

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**TÉCNICAS ANÁLITICAS EN TIEMPO REAL PARA
MONITOREAR REACCIONES DE FOTOPOLIMERIZACIÓN**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: QUÍMICA APLICADA
Análisis

PRESENTA:

LAURA CARRANZA RAMÍREZ

SALTILLO, COAHUILA



AGOSTO 2006

13 OCT 2006

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**TÉCNICAS ANÁLITICAS EN TIEMPO REAL PARA
MONITOREAR REACCIONES DE FOTOPOLIMERIZACIÓN**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

LAURA CARRANZA RAMÍEZ

ASESOR:

DR. RICARDO ACOSTA ORTIZ

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2006

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**TÉCNICAS ANÁLITICAS EN TIEMPO REAL PARA
MONITOREAR REACCIONES DE FOTOPOLIMERIZACIÓN**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

LAURA CARRANZA RAMÍREZ

EVALUADORES

GLADYS DE LOS SANTOS

AIDA E. GARCÍA

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2006

CONTENIDO	pág
I. Introducción	1
II. Fotopolimerización	3
2.1. Clasificación de fotopolimerización	3
2.1.1. Fotopolimerización cationica	4
2.1.2. Fotopolimerización tipo radical	5
2.1.3. Materiales de fotopolimerización	6
2.1.3.1. Sistemas acrilicos	6
2.1.3.2. Sistemas epóxicos	7
2.1.4. Fotoiniciación	8
2.2. Iniciación de curado por luz ultravioleta	9
2.2.1. Principios básicos de curado	14
2.3. Técnicas analíticas en tiempo real para el seguimiento de las Reacciones de fotopolimerización	15
2.4 Técnicas analíticas en tiempo real de tipo espectroscópico Para seguir las cinéticas de fotopolimerización	17
2.4.1. Espectroscopia de FT-IR. Principios básicos	17
2.4.1.1. Aplicaciones	19
2.4.2. Espectroscopia de FT-IR en tiempo real	19
2.4.2.1 Principios basicos de la espectroscopia de FT-IR En tiempo real	20

2.4.2.2 Evaluación de parámetros cinéticos	22
2.4.2.3. Efectos de factores químicos	23
2.4.3. Radiometría Infrarroja	26
2.4.4. Espectroscopia de Raman	27
2.4.5. Fluorescencia	28
2.5. Técnicas calorimétricas en tiempo real para seguir las cinéticas de fotopolimerización	29
2.5.1. Fotocalorimetría diferencial (DPC)	29
2.5.1.1. Descripción del equipo utilizado en DPC	32
2.5.1.2. Instrumentación básica del fotocalorímetro	32
2.5.1.3 Sistema de liberación de luz	33
2.5.2 Análisis mecánico dinámico	34
2.5.3. Pirometría óptica	36
III. Ejemplos de investigación de fotopolimerizaciones en las cuales Se usaron técnicas de análisis en tiempo real.	40
VI. Conclusiones	45
V. Bibliografía	48

I. Introducción

Durante los últimos años ha habido un creciente interés en el desarrollo de sistemas fotocurables que polimerizan rápidamente al ser irradiados con luz UV. Estos materiales están siendo usados en varios sectores de aplicaciones, principalmente en la industria de los recubrimientos, las artes gráficas y en la industria de circuitos microelectrónicos. La tecnología de curado por luz UV permite además la producción de imágenes de relieve de alta resolución que se requieren para la producción de circuitos integrados o placas impresas, así como lograr casi instantáneamente la dureza de barnices, recubrimientos, adhesivos y composites. La mayoría de estos sistemas fotocurables consisten de monómeros multifuncionales y/o oligómeros y un fotoiniciador que proporciona especies catiónicas o radicales reactivos en la exposición UV. Un gran número de fotoiniciadores ha sido desarrollado durante la última década para aumentar la velocidad de curado de ciertos barnices y resinas pigmentadas. Su desarrollo y comportamiento fotoquímico han sido extensamente estudiados.¹

Este tipo de polimerizaciones inducidas por luz UV, requiere de métodos analíticos muy sofisticados para poder seguir su desarrollo a altas velocidades de polimerización. Esto ha obligado a los investigadores a desarrollar técnicas analíticas en tiempo real para monitorear satisfactoriamente estas polimerizaciones.

