

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica



**SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE SONDAS
FLUORESCENTES. SEGUIMIENTO DE PROCESOS
DE FOTOPOLIMERIZACIÓN Y
FOTODEGRADACIÓN. APLICACIÓN EN
ADHESIVOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Enrique Fernández Salvador

Bajo la dirección de los doctores:

Carmen Peinado Margalef

Fernando Catalina Lapuente

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1821-3

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**



**SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE SONDAS
FLUORESCENTES. SEGUIMIENTO DE PROCESOS DE
FOTOPOLIMERIZACIÓN Y FOTODEGRADACIÓN.
APLICACIÓN EN ADHESIVOS**

ENRIQUE FERNÁNDEZ SALVADOR



**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
C.S.I.C.**

Madrid, 2001

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE SONDAS
FLUORESCENTES. SEGUIMIENTO DE PROCESOS DE
FOTOPOLIMERIZACIÓN Y FOTODEGRADACIÓN.
APLICACIÓN EN ADHESIVOS**

Directores:

Dra. Carmen Peinado Margalef
Científico Titular (C.S.I.C.)

Dr. Fernando Catalina Lapuente
Investigador Científico (C.S.I.C.)

ENRIQUE FERNÁNDEZ SALVADOR

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
C.S.I.C.**

Madrid, 2001

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento, a mis directores de tesis: Dña. Carmen Peinado Margalef y D. Fernando Catalina Lapuente, por dejarme participar de sus ideas y proyectos, así como por su apoyo y dedicación.

Al Dr. Roberto Sastre, al Dr. Jose Luis Mateo, a la Dra. Paula Bosch, por sus enseñanzas y por su cariño.

A mis compañeros del CSIC: Jose Manuel, Asun, Teresa, Jose, Fernando, Olga, Quique, Jorge, Juanjo, Carolina, Gemma, Curra, Alberto Jose, Paco, Mar, Carlos, Alberto, Marina, por todos esos buenos momentos que hemos pasado juntos

Al Dr. Juan Baselga, por todas sus aportaciones para que esta tesis saliera adelante.

A Sabino, por su paciencia y su buen hacer.

A Valentín y Alfredo, por su apoyo técnico y sus explicaciones, siempre bienvenidas.

En especial a Almudena, con quién más he compartido estos tres años de Brite (¿qué más te puedo decir que no sea: gracias por todo?), a Gustavo, por esas veladas “universales”, a Raúl, porque siempre ha estado ahí para ayudarme y apoyarme y a Nuria, porque siempre me ha animado a seguir adelante, a Félix, por todos los días de laboratorio que hemos compartido...

En general, me gustaría agradecer a todos los que habeis hecho posible este Trabajo. De todo corazón, muchas gracias.

A Gemma, por ser tan especial, por estar siempre a mi lado y por todo: Gracias. (TPT).

Madrid, 13 de Marzo de 2001

ÍNDICE GENERAL.

1. Objetivos y contenido del trabajo.	1
2. Introducción.	9
2.1 Fluorescencia.	9
2.1.1 Sondas Fluorescentes.	12
2.1.2 Aplicaciones de la fluorescencia en el estudio de polímeros.	15
2.2 Polimerización Radical fotoiniciada.	20
2.2.1 Aspectos teóricos de la cinética de polimerización radical fotoiniciada.	24
2.3 Adhesivos fotocurables.	28
3. Síntesis y selección de sondas fluorescentes.	35
3.1 Síntesis y caracterización de D-π-A diarilpolienos.	37
3.2 Síntesis y caracterización de derivados de NBD.	40
3.3 Selección de sondas comerciales.	42
4. Caracterización fotofísica de las sondas fluorescentes.	
Solvatocromismo y termocromismo	47
4.1 Introducción.	47
4.2 Solvatocromismo en las sondas D-π-A diarilpolienos.	50
4.3 Termocromismo en los sistemas D-π-A diarilpolienos.	62
4.4 Solvatocromismo para las sondas derivadas de NBD.	65
4.5 Solvatocromismo en las sondas tipo D-π-A⁺X.	69
4.6 Sensibilidad al cambio de pH para las sales de pirilio.	71
4.7 Desplazamientos de Stokes.	73

5. Fotopolimerización de monómeros acrílicos. Estudio y seguimiento del proceso mediante fluorescencia y calorimetría diferencial de barrido.	77
5.1 Introducción.	77
5.2 Estudio y seguimiento de la fotopolimerización de monómeros acrílicos. Variación del volumen libre.	83
5.3 Estudio y seguimiento de la fotopolimerización de monómeros acrílicos. Acoplamiento calorímetro-fluorímetro.	92
5.3.1 <i>Diseño y construcción del accesorio de acoplamiento del fotocalorímetro diferencial de barrido al espectrofluorímetro.</i>	92
5.3.2 <i>Estudio y seguimiento simultáneo de la fotopolimerización de monómeros acrílicos, mediante calorimetría y fluorescencia.</i>	96
6. Fotocurado de adhesivos acrílicos con luz continua. Estudio y seguimiento del proceso, mediante espectroscopía FTIR y fluorescencia en tiempo real.	113
6.1 Introducción	113
6.2 Espectroscopía infrarroja en tiempo real, FTIR-TR.	116
6.3 Espectroscopía de fluorescencia en tiempo real.	119
6.4 Medidas de esfuerzo-deformación durante el fotocurado de adhesivos acrílicos.	138
7. Aplicación de la fluorescencia en adhesivos acrílicos. Estudio de: procesos de fotocurado mediante láser pulsado y procesos de fotodegradación.	147
7.1 Aplicación de la fluorescencia al seguimiento del proceso de fotocurado de adhesivos acrílicos mediante láser pulsado.	147
7.1.1 <i>Introducción</i>	147

7.1.2	<i>Discusión de resultados.</i>	149
7.2	<i>Aplicación de las medidas de fluorescencia y de quimioluminiscencia al seguimiento del proceso de fotodegradación de adhesivos acrílicos.</i>	162
7.2.1	<i>Introducción.</i>	162
7.2.2	<i>Estudio del proceso de fotodegradación en el adhesivo acrílico Loctite 350 mediante FTIR, quimioluminiscencia y fluorescencia.</i>	166
8.	Parte Experimental.	177
8.1	<i>Materiales.</i>	177
8.2	<i>Síntesis de sondas fluorescentes.</i>	181
8.2.1	<i>Síntesis de sondas D-π-A diarilpolienos.</i>	181
8.2.2	<i>Síntesis de derivados de NBD.</i>	184
8.3	<i>Sistemas de irradiación empleados.</i>	187
8.3.1	<i>Sistema de irradiación convencional con luz policromática.</i>	187
8.3.2	<i>Láser Nd:YAG.</i>	188
8.4	<i>Preparación de las muestras.</i>	189
8.5	<i>Seguimiento del fotocurado.</i>	189
8.5.1	<i>Seguimiento de fotopolimerizaciones mediante FTIR.</i>	190
8.5.2	<i>Seguimiento de fotopolimerizaciones mediante fluorescencia.</i>	193
8.5.3	<i>Fotocalorimetría Diferencial de Barrido.</i>	198
8.6	<i>Técnicas de caracterización.</i>	200
8.6.1	<i>Espectroscopía de absorción.</i>	200
8.6.2	<i>Espectroscopía de emisión.</i>	200
8.6.3	<i>Análisis Mecanodinámico (DMA).</i>	202
8.6.4	<i>Cromatografía de exclusión de geles (GPC).</i>	203
8.6.5	<i>Dinamómetro.</i>	203
8.6.6	<i>RMN y análisis elemental.</i>	204
8.6.7	<i>Cálculos teóricos.</i>	204

8.6.8 <i>Quimioluminiscencia</i>	205
9. Conclusiones.	209
10. Anexo 1.	215

Capítulo I

OBJETIVOS Y CONTENIDO DEL TRABAJO

1. Objetivos y Contenido del Trabajo.

La “observación” y estudio del entorno molecular de un compuesto de bajo peso molecular por medio de su fluorescencia ha tenido una extensa aplicación en Química, Medicina y Biología, representando un importante avance en la detección y estudio de procesos muy diversos. El desarrollo de sus aplicaciones en campos tan variados se debe a las numerosas ventajas que presenta esta técnica; entre las que cabe citar su elevada sensibilidad y selectividad; además de tratarse de un método no destructivo que permite el análisis *in-situ* a temperatura ambiente. Por otra parte, las innovaciones tecnológicas en láseres y sistemas de detección han reducido el tiempo de respuesta de esta técnica, de manera que se ha ampliado el número de fenómenos y procesos que se pueden estudiar basándose en ella. En concreto, en el área de Polímeros, en los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios en los que los resultados novedosos obtenidos mediante fluorescencia se correlacionan con los procedentes de los estudios con otras técnicas. Puesto que, en general, los polímeros no presentan fluorescencia, se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de numerosas sondas fluorescentes para examinar propiedades específicas del microentorno, como pueden ser: polaridad, microviscosidad, pH, etc. De esta manera, se ha ampliado su campo de aplicación al seguimiento de otro tipo de procesos, tales como reacciones de polimerización y envejecimiento físico de materiales polímeros.

El estudio de la cinética de polimerización tiene gran importancia, tanto desde el punto de vista académico como industrial. Así, el seguimiento de la evolución de la reacción mediante técnicas que permitan determinar las variaciones de conversión en función de las condiciones de reacción, tales como tiempo, temperatura, etc., contribuirá a optimizar el proceso, así como la calidad del producto. A pesar de las dificultades que entraña, debido a la naturaleza heterogénea y/o viscosa de los sistemas polimerizables, se han descrito diversas técnicas que se han empleado con cierto éxito en el seguimiento de la reacción de polimerización, incluso en la misma línea de producción¹. Estas técnicas se pueden clasificar en dos grupos, atendiendo a la medida: (i) **directas**, basadas en la determinación de la concentración del polímero formado o del monómero residual e (ii)

¹ O. Kammona, E.G. Chatzi, C. Kiparissides; *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C39(1)**, 57, 1999.

indirectas, que miden el cambio de una propiedad. Entre ellas cabe citar, densimetría, medida de índices de refracción y de ultrasonidos, cromatografía de gases², análisis mecano-dinámico, calorimetría y espectroscopía UV², IR, Raman y fluorescencia. Sin duda, las más utilizadas han sido la calorimetría diferencial de barrido³ (DSC) y la espectroscopía infrarroja⁴. Sin embargo, la primera es una técnica destructiva y la segunda solo puede ser aplicada al estudio de filmes de espesores delgados. De ahí que, en la actualidad, la búsqueda de métodos alternativos para el seguimiento de la reacción de polimerización haya conducido al enorme interés despertado por la fluorescencia.

La polimerización de formulaciones inducida por radiación electromagnética (luz ultravioleta), es uno de los métodos más eficaces, rápidos, económicos y seguros para producir materiales polímeros con características bien definidas, en particular redes tridimensionales. El crecimiento tan espectacular que está experimentando esta tecnología en los últimos años, se debe, además de por las ventajas inherentes que supone su aplicación industrial (que veremos más adelante), al abaratamiento y mejora en los sistemas de fotocurado, junto con políticas de ámbito mundial cada vez más restrictivas en el empleo de compuestos orgánicos volátiles, generalmente, nocivos para la salud y el medioambiente. Así, el empleo de la fotopolimerización y el fotoentrecruzamiento, abarcan ya multitud de actividades, incluyendo: fotolitografía^{5,6}, curado UV de recubrimientos, películas y tintas^{7,8}, adhesivos, etc.

Las razones principales que justifican este interés se pueden resumir en las siguientes:

- Existen numerosas aplicaciones en las que la fotopolimerización es la única vía para obtener el producto deseado.
- Razones ecológicas y energéticas: las formulaciones de productos curables por radiación, no emplean disolventes; el curado UV es, energéticamente, más eficaz que el secado convencional por calor (aproximadamente un 70%). A diferencia de la

² F.C. García; “*Estudio de polímeros acrílicos y metacrílicos derivados de la glicerina; Síntesis y propiedades de transporte*”, Tesis doctoral, Universidad de Burgos, 2000.

³ (a) J.E. Dietz, N.A. Peppas; *Polymer*, **38**, 3767, 1997.

(b) F. Catalina C. Peinado, M. Blanco, A. Alonso, N.S. Allen; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **131**, 141, 2000.

⁴ (a) C. Dekker; *Mater. Sci. Technol.*, **18**, 615, 1997.

(b) N.S. Allen, T. Corrales, M. Edge, F. Catalina, C. Peinado, M. Blanco, A. Green; *Eur. Polymer J.*, **34(3/4)**, 303, 1998.

⁵ L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden (eds.); *ACS Symp. Ser.*, **219**, 1983.

⁶ G.E. Green, B.P. Stark, S.A. Zahir; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 1981-1982.

⁷ G.A. Senich, R.E. Florin; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C24**, 1984.

polimerización térmica, las reacciones fotoiniciadas se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente.

- Mayor control de: (i) la velocidad de curado (se puede completar en segundos o en fracciones de segundo); (ii) temporal (la reacción puede pararse al interrumpir el flujo de luz) y (iii) espacial (la reacción se puede desarrollar localmente, mediante irradiación con láser o el empleo de máscaras).

En muy variados sectores industriales, adhesivos, recubrimientos y materiales compuestos (matriz polimérica) se requieren métodos in-situ no-destructivos para el seguimiento del curado y de los fenómenos de degradación. Esto es de especial importancia en la fabricación de adhesivos, así como en el diseño y producción de materiales compuestos. Los métodos que se utilizan en la actualidad no son adecuados para estos fines o su aplicación está limitada; como hemos mencionado anteriormente; por lo que no existen alternativas a los métodos basados en la fluorescencia para el seguimiento de curado, post-curado y otros fenómenos de envejecimiento durante el tiempo de servicio del material. La aplicación de la fluorescencia con estos fines supondrá una reducción de coste en I+D, programas de mantenimiento y en general, una mejora de las especificaciones de los componentes.

El principal objetivo científico de este Trabajo ha sido llevar a cabo el estudio de reacciones de polimerización fotoiniciada de monómeros y oligómeros acrílicos; así como estudio del proceso de fotodegradación de polímeros, mediante el uso de métodos basados en la fluorescencia. De forma más específica podemos describir los siguientes objetivos concretos:

1. Selección de sondas fluorescentes sensibles a las variaciones que se producen en su microentorno durante los procesos estudiados. Este objetivo implica la selección de productos fluorescentes comerciales; así como la síntesis de nuevas sondas. Asimismo, se ha buscado disponer de dos tipos de sondas: reactivas, que durante el proceso de curado quedan ancladas a la matriz polimérica, y no reactivas. La sustitución de grupos funcionales se ha variado a fin de disponer de una amplia familia de sondas compatibles con diferentes medios; en este sentido también se han sintetizado sondas fluorescentes poliméricas.

⁸ C.G. Roffey; *Photopolymerization of Surface Coatings*, Wiley-Interscience, NY, 1982.

2. Caracterización fotofísica de las sondas que supone la determinación de los intervalos de longitudes de onda de absorción (excitación) y emisión, así como, rendimientos cuánticos de emisión de fluorescencia. Asimismo, se ha considerado de interés para justificar el mecanismo de actuación de las sondas, la determinación de los momentos dipolares de los estados excitados de algunas de las moléculas seleccionadas, al presentar transferencia de carga intramolecular en el estado excitado.
3. Estudio mediante fluorescencia de las reacciones de polimerización fotoiniciada de monómeros acrílicos mono- y multifuncionales, que dan lugar a polímeros lineales o a redes entrecruzadas de interés aplicado. Para ello se han incorporado las sondas fluorescentes a estos monómeros. El objetivo ha sido buscar una correlación entre la variación de la fluorescencia durante el tiempo de irradiación y el grado de conversión alcanzado. La emisión de fluorescencia se ha caracterizado utilizando diferentes parámetros: intensidad en el máximo, intensidad integrada entre dos longitudes de onda, razón de intensidades a dos longitudes de onda, longitud de onda en el máximo y primer momento de la fluorescencia.
4. Dado el interés directo aplicado, se ha planteado como objetivo de este Trabajo el seguimiento del proceso de fotocurado de adhesivos bajo irradiación con luz continua policromática mediante fluorescencia. Asimismo, se ha abordado el estudio de estas reacciones mediante otras técnicas analíticas, tales como espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en tiempo real y análisis mecanodinámico; con el objeto de establecer correlaciones entre los cambios de fluorescencia de las sondas incorporadas a las formulaciones adhesivas y el grado de conversión alcanzado a diferentes tiempos de exposición.
5. Se ha considerado de interés, dada las recientes innovaciones tecnológicas, extender la aplicación del método basado en fluorescencia al seguimiento del proceso de fotocurado de adhesivos bajo irradiación con luz láser pulsada. Se ha utilizado este método para llevar a cabo el estudio de la influencia de la frecuencia de repetición del láser.
6. Seguimiento del proceso de fotodegradación de adhesivos mediante el uso de sondas fluorescentes incorporadas a la formulación. El objetivo ha sido la detección precoz del inicio del proceso de fotoenvejecimiento del material; para establecer el periodo de uso del adhesivo antes del fallo de la junta. La quimioluminiscencia se ha utilizado

como técnica complementaria de caracterización de la degradación, debido a su elevada sensibilidad en las etapas iniciales de este proceso.

La presente Memoria está estructurada en nueve capítulos. En el *Capítulo II* se hace una breve introducción teórica sobre principios básicos de interés en este Trabajo como son: la Fluorescencia, Sondas Fluorescentes, Polimerización Radical Fotoiniciada y Adhesivos. En el *Capítulo III* se describen la síntesis de sondas fluorescentes tipo D- π -A, donde D y A son, respectivamente, grupos funcionales donadores y aceptores de electrones conjugados a través de un sistema π . En el *Capítulo IV* se aborda la caracterización fotofísica de las sondas fluorescentes seleccionadas, tanto sintetizadas como comerciales. En el *Capítulo V* se presenta el estudio de las reacciones de polimerización fotoiniciadas de monómeros acrílicos mediante fluorescencia y fotocalorimetría diferencial de barrido. La aplicación de la fluorescencia se extiende al estudio del proceso de fotocurado de adhesivos con luz continua policromática y luz láser pulsada en los *Capítulos VI y VII*. En el *Capítulo VII* se incluye también el estudio de fotoenvejecimiento de adhesivos mediante fluorescencia y quimioluminiscencia. La ***Parte Experimental*** constituye el *Capítulo VIII*, en el que se detallan los procedimientos de síntesis de las sondas fluorescentes, técnicas de caracterización, de irradiación y de seguimiento de los procesos de fotocurado y fotodegradación. En el *Capítulo IX* se recogen las conclusiones de mayor relevancia obtenidas en el presente Trabajo. La *Bibliografía* se encuentra al final de cada Capítulo, recogiendo las citas acotadas en el texto en orden correlativo. Finalmente, se adjunta un *Anexo* donde se recopilan las estructuras de los productos estudiados junto con su correspondiente código de identificación para facilitar el seguimiento de la discusión.

Capítulo II

INTRODUCCION

- 2.1.- FLUORESCENCIA
- 2.2.- POLIMERIZACIÓN RADICAL FOTOINICIADA
- 2.3.- ADHESIVOS FOTOCURABLES

2. Introducción.

2.1 Fluorescencia.

Los procesos fotofísicos/fotoquímicos se producen como consecuencia de la activación de una molécula cuando absorbe luz. La absorción de luz ocurre sólo si la energía de la radiación corresponde a la diferencia de energías entre los estados fundamental y excitado. Como consecuencia de este proceso, se generan sus correspondientes estados excitados (singlete o triplete), que se caracterizan por su energía, tiempo de vida y estructura. En la *Figura 2.1* se muestran, en un diagrama de Jablonski, el proceso de absorción de luz, desde el estado fundamental, y las transiciones radiativas y no-radiativas, desde los estados excitados de la molécula hasta su nivel fundamental.

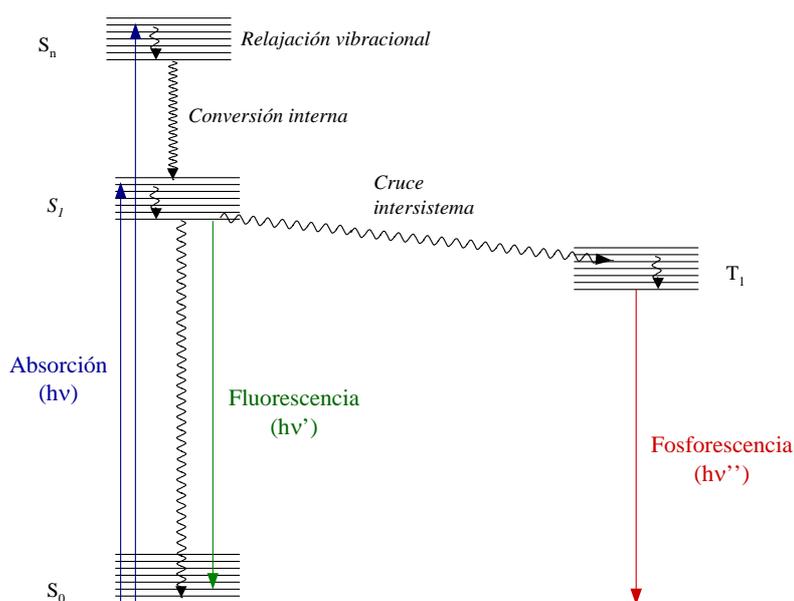


Figura 2.1. Diagrama de Jablonski, donde se representan las distintas transiciones electrónicas para una molécula orgánica, al ser excitada con luz ($h\nu$).

Los procesos de relajación no radiativos incluyen: la **relajación vibracional** (desactivación del estado excitado, desde un nivel vibracional superior al inferior del correspondiente estado electrónico), la **conversión interna** (desactivación desde un estado electrónico superior al inferior), y el **cruce intersistema singlete-triplete**, proceso por el

cual, un electrón se transfiere desde un estado excitado singlete a un estado excitado triplete de menor energía. Como este último proceso implica un cambio en el momento angular de espín, es una transición “prohibida”; sin embargo, existe una probabilidad finita de que el cambio de espín se produzca.

Los procesos de desactivación radiativos son: la **fluorescencia** y la **fosforescencia**. Como los procesos radiativos son mucho más lentos que la pérdida de energía vibracional, frecuentemente, ambos procesos se producen desde el estado excitado térmicamente más estable, que es el estado excitado correspondiente más bajo en energía (S_1 y T_1 , respectivamente). La escala de tiempos en la que se produce el cruce intersistema es similar a la de fluorescencia (10^{-8} s); por lo que estos procesos pueden competir con ella en la desactivación de estados excitados¹.

La **fluorescencia** es la vía de desactivación radiativa S_1-S_0 , que da lugar a emisión de fotones a longitudes de onda mayores que la absorción/excitación. Se puede definir como: “el proceso de emisión de luz que acompaña a la transición electrónica en una molécula, desde el estado excitado S_1 hasta el nivel electrónico de menor energía, el estado fundamental S_0 ”. El espectro de fluorescencia puede reflejar la estructura vibracional del estado fundamental Franck-Condon, ya que muestra las transiciones electrónicas desde el nivel vibracional más bajo en energía del S_1 a varios niveles vibracionales del S_0 . Por otra parte, los procesos de relajación no radiativos desde estados de mayor energía son tan rápidos que la fluorescencia no compite con ellos. Así, la presencia de dos bandas en un espectro suele indicar la existencia de más de una especie química emisora.

Por otra parte, el cruce intersistema desde el estado excitado singlete conduce a la población electrónica de un estado triplete (T_m), que a su vez se relaja vibracionalmente y por conversión interna a T_1 . Éste puede desactivarse radiativamente hasta el estado fundamental S_0 , en el proceso conocido como **fosforescencia**.

Como existen múltiples procesos que compiten con la fluorescencia en la desactivación del estado excitado singlete, un parámetro de gran importancia para la caracterización fotofísica de las moléculas fluorescentes es el **rendimiento cuántico de fluorescencia** (ϕ_f). Éste se define como: “la fracción de moléculas excitadas que fluorescen” y es una constante física que depende de la temperatura y en general, de las condiciones del entorno de las moléculas excitadas. El rendimiento cuántico de

¹ T. Tanaka Ed.; “*Experimental Methods in Polymer Science*”, Academic Press, 2000.

fluorescencia se puede expresar según la **ecuación [2.1]**, teniendo en cuenta la velocidad de los procesos que compiten por la desactivación del estado excitado singlete:

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_d} \quad [2.1]$$

donde k_f es la probabilidad de que la molécula excitada fluezca (constante de velocidad de fluorescencia) y $\sum k_d$ es la suma de las constantes de velocidad de todos los procesos de desactivación no radiativos que acompañan a ésta. El inverso de la constante k_f se denomina el tiempo de vida radiativo inherente del estado excitado singlete (τ_f^0) y al inverso de la suma $k_f + \sum k_d$, tiempo de vida medio (τ_f).

Las características espectrales (posición, intensidad y forma) están determinadas, principalmente, por la estructura electrónica y la geometría molecular; sin embargo, el microentorno en el que se encuentran las moléculas juega un papel importante en estos parámetros. Los efectos del disolvente, el pH, la viscosidad o la temperatura del medio pueden ser muy importantes en el comportamiento de las moléculas a nivel electrónico. Por ejemplo, el rendimiento cuántico de fluorescencia generalmente disminuye al aumentar la temperatura, ya que un incremento de ésta produce un aumento en la población de niveles vibracionales más energéticos del estado excitado, lo que contribuye a aumentar la constante de los procesos de desactivación vibracionales, incluida en $\sum k_d$.

La influencia del disolvente se puede explicar como sigue: la absorción de luz es un proceso muy rápido, por lo que la molécula excitada se encuentra, al principio, en la misma “caja” de disolvente en la que se encontraba la molécula en su estado fundamental. Inmediatamente después del proceso de absorción, la “caja Franck-Condon” de disolvente y la molécula, se relajan para formar un nuevo estado excitado. Si el estado excitado de la molécula es más polar que el fundamental y el disolvente es polar, existirá una estabilización de este estado respecto del fundamental, por interacción con el disolvente, y la absorción se desplazará hacia menores energías; por el contrario, si el estado excitado es poco polar, la estabilización del disolvente (polar) se producirá sobre el estado fundamental y el espectro de absorción se desplazará a mayores energías. La influencia sobre el espectro de emisión se puede explicar análogamente a la absorción.

2.1.1 Sondas Fluorescentes.

Muchas moléculas orgánicas flexibles, pueden experimentar relajaciones espontáneas por rotación intramolecular en el estado excitado; éstas conducen a un mínimo de energía alejado de la geometría inicial que se puede considerar como el “*producto fotoquímico*” del proceso. Este fenómeno se observa en la familia de sondas de transferencia de carga por rotación de enlaces, denominadas *TICT* (Twisted Intramolecular Charge Transfer). Como el proceso ocurre en el estado excitado, se considera que es una fotorreacción adiabática². Si el producto de la reacción adiabática es emisivo, se puede estudiar por espectroscopía de fluorescencia y obtener información acerca de la influencia del medio en la velocidad de la reacción. Estos compuestos actúan como sensores del entorno de la molécula y dan información acerca de la microviscosidad y de la polaridad del microentorno. Los compuestos que presentan esta propiedad son muy interesantes porque la banda de fluorescencia está muy desplazada hacia el rojo (desplazamiento de Stokes muy grande), por tanto, será difícil que absorción y emisión se solapen, y así se reduce el fenómeno de reabsorción. Incluso en los casos en los que el producto no es emisivo, el estado excitado primario se desactiva por la reacción y se puede observar esta cinética mediante el seguimiento de la variación de la fluorescencia del precursor.

Las familias de sondas fluorescentes en las que se producen este tipo de “reacciones adiabáticas” son: las de formación de excímero o exciplejo³, las transferencia de carga *TICT*, las *DEWAR*, y las de transferencia de protón intramolecular en el estado excitado⁴ (*ESIPT*). En la *Figura 2.2* se muestra el mecanismo de relajación de estas sondas de forma esquemática.

² N.J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken; *Angew. Chem.*, **91**, 597, 1979.

³ J.B. Birks; “*Photophysics of aromatic molecules*”, Wiley, London, Chap.4, 1970.

⁴ A. Grabowski, J. Waluk, H. Bulska, A. Mordzinski; *Nouv. J. Chim.*, **10**, 413, 1986.

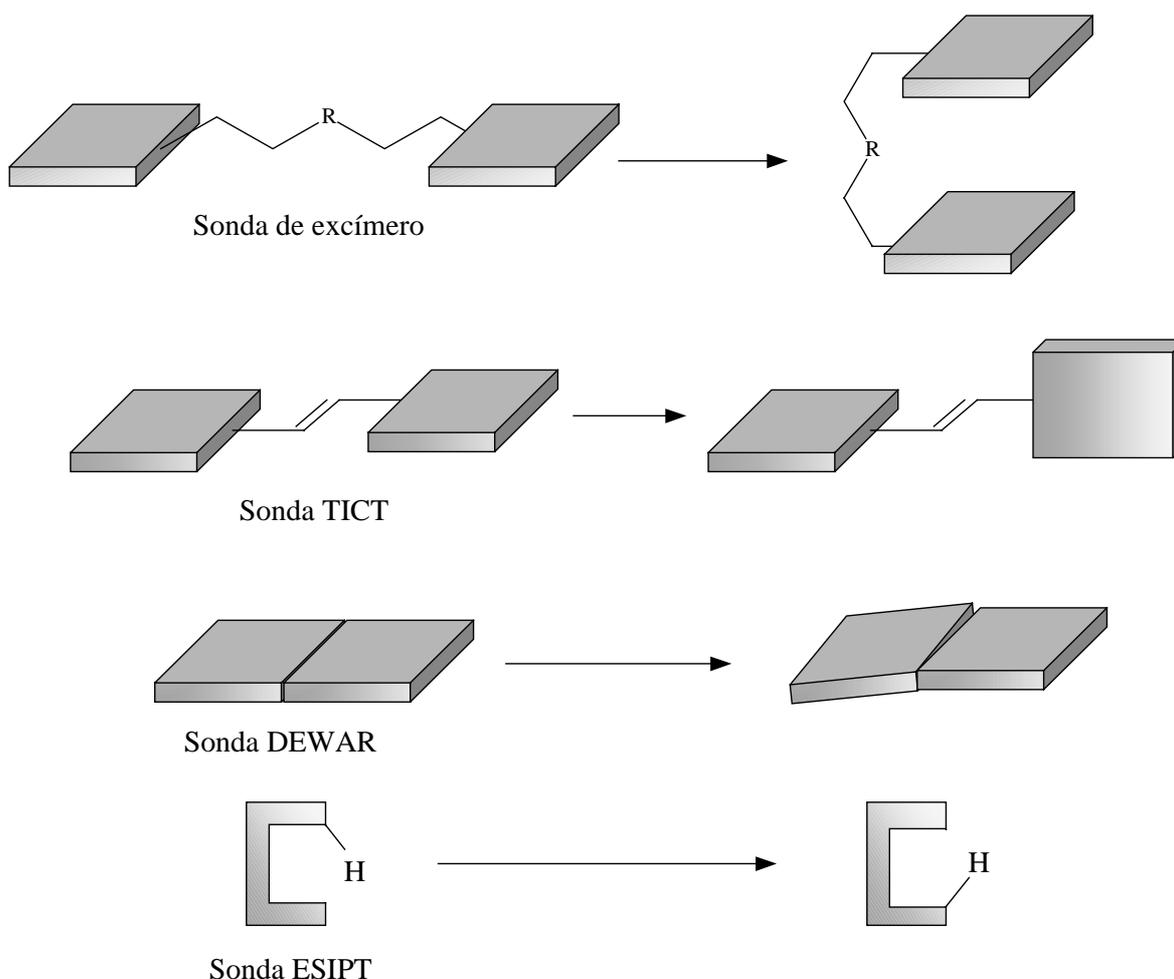


Figura 2.2. Representación esquemática de los cuatro tipos de sondas: Excímero intramolecular, TICT, DEWAR y ESIPT. El volumen necesario para que se produzca el proceso de relajación disminuye en el sentido descendente en la figura.

En la *Figura 2.2*, aparecen ordenadas en orden decreciente respecto al volumen que necesitan para que se produzca la reacción. Según esta clasificación, las sondas de excímero intramolecular son muy sensibles a la viscosidad del sistema; puesto que los procesos de relajación implican el movimiento de grupos voluminosos de la molécula, en medios altamente viscosos no se producirán o, al menos, se reducirán. Sin embargo, con las sondas ESIPT, ni siquiera en los entornos más viscosos se consigue impedir estos procesos de relajación en el estado excitado, puesto que tan sólo implican el movimiento de un protón. Las sondas TICT son un caso intermedio y pueden, por tanto, utilizarse para estudios de microviscosidad en medios fluidos o semirígidos a temperaturas próximas a las de la transición vítrea. Sin embargo, estas sondas no permiten estudiar matrices

poliméricas rígidas por debajo de la temperatura de transición vítrea, siendo en este caso de utilidad las sondas DEWAR.

Resumiendo: las sondas en las que se producen este tipo de reacciones, se pueden utilizar para obtener información de un sistema donde cambie la polaridad y/o la viscosidad, como es el caso de la polimerización⁵. En particular, para seguir procesos de polimerización, se han empleado y desarrollado muchas sondas fluorescentes, principalmente: de excímero⁶, de transferencia intramolecular de carga con torsión⁷ (*TICT*), de transferencia de carga⁸ y sales orgánicas⁹.

La formación de estados *TICT* está relacionada con un reordenamiento estructural que implica rotación o giro de enlaces (*Figura 2.2*), para lo cual se necesita un determinado volumen de reacción. Cuando la sonda se encuentra en un entorno rígido, la formación del estado *TICT* se ve impedida; aunque siempre existe una pequeña fracción de volumen libre, que es responsable de fenómenos como la expansión térmica, la difusividad y las propiedades viscosas del medio. Ésta es la razón por la que, a veces, es posible observar emisiones *TICT* incluso en medios muy viscosos, incluso sólidos (polímeros a temperatura ambiente).

La energía de los estados *TICT*, está gobernada por las características electrónicas aceptoras y donadoras de los distintos sustituyentes en la molécula. Una medida de estas características es el *potencial de ionización (PI)* y la *afinidad electrónica (AE)*, respectivamente o, en su lugar, los potenciales de oxidación y de reducción, con lo que la energía del estado *TICT*, se puede determinar por la expresión siguiente:

$$E(TICT) = PI(\text{donador}) - AE(\text{aceptor}) + C + \Delta E_{\text{solvat.}}$$

donde C y $\Delta E_{\text{solvat.}}$ son factores de corrección por la estabilización de cargas entre el aceptor y el donador en el estado *TICT* y la estabilización por el disolvente, respectivamente¹⁰.

⁵ W. Rettig, R. Fritz, J. Springer; "Photochemical Processes in Organized Molecular Systems", Ed. K. Honda, N. Kitamura, H. Masuhara, T. Ikeda, M. Sisido, M.A. Winnik, Elsevier, Amsterdam, 1991.

⁶ O. Valdez-Aguilera, C.P. Pathak, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **23**, 689, 1990.

⁷ J. Paczkowski, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **24**, 3013, 1991.

⁸ Schaeken, J.M. Warman; *J. Phys. Chem.*, **99**, 6145, 1995.

⁹ W.F. Yager, D. Kudasheva, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **29**, 7351, 1996.

¹⁰ W. Rettig; *Angew. Chem Internat. Ed. Engl.*, **25**, 971, 1986.

Una condición fundamental para que se produzca la formación del estado *TICT*, es que la energía de éste sea menor que la energía del estado excitado Franck-Condon, que depende mucho menos que el estado *TICT*, de los valores de *PI* y de *EA*. Teniendo en cuenta este comportamiento, se llega a una conclusión de gran interés aplicado: “La formación del estado *TICT* se puede modular ajustando las propiedades electrónicas de los grupos funcionales”.

Las principales propiedades de un estado *TICT*, se resumen a continuación:

1. El mínimo de energía para un estado *TICT*, se obtiene para la conformación perpendicular entre el grupo donador y el aceptor, quedando ambos sistemas desacoplados.
2. Al quedar desacoplados, la transición radiativa desde el estado *TICT* estará prohibida y será débil, a no ser que existan otros efectos, como el acoplamiento vibracional con estados permitidos (caso bastante frecuente).
3. La cinética de formación del estado *TICT*, se puede modificar, variando la energía del estado *TICT*, introduciendo grupos o enlaces *intra-* o *intermoleculares* que produzcan un aumento de la rigidez molecular, por la presencia de estructuras pretorsionadas, o por incorporación en un medio rígido (matriz de polímero).

2.1.2. Aplicaciones de la fluorescencia en el estudio de polímeros.

La aplicación de la fluorescencia en el estudio de polímeros ha permitido analizar diferentes problemas cuya investigación, utilizando otras técnicas, resultaba difícil de abordar¹¹. Por otra parte, la mejora de la resolución espectral y temporal de las medidas, así como la construcción de equipos compactos de fácil manejo, la ha convertido en una herramienta muy útil para la investigación dentro de la Ciencia de Polímeros.

La mayoría de los polímeros no presentan emisiones de fluorescencia de interés aplicado, de ahí que para los estudios mediante esta técnica, se requiera la introducción de fluoróforos específicos. Estos pueden ser compuestos de bajo peso molecular libres en el medio, denominados *sondas fluorescentes*, o bien estar unidos covalentemente a la matriz polimérica, *etiquetas fluorescentes*.

¹¹ (a) S.W. Beaven, J.S. Hargreaves, D. Phillips; *Adv. Photochem.*, **11**, 207, 1979.

La fluorescencia presenta una serie de características que la hacen muy adecuada para su aplicación en el estudio de polímeros¹²:

1. La **alta sensibilidad** de la fluorescencia permite utilizar concentraciones de cromóforo muy bajas. En el caso de que el fluoróforo esté anclado covalentemente al polímero, se puede asumir que la concentración de esta etiqueta fluorescente es lo suficientemente baja como para no perturbar las propiedades del sistema.
2. En general, la emisión de fluorescencia es **sensible al microentorno** de la sonda.
3. La intensidad de emisión depende de la **concentración de especies que pueden desactivar la fluorescencia** (“quenchers”); lo que permite obtener información de la distribución de la sonda y del desactivador.
4. La fluorescencia puede modificarse también por otro tipo de **procesos bimoleculares** en los que las moléculas que intervienen pueden estar en estado fundamental o excitado, formando **complejos de transferencia de carga**. Cuando una de ellas está en el estado excitado, el complejo formado se denomina **excímero**, si las dos especies son de la misma naturaleza química, y **exciplejo**, si son distintas.
5. La **transferencia de energía** entre un grupo o molécula donadora y un aceptor (denominada **migración**, cuando ambos grupos o moléculas son iguales) puede ser radiativo o no radiativo. Estos procesos modifican el espectro de fluorescencia y pueden proporcionar información de la distancia entre ambos grupos.
6. La **polarización de la fluorescencia** emitida por una sonda fluorescente depende de las características del medio: rigidez y microviscosidad. Así, la pérdida de anisotropía se puede utilizar para caracterizar la dinámica rotacional.

El método más empleado para obtener información en un sistema polimérico consiste en utilizar sondas o etiquetas fluorescentes. Además, los polímeros también pueden presentar fluorescencia, debido a la presencia de fluoróforos que constituyen su

(b) H. Morawetz; *Science*, **203**, 405, 1979.

unidad de repetición. Es importante tener en cuenta las diferencias entre las sondas fluorescentes de bajo peso molecular y poliméricas para una correcta interpretación de los fenómenos observados. Así, la difusión de los cromóforos se reduce en los polímeros y por tanto, los procesos de desactivación bimolecular juegan un papel menos predominante. Por otra parte, la disolución de polímeros fluorescentes conduce a distribuciones de fluoróforos más heterogéneas que en el caso de compuestos de bajo peso molecular. En el presente estudio, se han utilizado principalmente sondas fluorescentes de bajo peso molecular para conseguir una distribución más homogénea del fluoróforo dentro de la matriz en la que se introduce. También se ha empleado una sonda polimérica para el seguimiento de la reacción de fotocurado de adhesivos.

Se han publicado numerosas revisiones¹³ en las que se muestra el potencial de la aplicación de los métodos basados en la fluorescencia, en la Ciencia de Polímeros. La relación de los diversos fenómenos y propiedades que tienen lugar en los sistemas poliméricos, investigados mediante el uso de la técnica de fluorescencia, es muy extensa. Así, sin pretender hacer una revisión exhaustiva, se indican a continuación algunos de ellos:

- Estructura molecular, que engloba información sobre transiciones de primer y segundo orden¹⁴ (T_g , T_γ , T_β), distancias extremo-extremo¹⁵, cristalinidad.
- Asociaciones, agregaciones en disolución acuosa de polielectrólitos y polímeros solubles en agua con cadenas hidrófobas¹⁶. En ionómeros, estas asociaciones se han observado tanto en bloque como en disolución, en disolventes no-polares¹⁷.
- Asociación cooperativa entre polímeros para la formación de policomplejos¹⁸.
- Miscibilidad de mezclas de polímeros¹⁹ e interpenetración en polímeros⁶

¹² H. Morawetz; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1725, 1999.

¹³ (a) J.F. Rabek; “*Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*”, ed. John Wiley and Sons, Gran Bretaña, 1987.

(b) H. Itagaki; “*Experimental methods in Polymer Science*”, ed. T. Tanaka, Academic Press, USA, 2000, p.155-254.

(c) H.W. Huang, K. Horie; *Trends Polym. Sci.*, **5(12)**, 407, 1997.

(d) K.P Ghiggino, T.A. Smith; *Prog. React. Kinet.*, **18(4)**, 375, 1993.

(e) K. Prochazka, D.J. Kiserow, S.E. Webber; *Acta Polym.*, **46(4)**, 277, 1995.

(f) F.M. Winnik; “*Interact. Surfactants Polym. Proteins*”, ed. E.D. Goddard, K. Anathapadmanabhan, CRC Boca Raton, 1993, p. 367-94.

¹⁴ D. Anwand, F.W. Müller, B. Strehmel, K. Schiller; *Makromol. Chem.*, **192**, 1981, 1991.

¹⁵ G. Liu, J.E. Guillet; *Macromolecules*, **23**, 1388, 1990.

¹⁶ A. Alonso, F. Catalina, E.F. Salvador, C. Peinado; *Macromol. Chem. Phys.*, (aceptada) 2000.

¹⁷ F. Mikes, H. Morawetz, B. Bednar; *Macromolecules*, **27**, 6577, 1994.

- Microheterogeneidad de disoluciones poliméricas²⁰.
- Dinámica de transiciones conformacionales en disolución: movimientos locales y segmentales de la cadena de polímero²¹.
- Transferencia de energía: efecto antena²²
- Orientación, tensiones residuales²³.
- Transiciones de fase sol-gel²⁴
- Difusión de gases²⁵

En este punto, debemos recordar también que la emisión de fluorescencia es sensible a las variaciones de polaridad, viscosidad o volumen libre del microentorno de la sonda²⁶, lo que ha impulsado la utilización de sondas fluorescentes en diversos sectores, tales como: biología, medicina y química analítica²⁷. Asimismo, ha permitido ampliar su campo de aplicación al seguimiento de otro tipo de procesos, tales como reacciones de polimerización y degradación de materiales polímeros.

El estudio de la cinética de polimerización tiene gran importancia, tanto desde el punto de vista académico como industrial. Así, el seguimiento de la evolución de la reacción mediante técnicas que permitan determinar las variaciones de conversión en función de las condiciones de reacción, tales como tiempo, temperatura, etc... permiten optimizar el proceso, así como la calidad del producto. A pesar de las dificultades que entraña, debido a la naturaleza heterogénea y/o viscosa de los sistemas polimerizables, se han descrito diversas técnicas que se han empleado con cierto éxito en el seguimiento de la reacción de polimerización, incluso en la misma línea de producción²⁸. Estas técnicas se pueden clasificar en dos grupos, atendiendo a la medida: (i) **directas**: basadas en la determinación de la concentración del polímero formado o del monómero residual y (ii) **indirectas**: miden el cambio de una propiedad. Entre ellas cabe citar, densimetría, medida

¹⁸ H. Morawetz; “*New Trends in the Photochemistry of Polymers*” ed. N.S. Allen, J.F. Rabek, Elsevier Appl. Sci. Publishers, NY, 1985.

¹⁹ S.N. Semerak, C.W. Frank; *Macromolecules*, **17**, 1148, 1984.

²⁰ Y. Morishima, H. Ohgi, M. Kamachi; *Macromolecules*, **26**, 4293, 1993.

²¹ M.H. Klopffer, L. Bokobza, L. Monnerie; *Macromol. Symp.*, **119**, 119, 1997.

²² D.Ng, J.E.Guillet; *Macromolecules*, **15**, 72, 1982.

S.E. Webber; *Chem. Rev.*, **90**, 1469, 1990

²³ T. Ikawa, T. Shiga, A. Okada; *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1569, 1997.

²⁴ Ö. Peckan, Y. Yilmaz, O. Okay; *Polymer*, **37**, 2049, 1995.

²⁵ Ö. Pekcan, S. Ugur; *Polymer*, **41**, 7531, 2000.

²⁶ J.M. Torkelson; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **71**, 65, 1994.

²⁷ W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert; “*Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*”, Springer Verlag, Berlin, 1998.

de índices de refracción y de ultrasonidos, cromatografía de gases²⁹, análisis mecánico-dinámico, calorimetría y espectroscopía UV³⁰, IR, Raman y fluorescencia. Sin duda, las más utilizadas han sido la calorimetría diferencial de barrido³¹ (DSC) y la espectroscopía infrarroja³². Sin embargo, la primera es una técnica destructiva y la segunda sólo puede ser aplicada al estudio de filmes de espesores delgados. De ahí que, en la actualidad, la búsqueda de métodos alternativos para el seguimiento de la reacción de polimerización hayan conducido al enorme desarrollo experimentado por la fluorescencia. Esta técnica ofrece una serie de ventajas frente a las mencionadas anteriormente:

- Alta sensibilidad.
- Normalmente, es también selectiva; pudiéndose distinguir la emisión de un cromóforo en particular en una mezcla de especies que absorben y emiten.
- Las medidas no son destructivas y por tanto, se pueden llevar a cabo mediante análisis *in-situ*.
- El tiempo de respuesta en la medida es mínimo en comparación con el tiempo de reacción, lo que permite un seguimiento en continuo de la reacción (en tiempo real).

La aplicación de la fluorescencia para el estudio de la síntesis de polímeros comenzó en la década de los setenta³³. La formación del polímero se puede seguir mediante la variación de la fluorescencia durante la reacción; si bien en las primeras referencias bibliográficas sobre este método, la emisión de fluorescencia no procedía de los monómeros o polímeros, sino de impurezas. El empleo de sondas fluorescentes y marcadores para el estudio de las reacciones de polimerización, es relativamente reciente (década de los ochenta^{34,35}), y en la Introducción del **Capítulo V** se recogen los

²⁸ O. Kammona, E.G. Chatzi, C. Kiparissides; *J.M.S.- rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C39(1)**, 57, 1999.

²⁹ F.C. García; “*Estudio de polímeros acrílicos y metacrílicos derivados de la glicerina; Síntesis y propiedades de transporte*”, Tesis doctoral, págs. 46-52, Universidad de Burgos, 2000.

³⁰ F.C. García; “*Estudio de polímeros acrílicos y metacrílicos derivados de la glicerina; Síntesis y propiedades de transporte*”, Tesis doctoral, págs. 34-45, Universidad de Burgos, 2000.

³¹ J.E. Dietz, N.A. Peppas; *Polymer*, **38**, 3767, 1997.

F. Catalina C. Peinado, M. Blanco, A. Alonso, N.S. Allen; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **131**, 141, 2000.

³² C. Dekker; *Mater. Sci. Technol.*, **18**, 615, 1997.

N.S. Allen, T. Corrales, M. Edge, F. Catalina, C. Peinado, M. Blanco, A. Green, *Eur. Polymer J.*, **34(3/4)**, 303, 1998.

³³ Lakowicz; “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”, Plenum Press, N.Y., 1970.

³⁴ R.O. Loufty; *Macromolecules*, **14**, 270, 1981.

antecedentes bibliográficos. Uno de los objetivos de este Trabajo ha sido, como hemos mencionado anteriormente, estudiar las reacciones de polimerización fotoiniciadas de formulaciones acrílicas, mediante el uso de sondas fluorescentes.

2.2. Polimerización Radical Fotoiniciada.

La polimerización de formulaciones inducida por radiación electromagnética (luz ultravioleta), es uno de los métodos más eficaces, rápidos, económicos y seguros para producir materiales polímeros con características bien definidas, en particular redes tridimensionales.

El crecimiento tan espectacular que está experimentando esta tecnología en los últimos años, se debe (además de por las ventajas inherentes que supone su aplicación industrial), al abaratamiento y mejora en los sistemas de fotocurado, junto con políticas de ámbito mundial cada vez más restrictivas en el empleo de compuestos orgánicos volátiles, generalmente, nocivos para la salud y el medioambiente. Así, el empleo de la fotopolimerización y el fotoentrecruzamiento, abarcan ya multitud de actividades, incluyendo: fotolitografía^{36,37}, curado UV de recubrimientos, películas y tintas^{38,39}, etc...

Las razones principales que justifican el interés despertado por estos compuestos se pueden resumir en las siguientes:

- Existen numerosas aplicaciones en las que la fotopolimerización es la única vía para obtener el producto deseado.
- Razones ecológicas y energéticas: las formulaciones de productos curables por radiación, no emplean disolventes; el curado UV es, energéticamente, más eficaz que el secado convencional por calor (aproximadamente un 70%). A diferencia de la polimerización térmica, las reacciones fotoiniciadas se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente.
- Mayor control: (i) de la velocidad de curado (se puede completar en segundos o en fracciones de segundo); (ii) temporal (la reacción puede pararse al

³⁵ F.W. Wang, R.E. Lowry, B.M. Fanconi; *Polymer*, **27**, 1529, 1986.

³⁶ L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden (eds.); *ACS Symp. Ser.*, **219**, 1983

³⁷ G.E. Green, B.P. Stark, S.A. Zahir; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 1981-1982.

³⁸ G.A. Senich, R.E. Florin; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C24**, 1984.

interrumpir el flujo de luz) y (iii) espacial (la reacción se puede desarrollar localmente, mediante irradiación con láser o el empleo de máscaras).

En la polimerización fotoiniciada, según la naturaleza de la especie (activa) en propagación, se distinguen: Fotopolimerización radical (mediante radicales libres), catiónica (mediante cationes) y aniónica (mediante aniones). En el presente Trabajo, se han llevado a cabo polimerizaciones radicales fotoiniciadas de sistemas acrílicos.

Las reacciones de polimerización radical fotoiniciada, se desarrollan en tres etapas fundamentales:

1. **Fotoiniciación:** Etapa en la que se generan radicales mediante la irradiación del fotoiniciador, que reaccionan con la primera molécula de monómero para dar lugar a los radicales primarios.
2. **Propagación:** Esta etapa consiste en el ataque de los radicales formados anteriormente, al doble enlace de un monómero, generándose un nuevo radical en el extremo de la cadena en crecimiento; éste continuará adicionando moléculas de monómero sucesivamente y a una velocidad muy elevada hasta formar cadenas completas de polímero.
3. **Terminación:** Los macrorradicales formados en la etapa anterior, no sólo reaccionan con monómeros creciendo la cadena polimérica, sino que también pueden desactivarse, por reacción con otros radicales, bien sea por combinación o desproporción, dando lugar a cadenas de polímero terminadas (no reactivas).

A veces, además de las etapas de terminación comentadas anteriormente, puede producirse otro proceso, denominado **transferencia de cadena**, en la que el centro activo de una cadena en crecimiento, transfiere su actividad a otra molécula del medio, que a su vez puede o no iniciar otra cadena nueva. La transferencia puede producirse a los diversos componentes presentes en el medio de reacción: disolvente, iniciador, monómero, polímero e impurezas. Si el nuevo radical formado presenta una reactividad similar al macrorradical del que procede, el peso molecular del polímero final disminuirá, pero no la

³⁹ C.G. Roffey; *Photopolymerization of Surface Coatings*, Wiley-Interscience, NY, 1982.

velocidad de polimerización. Por otra parte, si la transferencia se produce al polímero, se generarán ramificaciones.

La reacción de polimerización, se puede desarrollar en: *medio homogéneo* (bloque o masa y disolución) o *heterogéneo* (emulsión y suspensión). En este Trabajo, se han llevado a cabo polimerizaciones en bloque de monómeros y adhesivos, así como una polimerización *preparativa* en disolución (para sintetizar una sonda fluorescente macromolecular).

Para que la reacción de fotopolimerización se produzca, es necesaria la presencia de un **fotoiniciador**, que puede definirse como un compuesto que inicia la reacción de fotopolimerización, mediante la generación de especies activas, radicálicas o iónicas, capaces de reaccionar con el monómero. El fotoiniciador se consume durante la reacción. La absorción de luz por parte del fotoiniciador, hace que éste se excite a un nivel electrónico superior (FI^*). Este estado excitado se puede caracterizar por: su naturaleza, atendiendo a las características de sus orbitales $n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$, involucrados en la absorción, su multiplicidad de espín (**Singlete** o **Triplete**) y su nivel energético (S_1 , S_2 o T_1). Estas características son fundamentales para describir el mecanismo de actuación del fotoiniciador⁴⁰. Durante el tiempo que el fotoiniciador permanece en el estado excitado, puede sufrir distintos procesos, incluyendo la relajación al nivel fundamental (vía radiativa o no radiativa), desactivación bimolecular (por oxígeno, monómero u otra sustancia) o reacciones químicas (dando lugar a especies activas); este último proceso es el de mayor interés para nuestro Trabajo.

Las principales características de un fotoiniciador deben ser: (i) que presente un coeficiente de absorción molar adecuado en la zona de interés para la fotopolimerización (generalmente, entre 300-400 nm); (ii) que el rendimiento cuántico de fotoiniciación, definido como: “el número de cadenas de polímero iniciadas por fotón absorbido”, sea alto, cercano a 1; (iii) que ni la molécula de fotoiniciador ni sus productos de reacción produzcan reacciones de terminación o transferencia de cadena; y (iv) que sea soluble, térmicamente estable, barato, incoloro (tanto la molécula de iniciador como sus productos de reacción), no tóxico y que no sufra migración a la superficie del material curado.

A veces, dependiendo del tipo de iniciador utilizado, es necesario añadir en la formulación un **fotosensibilizador**, que se define como aquella sustancia que primero, absorbe luz, y después, sin sufrir alteraciones estructurales, transfiere la energía electrónica

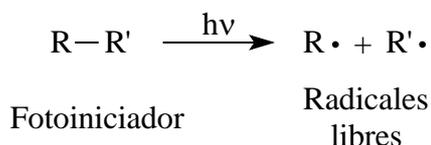
de excitación al fotoiniciador, que es el que generará especies reactivas. El fotosensibilizador no se consume durante la reacción.

Uno de los parámetros más importantes para conocer la eficacia de un sistema fotoiniciador, es la *velocidad de iniciación* (R_i), directamente proporcional al rendimiento cuántico de formación de especies iniciadoras (ϕ_i) y a la intensidad de luz absorbida (I_a) que varía exponencialmente con la concentración de fotoiniciador [FI], como indica la **ecuación [2.2]**:

$$R_i = \phi_i I_a = \phi_i I_0 [1 - \exp(-\varepsilon [FI] \ell)] \quad [2.2]$$

donde ℓ es el espesor o camino óptico de la muestra y ε el coeficiente de absorción del iniciador.

La formación de los estados excitados, ocurre mediante absorción de la luz por el fotoiniciador (o el sistema fotoiniciador/sensibilizador), de acuerdo con las leyes de **Grotthus-Draper** (que dice que “Sólo la luz absorbida es capaz de iniciar un proceso fotoquímico”) y de **Stark-Einstein** (“Cada molécula expuesta a la radiación absorbe un *cuanto* de la radiación, causando un proceso primario”). En el estado excitado, se puede producir la ruptura de un enlace, lo que conduce a la formación de radicales:



En este Trabajo, se han empleado fotoiniciadores generadores de radicales libres; éstos, a su vez, se dividen en dos tipos, dependiendo del mecanismo que gobierne la formación de radicales:

- **Tipo I.** Si existe *fotofragmentación unimolecular* de un enlace lábil. Se producen radicales por ruptura homolítica del enlace. Por tanto, debe existir un enlace cuya energía de disociación sea inferior a la energía del estado excitado

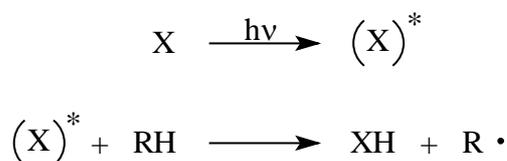
⁴⁰ S.P. Pappas, V.D. McGinniss; “*UV curing Science and Technology*”, Technol. Marketing Corp., Norwalk CT, 1-22, 1978.

reactivo, aunque lo suficientemente alta como para que el producto sea estable térmicamente.



Existen dos maneras de producirse la fotoescisión en estos fotoiniciadores: *Norrish Tipo I* (ruptura homolítica del enlace entre el grupo carbonílico y el carbono en α) y *Norrish Tipo II* (ruptura de un enlace en posición β , o más alejadas, como es el caso de enlaces muy débiles, C-S y O-O).

- **Tipo II.** Si existe *captura de hidrógeno*, ya sea en **dos pasos** (cuando existe una transferencia electrónica seguida por una transferencia protónica) o **directa**. A su vez, ésta puede ser *intra-* o *intermolecular* y en este último caso, se produce reacción entre el estado excitado de la molécula y un donador de hidrógeno; aminas y alcoholes son los que se utilizan habitualmente.



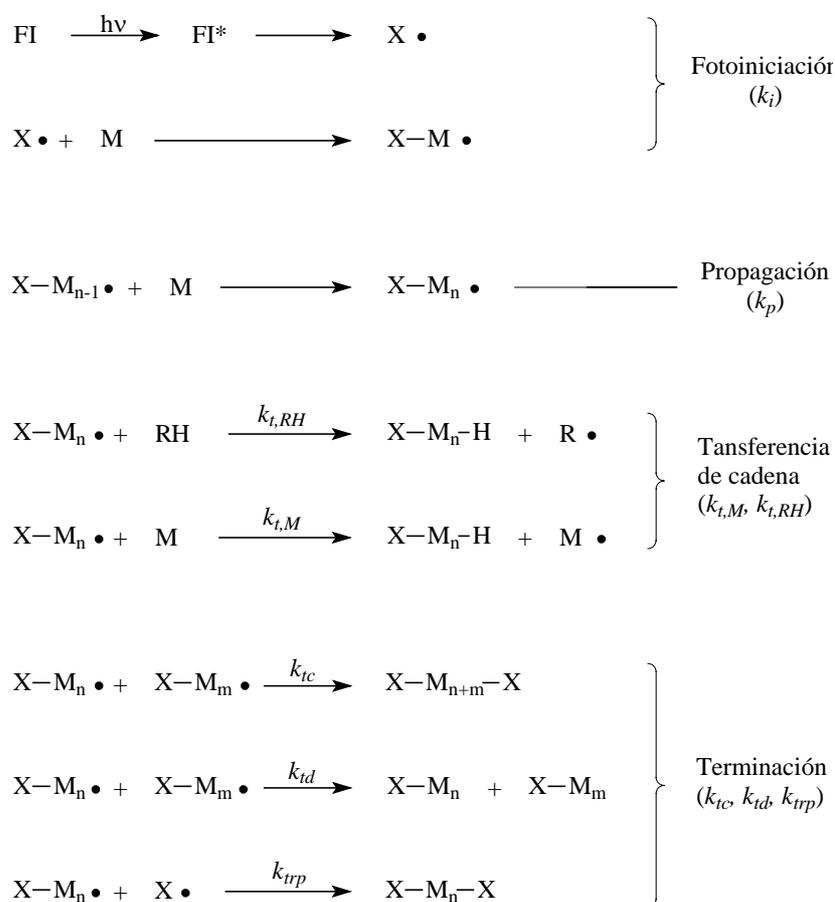
Como la mayoría de los iniciadores presentan una estructura carbonílica aromática o mixta (aromática-alifática), la naturaleza del radical alquílico formado, es muy importante en reacciones *tipo I*: Si es un radical alquilo, con sustituyentes capaces de estabilizar la carga positiva adyacente, se producirá ruptura en α ⁴¹; pero si el radical es aromático, predomina el proceso de captura de hidrógeno⁴².

2.2.1. Aspectos teóricos de la cinética de polimerización radical fotoiniciada.

⁴¹ F.D. Lewis, C.H. Hoyle, J.G. Magyar; *J. Org. Chem.*, **40**, 488, 1975.

⁴² E.J. Baum, J.K.S. Wan, J.N. Pitts; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2652, 1966.

La cinética de polimerización radical fotoiniciada, se describe a continuación⁴³ en el Esquema 2.1.



Esquema 2.1. Mecanismo de la polimerización radical fotoiniciada.

donde *FI* es el fotoiniciador; k_i constante de iniciación; k_p constante de propagación; $k_{t,RH}$ constante de transferencia al disolvente (RH); $k_{t,M}$ constante de transferencia al monómero; k_{tc} constante de terminación por combinación; k_{td} constante de terminación por desproporción y k_{trp} constante de terminación por radicales primarios.

Para simplificar el esquema propuesto, se ha considerado que el fotoiniciador genera un único radical iniciador, sin especificar el mecanismo de formación de éste. Por ejemplo, el fotoiniciador puede generar por fragmentación dos radicales, uno de los cuales podría no ser activo, como en el caso de fotoiniciadores asimétricos.

⁴³ J.C. Bevington, H.W. Melville, R.P. Taylor; *J. Polym. Sci.*, **14**, 463, 1954.

