال یافته و بدین ترتیب گسست آن تسهیل می‌یابد. آمین‌های نوع سوم دارای جانشین آلکیل، از جمله کمک‌آغازگرهای پرکاربرد هستند که در غلظت کمتر از ۰/۰۱ wt % استفاده می‌شوند. بسیاری از رزین‌های SLA، برپایه مخلوطی از رادیکال و سامانه کاتیونی هستند. از این رو، استفاده از کمک‌آغازگر آمینی به دلیل امکان مزاحمت برای واکنش، چندان مطلوب نیست [۱۲].

منبع نور به کارگرفته شده اثر عمیقی بر عملکرد نورآغازگرهای استفاده شده دارد و موفقیت این راهبرد تا اندازه زیادی به گستردگی طول موج منبع بستگی دارد. نورآغازگرهای بنزویلی مانند I651، UVB و I841 و I173 برای فعالیت نیازمند منابع نوری UVA هستند. بنابراین، برای لیتوگرافی سه‌بعدی برپایه لیزر هلیوم-کادمیم (۳۶۵ nm) یا منبع بسامد سه‌گانه Nd:YAG (۳۵۵ nm) یا UVA/B مناسب هستند. با افزایش طول موج منبع نور، استفاده از نورآغازگرهای آسیل فسفین اکسیدها نیز امکان‌پذیر است [۱۲].

تاکنون نورآغازگرهای مختلفی برای استفاده در فرایند پلیمرشدن نوری و چاپ سه‌بعدی توسعه یافته است. تقسیم‌بندی نورآغازگرها به‌طور عمده بر مبنای طول موج حساس آن‌هاست. در این راستا، می‌توان نورآغازگرهای UV، نور مرئی و زیرقرمز نزدیک را نام برد. با مرور مقالات منتشرشده می‌توان دریافت، نورآغازگرهای محلول در آب نیز به دلیل استفاده در فرایند زیست‌چاپ پیش‌مواد هیدروژلی و داربست‌ها بسیار مورد توجه هستند. در ادامه، با بیان نقاط ضعف و قوت نورآغازگرهای توسعه‌یافته، پژوهش‌های اخیر در زمینه سامانه‌های چاپ‌پذیر مرور می‌شوند.

نورآغازگرهای حساس به نور UV

برخی از نورآغازگرهای UV که به‌طور تجاری در دسترس هستند، برای رزین‌های چاپگرهای سه‌بعدی نیز استفاده شده‌اند که ساختار و محدوده جذب برخی از آن‌ها در جدول ۱ نمایش داده شده است [۱۳-۱۵]. در راستای بهینه‌سازی سازوکار شبکه‌ای شدن، افزون بر نوع نورآغازگر، باید به نوع لامپ استفاده‌شده و توان آن نیز توجه



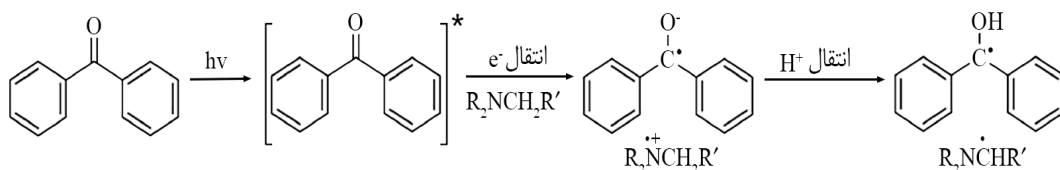
شکل ۴- نورآغازگرهای رادیکالی رایج نوع I [۱۱].

می‌تواند لامپ زنون، لامپ قوس جیوه، LED یا لیزر باشد. طول موج منبع فوتون نیز در محدوده فرابنفش (۴۰۰-۱۹۰ nm)، مرئی (۷۰۰-۴۰۰ nm) یا زیرقرمز (۷۰۰-۱۰۰۰ nm) گسترش می‌یابد [۱۰]. در ادامه به انواع نورآغازگر توسعه‌یافته برای کاربرد چاپ سه‌بعدی پرداخته می‌شود.

نورآغازگرهای استفاده‌شده در فرایند چاپ سه‌بعدی

اولین گام در شبکه‌ای شدن رزین حساس به نور، جذب نور بوده که طی آن یک نورآغازگر یا سامانه نورآغازی برای آغاز پلیمرشدن، انرژی نورکافتی را به گونه‌های فعال تبدیل می‌کنند. به‌طور کلی، نورآغازگرهای رادیکالی برحسب سازوکار وضوح به دو نوع I و II طبقه‌بندی می‌شوند [۱۱]. نورآغازگرهای نوع I، مولکول‌های تک‌جزئی هستند که در معرض نور به اجزای رادیکالی شکسته می‌شوند. بنزیل کتال‌ها از جمله نورآغازگرهای رایج نوع I هستند. از بنزیل کتال‌های رایج استفاده‌شده می‌توان به Irgacure 184، Irgacure 651 و Irgacure 369 اشاره کرد (شکل ۴) [۱۱].

نورآغازگرهای نوع II، سامانه‌های دوجزئی تلقی می‌شوند که از یک مولکول نورآغازگر به‌همراه یک کمک‌آغازگر (شتاب‌دهنده) تشکیل شده‌اند (شکل ۵). طی تابش‌دهی، یک اتم هیدروژن از



شکل ۵- ایجاد رادیکال در سامانه نورآغازگر نوع II [۱۲].