Las técnicas analíticas en tiempo real se pueden englobar en dos tipos:

Técnicas espectroscópicas: como la espectroscopía de FT-IR, espectroscopía Raman y espectroscopia de fluorescencia

Técnicas calorimétricas: como la fotocalorimetría diferencial de barrido (DPC), análisis dinámico mecánico (DMA) y pirometría óptica (OP).

Estas técnicas presentan diferentes ventajas y desventajas al compararse unas contra las otras. Por ejemplo, la técnica de IR en tiempo real nos da información únicamente acerca de los cambios químicos ocurridos en la muestra, mientras que las técnicas analíticas

calorimétricas nos proporcionan información acerca de los cambios simultáneos que están ocurriendo en el microambiente o del estado físico de la muestra, además es posible obtener información acerca de la cantidad de calor que se desprende durante los eventos altamente exotérmicos de fotopolimerización durante la irradiación con luz UV. El empleo de estas dos técnicas permite combinar los resultados para adquirir una información mas completa.

En este trabajo se describen las técnicas analíticas a tiempo real y se presentan algunos ejemplos de trabajos de investigación en los cuales se utilizaron las técnicas de análisis en tiempo real antes mencionadas.

Objetivo

Conocer, profundizar y actualizar las técnicas usadas para monitorear reacciones de fotopolimerización

II. Fotopolimerización

Las reacciones de polimerización inducidas por luz comúnmente son conocidas como fotopolimerizaciones, estas reacciones químicas de polimerización son generalmente reacciones de cadena en donde los centros reactivos de propagación (Radicales libres o cationes) son producidos por eventos fotoquímicos. Estas reacciones que pueden ser iniciadas por luz ultravioleta y luz dentro del intervalo del visible, frecuentemente pueden tener ventajas comparadas con la polimerización térmica en donde se utiliza la temperatura para producir centros reactivos.² Las reacciones de polimerización fotoinducida se caracterizan entre otras cosas por la alta velocidad con la que se desarrolla, lo que resulta en un polímero completamente curado en el intervalo de segundos. Esto permite que las fotopolimerizaciones puedan implementarse exitosamente a nivel industrial. En este proceso se hacen pasar rápidamente las piezas a recubrir, mediante una banda transportadora a través de una unidad de lámparas UV de alta intensidad y se logra curar el polímero totalmente al pasar por dicha unidad.

Debido a lo anterior, es importante resaltar que la reactividad del sistema a fotocurar es de vital importancia para su factibilidad en líneas de producción. Un sistema a ser fotopolimerizado o fotocurado consiste de un monómero usado como diluyente y modificador de viscosidad, uno o más oligómeros que dan al material sus características poliméricas y un fotoiniciador. La fotopolimerización se origina al irradiar la muestra con luz UV o haces de electrones.³

2.1. Clasificación de fotopolimerización.

Tradicionalmente las fotopolimerizaciones más comunes se dividen en dos grupos:

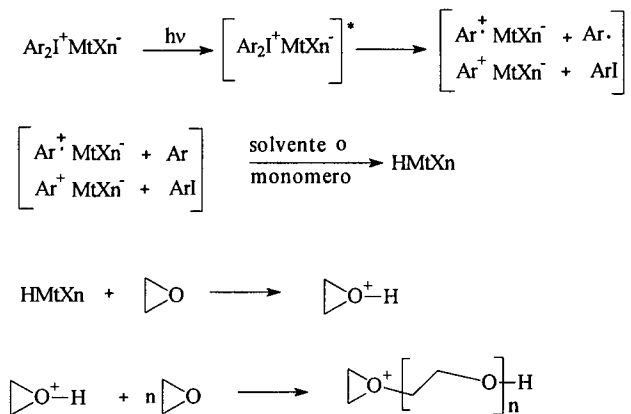
- Las fotopolimerizaciones radicáticas que usan monómeros vinílicos o acrílicos.

- Las fotopolimerizaciones catiónicas en las cuales se usan monómeros epóxicos, éteres vinílicos y algunos heterociclos como los derivados del tetrahidrofurano y oxetanos.

2.1.1. Fotopolimerización catiónica

Las fotopolimerizaciones catiónicas se inician mediante la generación in situ de un ácido de Lewis o un ácido fuerte de Bronsted a monómeros polimerizables catiónicamente como los epóxidos, vinil éteres y compuestos heterocíclicos.