Para obtener un sistema de ecuaciones que permitan resolver la cinética de polimerización radical fotoiniciada, hay que realizar tres suposiciones:

1. Todos los pasos de la etapa de propagación incluyen reacciones de una molécula de monómero con un macrorradical, variando, en cada caso, el tamaño (grado de polimerización) del macrorradical en crecimiento. Por ello, para simplificar el cálculo, es necesario introducir la suposición de que todos los radicales presentan la misma reactividad, con lo cual, las constantes de propagación y terminación se hacen independientes de la longitud del macrorradical (se ha demostrado que la dependencia de k_p y k_t con el tamaño del radical desaparece a partir de la formación de dímeros o trímeros, al menos en las primeras etapas de la reacción).
2. El consumo de monómero se produce, fundamentalmente, en la etapa de propagación. Por tanto, la velocidad de polimerización (R_p) se puede expresar como en la **ecuación [2.3]**:

$$-\frac{d[M]}{dt} \approx R_p = k_p [M \cdot][M] \quad [2.3]$$

3. La concentración instantánea de radicales en el medio es difícil de medir cuantitativamente, ya que ésta es relativamente baja. Para resolver las ecuaciones cinéticas, se asume la **hipótesis del estado estacionario**, considerando que la concentración de radicales, si bien aumenta al inicio de la reacción, rápidamente alcanza un valor constante y estacionario. Esto obliga a que las velocidades de iniciación y terminación sean iguales (**ecuación [2.4]**):

$$R_i = R_t = k_t [M \cdot]^2 \quad [2.4]$$

A partir de las **ecuaciones [2.3]** y **[2.4]**, aplicando la hipótesis del estado estacionario, se obtiene:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} R_i^{1/2} [M] \quad [2.5]$$

La velocidad de fotoiniciación, en un sistema perfectamente agitado, viene dada por la expresión [2.6]:

$$R_i = \phi_i I_a \quad [2.6]$$

donde ϕ_i representa el rendimiento cuántico de iniciación, definido anteriormente como el número de cadenas de polímero iniciadas por fotón absorbido. Tiene en cuenta todos los procesos que conducen a la formación de radicales y el ataque de éstos al monómero (M), dando lugar a radicales centrados en monómero que son susceptibles de propagación. Esta magnitud dependerá, por tanto, del rendimiento de cruce intersistema (ϕ_{cis}), de la eficiencia de los radicales fotogenerados y de la velocidad de los distintos procesos involucrados.

I_a , es la intensidad absorbida (en unidades de velocidad de absorción de fotones, einstein $L^{-1} s^{-1}$), calculada a partir de la Ley de *Lambert-Beer* (**ecuación [2.7]**):

$$I_a = I_0 \left(1 - 10^{-\varepsilon [FI] \ell} \right) \quad [2.7]$$

donde ε es el coeficiente de absorción molar del cromóforo a la longitud de onda de irradiación, [FI] la concentración de fotoiniciador, ℓ la longitud del camino óptico e I_0 , la intensidad de luz incidente.

Sustituyendo las **ecuaciones [2.6]** y **[2.7]** en la **ecuación [2.5]**, se obtiene la ecuación general simplificada de la velocidad de polimerización radical fotoiniciada (**ecuación [2.8]**):

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (\phi_i I_0)^{1/2} \left(1 - 10^{-\varepsilon [FI] \ell} \right)^{1/2} [M] \quad [2.8]$$

La eficiencia de un fotoiniciador, se puede describir, de forma indirecta, por la velocidad de polimerización (R_p) o por la velocidad de iniciación (R_i). Sin embargo, los

rendimientos cuánticos de fotoiniciación (ϕ_i) y polimerización (ϕ_m) son parámetros más adecuados puesto que son independientes de las condiciones experimentales. El rendimiento cuántico de polimerización, ϕ_m , se define como: “el número de unidades de monómero polimerizadas, por fotón absorbido”, tal como se muestra en la **ecuación [2.9]**.

$$\phi_m = \frac{R_p}{I_a} \quad [2.9]$$

2.3. Adhesivos Fotocurables.

El proceso de unir dos partes por medio de un adhesivo implica, generalmente, que el adhesivo, inicialmente aplicado en estado líquido, se convierta en sólido, sirviendo de unión entre los substratos que se desea ensamblar. Existen diferentes estrategias para acometer este objetivo: (i) el adhesivo se puede disolver o dispersar en un vehículo líquido adecuado (adhesivos basados en disolventes); (ii) aplicar el adhesivo en estado fundido en caliente (“hot-melt”), de manera que solidifica cuando se enfría por debajo de su punto de flujo o, (iii) emplear formulaciones que contengan monómeros líquidos que reaccionan dando lugar a un aumento del peso molecular y procesos de entrecruzamiento (adhesivos reactivos). Se pueden distinguir adhesivos de dos componentes, que reaccionan entre sí; o monocomponentes. En este último caso el adhesivo reacciona bien con la humedad atmosférica o con una fuente de energía adecuada (calor o irradiación). Los **adhesivos fotocurables** pertenecen a esta última clase de adhesivos reactivos monocomponentes.

Existen varias fuerzas intrínsecas que operan a través de la interfase adhesivo/substrato y que son las responsables últimas del fenómeno de adhesión entre substratos. Existen diversas teorías para explicar los mecanismos de adhesión: (i) **Engranaje mecánico**: supone que la adhesión se debe al acoplamiento entre el adhesivo y las irregularidades del substrato; (ii) **Teoría de la difusión**: considera que la adhesión entre polímeros se debe a la difusión mutua de polímeros a través de la interfase; (iii) **Teoría electrónica**: considera que las fuerzas eléctricas provenientes de los potenciales de contacto o unión pueden contribuir significativamente a la adhesión intrínseca; y (iv) **Teoría de adsorción**: postula que la adhesión entre ellos será debida a fuerzas

interatómicas e intermoleculares, establecidas entre átomos y moléculas en las superficies del adhesivo y de los sustratos.

Aunque las propiedades finales del material determinan su uso, previamente debe tenerse en cuenta el proceso de formación o curado del adhesivo. Además, hay que tener en cuenta diversos fenómenos competitivos que operan durante su aplicación y curado:

- La respuesta de la formulación a las **fuerzas de fricción** durante la aplicación.
- La **naturaleza y tensión superficial** del sustrato.
- En la aplicación de disoluciones o dispersiones, la **evaporación del vehículo líquido** implica la generación de gradientes de concentración y tensión superficial.
- En las dispersiones, la **coalescencia de las partículas** para la formación de la película de adhesivo.
- En sistemas reactivos, la **interdifusión** de las especies que reaccionan, en concreto de la velocidad de difusión respecto a la velocidad de reacción, la velocidad a la que el sistema se aproxima a la Tg final y, finalmente:
- El fenómeno de “densificación”, durante el cual las últimas trazas de material volátil se evaporan, disminuyendo la fracción de volumen libre.

En los últimos años, el desarrollo de adhesivos que curan mediante radiación, bien de haces de electrones o irradiación UV, ha experimentado un amplio crecimiento. A ello han contribuido razones medioambientales, de salud y de seguridad puesto que este tipo de adhesivos puede sustituir a los basados en disolventes; con lo cual se eliminan o reducen los componentes orgánicos volátiles presentes en la formulación, altamente tóxicos. Además, la eliminación de disolventes supone una mejora de las propiedades finales del adhesivo: se obtienen películas que tienen menor tendencia a la formación de defectos. Por otra parte, la tecnología de curado por UV supone una serie de ventajas, como se ha mencionado anteriormente, también en el área de los adhesivos, tales como:

- **Ahorro energético**, no se requiere el uso de temperaturas elevadas; de manera que puede utilizarse para determinados materiales o componentes, por ejemplo electrónicos, que no pueden calentarse por encima de 80°C;

- **Rapidez de curado** que permite una elevada productividad, pudiéndose llevar a cabo la unión de piezas en la propia línea de montaje. Hay que señalar que la rapidez de curado no acorta el período de vida de almacenamiento de estos sistemas, puesto que se requiere la excitación del componente activo (fotoiniciador) para que se inicie la reacción de fotocurado.
- **Facilidad de aplicación y procesado**, el curado del adhesivo monocomponente se realiza en la posición adecuada, en el momento deseado.
- Y como consecuencia de lo mencionado anteriormente, un gran **ahorro económico**.

La principal desventaja de estos adhesivos es que uno de los sustratos debe ser transparente a la radiación UV; lo que limita su uso, en la práctica, a la unión con vidrio y determinados materiales poliméricos. Sin embargo, este problema se puede obviar incorporando un segundo mecanismo de curado al adhesivo de forma que la polimerización se produzca también en las zonas no-iluminadas, durante o después de la irradiación.

Las propiedades dependen de la naturaleza e interacciones de los diversos componentes del adhesivo:

- Monómeros, de diversa naturaleza, según los materiales a unir, tanto para establecer interacciones (de distinto tipo) entre los sustratos a unir, como para facilitar el “mojado” de las superficies, lo cual revierte directamente en la resistencia de la junta de unión que se forme. Su papel es muy importante puesto que puede modificar la velocidad de curado, viscosidad, volatilidad, punto flash, toxicidad y propiedades físicas del adhesivo.
- Polímero o prepolímero(s)-base, llamados también “**binders**”; disminuyen la contracción durante el curado y aumentan la viscosidad de la formulación para que su aplicación sea más fácil. Es el principal componente, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material curado.
- Agentes entrecruzantes (monómeros polifuncionales y/o polímeros telequéricos, con grupos finales susceptibles de entrecruzamiento). Son los que dan estabilidad estructural a la junta de adhesivo, al generar una red tridimensional entrecruzada.
- Promotores de adhesión, facilitan la interacción (a veces química) entre adhesivo y sustrato.

- Fotoiniciador, que al absorber la radiación UV genera especies activas (radicales o cationes) capaces de inducir la transformación de la formulación en forma de líquido viscoso a un sólido rígido. La naturaleza del sistema fotoiniciador, así como la concentración y espesor de la formulación aplicada, son factores que deben ser considerados para obtener un balance adecuado de curado, tanto en profundidad como en superficie⁴⁴.

Además, las formulaciones adhesivas, dependiendo de su uso final, pueden estar constituidas por otros aditivos, tales como refuerzos, cargas, dispersantes, agentes de acoplamiento, antioxidantes, fotoestabilizantes, catalizadores, cargas activas que inhiben la corrosión del sustrato, etc...

La velocidad de polimerización depende de: (i) la *funcionalidad* de los monómeros; (ii) *miscibilidad* de los componentes y *viscosidad*, que a su vez, depende de la naturaleza y peso molecular de la resina; y del (iii) *solapamiento* entre el *espectro de emisión* de la fuente de excitación y el *espectro de absorción* del fotoiniciador, así como del resto de los componentes.

Aunque está fuera de los objetivos de este Trabajo, otro punto que debe tenerse en consideración es la interacción entre el sustrato y el adhesivo. Así, la preparación de la superficie del sustrato es un factor clave a la hora de optimizar las condiciones de adhesión. La eliminación de materiales de baja energía superficial y electrolitos es importante, no sólo para evitar la formación de defectos en la película, sino también para obviar, durante su uso, efectos tales como la penetración de agua, corrosión, pérdida de adhesión, etc. La limpieza de la superficie (pretratamiento) se puede llevar a cabo por métodos mecánicos o químicos. Por otra parte, las características de absorción o reflexión de la luz del sustrato deben ser consideradas en la selección de las condiciones de curado del adhesivo.

Los adhesivos curados por radiación UV han encontrado su aplicación en diversas áreas industriales y de consumo⁴⁵: ingeniería, sector eléctrico y electrónico, óptica (fibras ópticas), sector médico (obturaciones dentales), telecomunicaciones, reparaciones en el hogar, unión de piezas con cristal, etc. Entre las aplicaciones mencionadas cabe destacar, por su importancia, la unión entre piezas de equipos ópticos. Los sistemas de

⁴⁴ S.P. Pappas; *J.Rad.Curing*, **14** (3), 6, 1987.

⁴⁵ J.P. Dowling; “*Chemistry and Technology of UV and EB formulation for coatings, inks and paints*” Speciality Fishes, vol.5, Ed. P.K.T. Oldring, cap. I, Londres, 1994.

comunicación basados en medios ópticos, constituirán una red avanzada de comunicación-información en el siglo XXI. Hasta ahora, se han empleado técnicas como la soldadura o la unión con láser para ensamblar componentes ópticos. Sin embargo, el elevado coste y la baja precisión de estas técnicas, junto con el hecho de que no se pueden emplear en secciones de paso óptico grande o en sistemas sometidos a elevadas temperaturas, en la actualidad se está imponiendo el uso de los adhesivos. Éstos se pueden emplear tanto para la unión de caminos ópticos (juntas de paso de luz), como para reforzar zonas por las que no vaya a pasar la luz (uniones de precisión, sellantes anti-humedad). Los adhesivos acrílicos presentan múltiples ventajas sobre otras técnicas: (i) la unión de caminos ópticos requiere materiales con un índice de refracción muy similar al de los substratos para que no existan reflexiones y pérdidas de luz y (ii) rapidez de curado, que facilita la alineación óptica de los componentes.

Capítulo III

SÍNTESIS Y SELECCIÓN DE SONDAS FLUORESCENTES

- 3.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE D- π -A
DIARILPOLIENOS
- 3.2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE DERIVADOS DE NBD
- 3.3.- SELECCIÓN DE SONDAS COMERCIALES

3. Síntesis y selección de sondas fluorescentes.

Una de las partes más importantes para la consecución de los objetivos de este Trabajo, ha sido la correcta elección del sistema adhesivo-sonda fluorescente-fotoiniciador, como se detallará ampliamente en el **Capítulo VI**.

En lo que se refiere a las sondas fluorescentes, se deben observar diversas características que, *a priori*, harán de las moléculas elegidas mejores o peores sensores de los cambios que tienen lugar en el medio en que están ocluidas. Los principales criterios para la selección de las sondas fluorescentes empleadas en este Trabajo, han sido los siguientes:

- Que la sonda elegida tenga una **emisión de luz** lo suficientemente intensa como para emplear muy bajas concentraciones y que permita medir la variación de algunos parámetros característicos de su luminiscencia, como pueden ser: máximo de emisión y forma del espectro de fluorescencia, rendimiento cuántico de fluorescencia, tiempo de vida, etc.
- Que la sonda sea suficientemente **soluble** en las formulaciones acrílicas empleadas. Por este motivo, además de sondas neutras, se han seleccionado distintas sales del tipo $D-\pi-A^+X^-$, donde X^- es un contranión voluminoso y que son más solubles en medios polares; así como otras, portadoras de una cadena alquílica larga, para favorecer su compatibilidad en medios más apolares. En el caso de que la dispersión de la sonda en el medio polimérico no fuese buena, la falta de homogeneidad daría lugar a medidas incorrectas de las variaciones de fluorescencia, que se aprecian al cambiar el microentorno del fluoróforo.
- Que exista la posibilidad, al menos en algún caso, de **anclar o injertar** la sonda a la matriz polimérica, para evitar así problemas asociados al empleo de aditivos de bajo peso molecular en polímeros, como por ejemplo, migración y toxicidad, entre otros.
- Que las sondas seleccionadas sean **estables, térmica y fotoquímicamente**, además de presentar **baja reactividad química**, para que no existan variaciones “indeseables” de fluorescencia, producidas por la degradación de las mismas; ya

que los productos de degradación pueden, en muchos casos, desactivar bimolecularmente (quenchar) la fluorescencia.

- Que tanto el espectro de emisión como el rendimiento cuántico de fluorescencia de la sonda no se viesen afectados por la naturaleza de la matriz de adhesivo, ya fuera por desactivación de la fluorescencia o por solapamiento de la emisión de la sonda con la del adhesivo.

Se han empleado diez sondas fluorescentes en este Trabajo, de las cuales, seis han sido sintetizadas, en el presente Trabajo, en nuestros Laboratorios, mientras que las otras cuatro restantes, son comerciales. Las estructuras de las sondas sintetizadas se muestran en el **Apéndice I**, junto con las abreviaturas utilizadas en este Trabajo para su nomenclatura. Todas presentan una estructura genérica del tipo D- π -A, donde D y A son, respectivamente, grupos donadores y aceptores de electrones. Este tipo de compuestos se han utilizado como colorantes láser y como materiales con propiedades ópticas no-lineales¹. Se han funcionalizado dos sistemas π conjugados diferentes, como son el del diarilpolienos y el del 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol (NBD). En ambos, la estructura donadora de electrones será un grupo dialquilamino y la aceptora un grupo nitro. El grupo NBD se ha utilizado en el marcaje de sustratos biológicos y, en este Trabajo, hemos preparado tanto derivados no reactivos como reactivos mediante introducción de grupos acrílicos. Éstos últimos tienen posibilidad de reaccionar con las formulaciones estudiadas, siendo de esperar que el comportamiento fotofísico sea diferente cuando se utilizan como sondas*, o como etiquetas**. En el caso de diarilpolienos, la presencia del grupo dialquilamino disminuye el rendimiento cuántico de fotoisomerización *trans-cis* y, en general, los rendimientos cuánticos de fluorescencia aumentan, ya que ambos procesos son competitivos en la desactivación de los estados excitados de estas moléculas.

También se han empleado, en este Trabajo, sondas comerciales del tipo D- π -A⁺X⁻, que contienen grupos piridinio y benzotiazolio, ya que ambos aumentan la compatibilidad en medios polares. Por otro lado, la sonda bromuro de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-docosilpiridina (DMASP-Br), contiene una cadena alquílica larga para aumentar su compatibilidad en medios más apolares. Estas sondas se consideran derivados de la

¹ (a) D.J. Williams; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 690, 1984.

(b) P.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks; *Chem. Rev.*, **94**, 195, 1994.

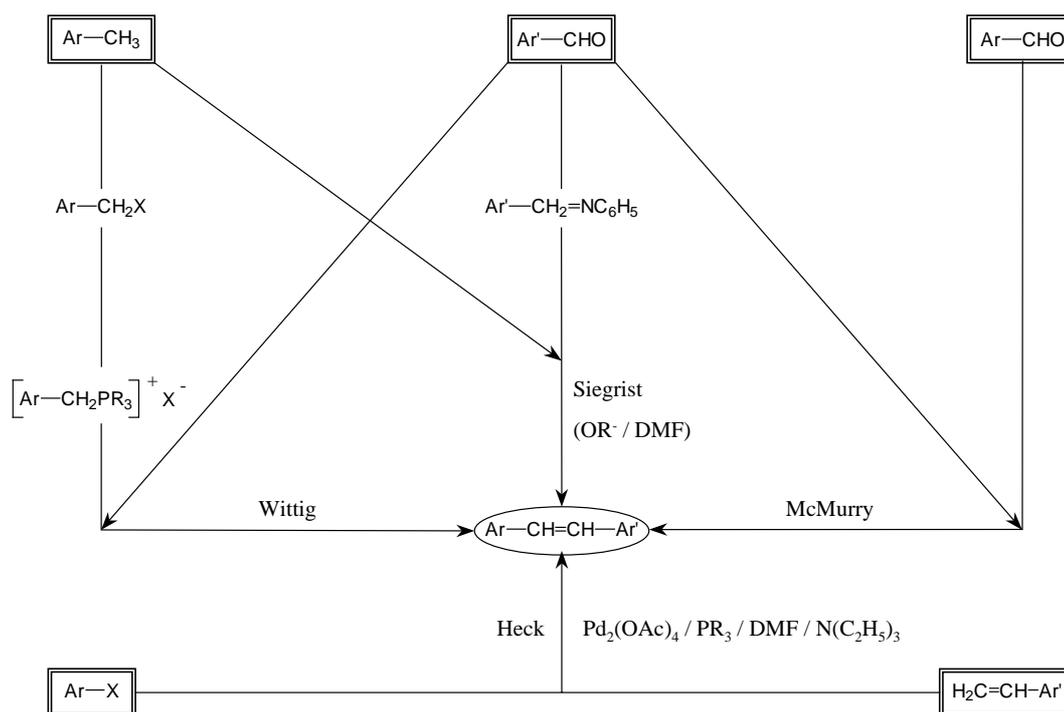
* Fluoróforo libre embebido en la matriz polimérica.

** Fluoróforo unido covalentemente a la estructura macromolecular.

familia del estilbeno, donde la presencia de un grupo amonio cuaternario introduce una carga positiva en la molécula, con el consiguiente efecto electroceptor.

3.1. Síntesis y caracterización de D- π -A diarilpolienos.

Existen múltiples vías para sintetizar D- π -A diarilpolienos; básicamente, se pueden clasificar en dos grupos. Por un lado, aquellos en los que las unidades de estilbeno se forman directamente durante la construcción del esqueleto carbonado por formación de enlaces C-C dobles. Por otra parte, están los métodos en los que se construye primero el esqueleto carbonado y, después, se introducen los dobles enlaces. El criterio para elegir uno u otro, depende, fundamentalmente, de la pureza estructural y configuracional requerida. En el *Esquema 3.1*, se resumen los métodos para sintetizar compuestos estilbenoides (derivados del 1,2-difeniletileno): reacción de Wittig-Horner², método Siegrist³, reacción de McMurry⁴ y síntesis de Heck.



Esquema 3.1. Rutas sintéticas más importantes para estilbenoides. (X: halógeno, DMF: dimetilformamida)

² H.J. Bestmann, O. Vostrowsky; *Top. Curr. Chem.*, **109**, 85-164

³ A.E. Siegrist; *Helv. Chim. Acta*, **50**, 906-958, 1967.

⁴ J.E. McMurry; *Acc. Chem. Res.*, **16**, 405-411, 1983.

Además de estos métodos de reacción, existe otro, muy utilizado, que es el de la condensación de Knoevenagel, en la que un compuesto carbonílico (en nuestro caso, derivados de benzaldehído o cinamaldehído), se hace reaccionar con un producto que contiene metilenos activos (derivados del ácido fenilacético) en presencia de una base débil (piperidina) que actúa como aceptor de los protones liberados en el medio. Posteriormente, mediante descarboxilación y deshidratación del intermedio de reacción, se obtiene el derivado de estilbeno o butadieno deseado.

Esta reacción ha sido descrita con anterioridad⁵, pero siempre en diversos medios orgánicos (por ejemplo, en disolución de xileno, durante 20 hrs a 140°C), siendo el rendimiento bastante bajo (aproximadamente 30%). En este Trabajo, se planteó la obtención de las sondas derivadas del estilbeno mediante el procedimiento de Knoevenagel, mejorando los rendimientos de reacción. Así se ha llevado a cabo la reacción en ausencia de disolvente⁶.

Las reacciones en estado sólido (o libre de disolventes) presentan numerosas ventajas⁷: contaminación y toxicidad reducidas, costes bajos y simplicidad en el proceso y manejo. Esta nueva vía, más ventajosa que la anterior, ha permitido sintetizar en menor tiempo (2 hrs a 95°C) y con mayor rendimiento (cerca del 60%) las sondas tipo D- π -A diarilpolienos; tanto las descritas con anterioridad en la bibliografía (DMANS y DMANBu)^{8,9}, como la nueva sonda fluorescente sintetizada, 2-OHDEANS.

La estereoquímica de la reacción está gobernada por la formación del derivado termodinámicamente más estable, por lo que cabe esperar una proporción mayoritaria del isómero *trans*- con respecto al *cis*- en el producto final (por HPLC, se pudo comprobar que la proporción del isómero *trans*- era, en todos los casos, superior al 98%).

La síntesis del derivado butadiénico se abordó para lograr una sonda fluorescente más sensible a los cambios en el microentorno que el DMANS, lo que se logró en el DMANBu al aumentar el volumen de la molécula. Por otra parte, al aumentar la conjugación en el DMANBu respecto del DMANS, la emisión de fluorescencia se

⁵ A. Ulman, C. S. Willand, W. Köhler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handley; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 20, 7083-7090, 1990.

⁶ R. N. DeMartino, H. N. Youn; U.S. Patent 4 808 332 1989.

⁷ K. Tanaka, F. Toda; *Chem. Rev.*, **100**, 1025-1074, 2000.

⁸ W.F. Jager, A.M. Sarker, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **32**, 8791-8799, 1999.

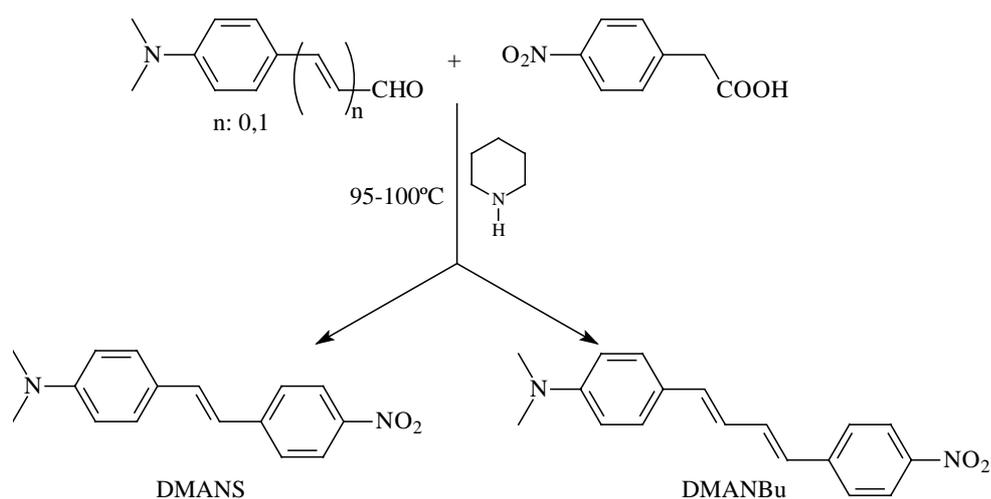
⁹ A.K. Singh, G.R. Mahalaxmi; *Photochem. Photobiol.*, **71(4)**, 387-396, 2000.

encontraría desplazada hacia el rojo (como se mostrará más adelante) y, por tanto, se reduciría el posible solapamiento de la fluorescencia entre el adhesivo empleado y sonda.

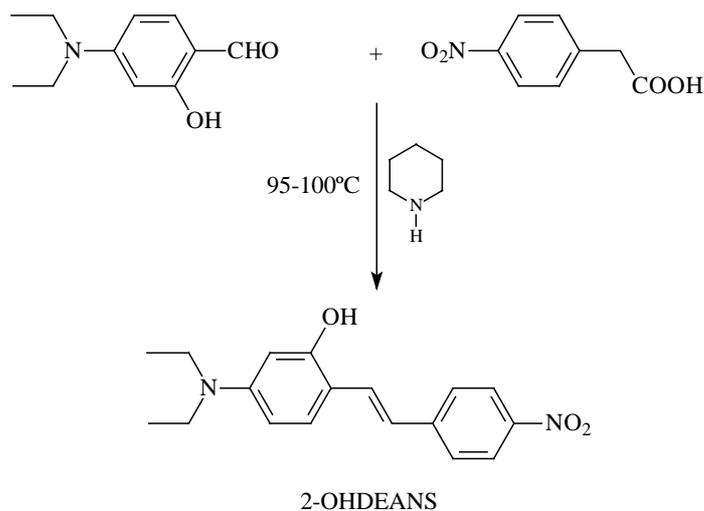
La síntesis del derivado hidroxilado 2-OHDEANS, nos ha permitido estudiar la particular fotofísica que presenta esta sonda respecto de las demás sondas D- π -A diarilpoliénicas sintetizadas, así como lograr el desarrollo una nueva sonda fluorescente reactiva capaz de ser funcionalizada con un grupo acrílico, a través del cual la sonda podría copolimerizarse o anclarse a una matriz polimérica.

La caracterización de las sondas se ha llevado a cabo por métodos convencionales: RMN de ^1H y ^{13}C , microanálisis elemental, espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia, así como la determinación de los puntos de fusión.

En los *Esquemas 3.2* y *3.3*, se muestran las rutas sintéticas seguidas para la obtención de los productos tipo D- π -A diarilpolienos, así como sus estructuras químicas.



Esquema 3.2. Ruta sintética para obtener el DMANS y el DMANBu.

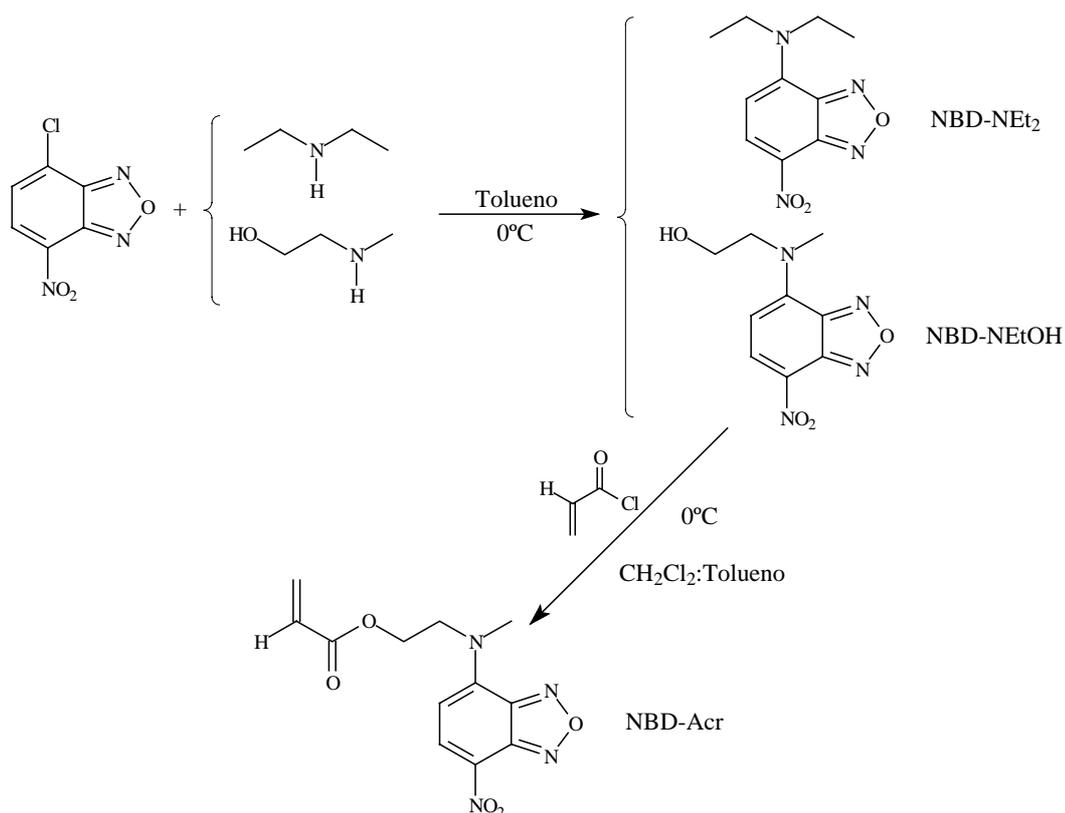


Esquema 3.3. Ruta sintética para obtener la sonda 2-OHDEANS.

3.2. Síntesis y caracterización de los derivados de NBD.

La utilización de derivados (en posición 4) del 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol (NBD) está ampliamente extendida en el área de la bioquímica, para el estudio y caracterización de membranas, micelas, proteínas, etc... debido a que se puede hacer reaccionar fácilmente el derivado clorado de esta estructura con grupos hidroxilo o amino libres, para obtener compuestos fluorescentes sensibles al microentorno. En este Trabajo, se han elegido derivados de NBD que posean un grupo aceptor (grupo nitro) y otro donador de electrones (grupo dialquilamino) conjugados en su estructura, siendo ésta la característica común de los fluoróforos sintetizados en este Trabajo.

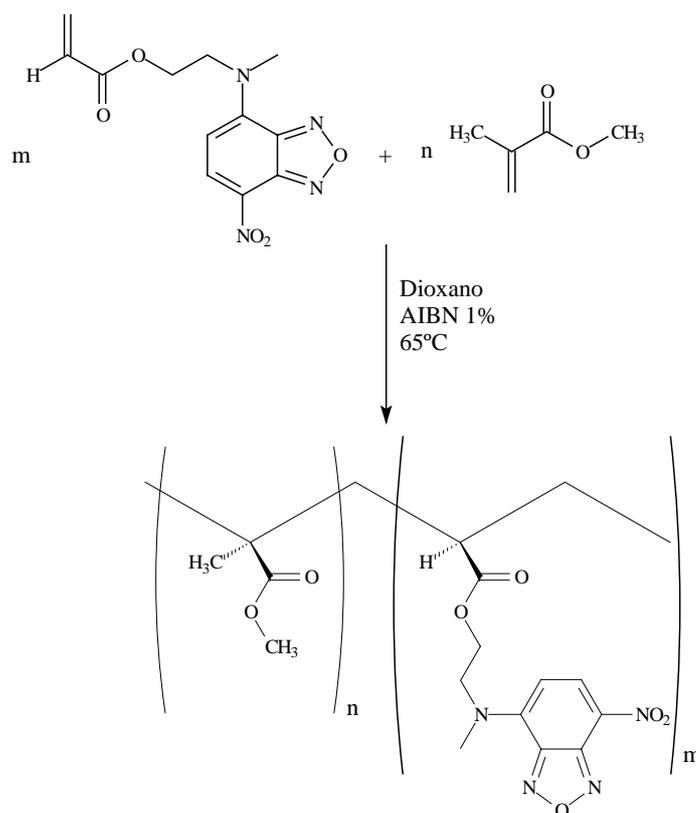
En el *Esquema 3.4*, se muestra la ruta sintética seguida para la obtención de las sondas derivadas del NBD, así como las estructuras químicas de las mismas.



Esquema 3.4. Síntesis de las sondas derivadas del NBD.

Por otro lado, uno de los grandes problemas que se presentan en las formulaciones de polímeros y en sus aplicaciones, es el relacionado con la migración y/o pérdida de los aditivos incorporados en el material. Esto es debido a la baja compatibilidad de los aditivos con la matriz polimérica y a su bajo peso molecular. Una de las soluciones más eficaces para este problema, es el injerto o anclaje del aditivo a los materiales polímeros. Existen varias formas de anclar covalentemente aditivos a las cadenas poliméricas: mediante **modificación química del polímero**, una vez formado, y por **copolimerización**. Esta última vía ofrece varias ventajas sobre la primera, como pueden ser: el mejor control del contenido final de aditivo en el polímero (ajustando la proporción del primero en la alimentación), y la posibilidad de modificar las propiedades del polímero resultante, cambiando la naturaleza de los comonómeros. En este Trabajo, hemos sintetizado un copolímero de metacrilato de metilo con la sonda derivada del NBD portadora del grupo acrílico, por copolimerización radical, iniciada térmicamente en disolución de dioxano. En el *Esquema 3.5* se representa este proceso. La caracterización del contenido de sonda fluorescente anclada al polímero se ha llevado a cabo por espectroscopía UV-Vis, ya que la proporción de sonda fluorescente en el copolímero es

muy baja (0,13 % en peso), y mediante RMN no se observa ninguna contribución de las señales provenientes del comonómero NBD-Acr.



Esquema 3.5. Síntesis del copolímero MMA-NBD-Acr

Todas las sondas detalladas hasta ahora, se han sintetizado en nuestros laboratorios. Sin embargo, en este Trabajo también se han empleado otras sondas comerciales, cuya selección se comenta a continuación.

3.3. Selección de sondas comerciales.

Las sales de pirilio, cuyas estructuras aparecen en la *Figura 3.1*, son compuestos estructuralmente muy similares a las sondas tipo D- π -A diarilpolienos y, como se señaló en la introducción de este Capítulo, la presencia de grupos iónicos en la estructura de estos compuestos, los hace más solubles en medios polares. Jager y col.¹⁰, han encontrado que sondas con naturaleza iónica de estructura similar a las seleccionadas en

¹⁰ W. F. Jager, D. Kudasheva, D. C. Neckers; *Macromolecules*, **29**, 7351-7355, 1996

este Trabajo son sensibles a la rigidez del medio, pero no a la temperatura o a la polaridad del mismo. Por esta razón, hemos seleccionado sondas de diferente volumen molecular, para que la sensibilidad de las sondas a los cambios de volumen libre sea distinta.

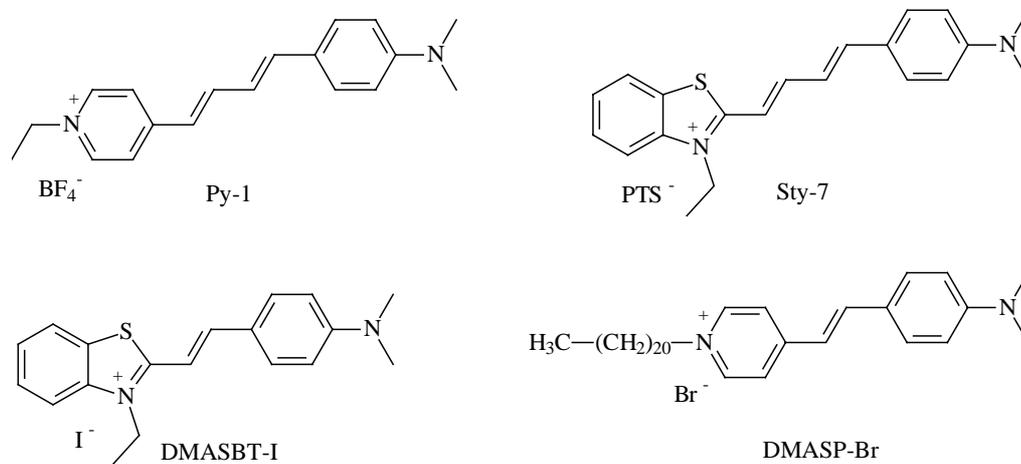


Figura 3.1. Estructura química de las sales tipo D-π-A⁺X empleadas.

Capítulo IV

CARACTERIZACION FOTOFISICA DE LAS SONDAS FLUORESCENTES. SOLVATOCROMISMO Y TERMOCROMISMO.

- 4.1.- INTRODUCCION
- 4.2.- SOLVATOCROMISMO DE LAS SONDAS D- π -A
DIARILPOLIENOS
- 4.3. TERMOCROMISMO DE LAS SONDAS D- π -A DIARILPOLIENOS
- 4.4. SOLVATOCROMISMO DE LAS SONDAS DERIVADAS DE NBD
- 4.5. SOLVATOCROMISMO DE LAS SONDAS D- π -A^{-X⁺}
- 4.6. SENSIBILIDAD AL CAMBIO DE pH DE LAS SONDAS D- π -A^{-X⁺}
- 4.7. DESPLAZAMIENTOS DE STOKES.

4. Caracterización fotofísica de las sondas fluorescentes. Solvatocromismo y termocromismo.

4.1. Introducción.

El interés que ha despertado el estudio de las características fotofísicas y fotoquímicas del estilbena, así como de otros derivados α , ω -diarilpolienos¹, se debe, en parte, a que los carotenoides y retinoides, que juegan un papel muy importante en diversos procesos biológicos², presentan estructuras de tipo polieno. Por otro lado, su aplicación en el área de materiales ha contribuido al crecimiento de su importancia en los últimos años³. El proceso fotoquímico principal en estilbenos es la fotoisomerización *trans-cis*; que es muy dependiente de la introducción de sustituyentes en las posiciones *para*-, lo que modifica, en gran medida, la fotorreactividad de estos compuestos⁴. En derivados de estilbena que poseen sustituyentes aceptores y donadores de electrones conjugados en (sistemas D- π -A), siendo el grupo donador el grupo dimetilamino, el estado excitado Franck-Condon conduce a un estado de transferencia de carga intramolecular *TICT* (Twisted Intramolecular Charge Transfer) por rotación de un enlace sencillo, que compite con el estado excitado singlete “fantasma”, P*, formado por giro del doble enlace y que es el responsable del proceso de fotoisomerización, al que aludíamos anteriormente.

Rettig y col.⁵ han propuesto un modelo de relajación por etapas: la excitación del fluoróforo (SF) da lugar a la formación del estado excitado Franck-Condon (L), que puede relajarse mediante la formación de un estado *TICT*, así como mediante el decaimiento no-radiativo, vía relajación interna, al adoptar una conformación con el doble enlace torsionado. El *Esquema 4.1* muestra el mecanismo de formación de los tres

¹ (a) D.H. Waldek; *Chem. Rev.*; **91**, 415, 1989, (b) N.S. Park, D.H. Waldek; *J. Chem. Phys.*, **91**, 943, 1989, (c) H. Meier; *Angew. Chem.*; **31**, 1399, 1992, (d) J. Saltiel, A.S. Waller, D.F. Sears, E.A. Hoburg, D.M. Zeglinski, D.H. Waldek; *J. Chem. Phys.*, **98**, 10689, 1994, (e) J. Saltiel, Y. Zhang, F.S. Donald; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2811, 1996, (f) J. Saltiel, A.S. Waller, D.F. Sears; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2453, 1993, (g) H. Grünen, H. Görner; *J. Phys. Chem.*, **93**, 7144, 1989, (h) H. Görner, H. Kuhn; *Adv. Photochem.*, **19**, 1, 1995

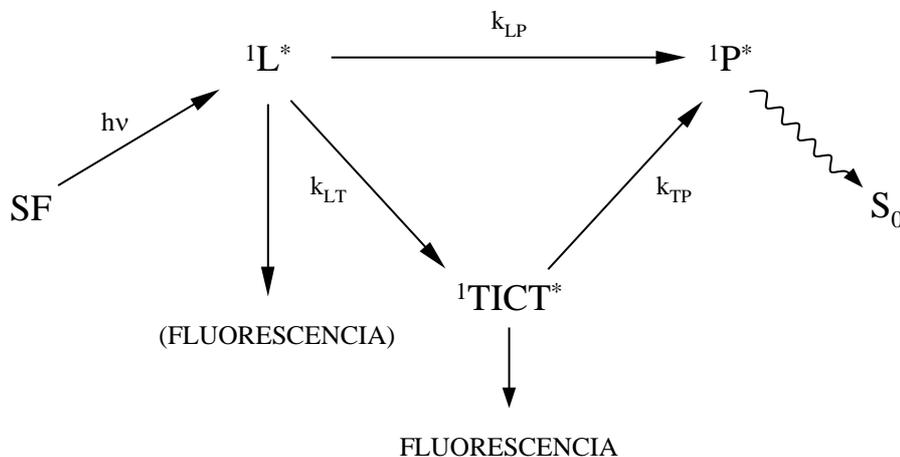
² (a) J.B.C. Findlay, D.J.C. Pappin; *Biochem. J.*, **238**, 625, 1986, (b) I.M. Pepe; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **48**, 1, 1999.

³ H. Meier; *Angew. Chem.*, **31**, 1399, 1992.

⁴ V. Papper, D. Pines, G. Likhtenshtein, E. Pines; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **111**, 87, 1997.

⁵ W. Rettig, W. Majenz; *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 335, 1989.

estados excitados: Franck-Condon (L), *TICT* y “fantasma” (P), así como las dos relajaciones radiativas posibles (emisión desde el estado L, *TICT* o ambos) y la desactivación no radiativa hasta el estado fundamental, S_0 .



Esquema 4.1. Mecanismo simplificado de la relajación por etapas de derivados de estilbeno.

En general, para moléculas tipo estilbeno con sustituyentes fuertemente donadores de electrones, el proceso de formación del estado *TICT* es el predominante. Así, en el caso de los D- π -A diarilpolienos empleados en este Trabajo, que presentan una emisión de fluorescencia elevada, podemos considerar que k_{LT} va a ser mayor que k_{LP} y, por tanto, la formación del estado $^1TICT^*$, estará favorecida frente al proceso de formación del estado singlete “fantasma”, que conduciría a una desactivación no radiativa del estado excitado.

Por otra parte, se asume que el momento dipolar del estado *TICT* es siempre mayor que el del estado “fantasma”; y al aumentar la polaridad del disolvente, se producirá una estabilización preferencial de este estado, disminuyendo, a su vez, k_{LP} .

En este Trabajo se ha estudiado el comportamiento fotofísico de tres derivados D- π -A diarilpolienos, sintetizados previamente; así como de cuatro sales orgánicas comerciales del tipo D- π -A $^+X^-$ que, estructuralmente, presentan una gran similitud con las sintetizadas en nuestros laboratorios. El estudio de las características fotofísicas de estas sondas comerciales no ha sido abordado en la bibliografía de forma profunda⁶, si

⁶ (a) B. Strehmel, H. Seifert, W. Rettig; *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2232, 1997.

bien se han desarrollado importantes aplicaciones basadas en estos compuestos, tales como láseres de colorantes y en óptica no-lineal⁷.

Como ya hemos indicado la otra familia de sondas, empleada en el presente Trabajo, la constituyen los derivados fluorescentes de 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol (NBD), fluoróforo utilizado en el área de la fotobiología para el marcaje de substratos biológicos tales como proteínas, aminoácidos, azúcares, alcaloides, antibióticos y fármacos⁸. Las variaciones que se observan en la emisión de fluorescencia de los dialquilamino derivados de NBD, al cambiar la polaridad del medio, indican la existencia de posibles procesos de desactivación mediante rotación de enlaces y procesos de transferencia de carga, que implican la formación de estados *TICT*⁹.

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de una molécula dependen de la naturaleza y energía de los estados electrónicos excitados que, a su vez, están influenciados por el medio en el que se encuentran. Una transición radiativa (absorción o fluorescencia) conecta el estado fundamental de la molécula con su estado excitado Franck-Condon; y estos estados, dependiendo del medio, pueden estabilizarse o desestabilizarse por la energía de solvatación; como es sabido, la diferencia entre las energías de solvatación de los estados inicial y final determina el desplazamiento solvatocrómico.

En general, los desplazamientos solvatocrómicos observados en los espectros de fluorescencia, proporcionan una mayor información que la obtenida a partir de las características de absorción, puesto que están relacionados con la energía de los estados excitados relajados.

Así, el solvatocromismo se define como el efecto del disolvente en las energías de los estados electrónicos de las moléculas y se puede manifestar, no sólo por un desplazamiento de los máximos de absorción y emisión, sino también como un cambio en la forma de las bandas y/o una variación de la intensidad de las mismas (*hipo- o hipercromismo*). Los diversos modelos para justificar el solvatocromismo¹⁰ han establecido relaciones entre los desplazamientos solvatocrómicos y las distribuciones electrónicas de la molécula en sus estados excitados; específicamente, relaciones con el *momento dipolar* o la *polarizabilidad* de las moléculas. En el caso de moléculas tipo D- π -

(b) H. Görner, H. Gruen; *J. Photochem.*, **28**, 329, 1985.

⁷ S.R. Marder, J.W. Perry, C.P. Yakymyshyn; *Chem. Mater.*, **6**, 1137, 1994.

⁸ A. Chattopadhyay; *Chem. Phys. Lipids*, **53**, 1, 1990.

⁹ S. Fery-Forgues, J.P. Fayet, A. Lopez; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **70**, 229, 1993.

¹⁰ P. Suppan, N. Ghoneim; *Solvatochromism*, ed. Royal Society of Chemistry, UK, 1997.

A, como son las estudiadas en este Trabajo, los parámetros mencionados son de gran importancia para describir la transferencia de carga intramolecular en sus estados electrónicos excitados.

La modificación estructural, así como el cambio de la naturaleza del medio que rodea a estos compuestos, modifica sus propiedades espectroscópicas. Así, se ha abordado el estudio del efecto de la polaridad del medio y la temperatura en las características fotofísicas de las nuevas sondas sintetizadas; estos estudios también se han extendido a las sondas comerciales empleadas. En este Capítulo se van a exponer los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo sobre las características de absorción UV y de emisión de fluorescencia de las sondas seleccionadas en disolventes de diferente polaridad (solvatocromismo). Así mismo, se ha estudiado el efecto de la temperatura en el comportamiento de emisión de algunas de estas sondas en hexano (termocromismo). A partir de las representaciones solvatocrómicas se han determinado los momentos dipolares en el estado excitado de las sondas estudiadas. Las pendientes de estas representaciones permiten deducir la sensibilidad de estas sondas a los cambios de polaridad y viscosidad del medio; esta información resulta de crucial importancia para la aplicación de las sondas fluorescentes al seguimiento del fotocurado de monómeros y adhesivos acrílicos, objetivo principal de este Trabajo.

4.2. Solvatocromismo en las sondas $D-\pi-A$ diarilpolienos.

En la *Figura 4.1.* se muestra el espectro de absorción UV-Vis de la sonda DMANBu en distintos disolventes a temperatura ambiente.

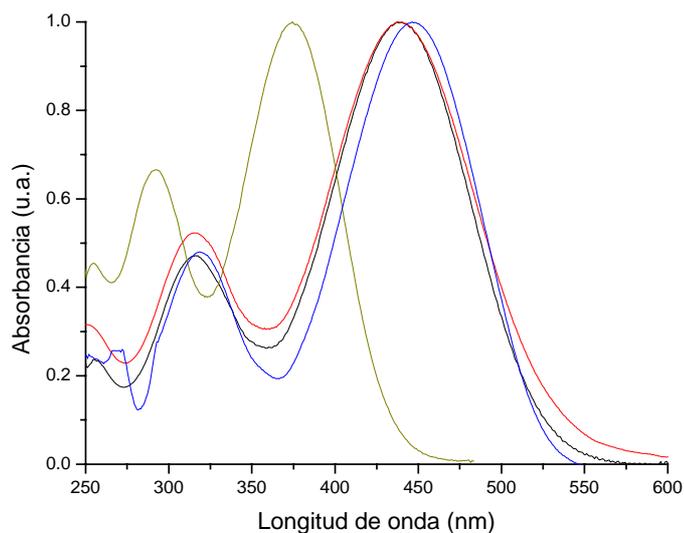


Figura 4.1. Espectro de absorción UV-Vis de la sonda DMANBu en distintos disolventes a temperatura ambiente: —hexano, —THF, —AcOEt, —CHCl₃.

Se han estudiado las características electrónicas de los estados fundamental y excitado para las sondas DMANS, 2-OHDEANS y DMANBu en función de la polaridad de varios disolventes. Mediante la escala empírica de polaridad, $E_T(30)$, se han establecido los valores de polaridad de los distintos disolventes utilizados. Esta escala se basa en el desplazamiento solvatocrómico del primer máximo de absorción de un colorante, betaína¹¹.

En la *Tabla 4.1* se muestran las longitudes de onda en los máximos de absorción y emisión, así como los rendimientos cuánticos de fluorescencia de las sondas en distintos disolventes, obtenidos a temperatura ambiente. Todos los espectros de emisión fueron corregidos utilizando la curva de respuesta del fotomultiplicador.

¹¹ C. Reichardt; *Chem. Rev.*, **94**, 2319, 1994.

Tabla 4.1. Características de absorción y emisión para las sondas tipo D- π -A diarilpolienos.

Disolvente	$E_T(30)$	DMANS			DMANBu			2-OHDEANS		
		λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F	λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F	λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F
Ciclohexano	30.9	419	473/500	0.26	430	495/525	0.29	430	488/515	0.08
Hexano	31.0	414	469/495	0.12	422	570/522	0.16	425	560/513	0.07
CCl ₄	32.4	426	522	0.24	440	538	0.11	438	526	0.10
Tolueno	33.9	431	552	0.13	431	580	0.03	444	580	0.08
Éter etílico	34.5	418	565	0.18	436	597	0.04	442	575	0.10
Dioxano	36.0	428	577	$<10^{-3}$	442	603	0.02	445	589	0.04
THF	37.4	433	616	0.01	447	651	$<10^{-3}$	459	617	0.01
EtOAc	38.1	427	612	0.01	440	641	$<10^{-3}$	448	615	0.01
Cloroformo	39.1	436	645	$<10^{-3}$	451	n.e.	--	454	650	$<10^{-3}$
CH ₂ Cl ₂	40.7	440	662	$<10^{-3}$	451	n.e.	--	454	660	$<10^{-3}$
Acetona	42.2	431	530	--	445	n.e.	--	456	--	--
Acetonitrilo	45.6	432	--	--	438	n.e.	--	454	--	--
Isopropanol	48.4	426	559	--	441	578	--	459	574	--
Butanol	50.2	429	543	--	443	561	--	459	567	--
Etanol	51.9	427	573	$<10^{-3}$	438	582	--	457	572	--
Metanol	55.4	423	570	$<10^{-3}$	438	n.e.	--	454	n.e.	--

- --: No medido

- n.e.: No se ha detectado emisión

- λ en nm

Como se aprecia en la *Tabla 4.1*, el máximo de absorción se desplaza, en todos los casos, ligeramente hacia el rojo al aumentar la polaridad del medio. Al extender la conjugación π entre el grupo donador y el aceptor de electrones, se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción, así como del de emisión de fluorescencia. El derivado DMANBu presenta menor energía de absorción que el DMANS, mientras que el comportamiento del 2-OHDEANS es más parecido al primero que al segundo, debido a la presencia del grupo hidroxilo, que obliga a la molécula a presentar una disposición pre-torsionada, como se mostrará más adelante. Este comportamiento está de acuerdo con el esperado para compuestos que presentan una transición π, π^* con transferencia de carga (de acuerdo con el modelo de Mulliken).

En general, los rendimientos cuánticos de fluorescencia disminuyen al aumentar la polaridad del medio. La desactivación de la fluorescencia en disolventes polares no próticos, es un hecho frecuente en moléculas que presentan estados excitados fuertemente dipolares: cuando se disminuye la energía del estado excitado, debido a la solvatación en disolventes polares, las transiciones no radiativas entre los estados S_1 y S_0 se producen más rápidamente; al mismo tiempo, como la velocidad de la transición radiativa es proporcional a la tercera potencia de la frecuencia de emisión, ésta se hace más lenta, y, por tanto, el proceso de desactivación de estos estados excitados mediante fluorescencia es menos probable.

En disolventes próticos, los rendimientos cuánticos obtenidos son inferiores. El efecto de desactivación de los alcoholes está asociado con la diferencia de energía que controla la velocidad de los procesos no radiativos y puede ser explicado como sigue: el disolvente puede interactuar con las moléculas fluorescentes D- π -A diarilpolienos mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno de distinta naturaleza, tal y como se muestra en la *Figura 4.2*.

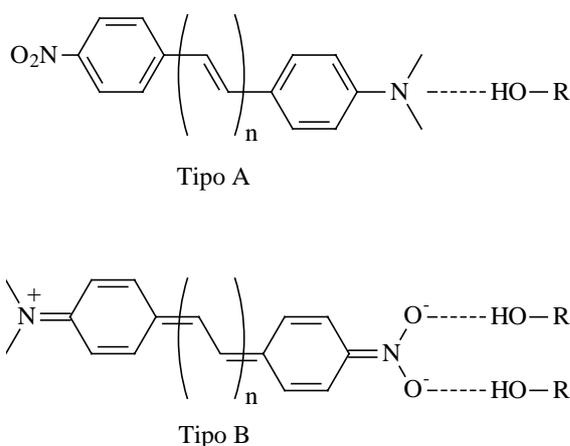


Figura 4.2. Esquema de los dos tipos de interacciones por enlaces de hidrógeno que tienen lugar sobre moléculas tipo D- π -A diarilpolienos en disolventes donadores de hidrógeno

Los compuestos estudiados presentan solvatocromismo positivo, esto es, se observa un desplazamiento hacia el rojo en los espectros con el aumento de la polaridad del medio. Por tanto, en el estado fundamental, las moléculas D- π -A diarilpolienos son prácticamente neutras, de tal manera que las interacciones designadas como "*tipo A*",

estabilizarían más el estado fundamental que el excitado; mientras que las "tipo B", estabilizarían fuertemente el estado excitado, dando lugar a desplazamientos batocrómicos mayores. Al pasar de disolventes polares no próticos a disolventes donadores de hidrógeno, se produce un ligero desplazamiento hipsocrómico, tanto de la absorción como de la emisión. Este hecho sugiere que, para estos compuestos, la coordinación por enlaces de hidrógeno con el grupo dimetilamino (interacción tipo A) es importante en el estado fundamental; y está también de acuerdo, con que las interacciones entre los grupos donador y aceptor de electrones en el derivado con la conjugación más extendida, DMANBu, sean más débiles, con el consiguiente aumento de basicidad en los nitrógenos amínicos.

En la Figura 4.3, se muestra, a título ilustrativo, cómo cambia el espectro de fluorescencia del DMANBu con la polaridad del disolvente. Todos los espectros de emisión de los fluoróforos estudiados presentan desplazamientos batocrómicos, al aumentar la polaridad del disolvente.

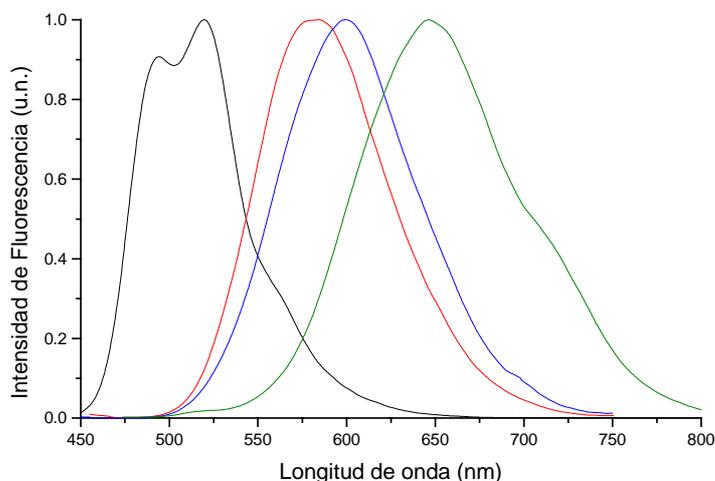


Figura 4.3. Espectro de fluorescencia de DMANBu en distintos disolventes:
—Hexano, —Tolueno, —Éter, —THF

En disolventes no polares, como ciclohexano y hexano, se observan a temperatura ambiente, dos bandas de emisión para DMANS, DMANBu y 2-OHDEANS, que se han asignado a la vibración de los hidrógenos vinílicos, observándose que al aumentar la polaridad del disolvente se pierde la estructura vibracional.

Los espectros de fluorescencia de estas sondas indican que el máximo de emisión es muy sensible a los cambios de polaridad del disolvente. La dependencia de la

frecuencia del máximo de emisión con el parámetro empírico de polaridad $E_T(30)$ se muestra en la *Figura 4.4*.

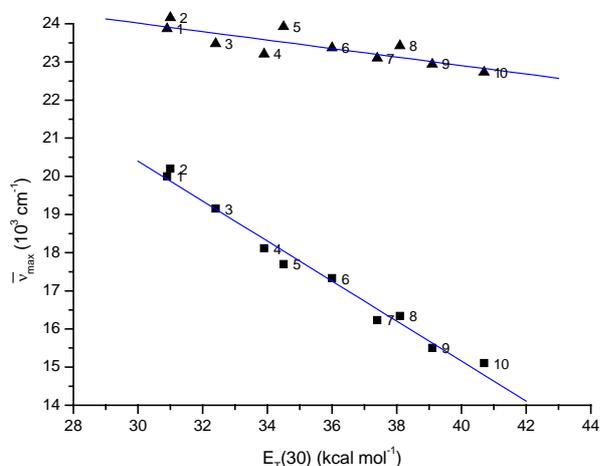


Figura 4.4. Representación del máximo de absorción (σ) y emisión (ν) para el DMANS en distintos disolventes: 1- ciclohexano, 2- hexano, 3- CCl₄, 4- tolueno, 5- éter, 6- dioxano, 7- THF, 8- AcOEt, 9- CHCl₃, 10- CH₂Cl₂.

El desplazamiento batocrómico de la emisión de fluorescencia, al aumentar la polaridad del disolvente, indica que existen diferencias entre los momentos dipolares del estado fundamental y excitado. Por el contrario, el máximo de absorción es menos sensible a la polaridad del disolvente. Ambos hechos en conjunto indican la existencia de un estado excitado de menor energía que el “Franck-Condon”.

Se ha estimado la variación de momento dipolar al pasar del estado fundamental al estado excitado, a partir de las pendientes de las representaciones solvatocrómicas de los desplazamientos de Stokes, $\bar{\nu}_F \pm \bar{\nu}_A$, frente al parámetro de polaridad, mediante las **ecuaciones de Lippert**¹² [4.1] y [4.2]. Los desplazamientos de Stokes, diferencia de energía entre el espectro de emisión y el correspondiente de excitación (que coincide con el de absorción en el caso de productos puros y en ausencia de asociaciones moleculares), se han medido considerando el máximo de las correspondientes bandas.

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = -\frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hc \alpha^3} [f(D) - f(n^2)] + [\bar{\nu}_A^0 - \bar{\nu}_F^0] \quad [4.1]$$

¹² E. Lippert; *Z. Naturforsch.*, **10**, 541, 1955.

$$\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F = \frac{(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{4\pi\epsilon_0 hc\alpha^3} [f(D) + f(n^2)] + [\bar{\nu}_A^0 + \bar{\nu}_F^0] \quad [4.2]$$

donde $\bar{\nu}_A^0$ y $\bar{\nu}_F^0$ son, respectivamente, las frecuencias, en número de ondas, de la transición no perturbada de la absorción y de la emisión, μ_g es el momento dipolar del estado fundamental, μ_e es el momento dipolar del estado excitado, α es el radio de la cavidad de Onsager y ϵ_0 es la permitividad del vacío. La función $[f(D)-f(n^2)]$ representa la polarización orientada, mientras que $f(D)$ representa la polarización total y $f(n^2)$ la polarización inducida. Ambas funciones vienen definidas por las **ecuaciones [4.3]** y **[4.4]**:

$$f(D) = \frac{2(D-1)}{2D+1} \quad [4.3]$$

$$f(n^2) = \frac{2(n^2-1)}{2n^2+1} \quad [4.4]$$

donde D y n son la constante dieléctrica y el índice de refracción del disolvente, respectivamente.