شود. استفاده از ترکیب نورآغازگرها و همچنین شتاب‌دهنده‌ها نیز راهکار کارآمدی برای ارتقای بازدهی نورآغازگر و سرعت فرایند شبکه‌ای‌شدن است. برای مثال، اولین بار Hull و همکاران از بنزوفنون و لامپ قوس جیوه با توان ۳۵۰ W برای چاپ رزین در دستگاه SLA استفاده کردند. مشاهده‌های بعدی حاکی از آن بود، با جایگزینی منبع نوری با لیزر هلیوم-کادمیم، فرایند چاپ با بازدهی بیشتری انجام می‌شود [۱۳]. Chiapone و همکاران، نیز استفاده از ترکیب دو نورآغازگر بیس (۶،۴،۲-تری‌متیل بنزویل) فنیل فسفین اکسید (Irgacure 819) و ۲-هیدروکسی-۲-متیل-۱-فنیل پروپان-۱-ان (Irgacure 1173) را در پخت رزین پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات (PEGDA) در دستگاه DLP گزارش کردند که ترکیب نورآغازگرها موجب ارتقای سرعت پخت رزین شده بود (جدول ۱) [۱۴،۱۵].

تلاش دیگری که در راستای بهینه‌سازی نورآغازگرهای UV انجام شده، استفاده از ترکیبات مناسب برای چاپ قطعات شفاف و بی‌رنگ است. ترکیب دی‌فنیل (۶،۴،۲-تری‌متیل بنزویل) فسفین اکسید نورآغازگر بی‌رنگی است که توسط Li و همکاران برای

چاپگرهای SLA گزارش شد. اگر چه این ترکیب به‌عنوان نورآغازگر UV شناخته می‌شود، اما گسترش طیف جذبی آن تا محدوده ۴۲۰ nm، امکان ایجاد رادیکال را زیر تابش مرئی میسر می‌سازد. این نورآغازگر قابلیت بالقوه عالی در آغاز پلیمرشدن نوری داشته و بازدهی مناسبی برای چاپ رزین برپایه پنتاآکریلوات (HDA) تراآکریلات (PETA) و ۶،۱-هگزان دی‌ال دی‌آکریلات (HDA) دارد [۱۶].

بهینه‌سازی دیگر، تغییر طول موج جذبی نورآغازگر UV به محدوده‌های بالاتر، به‌ویژه ناحیه مرئی است. این جابه‌جایی در طول موج جذبی، می‌تواند با استفاده از ترکیب نورآغازگرها با افزودن سایر ترکیبات به رزین انجام شود. برای مثال، با ترکیب نورآغازگرهای دی‌سدیم (۳z)-۶-استامیدو-۴-اکسو-۳-[[۴-۲-سولفوناتوآکسی اتیل سولفونیل) فنیل]-هیدرازینیلیدین]-نفتالین-۲-سولفونات (RO16) و (۶،۶،۲،۲-تترامتیل-۱-پیریدینیل‌اکسی) (TEMPO) با نورآغازگر لیتیم فنیل (۶،۴،۲-تری‌متیل بنزویل) فسفینات (LAP) می‌توان جذب LAP را از ۳۷۵ nm به ۴۰۵ nm انتقال داد. این اثر به برهم‌کنش نورآغازگرها با یکدیگر نسبت داده می‌شود [۱۶].

جدول ۱- ساختار و محدوده جذب برخی از نورآغازگرهای فرابنفش در چاپ سه‌بعدی [۱۵].

جذب نور، λ_{max} (nm)	ساختار شیمیایی	نام نورآغازگر
۲۹۵ و ۳۷۰		فنیل بیس (۶،۴،۲-تری‌متیل بنزویل) فسفین اکسید
۲۸۰، ۲۴۵ و ۳۳۱		۲-هیدروکسی-۲-متیل-۱-فنیل پروپان-۱-ان
۲۷۴		۲-هیدروکسی-۲-متیل-۱-(۲-هیدروکسی اتوکسی) اتوکسی-۲-متیل پروپیوفنون
۳۷۵		۲،۲-آزوبیس (۲-متیل-n-۲-هیدروکسی اتیل) پروپیونامید
۲۵۲ و ۳۴۰		۲،۲-دی‌متوکسی-۲-فنیل استوفنون
۲۹۵، ۳۶۸، ۳۸۰ و ۳۹۳		دی‌فنیل (۶،۴،۲-تری‌متیل بنزویل) فسفین اکسید


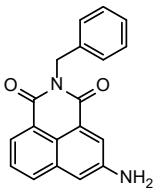
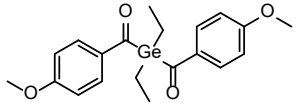
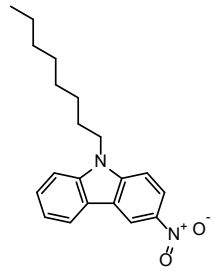
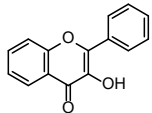
نورآغازگرهای حساس به نور مرئی