El descubrimiento en los años setenta, de que algunas sales de onio como sales de diariliodonio y triarilsulfonio mostraban alta reactividad como monómeros polimerizables catiónicamente, un factor determinante para el rápido desarrollo del área de las fotopolimerizaciones catiónicas, tanto en el aspecto científico como en el tecnológico. A continuación se presenta un esquema en donde se detalla el mecanismo de fotopolimerización catiónica iniciado por sales de diariliodonio:



La fotólisis de estas sales resulta en la formación de radicales, cationes y catión radicales. Las dos especies catiónicas interaccionan con el monómero o impurezas para generar ácidos protónicos. Estos ácidos próticos son las especies primarias responsables de iniciar la polimerización. Cabe hacer notar que solo el proceso de iniciación es fotoquímico. Otras sales de onio, como las de triarilsulfonio y triarilselenonio, muestran un mecanismo similar.³ Al absorber la luz de longitudes de onda entre 190 y 400nm la sal de diariliodonio pasa a un estado de triplete a partir del cual pueden suceder dos tipos de eventos:

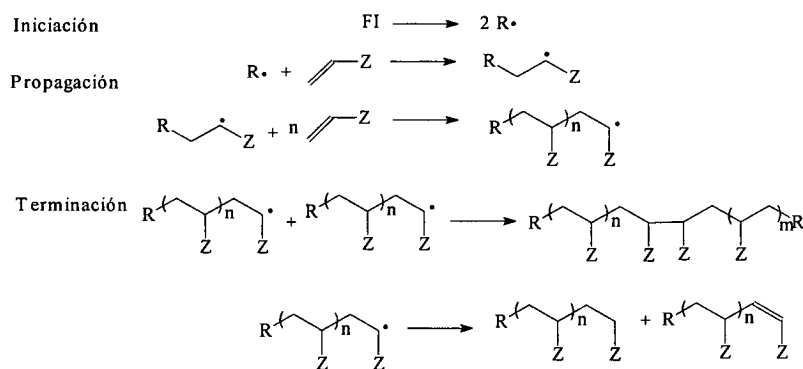
- Desactivación del estado excitado por transferencia de energía a un segundo compuesto
- Reacción química.

En este último evento, la sal de diariliodonio puede sufrir la ruptura tanto homolítica del enlace C-I, generando un radical catión en el primer caso y un catión arenio en el segundo.

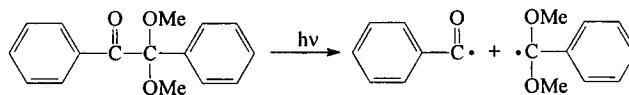
Los monómeros epóxicos, especialmente los cicloalifáticos son los compuestos más usados en las fotopolimerizaciones catiónicas. Esto se debe principalmente a que los polímeros derivados de estos monómeros poseen alta transparencia, excelente resistencia al ambiente, excelente adhesión, bajo nivel de encogimiento y buena resistencia a las sustancias químicas.

2.1.2. Fotopolimerización tipo radical.

Las fotopolimerizaciones radicales, han sido estudiadas extensamente y en la actualidad son las que mayor participación tiene dentro de la industria de los recubrimientos fotocurables así como en electrónica. Para iniciar este tipo de fotopolimerizaciones se usan compuestos químicos generalmente del tipo cetona aromática que absorben luz UV y generan radicales al fotolizarse y al estar en contacto con monómeros con dobles enlaces generan una reacción en cadena de polimerización.

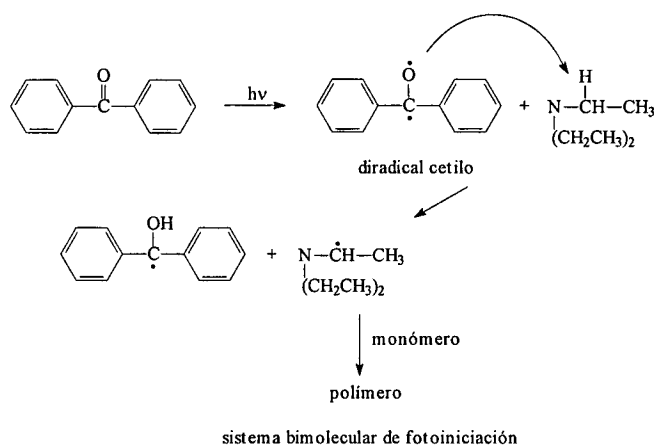


Como se puede observar, las fotopolimerizaciones solo difieren de las polimerizaciones convencionales de tipo radical en el paso de iniciación. Los fotoiniciadores radicalicos por fragmentación son compuestos cetoalquil aromáticos los cuales al ser irradiados con luz UV sufren homólisis del enlace α al carbonilo para generar un radical benzoilo que es responsable de la iniciación de la fotopolimerización radical.