El modelo de Onsager considera que la cavidad que contiene la molécula es de naturaleza esférica. Sin embargo, la mayoría de las moléculas no poseen esta geometría y esta suposición está alejada de la realidad. Si consideramos que las sondas estudiadas en este Trabajo tienen formas más o menos alargadas, el empleo de superficies elipsoidales sería una aproximación más adecuada que la de la cavidad esférica. Suppan¹³ ha utilizado diferentes factores, dependiendo de las dimensiones de la elipse, para obtener el radio efectivo de la cavidad; de manera que también se hace necesario un conocimiento de las dimensiones de la molécula para calcular el momento dipolar. Sin embargo, si se dividen las **ecuaciones [4.1]** y **[4.2]**, desaparece el parámetro α , y así, se puede calcular el momento dipolar del estado excitado, sin hacer ninguna suposición acerca del radio de la cavidad. Si llamamos m_1 y m_2 a las pendientes obtenidas de las representaciones solvatocrómicas de las ecuaciones de Lippert, conociendo su cociente se obtiene la **ecuación [4.5]**, que ya no depende de α :

¹³ P. Suppan; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **50**, 293, 1990.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{(\mu_e^2 - \mu_g^2)} \quad [4.5]$$

La representación de $\bar{\nu}_A \pm \bar{\nu}_F$ frente a la función de polaridad $[f(D) \pm f(n^2)]$, se muestra para el DMANBu en la *Figura 4.5*. Algunos disolventes muestran desviaciones respecto al comportamiento esperado, como por ejemplo el 1,4-dioxano que, aunque su efecto debería ser el correspondiente a un disolvente apolar, en la práctica se comporta como disolvente polar. Otros, como el cloroformo y los alcoholes, producen desplazamientos anómalos debido a su capacidad para establecer interacciones específicas y, por ello, no se han empleado para el cálculo de los momentos dipolares. Se ha considerado que los espectros de fluorescencia corresponden a las moléculas en equilibrio, ya que la relajación en disolventes poco viscosos es, por lo general, mucho más rápida que el tiempo de vida de fluorescencia de las especies consideradas.

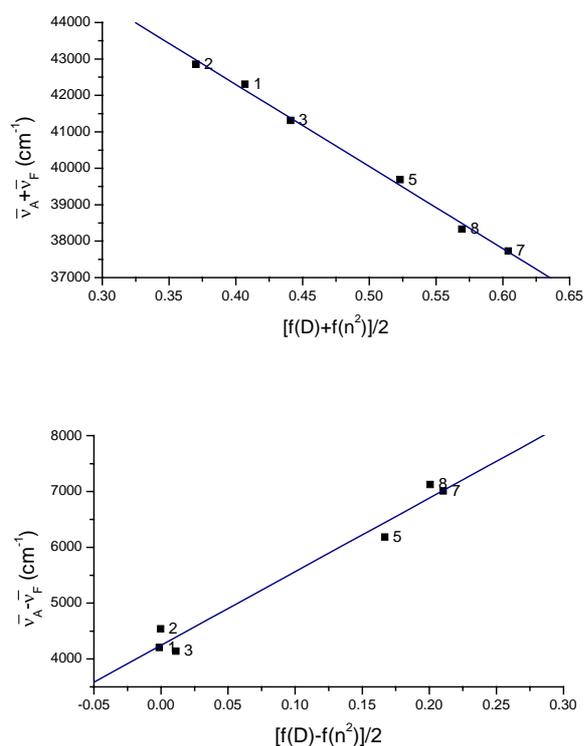


Figura 4.5. Representaciones solvatocrómicas para DMANBu en distintos disolventes: 1- ciclohexano, 2- hexano, 3- CCl₄, 5- éter, 7- THF, 8- AcOEt.

En las **ecuaciones [4.1]** y **[4.2]**, se considera de forma implícita que, tanto el estado FC, como el estado emisivo más relajado, tienen la misma naturaleza. Sin embargo, la existencia de un estado *TICT* emisivo más polar que el estado excitado al que se llega inmediatamente después de la excitación (FC), requiere la aplicación del análisis de Mataga (**ecuación [4.6]**), para determinar el momento dipolar en el estado excitado, μ_e' . En esta ecuación se asume que la polarizabilidad del estado fundamental y del excitado es la misma:

$$\bar{\nu}_F = -\frac{\mu_e'(\mu_e' - \mu_g)}{4\pi\epsilon_0 hc \alpha^3} [f(D) - 0.5f(n^2)] + \bar{\nu}_F^0 \quad [4.6]$$

El momento dipolar del estado excitado FC, μ_e^{FC} , se ha calculado mediante la representación del desplazamiento solvatocrómico del máximo de absorción, haciendo uso de la **ecuación [4.7]**:

$$\bar{\nu}_A = -\frac{\mu_g(\mu_e^{FC} - \mu_g)}{4\pi\epsilon_0 hc \alpha^3} [f(D) - f(n^2)] + \bar{\nu}_A^0 \quad [4.7]$$

En la *Figura 4.6* se muestran las representaciones de las **ecuaciones [4.6]** y **[4.7]**: (a) frecuencia máxima de emisión y (b) frecuencia máxima de absorción para DMANBu *versus* las correspondientes funciones de polaridad. En la *Figura 4.6 (b)* sólo se obtienen buenas correlaciones cuando se utilizan disolventes de índice de refracción similar. En las gráficas se indican los valores de las correspondientes pendientes.

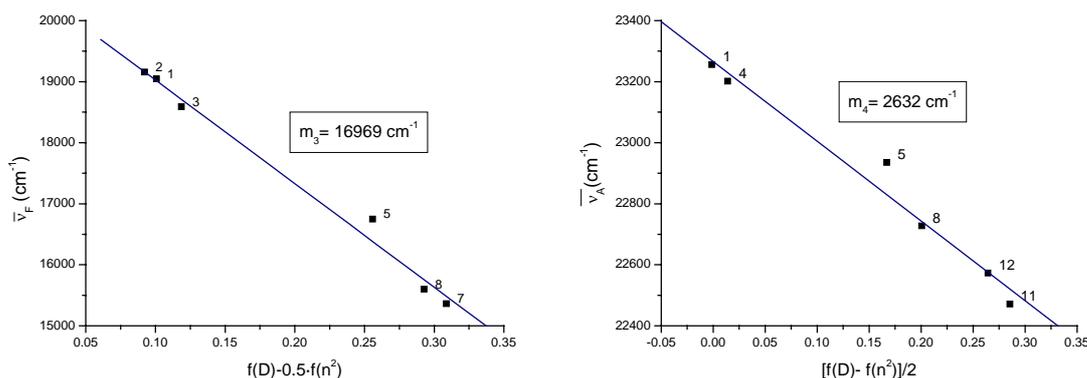


Figura 4.6. Representaciones de: (a) frecuencia máxima de emisión y (b) de absorción para DMANBu versus las correspondientes funciones de polaridad (ec. [4.6] y [4.7]). Disolventes: 1- ciclohexano, 2- hexano, 3- CCl₄, 4- tolueno, 5- éter, 7- THF, 8- AcOEt, 11- acetona, 12- butanol.

El momento dipolar del estado fundamental, μ_g , se ha calculado haciendo uso de métodos semiempíricos mecano-cuánticos, descritos en la Parte Experimental de esta Memoria. Los valores obtenidos se recogen en la *Tabla 4.2*, junto con los valores de momentos dipolares en el estado excitado, μ_e y μ_e' , momentos dipolares en el estado excitado FC, μ_e^{FC} , calculados a partir de las *ecuaciones [4.5], [4.6] y [4.7]* y las pendientes obtenidas de las gráficas de solvatocromismo, m_1 - m_4 .

Tabla 4.2. Momentos dipolares y pendientes de las representaciones del efecto solvatocrómico para las sondas tipo D- π -A diarilpolienos estudiadas.

	$m_1^{(a)}$	m_2	m_3	m_4	$\mu_g^{(b)}$	μ_e	μ_e'	μ_e^{FC}
DMANS	15030	25383	19428	3271	8.58	33.5	33	24.3
2-OHDEANS	-	24860	15055	5673	10.06	27.4	25.5	24.8
DMANBu	13181	22523	16969	2632	8.54	32.6	31.9	22.1

(a) Las pendientes m_1 - m_4 se obtienen a partir de las representaciones de los desplazamientos de fluorescencia y absorción en función de la correspondiente función de polaridad, descritas en las *ecuaciones [4.1], [4.2], [4.6] y [4.7]*, respectivamente.

Los coeficientes de correlación en las representaciones solvatocrómicas son superiores a 0.99.

Las pendientes, m , están expresadas en cm^{-1} .

(b) Los momentos dipolares, μ , se expresan en D (debye). $1\text{D} = 3.3355 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

El modelo más simple basado en el modelo de Onsager para interacciones dipolo-dipolo, no tiene en cuenta la dependencia del momento dipolar del soluto con la polaridad del disolvente. Aunque los tiempos de vida de fluorescencia dependen de la polaridad del disolvente, los momentos dipolares varían ligeramente y esta aproximación puede considerarse correcta. Sin embargo, la sonda 2-OHDEANS tiene un grupo hidroxilo que puede interactuar con algunos disolventes mostrando un efecto de solvatación preferencial y, por ello, las gráficas del solvatocromismo presentan una mayor dispersión de puntos, por lo que no se ha podido aplicar el método anteriormente descrito. Para calcular el momento dipolar del estado excitado de este compuesto se ha empleado en la *ecuación [4.2]* un volumen molar de 265 \AA^3 , calculado con métodos semiempíricos.

Para el DMANS, el momento dipolar del estado fundamental ha sido calculado por métodos *ab initio* más precisos, utilizando una base 6-31G* (como se indica en la *Parte experimental*). Tanto si se utilizan métodos *ab initio* como semiempíricos, los

valores de momento dipolar son muy similares. En la bibliografía¹⁴, aparecen valores del momento dipolar del estado fundamental para el DMANS ligeramente inferiores a los del DMANBu; mientras que en este Trabajo se presentan valores iguales obtenidos con cálculos semiempíricos. El hecho de que no se manifieste en el valor ningún efecto debido al aumento de la conjugación, indica que sólo una pequeña fracción de la densidad electrónica del donador se transfiere al aceptor en el estado fundamental y que la polarización de la conjugación podría estar confinada en la zona adyacente a los sustituyentes. En caso contrario, la suma vectorial de los momentos dipolares locales, debidos a los sustituyentes, aumentaría el momento dipolar total de la molécula. Sin embargo, nuestros resultados indican que la extensión de la conjugación no conduce a un aumento del momento dipolar total. En el caso del 2-OHDEANS, el momento dipolar es ligeramente superior (aunque la diferencia no es muy significativa). Este hecho se ha atribuido a que esta molécula presenta una conformación de mínima energía “pretorsionada” en su estado fundamental, obligada por la presencia en posición 2 del grupo hidroxilo, como se aprecia en la *Figura 4.7*; mientras que DMANS y DMANBu muestran conformaciones coplanares, como se muestra en la *Figura 4.8*. En esta figura, se observa que el grupo amino presenta una estructura coplanar (sp^2) con el resto de la molécula, lo que indica la existencia de una conjugación deslocalizada entre los grupos amino y nitro de la molécula.

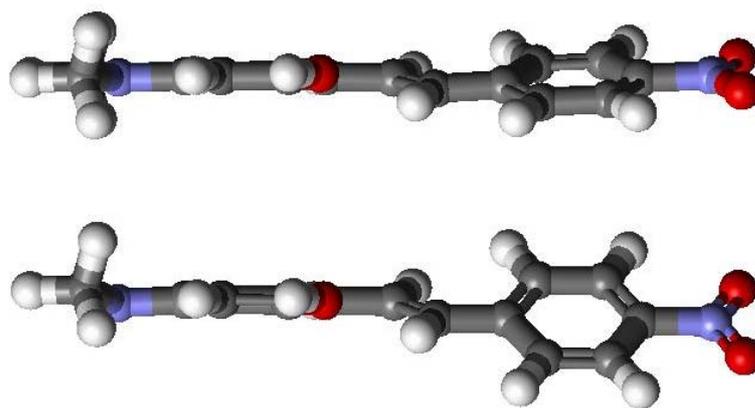


Figura 4.7. Estados fundamental y excitado de la sonda 2-OHDEANS.

¹⁴ L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Stiegman, G. Rikken, C.W. Spangler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 643, 1991.

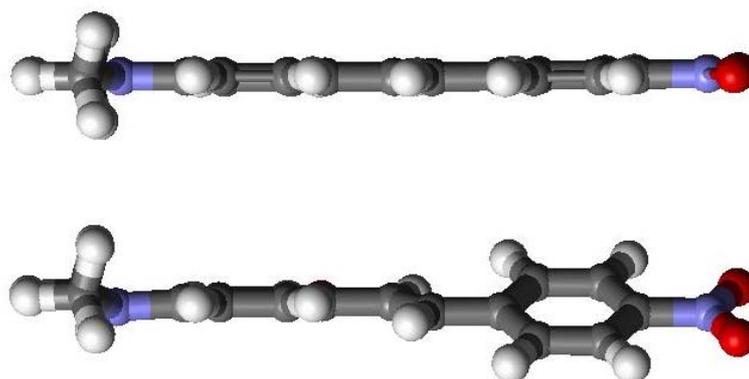


Figura 4.8. Estados fundamental y excitado para la sonda DMANS.

El momento dipolar de los estados excitados de transferencia de carga y FC (μ_e' y μ_e^{FC}) también se muestran en la *Tabla 4.2* junto con las correspondientes pendientes de las curvas del solvatocromismo (m_3 y m_4). Los valores de μ_e' difieren ligeramente de los de μ_e . Mediante otras técnicas¹⁵ se ha determinado el momento dipolar en el estado excitado del DMANS, suponiendo una cavidad esférica, resultando ser de $31 \pm 1,5$ D. Al considerar cavidades de tipo elipsoide, el valor de momento dipolar aumenta (cerca de un 8 %), estando este valor de acuerdo con los resultados presentados en este Trabajo.

Los momentos dipolares del estado excitado FC, μ_e^{FC} , son similares entre si y menores que los momentos dipolares de los estados emisores, μ_e . Este hecho indica la presencia de un estado excitado *TICT* más relajado, debido al cambio de geometría (desde la disposición planar a la perpendicular) y a la transferencia de carga, esta última favorecida por el efecto cooperativo entre el grupo aceptor y el donador de electrones, presentes en su estructura tipo D- π -A. La separación de cargas, en este estado, depende del valor del ángulo de torsión, presentando un máximo para una conformación perpendicular. La sonda 2-OHDEANS con estructura pretorsionada en el estado fundamental, presenta un momento dipolar en el estado excitado menor que el obtenido en el caso del DMANS. Una situación similar se había observado en derivados del dimetilaminobenzonitrilo, que presentan fluorescencia dual¹⁶. La razón para este comportamiento, es la dependencia de la función de distribución rotacional con la polaridad del disolvente (polarizabilidad atómica). Además, la desviación de la geometría

¹⁵ L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Stiegman, G. Rikken, C.W. Spangler; *J. Phys. Chem.*, **95**, 10643, 1991.

TICT “ideal” es menor en el compuesto pre-torsionado que en los más flexibles DMANS y DMANBu, aumentando la diferencia de energía entre los estados *TICT* y fundamental al desviarse de la perpendicularidad. Esto implica una distribución más ancha de estados rotacionales del estado electrónico *TICT* y un aumento de la pendiente en las curvas solvatocrómicas. Como consecuencia de ello, el momento dipolar del 2-OHDEANS depende menos de la polaridad del disolvente. Así, en la *Tabla 4.2* se observa que, a este producto, le corresponde el menor valor de la pendiente m_3 que refleja la variación del máximo de fluorescencia con la polaridad del disolvente; mientras que m_2 tiene un valor intermedio, puesto que esta pendiente incluye también la variación de la absorbancia con la polaridad y, como se ha mencionado anteriormente, el grupo hidroxilo puede inducir efectos de solvatación preferencial.

4.3. Termocromismo en los sistemas $D-\pi-A$ diarilpolienos.

En la *Figura 4.9* se muestran los espectros de emisión del DMANBu a distintas temperaturas en hexano. Al disminuir la temperatura la intensidad de fluorescencia aumenta hasta llegar a un valor a partir del cual permanece constante, y sólo se observa estructura vibracional por debajo de la temperatura ambiente. Este comportamiento es similar al de DMANS y 2-OHDEANS pudiéndose explicar como resultado de la disminución de los procesos no radiativos, k_{nr} , que compiten con la emisión de fluorescencia a medida que desciende la temperatura hasta alcanzar un valor mínimo, a partir del cual no se aprecian variaciones en el espectro de fluorescencia.

¹⁶ S.N. Smirnov, C.L. Braun; *Rev. Sci. Inst.*, **69**, 2875, 1998.

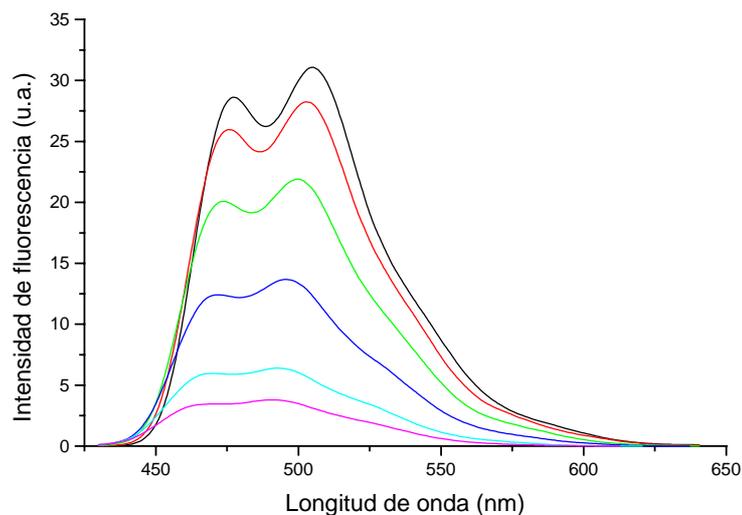


Figura 4.9. Variación de la emisión del DMANBu con la temperatura en hexano. — 213K, — 233K, — 243K, — 298K, — 323K, — 333K.

Al comparar las tres sondas poliénicas sintetizadas, se observa que la máxima intensidad de fluorescencia se alcanza a diferentes temperaturas (Figura 4.10). Esto significa que el efecto de la temperatura y por tanto también de la viscosidad, en la fluorescencia, depende del volumen ocupado por la sonda. El menor volumen del DMANS respecto del DMANBu permite que el giro del grupo rotor ocurra hasta temperaturas inferiores y, por tanto, que esta sonda sea sensible, en un intervalo más amplio, a los cambios de viscosidad del medio.

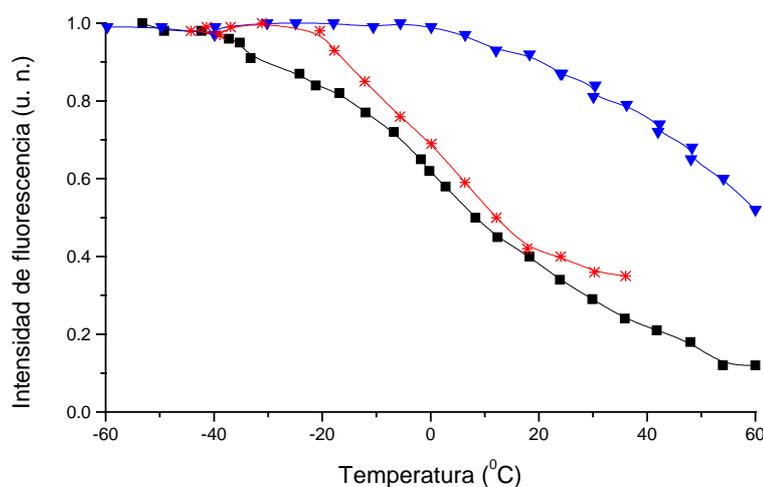


Figura 4.10. Variación de la intensidad de fluorescencia con la temperatura.

—■—DMANS, —*—2-OHDEANS, —▼—DMANBu.

El máximo de emisión también sufre variaciones con la temperatura, debido a los cambios en las propiedades del disolvente. La representación del desplazamiento del máximo de fluorescencia *versus* temperatura (termocromismo) se muestra en la *Figura 4.11*.

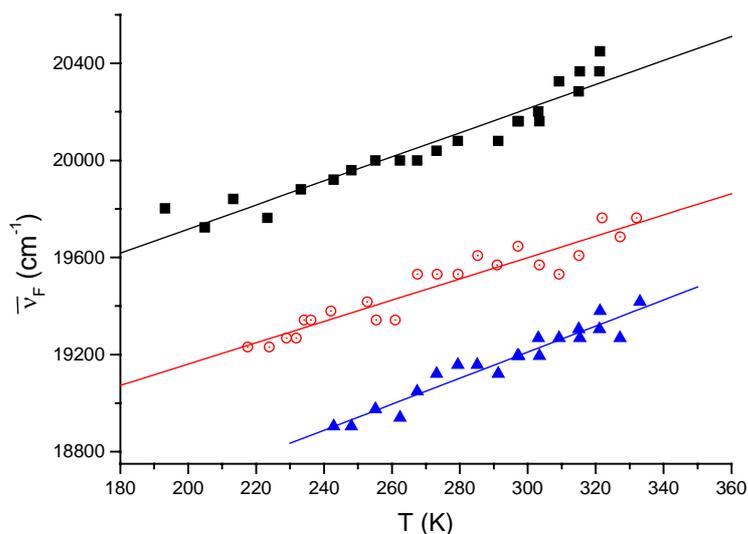


Figura 4.11. Representación de la variación del máximo de fluorescencia ($\bar{\nu}_F$ - frecuencia máxima) con la temperatura para: —DMANS, ——2-OHDEANS, —DMANBu.*

Los desplazamientos solvatocrómicos constituyen una medida de la influencia del medio en los estados energéticos de las moléculas. La temperatura es otro factor que debe ser considerado¹⁷. El máximo de emisión también sufre desplazamientos debido a los cambios que la variación de la temperatura provoca en propiedades del disolvente, como son la constante dieléctrica y el índice de refracción. Estos cambios se pueden describir por medio de la *ecuación [4.8]*:

$$\frac{\Delta \bar{\nu}_F}{\Delta T} = \frac{\mu_e (\mu_e - \mu_g)}{4\pi\epsilon_0 hc \alpha^3} \frac{\Delta f(D)}{\Delta T} \quad [4.8]$$

¹⁷ P. Suppan; *J. Luminiscence*, **33**, 29, 1985.

A partir de las pendientes calculadas en la *Figura 4.11* y teniendo en cuenta la **ecuación [4.8]**, se puede calcular el momento dipolar en el estado excitado para las sondas DMANS, 2-OHDEANS y DMANBu, tomando los valores de volumen molecular calculados, previamente, con métodos semiempíricos. Los valores obtenidos se presentan en la *Tabla 4.3* y se observa que se ajustan a los calculados en el apartado anterior, en el estudio del solvatocromismo.

Tabla 4.3. Momentos dipolares en el estado excitado (μ_e), pendientes en las representaciones del termocromismo (ecuación 8) junto con los volúmenes moleculares (V) calculados para las sondas fluorescentes: DMANS, 2-OHDEANS y DMANBu.

	Pendiente ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	V (Å^3)	μ_e (D)
DMANS	5.32	258	31.0
2-OHDEANS	4.39	266	29.8
DMANBu	5.28	287	32.3

$$\Delta f(D)/\Delta T = 3.89 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ para hexano.}$$

Se ha analizado el desplazamiento de los dos máximos observados en los espectros de fluorescencia, obteniéndose la misma pendiente y, por lo tanto, el mismo momento dipolar, lo que indica que la naturaleza del estado excitado responsable de la emisión, es la misma; confirmando, por otra parte, que las dos bandas de fluorescencia observadas en hexano, son debidas a la estructura vibracional.

4.4. Solvatocromismo para las sondas derivadas del NBD.

Los espectros de absorción y emisión de las sondas derivadas del 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol (NBD), se han registrado en distintos disolventes a temperatura ambiente. Los valores de los máximos de absorción y emisión, así como el rendimiento cuántico de fluorescencia, se resumen en la *Tabla 4.4*.

Tabla 4.4. Características de absorción y emisión para las sondas derivadas del NBD.

Disolvente	$E_T(30)$	NBD-NEtOH			NBD-NEt ₂			NBD-Acr		
		λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F	λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F	λ_{abs}	λ_{em}	ϕ_F
Ciclohexano	30.9	n.s.	n.s.	n.s.	450	510	0.21	448	497	0.10
Hexano	31.0	n.s.	n.s.	n.s.	450	516	0.18	441	498	0.04
CCl ₄	32.4	n.s.	n.s.	n.s.	--	--	--	448	496	0.37
Tolueno	33.9	466	519	--	465	515	0.34	460	514	0.42
Éter etílico	34.5	460	519	0.12	463	513	0.08	456	511	0.15
Dioxano	36.0	470	522	--	470	522	$7 \cdot 10^{-3}$	461	519	0.44
THF	37.4	475	528	0.02	473	526	0.01	469	521	0.08
EtOAc	38.1	472	530	0.02	472	522	$9 \cdot 10^{-3}$	462	521	0.09
Cloroformo	39.1	472	522	0.11	477	523	0.06	465	519	0.46
CH ₂ Cl ₂	40.7	477	526	0.05	480	525	0.01	469	519	0.24
Acetona	42.2	479	537	0.01	--	--	--	471	526	0.02
Acetonitrilo	45.6	483	532	$4 \cdot 10^{-3}$	485	529	$2 \cdot 10^{-3}$	474	524	0.02
Isopropanol	48.4	475	527	$< \cdot 10^{-3}$	--	--	--	467	--	--
Butanol	50.2	477	527	$< \cdot 10^{-3}$	--	--	--	466	--	--
Etanol	51.9	477	531	$< \cdot 10^{-3}$	--	--	--	469	--	--
Metanol	55.4	479	534	$7 \cdot 10^{-3}$	--	--	--	474	--	--
Agua	63.1	500	542	$1 \cdot 10^{-3}$	n.s.	n.s.	--	n.s.	n.s.	--

n.s.: No soluble

--: No medido

Las características de absorción de varios derivados de 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol, han sido estudiadas en trabajos anteriores¹⁸, observándose tres bandas: (i) una, debida al anillo aromático, con máximo a 225 nm; (ii) otra, entre 300 y 360 nm, asignada a la transición π, π^* y, por último, (iii) una banda entre 410-430 nm, asociada a la transferencia de carga (CT) entre el grupo amino (donador de electrones) y el grupo nitro (aceptor). La influencia del disolvente en la banda a mayor longitud de onda se observa en la *Tabla 4.4*. Los resultados ponen de manifiesto que, al aumentar la polaridad del medio, se produce un ligero desplazamiento batocrómico de la absorción, para todos los derivados sintetizados.

Por otra parte, los espectros de emisión presentan una sola banda, que también sufre un desplazamiento batocrómico, al aumentar la polaridad del disolvente (*Figura 4.12*), aunque mucho menor que en el caso de los derivados de estilbeno, estudiados en

los apartados anteriores. Para las sondas solubles en ciclohexano (NBD-NEt₂ y NBD-Acr), se observa estructura vibracional, que desaparece al aumentar la polaridad.

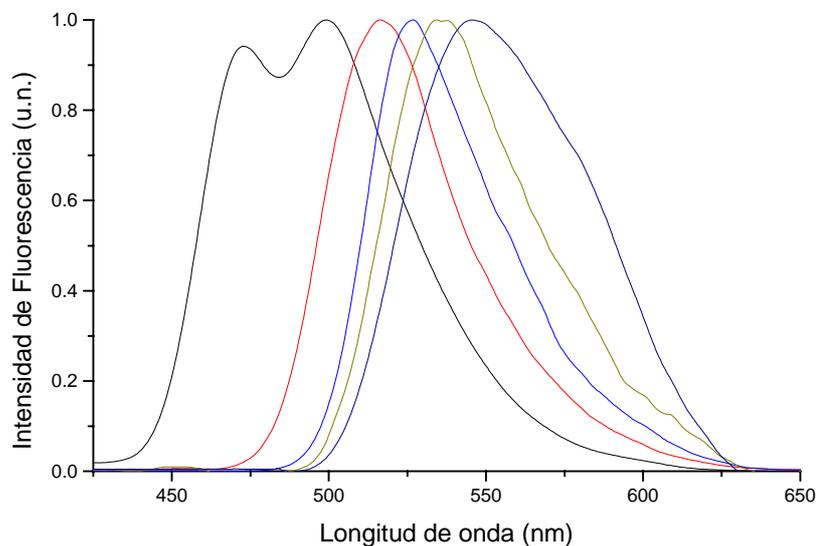


Figura 4.12. Espectros de emisión del NBD-Acr en distintos disolventes.
(—ciclohexano, —hexano, —CCl₄, —AcOEt y —CHCl₃)

A partir de los espectros de emisión, se han determinado los rendimientos cuánticos de fluorescencia para las sondas sintetizadas, observándose una disminución de éste al aumentar la polaridad del medio (*Tabla 4.4*). En disolventes próticos se han obtenido rendimientos cuánticos inferiores, hecho que pueden explicarse por las fuertes interacciones específicas que se establecen entre disolvente y soluto.

En la *Figura 4.13* se compara el desplazamiento solvatocrómico del máximo de absorción y de emisión del NBD-NEtOH, en función de la polaridad del disolvente, expresada utilizando la escala empírica E_T(30).

¹⁸ H. Heberer, H. Matschiner; *J. Prakt. Chem.* **328**, 261, 1986.

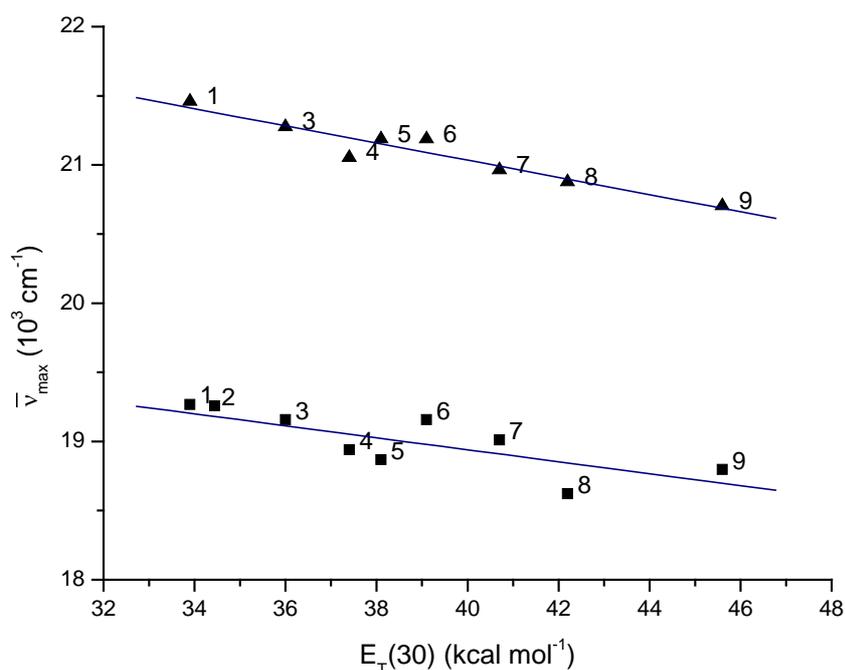


Figura 4.13. Representación del máximo de absorción (σ) y emisión (ν) para el NBD-NEtOH en distintos disolventes: 1- tolueno, 2- éter, 3- dioxano, 4- THF, 5- AcOEt, 6- CHCl₃, 7- CH₂Cl₂, 8- acetona, 9- CH₃CN.

El desplazamiento del máximo de emisión de fluorescencia hacia el rojo indica que el estado excitado singlete de menor energía es polar. Se observa que el efecto del disolvente es muy pequeño en comparación con el obtenido para los derivados D- π -A diarilpolienos, tal y como se refleja en las ecuaciones siguientes:

$$\bar{\nu}_F = 36,11 \cdot 10^3 - 5,25 \cdot 10^2 \cdot E_T(30) \quad \text{para DMANS}$$

$$\bar{\nu}_F = 21,16 \cdot 10^3 - 5,30 \cdot 10^1 \cdot E_T(30) \quad \text{para NBD-NEt}_2$$

Cuando comparamos los derivados de estilbeno y los de NBD, la pendiente de la ecuación solvatocrómica para éste último, es un orden de magnitud inferior. Esto indica también que la variación del momento dipolar, desde el estado fundamental al estado excitado, no es tan alta para los derivados de 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol como la calculada para las sondas estudiadas anteriormente. La determinación de los momentos dipolares en el estado excitado, utilizando las ecuaciones de Lippert, no fue posible puesto que las representaciones del efecto solvatocrómico no presentaban un buen ajuste

linear y, por tanto, el método de las pendientes conducía a valores con un elevado error en su determinación. Esto se ha atribuido al hecho de que la emisión presenta una única banda, que no se corresponde con la imagen especular del espectro de absorción, ni del de excitación (3 bandas) y, por tanto, los desplazamientos de Stokes calculados no tienen significado práctico para estos fines.

Así mismo, se ha observado la dependencia de las características de emisión con la viscosidad del medio. Este comportamiento se ha interpretado asumiendo la formación de un estado excitado de transferencia de carga intramolecular TICT por rotación del grupo amino alrededor del enlace C-N¹⁹. Sin embargo, el grupo amino es un rotor de pequeño tamaño y, por tanto, su rotación depende principalmente de variaciones de la fracción de volumen libre más que de cambios en la viscosidad²⁰.

4.5. Solvatochromismo en las sondas tipo D- π -A⁺X.

En la *Tabla 4.5*, se detallan los máximos de absorción y emisión para estas sondas en distintos disolventes. La estructura química de las mismas se mostró en el **Capítulo III**. Las características de absorción y emisión de fluorescencia en disolventes apolares no pudieron ser determinadas debido a su baja solubilidad.

Tabla 4.5. Características de absorción y emisión para las sondas tipo D- π -A⁺X.

Disolvente	E _T (30)	Py-1		Sty-7		DMASBT-I		DMASP-Br	
		λ_{abs}	λ_{em}	λ_{abs}	λ_{em}	λ_{abs}	λ_{em}	λ_{abs}	λ_{em}
Dioxano	36.0	466	--	578	686	537	590	456	527
THF	37.4	478	645	570	689	531	598	470	580
AcOEt	38.1	467	636	562	678	527	598	461	580
Cloroformo	39.1	504	628	601	678	551	591	498	564
CH ₂ Cl ₂	40.7	532	650	624	680	551	590	523	601
Acetona	42.2	472	655	551	688	522	599	474	608
Acetonitrilo	45.6	478	652	560	692	523	599	477	605

λ en nm.

¹⁹ M. Belletête, G. Lessard, G. Durocher; *J. Lumin.*, **42**, 337, 1989.

Las sales derivadas de benzotiazolio (Sty-7 y DMASBT-I) presentan sus máximos de absorción a mayores longitudes de onda que los derivados de piridinio (es decir, Py-1 y DMASP-Br), siendo de interés cuando se requiera excitar selectivamente el fluoróforo, evitando la emisión de fluorescencia por parte de otros compuestos presentes en la formulación que, en general, presentarán absorciones más energéticas. Se observa desplazamiento solvatocrómico de la emisión de fluorescencia hacia el rojo (*Figura 4.14*), aunque menos acusado que el que presentaban los dos grupos de sondas anteriormente comentados. En cloroformo y diclorometano, se produce un fuerte desplazamiento del máximo de absorción hacia el rojo, que se debe a la estabilización del estado excitado por disolventes con electrones muy polarizables, capaces de reorganizarse tan rápidamente sobre el soluto que influyen en su espectro de absorción²¹.

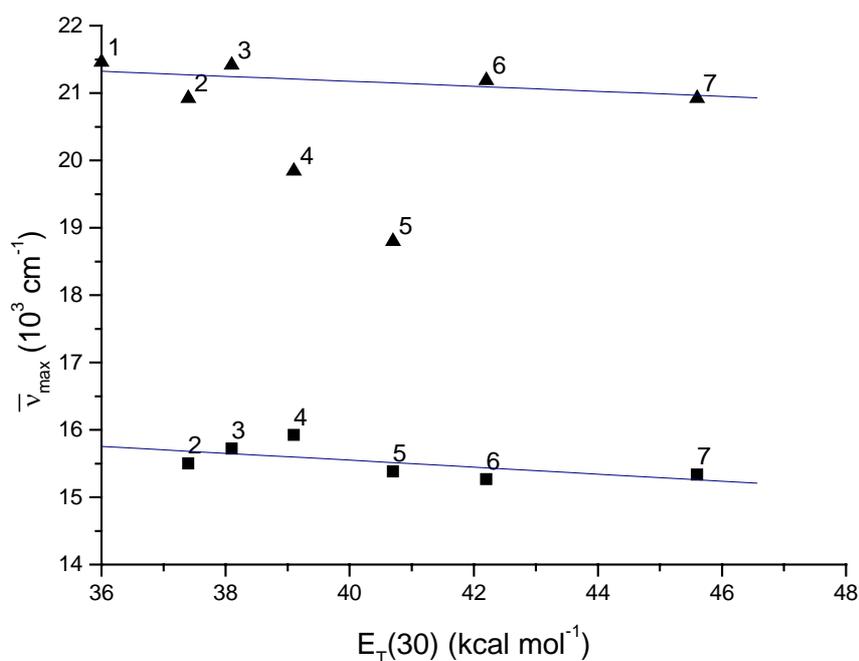


Figura 4.14. Desplazamiento solvatocrómico del máximo de absorción (σ) y de emisión (ν) para la sonda Py-1 en diferentes disolventes: 1- dioxano, 2- THF, 3- AcOEt, 4- CHCl₃, 5- CH₂Cl₂, 6- acetona, 7- acetonitrilo

²⁰ R.O. Loufty, B.A. Arnold; *J. Phys. Chem.*, **86**, 4205, 1982.

²¹ C. Reichardt; “*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*”, 2nd ed.; VCH Weinheim 1988; Chap. 6

4.6. Sensibilidad al cambio de pH para las sondas tipo D- π -A⁺X⁻.

La corrosión y picado de superficies son procesos de enorme importancia puesto que disminuyen el periodo de uso de un material en determinadas. En estos procesos, se producen cambios en el pH durante las primeras etapas del proceso, mucho antes de que el daño se manifieste externamente. Por tanto, los compuestos fluorescentes que sean sensibles a cambios en el pH serán sensores capaces de detectar, *a priori*, los procesos primarios que dan lugar a la corrosión o picado, mucho antes de que se produzca una pérdida significativa de propiedades.

En la bibliografía, aparecen algunos ejemplos de compuestos que presentan separación total de cargas en el estado fundamental y que muestran cierta sensibilidad a los cambios de pH en su microentorno²²; por este motivo, las sales tipo D- π -A⁺X⁻ se presentaron como posibles sensores para determinar estas variaciones.

El cambio en el espectro de emisión, en la zona de pH estudiada (1-12), se aprecia claramente en la *Figura 4.15*, donde se muestran los espectros de luminiscencia para las sondas: Py-1 en distintas disoluciones acuosas de pH fijo, obtenido adicionando volúmenes conocidos de HCl o NaOH y determinado mediante un electrodo calibrado.

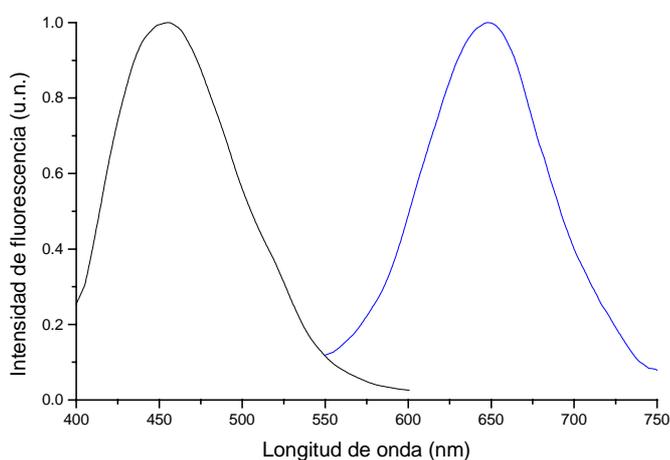


Figura 4.15. Espectros de emisión para Py-1 a —pH=1 y —pH=12.

²² A.A. Panova, P. Pantano, D.R. Walt; *Anal. Chem.*, **69**, 1635-1641, 1997

Esta familia de compuestos actúa como los indicadores ácido-base, y presentan un espectro de luminiscencia muy similar en la mayor parte de la escala de pH y, a partir de un valor determinado, cambian bruscamente. Este hecho se produce tanto en el espectro de absorción como en el de emisión, y se puede apreciar en las Figuras 4.16 y 4.17.

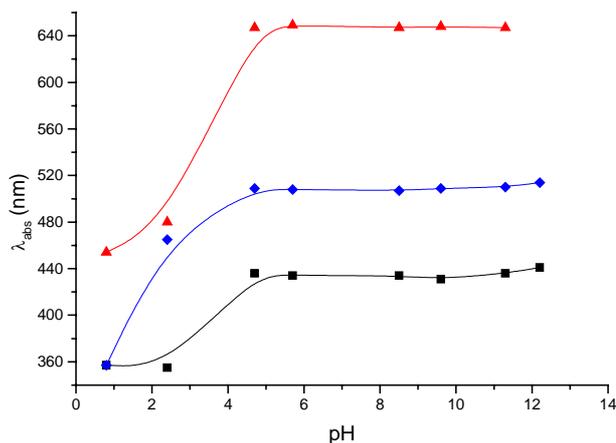


Figura 4.16. Variación del máximo de absorción con el pH para las sondas ν Py-1, σ Sty-7 y υ DMASBT-I.

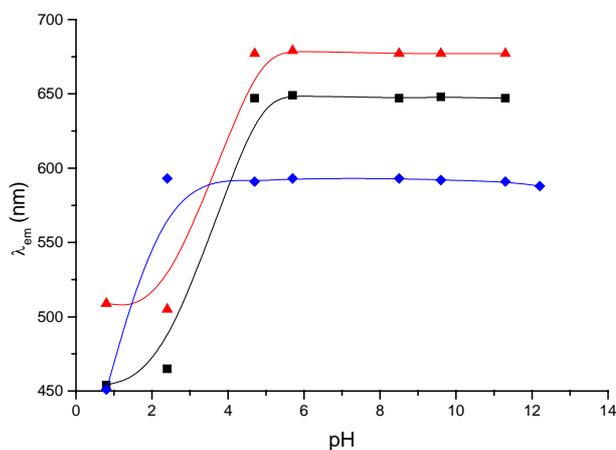


Figura 4.17. Variación del máximo de emisión con el pH para las sondas ν Py-1, σ Sty-7 y υ DMASBT-I.

4.7. Desplazamientos de Stokes.

En moléculas con grupos donadores de electrones, la excitación de S_0 a S_1 produce una pérdida de carga electrónica en este grupo funcional, que se inhibe cuando existe protonación. Esto provoca que la diferencia energética entre S_0 y S_1 sea mayor en las especies conjugadas con mayor grado de protonación. Como consecuencia, la absorción y fluorescencia se desplazan a menor longitud de onda, lo que indica que la basicidad disminuye (y la acidez aumenta) al pasar del estado fundamental al S_1 .

Por otra parte, hay que tener en cuenta los posibles intercambios del contranión X^- al ajustar el pH del medio con el ácido clorhídrico o hidróxido sódico.

En la selección de las sondas fluorescentes para llevar a cabo el estudio cinético de reacciones de polimerización de monómeros y adhesivos acrílicos se han considerado:

- La compatibilidad de la formulación final.
- El rendimiento cuántico de fluorescencia.
- El desplazamiento de Stokes (diferencia de energía entre el máximo de emisión y el máximo de absorción).

Así, en principio, es necesario que las sondas seleccionadas presenten desplazamientos altos para evitar el solapamiento de los espectros de emisión de la sonda y el adhesivo. En la *Tabla 4.6* se muestran los desplazamientos de Stokes para las sondas empleadas en este Trabajo, en distintos disolventes.

Tabla 4.6. Desplazamientos de Stokes de las sondas fluorescentes en distintos disolventes.

Sonda fluorescente	Desplazamiento de Stokes (cm ⁻¹)					
	Hexano	Éter	THF	AcOEt	EtOH	H ₂ O
DMANS	3952	6224	6860	7079	n.s.	n.s.
2-OHDEANS	4036	5233	5579	6061	n.s.	n.s.
DMANBu	4539	6185	7010	7126	n.s.	n.s.
NBD-NEtOH	n.s.	2471	2113	2318	2077	1549
NBD-NEt ₂	2842	2105	2130	2029		
NBD-Acr	2595	2360	2128	2451		n.s.
Py-1	n.s.	n.s.	5417	5690	5186	7485
Sty-7	n.s.	n.s.	3030	3044	2789	2978
DMASBT-I	n.s.	n.s.	2110	2253	1983	2754
DMASP-Br	n.s.	n.s.	4035	4450	3840	n.s.

n.s.: no soluble

Hay que recordar, en este punto, que es posible seleccionar un amplio intervalo de longitudes de onda de excitación (350-570 nm) eligiendo la sonda fluorescente más adecuada (Tablas 4.1, 4.4 y 4.5). En general, no se ha observado solapamiento del espectro de emisión de la sonda con el del monómero o adhesivo; excepto en algunos casos en los que la excitación se lleva a cabo a longitudes de onda menores (355nm), región UV en la que absorbe alguno de los componentes del adhesivo Loctite 350. Los mayores desplazamientos de Stokes se observan en los derivados diarilpoliénicos y en las sales que contienen iones piridinio (Py-1 y DMASP-Br); mientras que aquellas que contienen iones benzotiazolio muestran los desplazamientos más bajos, junto con los derivados de 7-nitro-benz-2-oxa-1,3-diazol.

Capítulo V

FOTOPOLIMERIZACIÓN DE MONOMEROS ACRILICOS. ESTUDIO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO MEDIANTE FLUORESCENCIA Y CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

- 5.1.- INTRODUCCIÓN
- 5.2.- ESTUDIO Y SEGUIMIENTO DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS ACRILICOS. VARIACION DEL VOLUMEN LIBRE
- 5.3.- ESTUDIO Y SEGUIMIENTO DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS ACRILICOS ACOPLAMIENTO CALORIMETRO-FLUORIMETRO.

5. Fotopolimerización de monómeros acrílicos. Estudio y seguimiento del proceso mediante fluorescencia y calorimetría diferencial de barrido.

5.1. Introducción.

La “observación” y estudio del entorno molecular de un compuesto de bajo peso molecular por medio de su fluorescencia ha tenido una extensa aplicación en química¹ y, más en concreto, en el área de Polímeros. Para ello se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de numerosas sondas fluorescentes para examinar propiedades específicas del microentorno, como pueden ser polaridad, microviscosidad, pH, etc... En las reacciones de polimerización, la movilidad del medio sufre importantes modificaciones al pasar de un monómero líquido a un sólido viscoso o vítreo. Así, en su estudio mediante métodos basados en fluorescencia, la idea consiste en aplicar compuestos fluorescentes que necesitan un volumen de reacción en el estado excitado para obtener información de la movilidad molecular en el material. Así, por ejemplo, se han utilizado sondas de excímero en el estudio de la polimerización de metacrilato² y epóxidos³. La formación de excímero depende de la viscosidad del medio, puesto que una molécula en estado excitado tiene que migrar hacia una segunda en estado fundamental, dando lugar a una banda de fluorescencia ancha, sin estructura, desplazada a mayores longitudes de onda. También es posible la formación de excímeros intramoleculares, como se observa en el caso de α, ω -bis-(1-pirenil)alcanos⁴. En general, requieren un volumen de reacción grande y, por tanto, no pueden aplicarse en materiales muy rígidos, debido a que la movilidad molecular en éstos está muy restringida⁵.

¹ J.F. Rabek; “*Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*”; John Wiley & Sons. Chichester, U.K., 1987, cap. 4.

² (a) K.E. Miller, E.L. Burch, F.D. Lewis, J.M. Torkelson; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2625, 1994. (b) O. Valdes-Aguilera, C.P. Pathak, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **23**, 689, 1990.

³ F.W. Wang, R.E. Lowry, W.J. Pummer, B.M. Fanconi, E.S. Wu; *ACS Symp. Ser.*, **358**, 454, 1987.

⁴ F.W. Wang, R.E. Lowry, W.H. Grant; *Polymer*, **25**, 690, 1984.

⁵ L. Bokobza, E. Pajot-Augy, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent; *Polym. Photochem.*, **5**, 191, 1984.

Loufty⁶ fue el primero en desarrollar un método basado en medidas de fluorescencia para el seguimiento de la polimerización de metacrilato de metilo; investigando el progreso de la reacción mediante la utilización de diferentes derivados dialquilamino-bencilidenmalodinitrilos como sondas fluorescentes. La desactivación del estado excitado singlete de estas sondas se atribuyó a relajación torsional⁷, dando lugar a la formación de estados de transferencia de carga intramolecular (ICT). Los factores del microentorno que restringen la rotación molecular interna conducen a una disminución de la constante de velocidad no-radiativa y, como consecuencia, aumenta el rendimiento de fluorescencia. Torkelson⁸ investigó relajaciones moleculares en polímeros utilizando el mismo tipo de sondas fluorescentes. En general, estas sondas requieren un volumen de reacción menor que el de las sondas de excímero y su eficiencia depende del volumen de Van der Waals del grupo rotor en la molécula. De esta manera, se establece una correlación entre el volumen de la reacción y el volumen libre accesible de la matriz polimérica⁹.

Las sondas TICT contienen un grupo donador de electrones y otro aceptor, conjugados a través de un sistema aromático, D- π -A. Cuando se excita el cromóforo se produce una separación intramolecular de la carga, acompañada de rotación del enlace entre ambos grupos, durante el tiempo de vida del estado excitado singlete. Así, pueden existir dos estados excitados singletes: uno, con geometría coplanar y otro, con una conformación perpendicular, que origina la separación de cargas. En el caso de que ambos estados sean emisivos, se observa fluorescencia dual¹⁰, como es el caso de ciertos derivados de 4-(N,N-dimetilamino)benzonitrilos o 4-(N,N-dimetilamino)benzoatos. Estas características hacen a estas sondas sensibles a la polaridad y microviscosidad de su entorno.

Neckers y col.¹¹ han propuesto que los compuestos tipo D- π -A, que presentan un fuerte solvatocromismo en su emisión, deben actuar como sondas fluorescentes sensibles para el estudio de reacciones de polimerización. En general, estas moléculas tienen un

⁶ (a) R.O. Loufty; *Macromolecules*, **14**, 270, 1981. (b) R.O. Loufty; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 825, 1982.

⁷ R.O. Loufty; *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1239, 1986.

⁸ J.S. Royal, J.M. Torkelson; *Macromolecules*, **26**, 5331, 1993; *Macromolecules*, **25**, 1705, 1992.

⁹ R.O. Loufty; *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 1239, 1986.

¹⁰ E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J.A. Miehe; *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons: New York, 1987.

momento dipolar bajo en el estado fundamental, que aumenta considerablemente en el estado excitado como consecuencia de la separación de carga intramolecular (ICT). El espectro de emisión se desplaza hacia el rojo al aumentar la polaridad del disolvente, debido a que la estabilización del estado excitado dipolar es mayor en disolventes polares. En disolventes de baja viscosidad, la movilidad de las moléculas de disolvente, comparada al tiempo de vida de las especies que emiten, es tal que la emisión ocurre desde el estado más relajado. Una representación esquemática de este proceso se muestra en la *Figura 5.1*.

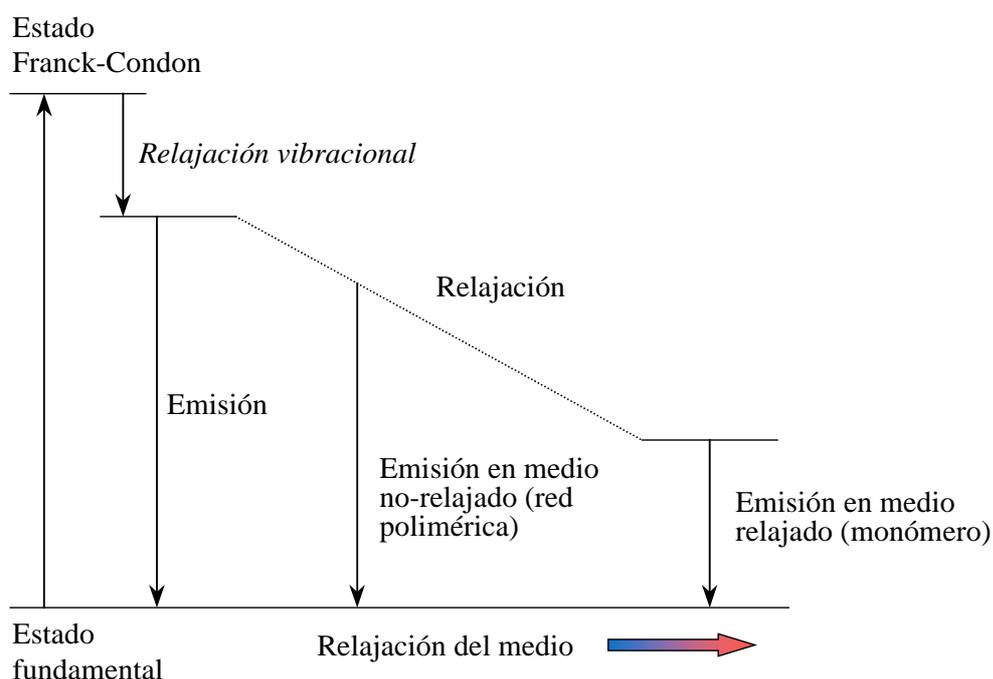


Figura 5.1. Esquema de la relajación desde el estado excitado singlete al estado fundamental, en función del medio.

En medios muy viscosos, la movilidad de las moléculas se reduce drásticamente, de manera que la reorientación del medio no se puede completar en el tiempo de vida del estado excitado. La emisión se produce desde un estado parcialmente relajado a longitudes de onda más cortas que las observadas en un medio totalmente relajado. Así, se puede considerar que la fotopolimerización de monómeros multifuncionales es un proceso que conduce a la inmovilización de las moléculas de monómero al unirse entre

¹¹ W.F. Jager, A.A. Volkers, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **28**, 8153, 1995.

ellas para formar una red polimérica y, por tanto, es de esperar un desplazamiento hipsocrómico de la emisión de sondas fluorescentes solvatocrómicas durante este proceso. La magnitud del desplazamiento de una sonda, en un determinado monómero, dependerá de dos factores: (i) grado de inmovilización de los fragmentos moleculares en la red y (ii) sensibilidad de la sonda a la polaridad del disolvente. La razón para establecer esta correlación entre la sensibilidad de la sonda a la polaridad del disolvente y para el seguimiento de reacciones de polimerización, se basa en la capacidad del estado excitado, fuertemente dipolar de la sonda, a estabilizarse mediante interacciones electrostáticas.

Recientemente, Lees¹² ha mostrado que los complejos organometálicos de metales de transición, que emiten desde estados excitados de transferencia de carga metal→ligando (MLCT), presentan un desplazamiento hacia el azul de la emisión de fosforescencia, cuando aumenta la rigidez del medio (rigidocromismo). Este comportamiento se ha aprovechado para el estudio de las reacciones de polimerización de resinas acrílicas y epoxi.

Además de la utilización de sondas extrínsecas, otros autores han propuesto un método diferente, mediante el seguimiento espectroscópico del agente de curado. Se ha observado que, tanto la fluorescencia¹³ como la fosforescencia de la diamina aromática 4, 4'-diaminodifenil sulfona (DDS), se modifican debido a la conversión de los grupos amino primarios en terciarios, permitiendo un seguimiento eficaz de las reacciones de curado de diversos sistemas epóxidos.

Se han utilizado diferentes métodos para correlacionar los cambios de fluorescencia con el progreso de la reacción de polimerización. Entre ellos cabe citar:

- Intensidad de fluorescencia a una determinada longitud de onda, que requiere de una calibración interna para obviar los problemas debidos a variaciones en las condiciones experimentales de medida. Por ejemplo, mediante el uso de un patrón cuyas características de fluorescencia no se modifiquen durante el proceso¹⁴.
- Razón de intensidades a longitudes de onda diferentes que obvia la calibración¹⁵.

¹² A.J. Lees; *Polymers and Polymer Composites*, **6**, 121, 1998.

¹³ J.C. Song, C.S.P. Sung; *Macromolecules*, **26**, 4818, 1993; idem, **28**, 5581, 1995.

¹⁴ F.W. Wang, R.E. Lowry, B.M. Fanconi; *Polymer*, **27**, 1529, 1986.

¹⁵ (a) R.O. Loufty; *J. Polymer Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 825, 1982.

(b) J.C. Song, A. Torres-Filho, D.C. Neckers; *Radtech. Proc.*, **1**, 338, 1994.

(c) J.C. Song, D.C. Neckers; *Polym. Eng. Sci.*, **36(3)**, 394, 1996.

- Intensidad de fluorescencia integrada entre dos longitudes de onda.
- Longitud de onda en el máximo de emisión. Recientemente, se ha propuesto la medida del primer momento de la transición; $\langle \nu \rangle$, que ofrece excelentes resultados, al tratarse de un método absoluto¹⁶.
- Decaimiento de la emisión de fluorescencia¹⁷.
- Anisotropía, que proporciona información de la movilidad rotacional de las sondas en su microentorno, cuando son excitadas con luz polarizada linealmente¹⁸.
- Transferencia de energía entre dos cromóforos, de manera que uno de ellos desactiva el estado excitado del otro¹⁹.
- Coeficientes de difusión traslacional de la sonda en el sistema polimérico²⁰.

Los datos fotofísicos obtenidos son de naturaleza microscópica, en el sentido de que la sonda “informa” sobre su microentorno. En general, el parámetro de interés en el seguimiento en línea de una reacción de polimerización, en tiempo real, es el grado de conversión; dato que puede ser obtenido por otras técnicas analíticas, que se basan en la medida de variaciones de diferentes parámetros a nivel macroscópico. Por tanto, es de esperar que no se obtengan correlaciones lineales entre las medidas de fluorescencia y el grado de conversión, excepto durante las primeras etapas, en que se alcanzan bajos grados de conversión. Así, en general, las curvas fluorescencia *versus* grado de conversión se han ajustado a funciones polinómicas²¹. Aunque los coeficientes para el ajuste sólo tienen un sentido matemático, proporcionan una información cuantitativa entre los datos de fluorescencia y grado de conversión para cada sistema sonda-polímero.

El empleo de sondas fluorescentes para el estudio de reacciones de fotopolimerización presenta una serie de dificultades adicionales, comparados con las reacciones iniciadas térmicamente. Así, hay que tener en cuenta que: (i) las bandas de

(d) R. Vatanparast, S. Li, K. Hakala, H. Lemmetyinen, *Macromolecules*, **33**, 438, 2000.

¹⁶ F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *¿????¿*

¹⁷ (a) B. Strehmel, V. Strehmel, M. Younes; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1367, 1999. (b) F.W. Wang, R. E. Lowry, R.R. Cavanagh; *Polymer*, **26**, 1657, 1985.

¹⁸ S.F. Scarlata, J.A. Ors; *Polym. Commun.*, **27**, 41, 1986.

¹⁹ (a) F.M. Winnik; *Macromolecules*, **23**, 1647, 1990.

(b) C.T. Chen, H. Morawetz; *Macromolecules*, **22**, 159, 1989.

²⁰ F.W. Wang, E.-S. Wu; *Polym. Commun.*, **28**, 73, 1987.

²¹ (a) D.C. Neckers, J.C. Song, A. Torres- Filho, W.F. Jager, Z.J. Wang (to Spectra Group Limited) U.S. Pat. 5,606,171 15, 1995.

(b) W.F. Jager, A. Lungu, D.Y. Chen, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **30**, 780, 1997.

absorción y emisión de las sondas pueden interferir con las del fotoiniciador y (ii) las longitudes de onda empleadas para fotoiniciar la reacción de polimerización pueden inducir la fotodegradación de la sonda. Sin embargo, diferentes autores, que han llevado a cabo una selección de sondas fluorescentes adecuada, han aplicado este método con éxito en el seguimiento de reacciones de fotopolimerización²²; lo que implica que no es necesario el diseño y preparación de nuevas sondas fluorescentes para el estudio de estos procesos. Además, la utilización de sondas fluorescentes permite la determinación de eficiencias relativas de fotoiniciadores de polimerización²³, lo que facilita la selección de iniciadores para alcanzar las propiedades requeridas del producto final.

En este **Capítulo**, se detallan los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de polimerización de monómeros acrílicos, mediante el seguimiento de las variaciones de fluorescencia, durante el proceso, de las sondas presentadas anteriormente. Así mismo, estas reacciones se han estudiado mediante una técnica convencional, como es la calorimetría diferencial de barrido. La irradiación de la muestra se lleva a cabo en el mismo calorímetro, lo que permite determinar el grado de conversión durante la irradiación. Sin embargo, las medidas de fluorescencia se registraron en forma discontinua, en las primeras experiencias realizadas (apartado **5.2**). En general, las reacciones de fotopolimerización son procesos rápidos que transcurren en periodos de tiempo que pueden ser desde segundos hasta unos pocos minutos. Además, la conversión crece, por reacción en la oscuridad, aunque más lentamente. Por estas razones hemos considerado necesario el acoplamiento de ambas técnicas: fotocalorimetría y fluorescencia para medir simultáneamente fluorescencia y conversión, durante la polimerización radical fotoiniciada de varios monómeros acrílicos. Para ello, se ha diseñado y construido un accesorio especial que permite conectar el calorímetro diferencial de barrido con el espectrofluorímetro, tal y como se detalla en el apartado **5.3**.

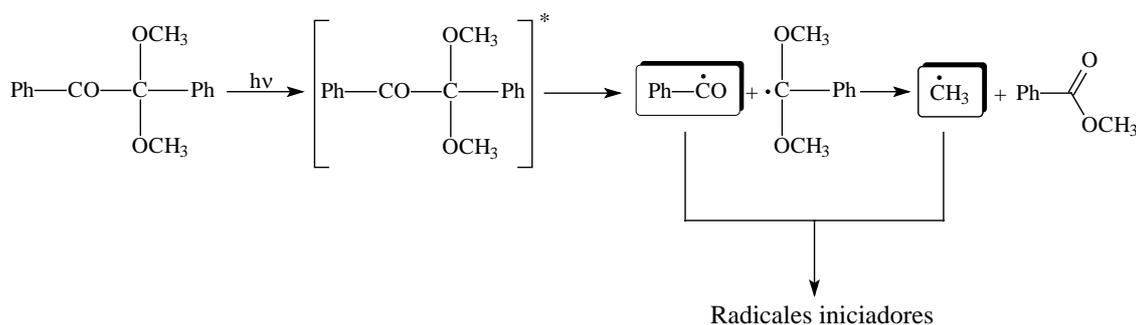
²² (a) Z. J. Wang, J.C. Song, R. Bao, D.C. Neckers; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 325, 1996.