استفاده از نور مرئی می‌تواند محدودیت‌های ناشی از پرتوهای فرابنفش پراثری را کاهش دهد و با همان بازدهی نقش خود را در خشک‌شدن رزین ایفا کند. افزون بر این، پرتوهای مرئی دارای طول موج بلند بوده و برای سلول‌های زنده مناسب‌اند. با توجه بدین مزایا، استفاده از نورآغازگرهای حساس به نور مرئی در کاربرد چاپ سه‌بعدی نیز رو به گسترش است (جدول ۲) [۱۵]. نورآغازگرهای حساس به نور مرئی به‌طور عمده در آزمایشگاه‌های پژوهشی استفاده می‌شوند و قابلیت بالقوه عالی برای توسعه صنعتی آن‌ها وجود دارد. Liska و همکاران، سامانه آغاز نوری دومولکولی متشکل از کامفورکینون و یک آمین نوع سوم، مانند اتیل ۴-دی‌متیل آمینوبنزوات را گزارش کردند که برای آغاز پلیمرشدن نوری تحت تابش نور مرئی مناسب است. با این حال، سمی بودن، تغییر رنگ نورآغازگر و واکنش‌پذیری کم از محدودیت‌های اساسی این سامانه است [۱۷]. نورآغازگرهای حاوی تیتانوسن نیز تا محدوده ۵۶۰ nm جذب دارند، اما تغییر رنگ مواد پخت‌شده با استفاده از این سامانه،

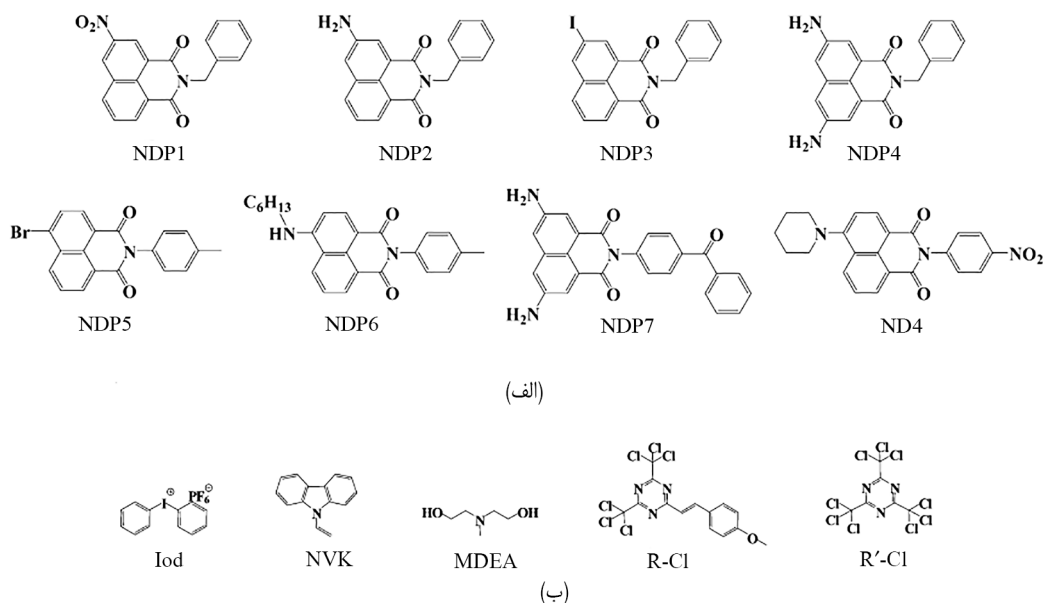
دامنه کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد [۱۸].

اخیرا Xiao و همکاران، استفاده از مشتقات نفتالایمید (مشتقات ۸،۱-نفتالایمید حاوی گروه عاملی متاکریلات) را به‌عنوان نورآغازگر گزارش کرده‌اند. سایر مشتقات نیز همراه با نمک یدونیوم، N-وینیل کاربازول، آمین‌ها و ۶،۴،۲-تریس(تری‌کلرومتیل)-۱،۳،۵-تری‌آزین) برای پلیمرشدن نوری تحت نور مرئی پیشنهاد شدند [۱۷]. ترکیبات گزارش‌شده عملکرد بهتری در مقایسه با نورآغازگر ترکیبی کامفورکینون-آمین و کامفورکینون-نمک یدونیوم نشان دادند. با توجه بدین یافته‌ها، مشتقات دیگری از نفتالایمید سنتز شد و به‌عنوان سامانه‌های دو یا سه‌جزئی در ترکیب با نمک یدونیوم یا کلروتری‌آزین معرفی شدند (شکل ۶) [۱۹]. مشتق نفتالایمیدی با جانشین ویژه همراه با دی‌فنیل یدونیوم هگزافلوئوروسفئات برای چاپ رزین تری‌اتیلن گلیکول-تری‌سیکلودکان دی‌متانول دی‌آکریلات زیر تابش ۴۰۵ nm استفاده شدند [۱۹]. افزون بر نورآغازگرهای آلی، نورآغازگرهای آلی فلزی (کاتالیزگرهای اکسایش-کاهش نوری) نیز به‌طور گسترده در

جدول ۲- ساختار و محدوده جذب برخی از نورآغازگرهای مرئی در چاپ سه‌بعدی [۱۵].