Fotoiniciadores de fragmentación

En los sistemas bimoleculares de fotoiniciación se usan cetonas aromáticas como la benzofenona, tioxantona, cumarinas, camfor, etc., las cuales al ser irradiadas con luz UV generan un radical cetilo el cual es altamente reactivo y es capaz de extraer hidrógenos lábiles de un segundo compuesto, ya sea un alcohol secundario como el isopropanol o aminas terciarias como hidrógenos α al nitrógeno. Una vez que se extrae el átomo de hidrogeno se genera un radical secundario, el cual es la especie iniciante de la polimerización radicalica. Estos sistemas se ven influidos por la viscosidad del sistema ya que es necesario que ambas especies tengan movilidad. Este tipo de sistemas es menos eficiente que el sistema de fragmentación.



2.1.3. Materiales de fotopolimerización

2.1.3.1. Sistemas acrílicos.

El término acrílico es una forma de referirse abreviadamente a una amplia gama de materiales como acrilatos, metacrilatos y grupos funcionales similares. Los sistemas acrílicos reaccionan a la luz UVA (siempre) y a la luz visible (en muchos casos). Los materiales presentan una gama muy amplia de propiedades. Dependiendo de los aditivos, pueden producirse sistemas acrílicos que son coloridos (es decir, rojos, azules o negros), opacos o fluorescentes (a menudo necesario para la inspección en línea) o térmicamente conductores. Las propiedades de los

sistemas acrílicos pueden variar más que los epóxicos. Estas propiedades incluyen adhesión, viscosidad y apariencia. Dado que pueden polimerizar con luz visible, son comunes las formulaciones fluorescentes y de acrilato rojo o azul.⁴

Las velocidades de polimerización de las resinas acrílicas dependen de las especificaciones de la formulación y, por supuesto, de la intensidad y naturaleza de la luz empleada para polimerizarlas.

Los monómeros de tipo acrilato utilizados en fotopolimerización, también reaccionan con calor o activador. Esto es útil cuando no puede usarse luz UV para polimerizar el material debido a que las características espaciales de la muestra impidan que la luz UV llegue a cierto punto. Los acrilatos generalmente no pueden polimerizarse cuando existe humedad o aire en el medio.

A veces se observa pegajosidad superficial con los acrilatos usados en fotopolimerizaciones. La pegajosidad superficial se debe a la interferencia del oxígeno atmosférico con el mecanismo de polimerización de radicales libres en la superficie de las resinas de acrilato. En la mayoría de los casos, la pegajosidad superficial puede eliminarse alterando el proceso de polimerización (Mayor intensidad de luz, mayor tiempo de polimerización o ajuste leve en la longitud de onda de la luz utilizada).⁴

2.1.3.2. Sistemas epóxicos.

El material de fotopolimerización epóxico, llamado a veces sistema catiónico en virtud del tipo de fotoiniciador empleado, el cual comprende la segunda clase principal de materiales de fotopolimerización.⁴

La gama de propiedades que pueden lograrse con los materiales epóxicos de fotopolimerización, es un poco menor que la que se alcanza con los acrilatos. No obstante, los monómeros epóxicos pueden formularse para presentar algunas ventajas sobre los acrilatos, las cuales incluyen:

- Polimerización sin pegajosidad (sin inhibición al oxígeno)
- Mayor adhesión a ciertos sustratos.

El desarrollo de propiedades complejas mediante el uso de monómeros epóxicos utilizando la técnica de fotopolimerización, tarda más tiempo que en el caso de los acrilatos al ser fotopolimerizados. A veces se usa calor para acelerar la fotopolimerización; estos sistemas pueden formularse para acelerar la fotopolimerización de materiales catiónicos de fotopolimerización mediante el uso de ciertos aditivos como alcoholes o compuestos con hidrógenos lábiles. La polimerización de materiales catiónicos puede interferirse debido a la humedad.⁴

2.1.4. Fotoiniciación

La principal ventaja del uso de fotoiniciadores en los sistemas de polimerización es la posibilidad de definir exactamente los puntos de inicio y terminación del proceso de polimerización mediante la duración del periodo de irradiación. Además, la velocidad de descomposición del fotoiniciador es casi independiente de la temperatura de reacción, pero depende fuertemente de la intensidad de la luz (UV). La débil dependencia de la velocidad de descomposición con la temperatura del medio de reacción se debe a la gran cantidad de energía que se desprende de las moléculas de iniciador al ser irradiadas con la fuente de luz. Esta energía excede la energía térmica del medio que lo rodea por órdenes de magnitud.⁵

Un fotoiniciador ideal para una polimerización específica puede definirse por el siguiente criterio.