(b) J. Paczkowski, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **25**, 548, 1992.

²³ S. Hu, R. Popielarz, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **31**, 4107, 1998.

5.2. Estudio y seguimiento de la fotopolimerización de monómeros acrílicos. Variación del volumen libre.

Se ha llevado a cabo la fotopolimerización en bloque de monómeros acrílicos, en presencia de sonda fluorescente, con una concentración muy baja de ésta última: 10^{-5} M. Para este estudio se han seleccionado dos tipos de monómeros: monometacrilato (metacrilato de 2-etilhexilo, EHMA) y diacrilato (diacrilato de 1,6-hexanodiol, HDDA) que dan lugar a polímeros lineales y a redes entrecruzadas, respectivamente. Se ha utilizado un fotoiniciador comercial *Tipo I* de fragmentación: 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona (*Irgacure 651*), para generar los radicales primarios capaces de iniciar la reacción de polimerización. El mecanismo de fotofragmentación y generación de radicales, por este fotoiniciador, ha sido ampliamente estudiado^{24,25,26} y se muestra en el *Esquema 5.1*.



Esquema 5.1. Mecanismo de fotofragmentación del iniciador comercial 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona (Irg 651).

Las formulaciones se han fotopolimerizado a 40 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, en un calorímetro diferencial de barrido *Shimadzu*, que ha sido modificado en nuestros laboratorios, mediante el diseño y construcción (en este Trabajo), de un accesorio que permite la irradiación de la muestra en el interior del mismo y el registro de la variación

²⁴ L.H. Carlblom, S.P. Pappas; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1381, 1977.

²⁵ S.P. Pappas, A.K. Chattopadhyay; *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6484, 1973.

²⁶ J.P. Fouassier, A. Merlin; *J. Photochem.*, **12**, 17, 1980.

entálpica. La calorimetría diferencial de barrido ha sido una de las técnicas más empleadas en el estudio de las cinéticas de polimerización^{27,28,29}; conocido el calor total de reacción se pueden obtener las curvas conversión-tiempo. Uno de los objetivos del presente Trabajo se centra en correlacionar los cambios de emisión de fluorescencia de las sondas seleccionadas con el grado de conversión del sistema, determinado en este caso mediante DSC. Hay que señalar que, inicialmente, las medidas de fluorescencia se llevaron a cabo en discontinuo, retirando la correspondiente cápsula del calorímetro a diferentes tiempos de irradiación y permitiendo, antes de realizar la medida, que la muestra se termostatizara a temperatura ambiente.

Se han elegido dos parámetros de fluorescencia para describir los cambios en la emisión durante la reacción de fotopolimerización: el **área de la banda de fluorescencia** (fluorescencia integrada) y el desplazamiento del **máximo de emisión**. En la *Figura 5.2* se muestra la variación del espectro de emisión de la sonda DMANBu durante la fotopolimerización del monómero monofuncional EHMA.

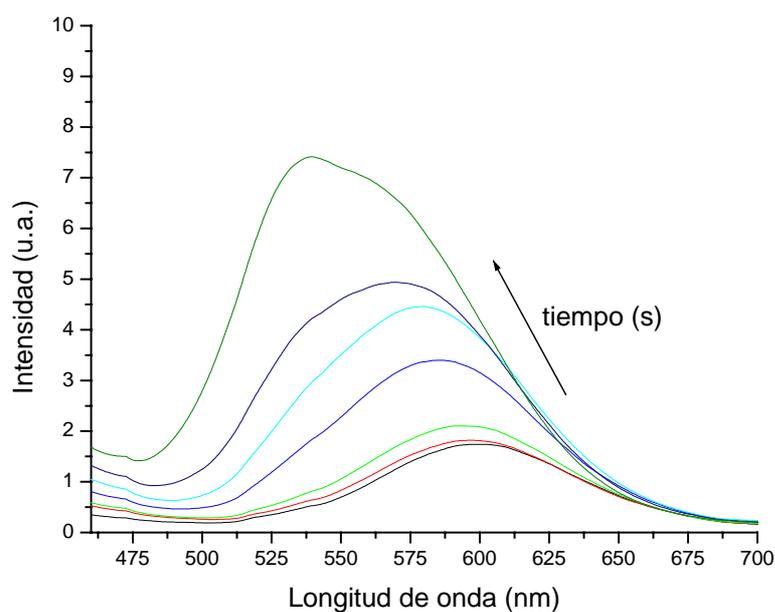


Figura 5.2. Espectro de emisión de fluorescencia de DMANBu durante la irradiación de EHMA en presencia de Irgacure 651.

²⁷ C. Peinado, E.F. Salvador, F. Catalina, A.E. Lozano; *Polymer*, en prensa

²⁸ B. Serrano, B. Levenfeld, J. Bravo, J. Baselga; *Polym. Eng. Sci.*, **36(2)**, 175-81, 1996.

²⁹ F. Catalina, J.M. Tercero, C. Peinado, R. Sastre, J.L. Mateo; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **50**, 249, 1989

Se observa que el máximo del espectro de emisión se desplaza a menores longitudes de onda y la intensidad de fluorescencia aumenta durante la polimerización fotoiniciada de EHMA. Este efecto fotofísico está cuantitativamente relacionado con los cambios en el mecanismo de relajación, que se producen por el aumento de la rigidez en el microentorno de la sonda fluorescente al aumentar la proporción de polímero respecto de la de monómero, y el consecuente descenso de volumen libre, que se produce en el medio.

Se ha calculado la fracción de volumen libre del medio (V_f) utilizando la expresión general, derivada por Bueche³⁰, para un sistema polímero-disolvente (**ecuación [5.1]**).

$$V_f = 0.025 + \alpha_p(T - T_{gp})V_p + \alpha_d(T - T_{gd})V_d \quad [5.1]$$

donde α es el **coeficiente de expansión**, T_g es la **temperatura de transición vítrea** y T la temperatura. Los subíndices **p** y **d**, indican “**polímero**” y “**disolvente**”, respectivamente. En nuestros experimentos de fotopolimerización en bloque, el monómero actúa como disolvente del polímero y cada punto de la curva conversión-tiempo se ha considerado como una disolución del polímero en el monómero. El valor de α se aproxima a $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para la mayoría de los polímeros y a $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para la mayoría de los disolventes³¹. Los valores de T_{gd} para el metacrilato de 2-etilhexilo (EHMA) y para el diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), se han calculado haciendo uso de la expresión que relaciona la T_g y la T_m ($T_g = 2/3 T_m$)³², resultando ser de -124°C para el EHMA y -93°C para el HDDA. Las temperaturas de transición vítrea de sus correspondientes homopolímeros se determinaron mediante análisis mecano-dinámico: -10°C para poli(EHMA) y 142°C para poli(HDDA). Hay que señalar que las reacciones de fotopolimerización se realizaron a 40°C ; sin embargo, la emisión de fluorescencia se

³⁰ F. Bueche, F.N. Kelley; *J. Polym. Sci.*, L: 549, 1961.

³¹ R.O. Loufty; *Macromolecules*, **14**, 270-275, 1981.

³² D.W. Van Krevelen; “*Properties of Polymers: their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*”, 3rd Ed, Elsevier, p. 535-582, 1990.

midió a temperatura ambiente y, por esta razón, la temperatura tomada para calcular la fracción de volumen libre, a diferentes grados de conversión, fue 20°C.

En la *Figura 5.3* se muestra la variación que sufre el área de emisión de las sondas DMANS y DMANBu durante la fotopolimerización del monómero monofuncional EHMA, junto con la variación de la fracción de volumen libre que se produce durante la reacción.

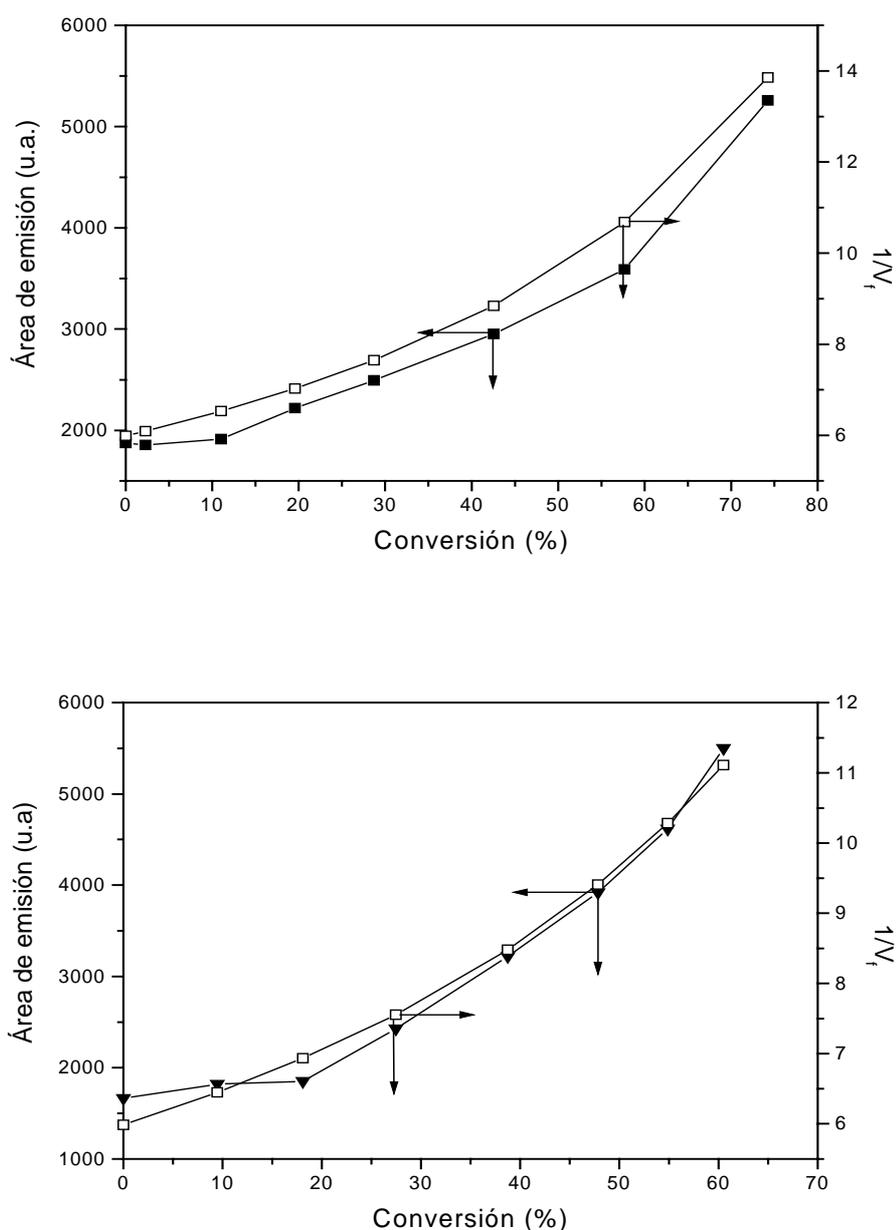


Figura 5.3. Variación del área de emisión para las sondas DMANS (v) y DMANBu (τ) y variación de la fracción de volumen libre (□) durante la fotopolimerización de EHMA

Se observa que no existe una correlación lineal entre la variación de fluorescencia y la conversión alcanzada; sin embargo, las curvas fluorescencia-conversión muestran la misma tendencia que las representaciones de la fracción de volumen libre en función de la conversión (*Figura 5.3*). Cuando el proceso de relajación no radiativo de los estados excitados de las sondas transcurre mediante rotación de enlaces, como en este caso, la constante de velocidad no radiativa, k_{nr} , es función de la fracción de volumen libre, V_f , según la **ecuación [5.2]**.

$$k_{nr} = k_{nr}^0 \cdot \exp\left(-\beta \frac{V_0}{V_f}\right) \quad [5.2]$$

donde k_{nr}^0 es la constante de relajación no radiativa intrínseca de la molécula, V_0 es la fracción de volumen ocupada por el fluoróforo y β una constante que depende de cada fluoróforo particular.

El rendimiento cuántico de fluorescencia viene expresado por la **ecuación [5.3]**.

$$\phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad [5.3]$$

Al combinar las **ecuaciones [5.2]** y **[5.3]**, se obtiene una expresión del rendimiento cuántico de fluorescencia en función de la fracción de volumen libre, la **ecuación [5.4]**.

$$\phi_F = \frac{k_r}{k_{nr}^0} \cdot \exp\left(\beta \frac{V_0}{V_f}\right) \quad [5.4]$$

De acuerdo con esta ecuación, se obtendría una correlación lineal al representar el logaritmo neperiano del área de emisión frente a la inversa de la fracción de volumen libre, siendo la pendiente de esta representación, un parámetro característico de la sonda fluorescente considerada. Dichas rectas se muestran en la *Figura 5.4*, donde se observa que la pendiente de la representación correspondiente al DMANBu es mayor que la del

DMANS; como esta pendiente es proporcional a la sensibilidad, podemos concluir que el DMANBu presenta mayor sensibilidad cuando se utiliza para seguir la variación de volumen libre que se produce durante la polimerización de EHMA.

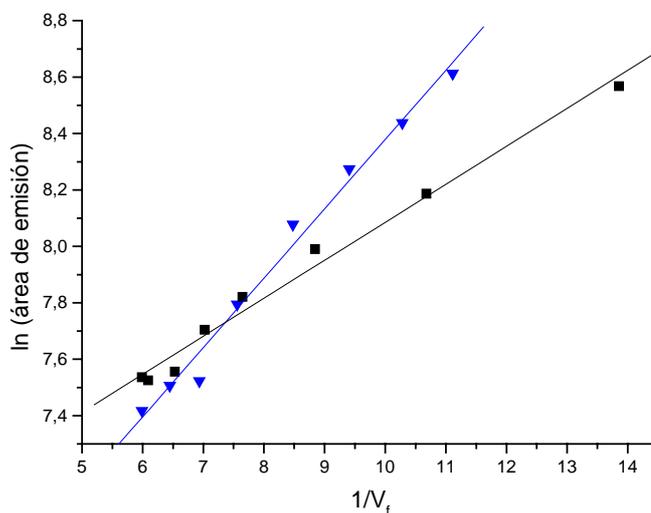


Figura 5.4. Representación del logaritmo del área de emisión para DMANS (∇) y DMANBu (τ) frente a la inversa de la fracción de volumen libre, durante la fotopolimerización de EHMA.

Como se ha señalado anteriormente, la polimerización de monómeros monofuncionales da lugar a cadenas poliméricas lineales; mientras que los difuncionales generan redes entrecruzadas. Por tanto, el microentorno polimérico en el que se sitúa la sonda fluorescente presenta características diferentes para estos sistemas, que se reflejan en sus propiedades de emisión. Así, se observa que la emisión de las sondas DMANS y DMANBu sufre variaciones pequeñas durante la primera etapa de la fotopolimerización de EHMA (a conversiones inferiores al 15%, tal y como se aprecia en la Figura 5.3). Sin embargo, la fotopolimerización del monómero HDDA da lugar a variaciones en el área de emisión mucho más pronunciadas para las sondas DMANS y 2-OHDEANS, como puede verse en la Figura 5.5.

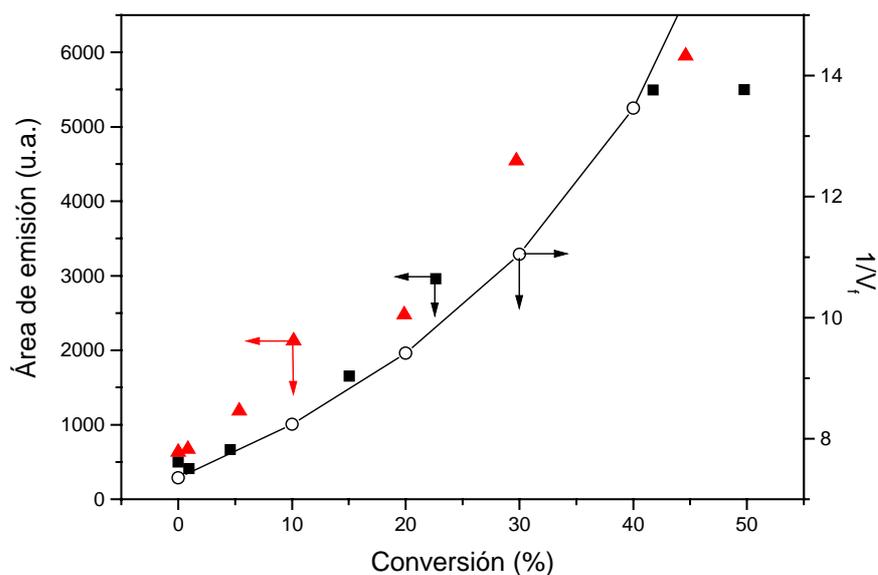


Figura 5.5. Variación de la emisión de fluorescencia de DMANS (ν), 2-OHDEANS (σ) y variación de la fracción de volumen libre (μ), durante la fotopolimerización de HDDA.

La polimerización de HDDA, conduce a una mayor variación de la fracción de volumen libre que la que se produce en el caso del monómero monofuncional EHMA. Debido al proceso de entrecruzamiento que tiene lugar en el microentorno de la sonda, se observa una mayor diferencia de la emisión de fluorescencia para HDDA (entre el inicio de la reacción y en cualquier otro punto de la curva fluorescencia-conversión), que para EHMA. La conversión final alcanzada por HDDA fue, como era de esperar, para monómeros acrílicos difuncionales, inferior al 100%³³.

El máximo de emisión, por otro lado, sufre un desplazamiento hacia el azul (entre 25 y 40 nm) durante la fotopolimerización, iniciada por radicales libres, de los monómeros estudiados. Esto implica que el estado excitado (que es fuertemente dipolar, tal y como se ha demostrado en el **Capítulo** anterior) se encuentra menos estabilizado en el entorno polimérico que en presencia de monómero. El desplazamiento rigidocrómico de la fluorescencia, se ha atribuido a los cambios de viscosidad que se producen durante la reacción de polimerización, así como al descenso de la polaridad en el medio, por la

³³ I.V. Khudyakov, J.C. Legg, M.B. Purvis, B.J. Overton; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3353, 1999.

desaparición de dobles enlaces³⁴. La variación de la frecuencia del máximo de emisión con la conversión, se representa en las *Figuras 5.6 y 5.7* para las fotopolimerizaciones de EHMA y HDDA, respectivamente. Los ejes, en la parte derecha de las gráficas, indican los correspondientes cambios de polaridad. Se han utilizado, como escala de polaridad, los valores de $E_T(30)$ calculados para cada punto de conversión, teniendo en cuenta la ecuación solvatocrómica para cada sonda, determinada en el **Capítulo IV** de esta Memoria.

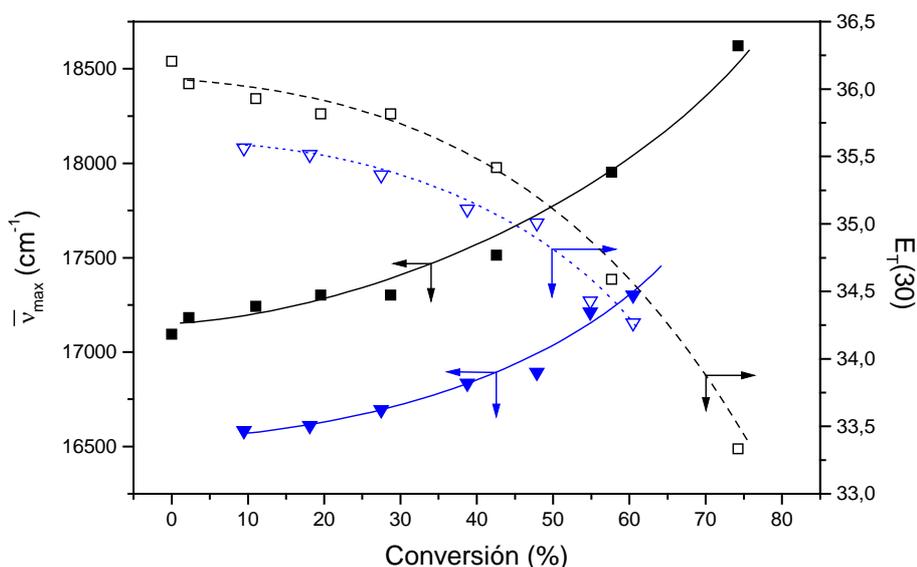


Figura 5.6. Variación del máximo de emisión para DMANS (ν) y DMANBu (τ) y de la polaridad del medio, escala $E_T(30)$ (\square , ∇), en función de la conversión durante la fotopolimerización de EHMA.

³⁴ W.F. Jager, A. Lungu, D.Y. Chen, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **30**, 780, 1997.

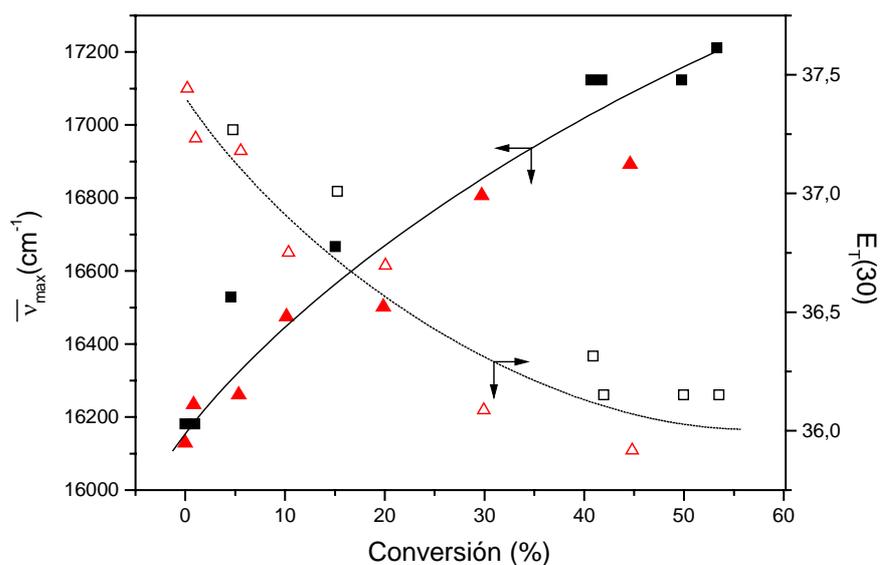


Figura 5.7. Variación del máximo de emisión para DMANS (ν) y 2-OHDEANS (σ), y de la polaridad del medio, escala $E_T(30)$ (\square , Δ), en función de la conversión, durante la fotopolimerización de HDDA.

En la polimerización de EHMA, se observa un cambio más pronunciado de la polaridad cuando se alcanza un 40-50% de conversión; mientras que, cuando se utiliza HDDA, la polaridad cambia considerablemente, desde el principio de la reacción. Este hecho indica que, tanto la polaridad como la rigidez del medio, cambian rápidamente durante los periodos de baja conversión en la polimerización de monómeros multifuncionales. En este sentido, el desplazamiento del máximo de emisión también es un parámetro útil para seguir las reacciones de polimerización a grados de conversión bajos. Sin embargo, cuando la temperatura de transición vítrea del sistema que se está formando alcanza la temperatura de polimerización, la velocidad de formación de la red disminuye drásticamente y el desplazamiento del máximo es, consecuentemente, menor.

Así, en el caso de la fotopolimerización de HDDA, cuya T_g está por encima de la temperatura de curado, a elevadas conversiones no se observa desplazamiento del máximo, mientras que este parámetro sigue siendo útil a elevadas conversiones, en la fotopolimerización de EHMA, cuyo polímero presenta una T_g por debajo de la temperatura de polimerización.

5.3. Estudio y seguimiento de la fotopolimerización de monómeros acrílicos. Acoplamiento calorímetro-fluorímetro.

Como se comentó en la introducción de este **Capítulo**, hemos considerado necesario registrar simultáneamente las variaciones de fluorescencia y de entalpía, durante la fotopolimerización de monómeros acrílicos dopados con distintas sondas fluorescentes. Para ello, ha sido necesario diseñar y construir un dispositivo que permite el acoplamiento calorímetro-fluorímetro.

5.3.1. Diseño y construcción del accesorio de acoplamiento del fotocalorímetro diferencial de barrido al espectrofluorímetro.

En la **Parte Experimental** se ha detallado el seguimiento de las fotopolimerizaciones mediante dos técnicas distintas, como son Fotocalorimetría Diferencial de Barrido y Fluorescencia; sin embargo esas medidas se han realizado en discontinuo. Por este motivo, se diseñó un accesorio para acoplar el fotocalorímetro diferencial de barrido y el espectrofluorímetro, y así registrar, simultáneamente, tanto la fluorescencia, como el calor desprendido durante la reacción de fotopolimerización o de cualquier otro proceso que ocurra con intercambio de calor con el medio. El éxito del diseño se ha basado en la utilización de un espejo dicróico que, posicionado a 45° respecto al haz de luz, transmite en la región UV hasta 400nm y refleja entre 430-600nm. En la *Figura 5.8* se muestra el espectro de transmisión del espejo dicróico empleado, obtenido mediante un espectrómetro *Shimadzu UV-265FS*.

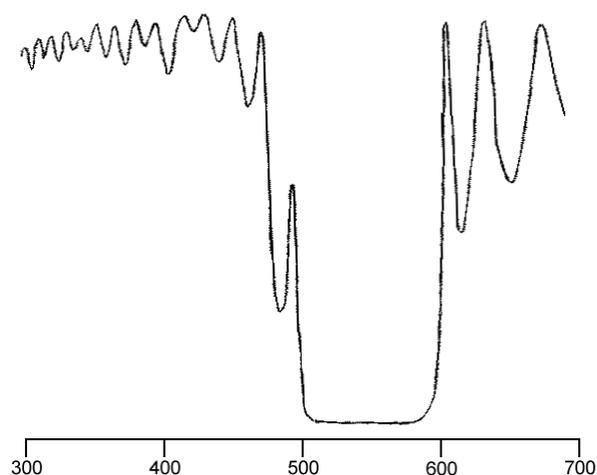


Figura 5.8. Espectro de transmisión del espejo dicroico utilizado en el acoplamiento fluorímetro-calorímetro.

En la Figura 5.9 se muestra un esquema del sistema diseñado y construido en este Trabajo, con los diferentes elementos acoplados. En la Figura 5.10, se muestran varias imágenes del sistema.

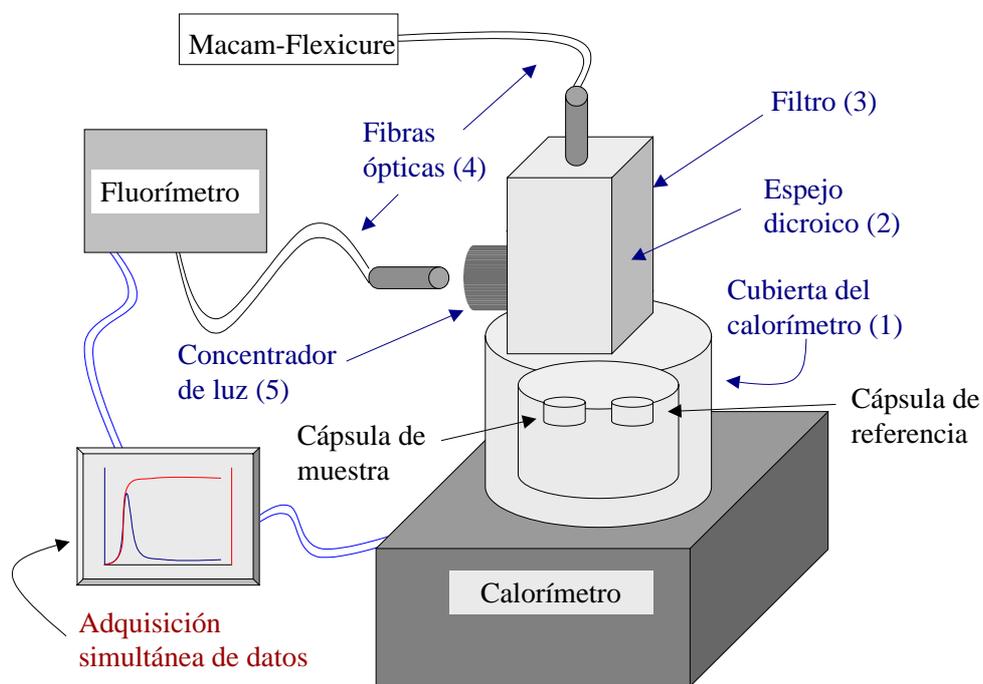


Figura 5.9. Sistema de conexión entre el calorímetro y el fluorímetro

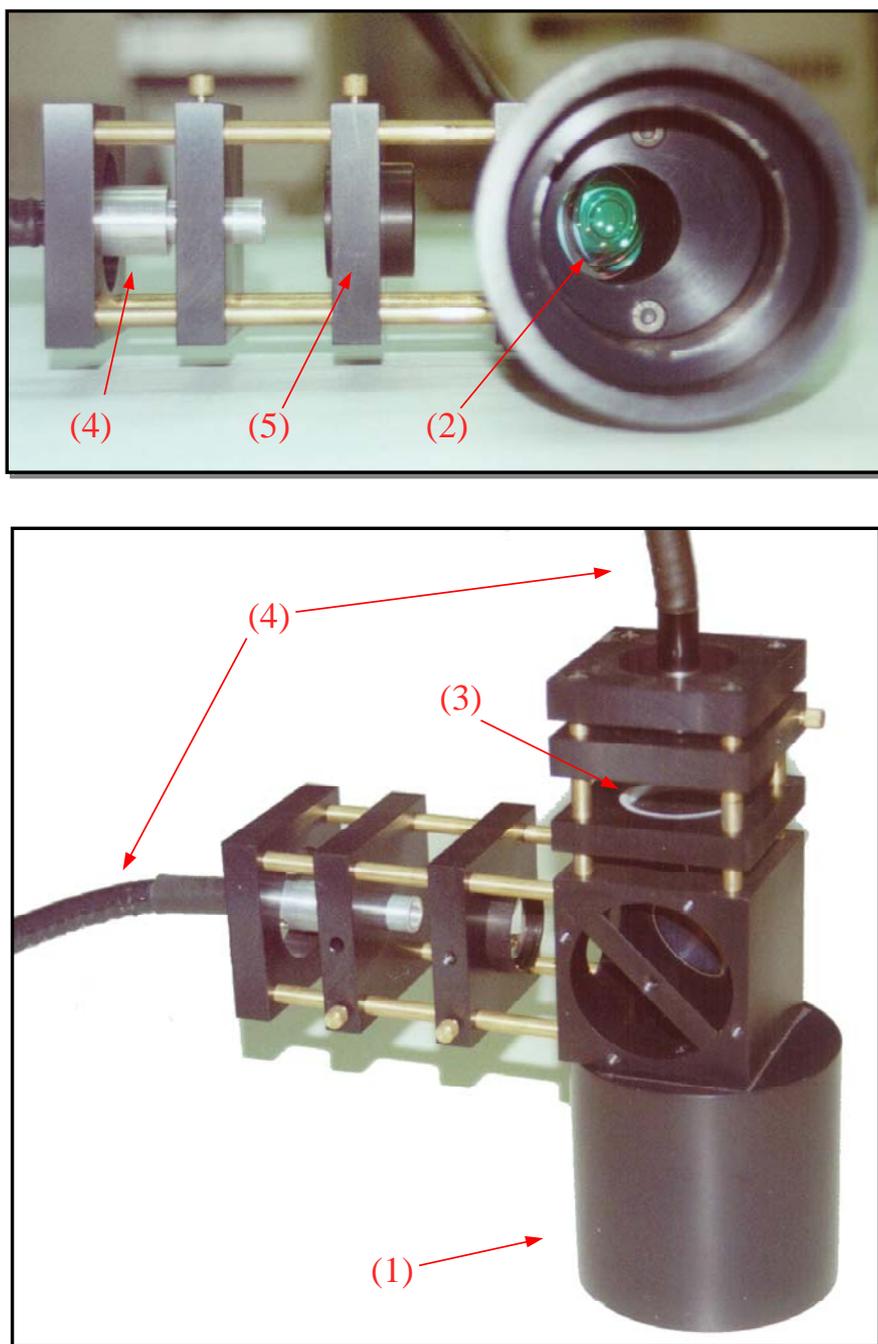


Figura 5.10. Imagen, en varias perspectivas, del sistema diseñado en nuestros laboratorios.

Tanto para la irradiación, como para la recogida de la emisión, se han utilizado fibras ópticas que facilitan la conducción de la luz. La baja intensidad de la emisión, por el pequeño tamaño de la muestra (20 μL), ha requerido el empleo de un sistema de focalización en la fibra óptica para su correcta detección.

En la *Figura 5.9*, se mostraba un dibujo del dispositivo empleado, que consta de las siguientes partes (en negrita se indican los números de las piezas que aparecen en las figuras anteriores):

- 1- Calorímetro diferencial de barrido (*Shimadzu, DSC-50*) al que se ha cambiado la cubierta, realizando otra en **“duraluminio”*** (1), y que presenta un orificio en la parte superior para que la luz ilumine, por igual, las cápsulas de muestra y referencia. De esta forma se puede llevar a cabo la irradiación *in situ* sobre la muestra.
- 2- Espectrofluorímetro comercial (*Perkin-Elmer LS50B*). Se ha diseñado un soporte especial de acoplamiento que permite optimizar la posición de la fibra óptica que recoge la emisión de la muestra respecto de la rendija de entrada al monocromador de análisis de la emisión. Para estas experiencias, se opera sin haz de excitación, dejando, por tanto, apagada la fuente de luz del espectrofluorímetro.
- 3- Una cubierta de cuarzo, que se sitúa sobre las cápsulas del calorímetro, impidiendo que llegue oxígeno del exterior a las muestras; favorece el llenado de la cámara de muestras con nitrógeno y, además, es transparente a las longitudes de onda empleadas en las experiencias de fotocurado.
- 4- La cubierta del calorímetro (en **“duraluminio”**), evita la entrada de oxígeno del exterior hacia la cámara de muestras del calorímetro. En su interior, aloja un espejo dicróico (2) (*CVI, SWP-45-R480-T400-PW1025-UV*), a 45° sobre las cápsulas del calorímetro y montado sobre un soporte de **“duraluminio”**. Este espejo presenta una elevada reflectividad para longitudes de onda entre 500 y 600 nm, mientras que es transparente al resto de longitudes de onda. Esto permite generar dos caminos ópticos: uno vertical, para irradiar la cámara de muestras del

* **Duraluminio**. Denominación comercial de una aleación de aluminio con 4% de cobre, 0.5% de magnesio y 0.5% de manganeso. La dureza de este material es superior a la del aluminio.

calorímetro y otro horizontal, que permite recoger la emisión de fluorescencia de la muestra.

Sobre las caras superior y lateral izquierda del cabezal del calorímetro, se han instalado 4 columnas-guía, de 5mm de diámetro, para sujetar las fibras ópticas (que transportan la luz al sistema) y el concentrador óptico, que focaliza la luz emitida sobre la fibra óptica que llega hasta el espectrofluorímetro.

5- Sistema de irradiación:

A 45° sobre el espejo dicroico, se monta un filtro de transmisión de paso-banda (3) (*Hanovia*), centrado en 420 nm, para seleccionar la longitud de onda de excitación y de irradiación, eliminando longitudes de onda por encima de 500 nm que interfieren con el espectro de emisión de la sonda. La luz llega a través de una fibra óptica (4) desde el sistema *Macam-Flexicure*.

6- Óptica:

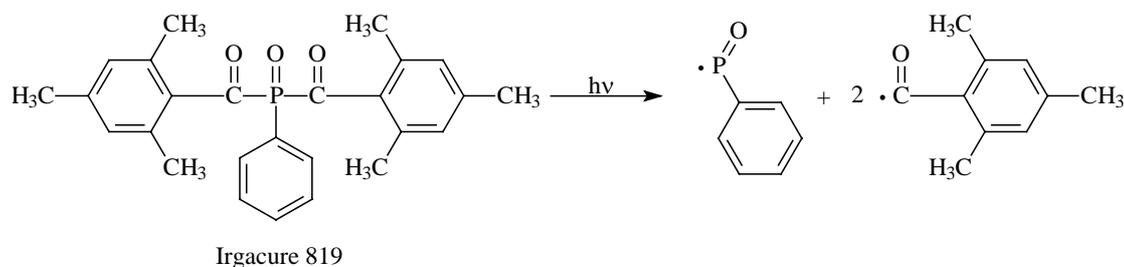
A 90° respecto de la entrada de luz (y 45° respecto del espejo) se monta un concentrador óptico (5) (*Spindler & Hoyer*) de 12mm de diámetro y en su focal, una fibra óptica (4) que lleva la luz hasta el espectrofluorímetro (*Perkin Elmer, LS50B*).

Todas las piezas en “*duraluminio*”, diseñadas por nosotros y construidas en nuestros talleres, se han anodizado en negro para evitar la interferencia de luz reflejada, directa y/o dispersa (luz parásita) en la emisión de fluorescencia propia de la muestra.

5.3.2. Estudio y seguimiento simultáneo de la fotopolimerización de monómeros acrílicos, mediante calorimetría y fluorescencia.

En este Trabajo, se ha procedido a la polimerización de distintos monómeros metacrílicos: dimetacrilato de etilén-glicol (*EGDMA*), dimetacrilato de dietilén-glicol (*DEGDMA*), diacrilato de 1,6-hexanodiol (*HDDA*) y la serie de diacrilatos de polietilén-glicol: *PEG-204*, *PEG-575* y *PEG-700*.

Se ha empleado el fotoiniciador *Irgacure 819* (cuya estructura y mecanismo de fragmentación se muestra en el *esquema 5.2*), y dos sondas fluorescentes: NBD-NEt₂ y NBD-Acr, para el seguimiento de la reacción. La irradiación de este compuesto conduce a la formación de radicales fosfonilo (centrados en fósforo) que presentan una elevada reactividad frente a monómeros vinílicos³⁵.



Esquema 5.2. Mecanismo de fotoescisión del fotoiniciador Irgacure 819.

Como fuente de irradiación y luz analítica, se ha empleado el sistema *Macam-Flexicure*, provisto de una lámpara de mercurio de presión media (400W) y de un filtro para eliminar las longitudes de onda superiores a 400 nm, que pudiesen interferir en el registro de la fluorescencia emitida por la muestra.

En la *Figura 5.11*, se muestra, a título ilustrativo, el perfil entálpico obtenido frente al tiempo de curado, para una de las formulaciones.

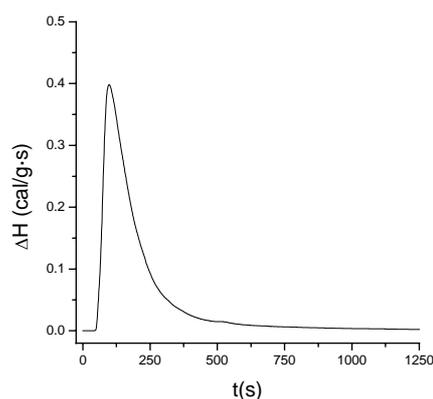


Figura 5.11. Perfil entálpico obtenido en la polimerización de PEG-258 fotoiniciada por Irgacure 819 en presencia de NBD-NEt₂.

³⁵ G.K. Noren; *ACS Symp. Ser.*, **673**, 121-132, 1997.

La conversión instantánea se calcula dividiendo, el flujo de calor desprendido en la fotoreacción por unidad de masa para cada tiempo (obtenido experimentalmente), entre la entalpía teórica total para la reacción considerada. Las curvas de conversión frente al tiempo, se han obtenido por integración numérica de los datos experimentales (*Figura 5.12*).

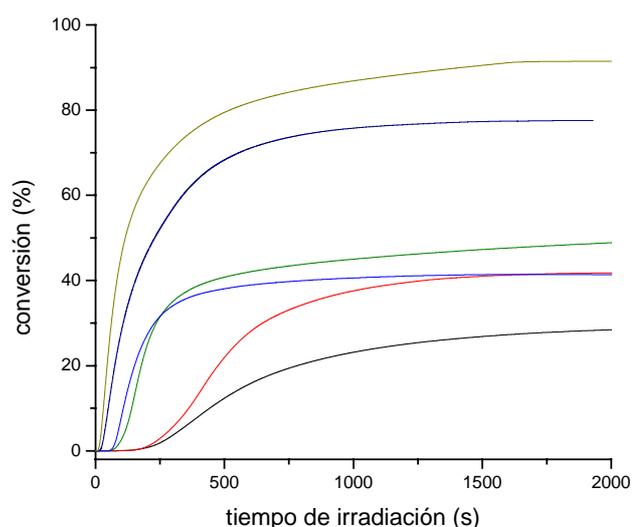


Figura 5.12. Representación de la conversión, en función del tiempo de irradiación, en la fotopolimerización de monómeros (met)acrílicos: —EGDMA, —DEGDMA, —HDDA, —PEG 258, —PEG 575 y —PEG 700.

El efecto gel o Tromsdorff en la polimerización radical libre es un fenómeno bien documentado³⁶, que va acompañado por un aumento de la velocidad de polimerización, así como del grado de conversión. Se observa, por ejemplo en la polimerización de MMA en bloque como consecuencia del control difusional de las reacciones de terminación³⁷. La variación de fluorescencia del pireno durante la polimerización de MMA presenta un

³⁶ G.A. O'Neil, J.M. Torkelson; *Trends Polym. Sci.*, **5**,349, 1997.

³⁷ D. Panke, M. Strickler, W. Wunderlich; *Makromol. Chem.*, **184**, 175, 1983.

incremento brusco de la intensidad que corresponde al inicio del efecto gel³⁸. Así mismo, este método se ha utilizado en la copolimerización de estireno y divinilbenceno³⁹.

La forma de las curvas de la *Figura 5.12*, indica que existe efecto gel o autoaceleración, fenómeno frecuente en la polimerización en bloque de monómeros acrílicos. La autoaceleración causa un aumento en la velocidad de polimerización, ya que al disminuir la movilidad del radical, la constante de terminación disminuye y, como consecuencia, el tiempo de vida de los macrorradicales en crecimiento aumenta, dando lugar a un aumento de la velocidad de propagación.

En la *Figura 5.13*, se representa la velocidad de polimerización frente a la conversión. Se observa un rápido aumento de la velocidad de polimerización al aumentar la conversión, debido a la autoaceleración del sistema. En algunos casos, la velocidad de polimerización permanece constante hasta cierto grado de conversión, cayendo después hasta un valor casi igual a cero, aunque todavía existe una cantidad apreciable de monómero remanente en la mezcla fotorreactiva. Este comportamiento es típico de las polimerizaciones en bloque realizadas a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero, y se debe al descenso en la constante de propagación, al alcanzar un grado de conversión determinado (la temperatura de transición vítrea del sistema se aproxima a la temperatura de polimerización). Es de esperar que, durante las primeras etapas, se formen redes con un grado de entrecruzamiento relativamente bajo. Sin embargo, durante la última etapa, cuando la Tg ha alcanzado la temperatura de polimerización, las reacciones de entrecruzamiento progresan más lentamente⁴⁰. *Zhu y col.*⁴¹ han encontrado que la eficacia del iniciador también disminuye al disminuir la constante de propagación.

³⁸ Ö. Peckan, Y. Yilmaz, O. Okay; *Polymer*, **38**, 1693, 1997.

³⁹ O. Okay, D. Kayat, O. Peckan; *Polymer*, **40**, 6179, 1999.

⁴⁰ J.G. Kloosteboer, G.M.M. van de Hei, R.G. Gossink, G.C.M. Dortant; *Polym. Commun.*, **25**, 322, 1984.

⁴¹ S. Zhu, Y. Tian, A.E. Hamielec, D.R. Eaton; *Polymer*, **31**, 154, 1990.

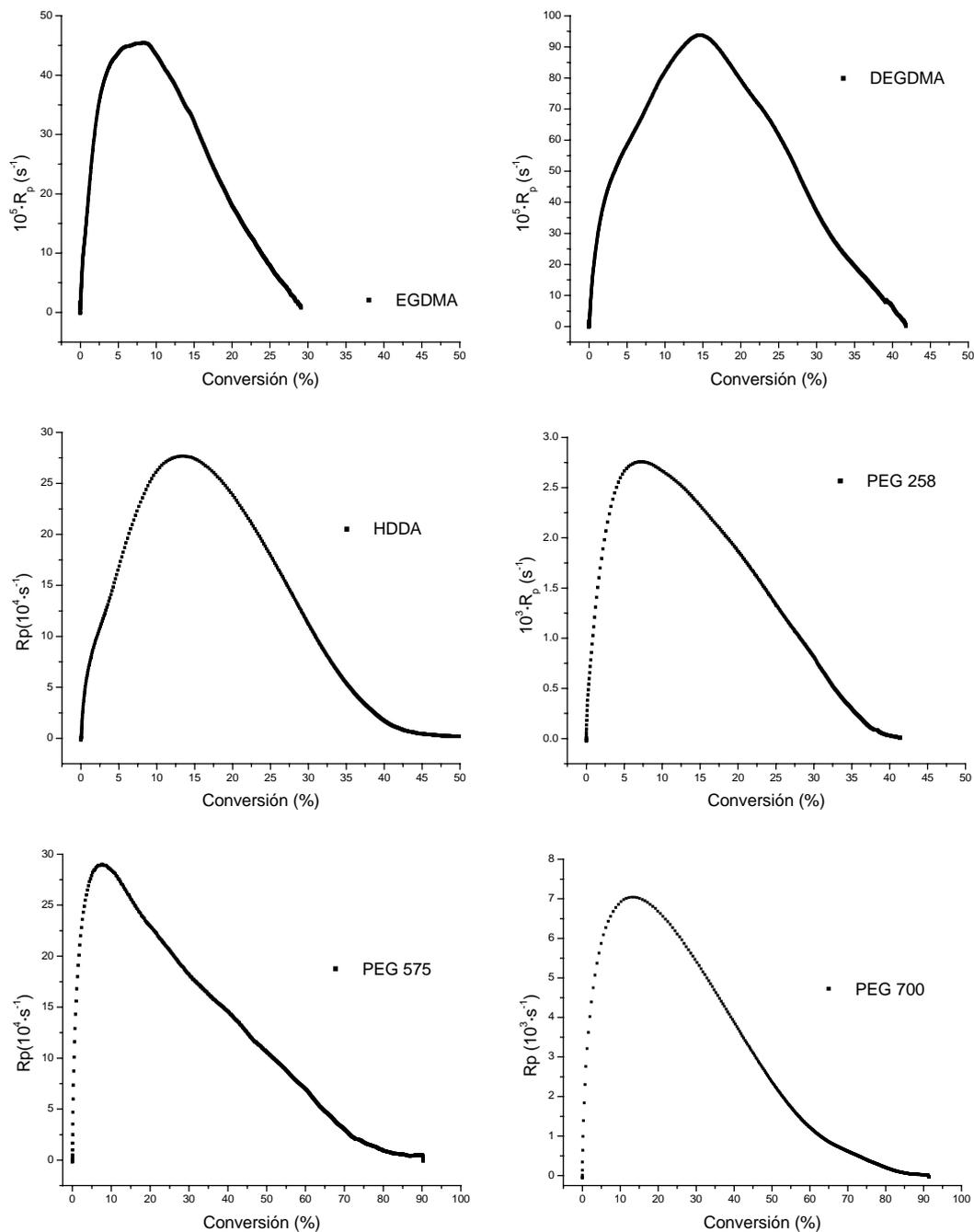


Figura 5.13. Representación de la velocidad de polimerización de: (a) EGDMA, (b) DEGDMA, (c) HDDA, PEG 258, (e) PEG 575 y (f) PEG 700, en función de la conversión. Fotoiniciador: Irgacure 819. Atmósfera de N_2 y $40^\circ C$.

En la *Tabla 5.1*, se muestran los datos de *velocidad de polimerización (R_p)* (tomada en la parte lineal de la curva conversión-tiempo, a bajas conversiones), la *velocidad de polimerización máxima ($R_{p_{max}}$)*, la *conversión alcanzada en el máximo de velocidad de polimerización (α_{max})* y la *conversión final (α_{final})*.

Tabla 5.1. Datos cinéticos de la fotopolimerización en bloque de monómeros (met)acrílicos bajo atmósfera de N_2 a $40^\circ C$. $I_0=0.06 Wcm^{-2}$.

	$R_{p_{max}}^{(b)} \cdot 10^3$	$\alpha_{max} (\%)$	$R_p^{(b)} \cdot 10^3$	$\alpha_{final} (\%)$
EGDMA	0,45	9	0,4	30
EGDMA^(a)	0,78	8	0,5	32
DEGDMA	0,93	16	0,7	42
HDDA+NBD-NEt₂	2,50	12	1,8	51
HDDA+NBD-Acr	2,20	10	2,0	47
PEG-258+NBD-NEt₂	3,00	6	2,2	41
PEG-258+NBD-Acr	3,50	7	2,7	44
PEG-575+NBD-NEt₂	4,10	12	4,0	80
PEG-575+NBD-Acr	4,50	15	4,5	80
PEG-700+NBD-NEt₂	7,00	13	5,2	92
PEG-700+NBD-Acr	7,50	13	5,7	92

(a) $I_0= 0.10 Wcm^{-2}$

(b) R_p en s^{-1}

En nuestras experiencias se alcanzaron, en todos los casos, conversiones inferiores al 100% (como era de esperar para monómeros difuncionales). La conversión final alcanzada depende de la estructura del monómero empleado; se obtuvieron valores entre el 30 y el 80% de conversión. En general, en las mismas condiciones de polimerización (intensidad de luz incidente), se alcanzan conversiones más altas con los acrilatos que con los metacrilatos, debido la mayor constante de velocidad de propagación de los primeros.

Se han seleccionado diacrilatos en los que se varía la longitud de las unidades espaciadoras de etilenglicol. Al aumentar el número de estas unidades aumenta la polaridad, así como la longitud de cadena entre los grupos funcionales (met)acrilato, dando lugar a un aumento de las dimensiones de los intersticios de reticulación o poros formados y, por tanto, se consigue una disminución de la rigidez de la red. En general,

este hecho conduce a una disminución de la constante de terminación bimolecular y a un aumento del grado de conversión final. Así, se observa una clara correlación entre el grado de conversión y la longitud del espaciador en el monómero difuncional, para todas las redes poliméricas obtenidas. Este resultado parece indicar que la accesibilidad a las posiciones reactivas, así como a los dobles enlaces en la red fotogenerada, está gobernada por factores topológicos, al menos en las últimas etapas de reacción.

Hay que señalar que las conversiones finales, presentadas en la tabla, son las conversiones máximas (o techo) a las que se puede llegar con estos monómeros, debido a las condiciones de polimerización empleadas, en las que se ha reducido la intensidad de luz incidente para que las reacciones de fotopolimerización transcurrieran en condiciones isotermas.

Las pequeñas diferencias observadas en el grado de conversión y velocidad de polimerización, para el mismo monómero, en función de la sonda fluorescente empleada, reactiva o no-reactiva, corresponden al margen de error experimental (variaciones en el peso de muestra, diferencias de intensidad de luz incidente, concentración del fotoiniciador, etc...) y no pueden atribuirse a la polimerización del doble enlace acrílico de la sonda reactiva, dado que la concentración de sonda utilizada es muy baja.

Las velocidades de polimerización (R_p), se obtuvieron a partir del tramo lineal del perfil cinético a bajas conversiones, mostrando la misma tendencia que los valores de $R_{p_{max}}$. Las velocidades de polimerización de los acrilatos son mayores que las de los metacrilatos, como corresponde a su mayor reactividad, comentada anteriormente. Por otra parte, al extenderse la separación entre los grupos funcionales reactivos en una serie de monómeros, aumenta la velocidad de polimerización. Esto se observa tanto en metacrilatos (la R_p de DEGDMA es mayor que la de EGDMA), como para acrilatos en la serie de PEG, donde el valor aumenta en el siguiente orden:



Los monómeros difuncionales generan redes entrecruzadas, reduciéndose la movilidad de las unidades reactivas, a medida que la reacción progresa. El macrorradical en crecimiento se ramifica desde el principio de la reacción, y su difusión traslacional está limitada dentro de la masa reactiva. Por esta razón, se observa una dependencia del máximo de la velocidad de polimerización (que se alcanza a conversiones entre un 6 y un 16%) con la estructura del monómero.

En la tabla anterior, se observa que al aumentar la intensidad de luz incidente en la fotopolimerización de *EGDMA*, aumentan tanto la velocidad como la conversión máxima alcanzada. Otra manera de alcanzar mayores conversiones, es aumentar la temperatura de fotopolimerización.

Se han seguido, simultáneamente a la variación entálpica, los cambios en el espectro de fluorescencia durante la fotopolimerización de monómeros difuncionales, utilizando el sistema acoplado fluorímetro-calorímetro descrito anteriormente. Se han utilizado sondas fluorescentes derivadas de NBD, dado que han demostrado ser muy sensibles a los cambios de viscosidad del medio y experimentan un gran cambio en la intensidad de fluorescencia en el transcurso de la polimerización de los monómeros acrílicos estudiados. Por otra parte, hay que señalar que sus propiedades de absorción y emisión de luz son adecuadas para seguir el proceso de polimerización en el equipo diseñado en nuestros Laboratorios, teniendo en cuenta las características espectrales de la fuente de irradiación, así como a las de recogida de la emisión, determinadas por la ventana de reflexión del espejo dicróico (430-600 nm).

Así mismo, el hecho de que estas sondas no muestren un desplazamiento durante la polimerización permite el seguimiento de la intensidad de fluorescencia en el máximo.

En la *Figura 5.14* se muestran las representaciones de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de irradiación, junto con la variación de la conversión en la polimerización fotoiniciada en atmósfera de nitrógeno. Puesto que la fluorescencia se recoge *in situ* a la temperatura de polimerización (40°C), las variaciones de la fracción de volumen libre, durante la polimerización, son menores que las esperadas a temperatura ambiente y, por tanto, también las variaciones en la intensidad en el máximo. Sin embargo, este parámetro muestra una elevada sensibilidad en todo el intervalo de conversiones en la polimerización fotoiniciada de los monómeros (met)acrílicos estudiados.

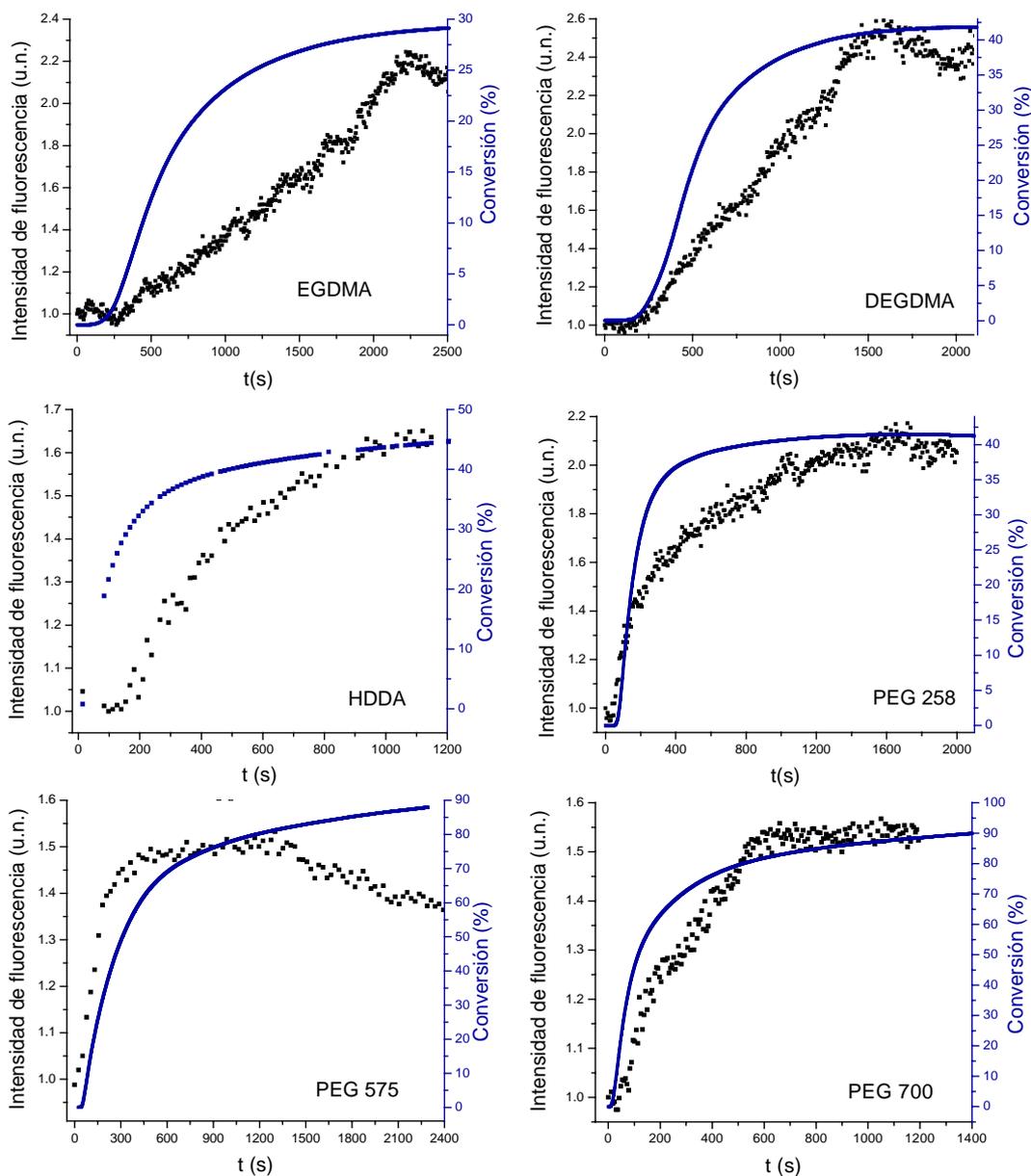


Figura 5.14. Representación de la intensidad de fluorescencia y conversión, en función del tiempo de irradiación, en la polimerización fotoiniciada de: (a) EGDMA, (b) DEGDMA, (c) HDDA, (d) PEG258, (e) PEG 575 y (f) PEG 700 (Sonda: NBD-NEt₂)

En la Figura 5.15, se muestra el perfil de la intensidad de fluorescencia en el máximo de emisión frente al cambio en la conversión en la polimerización de los monómeros metacrílicos EGDMA y DEGDMA a 40°C.

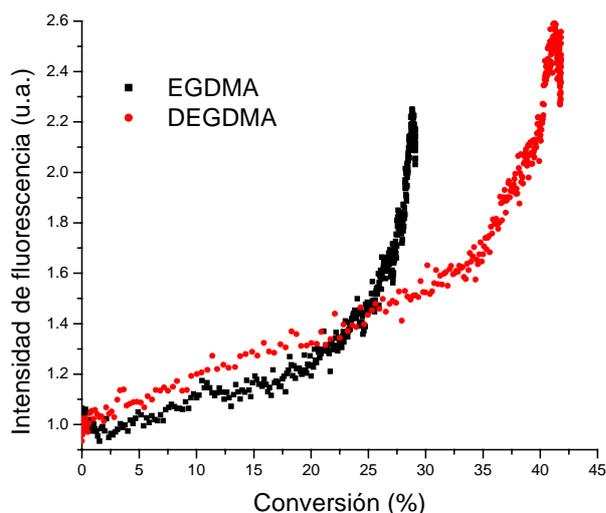


Figura 5.15. Variación de la intensidad de fluorescencia en el máximo, en función de la conversión, durante la polimerización fotoiniciada de EGDMA y DEGDMA. (Sonda fluorescente: $NBD-NEt_2$).

En esta figura se aprecia el efecto del grupo espaciador en los monómeros metacrílicos. El volumen libre disminuye al disminuir la distancia entre los grupos funcionales reactivos, lo que da lugar a una reducción de la movilidad molecular de la sonda. Así, se observa que, en el intervalo 20-28% de conversión, existe una mayor diferencia entre los valores de intensidad de fluorescencia inicial y final en el EGDMA que en DEGDMA. Este mismo comportamiento se observa, en los monómeros comerciales, para PEG 258, comparado con PEG 575 y 700 (Figura 5.16), a pesar de que se alcanza un grado de conversión menor con el primero. Este resultado indica que se forman redes más rígidas con aquellos monómeros que tienen espaciadores más cortos entre los grupos funcionales acrílicos.

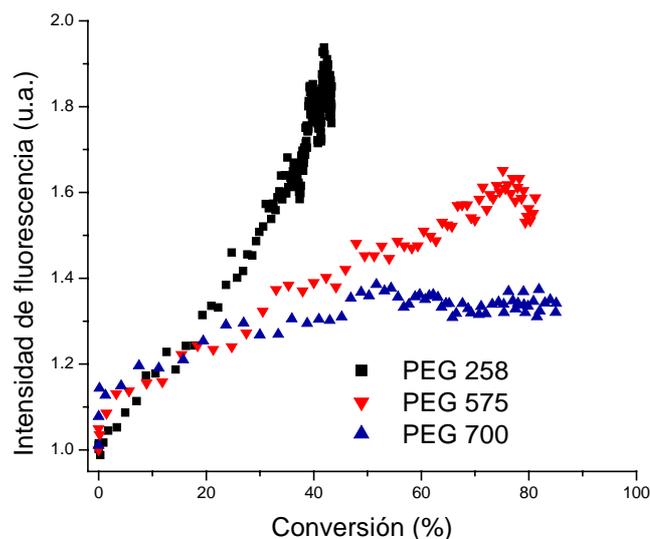


Figura 5.16. Variación de la intensidad de fluorescencia en el máximo, en función de la conversión, durante la polimerización fotoiniciada de PEG-258, 575 y 700. Sonda fluorescente: NBD-Acr.