نام نورآغازگر	ساختار شیمیایی	جذب نور، λ_{max} (nm)
کامفورکینون		۴۶۸
۵-آمینو-۲-بنزیل-۱-بنزوایزوکینولین-۳-دیون		۴۱۷
بیس(۴-متوکسی بنزویل) دی‌اتیل ژرمانیم		۴۰۸
۳-نیترو-۹-اکتیل-۹-H-کاربازول		۳۵۰-۴۵۰
۳-هیدروکسی فلاون		۳۷۰-۴۷۰



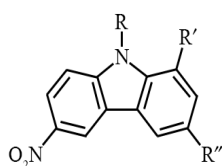


شکل ۶- (الف) ساختار شیمیایی مشتقات نفتالیمیدی و (ب) افزودنی های لازم برای فعال سازی نفتالیمیدها در طول موج مرئی [۱۹].

در محدوده مرئی منجر می شود. همچنین، آن‌ها قابلیت پلیمر شدن رادیکالی آکریلات‌ها و پلیمر شدن کاتیونی رزین اپوکسی را دارا هستند (شکل ۷) [۲۱]. برحسب جانشینی موجود، این ترکیبات جذب زیادی را در محدوده ۳۵۰-۵۰۰ nm نشان می دهند.

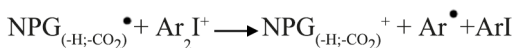
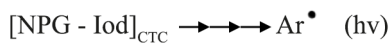
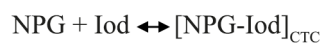
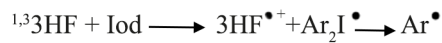
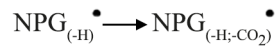
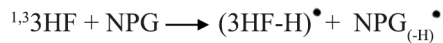
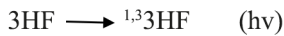
با وجود عملکرد موفقیت آمیز این مشتقات کاربازول بدون فلز در فرایند چاپ سه بعدی، عمق نفوذ دسترس پذیر کم بوده (حدود ۶۰۰ μm) که موجب افزایش سرعت فرایند می شود [۲۱]. این گروه پژوهشی، سنتز نسل دیگری از نورآغازگرهای اکسایش-کاهش نوری بدون فلز را برپایه مشتقات دی تینوفسول نورتاب گزارش کردند. این نورآغازگرها به دلیل وجود پیوند π مزدوج، قابلیت جذب طول موج های زیاد با خاصیت نورتایی را دارند (شکل ۸). ترکیب این نورآغازگرها هم به عنوان نورآغازگر رادیکالی برای پلیمر شدن آکریلات‌ها و هم برای پلیمر شدن کاتیونی اپوکسیدها در چاپ سه بعدی در طول موج ۴۰۵ nm موفقیت آمیز بودند و نفوذ بیشتری داشتند، به طوری که قطعه‌ای با ضخامت ۲ mm در کمتر از ۱ min

مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده‌اند. ترکیبات کمپلکس فلزی ویژگی های نورشیمیایی نویدبخشی از قبیل جذب نور مرئی زیاد، حالت های برانگیخته پایدار و قابلیت اکسایش-کاهش مناسب را دارند. آن‌ها می توانند از طریق یک چرخه اکسایش-کاهش به عنوان کاتالیزگرهای اکسایش-کاهش نوری عمل کرده و گونه های فعال را تولید کنند [۲۰]. مثالی از این دسته می توان به کمپلکس های مس حاوی لیگاندهای پیریدین-پیرازول اشاره کرد که جذب زیادی را در محدوده ۳۵۰-۵۰۰ nm داشته و قابلیت آغاز پلیمر شدن رادیکالی متاکریلات‌ها و پلیمر شدن کاتیونی اپوکسیدها را در ۴۰۵ nm دارند [۲۰]. مثال دیگر، کمپلکس روی تترافنیل پورفیرین است که در ترکیب با ید، نورآغازگری مناسب برای چاپ سه بعدی رزین آکریلات و اپوکسی را در طول موج ۴۰۵ nm فراهم می کند [۲۱]. این ترکیبات با وجود قابلیت بالقوه در واکنش های نورشیمیایی، به دلیل وجود فلز در ساختار آن‌ها که ممکن است موجب سمیت شود و همچنین پایداری کمتر، کاربرد محدودتری دارند. از این رو، نورآغازگرهای آلی اکسایش-کاهش نوری توسعه یافته است. Lalevée و همکاران، ترکیبی از مشتقات جدید کاربازول دارای جانشینی های مختلف و نمک یدونیوم را به عنوان نورآغازگر اکسایش-کاهش نوری بدون فلز سنتز کردند که در هر دو چرخه اکسایش-کاهش فعال بود. آن‌ها مشاهده کردند، وجود یک گروه آمین نوع دوم $N(C_8H_{17})_2$ به عنوان گروه الکترون دهنده و یک گروه نیترو به عنوان الکترون گیرنده به گسترش پیک های جذب



- C1: R = CH₃, R' = H, R'' = CHO
 C2: R = C₈H₁₇, R' = H, R'' = H
 C3: R = C₈H₁₇, R' = H, R'' = CHO
 C4: R = CH₃, R' = N(C₈H₁₇)₂, R'' = NO₂

شکل ۷- ساختار مشتقات کاربازول به عنوان نورآغازگر در چاپ سه بعدی رزین های آکریلاتی [۲۱].