- El fotoiniciador debe descomponerse al ser irradiado con una fuente de luz (UV), esto implica que el intervalo de absorción del fotoiniciador debe coincidir con la longitud de onda de la emisión de radiación de la fuente de luz. El monómero(s) utilizados en el proceso de polimerización específicos no debe absorber luz en la longitud de onda seleccionada.
- La eficiencia del iniciador debe ser alta, preferentemente cerca de uno, lo cual indica que todos los radicales generados iniciaran un crecimiento de cadena.

- En el mejor de los casos, este debe tener solo un tipo de especies de radicales libres formadas a la irradiación de la fuente de luz UV.

De acuerdo a los mecanismos por los cuales los radicales iniciadores se forman, los fotoiniciadores de tipo radical se dividen generalmente en dos clases:

- Clase 1: Fotoiniciadores que sufren una división de enlace unimolecular bajo irradiación para producir radicales libre.
- Clase 2: Fotoiniciadores que sufren una reacción bimolecular donde los fotoiniciadores en su estado excitado interactúan con una segunda molécula (un coiniador) para generar radicales libres.

La más ampliamente utilizada es la clase de fotoiniciador que contienen un grupo benzoilo como la especie de iniciación efectiva (tipo acetofenona que esta dentro de la Clase 1).⁵

2.2. Iniciación de curado por luz ultravioleta.

Como ya se mencionó anteriormente, una de las ventajas del curado por radiación es la rapidez de la polimerización, la cual usualmente se realiza en una fracción de segundos para formar una red polimérica altamente entrecruzada. Para los científicos, es muy difícil de seguir exactamente la cinética de tales reacciones ultra rápidas, especialmente cuando operan a una intensidad de luz muy alta que son usadas en sistemas prácticos. Para un mejor entendimiento y control de curado es de gran importancia conocer los parámetros cinéticos importantes como la velocidad (R_p) y el rendimiento cuantico (Φ_p) de la polimerización, la longitud de la cadena cinética (k_{cl}), la fotosensibilidad (S), y las constantes de velocidad de propagación (k_p) y terminación (k_t). Esta evaluación es esencial para una comparación confiable de la reactividad de diferentes sistemas fotocurables. Además, el estudio de estos parámetros permite el desarrollo de nuevos fotoiniciadores y monómeros así como el estudio del efecto de diferentes factores físicos tales como la temperatura, intensidad de luz y longitud de onda en la cinética de curado.¹

La mayoría de los procesos fotoquímicos con luz UV o visible, absorben energía de un fotón para formar un estado energético excitado. Este estado excitado puede liberar el exceso de energía derivado de la absorción del fotón, para volver a su estado basal y esto puede realizarse de dos maneras.

La primera implica la re-irradiación de la energía y la segunda, la transición de energía no radioactiva; en ambos procesos los estados excitados pueden sufrir interconversiones a los cuales se les llama cruce intersistemas, como sería el caso de la transición de un estado singulete altamente reactivo, a un estado triplete el cual tiene un mayor tiempo de vida aunque menor energía. A estos procesos se les denomina procesos fotofísicos. De tal manera podemos afirmar que la energía luminosa absorbida por un compuesto puede transformarse en luz (en diferentes longitudes de onda), calor o en un reactivo químicamente potencial.¹

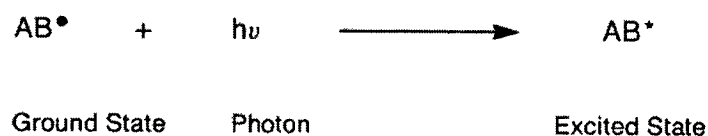
Hay tres estados básicos de la fotoreacción:

- La absorción de un fotón resultando en un estado excitado electrónicamente.
- Un proceso fotoquímico primario el cual puede involucrar rearrreglos en las moléculas excitadas electrónicamente.
- Un proceso secundario (oscuro) el cual resulta de los productos intermediarios de los procesos fotoquímicos primarios.