Entre las sondas fluorescentes seleccionadas para este estudio, una de ellas (NBD-Acr), posee un grupo acrilato y, por tanto, es de esperar que durante la polimerización de monómeros acrílicos reaccione con éstos.

Cuando el grado de conversión es muy elevado, la sonda *reactiva*, NBD-Acr, debe estar unida covalentemente a la cadena de polímero, mientras que la sonda *no-reactiva*, NBD-NEt₂, aún presenta cierta movilidad debida a la fracción de volumen libre que queda en la matriz. Sin embargo, no se han observado diferencias entre el comportamiento de las sondas NBD-NEt₂ y NBD-Acr, para la fotopolimerización de PEG-258 y PEG-700. La dispersión en los valores obtenidos hace difícil apreciar las pequeñas diferencias en el comportamiento de las sondas a elevados grados de conversión y que, como hemos comentado, deberían producirse entre las sondas reactiva y no-reactiva (Figura 5.17).

Así mismo, se observa un aumento de la fluorescencia a tiempos finales, que debe corresponder a reacciones de post-polimerización. En el caso de la sonda reactiva NBD-Acr, este incremento final de la fluorescencia no es tan pronunciado como para NBD-NEt₂, probablemente debido a que, al quedar covalentemente anclada a la matriz polimérica, su sensibilidad disminuye. En este punto, hay que señalar que se ha utilizado también, en estos estudios, la sonda fluorescente polimérica portadora del grupo

cromóforo dialquilamino-NBD, MMA-co-NBD, descrita en la *Parte Experimental*, encontrándose que la sensibilidad a los cambios de microviscosidad, que ocurren durante el proceso de polimerización, desaparece al estar el grupo fluoróforo unido a una cadena polimérica. Este hecho está de acuerdo con nuestras observaciones anteriores, en las que se aprecia una disminución de la sensibilidad de la sonda reactiva, al avanzar el proceso de polimerización y alcanzar conversiones elevadas.

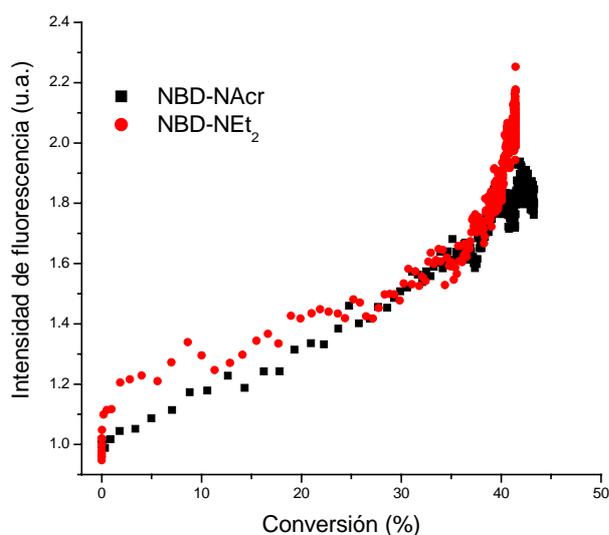


Figura 5.17. Variación de la intensidad de fluorescencia en el máximo, en función de la conversión, durante la polimerización fotoiniciada de PEG 258. Sonda fluorescentes: NBD-NEt₂ y NBD-Acr

A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que la variación de la densidad de entrecruzamiento y la fracción de volumen libre, durante el proceso de polimerización de monómeros acrílicos, muestra cómo ambos factores influyen en el comportamiento fotofísico de la sonda en su estado excitado.

Por otra parte, hay que señalar que estas sondas no presentan desplazamiento de su máximo de emisión durante la polimerización y, por tanto, la intensidad de fluorescencia, a esta longitud de onda, es un parámetro adecuado para el seguimiento de este proceso. Sin embargo, este valor depende de las condiciones experimentales de medida, tales como concentración de sonda, intensidad de luz incidente, etc... y, por tanto, es necesario utilizar un patrón interno o un valor de referencia, como por ejemplo, el utilizado en este Trabajo: la intensidad de fluorescencia de la formulación inicial.

Recientemente, Baselga y col.⁴² han propuesto un nuevo método, que consiste en la determinación del primer momento de la fluorescencia ($\langle \nu \rangle$), para el seguimiento de reacciones de polimerización (*ecuación [5.5]*).

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I_F(\nu) \cdot \nu}{\sum I_F(\nu)} \quad [5.5]$$

Este método de tratamiento de los datos experimentales de fluorescencia ha demostrado su utilidad para reacciones de polimerización, tanto de adición radical como de condensación (curado de resinas epoxi⁴³); así como una amplia variedad de sondas fluorescentes. En la *Figura 5.18* se muestra la variación del primer momento de fluorescencia frente al tiempo de irradiación, durante la polimerización de HDDA.

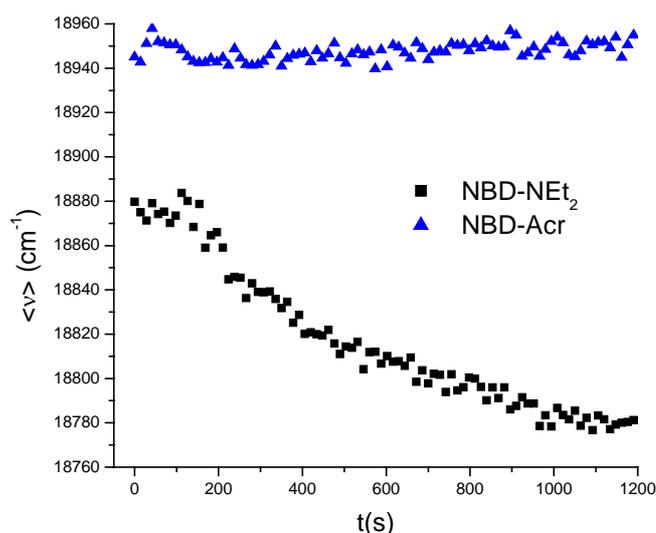


Figura 5.18. Variación del primer momento de fluorescencia frente al tiempo de irradiación, durante la polimerización de HDDA. Sondas fluorescentes: NBD-NEt₂ y NBD-Acr.

⁴² F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga,

⁴³ F. Mikes, J. González-Benito, J. Baselga

Se observa que, mientras que el primer momento de la fluorescencia de la sonda no reactiva NBD-NEt₂ cambia durante el proceso de polimerización del monómero difuncional HDDA, no se observan variaciones para la sonda reactiva NBD-Acr. La variación de $\langle \nu \rangle$ para NBD-NEt₂, en función de la conversión, demuestra la utilidad de este parámetro para el seguimiento de la polimerización radical de monómeros acrílicos, utilizando sondas que no presentan desplazamiento del máximo. En la *Figura 5.19* se comparan la variación del primer momento de fluorescencia con la variación de la intensidad en el máximo, frente a la conversión en la polimerización fotoiniciada de HDDA.

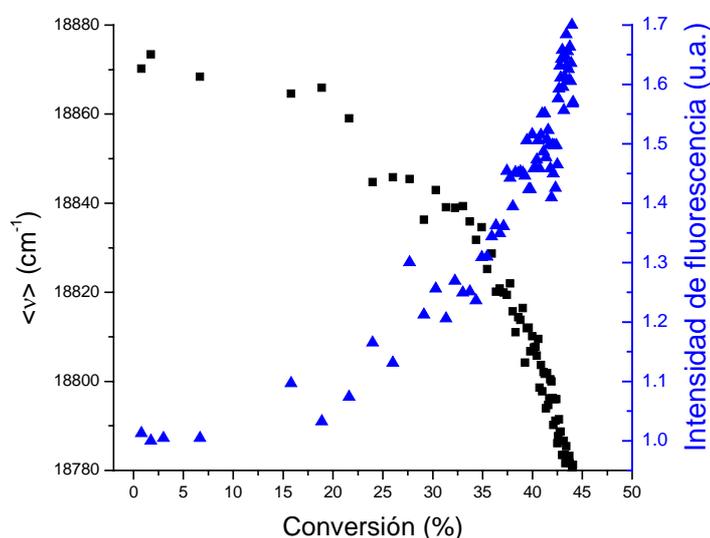


Figura 5.19. Variación del primer momento de fluorescencia y de la intensidad en el máximo frente a la conversión durante la polimerización de HDDA. Sonda fluorescente: NBD-NEt₂.

El tratamiento matemático para la obtención del primer momento de la fluorescencia conduce a una menor dispersión de valores, mostrando una elevada sensibilidad, especialmente cuando se alcanzan conversiones elevadas, siendo ésta la región de mayor interés, desde un punto de vista aplicado, especialmente en adhesivos, como veremos en el siguiente **Capítulo**.

Así mismo, hay que resaltar las ventajas de este método frente al de la razón de intensidades a dos longitudes de onda diferentes⁴⁴. En este último caso se requiere que haya desplazamiento del máximo de emisión o bien variación de la forma de la banda de fluorescencia y, por tanto, no resulta útil con sondas fluorescentes que no experimentan desplazamientos rigidocrómicos, como los derivados de NBD sintetizados en este Trabajo.

⁴⁴ (a) R.O. Loufty; *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1982, 825.

(b) J.C. Song, D.C. Neckers; *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1996, 394.

(c) W.F. Jager, A.A. Volkers, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **28**, 1995, 8153.

Capítulo VI

FOTOCURADO DE ADHESIVOS ACRILICOS CON LUZ CONTINUA. ESTUDIO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR Y FLUORESCENCIA EN TIEMPO REAL

- 6.1.- INTRODUCCION
- 6.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN TIEMPO REAL, FTIR-RT
- 6.3.- ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN TIEMPO REAL
- 6.4.- MEDIDAS DE ESFUERZO DEFORMACION DURANTE EL FOTOCURADO DE ADHESIVOS ACRILICOS

6. Fotocurado de adhesivos acrílicos con luz continua. Estudio y seguimiento del proceso, mediante espectroscopía FTIR y fluorescencia en tiempo real.

6.1. Introducción.

La fotopolimerización de formulaciones basadas en acrílicos ha sido objeto de interés en las dos últimas décadas¹, debido al desarrollo de numerosas aplicaciones en diversos sectores industriales. Entre los diferentes usos cabe citar, como de mayor trascendencia, en la industria de recubrimientos, barnices rápidos, pinturas y tintas, así como en adhesivos y materiales compuestos. Uno de los puntos en los que se ha centrado la investigación en esta área ha sido el desarrollo de formulaciones de alto valor añadido. En general, se han buscado sistemas que curen rápidamente para dar lugar a redes entrecruzadas con buenas propiedades mecánicas y químicas.

Los componentes principales de una resina fotocurable son: (i) el fotoiniciador, (ii) un oligómero funcionalizado, que constituye el esqueleto de la red polimérica tridimensional formada y que, por tanto, determina las propiedades físicas y químicas del material y (iii) monómeros mono- o multifuncionales que actúan como diluyentes reactivos, modificando la velocidad de polimerización y la extensión del curado.

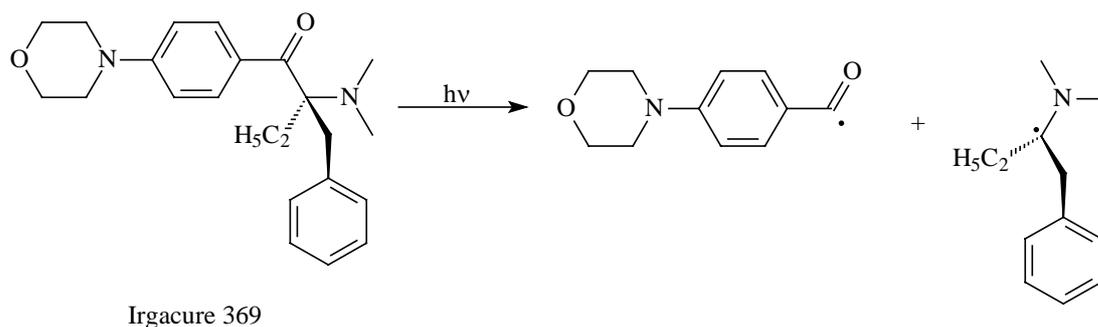
En el pasado, la mayoría de los estudios cinéticos de la polimerización radical se han llevado a cabo en la región de bajas conversiones, donde es válida la hipótesis de estado estacionario. Sin embargo, la región de interés práctico se alcanza a altas conversiones. De ahí que, recientemente, se haya dedicado una mayor atención al estudio de la cinética de polimerización en los intervalos de conversión más altos.

Dos de los fenómenos que pueden observarse en las reacciones de fotocurado son la gelificación y/o vitrificación. La gelificación corresponde a la formación de una red infinita, mientras que la vitrificación se produce cuando la temperatura de transición vítrea (T_g) del sistema que está polimerizando alcanza la temperatura de curado. Por tanto, existen dos regímenes de temperatura diferentes para el curado isoterma: (i) por encima de la T_g final del sistema, sólo se observa gelificación y (ii) si la temperatura de

¹ (a) J.P. Fouassier; *“Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications”*, Hanser, Munich, 1995.

polimerización está por debajo de la T_g^∞ (temperatura de transición vítrea del sistema cuando alcanza su conversión límite), primero gelifica y después vitrifica.

En este Capítulo se ha estudiado el proceso de fotopolimerización de dos formulaciones adhesivas comerciales, Loctite 350 (L350) y Loctite 312 (L312), al ser irradiadas con luz continua policromática a temperatura ambiente y en atmósfera aeróbica hasta conversión límite. La composición de estos adhesivos se describe en la **Parte Experimental**; contienen un oligómero, que en ambos casos se trata de un poliuretano-diacrilato, y una mezcla de mono- y diacrilatos. La formulación Loctite 350 contiene un fotoiniciador comercial, mientras que a Loctite 312 fue necesario añadirle el fotoiniciador para iniciar la reacción de fotopolimerización. En este último caso se han utilizado tres fotoiniciadores comerciales distintos, todos ellos de fragmentación: **Irgacure 651** (*Irg651*), **Irgacure 369** (*Irg369*), e **Irgacure 819** (*Irg819*). La generación de los radicales iniciadores de la polimerización se produce mediante fragmentación en la posición α respecto al grupo carbonilo². En el *Esquema 6.1*, se muestra el mecanismo de actuación de *Irg369* (el mecanismo de fragmentación de *Irg651* e *Irg819* se indicó en el **Capítulo V**, *Esquemas 5.1* y *5.2*, respectivamente): mientras que el primero da lugar a la formación de radicales centrados en carbono que inician la reacción de polimerización, la fotoescisión del fotoiniciador *Irg819* conduce a la formación de radicales centrados en fósforo (óxido de fosfonilo)^{3,4}, que presentan una alta reactividad frente a monómeros vinílicos.



Esquema 6.1. Mecanismo de fotoescisión del iniciador Irgacure 369.

(b) C. Deker; *Polym. Int.*, **45**, 133, 1998.

² V. Desobry *et al.*; *ACS Symposium Series*, **417**, 92-105, 1990.

³ V. Narayanan, A.B. Scranton; *Rad. Tech. Rep.*, **11(6)**, 25-30, 1997.

⁴ G.K. Noren; *ACS Symp. Ser.*, **673**, 121-132, 1997.

En todos los casos, las muestras se han preparado siguiendo el protocolo general detallado en el apartado **8.4** de la *Parte Experimental*, añadiéndoles las correspondientes sondas fluorescentes (concentración: 10^{-5} M, aproximadamente), seleccionadas en este Trabajo, para el seguimiento del fotocurado en los adhesivos acrílicos comerciales anteriormente mencionados.

La utilidad del material polimérico depende de sus propiedades finales, tales como el grado de curado, temperatura de transición vítrea, heterogeneidad estructural y propiedades mecánicas (módulo de almacenamiento). Al crecer el grado de entrecruzamiento aumenta la Tg y el módulo, mientras que la extensión de la reacción tiende a disminuir, debido a que la movilidad del sistema se ve restringida y, en consecuencia, la difusión de radicales en la etapa de propagación. Por tanto, es de vital importancia conocer los efectos de los componentes de la resina, así como la estructura de la red, para obtener un material con las propiedades deseadas.

En este Trabajo, el estudio de la reacción de fotopolimerización de adhesivos acrílicos comerciales se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas: (i) espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en tiempo real (**FTIR-TR**); (ii) fluorescencia en tiempo real; (iii) análisis mecano-dinámico y (iv) ensayos mecánicos. Estas técnicas permiten evaluar los diferentes procesos que ocurren durante el fotocurado. Así, mediante espectroscopía infrarroja en tiempo real se ha determinado el grado de conversión en función del tiempo de irradiación para cada formulación adhesiva. Mediante espectroscopía de fluorescencia en tiempo real se ha seguido la reacción de fotopolimerización, utilizando sondas sensibles a las variaciones de microviscosidad y polaridad del entorno. El análisis mecano-dinámico, a diferentes tiempos de irradiación, permite determinar la temperatura de transición vítrea, que varía con el grado de conversión. Por último, los ensayos mecánicos nos han proporcionado información acerca de la evolución de la rigidez del sistema durante el periodo de irradiación.

El diseño y puesta a punto de la **espectroscopía de fluorescencia en tiempo real**, a partir de un láser pulsado, una cámara CCD intensificada y diversos elementos ópticos, ha constituido una parte muy importante de este Trabajo, y los detalles de montaje se comentan en la *Parte Experimental*. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el seguimiento del fotocurado de adhesivos acrílicos con las diferentes técnicas empleadas.

6.2. Espectroscopía infrarroja en tiempo real, FTIR-TR.

Se ha empleado la espectroscopía infrarroja FTIR-TR para estudiar los procesos de fotopolimerización en los adhesivos Loctite 350 y Loctite 312. La determinación del grado de conversión alcanzado a diferentes tiempos de irradiación se ha realizado midiendo la disminución de la absorción de la banda centrada en 817 cm^{-1} , asignada a la banda de deformación fuera del plano, $\delta^{\text{OOP}}(\text{C}=\text{C})$, del doble enlace acrílico presente en las formulaciones de adhesivos empleadas en este Trabajo.

En la *Figura 6.1*, se muestran los perfiles de polimerización para los adhesivos Loctite 350 y Loctite 312. A partir de las correspondientes curvas conversión *versus* tiempo de irradiación, se han determinado dos parámetros para comparar el comportamiento de las diferentes formulaciones:

- Velocidad inicial de polimerización**, obtenida de la pendiente en el tramo recto de la curva, y que viene dada por la expresión: $R_p/[M]$.
- Conversión final**, definida como el grado de curado cuando la polimerización alcanza la zona de *plateau*, α .

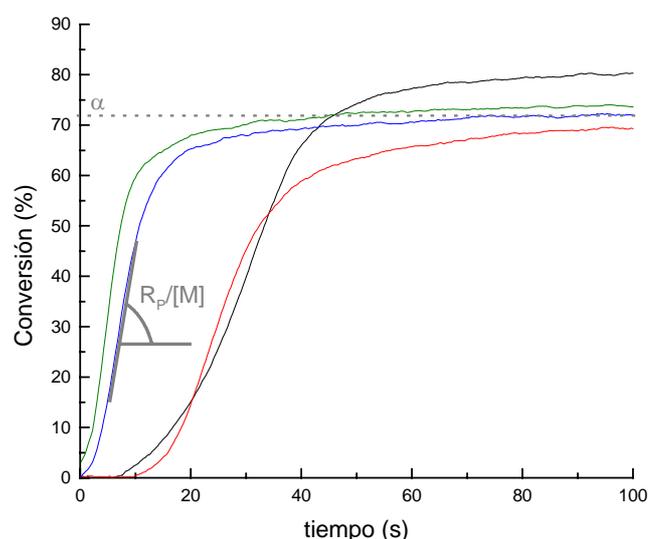


Figura 6.1. Curvas de conversión vs tiempo para las formulaciones: —L350— L312-Irg651 —L312-Irg369, —L312-Irg819.

Como se puede apreciar en la *Figura 6.1.*, la forma de las curvas es la típica de una polimerización iniciada por radicales libres. Al principio de la reacción se observa un periodo de inhibición que depende de la naturaleza del adhesivo y del fotoiniciador, seguida de una etapa rápida y, finalmente, otra más lenta. La primera etapa presenta una elevada velocidad, alcanzándose un grado de curado muy alto en los primeros 50 segundos de reacción (para el Loctite 312-*Irg369*, apenas dura 20 segundos). En la segunda etapa, el consumo de monómero es más lento al disminuir la constante de velocidad de propagación. Finalmente, cuando el sistema vitrifica, la movilidad de los radicales está más restringida, lo que conduce a una disminución en la *constante de velocidad de terminación* (k_t). Como consecuencia, la red entrecruzada, que se produce en las primeras etapas de la reacción, contiene una cantidad de monómero residual y radicales atrapados, alcanzándose conversiones finales inferiores al 100%.

En la *Tabla 6.1* se encuentran recogidos los valores de velocidad de polimerización y conversión límite alcanzada bajo las condiciones de reacción empleadas. Ambos parámetros dependen de la formulación fotocurable, apreciándose, para el adhesivo Loctite 350, una mayor conversión final que para el Loctite 312. Este hecho sugiere que la fracción de volumen libre es mayor en Loctite350 que en Loctite 312, lo que permite alcanzar grados de conversión mayores. La presencia de monómeros con estructuras voluminosas, tales como metacrilato de isobornilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de tetradecilo y metacrilato de hexadecilo en la composición inicial de Loctite 350, podrían justificar a mayor fracción de volumen libre en la red generada.

Tabla 6.1. Velocidad de polimerización y conversión límite alcanzada para cada una de las formulaciones adhesivas (Loctite) empleadas en este Trabajo.

Adhesivo fotocurable	Fotoiniciador	$R_p/[M]$ (s^{-1})	α (%)
L350	<i>Irg 651</i>	2,5	81
	<i>Irg 369</i>	5,8	74
L312	<i>Irg 651</i>	2,9	75
	<i>Irg 819</i>	7,8	75

La presencia del grupo amino tipo *morfolino* en el fotoiniciador *Irg369* aumenta la velocidad de curado, en comparación con el obtenido cuando se utiliza el fotoiniciador *Irg651*, lo que está de acuerdo con una mayor eficiencia del *Irg369* respecto a *Irg651*⁵. La fotofragmentación del fotoiniciador derivado de *acilfosfina*, *Irg819*, conduce a la formación de radicales centrados en fósforo que presentan una mayor reactividad frente a los típicamente centrados en carbono⁶ (*Irg651* e *Irg369*), dando lugar a un aumento de la eficiencia de fotoiniciación.

Por otra parte, se ha estudiado la influencia de las diferentes sondas en la cinética de polimerización. Así, se ha comprobado que las sondas fluorescentes seleccionadas no modifican los valores de velocidad de fotopolimerización y grado de curado alcanzado, en las formulaciones adhesivas estudiadas. En la *Figura 6.2* se muestran algunas de las curvas de fotopolimerización obtenidas para el Loctite 350. Con todas las sondas fluorescentes, el comportamiento es similar, tal y como queda reflejado en los perfiles cinéticos mostrados en dicha figura.

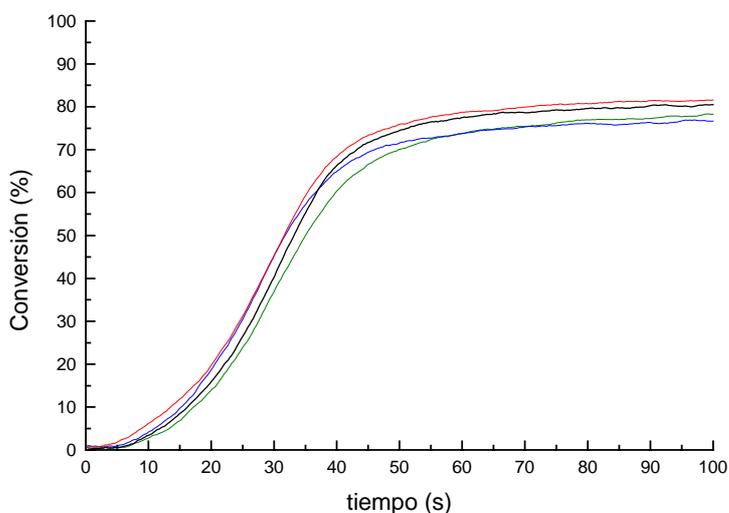


Figura 6.2. Curvas de conversión versus tiempo para el adhesivo L350 en ausencia y en presencia de diferentes sondas: — Sin sonda, — DMANS, — NBD-NEtOH, y — Sty-7.

⁵ S. Hu, R. Popielarz, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **31**, 4107, 1998.

⁶ W. Schnabel; "Application of Laser Flash Photolysis to the study of Photopolymerization. Reactions in nonaqueous systems" in "Lasers in Polymer Science and Technology, Applications" Vol II, J.P. Fouassier, J.F. Rabek Eds, CRC, Press Boca Ratón, 1990.

6.3. Espectroscopía de fluorescencia en tiempo real.

En el caso de los adhesivos en el que las redes están generadas a partir de mezclas de monómeros con estructuras diferentes, la interpretación de los resultados de fluorescencia puede ser más complicada que en la fotopolimerización de monómeros acrílicos en bloque, estudiada en el capítulo anterior. El caso más sencillo es la formación de una red polimérica homogénea en la que los datos de emisión serán también un promedio en términos de intensidad, posición del máximo y anchura de la banda. Si se forma una red heterogénea en la que se produce separación de fases, y si la sonda fluorescente está distribuida entre varias fases, se debería observar emisión de fluorescencia múltiple, que normalmente se detecta como una banda ancha de emisión. Además, la posición del máximo estará entre los máximos de aquellas bandas correspondientes a la de los diferentes componentes, pero no necesariamente en la posición media; ya que los rendimientos cuánticos de fluorescencia pueden ser diferentes en las distintas fases. Un caso particular se presenta si existe solvatación preferencial de la sonda en alguno de los componentes, de manera que la sonda puede migrar entre entornos con diferente polaridad. Entonces, las características de fluorescencia deben coincidir mayoritariamente con aquella correspondiente al entorno del componente hacia el que migra. En este sentido aquellas sondas que estén unidas covalentemente a la red polimérica, de manera que se inhiba su migración, proporcionarán una información diferente de las características del material polimérico.

Se ha llevado a cabo el fotocurado, mediante irradiación continua con luz policromática, de las diferentes formulaciones de adhesivo en presencia de las sondas seleccionadas en este Trabajo. Simultáneamente, se ha registrado el espectro de fluorescencia en tiempo real. Como puede verse en la *Figura 6.3*, la forma del espectro cambia al progresar la fotorreacción, aumentando la intensidad de emisión y desplazándose la posición del máximo hacia el azul. Este comportamiento es general para todas las sondas, excepto para los derivados de NBD, en los que solamente se aprecia un aumento de la intensidad del espectro, sin variaciones significativas del máximo de emisión. Este hecho hace de los derivados de NBD, sondas muy interesantes para el seguimiento de la fotopolimerización, ya que, para el seguimiento de la reacción, sólo

habrá que estudiar los cambios de intensidad a una longitud de onda fija, generalmente, en el máximo de emisión; como se ha comentado en el Apartado 5.3.2.

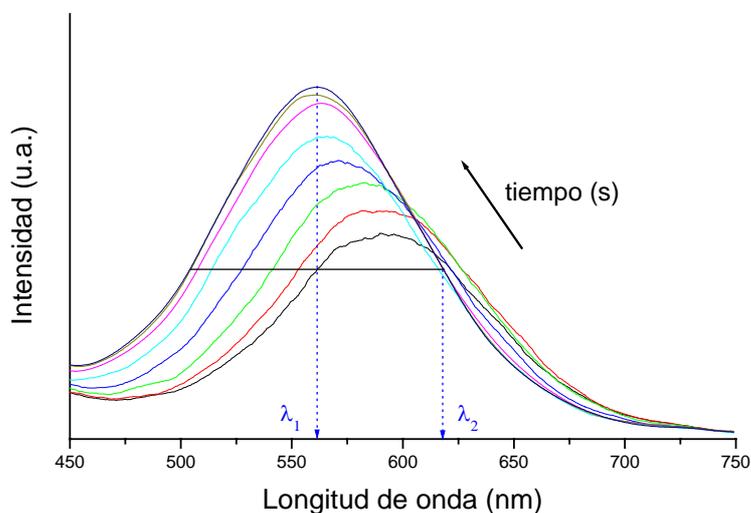


Figura 6.3. Espectros de emisión de fluorescencia de Py-1 en Loctite 350 en función del tiempo de irradiación (intervalos de 6 segundos).

Desde el punto de vista aplicado, para que la fluorescencia sea una técnica válida en el seguimiento del fotocurado, la emisión de las sondas no debe alterarse por la presencia de los diferentes componentes de las formulaciones o de los radicales producidos durante el proceso de fotoiniciación. Así, la variación debe producirse, únicamente, por los cambios de rigidez y polaridad que se producen en el entorno de la sonda durante la polimerización. Las sondas reactivas son una excepción, en el sentido de que la reacción de polimerización introduce modificaciones químicas en su estructura y esto puede dar lugar a variaciones en su emisión de fluorescencia en función del grado de conversión, como hemos comentado anteriormente.

En nuestro caso, hemos observado disminución de la emisión de fluorescencia de las sondas seleccionadas durante la irradiación UV de las formulaciones fotocurables Loctite 312, que contienen el fotoiniciador *Irg651*. Por esta causa no se ha podido llevar a cabo el seguimiento, mediante fluorescencia, del fotocurado de adhesivos que contienen este fotoiniciador. Una posible explicación sería que este fotoiniciador sensibilizará la

fotodescomposición de las sondas fluorescentes en este medio. Este hecho, ha sido observado por otros autores⁷ en sistemas similares.

Se han utilizado diferentes parámetros para describir las variaciones de la emisión de fluorescencia: intensidad de fluorescencia integrada (área), posición del máximo de emisión y la razón de intensidades a dos longitudes de onda. El criterio para seleccionar estas longitudes de onda fue: λ_1 (la más corta), correspondiente al máximo del espectro de emisión del adhesivo curado y, λ_2 , que corresponde a la de la longitud de onda mas larga a la anchura a altura media de la banda, como se indica en la *Figura 6.3*.

Las variaciones de fluorescencia en las sondas empleadas, separadas por familias, en función del tiempo de irradiación, se muestran en las *Figuras 6.4, 6.5 y 6.6*, para las formulaciones: Loctite 350 y Loctite 312 con dos fotoiniciadores (Loctite 312-*Irg819* y Loctite 312-*Irg369*). Las curvas muestran una tendencia similar a las que se obtienen por FTIR-TR. En algunos casos, se observa un breve periodo de inhibición, seguido por una etapa rápida y después otra, más lenta, debida a la vitrificación del medio. Durante el fotocurado de una determinada formulación adhesiva, se observa que las sondas muestran distinta sensibilidad a los cambios del microentorno. Este punto se comentará más adelante.

⁷ H. Görner, H. Gruen; *J. Photochem.*, **28**, 329, 1985.

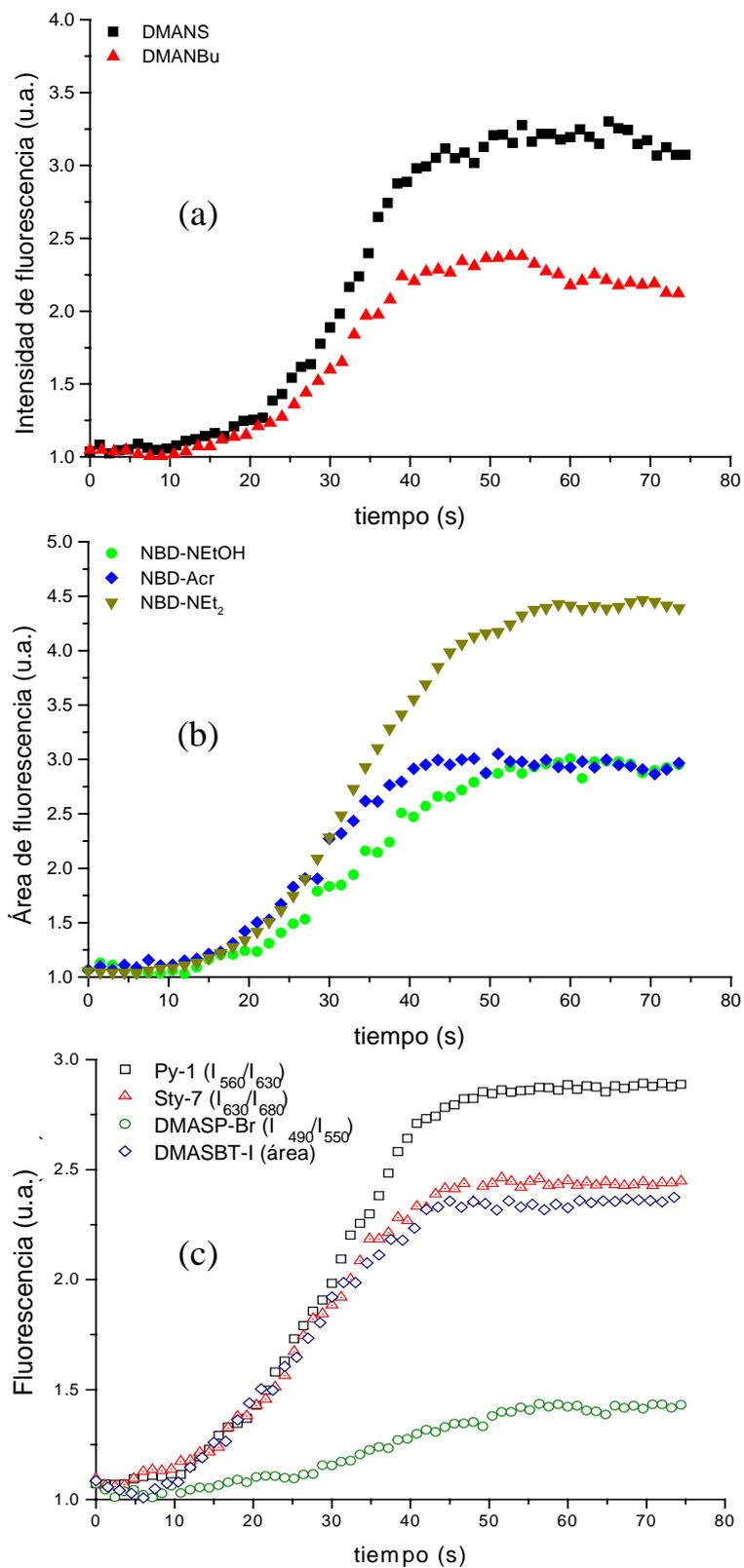


Figura 6.4. Variación de la fluorescencia con el tiempo de irradiación para el sistema Loctite 350 con diversas sondas fluorescentes. (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (c) sales comerciales.

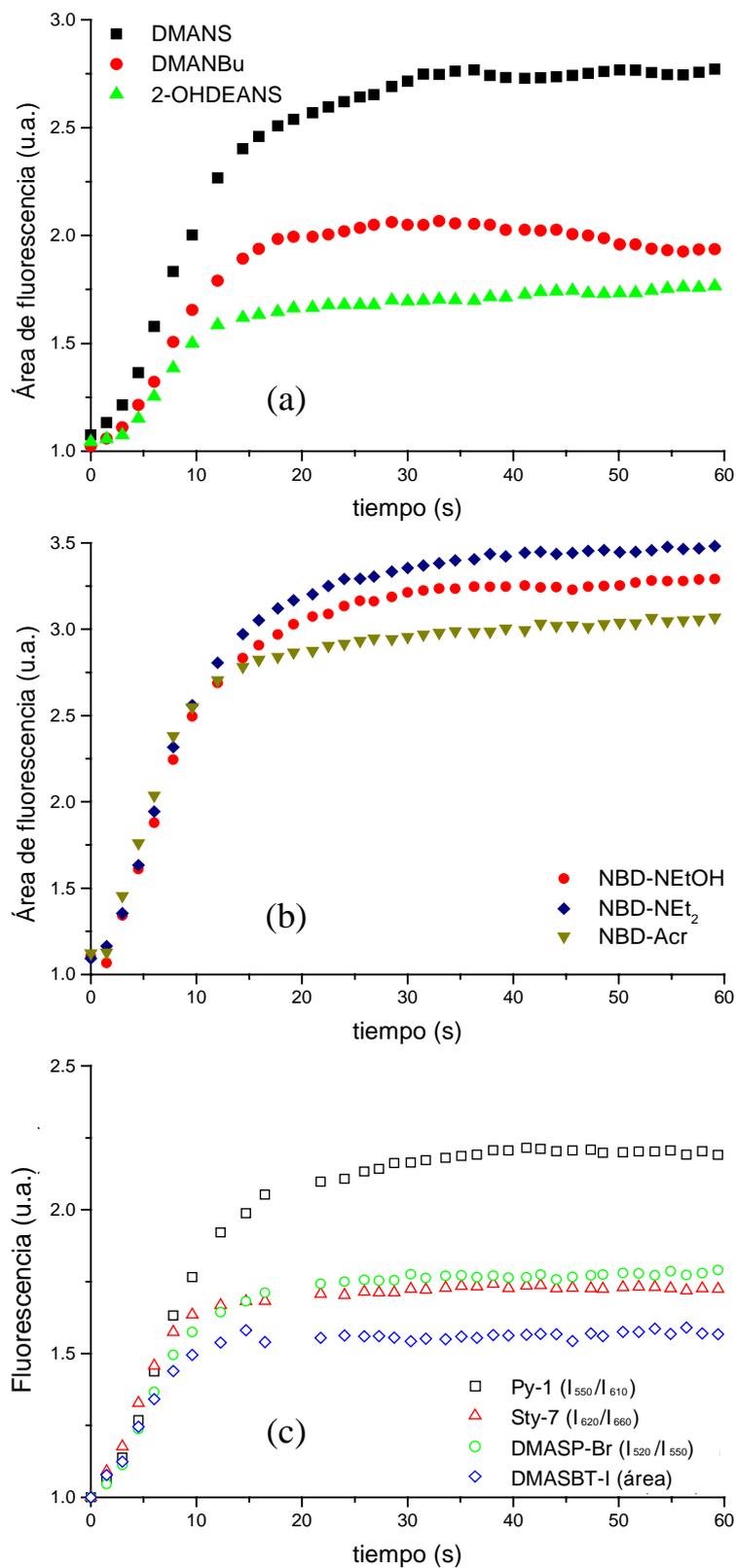


Figura 6.5. Variación de la fluorescencia con el tiempo de irradiación para el sistema Loctite 312-Irg819 con diversas sondas fluorescentes: (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (c) sales comerciales.

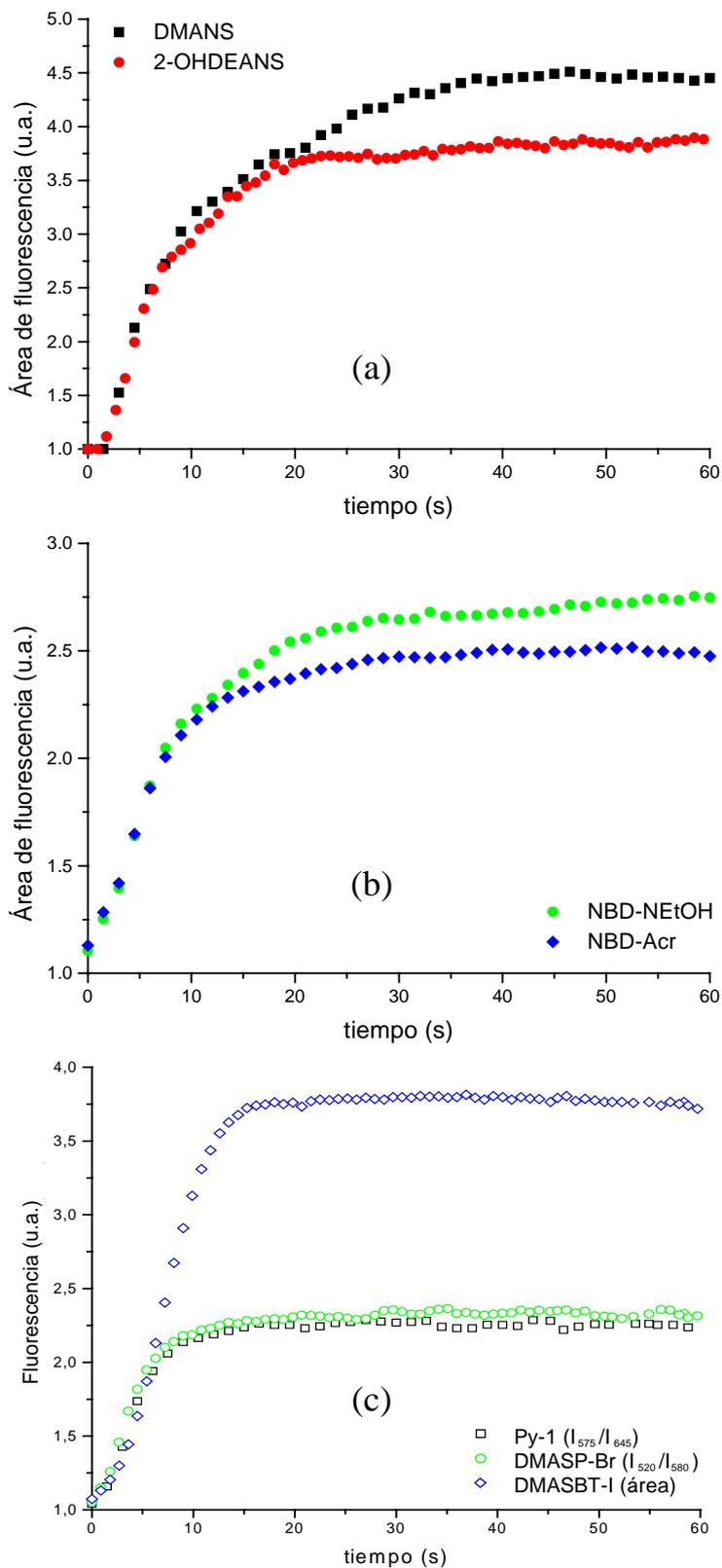


Figura 6.6. Variación de la fluorescencia con el tiempo de irradiación para el sistema Loctite 312-Irg369 con diversas sondas fluorescentes: (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (c) sales comerciales.

Los perfiles cinéticos presentados en las *Figuras 6.4, 6.5 y 6.6* representan la razón de intensidades o área de fluorescencia en función del tiempo. Para correlacionar los datos de fluorescencia con cualquier otra propiedad, es necesario calibrar esta relación, en principio, para cada sistema. Así, hemos mencionado anteriormente que, generalmente, se utilizan funciones polinómicas para correlacionar fluorescencia (F)–grado de conversión (α), como en la **ecuación [6.1]**.

$$F = a + b\alpha + c\alpha^2 + \dots \quad [6.1]$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de polimerización (R_p), se puede expresar como la pendiente inicial en las curvas cinéticas que describen la conversión, α , en función del tiempo, **ecuación [6.2]**.

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} \quad [6.2]$$

Combinando las **ecuaciones [6.1] y [6.2]**, se obtiene la **ecuación [6.3]**, que indica que la velocidad de polimerización se puede calcular directamente de la pendiente inicial de la curva fluorescencia-tiempo (dF/dt). A esta pendiente, ρ , se la ha denominado **velocidad de fluorescencia**.

$$\rho = \frac{dF}{dt} = b \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad [6.3]$$

En nuestro caso, las curvas se normalizaron entre 0 y 1 para cada formulación adhesiva, para evitar diferencias en la sensibilidad de las distintas sondas fluorescentes y asumiendo que la conversión final alcanzada es la misma, independientemente del tipo de sonda que fuera incorporada a la formulación. Esta última suposición fue confirmada por FTIR-TR, como se comentó en la sección anterior. A partir del tramo recto en la primera etapa de las curvas, se ha calculado la **velocidad de fluorescencia, ρ** , y sus datos se muestran en la *Tabla 6.2*, junto con la sensibilidad de las sondas para cada formulación; valores que fueron calculados a partir de las pendientes de las curvas sin normalizar.

Tabla 6.2. Velocidad de fluorescencia (ρ) y sensibilidad de las sondas fluorescentes durante el curado de la formulaciones adhesivas acrílicas L350 y L312.

Sonda	<i>Loctite 350</i>		<i>Loctite 312-Irg819</i>		<i>Loctite 312-Irg369</i>	
	ρ	<i>Sensibilidad</i>	ρ	<i>Sensibilidad</i>	ρ	<i>Sensibilidad</i>
DMANS	0.05	0.10	0.12	0.07	0.11	0.31
DMANBu	0.04	0.06	0.08	0.08	--	--
2-OHDEANS	--	--	0.06	0.09	0.11	0.31
NBD-NEtOH	0.04	0.06	0.18	0.07	0.11	0.22
NBD-NEt₂	0.04	0.14	0.19	0.08	0.09	0.17
NBD-Acr	0.05	0.09	0.18	0.09	0.12	0.18
Py-1	0.04	0.06	0.10	0.07	0.10	0.15
Sty-7	0.03	0.04	0.08	0.10	--	--
DMASP-Br	0.03	0.008	0.07	0.09	0.09	0.16
DMASBT-I	0.01	0.04	0.06	0.10	0.10	0.31

En general, los valores de la **velocidad de fluorescencia**, son similares, independientemente de la sonda y proporcionales a la velocidad de polimerización; únicamente en el caso de las sondas menos sensibles, se obtienen valores significativamente menores. La mayor dispersión de datos se encuentra en el curado de Loctite 312 fotoiniciado con *Irg819*; este fotoiniciador presenta un comportamiento diferente que se ha atribuido a la alta reactividad de los radicales iniciadores fotogenerados, aspecto que será tratado más adelante. Por tanto, la **velocidad de fluorescencia** es un parámetro válido para comparar series de formulaciones fotocurables, mientras que la sensibilidad depende de la formulación considerada. Así, los datos de fluorescencia indican que la velocidad de polimerización de la formulación Loctite 312-*Irg819* es ligeramente superior a esta misma fotoiniciada por *Irg369*, en coincidencia con los resultados obtenidos por FTIR-TR. Sin embargo, el método de determinación de la pendiente resulta algo impreciso, aunque fácil de aplicar desde un punto de vista práctico. Neckers y col.⁸ proponen un método más sofisticado; sin embargo, recomiendan utilizarlo únicamente en el caso de determinar eficiencias de fotoiniciación absolutas, conocido el valor correspondiente para un fotoiniciador de referencia.

En general, el cambio de fluorescencia en el Loctite 350 es más gradual que para el Loctite 312 con cualquiera de los dos iniciadores empleados (*Irg369* o *Irg819*). Este hecho se ha interpretado como consecuencia de la menor rigidez que presenta el Loctite 350 frente al Loctite 312. En este sentido, se determinaron las temperaturas de transición vítrea de ambos adhesivos por análisis mecano-dinámico, obteniéndose valores de 62°C para el Loctite 350 y de 68°C para el Loctite 312. En todos los casos, la temperatura de transición vítrea del adhesivo curado está por encima de la temperatura de polimerización.

Por otro lado, existe una relación entre el tamaño de la sonda y la capacidad para detectar cambios durante el fotocurado; así, para el Loctite 350, se encontró que la sensibilidad disminuye al aumentar el volumen molecular de la sonda en el siguiente orden:

NBD-NEt₂ > DMANS > NBD-Acr > DMANBu > Py-1 > St-7 ≅ DMASBT-I >> DMASP-Br

En el Loctite 350, la sonda 4-N,N-dietilamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol (*NBD-NEt₂*) presenta la mayor sensibilidad, por lo que podría competir frente al derivado estilbénico *DMANS*, sonda comercialmente utilizada para el seguimiento de estos procesos⁹. De cualquier manera, este no es un comportamiento general, ya que depende de la formulación considerada y, por tanto, cada sistema sonda-adhesivo debería ser evaluado de forma independiente, para obtener los mejores resultados en el seguimiento del proceso de fotocurado. Desde un punto de vista práctico, esto complica la aplicación de este método en sistemas polimerizables de diversa índole. Sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos con las diversas formulaciones estudiadas en este Trabajo, es posible predecir que el comportamiento de varias de las sondas seleccionadas cumple los requisitos necesarios para llevar a cabo el seguimiento del proceso de fotocurado mediante la técnica de fluorescencia, a saber: *DMANS*, *NBD-NEt₂*, *Py-1* y *DMASBT-I*.

En las *Figuras 6.7, 6.8 y 6.9*, se muestran las representaciones de la emisión de fluorescencia frente a la conversión, determinada por FTIR.

⁸ S. Hu, R. Popielarz, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **31**, 4107, 1998.

⁹ R. Popielarz, D.C. Neckers; *Proc. Rad. Technol.*, **1**, 271, 1996.

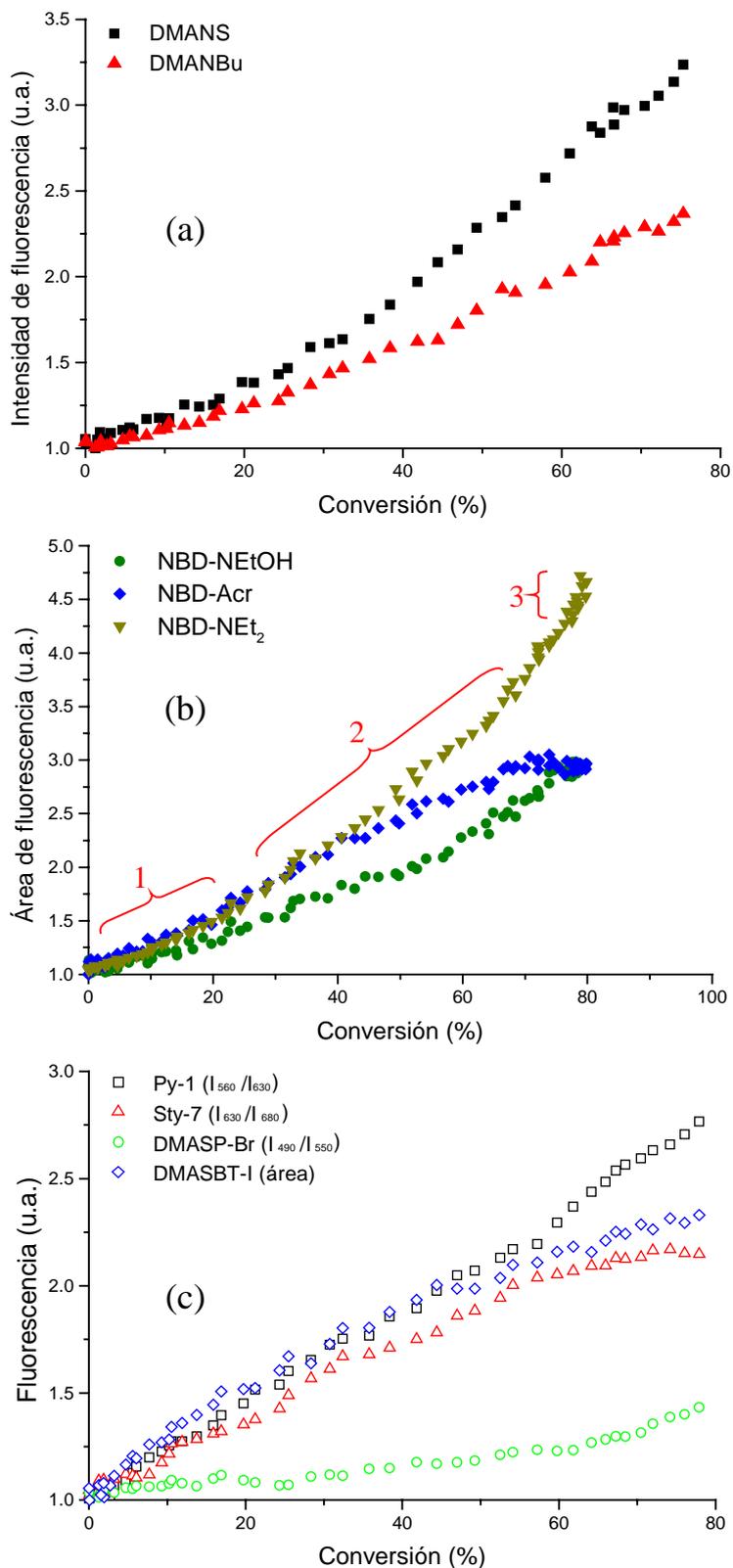


Figura 6.7. Cambio de la fluorescencia con la conversión para el sistema Loctite 350 con las distintas sondas fluorescentes empleadas: (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (1, 2 y 3, corresponden a las distintas etapas de reacción (ver comentario en página ¿?¿)) (c) sales comerciales.

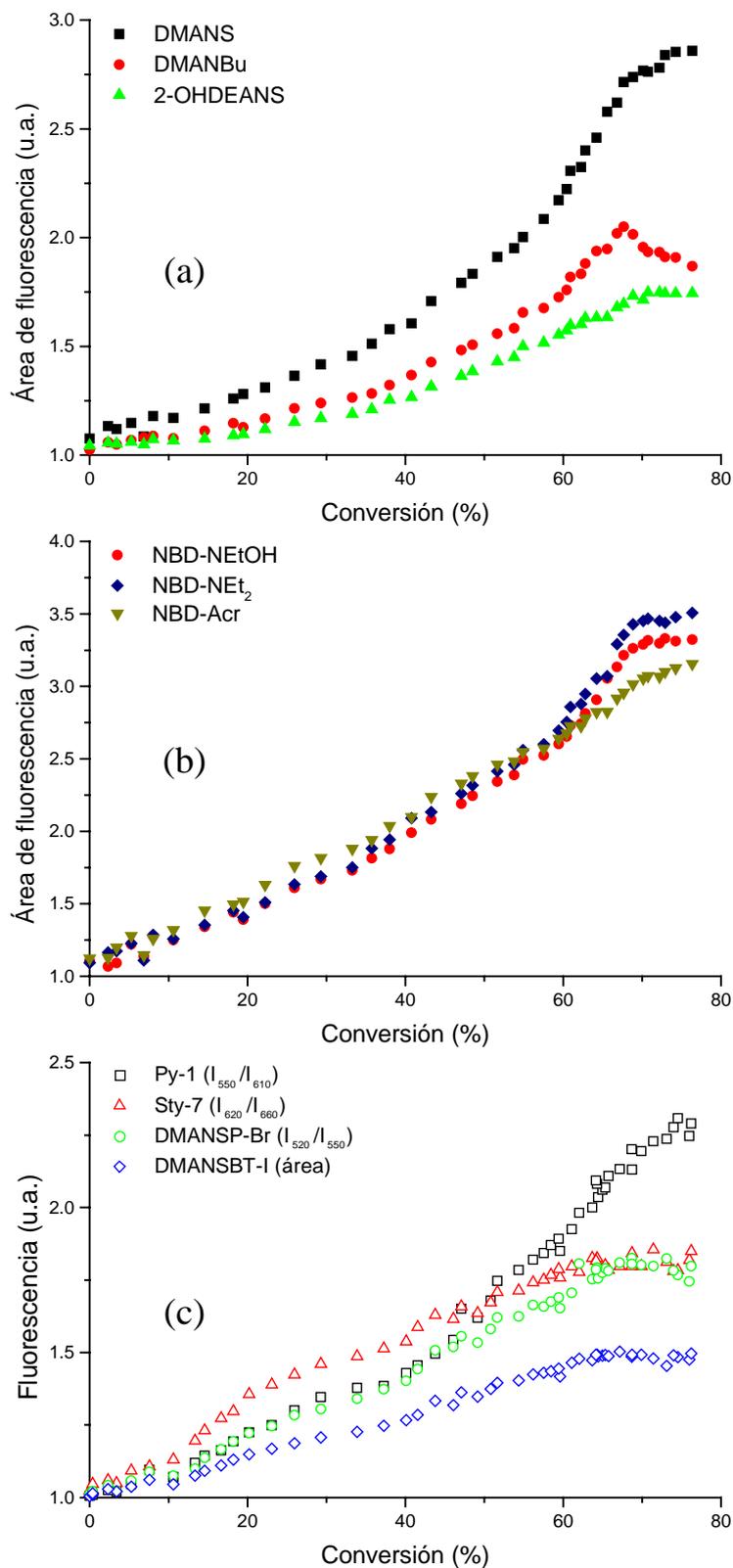


Figura 6.8. Cambio de la fluorescencia con la conversión para el sistema Loctite 312-Irg819 con las distintas sondas fluorescentes empleadas: (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (c) sales comerciales.

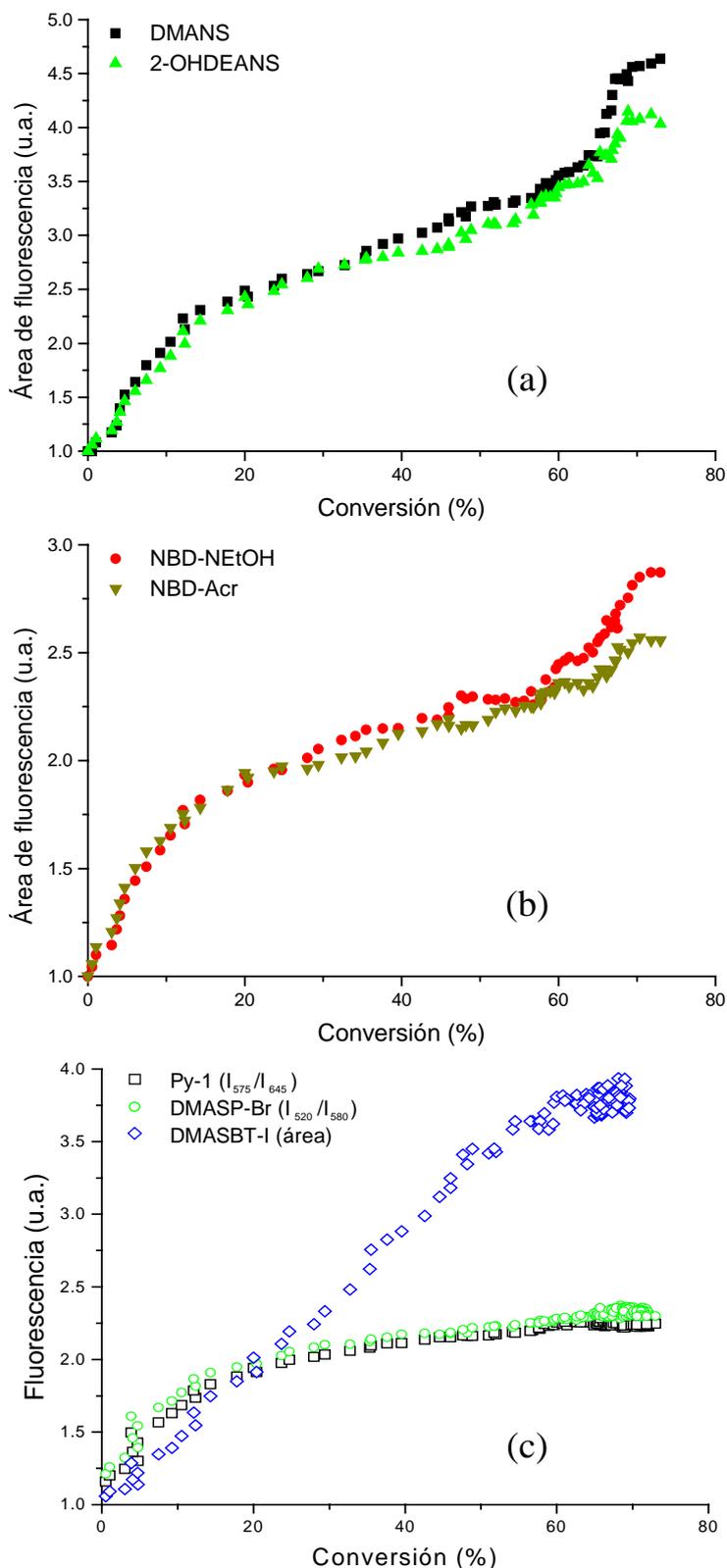


Figura 6.9. Cambio de la fluorescencia con la conversión para el sistema Loctite 312-Irg369 con las distintas sondas fluorescentes empleadas: (a) derivados estilbeno, (b) derivados NBD, (c) sales comerciales.

Las medidas de fluorescencia y conversión se determinaron en tiempo real, en experimentos separados, bajo las mismas condiciones de irradiación. Así, se ha ajustado la potencia de la fuente de irradiación láser para que actúe como fuente analítica, produciendo la excitación de los fluoróforos presentes en la formulación, pero con una energía lo suficientemente baja para que no dé lugar a la fotogeneración de radicales primarios, capaces de iniciar la reacción de polimerización; mientras que se ha utilizado una fuente de luz policromática continua, en fluorimetría y FTIR, para iniciar el fotocurado de los adhesivos.

En determinados sistemas sonda-adhesivo, las curvas muestran correlaciones lineales entre los cambios de fluorescencia y la conversión durante la mayor parte de la reacción de fotocurado. Sin embargo, las sondas incluidas en la formulación Loctite 312-*Irg369* presentan un comportamiento diferente, observándose un punto de inflexión en la representación a conversiones bajas, a excepción de la sonda DMASBT-I, cuya fluorescencia aumenta linealmente con la conversión hasta altos grados de curado. Las diferencias de emisión de fluorescencia de las sondas, durante el curado de la formulación Loctite 312, en función del fotoiniciador utilizado (*Irg369* o *Irg819*), se comentarán en el apartado **6.4** del presente capítulo.

La estructura de los diferentes componentes en los adhesivos tiene una enorme influencia en el comportamiento de la sonda, puesto que modifican la densidad de la red y la fracción del volumen libre. Hay que mencionar que los espacios que constituyen el volumen libre en la matriz polimérica no están fijos en una posición, sino que pueden variar en el espesor del material. Por tanto, el volumen libre debe ser considerado como un valor variable basado en un proceso dinámico. Se pueden distinguir dos tipos de movimientos, debidos a: (i) la probabilidad de que la matriz que se difunde encuentre un nuevo espacio, controlado por los coeficientes de fricción y (ii) la posibilidad de difundirse en los huecos formados en la matriz, debido a la existencia de diferentes unidades en el material (con diferentes tamaños de Van der Waals). El distinto comportamiento de las sondas, debe atribuirse al diferente volumen de reacción que requieren y, por tanto, pueden detectar fracciones de volumen de diferentes tamaños prescritos en el material.