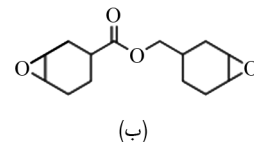
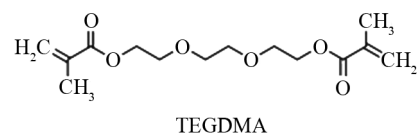
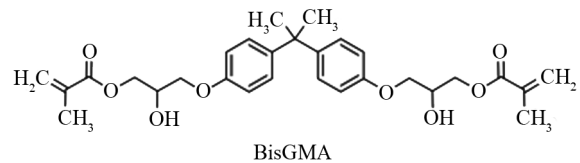
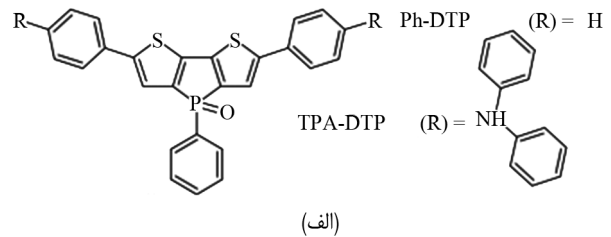
شکل ۹- سازوکار پیشنهادی برای فعال‌سازی نورآغازگر ۳-هیدروکسی فلاون تحت تابش نور مرئی [۲۳].

رزین در فرایند چاپ سه‌بعدی است. از این رو، Lim و همکاران سنتز نورآغازگر مرئی جدیدی را گزارش کردند که با استفاده از آن حساسیت جوهر استفاده‌شده به اثرهای منفی اکسیژن کاهش می‌یابد. این نورآغازگر از ترکیب روتنیم و سدیم پرسولفات حاصل شد و افزون بر حساسیت به نور مرئی در مجاورت اکسیژن نیز کارایی داشت. با مقایسه بازدهی این نورآغازگر با نوع تجاری Irgacure 2959 مشاهده شد، وضوح رشته‌های آکريلاتی چاپ‌شده با نورآغازگر سنتز شده بیشتر بود (شکل ۱۰) [۲۴].

نورآغازگرهای حساس به نور NIR

فوتون‌های نور NIR با وجود اینکه دارای انرژی زیادی نیستند، اما به دلیل امکان نفوذ در عمق بیشتر و پراکندگی کمتر، مورد توجه هستند. استفاده از نورآغازگرهای دوفوتونی، مسیری برای استفاده از نور NIR در فرایند چاپ سه‌بعدی است.

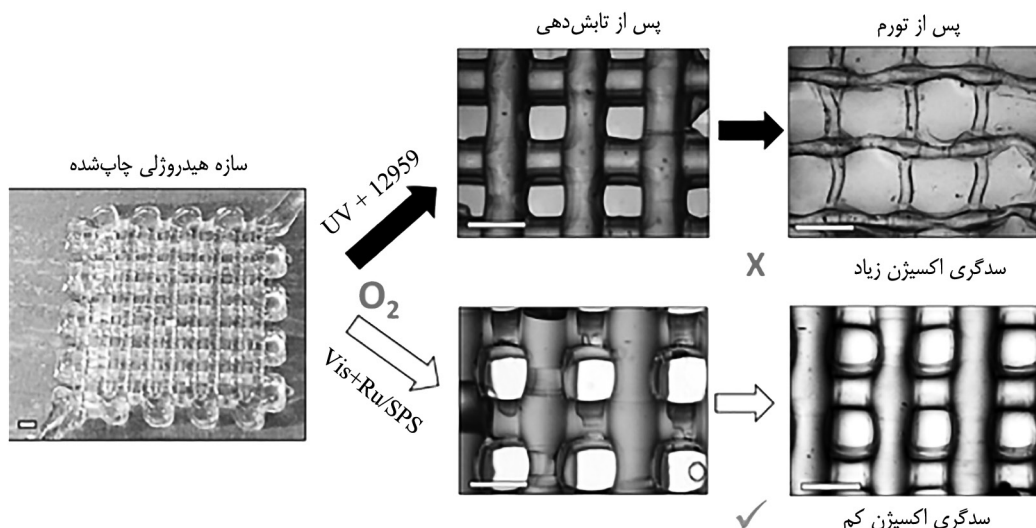
برای نخستین بار، Mayer ایده جذب دوفوتونی را معرفی کرد. این روش پس از ساخت لیزرهای پالسی فمتوثانیه‌ای حالت جامد برای فعال‌سازی فرایند غیرخطی TPA توسعه داده شد. اگرچه نورآغازگرهای دوفوتونی مزایایی از جمله بازده نورآغازگری زیاد، حل‌پذیری خوب و پایداری مطلوب را برای استفاده از نور NIR دارند، اما کاربرد آن‌ها به دلیل فرایند پخت طولانی و هزینه زیاد راه‌اندازی



شکل ۸- (الف) ساختار دو نورآغازگر دی‌تینوفسفول توسعه‌یافته برای پلیمرشدن رادیکالی و کاتیونی در چاپ سه‌بعدی و (ب) ساختار رزین‌های چاپ‌پذیر با این نورآغازگرها [۲۲].

چاپ شد [۲۲].