Mientras que los oligómeros insaturados y los componentes del monómero en un sistema de UV curado son capaces de absorber radiación UV a través de los grupos etilénicos, la velocidad con la que subsecuentemente es fotoinducida la polimerización para la formación de películas es lenta, por lo que este proceso no es económico y técnicamente es inaceptable. De este modo es necesario añadir una o más tipos de moléculas que experimenten reacciones fotoquímicas fácil y eficientemente, comparada con la de los oligómeros y monómeros. Estas moléculas pueden actuar solas o en combinación, pero el resultado final es la iniciación de la polimerización fotoinducida de los oligómeros y de los monómeros. Estas moléculas son conocidas como fotoiniciadores, los cuales son llamados también fotosinergistas o fotosensibilizadores dependiendo del papel del compuesto en el sistema de fotoiniciación.⁶

La función de los fotoiniciadores es absorber radiación electromagnética a través de interacciones intramoleculares o intermoleculares produciendo una especie reactiva intermedia. En el caso de sistemas de polimerización de radicales libres requiere de la formación de un radical libre, mientras que en el caso del curado catiónico se requiere generar un ión. Estas especies reactivas generalmente se producen en una concentración relativamente baja en comparación con la del material a ser polimerizado. Estas especies promueven la reacción química entre oligómeros y/o las moléculas de monómero, formando una red altamente entrecruzada.⁶

En los sistemas de UV que polimerizan por medio de radicales libres, las moléculas excitadas del compuesto usado como fotoiniciador generan directa o indirectamente radicales libres, como se muestra en la siguiente reacción de absorción.



Reacción de absorción.

Los dos estados excitados de interés del proceso fotoquímico es el singulete y el triplete, los cuales se refieren a la configuración electrónica del espín. Una configuración con electrones sin aparear es un estado singulete; éste es típico de un estado basal en la mayoría de los componentes. Es posible para un estado simple existir como un estado excitado, porque un electrón puede ser promovido a un nivel de orbital de energía más alto mientras retiene su espín. De esta manera, los dos electrones simples en diferentes niveles de energía de espín opuesto permanecen apareados. En un estado de triplete hay dos electrones sin aparear de un mismo espín. Un estado triplete no puede formarse directamente por un estado basal simple. Lo opuesto es también verdadero. Los fotoquímicos utilizan el término "espectroscópicamente prohibido" para referirse a esta situación. Aunque estas transiciones están prohibidas, pueden ocurrir, ya que los estados de singulete y triplete no son estados puros, pero tiene un poco de cada una de sus características.⁶

Para que se de la formación de un estado triplete es necesario que se de la inversión de espín o cruzamiento intersistema. El estado triplete tiene un mayor tiempo de vida (10^{-3} - 10^2 s) que el correspondiente al estado singulete (10^{-6} s). Así, el estado triplete excitado es más estable que el estado singulete excitado y, tiene un mayor tiempo de vida, por lo que tiene mas probabilidad de reaccionar con otras moléculas vecinas y esto a su vez puede resultar en la polimerización de un monómero. En esencia, el estado triplete de la mayor parte de los compuestos fotoiniciadores, produce la mayor cantidad de reacciones fotoquímicas útiles para iniciar la polimerización, por lo menos en lo que concierne a la química de recubrimientos UV.

El diagrama de Jablonsky mostrado en la figura siguiente resume las interacciones de un fotón y una molécula potencial fotoiniciadora.