Al analizar más detalladamente estas curvas fluorescencia-conversión, se observa que, en general, se pueden distinguir tres etapas:

1^a. El estado inicial, presenta correspondencia con la primera etapa observada en FTIR-TR, donde la velocidad de polimerización aumenta linealmente con el tiempo de irradiación. Durante este período, el parámetro de fluorescencia seleccionado varía linealmente con la conversión, a medida que la reacción de fotopolimerización progresa.

2^a. En la formulación del adhesivo Loctite 350, se observa un cambio de pendiente alrededor del 30% de conversión, que coincide con el punto de inflexión de las curvas conversión *versus* tiempo de irradiación, obtenidas por FTIR-TR. Este punto se identifica, típicamente, con el inicio del efecto gel o de autoaceleración en los procesos de polimerización en bloque¹⁰. En el caso de Loctite 312, el punto de inflexión se observa alrededor del 10% de conversión, en ambas curvas: FTIR-TR y fluorescencia.

3^a. En esta última zona, se produce un aumento de la fluorescencia, aunque no se detecta aumento de la conversión por FTIR-TR. Este comportamiento no es general en todos los sistemas y depende del sistema adhesivo-sonda, observándose cuando se utiliza NBD-NEt₂, Py-1 y DMASP-Br. Esto sugiere que la respuesta del fluoróforo depende de su tamaño y de la fracción de volumen libre es la matriz polimérica, como hemos mencionado con anterioridad.

Estas tres etapas se señalan, a modo de ejemplo, para el NBD-NEt₂ en el Loctite 350 (*Figura 6.7* Página 128). En la última etapa, se observa que la irradiación UV prolongada causa variaciones de la emisión de fluorescencia de las sondas, incluso a elevados grados de conversión, cuando parece haberse alcanzado la conversión límite por FTIR-TR. Esta última técnica es sensible a la desaparición de dobles enlaces, pero no es capaz de detectar las pequeñas variaciones que se producen en la conversión después de la vitrificación durante tiempos de curado más largos. Estas variaciones se han atribuido a reacciones de post-curado en el material, que conducen a un aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) del adhesivo. Esta hipótesis se ha confirmado realizando ensayos mecano-dinámicos sobre probetas de adhesivo, de 120 μm de espesor, que presentan

¹⁰ G.A. O'Neil, J.M. Torkelson; *Trends in Polymer Sci.*, **5**, 349, 1997.

diferentes grados de curado. En la *Figura 6.10* se muestran los comportamientos mecano-dinámicos del Loctite 350 cuando se procede a irradiar las muestras durante tres periodos de tiempo diferentes: (a) formulación parcialmente-curada (40 s); (b) curada (1 min.) y (c) post-curada (4 min.).

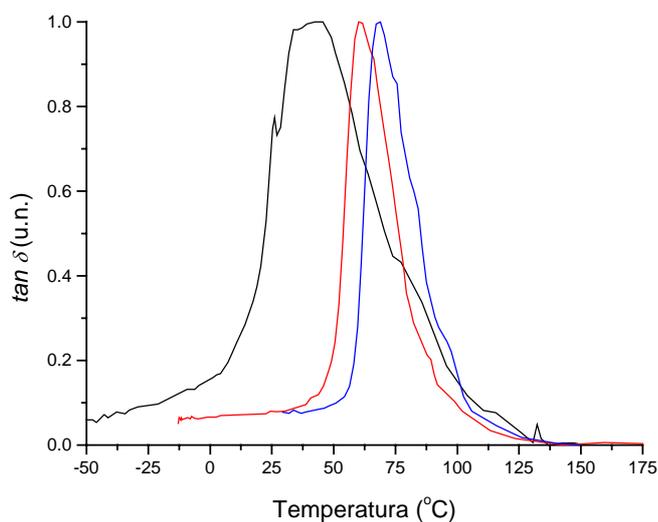


Figura 6.10. Comportamiento mecano-dinámico del Loctite 350 a distintas conversiones: —parcialmente-curado ($t_{ir.}=40$ s), —curado ($t_{ir.}=1$ min.) y —post-curado ($t_{ir.}=4$ min.).

La presencia de un único pico en las representaciones del factor de pérdida ($\tan \delta$) versus temperatura parece indicar que el sistema poliuretano-acrilato formado es homogéneo, tanto en la muestra curada como en la post-curada, y este pico se ha atribuido a la relajación de las cadenas de poliacrilato. El máximo del factor de pérdida, asignado a la temperatura de transición vítrea, fue de 62°C para la muestra curada, desplazándose dicho pico hasta 67°C para tiempos de irradiación más prolongados. El desplazamiento de este pico demuestra que la temperatura de transición vítrea aumenta con el tratamiento de post-curado, lo que refleja un aumento de la conversión. Por otra parte, hay que tener en cuenta que, en esta etapa, existe menos monómero libre, los pesos moleculares aumentan y se forman nuevas estructuras ramificadas y, por tanto, la rigidez de la matriz aumenta. Como consecuencia, la movilidad de la sonda en la matriz se encuentra más restringida, observándose así un aumento de la fluorescencia. Sin embargo, el comportamiento para la sonda reactiva NBD-Acr es distinto (*Figura 6.7*, página 128), ya que al quedar covalentemente unida a las cadenas poliméricas formadas, se inmoviliza el fluoróforo, lo cual parece disminuir su sensibilidad frente a estos

procesos. Este mismo fenómeno se había observado en el seguimiento de la polimerización fotoinducida en bloque del monómero PEG 258 (apartado 5.3.2).

En la *Tabla 6.3* se muestran los máximos de emisión de las sondas seleccionadas en la formulación del adhesivo y en el material fotocurado. Se observa que el máximo de fluorescencia se desplaza hipsocrómicamente, entre 20 y 50 nm, según el sistema considerado durante el fotocurado de adhesivos, en presencia de las sondas fluorescentes seleccionadas. Hay que señalar que, para los derivados de NBD, no se observa este efecto de rigidocromismo, desplazamiento del máximo dependiendo de la rigidez del medio que rodea a la sonda.

Tabla 6.3. Máximos de emisión de las sondas fluorescentes al inicio y después del fotocurado en las formulaciones de adhesivos L350 y L312.

SONDA	<i>Loctite 350</i>		<i>Loctite 312-Irg819</i>		<i>Loctite 312-Irg369</i>	
	$\lambda_{no-cur.}$	$\lambda_{cur.}$	$\lambda_{no-cur.}$	$\lambda_{cur.}$	$\lambda_{no-cur.}$	$\lambda_{cur.}$
DMANS	554	523	547	523	550	524
DMANBu	585	532	572	551	-	-
2-OHDEANS	581	523	585	546	586	554
NBD-NEt₂	485	483	490	488	-	-
NBD-NEtOH	487	487	495	493	499	499
NBD-Acr	482	481	488	484	492	492
Py-1	597	557	592	553	596	576
Sty-7	646	621	638	618	-	-
DMASP-Br	525	494	534	519	536	521
DMASBT-I	551	544	548	540	545	532

λ en nm

En la *Figura 6.11*, se muestra la variación del máximo de emisión en función de la conversión alcanzada por los sistemas Loctite 350 y Loctite 312 empleando una de las sondas fluorescentes seleccionadas: *Py-1*.

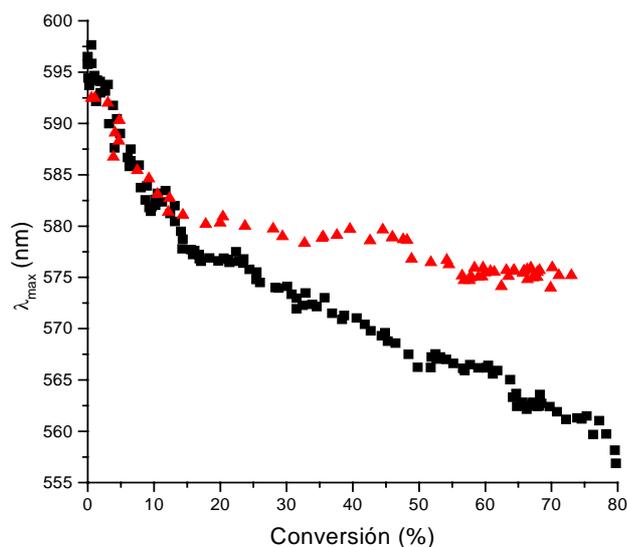


Figura 6.11. Desplazamiento del máximo de emisión frente a la conversión para la sonda Py-1 en: Loctite 350 (■) y en Loctite 312-Irg369 (▲).

Como se aprecia en la Figura 6.11, para el caso de la molécula Py-1, se ha medido un desplazamiento de 40 nm durante el curado del Loctite 350, mientras que en Loctite 312, utilizando el Irg369 como fotoiniciador, el desplazamiento fue de tan solo 20 nm. Como se ha mencionado anteriormente, el adhesivo Loctite 312 es más sensible a la vitrificación que el Loctite 350 y, por tanto, es de esperar que el acoplamiento dieléctrico entre la sonda y su microentorno sea menos eficaz para el primero que para el segundo. Esto explica que el desplazamiento del máximo de emisión sea menor durante el fotocurado de la formulación que conduce a un mayor aumento de la rigidez del medio.

Para ambos adhesivos, las curvas muestran una correlación lineal entre la longitud de onda a la que aparece el máximo de emisión y la conversión alcanzada en ese punto, presentando un punto de inflexión que coincide, aproximadamente, con la conversión a la que se inicia la autoaceleración (10% para el Loctite 312 y 30 % para el Loctite 350). Hay que señalar, de nuevo, que la fluorescencia es sensible a los cambios que ocurren en la matriz polimérica debido a las reacciones de post-curado. Así, en el Loctite 350 se observó un desplazamiento hacia el azul del máximo de emisión después de que ya no se detectara un aumento de la conversión, determinada por FTIR-TR. Sin embargo, el máximo de emisión, para la misma sonda, en Loctite 312 no se desplaza a menores longitudes de onda una vez que se ha alcanzado la conversión límite. Este hecho está de

acuerdo con la mayor sensibilidad a la vitrificación que presenta este último frente al Loctite 350, como se comentó anteriormente. En el Loctite 312 las reacciones de post-curado se ralentizan respecto al Loctite 350 (siendo la temperatura de curado la misma en ambos casos); por esta razón no se aprecian desplazamientos de la emisión para el Loctite 312, en el mismo intervalo de tiempo de observación.

En general, se han detectado desplazamientos hipsocrómicos de la emisión en todas las sondas estudiadas, con la excepción de los derivados de NBD. Sin embargo, el mecanismo que gobierna estos desplazamientos puede ser diferente en cada caso, según el sistema adhesivo-sonda particular¹¹. Así, por ejemplo, durante el fotocurado de Loctite 350, la sonda 2-OHDEANS (Figura 6.12) presenta un comportamiento diferente al observado con Py-1 (Figura 6.11). Mientras que con Py-1 hay un desplazamiento pronunciado del máximo a bajas conversiones, seguido de una etapa en la que las variaciones son más lentas; con la sonda fluor 2-OHDEANS al inicio de la reacción, prácticamente, no se observan cambios y después le sigue una etapa de desplazamiento muy acusado en el intervalo de altos grados de conversión. En ambos casos, el punto de inflexión en la curva se observa al alcanzar, aproximadamente, el 30% de conversión.

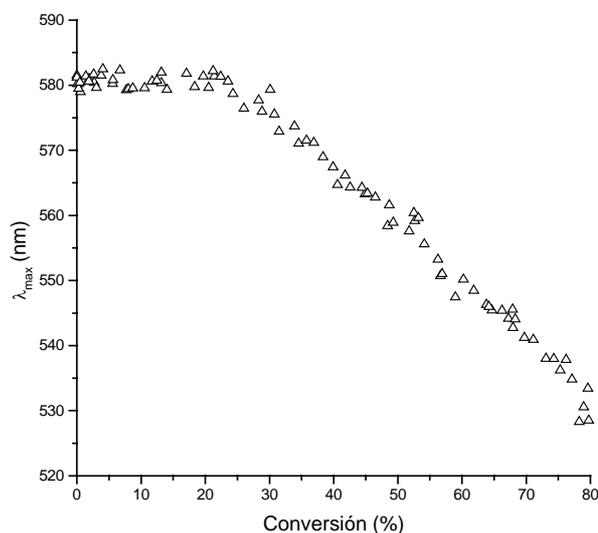


Figura 6.12. Desplazamiento del máximo de emisión con la conversión para la sonda fluorescente 2-OHDEANS en Loctite 350.

¹¹ W.F. Jager, A. Sarker, D.C. Neckers; *Macromolecules*, **32**, 8791, 1999.

Las características fotofísicas de la sonda 2-OHDEANS se han puesto de manifiesto en el **Capítulo IV**¹²: Así la menor sensibilidad de esta sonda a los cambios de polaridad, en comparación con otros derivados estilbénicos, se ha atribuido a dos factores: (a) la presencia del grupo hidroxilo y (b) la estructura pretorsionada en el estado fundamental. La solvatación preferencial de esta sonda por monómeros metacrílicos, mediante la formación de enlaces de hidrógeno, debe dar lugar a una estabilización adicional y, este hecho, puede explicar la baja sensibilidad de esta sonda durante la primera etapa de la reacción de polimerización. En las etapas de reacción posteriores, la desaparición del monómero metacrílico disminuye el efecto de solvatación preferencial y se observa un desplazamiento muy pronunciado (55 nm) del máximo de emisión.

Esta última circunstancia, convierte al derivado 2-OHDEANS en una sonda fluorescente muy sensible y, por tanto, de gran interés aplicado para seguir el curado de adhesivos acrílicos a grados de conversión altos, intervalo de mayor interés práctico. Por otra parte, después de alcanzar la conversión límite, se pudo observar desplazamiento del máximo de emisión, que se atribuyó, como en el caso anterior, a las reacciones de post-curado del Loctite 350, que se producen en los periodos largos de irradiación.

La espectroscopía de fluorescencia ha demostrado ser una técnica adecuada para el seguimiento del fotocurado de adhesivos acrílicos, pudiéndose seleccionar diferentes parámetros de medida (desplazamiento del máximo de emisión, variación de la intensidad integrada de fluorescencia o de la razón de intensidades a dos longitudes de onda). En general, se observan tres etapas bien diferenciadas durante el proceso de fotocurado; el punto de inflexión, que separa la primera y segunda, se ha identificado como el inicio de la autoaceleración y una última etapa, a elevados grados de conversión, en la que se observan variaciones de la emisión de fluorescencia, sin que se detecten cambios de conversión mediante espectroscopía infrarroja, debido a reacciones post-curado.

¹² C. Peinado, E.F. Salvador, F. Catalina, A.E. Lozano; *Polymer*, **42**, 2815, 2001.

6.4. Medidas de esfuerzo-deformación durante el fotocurado de adhesivos acrílicos.

El módulo de cizalla se puede considerar como un parámetro para evaluar la rigidez de los materiales. Por otra parte, desde un punto de vista macroscópico, las reacciones de fotocurado de adhesivos conducen a un endurecimiento de la formulación pasada de un líquido viscoso a un sólido. Además, las sondas fluorescentes seleccionadas en este Trabajo son sensibles a la rigidez del medio. Estas razones nos han llevado a tratar de correlacionar las propiedades viscoelásticas de la formulación adhesiva con los cambios de fluorescencia observados a diferentes tiempos de irradiación y por tanto, a diferentes grados de conversión.

La medida de la variación del par de torsión (reometría) y la medida de la deformación producida por la aplicación de un esfuerzo sinusoidal (análisis mecano-dinámico, DMA), han sido técnicas empleadas para el seguimiento de la polimerización de diversas formulaciones^{13,14,15}. Cuando se utiliza DMA, generalmente se recurre a la impregnación de un soporte inerte sobre el cual se analizan las variaciones del módulo de almacenamiento y de pérdida. Por otra parte, el empleo de un analizador térmico o DMA para el seguimiento del fotocurado era, desde un punto de vista experimental, completamente inviable en nuestro caso, debido a dos razones fundamentales: a) no era posible hacer llegar la luz para inducir el curado de la muestra sujeta por las mordazas del equipo y b) para grados de curado bajos, el sistema tenía una elevada viscosidad y pegajosidad que lo convertían en un material intratable, con el que era imposible preparar probetas para ser ensayadas en el DMA.

Las medidas del módulo de cizalla $[G(t)]$, se pueden llevar a cabo para polímeros tipo caucho, tanto en torsión, como longitudinalmente. La expresión general del módulo de cizalla, calculada para un espécimen como el que se muestra en la *Figura 6.13(a)*, en la que existen dos capas de adhesivo (zona sombreada) entre superficies adherentes, viene dada por la **ecuación [6.4]**, en ella se admite que las caras de las muestras de adhesivo

¹³ D.S. Kim, M.A. García, C.W. Macosko; *Int. Polym. Process*, **13(2)**, 162-171, 1998.

¹⁴ D.S. Lee, C.D. Han; *Polym. Eng. Sci.*, **27(13)**, 955, 1987.

¹⁵ C.Y-C. Lee, I.J. Goldfarb; *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 390, 1981.

son paralelas y que no existe pandeo del sistema. Esto sólo se cumple para muestras con superficies muy grandes respecto a su espesor.

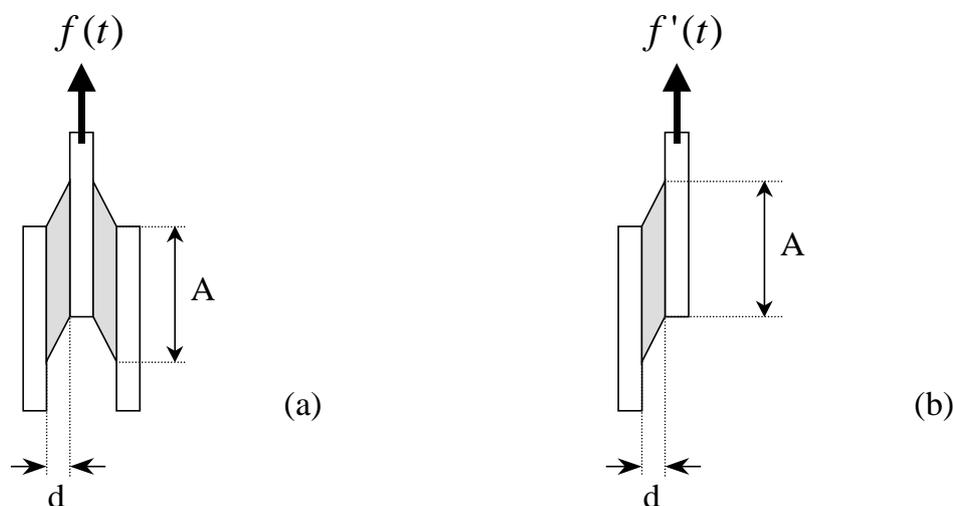


Figura 6.13. Esquema del dispositivo general (a) y el utilizado en este Trabajo (b), para el cálculo del módulo de cizalla, $G(t)$.

En este Trabajo, cumpliendo en todos los casos con el criterio de la norma **ASTM 1002-64**, para juntas de adhesivo, se ha empleado una disposición como la de la *Figura 6.13(b)*, en la que tan sólo existe una capa de adhesivo entre dos superficies adherentes, por lo que la expresión general [6.4] para el sistema de la *Figura 6.13(a)* se reduce a la *ecuación [6.5]*.

$$G(t) = \frac{\left[\frac{f(t)}{a} \right]}{\left[\frac{A_1}{d_1} + \frac{A_2}{d_2} \right]} \quad [6.4]$$

$$G(t) = \frac{f'(t)/a}{A/d} \quad [6.5]$$

Tradicionalmente se han empleado técnicas distintas para el seguimiento de las reacciones de fotocurado en las formulaciones acrílicas. Por medio de la espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier, se mide la variación (con el tiempo de irradiación) de la absorbancia de la banda correspondiente al doble enlace acrílico, es

decir, se determina la evolución de la concentración de dobles enlaces, en función del tiempo. Por otra parte, mediante calorimetría diferencial de barrido, se mide el flujo de calor que se desprende durante el fotocurado, para determinar el grado de conversión, conocido el calor total de polimerización de la muestra. A diferencia de estas técnicas que permiten determinar directamente el grado de conversión a distintos tiempos de irradiación, el análisis de muestras de adhesivo en el dinamómetro, a diferentes grados de curado, pretende registrar el aumento de la fuerza necesaria para deslizar dos superficies de vidrio con una capa de adhesivo entre ellos, a una velocidad constante. Es, por tanto, muy sensible al aumento de la rigidización de la muestra durante el curado y, por tanto, muy sensible a la volatilización, al peso molecular de los segmentos entre los nudos de entrecruzamiento, a la rigidez del esqueleto macromolecular (que es proporcional a T_g) y a la viscosidad¹⁶. Sin embargo, no se han encontrado referencias en la bibliografía acerca del seguimiento del curado, utilizando medidas de esfuerzo-deformación en un dinamómetro.

En este trabajo se han preparado muestras de adhesivo (de 10 μm de espesor) entre soportes de vidrio, tal y como se describe en la **Parte experimental**. Estas muestras se han dispuesto en las mordazas del dinamómetro y se han irradiado “in situ”, durante distintos intervalos de tiempo para lograr distintos grados de conversión. En todos los casos, se ha mantenido la misma geometría que la que tenían las muestras fotocuradas anteriormente. Una vez apagada la luz, se aplica una fuerza variable al sistema para mover las mordazas a una velocidad de 0.5 mm min⁻¹; así se determinó el módulo de cizalla. No se pudo determinar el módulo final del adhesivo curado porque se producía rotura del soporte de vidrio o pérdida de agarre de las mordazas (no se han podido medir módulos superiores a 120 GPa). Todos los experimentos que terminaban en rotura de los soportes de vidrio, no se consideraron, para eliminar todas aquellas muestras que presentaran pandeo del sistema. Al ser el vidrio un material duro y frágil puede fracturarse si existe pandeo o si las fuerzas de tracción que actúan sobre él no están correctamente equilibradas.

En las *Figuras 6.14 y 6.15* se muestran las diferencias que se aprecian entre los distintos adhesivos, cuando se representa el módulo de cizalla frente al tiempo de curado y frente a la conversión alcanzada, respectivamente.

¹⁶ J.J. Bikerman; “*The Science of Adhesives Joints*”, 2nd ed., Academic Press, New York, 1968.

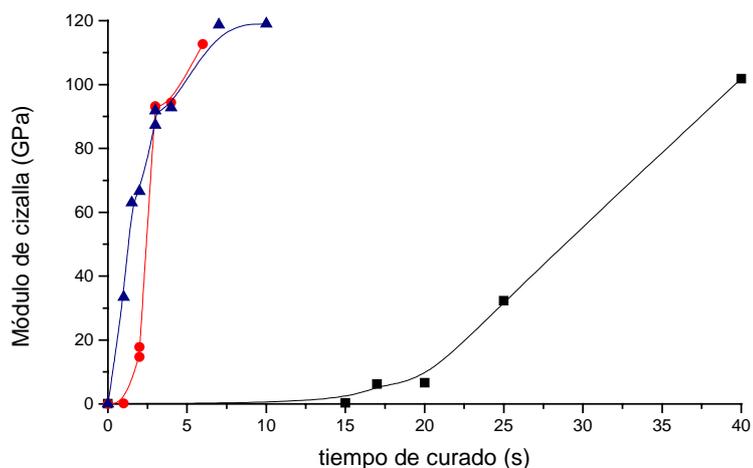


Figura 6.14. Representación del módulo de cizalla frente al tiempo de curado para Loctite 350 (\blacktriangle), Loctite 312-Irg819 (\bullet) y Loctite 312-Irg369 (\blacksquare).

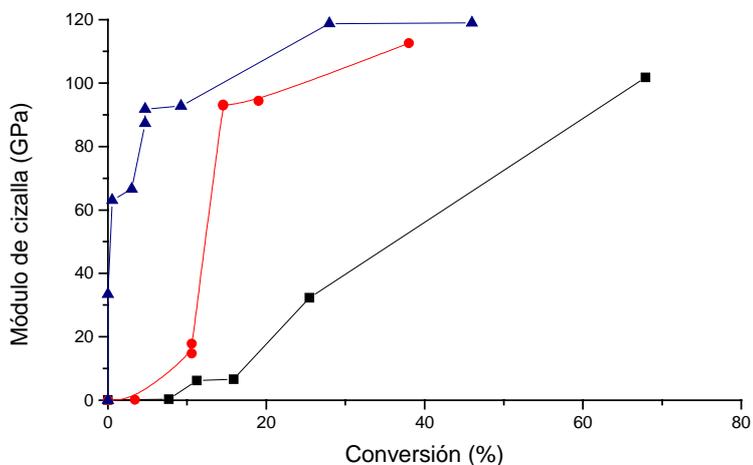


Figura 6.15. Representación del módulo de cizalla frente a la conversión alcanzada, para Loctite 350 (\blacktriangle), Loctite 312-Irg819 (\bullet) y Loctite 312-Irg369 (\blacksquare).

En las figuras anteriores, se observa un aumento brusco del módulo al irradiar las muestras a diferentes tiempos y conversiones, dependiendo de la formulación adhesiva empleada. Este comportamiento se atribuye al inicio del efecto gel que, como es bien conocido, contribuye a un aumento de la velocidad de polimerización, así como del grado de conversión. Con el sistema Loctite 312-Irg369, el efecto gel se produce al iniciarse la

reacción; con el sistema Loctite 312-Irg819 a un 10% de conversión y, en el caso del Loctite 350, a un 25-30% de conversión. Estos datos están de acuerdo con los perfiles cinéticos obtenidos por FTIR-TR y fluorescencia.

En las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18, se muestran las distintas curvas de la variación de fluorescencia para los derivados D- π -A poliénicos durante el curado de las tres formulaciones acrílicas adhesivas. En el eje de ordenadas derecho (en azul), se muestra el cambio del módulo de cizalla durante distintas etapas del fotocurado (hasta que se alcanzan 120 GPa de módulo de cizalla).

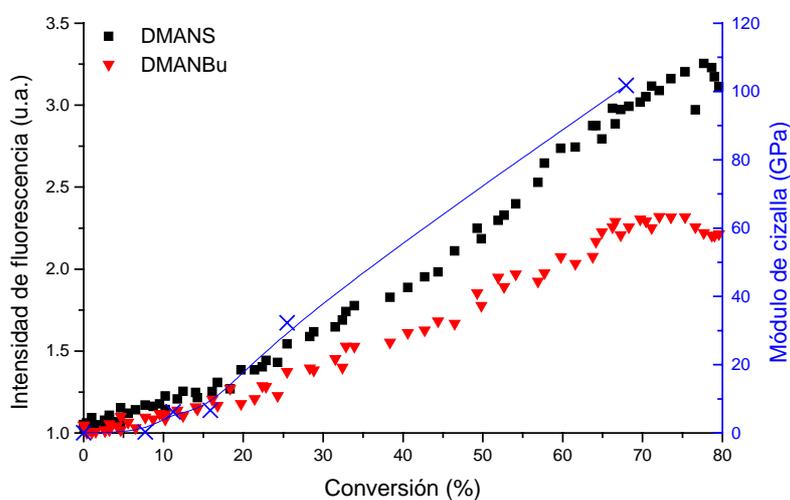


Figura 6.16. Sistema Loctite 350 con distintas sondas fluorescentes.

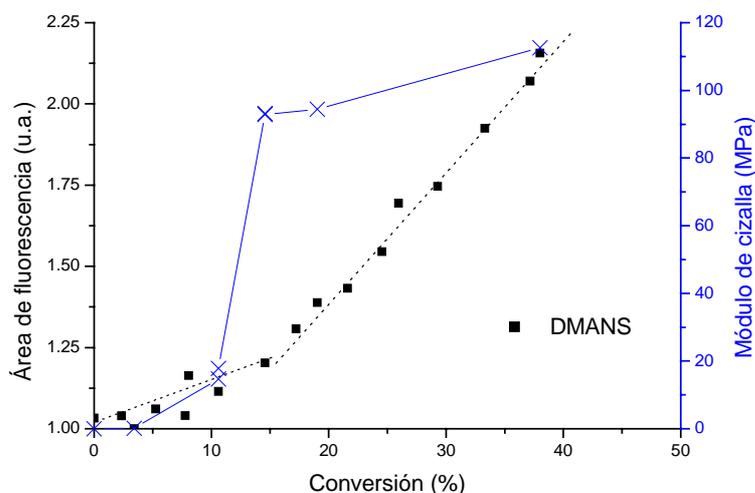


Figura 6.17. Sistema Loctite 312-Irg819 con la sonda DMANS.

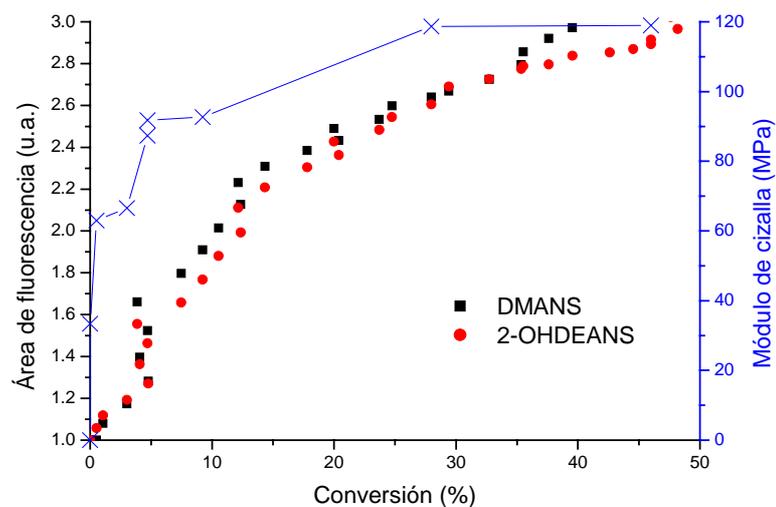


Figura 6.18. Sistema Loctite 312-Irg369 con distintas sondas fluorescentes.

Resulta interesante destacar que tanto la fluorescencia como el módulo, muestran la misma tendencia al aumentar la conversión. Además, las diferencias en la emisión de fluorescencia observadas durante el fotocurado de Loctite 312, dependiendo del fotoiniciador utilizado, se manifiestan también en las representaciones del módulo *versus* conversión. Así, observamos que, a conversiones bajas (por debajo del 15%), la fluorescencia del DMANS cambia muy poco cuando se utiliza *Irg819* como iniciador, mientras que si el iniciador es el *Irg369*, la fluorescencia se duplica en el mismo intervalo de conversión. Este mismo comportamiento se observa en el módulo, lo que indica que la rigidez en el microentorno de la sonda fluorescente aumenta más rápidamente en el sistema Loctite 312-*Irg369* que en el caso del sistema Loctite 312-*Irg819*, como se muestra en la *Figura 6.19*.

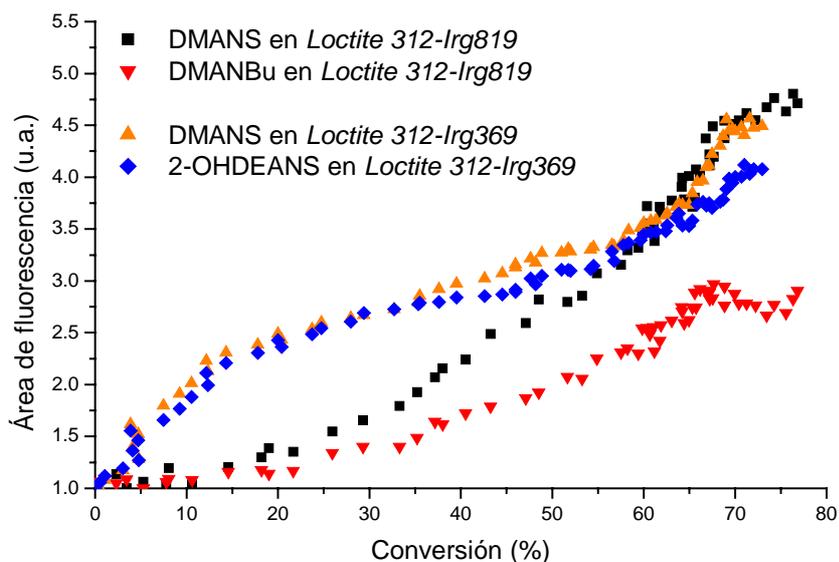


Figura 6.19. Variación del área de fluorescencia en función de la conversión alcanzada para el sistema Loctite 312 con dos iniciadores: Irg819 e Irg369

Se observa que la fluorescencia es diferente para un grado de conversión determinado en función del fotoiniciador empleado, en la misma formulación adhesiva. Esto sugiere que la fluorescencia permite un análisis más profundo de la reacción de fotocurado, de manera que podrían identificarse por ejemplo: reacciones de terminación por radicales primarios, transferencia de cadena al fotoiniciador, mecanismos de terminación, etc... Para esto se requiere la confirmación, mediante los procedimientos convencionales, de la existencia de estos procesos y así poder correlacionarlos con las variaciones de fluorescencia.

En la actualidad no se han descrito estudios mecanísticos de la reacción de fotopolimerización basados en fluorescencia; sin embargo los resultados aquí mostrados permiten predecir unas perspectivas muy interesantes abordando estos problemas con esta técnica que presenta, como hemos indicado a lo largo de este texto, numerosas ventajas.

Capítulo VII

APLICACIÓN DE LA FLUORESCENCIA EN ADHESIVOS ACRILICOS. ESTUDIO DE: PROCESOS DE FOTOCURADO MEDIANTE LASER PULSADO Y PROCESOS DE FOTODEGRADACION.

- 7.1.- APLICACIÓN DE LA FLUORESCENCIA AL SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE FOTOCURADO DE ADHESIVOS ACRILICOS MEDIANTE LASER PULSADO.
- 7.2.- APLICACIÓN DE LA FLUORESCENCIA Y QUIMIOLUMINISCENCIA AL SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE FOTODEGRADACION DE ADHESIVOS ACRILICOS

7. Aplicación de la fluorescencia en adhesivos acrílicos. Estudio de: procesos de fotocurado mediante láser pulsado y procesos de fotodegradación.

7.1. Aplicación de la fluorescencia al seguimiento del proceso de fotocurado de adhesivos acrílicos mediante láser pulsado.

7.1.1. Introducción.

La aplicación de los láseres a la investigación en el área de materiales Polímeros ha crecido en los últimos años, debido a las ventajas que presentan al proporcionar radiación coherente de elevada energía.

La radiación UV se utiliza para iniciar reacciones de polimerización, como ha sido ampliamente comentado anteriormente. Sin embargo, la penetración de la luz UV o visible en un material orgánico esta limitada por la presencia de cromóforos que absorban las longitudes de onda de excitación, lo cual restringe la aplicación de este método. En cierta medida, las fuentes de luz LASER (“*Light Amplified Stimulated Emission Radiation*”) permiten obviar este problema, proporcionando altas velocidades de curado.

Las principales ventajas de la técnica se derivan de las características inherentes de la emisión láser:

- Energía elevada, que permite alcanzar grandes velocidades de curado.
- Coherencia del haz láser, que permite enfocar para obtener imágenes de alta resolución.
- Luz monocromática, que permite la excitación selectiva de los cromóforos, obviando reacciones secundarias.

Las aplicaciones de los láseres en la investigación de la cinética de polimerización se pueden dividir en tres áreas:

- Estudios de la fotofísica y fotoquímica de fotoiniciadores mediante fotólisis de destello (determinación de tiempos de vida del estado excitado triplete y reactividad frente a monómeros vinílicos de estos y de los radicales iniciadores

fotogenerados¹). Además, se ha identificado el fenómeno de absorción multifotónica² que da lugar a nuevas rutas sintéticas, incluso cuando la energía total y las longitudes de onda de irradiación son las mismas que con fuentes de luz UV convencionales.

- Estudios de la cinética de polimerización radical libre fotoiniciada por láseres pulsados³. Determinación de las constantes de velocidad de propagación y terminación⁴.
- Estudios de las reacciones de entrecruzamiento inducida por láseres pulsados y seguimiento de la conversión mediante espectroscopía infrarroja o calorimetría diferencial de barrido⁵.

Las principales aplicaciones de la tecnología de curado láser se han desarrollado en aquellas áreas en donde la velocidad⁶ (productividad) y selectividad son de suma importancia, tales como en el curado de fibras ópticas, en la fabricación de imágenes de alta resolución en circuitos integrados y planchas de impresión, en holografía, estereolitografía, biomedicina (sellados dentales), etc. Hay que destacar las posibilidades que ofrece la irradiación con láseres de iniciar reacciones de polimerización focalizadas en regiones de tamaño por debajo de la micras, lo que ha potenciado su aplicación en el área de la nanotecnología⁷.

Uno de los retos más importantes en la polimerización inducida por láseres es encontrar un método que permita el análisis cuantitativo en tiempo real de estas reacciones que pueden transcurrir en periodos de tiempo inferiores a un segundo. En este

¹ N. S. Allen, C. Peinado, F. Catalina, E. Lam, J. L. Kotecha, B. J. Parsons y S. Navaratnam; *Eur. Polym. J.*, **26**, 1237, 1990; (b) M.G. Neumann, M.H. Gehlen, H. Marcelo, M.V. Encinas, N.S. Allen, T. Corrales, C. Peinado, F. Catalina; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1517, 1997; (c) A. Alonso C. Peinado, A.E. Lozano, F. Catalina, C. Zimmermann, W. Schnabel; *J. Macromol. Sci., Pure and Applied Chemistry*, **A36** (4), 605, 1999; (d) T. Corrales, C. Peinado, F. Catalina, M.G. Neumann, N.S. Allen, A.M. Rufs, M.V. Encinas; *Polymer*, **41**(26), 9103, 2000.

² W.G. Mc Gimpsey, J.C. Scaiano; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2179, 1987.

³ (a) M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vogele; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 113, 1989. (b) M. Buback, B. Huckestein, B. Ludwig; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 1, 1992.

⁴ (a) M. Buback, L.H. Rubio, R.G. Gilbert, D.H. Naper, J. Guillot, A.E. Hamielec, D. Hill, K.F. O'Driscoll, O.F. Olaj, J. Shen, G. Moad, D. Solomon, M. Stickler, M. Tirrell, M.A. Winnik; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 293, 1988. (b) A.M. Van Herk; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37**(4), 633, 1997, (c) A.N. Nikitin, A.V. Evseev; *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 296, 1999.

⁵ C. Decker, K. Moussa; *Makromol. Chem.*, **191**, 963, 1990.

(b) T. Scherzer, U. Decker; *Vib. Spectrosc.*, **19**, 385, 1999.

⁶ C. Decker; *Nicl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **151**, 22, 1999.

⁷ G. Wurtz, R. Bachelot, F. H'Dhili, P. Royer, C. Triger, C. Ecoffet, D.-J. Lougnot; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **39**, L98, 2000.

sentido, la fluorescencia en tiempo real inducida por una fuente láser, se presenta como una técnica muy adecuada para el estudio y seguimiento de estas reacciones de fotocurado.

En la siguiente sección se presentan los resultados del estudio del fotocurado de adhesivos acrílicos con luz pulsada (anchura del pulso a altura media de la banda de emisión igual a 9ns) generada por un láser de Nd:YAG ($\lambda = 355\text{nm}$). El método de análisis de la cinética de polimerización utilizado se basa en la emisión de fluorescencia en tiempo real de las sondas incorporadas a las formulaciones fotocurables, cuya excitación se produce por la misma fuente láser que se utiliza para inducir el curado.

7.1.2. Discusión de resultados.

En las Figuras 7.1-7.4 se muestra, a título ilustrativo, la variación de los espectros de fluorescencia de dos sondas: DMASBT-I y Py-I durante el fotocurado de las tres formulaciones adhesivas estudiadas en este Trabajo: Loctite 350, Loctite 312-Irg819 y Loctite 312-Irg369.

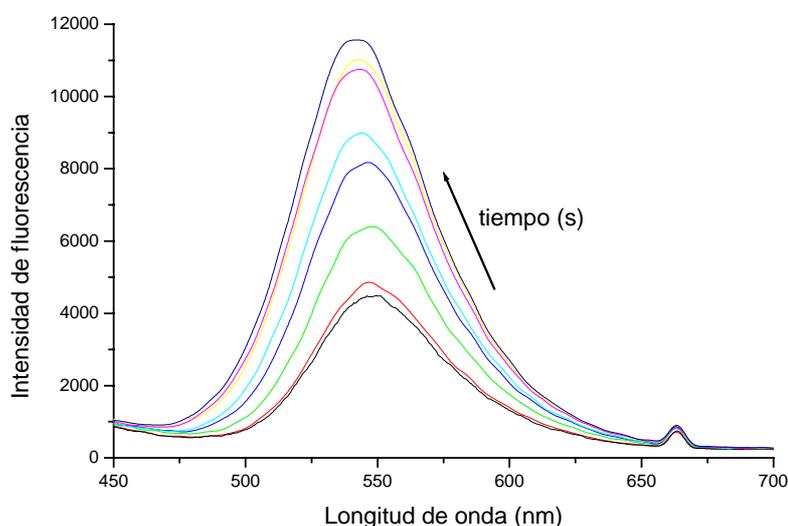


Figura 7.1. Polimerización con láser pulsado (355 nm, 3.3Hz) de Loctite 350 en presencia de DMASBT-I. Se muestran las curvas a distintos tiempos de irradiación:

— 0s, — 3s, — 6s, — 9s, — 12s, — 15s, — 18s, — 21s. $I_0 = 7,4 \text{ mW/cm}^2$.

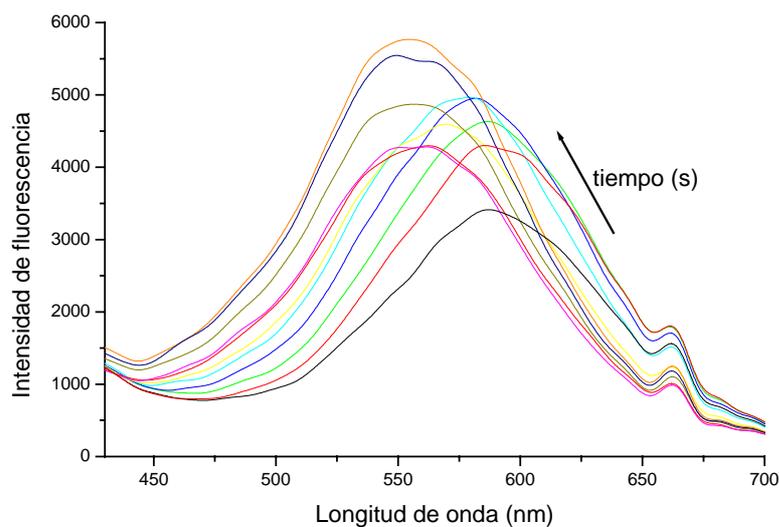


Figura 7.2. Polimerización con láser pulsado (355 nm, 3.3Hz) de Loctite 350 en presencia de Py-1. Se muestran las curvas a distintos tiempos de irradiación: —0s, —3s, —6s, —9s, —12s, —15s, —18s, —21s, —24s, —27s, —30s. $I_0 = 7,4 \text{ mW/cm}^2$

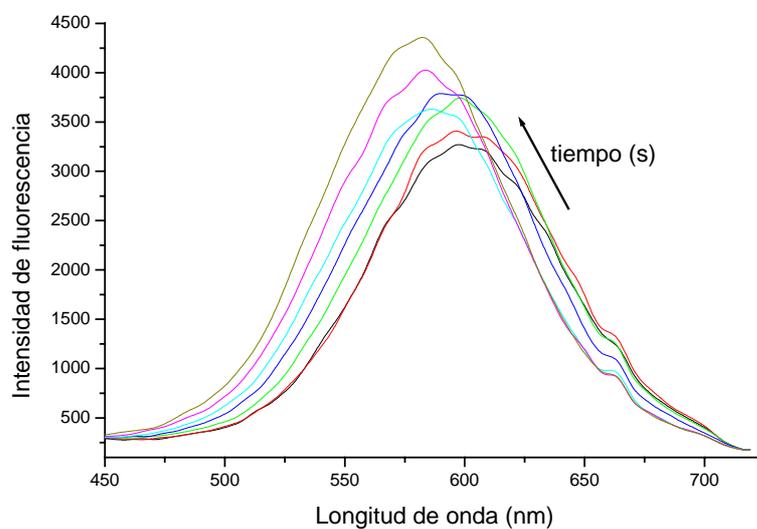


Figura 7.3. Polimerización con láser pulsado (355 nm, 3.3Hz) de Loctite 312-Irg819 en presencia de Py-1. Se muestran las curvas a distintos tiempos de irradiación: —0s, —1.5s, —3s, —4.5s, —6s, —7.5s, —9s. $I_0 = 7,4 \text{ mW/cm}^2$.

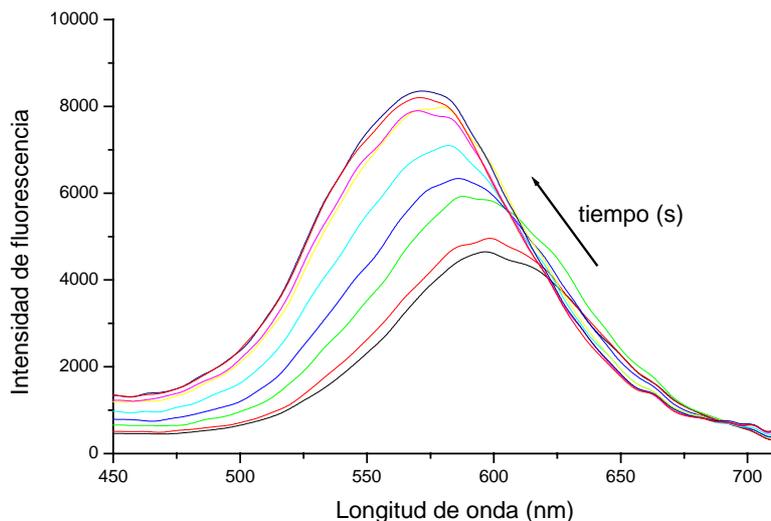


Figura 7.4. Polimerización con láser pulsado (355 nm, 3.3Hz) de Loctite 312-Irg369 en presencia de Py-1. Se muestran las curvas a distintos tiempos de irradiación:

— 0s, — 1.5s, — 3s, — 4.5s, — 6s, — 7.5s, — 9s, — 10.5s, — 12s. $I_0 = 7,4 \text{ mW/cm}^2$.

Se observa un aumento de la intensidad de la fluorescencia en el máximo al progresar la reacción, convirtiendo la resina, en forma de líquido viscoso, en un material sólido. Mientras que la sonda fluorescente DMASBT-I no presenta desplazamiento del máximo de emisión, el máximo de la sonda *Py-1* se desplaza hacia el rojo y la magnitud de este desplazamiento depende de la formulación.

En las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran las representaciones de la variación de la intensidad de la emisión para diversas sondas fluorescentes en función del tiempo para Loctite 350, Loctite 312-Irg369 y Loctite 312-Irg819, respectivamente, cuando se induce el curado mediante láser pulsado con frecuencia de repetición de 3.3Hz.

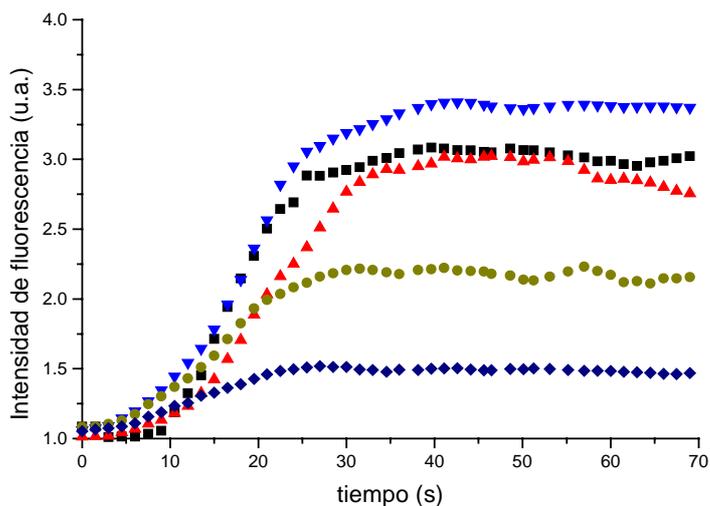


Figura 7.5. Variación de la fluorescencia con el tiempo en Loctite 350, curado mediante láser pulsado (3.3Hz, 355nm) para las sondas: (v) DMANS, (σ) NBD-NEt₂, (τ) Py-1, (λ) Sty-7 y (ν) DMASBT-I.

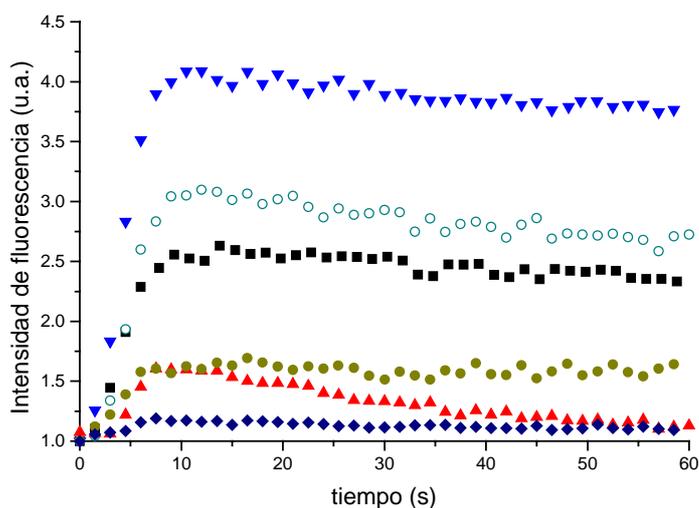


Figura 7.6. Variación de la fluorescencia en Loctite 312-Irg369 curado mediante láser pulsado (3.3Hz, 355nm) para las sondas: (v) DMANS, (μ) 2-OHDEANS, (σ) NBD-NEt₂, (τ) Py-1, (λ) Sty-7 y (ν) DMASBT-I.

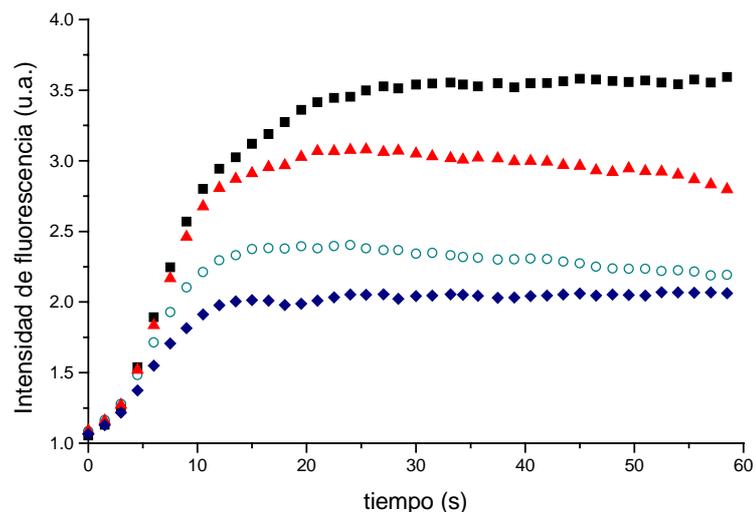


Figura 7.7. Variación de la fluorescencia en Loctite 312-Irg819 curado mediante láser pulsado (3.3Hz, 355nm) para las sondas: (v) DMANS, (μ) NBD-Acr, (σ) NBD-NEt₂ y (ν) DMASBT-I.

Estas curvas, tienen la típica forma sigmoide mostrada anteriormente en los perfiles cinéticos de polimerización de monómeros acrílicos multifuncionales, así como de los adhesivos con luz policromática continua. Se observa un periodo de inhibición debido a la presencia de oxígeno.

En las *Tablas 7.1* y *7.2*, se muestran los datos de velocidad de polimerización, expresada como **velocidad de fluorescencia** (ρ), sensibilidad y desplazamiento del máximo de emisión durante el curado del Loctite 350 y Loctite 312-Irg369, con las diversas sondas utilizadas.

Tabla 7.1. Velocidad de fluorescencia (ρ), sensibilidad y máximo de emisión antes y después del curado del Loctite 350 mediante láser pulsado (3.3Hz, 355nm), para las sondas fluorescentes utilizadas.

Sonda fluorescente	ρ	Sensibilidad	λ_{inicial}	λ_{curado}
DMANS	0.06	0.13	-	517
DMANBu	0.07	0.11	593	536
NBD-NEtOH	0.04	0.08	487	483
NBD-NEt ₂	0.05	0.09	490	487
NBD-Acr	0.05	0.03	482	479
Py-1	0.04	0.12	592	557
Sty-7	0.05	0.01	641	621
DMASP-Br	0.03	0.03	535	519
DMASBT-I	0.04	0.06	547	540

λ en nm.

Tabla 7.2. Velocidad de fluorescencia (ρ), sensibilidad y máximo de emisión antes y después del curado de los sistemas: Loctite 312-Irg369 mediante láser pulsado (3.3Hz, 355nm), para las sondas fluorescentes utilizadas.

Sonda fluorescente	ρ	Sensibilidad	λ_{inicial}	λ_{curado}
DMANS	0.17	0.29	--	--
DMANBu	0.24	0.57	--	--
2-OHDEANS	0.20	0.48	581	550
NBD-NEtOH	0.21	0.22	493	490
NBD-NEt ₂	0.18	0.10	502	501
NBD-Acr	0.18	0.21	488	488
Py-1	0.19	0.56	605	568
Sty-7	0.23	0.24	650	645
DMASP-Br	0.21	0.30	537	515
DMASBT-I	0.22	0.23	555	550

λ en nm

Como se observa en las tablas anteriores, la velocidad de polimerización, expresada como *velocidad de fluorescencia* (ρ), es similar para cada formulación de

adhesivo, lo que indica que el fluoróforo no influye en la cinética de polimerización. Por otra parte, donde se manifiestan las diferencias entre sondas fluorescentes es en la sensibilidad de las mismas al proceso de fotopolimerización, observándose que la sonda fluorescente más sensible, en cada caso, es función del sistema considerado.

Una de las ventajas que presentan los láseres pulsados es que se puede variar fácilmente el intervalo de tiempo entre pulsos, modificando la frecuencia de repetición. Se ha estudiado el efecto de la frecuencia de repetición del pulso láser en la cinética del fotocurado de los adhesivos acrílicos mediante el seguimiento de la variación de la emisión de fluorescencia. Se han utilizado dos parámetros diferentes: razón de intensidades de fluorescencia a dos longitudes de onda, $I(\lambda_1/\lambda_2)$, y el primer momento de la fluorescencia, $\langle v \rangle$. En las Figuras 7.8, 7.9 y 7.10 se muestran las representaciones de la variación de la razón de intensidades a dos longitudes de onda *versus* el tiempo de irradiación total (pulso láser más periodo oscuro entre pulsos) durante el fotocurado láser de las formulaciones adhesivas estudiadas en este Trabajo.

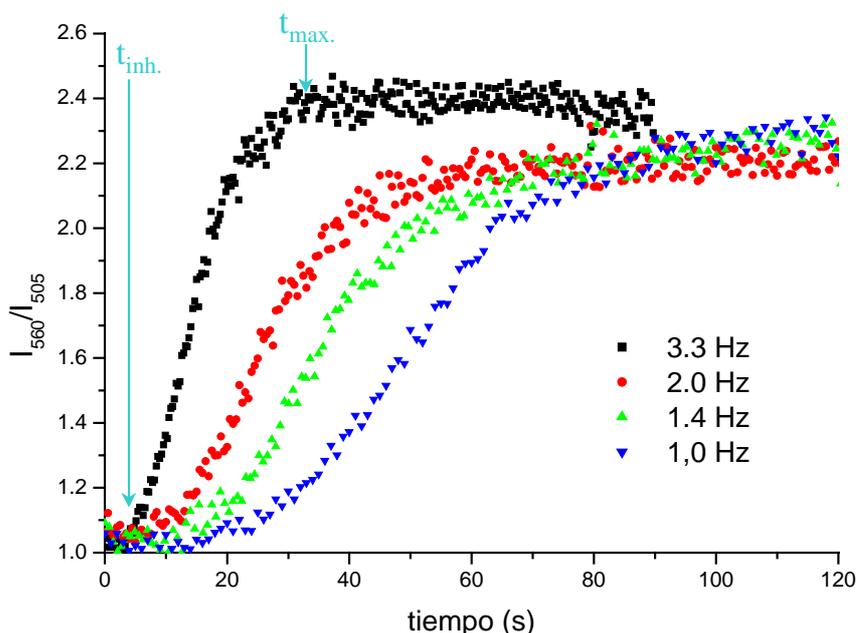


Figura 7.8. Polimerización, mediante láser pulsado ($\lambda=355\text{nm}$; $I_0=7.38\text{mW}$), de Loctite 350 en presencia de Py-1.

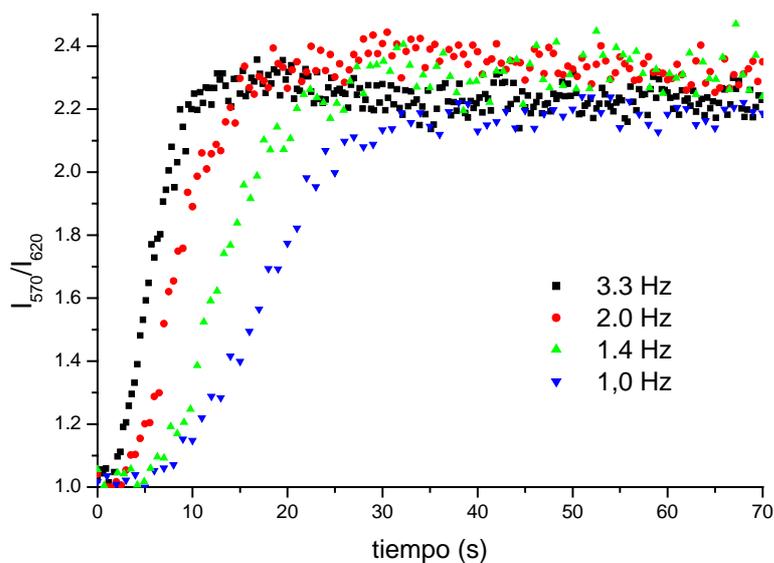


Figura 7.9. Polimerización, mediante láser pulsado ($\lambda=355\text{nm}$; $I_0=7.38\text{mW}$), de Loctite 312-Irg369 en presencia de Py-1.

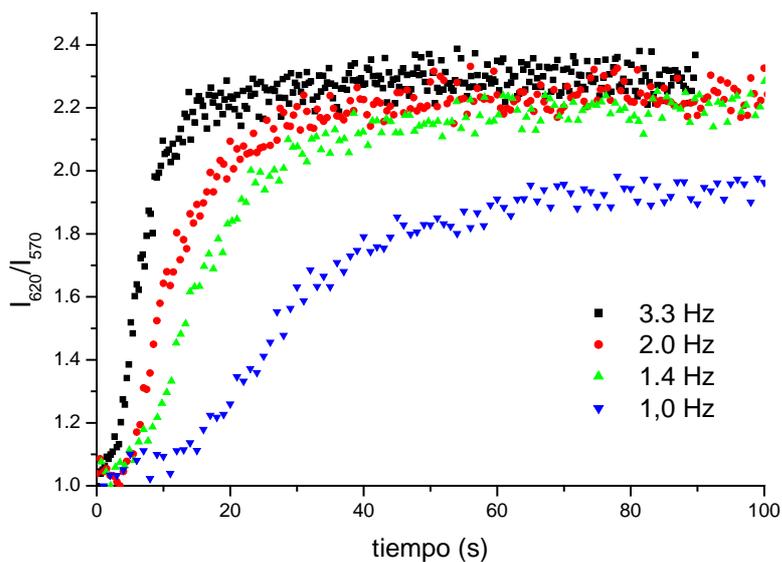


Figura 7.10. Polimerización, mediante láser pulsado ($\lambda=355\text{nm}$; $I_0=7.38\text{mW}$), de Loctite 312-Irg819 en presencia de Py-1.

En la *Tabla 7.3* se muestra la influencia de la frecuencia de repetición del láser en el curado de adhesivos acrílicos. Considerando que las pendientes de la representación fluorescencia-tiempo representan la velocidad de curado, como se ha mostrado

anteriormente, la formulación Loctite 312 cura más rápidamente que la Loctite 350. Al disminuir la frecuencia del pulso láser, no se modifica la energía del pulso láser, sin embargo, disminuye la intensidad incidente promedio sobre la formulación fotocurable (Tabla 7.3) y se observa que la cinética de polimerización se ralentiza. El mismo efecto se observa en el tiempo necesario para alcanzar la máxima variación de fluorescencia, $t_{m\acute{a}x.}$, que aumenta al disminuir la frecuencia del láser.

Tabla 7.3. Influencia de la frecuencia de repetición del láser en el curado de los adhesivos acrílicos Loctite.

ν (Hz)	I_0 (mJ/cm ² ·s)	Loctite 350			Loctite 312-Irg369			Loctite 312-Irg819		
		pte.	$t_{m\acute{a}x.}$	$t_{inh.}$	pte.	$t_{m\acute{a}x.}$	$t_{inh.}$	pte.	$t_{m\acute{a}x.}$	$t_{inh.}$
3.3	7.38	0.053	34	4.7	0.17	13	1.6	0.17	23	3.0
2.0	4.78	0.038	56	12.8	0.10	20	2.5	0.12	30	5.4
1.4	3.43	0.025	74	19.7	0.08	27	4	0.07	37	6.1
1.0	1.16	0.018	89	27.5	0.05	33	8	0.03	60	14.9

Por otra parte, el proceso de entrecruzamiento se inicia después de un periodo de inhibición, $t_{inh.}$, que se alarga a medida que la frecuencia de repetición del pulso láser se hace más pequeña. Asimismo, se ha observado dependencia del tiempo de inhibición con el tipo de fotoiniciador (Figura 7.11).