در پژوهش دیگری، استفاده از ۳-هیدروکسی فلاون به‌عنوان نورآغازگر مرئی گزارش شد. این ترکیب دارای خواص منحصر به فرد جذب طول موج بلند در محدوده مرئی، زیست‌سازگاری و سمیت کم بوده که آن را به گزینه مناسبی برای کاربرد در چاپ سه‌بعدی تبدیل کرده است. بررسی‌ها نشان داد، استفاده از این نورآغازگر به‌همراه یک ترکیب آمینی مانند N-فنیل گلیسین (NPG) یا نمک یدونیوم می‌تواند پلیمرشدن رزین آکريلاتی با ضخامت ۱/۴ mm را آغاز کند. سازوکار تشکیل گونه‌های رادیکالی در شکل ۹ نشان داده شده است. برهم‌کنش اجزا، شامل یک انتقال پروتون-الکترون است که به ایجاد گونه‌های رادیکالی منجر می‌شود (واکنش‌های ۱ و ۲). واکنش کربوکسیل‌زدایی از NPG مانع از ترکیب گونه‌های رادیکالی و تولید محصول اولیه می‌شود (واکنش ۳). بازدهی برهم‌کنش ۳-هیدروکسی فلاون با نمک یدونیوم کمتر از برهم‌کنش با NPG بوده و سازوکار تشکیل گونه رادیکالی یک انتقال الکترون اکسایش-کاهش نوری پیشنهاد شد [۲۳]. وجود اکسیژن یکی از موانع اصلی برای پلیمرشدن یا پخت



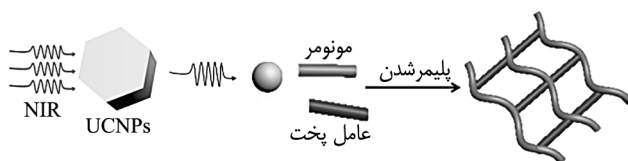
شکل ۱۰- مقایسه وضوح نمونه چاپ شده با نورآغازگر مرئی روتنیم-سدیم پرسولفات با Irgacure 2959 برای جوهر و شرایط فراوری یکسان [۲۴].

همکاران، استفاده از نور NIR و UCNPها (Tm³⁺/NaYF₄ و NaYF₄:Yb³⁺) را برای آغاز فرایند چاپ سه بعدی گزارش کردند. پس از تابش ۹۷۵ nm، انتشار پرتبديل (۲۸۸، ۳۴۵ و ۳۶۰ nm) نورآغازگرهای Darocure TPO موجود در یک رزین با پخت نوری تجاری (EnvisionTEC، E-shell 300)، (را آغاز کرده و در نتیجه فرایند پلیمر شدن نوری را فعال کردند. با استفاده از این رویکرد، ساختارهای ماکرو و میکرو با استفاده از روش لایه به لایه به طور مستقیم چاپ شدند [۲۸].

Tumbleston و همکاران از NaYF₄:Yb/Tm به عنوان UCNPها و منبع نور موضعی، برای آغاز پلیمر شدن نوری انواع رزین های مختلف پخت پذیر از جمله PEGDA استفاده کردند [۲۹]. به طور کلی، پلیمر شدن نوری به کمک UCNP قابلیت بالقوه زیادی برای ساخت مواد حساس به نور NIR دارد. نور NIR در مجاورت UCNPها، می تواند پلیمر شدن نوری را همراه با حساس کننده نوری یا نورآغازگر ایجاد کند [۲۶].

نورآغازگرهای محلول در آب برای چاپ سه بعدی

توسعه فناوری چاپ سه بعدی پیش مواد پایه آبی که در چاپ



شکل ۱۱- پلیمر شدن نوری با استفاده از ترکیبات UCNP [۲۶].

لیزر NIR محدود است [۲۵]. راه حل رفع این چالش، استفاده از نانوذرات پرتبديل (upconversion nanoparticle, UCNPs) دوپه شده با لانتانید است. UCNPها دسته ای از ذرات دوپه شده با لانتانیدها هستند که از یک ماتریس میزبان بی اثر نوری و یون های Ln³⁺ فعال نوری شامل فعال کننده ها و حساس کننده ها، تشکیل شده اند. نورتابی UCNPها نوعی فرایند نوری غیرخطی است که در آن دو یا چند فوتون کم انرژی جذب می شوند تا فوتون های پرانرژی با نوار انتشار باریک و طول عمر طولانی، حالت های برانگیخته تابش کنند [۲۶]. این نانوذرات قابلیت تبدیل نور NIR به نور UV یا نور مرئی را دارند و واکنش مدنظر با پرتو جدید انجام می شود. در واقع، ترکیبات UCNPها با جذب پیاپی دو یا چند فوتون کم انرژی NIR، پرتو پرانرژی تری را در طول موج های UV، مرئی و کوتاه تر NIR (۸۰۰ nm) می تابانند. اکنون پرتو قابلیت انجام واکنش های نوری مانند نورکافت (photolysis)، نورایزومری شدن (photoisomerization)، جفت شدن نوری (photo-coupling) و پلیمر شدن نوری را دارد (شکل ۱۱) [۲۶].