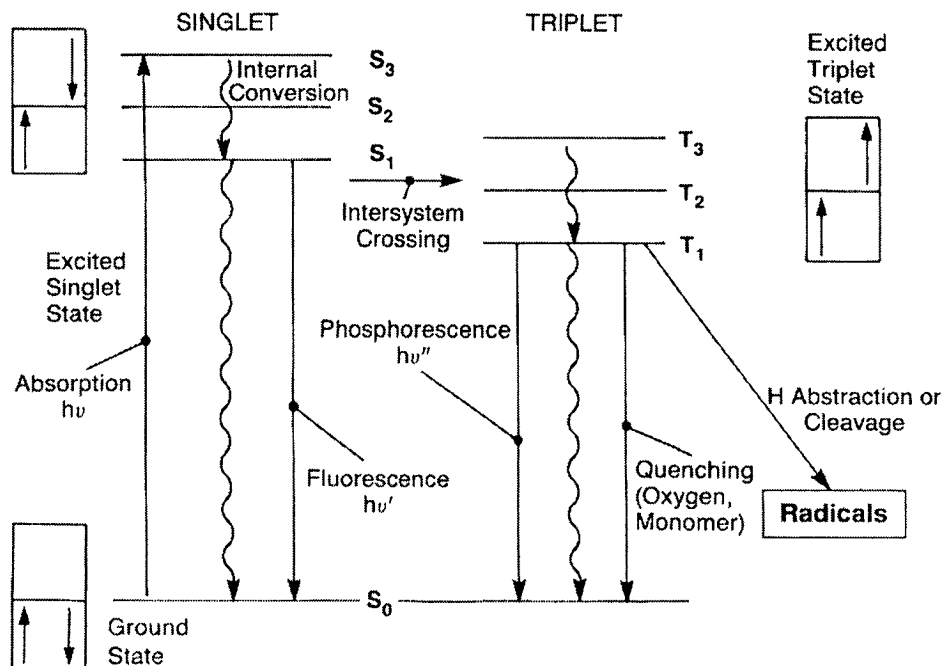


Figura 1. Diagrama de Jablonsky

Al irradiarse con luz UV, los fotoiniciadores producen una variedad de formas de estado excitado algunas de las cuales pueden perder su energía por diferentes procesos como se mencionó antes. Algunas no conducen la fotoiniciación. La energía puede perderse por

fluorescencia y fosforescencia con una molécula excitada que regresa a su estado basal, como se muestran en las siguientes reacciones.



Fluorescencia. Luz emitida durante la irradiación



Fosforescencia

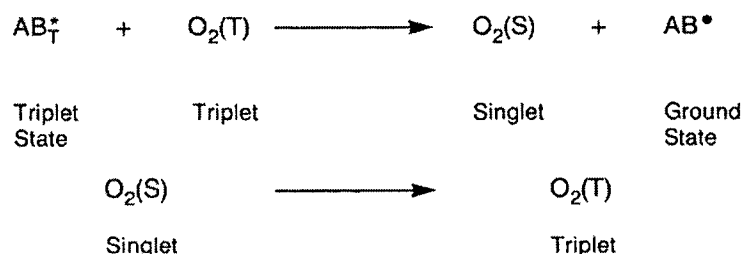
La energía puede perderse o transferirse a otro compuesto desactivando totalmente la molécula excitada. Si el fotoiniciador así excitado se involucra en alguna reacción con otro compuesto como puede ser el oxígeno, entonces el fotoiniciador puede desactivarse inhibiendo totalmente la fotoiniciación

El oxígeno es una de las moléculas más comunes para desactivar los estados excitados de ciertos compuestos y esto resulta en la inhibición del potencial de iniciación de la polimerización en todas las etapas. En la etapa de iniciación, la molécula excitada puede ser desactivada por el oxígeno. Después en la etapa de polimerización, el oxígeno interfiere con los radicales libres

por captura formando peróxidos que no son tan reactivos como los radicales en crecimiento y esto inhibe la polimerización.⁶

Como lo describe Hanrhan⁷, el oxígeno molecular es un di-radical en el cual su estado singlete es muy inestable. El di-radical carece de energía para iniciar la polimerización y se considera estable, sin embargo éste reacciona rápidamente con los compuestos en estado singlete, es decir moléculas en estado excitado, ocurriendo entonces una transferencia de

energía en la cual el oxígeno se transforma en oxígeno singulete y desactiva de esta manera al compuesto excitado. El oxígeno singulete puede interconvertirse nuevamente a oxígeno triplete por liberación de energía por medio de los procesos ya antes mencionados.⁶



Reacción de terminación por oxígeno

2.2.1. Principios básicos de curado

En la mayoría de las reacciones de fotocurado las redes de polímeros entrecruzados se forman al irradiarse los monómeros y/o oligómeros funcionales que contienen al menos dos funcionalidades reactivas en su unidad estructural.¹

Ya que estos monómeros no producen especies iniciadoras con un rendimiento suficientemente alto en la exposición UV, es necesario introducir un fotoiniciador que pueda absorber efectivamente la radiación incidente y genere radicales libres reactivos o iones con rendimiento cuántico alto. La velocidad de iniciación (r_i) está directamente relacionada a la absorbancia intrínseca (A) del fotoiniciador, para proporcionar la cantidad para la producción de radicales primarios (ϕ_R), y con la eficiencia (e) de los radicales en la cadena polimérica inicial:

$$r_i = \phi_R \times e \times I_0 [1 - \exp(-A)]$$

Donde I_0 es la velocidad de fluidez (intensidad de luz) de la radiación incidente. Comparado con la polimerización térmica, la fotoiniciación permite obtener altos valores de r_i , los cuales pueden ser variados a través de un intervalo mas amplio simplemente controlando la velocidad del flujo.