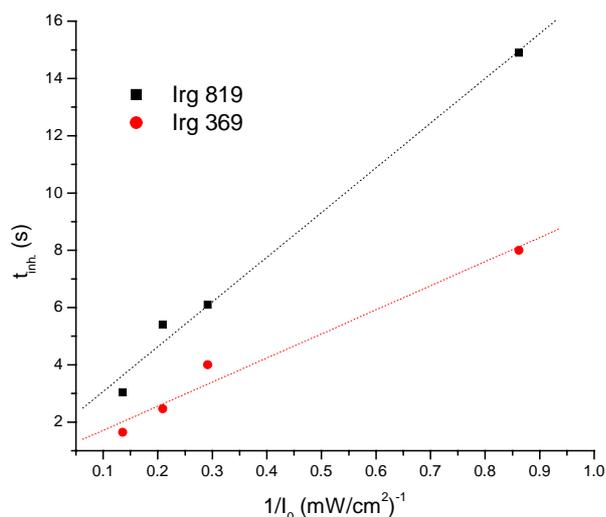


Figura 7.11. Variación del periodo de inhibición en el fotocurado de Loctite 312 con la inversa de la intensidad del pulso láser incidente. Fotoiniciadores: Irg369 e Irg819.

Puesto que la reacción se lleva a cabo en presencia de aire, se asume que el oxígeno actúa como inhibidor reaccionando con los radicales primarios y cuando el oxígeno disuelto en la formulación se consume, se inicia la reacción de fotoentrecruzamiento. La dependencia del periodo de inhibición con la intensidad de luz viene dada por la siguiente **ecuación [7.1]**⁸.

$$t_{inh.} = [O_2] / R_{st} = [O_2] / (\phi \cdot f \cdot n_{abs} \cdot I_0) \quad [7.1]$$

donde R_{st} es la velocidad de inicio de la reacción, $[O_2]$ es la concentración de oxígeno en el adhesivo, f es el factor de eficiencia de iniciación de los radicales primarios y $n_{abs.}$ es la fracción de intensidad absorbida a partir de la incidente (I_0)

En la *Figura 7.12*, se representa la variación de la razón de intensidades en función del número de pulsos, es decir, de la energía que llega a la muestra. Se han empleado cuatro frecuencias (3.3, 2, 1.4 y 1 Hz), que corresponden a intervalos de tiempo entre pulsos de 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 s, respectivamente. Se observa que en el fotocurado de Loctite 312-Irg819, al disminuir la frecuencia de 3.3 a 1 Hz, el grado de curado disminuye; como consecuencia de la terminación prematura de las cadenas poliméricas en crecimiento en los pulsos siguientes, en los que se genera una concentración de radicales extremadamente elevada⁹.

⁸ (a) F. Tüdös, F. Földes-Bereznich, M. Azori; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **28**, 91, 1960.

(b) U. Müller, C. Vallejos; *Angew. Makromol. Chem.*, **206**, 171, 1993.

⁹ O.F. Olaj, I. Bitai, Gleixner; *Makromol. Chem.*, **186**, 2569, 1985.

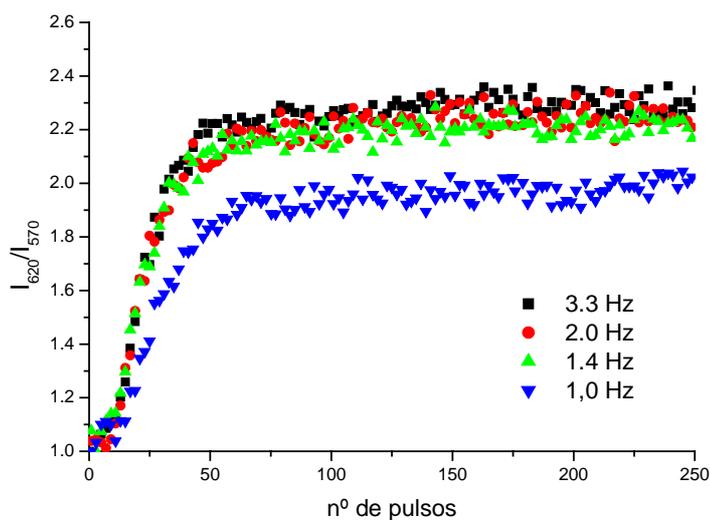


Figura 7.12. Representación de la razón de intensidades a dos longitudes de onda frente al nº de pulsos, a diferentes frecuencias de repetición, durante el fotocurado de Loctite 312-Irg819.

Sin embargo, no se ha observado ningún efecto en la variación de la intensidad de fluorescencia en función del número de pulsos durante el fotocurado de Loctite 350 y Loctite 312-Irg369 (Figura 7.13). Esto se ha atribuido a que los periodos oscuros, durante los cuales se produce la reacción de fotocurado, varían poco y, por tanto, no se aprecian diferencias en el grado de conversión límite alcanzado. La diferencia de comportamiento con la formulación de Loctite 312 que contiene Irg819 puede deberse a la mayor influencia del efecto inhibidor del oxígeno, que juega un papel importante durante estos periodos oscuros, y que como se ha mostrado anteriormente tiene una mayor influencia sobre este fotoiniciador.

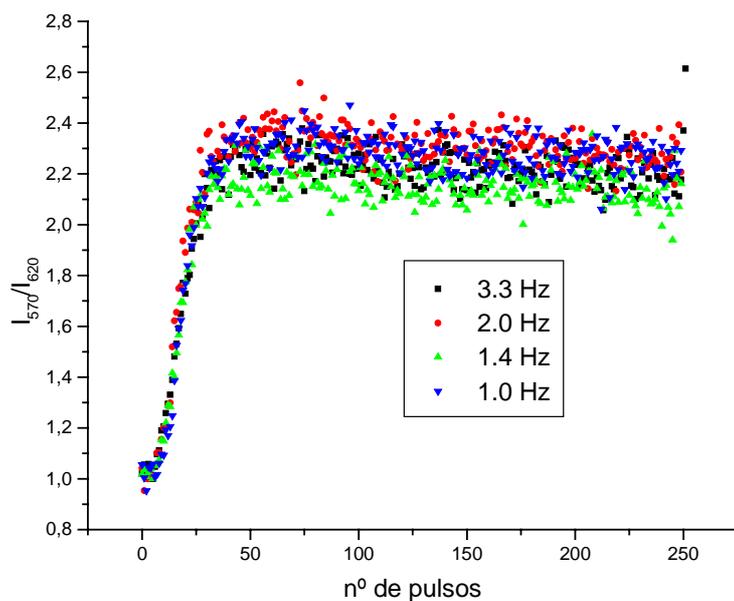


Figura 7.13. Representación de la razón de intensidades a dos longitudes de onda frente al nº de pulsos, a diferentes frecuencias de repetición, durante el fotocurado de Loctite 312-Irg369

En las Figuras 7.14, 7.15 y 7.16 se muestra el efecto de la variación de la frecuencia de repetición del láser sobre el **primer momento de fluorescencia** ($\langle v \rangle$). Hay que destacar la sensibilidad de este parámetro de fluorescencia para el seguimiento del proceso de curado. Así, se observan variaciones acusadas de $\langle v \rangle$, incluso en el caso de sondas que no presentan desplazamientos rigidocrómicos durante el fotocurado, como es el caso de DMASBT-I (Figura 7.14).

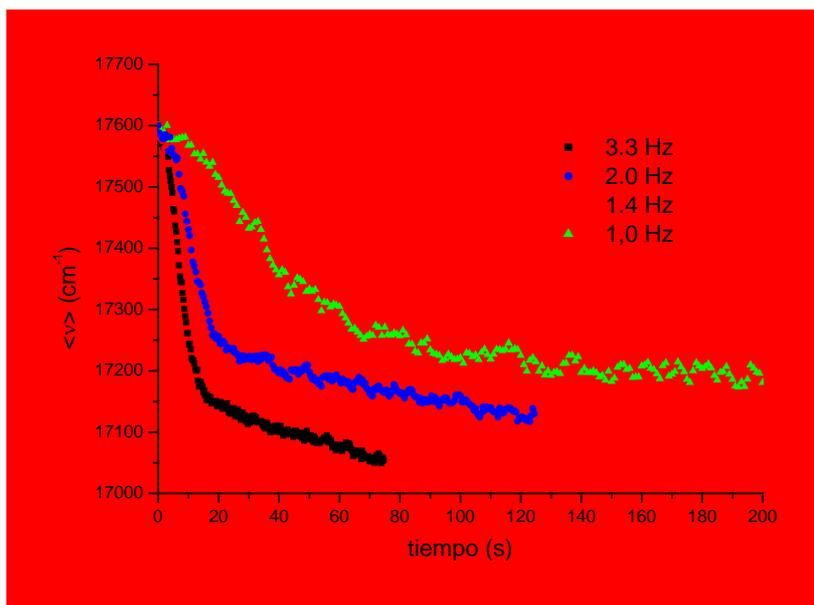


Figura 7.14. Polimerización, mediante láser pulsado, de Loctite 350 en presencia de DMASBT-I

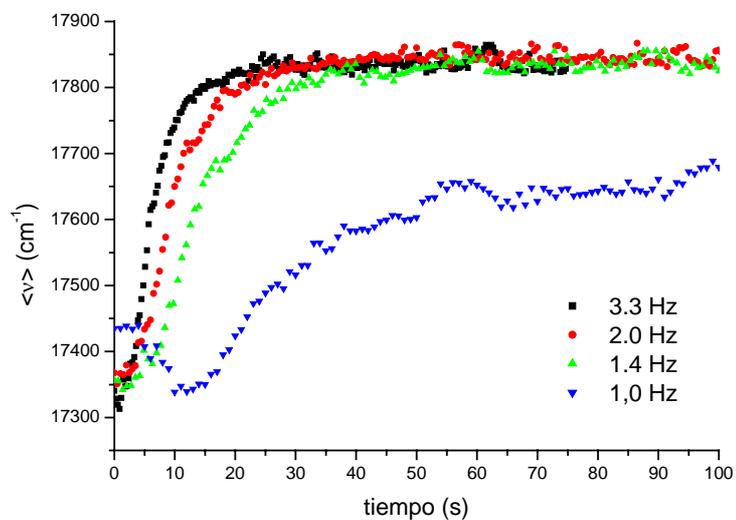


Figura 7.15. Polimerización, mediante láser pulsado, de Loctite 312-Irg819 en presencia de Py-1

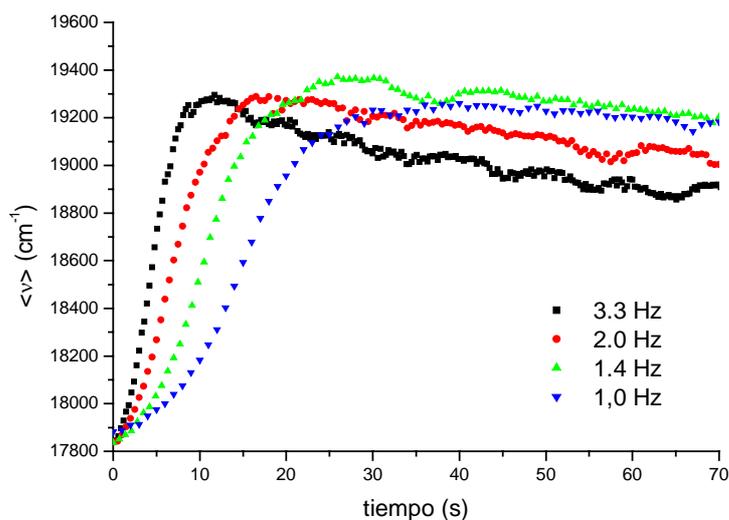


Figura 7.16. Polimerización, mediante láser pulsado, de Loctite 312-Irg369 en presencia de Py-1

7.2. Aplicación de las medidas de fluorescencia y de quimioluminiscencia al seguimiento del proceso de fotodegradación de adhesivos acrílicos.

7.2.1. Introducción.

Uno de los principales retos con los que se encuentra la industria de polímeros es la predicción del tiempo de servicio de un material. El procedimiento más empleado para predecir el comportamiento del material en las condiciones de uso ha sido la extrapolación de resultados obtenidos bajo condiciones de degradación acelerada. Sin embargo, la mayoría de los investigadores están de acuerdo en las limitaciones y riesgos de este método¹⁰. De ahí que haya surgido una nueva aproximación para llevar a cabo este estudio que requiere el uso de técnicas de elevada sensibilidad, capaces de detectar los estados iniciales de la degradación. En este sentido, la cromatografía de gases, empleada para la determinación de las velocidades de consumo de oxígeno o de

¹⁰ (a) F. Gugumus; “*Developments in Polymer Stabilisation*” ed. G. Scott, Elsevier Applied Science, vol.8, p.239-289, 1985. (b) N.C. Billingham, D.C. Bott, A.S. Manke; “*Developments in Polymer Degradation*”, ed. N. Grassie, Applied Science Publishers, vol.3, p.63-100, 1981. (c) L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu; *Angew. Makromol. Chem.*, **232**, 1, 1995.

producción de gases durante la degradación, ha demostrado ser una técnica muy sensible para el seguimiento de este proceso en condiciones próximas a las de uso del material¹¹. Entre los nuevos métodos, la quimioluminiscencia es una técnica muy prometedora¹² debido a su elevada sensibilidad, así como por el desarrollo reciente de instrumentación¹³ automatizada que permite su detección de forma sencilla. Así, por ejemplo, la quimioluminiscencia se utiliza en la investigación de la efectividad de antioxidantes en poliolefinas¹⁴.

En la degradación de los materiales polímeros, se producen especies de oxidación, entre ellas radicales hidroperóxidos, que, a su vez, pueden sufrir reacciones de desproporción, dando lugar a grupos carbonilo en su estado excitado triplete y a un alcohol. Éstos grupos carbonilo son los responsables de una débil emisión de quimioluminiscencia. Algunos autores han encontrado correlación entre las señales de quimioluminiscencia que emiten los polímeros y su cinética de oxidación¹⁵. Además, debido a la elevada sensibilidad que presenta la técnica de quimioluminiscencia, se puede emplear para evaluar la estabilidad de los polímeros frente a diversos agentes de degradación, como son: el calor¹⁶, la luz UV¹⁷, y las radiaciones más energéticas, tales como los haces de electrones¹⁸ y la radiación *gamma*, γ ¹⁹.

La quimioluminiscencia es un método analítico que puede ofrecer información rápida sobre la estabilidad necesaria para: el procesado (alta temperatura durante cortos intervalos de tiempo) y el uso del material a largo plazo (temperatura moderada durante largos intervalos de tiempo).

En los últimos años, se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el origen de la quimioluminiscencia proveniente de las reacciones de oxidación de polímeros, proceso que incluye varias reacciones como fragmentaciones, reorganizaciones y transferencia de electrones. La mayoría de los autores coinciden en

¹¹ K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, J. Wise; *Trends in Polymer Science*, **5** (8), 250, 1997.

¹² M. Celina, G.A. George; *Polym. Deg. Stab.*, **40**, 323, 1993.

¹³ D.J. Lacey, V. Dudler; *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 101, 1996.

¹⁴ V. Dudler, D.J. Lacey, Ch. Kröhnke; *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 115, 1996.

¹⁵ (a) T. Senetscu, S. Jipa, R. Senetscu, I. Mihalcea; *Polym. Deg. Stab.*, **52**, 431, 1996.

(b) Kron, B. Stenberg, T. Reitberger; *Polym. Deg. Stab.*, **53**, 119, 1996.

(c) F. Yoshi, T. Sasaki, K. Makuuki, N.J. Tamura; *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3339, 1985.

¹⁶ S.S. Stivala, J. Kimura, L. Reich; "Degradation and Stabilization of Polymer", ed. H.G. Jellinek, Elsevier, Amsterdam, **1**, 1, 1982.

¹⁷ J. Cen, F. Konomu, Z. Osawa; *Polym. Photochem.*, **7**, 467, 1986.

¹⁸ F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuki, N. Tamura; *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1986.

¹⁹ R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, C. Podina, Z. Osawa; *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 109, 1998.

que la desproporción entre radicales peróxidos conduce a la emisión de quimioluminiscencia a través de la reacción que se muestra a continuación (Figura 7.17):

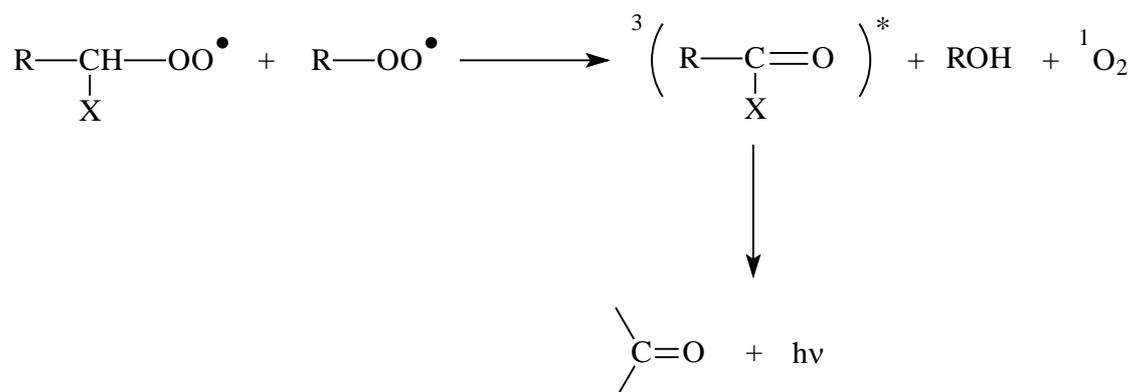


Figura 7.17. Esquema propuesto para la generación de especies luminiscentes durante la degradación de materiales polímeros.

En esta reacción, se forma una cetona en estado excitado triplete, junto con una molécula de oxígeno en estado excitado singlete; ambas estructuras pueden emitir luz al pasar al estado fundamental. Otros autores²⁰ sugieren que la quimioluminiscencia se produce debido a la descomposición de los hidropéroxidos. Sin embargo, lo que sí está claro, es que la descomposición unimolecular de peróxidos e hidropéroxidos no es suficientemente exoenergética como para dar lugar a la emisión de quimioluminiscencia. Así, los peróxidos generados en la degradación, deberían desproporcionarse entre ellos “dentro de la caja en la que se forman”. Este mecanismo requiere también que, al menos uno de los peróxidos sea secundario, para poder formar la cetona en su estado excitado.

Hay que resaltar la importancia de conocer la estructura del polímero; puesto que la quimioluminiscencia es una técnica sensible, tanto a la naturaleza de los grupos terminales como a la presencia de pequeñas cantidades de catalizador o de otros compuestos, éstos pueden influir en la emisión (por ejemplo, compuestos volátiles que puedan desprenderse del polímero y que sean fuentes potenciales de emisión de luz). Sin embargo, y a pesar de que el mecanismo de generación de quimioluminiscencia no se conoce con exactitud, la estabilidad de los materiales polímeros puede ser evaluada por esta técnica, pues se han obtenido buenas correlaciones²¹. Por tanto, hemos considerado que esta técnica es apropiada para realizar el estudio de la fotodegradación en adhesivos

²⁰ L. Reich, S.S. Stivala; *Die Makromol. Chem.*, **103**, 74, 1967.

²¹ R. Setnescu, S. Jipa, Z. Osawa; *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 377, 1998.

acrílicos, que tienen una composición muy compleja. Como hemos mencionado anteriormente, esta técnica presenta la ventaja de su elevada sensibilidad, de manera que es posible seguir la fotodegradación de los adhesivos desde las etapas más tempranas del proceso. Comparada con otra técnica de detección de radicales libres como es la *RSE* (resonancia de espín electrónico), la quimioluminiscencia es, al menos, dos órdenes de magnitud más sensible que la primera, en lo referente a este tipo de radicales mencionados. Existen otras técnicas para evaluar la degradación de polímeros desde un punto de vista analítico: FTIR, valoración iodométrica (para la determinación de la concentración de hidroperóxidos) y análisis térmico (DSC, TGA), pero, frecuentemente, su menor sensibilidad dificulta la detección de las primeras etapas de la degradación.

En este Capítulo, se van a exponer los resultados obtenidos en el seguimiento del proceso de fotodegradación del adhesivo Loctite 350 mediante la evaluación de las variaciones en la emisión de fluorescencia de sondas incorporadas a la formulación. La sensibilidad de las sondas fluorescentes a las variaciones del microentorno permite presuponer que podrán ser válidas para estudiar los procesos inducidos durante una irradiación prolongada de materiales polímeros. La validación de este método requiere contrastar los resultados obtenidos con otras técnicas convencionales, tales como FTIR o de más reciente desarrollo, la emisión de quimioluminiscencia.

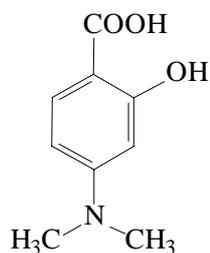
Hemos de señalar que, en la bibliografía, no se han encontrado referencias del uso de sondas fluorescentes para el estudio del complejo proceso de la fotodegradación en materiales polímeros. Sin embargo, la técnica de fluorescencia sí se ha utilizado en el estudio de este proceso, basándose en el registro de los espectros de emisión de los nuevos cromóforos que aparecen en el material polímero, como resultado de la fotooxidación en la matriz polimérica.²²

²² N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, M. Shah, D. Holdsworth, F. Catalina, C. Peinado, y E. Collar; *Polymer*, **37**, 2323, 1996.

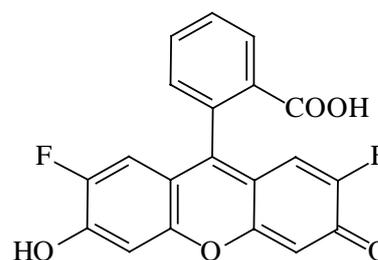
7.2.2. *Estudio del proceso de fotodegradación en el adhesivo acrílico Loctite 350 mediante FTIR, quimioluminiscencia y fluorescencia.*

Se prepararon mezclas homogéneas de la formulación adhesiva y la sonda fluorescente (0.05% en peso), procediendo después a preparar las muestras como se explica en la ***Parte experimental*** de este Trabajo, con la peculiaridad de que, en este caso, se utiliza un espaciador, consistente en un filme de polietileno de 40 μm de espesor, al objeto de controlar el espesor de las muestras. Éstas se fotocuraron utilizando el sistema de irradiación *Macam-Flexicure*, provisto de una lámpara de mercurio de 400 W, hasta alcanzar la conversión límite, determinada por FTIR. Para el estudio de quimioluminiscencia (CL), se utilizaron muestras idénticamente obtenidas, pero sin añadir sonda fluorescente. Las medidas de quimioluminiscencia se realizaron en el equipo descrito en la ***Parte Experimental***.

Para comprobar la sensibilidad de las sondas fluorescentes a las variaciones introducidas en el medio como consecuencia de los procesos de fotodegradación en el adhesivo, se probaron todas las sondas fluorescentes estudiadas en este Trabajo. Sin embargo, ninguna de ellas mostró suficiente fotoestabilidad en las condiciones de fotodegradación acelerada empleadas. Así, se observaba que la disminución de la intensidad de fluorescencia durante la irradiación del adhesivo iba acompañada de disminución de la absorción UV de la sonda, indicando la desaparición de la sonda durante este proceso. De ahí que fuera necesario llevar a cabo una nueva selección de sondas fluorescentes tomando como criterio fundamental su fotoestabilidad; así se seleccionaron dos nuevas sondas, cuya estructura se muestra en la *Figura 7.18*.



cido p-dimetilaminosalicílico (p-DASA)



Verde Oregón (OG)

Figura 7.18. Estructura y nombre de las sondas fluorescentes empleadas para el estudio de quimioluminiscencia.

La fotodegradación de las muestras se llevó a cabo en un fotorreactor cilíndrico tipo “Reodine”, provisto de 5 lámparas Philips de 8W cada una, cuya emisión se encuentra centrada en 365 nm. Las muestras se colocaron en un carrusel, en el interior del fotorreactor, que gira a velocidad constante lo que permite una iluminación homogénea de las muestras. La temperatura de ensayo fue de 40-45°C. A intervalos de tiempo regulares, se registraron los espectros de absorción UV y de emisión de fluorescencia, así como la intensidad de quimioluminiscencia en función del tiempo.

Estudio del proceso de fotodegradación mediante quimioluminiscencia.

En la *Figura 7.19*, se muestran las curvas de quimioluminiscencia para muestras de adhesivo Loctite 350 a diferentes tiempos de irradiación, medidas en condiciones isotermas (100°C) en atmósfera de nitrógeno. Estas curvas presentan una forma típica sigmoideal. La emisión alcanza un máximo y después comienza a descender hasta un valor constante. Es importante reseñar que las muestras no degradadas mostraban una débil emisión de quimioluminiscencia a 100°C en atmósfera de nitrógeno, lo que pone de manifiesto la baja concentración de peróxidos antes de la irradiación.

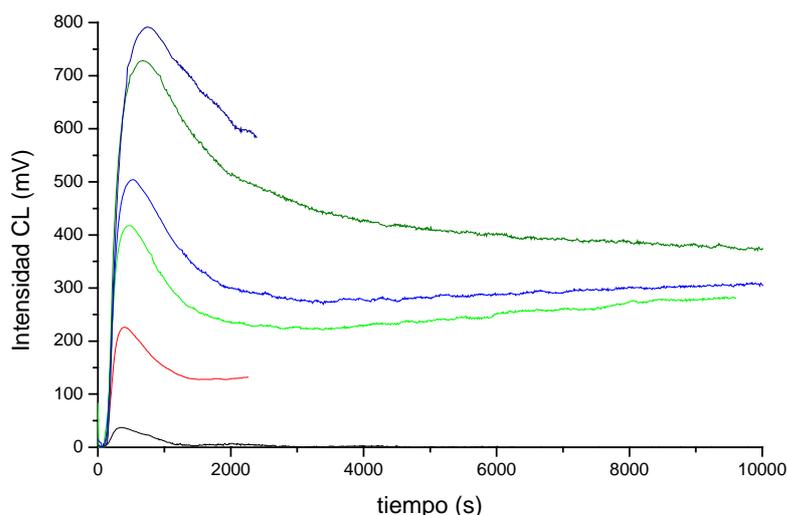


Figura 7.19. Representación de la intensidad CL, para muestras de adhesivo Loctite 350, a diferentes tiempos de irradiación: —0h, —1h, —3h, —6h, —24h, —63h.

De estas curvas, se pueden determinar diversos parámetros para seguir el proceso de degradación: intensidad de quimioluminiscencia (I_{CL}), tiempo para alcanzar la máxima intensidad de quimioluminiscencia (t_{CL}) y la velocidad de decaimiento de quimioluminiscencia (v_{CL}). Los datos de quimioluminiscencia para el Loctite 350 a distintos tiempos de irradiación se recogen en la *Tabla 7.4*.

Tabla 7.4. Datos cinéticos de quimioluminiscencia para el Loctite 350, para diferentes tiempos de irradiación UV.

$t_{irradiación}$ (h)	$t_{inducción}$ (s)	I_{max} (mV)	t_{max} (s)	$I_{residual}$ (mV)	Área (V·s)	$v_{CL} 10^5 \cdot (mV \cdot s)^{-1/2}$
0	125	36	405	0	298	12.3
1	117	226	400	--	355	3.0
3	100	417	474	222	644	1.6
6	110	504	522	277	816	1.2
12	110	510	565	340	900	0.81
24	128	728	670	367	1289	0.59
48	132	779	680	--	1013	0.6
63	143	791	749	--	1444	0.4

Los tiempos de inducción no muestran diferencias significativas para el adhesivo Loctite 350 después de diferentes tiempos de irradiación, y este hecho indica que la emisión de quimioluminiscencia se produce desde el inicio del proceso de calentamiento. El área de quimioluminiscencia debe corresponder a la concentración inicial de radicales peróxido, y se observa un aumento con el tiempo de exposición a la luz; lo mismo ocurre con la intensidad máxima de emisión. Por tanto, pueden utilizarse estos parámetros de medida, así como el tiempo en el que se observa el máximo de intensidad de emisión, para seguir el proceso de degradación del adhesivo. En la *Figura 7.20 (a) y (b)* se representan estos parámetros en función del tiempo de irradiación.

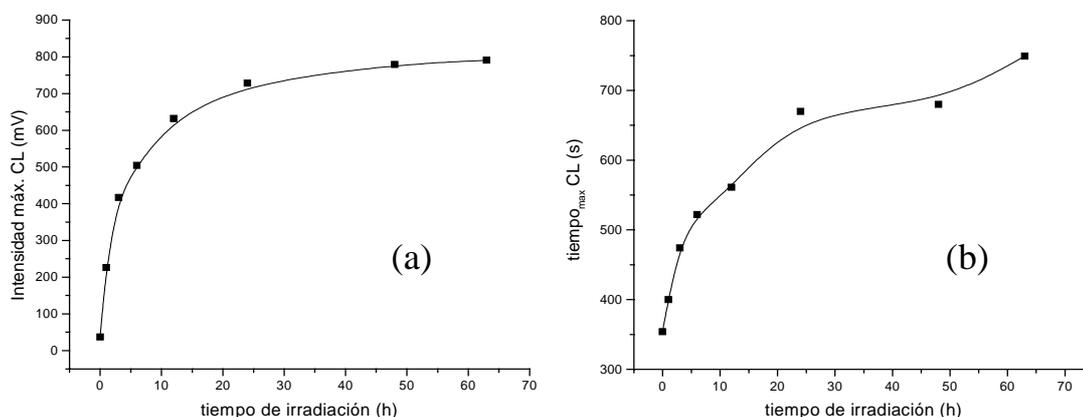


Figura 7.20. Representación de diversos parámetros de quimioluminiscencia en función del tiempo de irradiación para el adhesivo Loctite 350. (a) Intensidad máxima CL y (b) tiempo para alcanzar el máximo de intensidad de CL.

En estas curvas se puede apreciar que la fotodegradación del Loctite 350 es muy rápida al comenzar la irradiación (en las 20 primeras horas se observan cambios importantes en los parámetros CL) y después, se alcanza un valor prácticamente constante hasta, al menos, 70 horas de irradiación.

La velocidad de quimioluminiscencia mide la velocidad de desproporción de peróxidos²³ y por tanto, depende de la movilidad molecular. Durante la irradiación UV del adhesivo Loctite 350 se observa una disminución de la velocidad de decaimiento de la

quimioluminiscencia (Figura 7.21); como consecuencia del proceso de degradación inducido en la matriz polimérica.

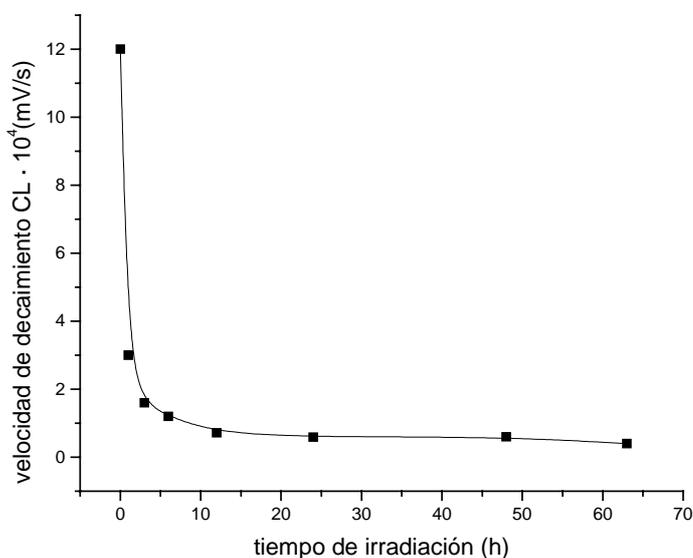


Figura 7.21. Representación de velocidad de decaimiento de CL en función del tiempo de irradiación para el adhesivo Loctite 350.

Como hemos indicado anteriormente, la señal de quimioluminiscencia es una medida de la concentración de peróxidos y era de esperar que estuviera relacionada con la aparición de defectos en el material, como por ejemplo fisuras que condujeran al fallo de la junta adhesiva. Durante los periodos de fotodegradación estudiados no ha llegado a producirse este fallo del material. Este hecho se debe considerar desde el punto de vista de que la quimioluminiscencia refleja la degradación que se produce en la matriz polimérica, mientras que el fallo del adhesivo depende fundamentalmente de la degradación en la superficie.

La naturaleza de la emisión de quimioluminiscencia proviene de grupos carbonilo excitados, sin embargo, debido a la complejidad de la composición del Loctite 350 no ha sido posible determinar su naturaleza.

Se ha determinado también la energía de activación para la emisión de quimioluminiscencia, a partir de la representación de Arrhenius de la intensidad CL en el intervalo de temperaturas 60-150°C en atmósfera de oxígeno, resultando ser de 85 kJ/mol para el adhesivo Loctite 350.

²³ N.C. Billingham, E.T.H. Then, P.J. Gijsman; *Polym. Deg. Stab.*, **34**, 263, 1991.

Estudio del proceso de fotodegradación mediante fluorescencia.

En el estudio del proceso de fotodegradación del Loctite 350 mediante fluorescencia se seleccionaron dos sondas comerciales: *Verde Oregon (OG)* y *ácido p-dimetilaminosalicílico (p-DASA)*. En las Figuras 7.22 (a) y (b) se muestran las variaciones del espectro de emisión de fluorescencia de estas sondas incorporadas al adhesivo Loctite 350, a diferentes tiempo de irradiación. Asimismo, se registró el espectro de excitación para cada una de estas muestras al objeto de comprobar la fotoestabilidad de las sondas, no observándose fotodegradación apreciable de estas durante los periodos de irradiación estudiados.

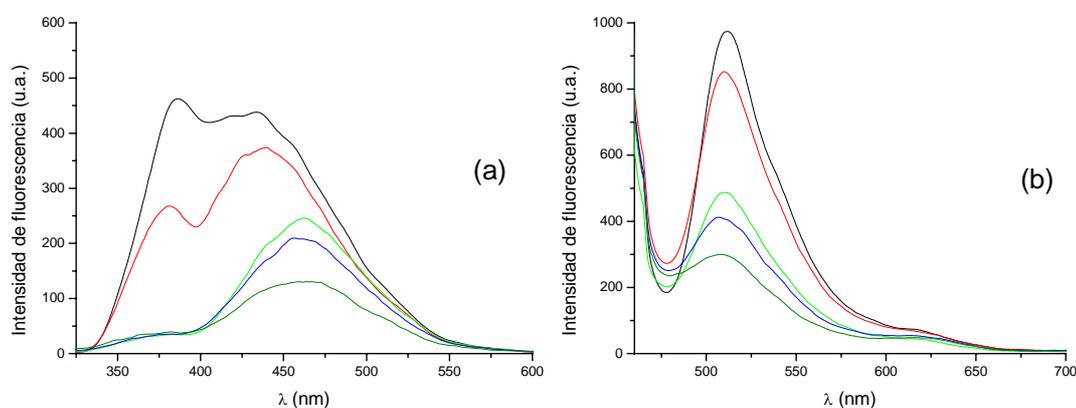


Figura 7.22. Espectros de fluorescencia de: (a) Verde Oregon (OG) y (b) ácido p-dimetilamino salicílico (p-DASA) a diferentes tiempos de irradiación del Loctite 350: — 0 hr, — 3 hr, — 6 hr, — 24 hr, — 63 hr.

En la Figura 7.23, se muestra la representación de la intensidad de fluorescencia (o razón de intensidades a dos longitudes de onda) en función del tiempo de irradiación. Se observa que la emisión de fluorescencia disminuye a medida que progresa el proceso de degradación en el adhesivo fotocurado.

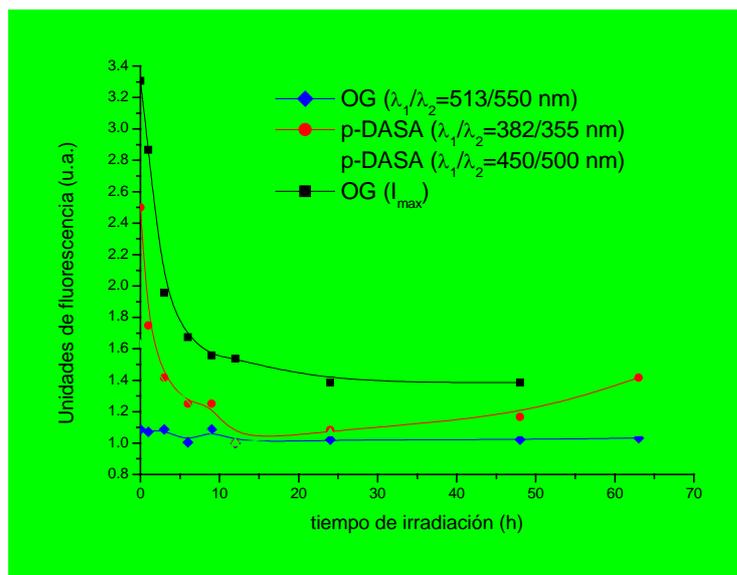


Figura 7.23. Variación de la intensidad de fluorescencia de las sondas Verde Oregon (OG) y ácido p-aminosalicílico (p-DASA) durante la irradiación del Loctite 350.

Los perfiles de decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo de irradiación muestran, de nuevo, cambios drásticos en el microentorno de la sonda en las 10-20 primeras horas de irradiación; observándose después una estabilización del proceso. Este comportamiento coincide con el observado mediante quimioluminiscencia; si bien el origen de ambos procesos es completamente diferente. En este punto, cabe señalar que la razón de intensidades de fluorescencia a dos longitudes de onda diferentes presenta la ventaja de que la medida es independiente de las condiciones experimentales, tales como intensidad de la fuente de excitación de la sonda, concentración de la sonda, etc.

En las Figuras 7.24 (a-c) se representa la razón de intensidades de fluorescencia a dos longitudes de onda en función de diversos parámetros de quimioluminiscencia. Hay que señalar que se observa una buena correlación entre ambas técnicas; siendo tanto la quimioluminiscencia intrínseca del material como la fluorescencia de las sondas añadidas a la formulación, capaces de detectar el proceso de fotodegradación. Así, es de esperar que en un futuro próximo, una mayor comprensión del mecanismo de emisión de quimioluminiscencia sirva para poder llevar a cabo predicciones del tiempo de vida de materiales polímeros.

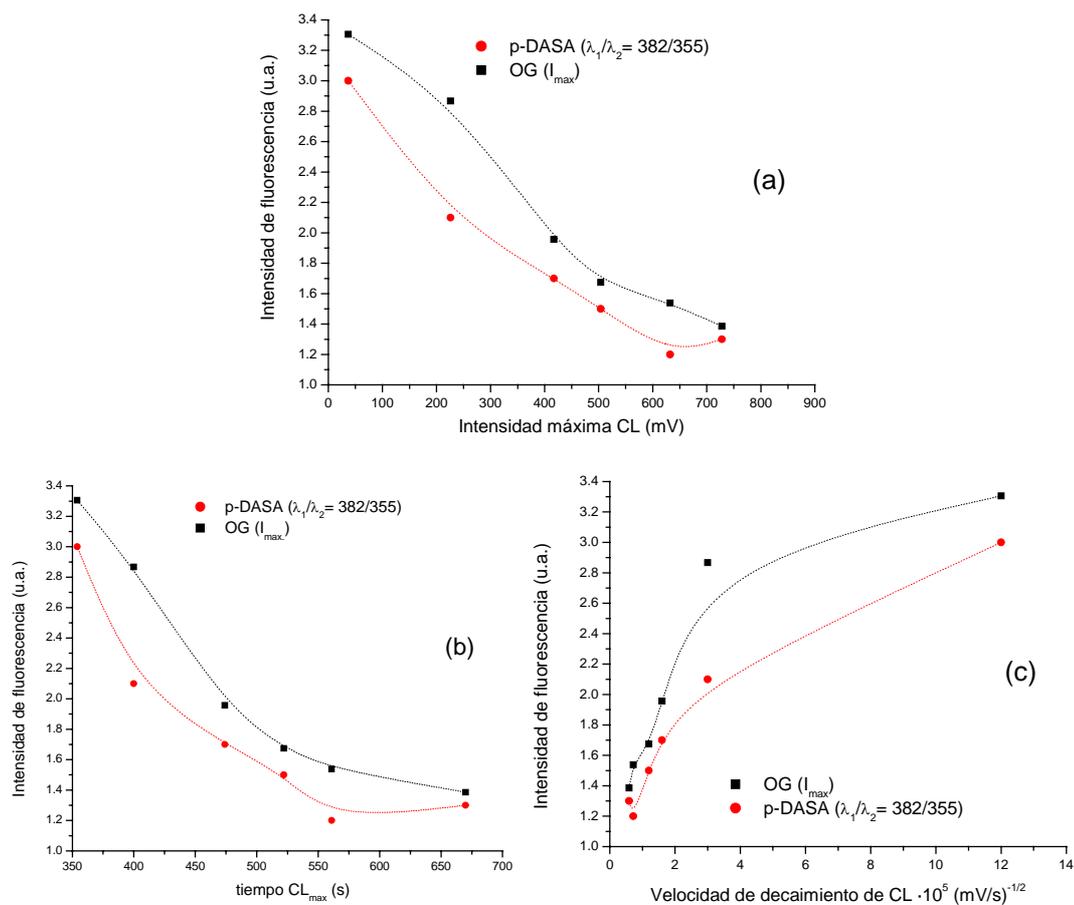


Figura 7.24. Representación del decaimiento de fluorescencia durante el fotoenvejecimiento del Loctite 350 en función de (a) la intensidad máxima de CL; (b) tiempo en alcanzar la intensidad máxima de CL y (c) velocidad de decaimiento de CL.

Por otra parte, hay que señalar que la fluorescencia es una técnica no destructiva, mientras que la quimioluminiscencia implica someter al material a un proceso de calentamiento, que conduce, inevitablemente, a la generación de nuevos puntos activos de degradación. En este sentido, a la vista de los resultados presentados en este Trabajo parece que la fluorescencia ofrece una nueva alternativa para la detección preventiva del proceso de fotodegradación en materiales polímeros; así como para la valoración de la durabilidad de estos materiales. Además, su aplicación se desarrolla a temperatura ambiente.

Capítulo VIII

PARTE EXPERIMENTAL

- 8.1.- MATERIALES
- 8.2.- SINTESIS DE SONDAS FLUORESCENTES
- 8.3.- SISTEMAS DE IRRADIACION EMPLEADOS.
- 8.4. PREPARACION DE LAS MUESTRAS
- 8.5. SEGUIMIENTO DEL FOTOCURADO
TECNICAS DE CARACTERIZACION

8. Parte experimental.

8.1. Materiales.

Reactivos:

En la síntesis de sondas fluorescentes se han utilizado los siguientes reactivos: ácido 4-nitrofenilacético, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-dimetilaminocinnamalaldehído, 4-dietilaminosalicilaldehído, 4-cloro-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol, cloruro de acrilóilo, todos ellos de Aldrich; se utilizaron sin purificación previa.

Todas las aminas utilizadas: piperidina, dietilamina, trietilamina y N-hidroxietil-N-metilamina (Scharlau), fueron secadas con sulfato magnésico (Panreac) y posteriormente destiladas, antes de su utilización.

Disolventes:

Tanto en la síntesis como en la purificación de las sondas sintetizadas se han empleado los siguientes disolventes (todos ellos de grado *para análisis*): diclorometano, éter etílico (SDS), tolueno (Merck), etanol, hexano y acetato de etilo (Scharlau).

En las reacciones de polimerización se ha empleado dioxano (Aldrich), que fue purificado mediante reflujo sobre sodio durante 48 horas (en presencia de benzofenona). Una vez formado el complejo púrpura disodio-benzofenona, indicador de la ausencia de humedad, el dioxano fue destilado sobre sodio.

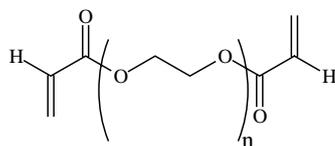
Todos los disolventes utilizados para determinar los desplazamientos solvocrómicos, han sido de grado espectroscópico o para análisis.

Monómeros:

Se han utilizado los siguientes monómeros: diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA, Aldrich), acrilato de laurilo (LA, Aldrich), metacrilato de 2-etilhexilo (EHMA, Aldrich), sin purificación previa y metacrilato de metilo (MMA), que fue lavado con una disolución acuosa de hidróxido sódico (Panreac) al 5%, secado sobre sulfato magnésico (Panreac) y, posteriormente, destilado a vacío.

Así mismo, se han utilizado diversos macromonómeros del tipo diacrilatos de poli(etilenglicol) (PEG-diacrilatos). Su estructura general y algunos datos de los PEG-diacrilatos utilizados en este Trabajo se muestran en la *Tabla 8.1*.

Tabla 8.1. Estructura general y datos físicos para los PEG-diacrilatos utilizados en este Trabajo.



	M_n	n	Viscosidad (cP)
PEG-258	258	3	
PEG-575	575	10	57
PEG-700	700	13	70

Antes de su empleo, todos los PEG-diacrilatos fueron lavados con una disolución acuosa de hidróxido sódico al 5%, para eliminar el estabilizante con que son suministrados y, posteriormente, secados con sulfato magnésico.

Adhesivos:

Se han utilizado dos adhesivos comerciales distintos, Loctite 350 y Loctite 312. El Loctite 350 (L350) es un adhesivo de viscosidad media* (3500-6000 cP), fotocurable y que contiene un fotoiniciador en su formulación. Como el curado se realiza mediante irradiación con luz UV-Vis, al menos uno de los sustratos a los que éste se adhiera debe ser transparente a la radiación incidente. Entre las principales aplicaciones, cabe destacar la unión de vidrio con: vidrio, metal y termoplásticos (ABS, PVC, PC,...).

El Loctite 312 (L312) es un adhesivo anaeróbico de baja viscosidad* (850-1200 cP), que como tal, cura en ausencia de oxígeno y con ayuda de un activador. Para inducir el curado fotoquímicamente se ha adicionado a la formulación comercial un fotoiniciador, que, al descomponerse bajo la acción de la luz, da lugar a radicales que inician la polimerización. Este adhesivo permite pegar vidrio a: vidrio, metal, cerámica o plásticos, cuando se necesitan velocidades de curado elevadas.

Para determinar la naturaleza de los componentes de ambas formulaciones, se procedió a precipitar una disolución de adhesivo (no curado) en dioxano, sobre hexano a 0°C, sometiéndolo a una fuerte agitación para disgregar completamente la formulación.

* Viscosidad Brookfield RVT a 25°C en cP.

* Viscosidad Brookfield RVT a 25°C en cP.

Así, se pudo separar el oligómero del resto de los monómeros. Para evitar la polimerización prematura, el procedimiento operatorio se realizó en ausencia de luz. La caracterización del oligómero se realizó mediante RMN, FTIR y GPC; la comparación de los espectros con los de la bibliografía permitió determinar la estructura del poliuretano como *dimetacrilato de (poli[tetrametilén éter uretano][w,w'-diisocianato extendido con 2,4-TDI])*.

Después se procedió a la separación de la mezcla de monómeros mediante cromatografía, en columna de silica-gel y utilizando una mezcla 9:1 de hexano:acetato de etilo como eluyente. Las distintas fracciones fueron caracterizadas por FTIR y RMN; la comparación con los datos de la bibliografía, permitió determinar la naturaleza de los monómeros presentes en la formulación, así como su proporción en la misma. Las composiciones porcentuales aproximadas de ambos adhesivos se detallan en la *Tabla 8.2*:

Tabla 8.2. Composición de los adhesivos utilizados.

Componentes	Loctite 350	Loctite 312
<i>Poliuretano alifático^a</i>	36 %	55 %
<i>Metacrilato de isobornilo</i>	15 %	--
<i>Metacrilato de laurilo</i>	15 %	--
<i>Metacrilato de tetradecilo^b</i>	3-5 %	--
<i>Metacrilato de hexadecilo^b</i>	1-3 %	--
<i>Metacrilato de 2-hidroxiethyl</i>	15 %	35 %
<i>Ácido acrílico</i>	5 %	8 %
<i>Tributilamina^b</i>	--	0.1-1 %
<i>Hidroperóxido de cumeno^b</i>	--	1-3 %
<i>Fotoiniciador (Irg 651)^b</i>	1-3 %	--
<i>γ-glicidiloxipropiltrimetoxisilano^b</i>	1-3 %	0.1-1 %

a. Propiedad de Loctite Corporation.

b. Datos obtenidos de la página Web de Loctite Corp.: <http://www.loctite.com>

--. No contiene.

Fotoiniciadores:

En este Trabajo se han empleado tres fotoiniciadores comerciales de características diferentes: *2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona* (Irgacure 651), *bis-(2,4,6-trimetilbenzoyl)-fenilfosfina* (Irgacure 819) y *2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona* (Irgacure 369), todos ellos comercializados por la empresa *Ciba Speciality Chemicals*.

En la *Figura 8.1*, se muestran las estructuras de los fotoiniciadores empleados en este Trabajo:

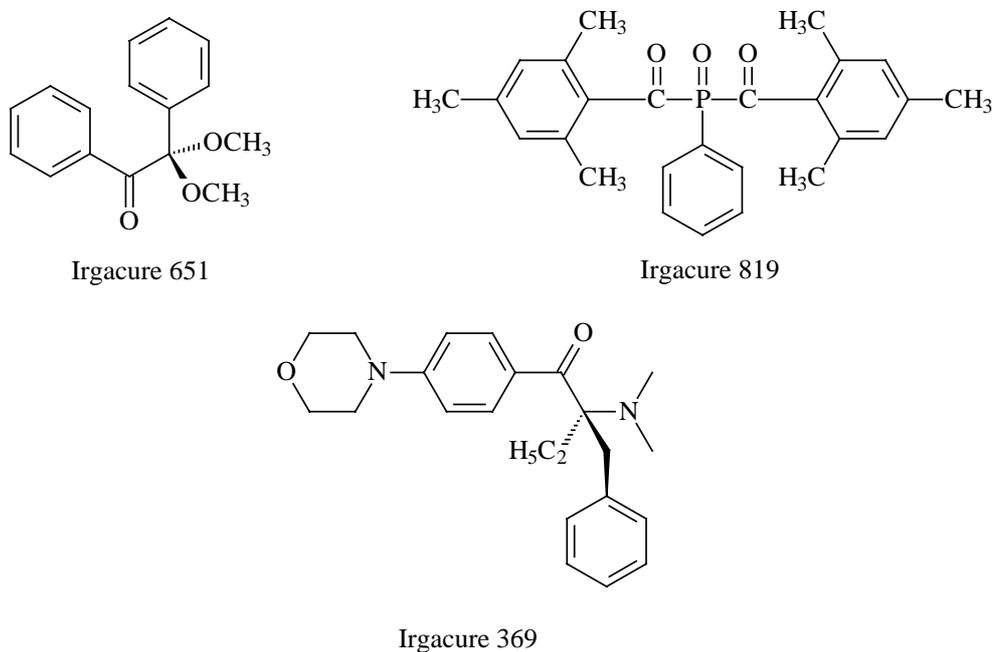


Figura 8.1: Estructura química de los fotoiniciadores empleados; se señalan también sus nombres comerciales, de Ciba Speciality Chemicals.

Sondas fluorescentes comerciales:

En este Trabajo, además de las sondas sintetizadas, se han utilizado varias sondas fluorescentes suministradas por Aldrich, todas ellas con una grado de pureza superior al 98%: Pyridine-1 (Py-1), Styryl-7 (St-7), bromuro de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-docosilpiridina (DMASP-Br) y yoduro de 2-[4-(dimetilamino)estiril]-3-etilbenzotiazol (DMASBT-I).

8.2. Síntesis y caracterización de sondas fluorescentes.

8.2.1. Síntesis de las sondas tipo D- π -A diarilpolienos (DMANS, DMANBu y 2-OHDEANS)

La síntesis se ha realizado en estado sólido, según el método descrito por DeMartino y *col.*¹, aunque posteriormente se introdujeron algunas modificaciones en la etapa de purificación, en función de cada sonda. El procedimiento operativo general seguido es el siguiente:

En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador mecánico, se mezclan 0,53 g (2,9 mmoles) de ácido p-nitrofenilacético y 0,22 g (2,9 mmoles) de piperidina. Después, se añaden 2,6 mmoles del aldehído que corresponda (4-dimetilaminobenzaldehído, 4-dimetilamino salicilaldehído o 4-dimetilamino-cinnamalaldehído) para obtener los productos 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DMANS), 2-hidroxi-4-dietilamino-4'-nitroestilbeno (2-OHDEANS) o 4-dimetilaminofenil-4'-nitrofenilbutadieno (DMANBu), respectivamente. La mezcla se mantiene con agitación mecánica y a 95-100 °C, bajo atmósfera de argón, durante tres horas.

La caracterización de las propiedades de fluorescencia de las sondas, exige que éstas tengan un elevado grado de pureza. Así, se llevó a cabo una rigurosa purificación de las sondas sintetizadas, según se describe a continuación:

- **DMANS:** La mezcla de reacción se disuelve en diclorometano y se precipita en tolueno frío. Posteriormente, este precipitado se sublima a vacío, obteniéndose el producto puro, en forma de polvo rojo.

Rendimiento: 65%; punto de fusión: $260 \pm 1^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{AcOEt}} = 2.98 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 2917, 1582, 1525, 1506, 1328, 1002, 812

Microanálisis elemental: *Calculado* para $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 71.64; H, 5.97; N, 10.44. *Hallado*: C, 71.54; H, 5.81; N, 10.45

¹ R. N. DeMartino, H. N. Youn; *U.S. Patent* 4 808 332 1989.

- **2-OHDEANS:** La mezcla de reacción se disuelve en éter y se precipita en hexano frío. Se descarta el sólido formado y el filtrado se eluye en columna cromatográfica de sílica gel con mezcla de hexano:éter (3:2) y se recristaliza posteriormente de hexano. Se obtiene así el producto puro, en forma de polvo oscuro.

Rendimiento: 45%; punto de fusión: 132/141/151 $\pm 1^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{AcOEt}}=4.99 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3435, 2926, 1584, 1521, 1506, 1332, 1042, 971, 864

Microanálisis elemental: *Calculado* para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 69.23; H, 6.41; N, 8.97. *Hallado*: C, 68.99; H, 6.80; N, 8.80

- **DMANBu:** El producto de reacción se disuelve en diclorometano y se precipita en etanol frío. La recristalización del precipitado en tolueno y su posterior sublimación a vacío permite obtener el producto deseado, en forma de polvo de color rojo oscuro.

Rendimiento: 60%; punto de fusión: 266 $\pm 1^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{AcOEt}}=2.3 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 2921, 1580, 1523, 1507, 1332, 987, 825

Microanálisis elemental: *Calculado* para $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 73.47; H, 6.12; N, 9.52. *Hallado*: C, 73.21; H, 6.31; N, 9.70

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C), que se detallan a continuación (*Tablas 8.3 y 8.4*), se han registrado en disolución de CDCl_3 , utilizando TMS como referencia interna.

Tabla 8.3. RMN-¹H: Desplazamientos químicos (δ), en ppm, constantes de acoplamiento (J), en Hz, y multiplicidad de las señales de las sondas D- π -A diarilpolienos.

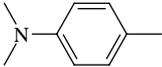
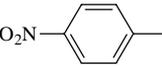
Grupo	DMANS	DMANBu	2OHDEANS
$\text{CH}_3\text{—C}$	--	--	1.20 (t, $J=7.0$, 6 H)
$\text{CH}_3\text{—N}$	3.01 (s, 6 H)	3.0 (s, 6 H)	--
$\text{—CH}_2\text{—N}$	--	--	3.38 (c, $J=7.0$, 4 H)
$\text{C}_{\text{ar}}\text{—OH}$	--	--	4.90 (s, 1 H)
—HC=CH—	6.7 (d, $J=8.9$, 2 H)	6.6 (d, $J=15.1$, 2 H) 6.71 (d, $J=9.1$, 2 H)	6.06 (d, $J=2.5$, 1 H) 6.33 (dd, $J=2.4$, 1 H)
	6.9 (d, $J=16.2$, 1 H)	6.79 (m, 1 H)	6.98 (d, $J=16.1$, 1 H)
	7.2 (d, $J=16.2$, 1 H)	7.11 (c, 1 H)	7.41 (d, $J=8.7$, 1 H)
	7.45 (d, $J=8.8$, 2 H)	7.37 (d, $J=8.0$, 2 H)	7.50 (d, $J=16.1$, 1 H)
	7.52 (d, $J=8.6$, 2 H)	7.51 (d, $J=8.0$, 2 H)	7.57 (d, $J=8.3$, 2 H)
	8.2 (d, $J=8.7$, 2 H)	8.17 (d, $J=8.0$, 2 H)	8.17 (d, $J=8.3$, 2 H)

Tabla 8.4. RMN-¹³C: Desplazamientos químicos (δ), en ppm, para las sondas D- π -A diarilpolienos.

n° de átomo de C	δ	n° de átomo de C	δ
1	40.3	1	40.3
2	150.8	2	150.6
3	112.1	3	112.3
4	128.4	4	128.1
5	124.2	5	124.1
6	124.1	6	136.8
7	124.1	7	118.8
8	133.7	8	125.0
9	126.0	9	136.4
10	121.5	10	134.9
11	145.0	11	127.4
		12	126.2
		13	144.7

8.2.2. Síntesis de derivados del N,N-dialquilamino nitrobenzoxadiazol^{2,3}.

Se han sintetizado varios derivados 4-dialquilamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol (A partir de ahora, en el texto, este fragmento se nombrará como NBD) a partir del derivado clorado (NBD-Cl), mediante reacción con diferentes aminas. Así mismo, se ha obtenido una sonda reactiva que contiene un doble enlace acrílico en su estructura (NBD-Acr), lo que permite su unión covalente a la cadena polimérica. Mediante copolimerización de este nuevo monómero con MMA, se ha sintetizado un copolímero de alto peso molecular que contiene el fluoróforo N,N-dialquilamino NBD. Los procedimientos operativos seguidos para la obtención de esta serie de sondas fluorescentes se detallan a continuación:

- **N-(2-hidroxietil)-N-metilamino-NBD (NBD-NEtOH) y N,N-dietilamino-NBD (NBD-NEt₂).**

En un matraz de tres bocas y bajo atmósfera de argón, se disuelven 3 g (15 mmoles) de 4-cloro-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol en 20 mL de tolueno. El sistema se enfría a 0°C y se añaden, gota a gota y con agitación, 45 mmoles (diluidos en 15 mL de tolueno) de la amina correspondiente: N-(2-hidroxietil)-N-metilamina o N,N-dietilamina, según que el producto a obtener sea NBD-NEtOH o NBD-NEt₂, respectivamente. Después, se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 horas. De esta manera, se obtiene un sólido de color marrón que se recristaliza sucesivamente en etanol, para el producto NBD-NEtOH, o en una mezcla etanol:tolueno 8:2, para el NBD-NEt₂, al objeto de obtener los productos puros, ambos en forma de cristales anaranjados, y con un rendimiento del 70%.

- **NBD-NEtOH:** Punto de fusión: 181 ±1°C; $\epsilon_{\text{AcOEt}}=2.12 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3458, 2924, 1607, 1560, 1282, 1212, 1068, 823
Microanálisis elemental: *Calculado* para C₉H₁₀N₄O₄: C, 45.38; H, 4.20; N, 23.53. *Hallado*: C, 45.27; H, 4.40; N, 23.41

²S. Fery-Forgues, J.-P. Fayet, A. J. Lopez; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 229-243, 1993.

³W. A. Summers, J. Y. Lee, J. G. Burr; *J. Org. Chem.*, **40**, 1559-1561, 1975.

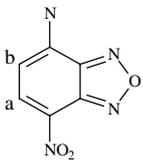
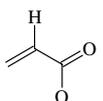
- **NBD-NEt₂**: Punto de fusión: $139 \pm 1^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{AcOEt}}=2.3 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3434, 2925, 1606, 1563, 1300, 1277, 1208, 1187, 1075, 998, 911
Microanálisis elemental: *Calculado* para C₁₀H₁₂N₄O₃: C, 50.85; H, 5.08; N, 23.73. *Hallado*: C, 51.90; H, 5.42; N, 24.11
- **N-(2-acriloxietil)-N-metilamino NBD (NBD-Acr)**.

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador magnético y bajo atmósfera de argón, se disuelven 0,5 g (1,7 mmoles) de NBD-NEtOH en 20 mL de una mezcla diclorometano:tolueno (8:2 v/v) y se añaden 0,2 g (2 mmoles) de trietilamina. El sistema se mantiene a 0°C mientras se añaden gota a gota 0,23 g (2 mmoles) de cloruro de acrilóilo diluidos en 5 mL de diclorometano, dejando posteriormente que el sistema alcance temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante 10 horas. Al eliminar el diclorometano del medio de reacción, precipita la sal de amonio, insoluble en tolueno, que se filtra. El líquido filtrado se destila, a presión reducida, y el sólido obtenido se redisuelve en diclorometano y se procede a purificar por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla diclorometano:acetato de etilo (8:2 v/v). El aceite resultante se tritura en éter frío, se filtra y se seca hasta peso constante.

- **NBD-Acr**: Punto de fusión: $105 \pm 1^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{AcOEt}}=2.03 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3438, 2926, 1717, 1612, 1557, 1331, 1270, 1189, 1065, 918, 823
Análisis elemental: *Calculado* para C₁₂H₁₂N₄O₅: C, 49.32; H, 4.11; N, 19.18.
Hallado: C, 49.22; H, 4.41; N, 19.47

Los espectros de RMN (¹H y ¹³C) de los productos sintetizados fueron registrados en disolución de CDCl₃, utilizando TMS como referencia interna. En las *Tablas 8.5 y 8.6* se muestran los datos obtenidos para los diferentes productos.