استفاده از UCNPها در توسعه رزین های چاپ پذیر نیز گسترش یافته است. Méndez-Ramos و همکاران، از UCNPها به عنوان منبع نور UV موضعی برای ساخت سه بعدی رزین بر پایه PEGDA استفاده کردند. تابش دهی رزین با نور لیزر در طول موج ۹۸۰ nm، موجب می شود تا ترکیبات UCNPهای دوپه شده با تولیم، نشری در محدوده ۲۹۰-۳۶۰ nm (محدوده عملکرد نورآغازگر Irgacure-819) را داشته باشد که برای آغاز پلیمر شدن نوری PEGDA مناسب است [۲۷]. در پژوهش دیگری Khaydukov و

کمپلکس انتقال بار نامحلول در آب (6E,2E)-۶,۲-بیس(فوران-۲-ایل متیلیدن)سیکلوهگزان-۱-ان (الکترون گیرنده) را به همراه تری اتانول آمین به عنوان کمک آغازگر محلول در آب برای پلیمرشدن نوری رادیکال آزاد در طول موج مرئی گزارش کردند. آن‌ها با استفاده از کمپلکس انتقال بار توانستند برای پلیمرشدن نوری، نورآغازگر نامحلول در آب را به نورآغازگر محلول در آب با هزینه کم تبدیل کنند [۳۴].

نتیجه گیری

چاپ موفق یک سازه و ساخت قطعه با وضوح عالی، نیازمند

بهینه‌سازی ترکیب پلیمر حساس به نور و نورآغازگر و همچنین شرایط فراوری است. سنتز و معرفی نورآغازگرهای پربازده، عمق نفوذ بیشتر، عدم ایجاد رنگ، سمیت کم، حلال پذیری رزین و سایر موارد همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. به ویژه، عبور از نورآغازگرهای حساس به نور فرابنفش به سمت نورآغازگرهای حساس به نور مرئی و همچنین سنتز نورآغازگرهای محلول در محیط آبی در راستای توسعه فرایند چاپ سه بعدی برای کاربردهای زیستی لازم است. اگرچه پیشرفت‌های عمده‌ای در این زمینه رخ داده است، اما هنوز چالش‌ها و فرصت‌های عظیمی برای شیمی نورآغازگرها وجود دارد تا ویژگی‌های یادشده را ایجاد کند.

مراجع

- Pavan Kalyan B.G. and Kumar L., 3D Printing: Applications in Tissue Engineering, Medical Devices, and Drug Delivery, *AAPS PharmSciTech*, **23**, 1-20, 2022.
- Mondschein R.J., Kanitkar A., Williams C.B., Verbridge S.S., and Long T.E., Polymer Structure-Property Requirements for Stereolithographic 3D Printing of Soft Tissue Engineering Scaffolds, *Biomaterials*, **140**, 170-188, 2017.
- Pagac M., Hajnys J., Ma Q.P., Jancar L., Jansa J., Stefek P. et al., A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing, *Polymers*, **13**, 598, 2021.
- Tzeng J.J., Yang T.S., Lee W.F., Chen H., and Chang H.M., Mechanical Properties and Biocompatibility of Urethane Acrylate-Based 3D-Printed Denture Base Resin, *Polymers*, **13**, 822, 2021.
- Yu R., Yang X., Zhang Y., Zhao X., Wu X., Zhao T. et al., Three-Dimensional Printing of Shape Memory Composites with Epoxy-Acrylate Hybrid Photopolymer, *ACS Appl. Mater.*, **9**, 1820-1829, 2017.
- Baheti P., Bonneaud C., Bouilhac C., Joly-Duhamel C., Howdle S., and Lacroix-Desmazes P., Novel Green Route Towards Polyesters-Based Resin by Photopolymerization of Star Polymers, *EXPRESS Polym. Lett.*, **13**, 1104-1115, 2019.
- Park H.Y., Yeo J.G., Choi J., Choe G.B., Kim G.N., Koh Y.H. et al., Ceramic Green and Fired Body with a Uniform Microstructure Prepared Using Living Characteristics of Photo-Curable Cycloaliphatic Epoxide: Applicability of Cycloaliphatic Epoxide in Photo-Polymerization-Based 3D Printing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 589-599, 2022.
- Stansbury J.W. and Idacavage M.J., 3D Printing with Polymers: Challenges Among Expanding Options and Opportunities, *Dent. Mater. J.*, **32**, 54-64, 2016.
- Ge L., Dong L., Wang D., Ge Q., and Gu G., A Digital Light Processing 3D Printer for Fast and High-Precision Fabrication of Soft Pneumatic Actuators, *Sensor. Actuat. A Phys.*, **273**, 285-292, 2018.
- Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A.R., Kelly D. et al., Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects, *Science*, **347**, 1349-1352, 2015.
- Ito T., Hagiwara T., Ozai T., and Miyao T., Rapid Prototyping Resin Compositions, *US Pat. 8293810B2*, 2005.
- Collins G.L. and Coștanza J.R., Reactions of UV Curable Resin Formulations and Neat Multifunctional Acrylates. II. Photoinitiated Polymerization of Neat 1, 6-Hexanediol Diacrylate, *J. Coat. Technol.*, **51**, 57-63, 1979.
- Schafer K.J., Hales J.M., Balu M., Belfield K.D., Van Stryland E.W., and Hagan D.J., Two-Photon Absorption Cross-Sections of Common Photoinitiators, *J. Photochem. Photobiol. Part A: Chem.*, **162**, 497-502, 2004.
- Chiappone A., Fantino E., Roppolo I., Lorusso M., Manfredi D., Fino P. et al., 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol-Gel Technique, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5627-5633, 2016.
- Bagheri A. and Jin J., Photopolymerization in 3D Printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 593-611, 2019.
- Park H.K., Shin M., Kim B., Park J.W., and Lee H., A Visible Light-Curable Yet Visible Wavelength-Transparent Resin for Stereolithography 3D Printing, *NPG Asia Mater.*, **10**, 82-89, 2018.
- Xiao P., Dumur F., Graff B., Gignes D., Fouassier J.P., and Lalevée J., Blue Light Sensitive Dyes for Various