Tabla 8.5. RMN-¹H: Desplazamientos químicos (δ), en ppm, constantes de acoplamiento (J), en Hz, y multiplicidad de las señales de las sondas derivadas del NBD.

Grupo	NBD-NEtOH	NDB-NEt ₂	NBD-Acr
	a 8.46 (d, $J=9.02$, 1 H)	8.46 (d, $J=9.02$, 1 H)	8.46 (d, $J=9.02$, 1 H)
	b 6.18 (d, $J=9.02$, 1 H)	6.18 (d, $J=9.02$, 1 H)	6.18 (d, $J=9.02$, 1 H)
			6.32 (dd, $J=1.56$, 1 H)
			5.95 (d, $J=1.56$, 2 H)
O—CH ₂ —CH ₂ —N	4.35 (t, $J=5.29$, 2 H)		4.53 (m, 4 H)
	4.06 (t, $J=5.29$, 2 H)		
HO—CH ₂ —	3.65 (s, 1 H)		
CH ₃ —N	3.52 (s, 3 H)		3.49 (s, 3 H)
—CH ₂ —N		3.98 (m, 4 H)	
CH ₃ —C		1.36 (t, $J=$, 6 H)	

- Copolímero MMA-co-NBD-Acr.

La síntesis del copolímero MMA-co-NBD-Acr, se ha llevado a cabo como sigue:

En un reactor de vidrio con camisa exterior, provisto de agitador mecánico y sistema de reflujo, se disuelven, bajo atmósfera de argón, 2 g (20 mmoles) de MMA y 0,02 g (0,07 mmoles) de NBD-Acr en 25 mL de dioxano. El sistema se calienta a 65 °C, con un baño de agua que circula por la camisa del reactor, y se añade azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador térmico (1% en peso, respecto de la mezcla de monómeros).

Durante 8 horas se mantiene la temperatura indicada, precipitándose después la mezcla de reacción sobre hexano frío; esta operación se repite varias veces, solubilizando el polímero obtenido en dioxano y precipitando sobre hexano. El polímero así obtenido y purificado, se secó a vacío hasta peso constante. El contenido final de comonómero fluorescente en el polímero se ha determinado por espectroscopía UV-visible, a partir de disoluciones de polímero en acetato de etilo y utilizando el coeficiente de absorción del

cromóforo en este disolvente ($\epsilon_{462\text{nm}} = 2.03 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), resultando ser de 0,13 % en peso.

8.3. Sistemas de irradiación empleados.

Se han empleado dos sistemas de irradiación, uno de ellos convencional, para las irradiaciones con luz policromática, y otro de láser pulsado; ambos sistemas se describen a continuación:

8.3.1. Sistema de irradiación convencional con luz policromática.

Para las experiencias de fotocurado con luz policromática continua, se ha utilizado un sistema de irradiación (*Macam-Flexicure*), provisto de una lámpara de mercurio de media presión *Sylvania* (400 W) y un obturador de apertura y cierre electrónico. La conducción de luz se ha realizado mediante fibra óptica de cuarzo.

En la *Figura 8.2* se muestra la distribución espectral de la fuente de luz de este sistema.

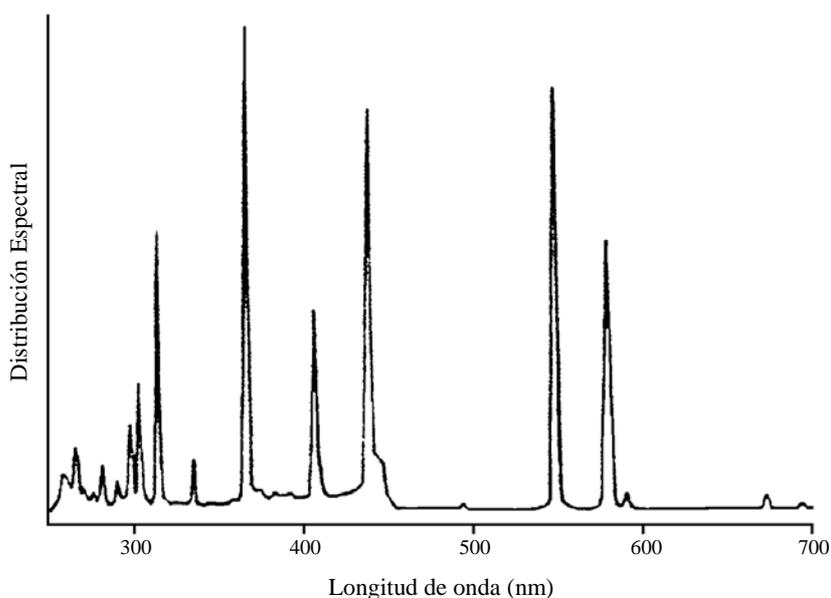


Figura 8.2. Distribución espectral de la lámpara de mercurio Sylvania (400 W).

8.3.2. Láser Nd:YAG.

Para las experiencias de fotocurado con láser o seguimiento del curado por fluorescencia, hemos utilizado un láser de Nd:YAG (*Spectra-Physics, INDI*), cuyas características técnicas se detallan en la *Tabla 8.7*.

Tabla 8.7. Características técnicas del láser empleado en este Trabajo.

<i>Energía del pulso de salida</i>	<i>Anchura de pulso</i>	<i>Diámetro haz</i>	<i>Estabilidad energética</i>	<i>Tiempo de respuesta</i>	<i>Frecuencia de disparo</i>
<i>140 mJ a 355 nm</i>	<i>6-7 ns</i>	<i><10 mm</i>	<i>±2%</i>	<i>±0.5 ns</i>	<i>10 Hz</i>
<i>160 mJ a 532 nm</i>					

El medio activo de este láser es Neodimio dopado con Itrio-Aluminio, que, al ser bombeado mediante una lámpara de pulsos en frecuencia de repetición de 10 Hz, emite fotones de 1064 nm; la emisión láser así generada es de larga duración (lo que dura el disparo de la lámpara). Para acortar el pulso y aumentar drásticamente su energía, se utiliza un Q-Switch*, mecanismo que deja salir el pulso láser de la cavidad resonante en el preciso momento en el que la inversión de población entre dos de los estados del Nd³⁺ es máxima. Al aplicar una diferencia de potencial a la célula Pockels (que se encuentra obturando el Q-Switch), deja salir un pulso láser de longitud de onda 1064 nm, anchura de pulso menor de 10 ns y muy alta energía (decenas de megawattios).

Posteriormente, el pulso pasa por unos cristales dobladores de fosfato potásico deuterado (KDP), que permiten mezclar componentes del láser de distinta longitud de onda para que la salida del pulso láser esté centrada en 355 nm, siendo esta la longitud de onda del pulso láser de salida del sistema.

En la *Figura 8.3* se muestra la distribución espectral del pulso láser de Nd:YAG, empleado en este Trabajo.

* "Q-Switch": Sistema constituido por un polarizador, una célula Pockells, una lámina $\lambda_{1/4}$ y un espejo de alta reflectancia. Permite optimizar, en la cavidad resonante, la emisión estimulada de los iones de Nd³⁺ para lograr un pulso láser de muy alta energía y muy corta duración.

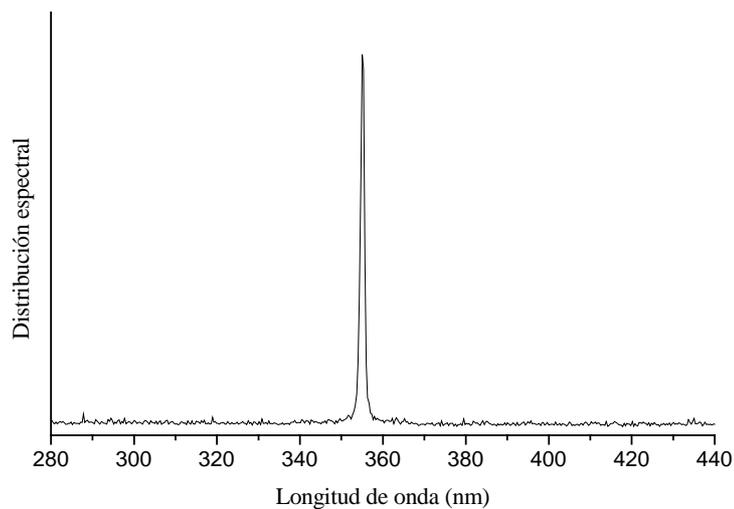


Figura 8.3. Distribución espectral del pulso láser (Nd:YAG), empleado en este Trabajo.

8.4. Preparación de las muestras.

Las muestras se han preparado mezclando el monómero o el adhesivo (Loctite 350 o 312), la sonda fluorescente (0,035 % en peso) y el fotoiniciador (1% en peso de *Irgacure 651*, *Irgacure 819* o *Irgacure 369*) y agitando durante 8-10 horas hasta obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla inicial se utiliza en cada caso para preparar distintas muestras aptas para el estudio del fotocurado, dependiendo de la técnica empleada en cada caso; lo que se indicará en sus respectivos apartados.

8.5. Seguimiento del fotocurado.

En este Trabajo se ha desarrollado y puesto a punto la técnica de fluorescencia en tiempo real para el seguimiento de las reacciones de fotopolimerización. Así mismo, se han utilizado otras técnicas, empleadas convencionalmente con este objetivo: FTIR en tiempo real (FTIR-TR) y fotocalorimetría diferencial de barrido. También se ha utilizado el análisis mecanodinámico y medidas viscoelásticas para el estudio del proceso de fotocurado. En todos los casos, se han mantenido constantes las condiciones experimentales (geometría, intensidad de luz y procedimiento para la preparación de las muestras) al objeto de poder hacer comparaciones con los datos obtenidos.

8.5.1. Seguimiento de fotopolimerizaciones mediante FTIR.

Una de las técnicas más empleadas en el seguimiento de la reacción de polimerización, ha sido la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (*FT-IR*)^{4,5}. En nuestro Trabajo, los espectros de infrarrojo se han registrado en tiempo real, mediante un espectrofotómetro *Nicolet 520*. Como fuente de irradiación se ha empleado el sistema de irradiación *Macam-Flexicure*, descrito anteriormente. La luz UV se focalizó sobre el portamuestras (un accesorio de reflexión especular) mediante una fibra óptica de cuarzo, cuyo extremo se dispuso en forma fija, a 45° respecto de la muestra.

La utilización de esta técnica espectroscópica requiere que, en general, las muestras sean de espesor delgado para que no se saturen las señales. Las formulaciones, preparadas siguiendo el procedimiento indicado en el apartado anterior, se extienden entre dos filmes de polietileno de baja densidad (LDPE) de 40 µm de espesor, aplicando posteriormente una presión constante de 2 Tm durante 1 minuto, para obtener, de esta forma, películas de muestra con un espesor controlado, cercano a las 10 µm. Hay que señalar que, con estas condiciones de trabajo, la reproducibilidad, en cuanto a la preparación de las muestras, ha sido excelente.

El polietileno utilizado en la preparación de las muestras ha demostrado ser un material adecuado por diversas razones: - Es un material con *buena transmisión* de luz, tanto a las longitudes de onda de irradiación UV que inducen el curado del adhesivo, como a la radiación infrarroja en la zona de interés analítico y - Previene la *difusión de oxígeno atmosférico* sobre la muestra al irradiar ésta en atmósfera aeróbica.

Una vez preparada la muestra, se sitúa sobre una película de aluminio, colocando el sistema sobre un accesorio de reflexión especular (*Specac*) de la radiación infrarroja. Al tratarse de una película muy fina, montada sobre una superficie reflectante de aluminio, es posible obtener el espectro de absorción infrarroja por reflexión.

La fibra óptica, que conduce la luz UV procedente de la fuente de irradiación, se ha acoplado al accesorio de reflexión, de manera que la muestra se expone simultáneamente al haz de luz UV, que induce la polimerización, y al haz IR, que permite seguir la caída de la absorbancia del grupo reactivo, en este caso el doble enlace acrílico.

⁴ C. Decker; *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **30**, 913, 1992.

En la *Figura 8.4* se muestra un esquema del accesorio de reflexión especular utilizado, y en la *Figura 8.5* el equipo de irradiación montado sobre el espectrofotómetro, junto con una ampliación del accesorio de reflexión especular.

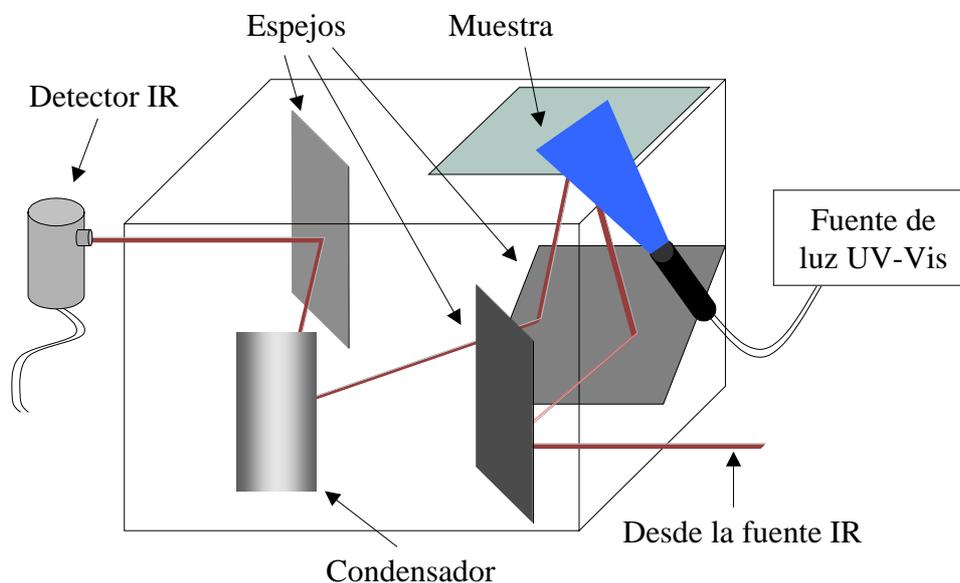


Figura 8.4. Accesorio de reflexión especular de infrarrojo.

⁵ G. Bradley, R. S. Davidson, G. J. Howgate, C. G. J. Mouillat, P. J. Turner; *J Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **100**, 109, 1996.

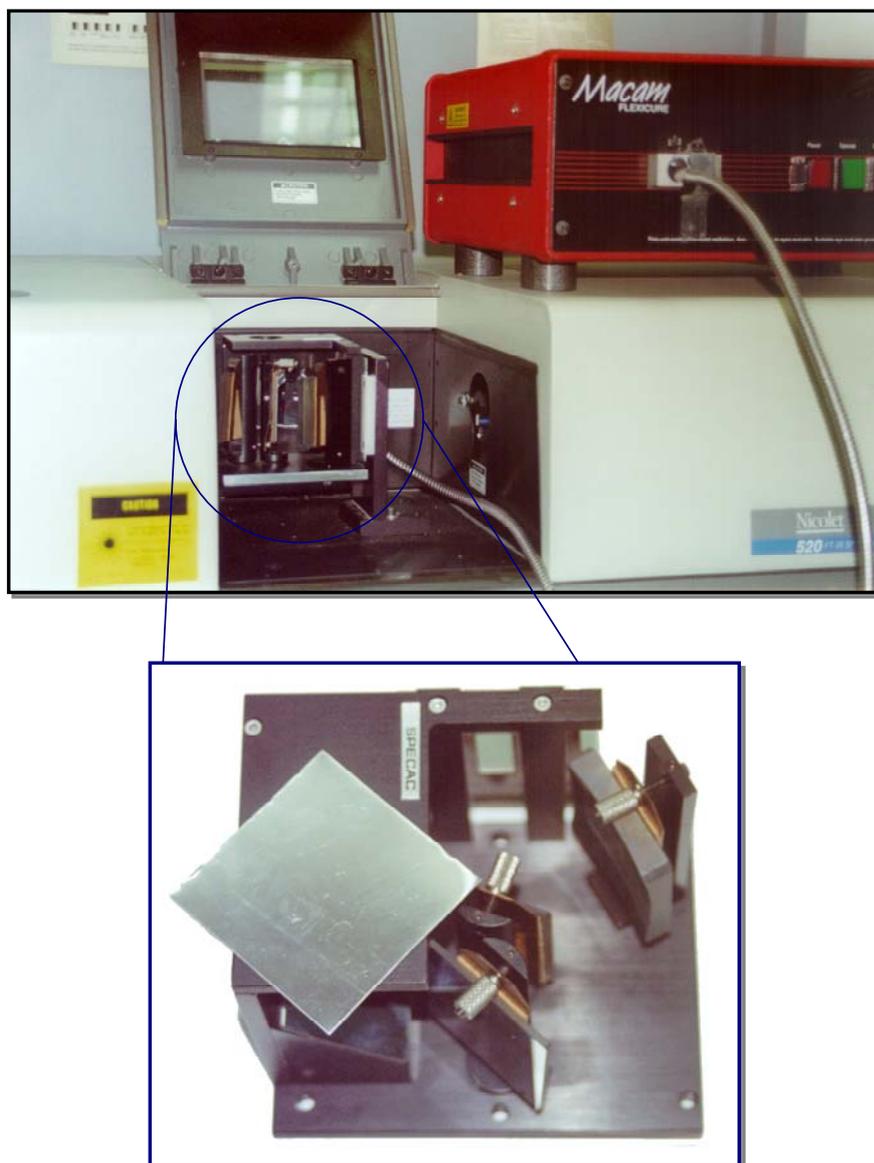


Figura 8.5. Equipo para realizar, simultáneamente, el fotocurado y seguimiento por FTIR de formulaciones adhesivas. Detalle del accesorio de reflexión especular.

Los espectros IR se han registrado, con una resolución de 4 cm^{-1} , cada 0.3 segundos, simultáneamente a la irradiación. Se ha seleccionado, para seguir la reacción de fotocurado, la longitud de onda de 817 cm^{-1} , correspondiente a la frecuencia de deformación fuera del plano del doble enlace acrílico. Por otra parte, la contracción que sufre la muestra durante la polimerización no es significativa, tal y como se ha comprobado previamente, utilizando otra banda de absorción como patrón interno en muestras de menor espesor. Este hecho era de esperar en materiales adhesivos, donde la

poca o nula contracción del mismo es un factor importante para la aplicación y uso del material.

La variación de la absorbancia a 817 cm^{-1} (correspondiente a la deformación fuera del plano del doble enlace acrílico, $\delta^{\text{FP}}\text{ C=C}$) se ha seguido en tiempo real, siendo el factor limitante la respuesta del aparato en cuanto al movimiento del espejo del interferómetro se refiere. En este Trabajo, se ha ajustado la velocidad del interferómetro a 1.5 cm/s , lo que permite registrar con fiabilidad espectros de la zona de interés cada $0,3$ segundos.

Teniendo en cuenta que la absorción IR es proporcional a la concentración de dobles enlaces, se obtienen las curvas de conversión en función del tiempo, según la **ecuación [8.1]**:

$$\alpha_t = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \quad [8.1]$$

Donde A_0 y A_t son las absorciones inicial y a tiempo t , respectivamente, de la banda que se ha utilizado para seguir la polimerización.

El grado de conversión a tiempo t , α_t , se define como la razón entre la concentración de dobles enlaces polimerizados después de un periodo de irradiación (t) y el contenido inicial de dobles enlaces.

La disipación de calor durante la polimerización es suficiente si consideramos que el área de la superficie fotopolimerizada es relativamente grande respecto del espesor (5 mm de diámetro frente a $10\pm 2\text{ }\mu\text{m}$ de espesor).

Así mismo, la polimerización de filmes con bajos espesores permite una mayor uniformidad de la radiación, minimizándose el gradiente de absorbancia a través del espesor de la muestra; de esta manera, la concentración estacionaria de radicales libres es más uniforme dentro del volumen irradiado. Esto conlleva la obtención de filmes de excelente calidad superficial.

8.5.2. Seguimiento de fotopolimerizaciones mediante fluorescencia en tiempo real.

Para el seguimiento de las fotopolimerizaciones mediante **fluorescencia en tiempo real** fue necesario el diseño, construcción y puesta a punto de un sistema que permitiese el registro rápido (en la escala de tiempos del microsegundo) de espectros completos de emisión de fluorescencia.

En la *Figura 8.6* puede verse un esquema del sistema utilizado para el seguimiento del fotocurado por fluorescencia, en tiempo real, sobre las películas de adhesivo. En la *Figura 8.7* se muestra una fotografía del equipo empleado, junto con una ampliación de la zona en la que se dispone la muestra.

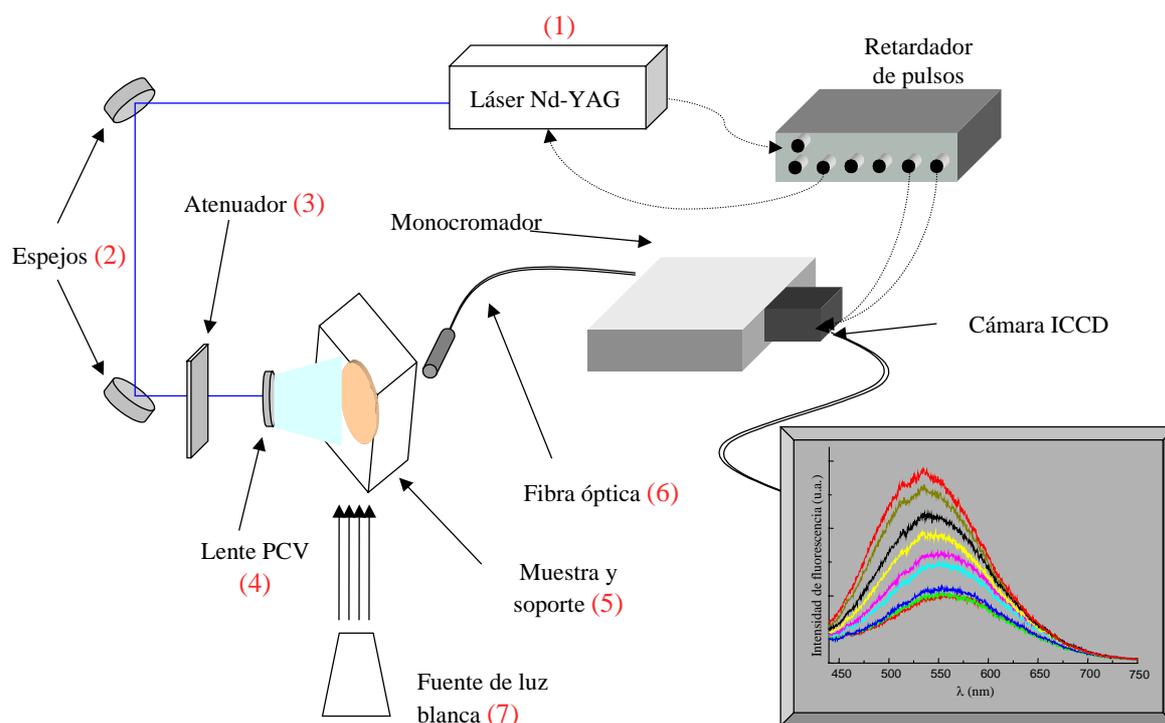


Figura 8.6. Esquema del sistema de seguimiento por fluorescencia, en tiempo real del fotocurado (inducido por luz continua).

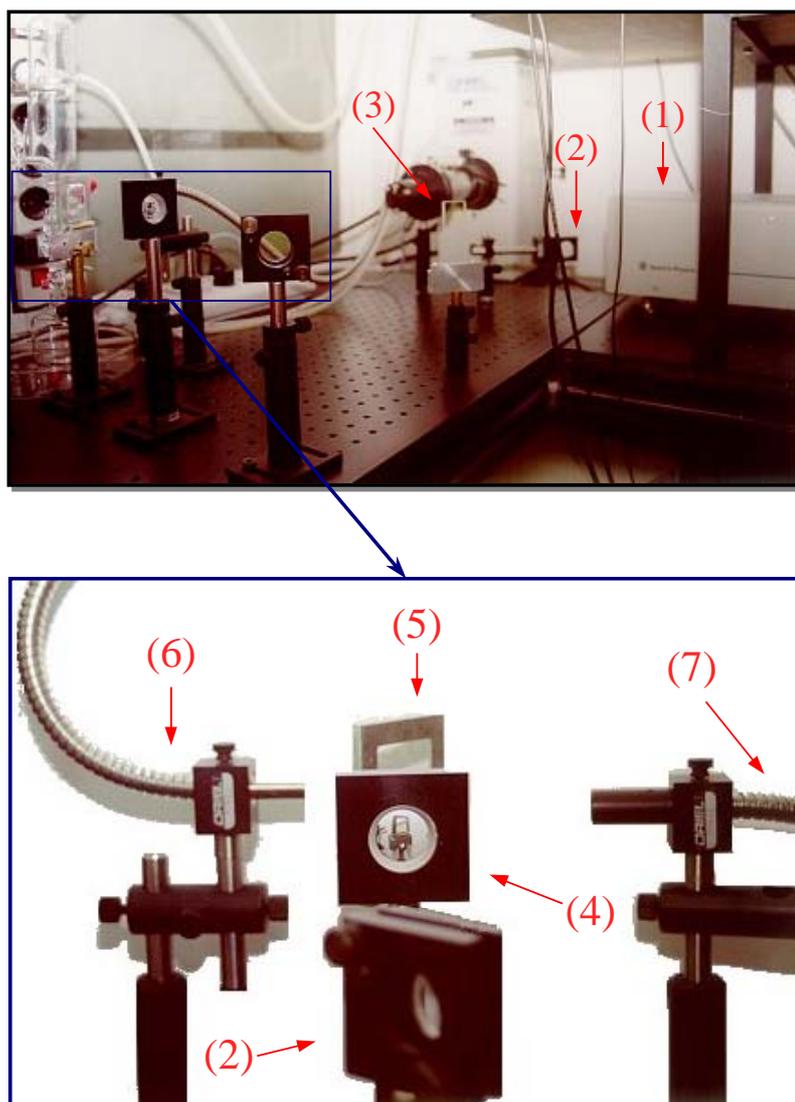


Figura 8.7. Dispositivo empleado para el seguimiento del fotocurado por fluorescencia, en continuo. Los números siguen el mismo orden que los empleados en la figura anterior.

Todos los experimentos se han llevado a cabo con un láser de Nd:YAG, (*Spectra Physics, INDI*) que emite pulsos de 355 nm, 6-7 ns de anchura a altura media y cuya frecuencia de disparo se fijó en 3,3 Hz para todas las experiencias de fotocurado con luz policromática realizadas en este Trabajo. Para ello, el sistema opera conjuntamente con un generador de pulsos (*DG535, Stanford Instruments*) que permite sincronizar la frecuencia de disparo del láser (es decir, la frecuencia con la que los pulsos láser inciden sobre la muestra), modulando la intensidad de la corriente que atraviesa la célula Pockels (Q-Switch). Este generador de pulsos también permite controlar la apertura del intensificador así como la apertura de la cámara ICCD (Intensified Charge Coupled Device) y la adquisición de datos. A continuación se describe el funcionamiento del

sistema “láser-generador de pulsos-cámara ICCD”, utilizado para realizar los experimentos:

La frecuencia de repetición de la lámpara de excitación del láser, ajustada a 10 Hz, se ha mantenido fija e invariable, comprobándose ésta mediante un osciloscopio *Tektronix TDS 3052*. Además del pulso de luz, el láser dispone de varias posibilidades de entrada o salida de pulsos eléctricos, con las cuales se pueden ajustar las condiciones experimentales para la salida del pulso láser. Estas conexiones se han llevado, mediante cables coaxiales, hasta un generador de pulsos, *Standford Instruments DGS 535*, para retrasar o generar nuevos impulsos eléctricos que permitan controlar los parámetros experimentales de emisión del láser y de recogida de datos por parte de la cámara ICCD.

El pulso eléctrico que sale del láser a 10 Hz (correspondiente a la frecuencia de la lámpara de excitación), se lleva, mediante un cable coaxial *RG359U* de 1m de longitud, hasta el disparador externo del generador de pulsos (T_0). De éste, y una vez seleccionado el pulso de entrada que iniciará el proceso de generación de impulsos, salen 3 pulsos distintos, designados como A, B y \overline{CD} , con una cadencia determinada, que en este caso ha sido de 3,3 Hz, y que se han conducido hasta su destino mediante sendos cables coaxiales *RG359U*, de 1m de longitud.

El pulso A, que determina la frecuencia de salida del pulso láser mediante el control de la célula Pockells, sale del generador de pulsos retrasado 220 μ s respecto del pulso inicial (T_0), una vez cada 3 segundos. Este retraso es necesario para lograr que el pulso láser llegue a la célula Pockells cuando ésta se encuentre completamente polarizada y así lograr un pulso de salida lo más homogéneo posible. Así pues, la frecuencia de salida del láser se ajusta, mediante el pulso A, a 3,3 Hz.

El pulso B, es el que controla el momento de apertura del intensificador que se encuentra delante de la cámara ICCD. Este dispositivo electrónico tiene un tiempo de respuesta relativamente largo (cerca del 20 μ s) y, por eso, el pulso B sale 30 μ s antes del pulso A, para permitir que el intensificador se encuentre en condiciones óptimas para amplificar la señal luminosa que va a recibir.

El pulso compuesto \overline{CD} , controla el tiempo que está abierta la cámara ICCD, es, por tanto, el que determina el tiempo de recogida de datos por parte de la cámara y se produce por la combinación de dos nuevos pulsos, C y D.

C es un pulso que se genera a la vez que sale el pulso A; por su parte, D es un pulso que se produce 1 μ s después del pulso C.

La duración del pulso \overline{CD} es tal, que éste empieza cuando recibe el impulso C y termina cuando recibe el impulso D. Por tanto, en nuestras experiencias, el tiempo de adquisición de la cámara fue de 1 μs , iniciándose en el mismo momento en que el pulso A sale del generador de pulsos.

Las muestras utilizadas en este sistema, se han preparado de la misma forma que la descrita anteriormente en el apartado 8.4, pero en este caso, la película de adhesivo entre filmes de PE se ha dispuesto sobre una ventana de aluminio que permite irradiar una superficie de 12,3 cm^2 .

En las experiencias de curado con luz continua, el pulso láser se dirige hacia la muestra, situada a 45°, mediante dos espejos dicróicos (*Lambda Research Optics, Inc.*) y se expande al hacerlo pasar a través de una lente divergente de cuarzo PCV (*CVI Laser Corporation*) para poder irradiar toda la superficie de la muestra (12,3 cm^2).

La energía del pulso debe ser modulada antes de llegar a la muestra mediante un atenuador, para evitar que el sistema polimerice prematuramente debido al pulso láser. Por este motivo, la potencia del láser que alcanza la muestra se ajustó a 0,2 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ mediante el uso de un atenuador combinado con la lente PCV mencionada anteriormente. La medida de la energía del láser se realizó empleando un fotocalorímetro *H310D* (*Scientech*). Se comprobó en un experimento en blanco que las formulaciones adhesivas empleadas curaban bajo esas condiciones de irradiación con el láser.

Simultáneamente, se hace incidir, a 45° de la muestra, luz policromática a través de una fibra óptica de cuarzo desde la fuente de irradiación *Macam-Flexicure*, descrita anteriormente. La energía de la luz incidente se ha medido por actinometría usando el actinómetro comercial *Aberchrome 540* (*Ciba Speciality Chemistry*) disperso en una película de polimetacrilato de metilo, al objeto de mantener en las medidas de intensidad la geometría y naturaleza de la muestra. Se obtuvo así un valor de *intensidad incidente* igual a $1,47\cdot 10^{-10}$ Einstein s^{-1} .

La emisión de luz procedente de la muestra se recoge, disponiendo a 45° de su superficie, una fibra óptica (*Fiberguide*), que dirige los fotones emitidos hacia un monocromador (*MS257, Oriel*), tal y como muestra la *Figura 8.6*. A la entrada del monocromador se ha dispuesto un filtro de corte centrado a 355 nm para eliminar las interferencias que produciría el pulso láser.

El sistema de detección empleado ha sido una cámara ICCD (*Andor, ICCD-408*), acoplada a uno de los puertos del monocromador, así se han podido registrar los espectros de fluorescencia con un tiempo de adquisición de 1 μ s.

En el caso del fotocurado y seguimiento por fluorescencia simultáneamente con el pulso láser, el diseño experimental se ha modificado, ya que no es necesaria la fuente de luz continua, aunque se ha mantenido la disposición de los componentes ópticos. La diferencia fundamental estriba en que en este caso, la energía del láser debe ajustarse, por medio del atenuador, a un valor lo suficientemente elevado como para que se produzca la polimerización en un intervalo de tiempo razonable desde el punto de vista preparativo, entre 0.3 y 3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Así mismo, se ha modificado la frecuencia de repetición en el intervalo 3,3-1 Hz; ajustando, en cada caso, el pulso A para obtener una señal óptima.

El tratamiento preliminar de los datos se ha llevado a cabo mediante el programa de Oriel “IntraSpec V”, que permite visualizar los espectros de fluorescencia a diferentes tiempos de irradiación. La determinación de la intensidad en el máximo, razón de intensidades, longitud de onda en el máximo y primer momento de fluorescencia, se ha llevado a cabo mediante programas desarrollados específicamente en este Trabajo, con este objetivo.

8.5.3. Fotocalorimetría diferencial de barrido.

La medida del calor desprendido durante la fotopolimerización de las muestras se ha llevado a cabo en un calorímetro diferencial comercial (*Shimadzu, DSC-50*) modificado en nuestros laboratorios, que permite irradiar la muestra y la referencia, simultáneamente. En este Trabajo se ha procedido al diseño y construcción de un nuevo cabezal para el calorímetro, que consta de dos ramas. La rama vertical de la pieza permite introducir una fibra óptica de cuarzo (así como diversos filtros y/o atenuadores), conectada a una fuente de luz adecuada (*Macam-Flexicure*), para irradiar sobre la cámara de muestras, de tal forma que la luz irradia por igual las dos cápsulas (de muestra y referencia). En la *Figura 8.8* puede verse un esquema del dispositivo.

Todas las irradiaciones se han realizado con luz policromática, y se llevaron a cabo de forma isoterma, a 40°C, previo calibrado, utilizando el punto de fusión del indio (6.8 cal g^{-1}). Para el almacenamiento y tratamiento de los datos de entalpía obtenidos, se utilizó el

software del calorímetro; la integración de las curvas obtenidas, desde el comienzo de la irradiación hasta el corte de luz, se realizó mediante el programa *origin 5.0*.

La intensidad incidente se determinó midiendo el aumento de temperatura, debido a la absorción de luz en el pocillo de muestra, cuando se coloca una cápsula, idéntica a las utilizadas para irradiar las muestras, recubierta de una fina capa de grafito; mientras que, en la referencia, se dispuso otra cápsula de aluminio al objeto de obtener, por diferencia, el valor de la energía.

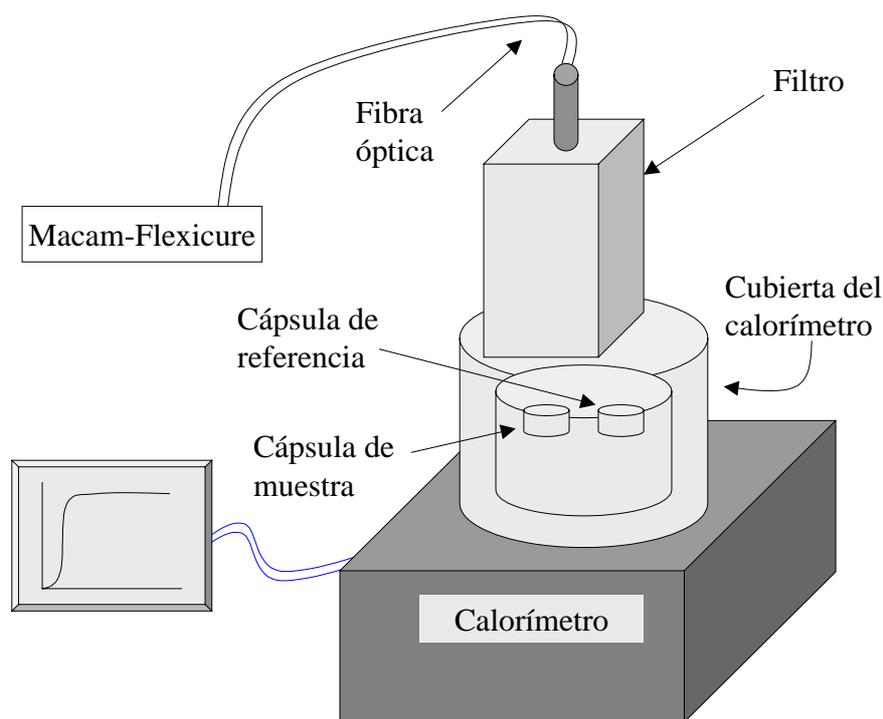


Figura 8.8. Esquema del calorímetro modificado.

Se han llevado a cabo las fotopolimerizaciones en bloque de monómeros acrílicos *mono-* y *di-* funcionales, en presencia de sonda (0,035% en peso) y fotoiniciador (1% en peso). Las experiencias se desarrollan en atmósfera de nitrógeno a 40°C, irradiándose cada muestra entre 1 y 15 minutos y dejando, después, que el sistema alcance la línea base. Las conversiones alcanzadas a diferentes tiempos de irradiación se determinan a partir de la integración parcial de las correspondientes áreas de la curva exotérmica, obtenida por fotocalorimetría. Se ha tomado como calor de polimerización⁶, para los acrilatos 86 KJ mol⁻¹ y para los metacrilatos, 56 KJ mol⁻¹.

⁶ E. Andrzejewska; *Polym. Bull.*, **37**, 199, 1976.

Las correlaciones fluorescencia-conversión se han establecido mediante medidas en discontinuo, esto es, en cada punto experimental de la curva calorimétrica, se ha medido su fluorescencia de la siguiente forma: Una vez irradiada cada muestra durante un período de tiempo determinado, se interrumpió la irradiación y se obtuvo el espectro de fluorescencia, a 20 °C, utilizando un espectrofotómetro de luminiscencia *Perkin Elmer LS-50B*, que lleva acoplado un accesorio de lectura en superficie, mediante fibra óptica y que permite definir (y modificar) las coordenadas de posición de la cápsula que contiene la muestra y, sobre la cual, se desea recoger la emisión de fluorescencia.

Así mismo, se han llevado a cabo las medidas de emisión de fluorescencia y conversión (variación de entalpía) simultáneamente e *in-situ*. Para ello fue necesario el diseño y construcción del acoplamiento entre el foto-DSC y el espectrofluorímetro, tal y como se detalla en el apartado 5.3.1 de este Trabajo.

8.6. Técnicas de caracterización.

8.6.1 Espectroscopía de absorción.

Todos los espectros de absorción se han realizado en un espectrómetro UV-Vis (*Perkin Elmer, Lambda 16*).

8.6.2 Espectroscopía de emisión.

Las medidas de emisión de fluorescencia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de luminiscencia (*Perkin Elmer, LS-50B*), que dispone de diversos accesorios para permitir el estudio de la emisión de los productos en disolución o en filme, así como de diferentes posibilidades para modificar las condiciones de registro de los espectros, mediante la incorporación de atenuadores o variando las anchuras de las rendijas de entrada a los monocromadores, de excitación y de emisión.

Los espectros de emisión se corrigieron utilizando la curva de respuesta del fotomultiplicador.

El rendimiento cuántico de fluorescencia se define como la relación entre el número de moléculas excitadas que se desactivan por fluorescencia y el número total de moléculas que pasan al estado excitado por absorción de luz, es decir el número de fotones absorbidos. Para la medida de los rendimientos cuánticos de fluorescencia se ha empleado un método relativo consistente en relacionar el rendimiento cuántico del fluoróforo a estudiar con el de un patrón de referencia, que ha de cumplir los requisitos especificados por la IUPAC para su empleo como tal⁷. En nuestro caso particular, el estándar empleado ha sido el sulfato de quinina en disolución acuosa 1 N de ácido sulfúrico, siendo su rendimiento cuántico de fluorescencia 0,546.

Se emplearon, en todos los casos, disoluciones diluidas del orden de 10^{-5} M, de absorbancia inferior a 0.05 a la longitud de onda de excitación, para evitar de esta forma el efecto de filtro inerte⁸.

La expresión utilizada para el cálculo de los rendimientos cuánticos de fluorescencia fue la siguiente:

$$\phi = \frac{A_s \cdot I \cdot n^2}{A \cdot I_s \cdot n_s^2} \cdot \phi_s \quad [8.2]$$

donde ϕ_s , A_s , I_s y n_s son, respectivamente, el rendimiento cuántico de fluorescencia del patrón, la absorbancia de la disolución del estándar a la longitud de onda de excitación, la integral del área del espectro de emisión del patrón y el índice de refracción de su disolución (1N, H₂SO₄). Los parámetros ϕ , A , I y n son, respectivamente, los mismos que en el caso anterior, correspondientes a la sonda fluorescente estudiada.

El registro de la fluorescencia a distintas temperaturas se ha llevado a cabo acoplando al espectrofluorímetro un criostato (*Oxford Instruments, DNI704*) diseñado para espectroscopía, donde es posible el acceso óptico a la cámara de muestra, mediante ventanas de cuarzo. Este criostato permite introducir tanto cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, para muestras líquidas, como películas de diferente espesor, para muestras sólidas. La temperatura de la muestra se puede variar, de forma continua y precisa, entre 77K y 300K utilizando un controlador de temperaturas (*Oxford Instruments, ITC-4*).

⁷ D. F. Eaton; *J Photochem., Photobiol. B. Biol.*, **2**, 523-530, 1988.

⁸ J. F. Rabek; “*Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*” Part II, 1982.

8.6.3 Análisis Mecanodinámico (DMA).

El comportamiento mecánico de los polímeros está determinado por sus características viscoelásticas. En medidas dinámicas, se analiza la respuesta del material al ser sometido a un esfuerzo que varía sinusoidalmente con el tiempo.

Cuando un material viscoelástico se somete a un esfuerzo sinusoidal, la deformación está desfasada un ángulo α .

La relación entre esfuerzo dinámico [8.3] y deformación [8.4] constituye el *módulo complejo* (M^*) [8.5] cuyas componentes, real [8.6] e imaginaria [8.7], pueden separarse en lo que se llama *módulo de almacenamiento* (E'), *módulo de pérdida* (E'') y *factor de pérdida* ($\tan \delta$) [8.8].

$$\sigma(t) = A_{\sigma} \exp(2\pi \cdot f t i) \quad [4.3]$$

$$\varepsilon(t) = A_{\varepsilon} \exp i(2\pi \cdot f t - \delta) \quad [4.4]$$

$$M^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = M' + iM'' \quad [4.5]$$

$$E' = E \cdot \cos \delta \quad [4.6]$$

$$E'' = E \cdot \sin \delta \quad [4.7]$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [4.8]$$

Todos los experimentos se han realizado a una frecuencia fija variando la temperatura, por tanto el perfil que se obtendrá es aquel en que E' disminuye con la temperatura mientras que E'' y $\tan \delta$, presentan un máximo en la zona de relajación.

Los espectros mecanodinámicos se han obtenido en un analizador mecanodinámico DMA 983 (TA Instruments). Las medidas se realizaron en el modo de flexión entre -50°C y 110°C utilizando una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a una frecuencia fija de 1 Hz (amplitud 1.2mm). Los especímenes tenían forma de paralelepípedo de dimensiones $0.12 \times 3 \times 6 \text{mm}^3$. Los datos se recogieron en un analizador térmico 3100 (TA Instruments) conectado a la unidad principal.

8.6.4 Cromatografía de exclusión de geles (GPC).

Para la determinación de pesos moleculares de polímeros, se ha utilizado un cromatógrafo de exclusión por tamaños, que consta de una bomba de inyección (*Waters, M-45*), con un inyector de la misma casa, (*modelo U6K*), y cuatro columnas *Ultrastyrigel* conectadas en serie (tamaño de poro: 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å). Se ha empleado un detector de índice de refracción (*Waters R-401*), acoplado en serie con un detector de ultravioleta de longitud de onda variable (*Spectra-Physics, mod. 100*).

Para la determinación del peso molecular, se han utilizado los parámetros de la ecuación de Huhn-Mark-Houwink, k y α , para polimetacrilatos de metilo monodispersos (*Polymer Lab*), utilizados como patrones en el calibrado universal. La fase eluyente ha sido, en todos los casos, tetrahidrofurano, y la velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} .

Las curvas de distribución de pesos moleculares se han obtenido a partir de las disoluciones en THF de los correspondientes polímeros, previamente microfiltradas (tamaño de poro $0,2 \mu\text{m}$). El análisis de los cromatogramas se ha realizado mediante el software *DATABASE* de la casa *Waters*, sin hacer correcciones de volumen excluido.

8.6.5 Dinamómetro.

Para el estudio de las propiedades viscoelásticas de las formulaciones adhesivas se ha empleado un dinamómetro *MTS Synergie 200 (100 N)*, fijando las siguientes condiciones: velocidad de deformación de $0,5 \text{ mm min}^{-1}$, y carga máxima de 100 N.

Las muestras se prepararon extendiendo la mezcla homogénea del adhesivo con el fotoiniciador entre dos portaobjetos de vidrio y aplicando posteriormente una presión constante de 0,5 Kg, durante 5 minutos, para obtener filmes de $15 \mu\text{m}$ de espesor. Estas muestras se colocan entre las mordazas del dinamómetro y se irradian, manteniendo la misma geometría que en el apartado **8.5.1**, para no influir en las condiciones y velocidad de curado, con luz policromática, durante un determinado intervalo de tiempo. Después de cortar la luz, las muestras se sometieron a ensayo en tracción, determinándose el módulo de cizalla. En la *Figura 8.9* se muestra la disposición geométrica de las mordazas, vidrios y junta adhesiva.

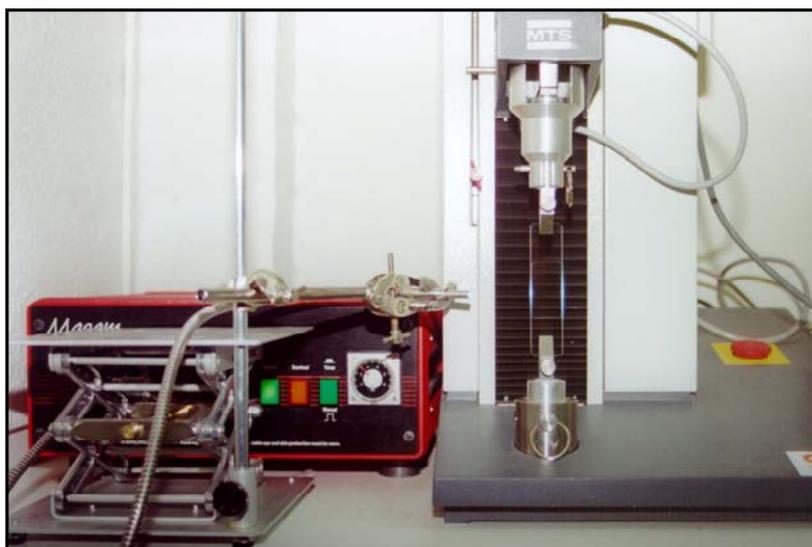


Figura 8.9. Sistema de seguimiento del módulo de cizalla durante el fotocurado.

8.6.6 RMN y Análisis elemental.

El registro de los espectros de las sondas sintetizadas se ha realizado, en disolución de CDCl_3 y utilizando tetrametisilano como referencia, en un aparato Bruker AM-200, operando a 200 MHz en ^1H y a 50 MHz en ^{13}C .

La composición elemental de las sondas sintetizadas se ha determinado en un analizador (*Micro Carlo Erba, EA 1108*).

8.6.7 Cálculos teóricos.

En este Trabajo, se han realizado cálculos mecanocuánticos semiempíricos⁹ para determinar las configuraciones de los estados fundamental y excitados de las moléculas DMANS, DMANBu y 2-OHDEANS. Éstos se han llevado a cabo utilizando los parámetros del programa AM1¹⁰, que están basados en la metodología **Hartree-Fock restringida (RHF)**. Este método está incluido en la versión 6.0 de MOPAC¹¹, y se ha

⁹ J.J.P. Stewart; *Semiempirical Molecular Orbital Methods in "Reviews in Computational Chemistry"*, ed. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. Semiempirical Molecular Orbital Methods. New York VCH, 1990.

¹⁰ M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healey, J.J.P. Stewart; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902, 1985.

¹¹ MOPAC 6.0; *Quant. Chem. Prog. Exch.*, USA, **445**, 1990.

empleado el programa *Cerius2*¹² como interfase gráfica y de análisis de datos. El programa *MOPAC v. 6.0* se instaló en una estación de trabajo *Silicon Graphics Octane R12000* bajo *IRIX 6.52*. Para calcular los estados singletes, se seleccionó la opción “*SINGLET*”¹³ del método *RHF*.

También se realizaron cálculos mecanocuánticos *ab initio*¹⁴ para los estados fundamentales de las moléculas, utilizando, conjuntamente, el método *RHF* y la base *6-31G** (*RHF/6-31G**) mediante el programa *Gaussian 94 v. D4*¹⁵ y utilizando *Cerius2* como interfase gráfica y de datos.

Las geometrías se optimizaron mediante coordenadas internas, deteniéndose cuando los test de *Herbert* y *Peter* se satisfacían según el método *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shunno*¹⁶ (*BFGS*). La opción “*PRECISE*” se aplicó a los cálculos semiempíricos durante el proceso de optimización, ajustando la norma de gradiente a 0,01. La opción “*FOPT*” se aplicó a los cálculos *ab initio*. Los cálculos mecanocuánticos se realizaron con optimización completa de la geometría (ángulos diedros, longitudes y ángulos de enlace) sin ninguna consideración previa de simetría.

Para los cálculos *ab initio*, la geometría inicial se obtuvo por cálculos AM1.

Los análisis de Mulliken de densidad de carga¹⁷, utilizados para razonar los valores de momento dipolar, son adecuados para los propósitos de este Trabajo ya que reflejan la tendencia de las poblaciones de los niveles electrónicos; las cargas y valores de momento dipolar parecen jugar un papel más importantes que lo que cabría esperar de sus valores reales.

8.6.8 Quimioluminiscencia.

La emisión de quimioluminiscencia se midió en un equipo *Heraeus* provisto de cuatro hornos con calefacción y alimentación de gas (N_2/O_2) independiente, donde se

¹² *Cerius2*, versión 3.8; Biosym/Molecular Simulations Inc., San Diego, USA, 1999.

¹³ W.J. Hehre; *Obtaining Atomic Charges in “Practical Strategies for Electronic Structure Calculations.”* Wavefunction; Irvine, CA, 1995.

¹⁴ W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, New York: John Wiley and Sons, 1986.

¹⁵ *Gaussian 94*, revision D.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, G.B. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V.J. Ortiz, B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Anders, R.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.

¹⁶ E. Anders, P.J. Freunshch; *Comput. Chem.*, **14**, 1301, 1993.

¹⁷ R.S. Mulliken; *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1955.

colocan las muestras, preparadas de la misma manera que las anteriores pero sin añadir sonda fluorescente. La emisión de cada espécimen se recoge en su correspondiente fotomultiplicador, *Hamamatsu R1527*, refrigerado por circuito de agua y de respuesta espectral prácticamente constante entre 185 y 600 nm.

En la *Figura 8.10*, se muestra un esquema de un equipo de quimioluminiscencia, así como un perfil típico obtenido en atmósfera inerte en condiciones isotermas, indicando también los parámetros utilizados para caracterizar el contenido en hidroperóxidos y la cinética de oxidación: el tiempo de inducción antes de que se produzca emisión de quimioluminiscencia ($t_{\text{inducción}}$), la intensidad máxima de quimioluminiscencia ($I_{\text{CLmáx.}}$), el tiempo que tarda en alcanzar esa intensidad máxima ($t_{\text{CLmáx.}}$), la velocidad de decaimiento de quimioluminiscencia (v_{CL}) y la intensidad residual de quimioluminiscencia ($I_{\text{CLres.}}$).

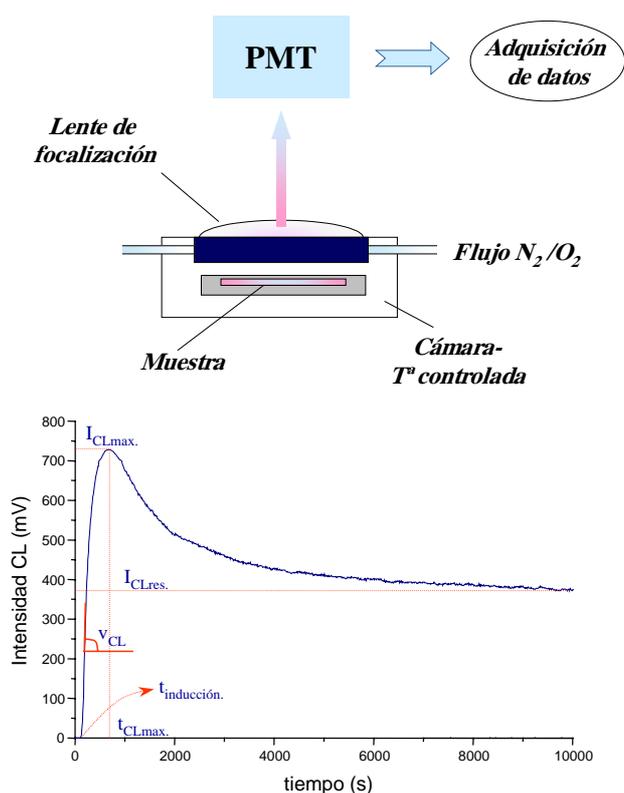


Figura 8.10. Esquema de un equipo comercial de quimioluminiscencia, junto con un perfil típico de quimioluminiscencia.

La velocidad de decaimiento de quimioluminiscencia se obtuvo de la pendiente de la curva, en su tramo recto, obtenida al representar la inversa de la raíz cuadrada de la

intensidad de quimioluminiscencia frente al tiempo¹⁸ de tratamiento de la muestra a elevada temperatura (100°C).

¹⁸ S. Hosoda, H. Kihara, Y. Seki; “*Polymer Durability: Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction*”, *Adv. In Chem. Series*, 249, ch. 13, ed. R.L. Clough, N.C. Billingham, K.T. Gillen, ACS, Washington Dc, 1996.

Capítulo IX

CONCLUSIONES

1. La selección inicial de las sondas, se realizó siguiendo unos criterios muy generales, como podían ser: emisión de luz intensa, solubilidad y estabilidad elevadas, rendimiento cuántico elevado, con este fin, se eligieron sondas fluorescentes con una estructura del tipo D- π -A, donde D y A son, respectivamente, grupos donadores y aceptores de electrones que, finalmente, han demostrado ser muy útiles, no sólo para el seguimiento del fotocurado, como era el objetivo principal de este Trabajo, sino también para determinar, en el microentorno de la sonda, variaciones de propiedades tales como la temperatura, la polaridad o incluso el pH.
2. La síntesis de las sondas derivadas de diarilpolienos se abordó intentando mejorar un proceso de por sí bien documentado y con caminos distintos que llevan al mismo compuesto. Así, se decidió realizar la síntesis en ausencia de disolvente, proceso menos agresivo con el medioambiente, consiguiendo, a su vez, un aumento casi espectacular del rendimiento. Por otro lado, esta vía permite utilizar un método de purificación más rápido y eficaz, por lo que cabe concluir que la vía de síntesis de estas sondas ha sido un éxito.
3. La síntesis de derivados de estilbeno con distintos tamaños, permite utilizar estas sondas para detectar variaciones de volúmenes libres de distinta magnitud, con lo que se aumenta la versatilidad de las sondas.
4. Las sondas tipo NBD, presentan un solvatocromismo mucho menos acusado que las derivadas del estilbeno, y sin embargo son muy útiles para seguir el fotocurado, ya que la intensidad de fluorescencia es muy sensible a los cambios de polaridad y viscosidad.
5. El copolímero sintetizado (MMA-NBD-Acr), no ha dado buenos resultados para seguir el proceso de fotopolimerización, ya que la sonda queda inmovilizada por la cadena de polímero, impidiéndose así que el fluoróforo muestre sensibilidad.
6. La formación de enlaces de hidrógeno es un factor importante en el control de los procesos fotoquímicos tales como isomerización o formación de estados TICT puesto que determina la accesibilidad a la fracción de volumen libre en el material.

7. La estructura de los diferentes componentes tiene una enorme influencia en el comportamiento de la sonda que está influenciado tanto por la densidad de la red como por la fracción del volumen libre.
8. El objetivo del Trabajo es mejorar la seguridad en el uso industrial de adhesivos. Esto supone la predicción del tiempo de servicio del material; es decir, el seguimiento del proceso de fotodegradación antes del fallo de la junta adhesiva. En este sentido, se ha demostrado que, tanto la emisión de sondas fluorescentes incluidas en el material polímero como la emisión de quimioluminiscencia, son muy sensibles, detectándose desde el inicio los cambios inducidos en el proceso de fotodegradación. Hay que señalar que la fluorescencia es una técnica no destructiva mientras que la quimioluminiscencia implica someter al material a un proceso de calentamiento, que puede conducir a la generación de nuevos puntos activos de degradación.
9. La reacción de fotocurado de adhesivos, se ha estudiado por diferentes técnicas. La espectroscopía de fluorescencia ha demostrado ser una de las más útiles, debido a su elevada sensibilidad.
10. El *Irg819*, tiene una eficacia de iniciación mayor que el *Irg369*, y éste a su vez, mayor que el *Irg651*. De este hecho se deduce que los radicales centrados en fósforo son más reactivos. Sin embargo, el *Irg369*, aunque más lento, permite curar espesores más grandes, dado que la red entrecruzada que forma contiene huecos de mayor tamaño.
11. De todas las experiencias de fotocurado, se pueden destacar el comportamiento de las sondas: DMANS, NBD-NEt₂, Py-1 y DMASBT-I, pero en cualquier caso, hay que resaltar que el empleo de una sonda no se puede generalizar, más bien habrá que estudiar el sistema matriz (adhesivo)-sistema fotoiniciador-sonda fluorescente para elegir la combinación más adecuada.

12. La nueva sonda 2-OHDEANS, presenta ciertas peculiaridades (presencia del grupo hidroxilo, estructura pretorsionada) que hacen de ella una sonda muy sensible cuando el grado de conversión es elevado.

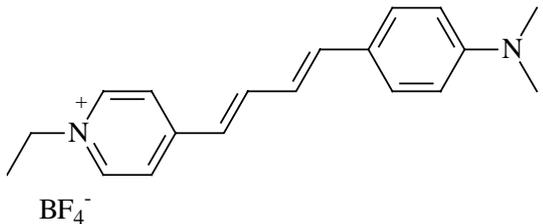
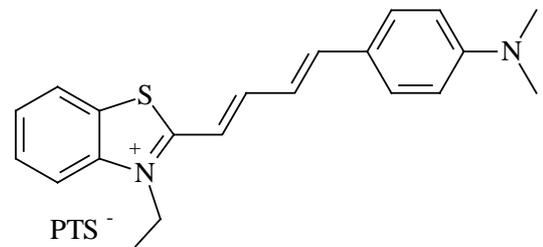
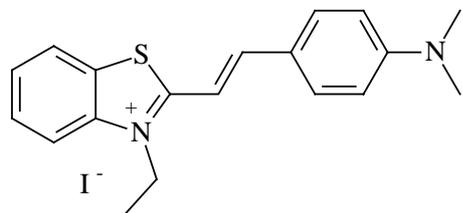
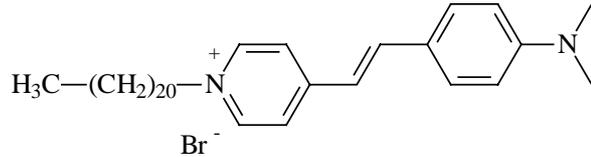
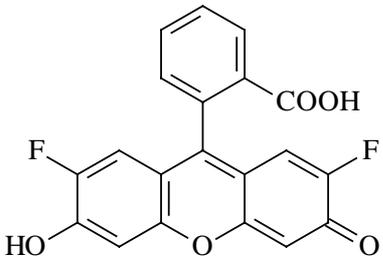
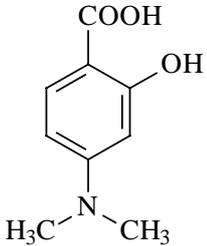
13. El empleo del primer momento de la fluorescencia (desarrollado por otros autores), permite seguir el proceso de fotocurado sin que exista el problema de los ruidos procedentes de factores instrumentales, por lo que éste parece un método muy eficaz cuando la representación de las magnitudes más comunes no da buenos resultados.

14. La quimioluminiscencia es una técnica de gran utilidad para estudiar procesos degradativos en polímeros. La espectroscopía de fluorescencia ha demostrado ser una técnica tan buena como ésta, siempre y cuando se elijan sondas fluorescentes de elevada sensibilidad térmica y química. En este Trabajo, hemos tenido que seleccionar dos nuevas sondas fluorescentes que presentasen una estabilidad muy elevada, para evitar su degradación bajo las condiciones de ensayo empleadas.

Anexo 1

A continuación se muestran las abreviaturas, estructuras y nombres de todas las sondas empleadas en este Trabajo:

<i>Abreviatura</i>	<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>
DMANS		4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno
DMANBu		4-dimetilaminofenil-4'-nitrofenilbutadieno
2-OHDEANS		2-hidroxi-4-dietilamino-4'-nitroestilbeno
NBD-NEt₂		N,N-dietilamino 7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol
NBD-NEtOH		N-(2-hidroxietil)-N-metilamino 7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol
NBD-Acr		N-(2-acriloxietil)-N-metilamino 7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol

<i>Abreviatura</i>	<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>
Py-1		Pyridine-1 ^T
Sty-7		Styryl-7*
DMASBT-I		yoduro de 2-[4-(dimetilamino)estiril]-3-etilbenzotiazol
DMASP-Br		bromuro de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-docosilpiridina
OG		Verde Oregon*
p-DASA		Ácido <i>p</i> -dimetilaminosalicílico

^T Nombre comercial.