- Photopolymerization Reactions: Naphthalimide and Naphthalic Anhydride Derivatives, *Macromolecules*, **47**, 601-608, 2014.
18. Jauk S. and Liska R., Photoinitiators with Functional Groups, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1687-1692, 2005.
 19. Zhang J., Dumur F., Xiao P., Graff B., Bardelang D., Gignes D. et al., Structure Design of Naphthalimide Derivatives: Toward Versatile Photoinitiators for Near-UV/visible LEDs, 3D Printing, and Water-Soluble Photoinitiating Systems, *Macromolecules*, **48**, 2054-2063, 2015.
 20. Al Mousawi A., Kermagoret A., Versace D.L., Toufaily J., Hamieh T., Graff B. et al., Copper Photoredox Catalysts for Polymerization Upon Near UV or Visible Light: Structure/Reactivity/Efficiency Relationships and Use in LED Projector 3D Printing Resins, *Polym. Chem.*, **8**, 568-580, 2017.
 21. Al Mousawi A., Poriel C., Dumu F., Toufaily J., Hamieh T., Fouassier J.P. et al., Zinc Tetraphenylporphyrin as High Performance Visible Light Photoinitiator of Cationic Photosensitive Resins for LED Projector 3D Printing Applications, *Macromolecules*, **50**, 746-753, 2017.
 22. Al Mousawi A., Garra P., Sallenave X., Dumur F., Toufaily J., Hamieh T. et al., π -Conjugated Dithienophosphole Derivatives as High Performance Photoinitiators for 3D Printing Resins, *Macromolecules*, **51**, 1811-1821, 2018.
 23. Al Mousawi A., Garra P., Schmitt M., Toufaily J., Hamieh T., Graff B. et al., 3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis, *Macromolecules*, **51**, 4633-4641, 2018.
 24. Lin H., Zhang D., Alexander P.G., Yang G., Tan J., Cheng A.W.M. et al., Application of Visible Light-Based Projection Stereolithography for Live Cell-Scaffold Fabrication with Designed Architecture, *Biomaterials*, **34**, 331-339, 2013.
 25. Mayer M.G., Elementarakte U., Mit Zwei Quantensprungen, *Ann. Phys.*, **401**, 273-294, 1931.
 26. Chen Z., Wang X., Li S., Liu S., Miao H., and Wu S., Near-Infrared Light Driven Photopolymerization Based on Photon Upconversion, *ChemPhotoChem*, **3**, 1077-1083, 2019.
 27. Méndez-Ramos J., Ruiz-Morales J.C., Acosta-Mora P., and Khaidukov N.M., Infrared-Light Induced Curing of Photosensitive Resins Through Photon Up-Conversion for Novel Cost-Effective Luminescent 3D-Printing Technology, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 801-806, 2016.
 28. Rocheva V.V., Koroleva A.V., Savelyev A.G., Khaydukov K.V., Generalova A.N., Nechaev A.V. et al., High-Resolution 3D Photopolymerization Assisted by Upconversion Nanoparticles for Rapid Prototyping Applications, *Sci. Rep.*, **8**, 1-10, 2018.
 29. Panzer M. and Tumbleston J.R., Continuous Liquid Interface Production with Upconversion Photopolymerization, *US Pat. 20180126630 A1*, 2018.
 30. Chan V., Zorlutuna P., Jeong J.H., Kong H., and Bashir R., Three-Dimensional Photopatterning of Hydrogels Using Stereolithography for Long-Term Cell Encapsulation, *Lab Chip*, **10**, 2062-2070, 2010.
 31. Occhetta P., Visone R., Russo L., Cipolla L., Moretti M., and Rasponi M., VA-086 Methacrylate Gelatine Photopolymerizable Hydrogels: A Parametric Study for Highly Biocompatible 3D Cell Embedding, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **103**, 2109-2117, 2015.
 32. Pawar A.A., Halivni S., Waiskopf N., Ben-Shahar Y., Soreni-Harari M., Bergbreiter S. et al., Rapid Three-Dimensional Printing in Water Using Semiconductor-Metal Hybrid Nanoparticles as Photoinitiators, *Nano Lett.*, **17**, 4497-4501, 2017.
 33. Chen H., Vahdati M., Xiao P., Dumur F., and Lalevée J., Water-Soluble Visible Light Sensitive Photoinitiating System Based on Charge Transfer Complexes for the 3D Printing of Hydrogels, *Polymers*, **13**, 3195, 2021.
 34. Li J., Zhang X., Nie J., and Zhu X., Visible Light and Water-Soluble Photoinitiating System Based on the Charge Transfer Complex for Free Radical Photopolymerization, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **402**, 112803, 2020.