Las especies iniciadoras se producen ya sea por fotodivisión, extracción de átomos de hidrógeno (característica de las cetonas aromáticas) o por fotólisis de las sales aril sulfonio o aril yodonio, que resulta en la formación de ácidos protónicos (HAsF_6 , HPF_6). Estos últimos son iniciadores muy activos para polimerización catiónica., como ya se mencionó anteriormente.¹

A continuación se enlistan los principales sistemas fotocurables usados en aplicaciones de curado UV:

- Resinas poliéster insaturadas: Las insaturaciones localizadas en el esqueleto de la cadena de poliéster sufren una reacción de fotopolimerización de adición de cadena con un monómero vinílico, usualmente, estireno.
- El sistema tiol- polieno: la adición fotoiniciada de tetratiol sobre un dieno o polidieno conduce a la formación de un politioeter entrecruzado.
- Acrilatos multifuncionales: Los monómeros u oligómeros, funcionalizados en el extremo con un grupo acrilato no reactivo, polimerizan rápidamente en la presencia de radicales fotogenerados para formar una red de polímero entrecruzado.
- Sistemas catiónicos, ácidos catiónicos protónicos producidos por irradiación UV de sales onio, inician la polimerización de apertura de anillo de resinas epóxicas, conduciendo a la obtención de materiales entrecruzados insolubles.

Estas resinas son usualmente expuestas en forma de películas delgadas (típicamente entre 1 y $50\mu\text{m}$ de espesor) a la radiación ultravioleta de una lámpara de mercurio de alta intensidad, con duración superior a 1 segundo. Una vez polimerizados estos sistemas fotocurables, se pueden utilizar diferentes métodos para la evaluación de las propiedades del recubrimiento obtenido, tales como dureza, modulo dinámico y resistencia al solvente.¹

2.3. Técnicas analíticas en tiempo real para el seguimiento de las reacciones de fotopolimerización

En este trabajo se presenta una revisión de varias técnicas analíticas que son principalmente usadas para seguir la cinética de polimerizaciones inducidas por luz, enfatizando tanto su

desarrollo como sus limitaciones inherentes. También describe un método nuevo, basado en espectroscopia infrarroja (IR), que permite evaluar en tiempo real y cuantitativamente los parámetros cinéticos importantes para fotopolimerizaciones las cuales se llevan a cabo en una escala de tiempo de mili segundos.

La ejecución y limitaciones de las técnicas analíticas usadas para el seguimiento de los sistemas fotocurables han sido discutidas y comparadas en varios artículos. El objetivo principal de todos estos estudios fue realizar y analizar las cinéticas de polimerización y entrecruzamiento inducida por luz, desde el proceso fotofísico hasta la reacción de polimerización en la cual se transforma instantáneamente la película de monómero líquido a polímero sólido insoluble. Cabe mencionar que ninguna de estas técnicas ha sido del todo satisfactoria, solo han logrado aportar valores de tiempo de exposición y datos de conversión obtenidos a partir de las curvas de polimerización las cuales proceden en fracciones de segundo. Los métodos analíticos adecuados para estudiar la cinética de radiación de curado pueden dividirse en dos clases principales, dependiendo de su modo de operación:

1. Métodos basados en mediciones discretas de modificaciones químicas después de un proceso de exposición corto a la luz UV altamente intensa (Espectroscopia infrarroja, Espectroscopia fotoacústica y espectroscopia gravimétrica), la cual es extremadamente valiosa para mediciones de velocidad de polimerización y contenido de monómero residual en recubrimientos curados por UV. Sin embargo, estos métodos son tedioso y con alto consumo de tiempo.
2. Métodos basados en el monitoreo continuo en tiempo real de algunas modificaciones físicas inducidas por el curado de UV como la evolución de calor (fotocalorimetría, o pirometría óptica). El encogimiento (dilatometría), o cambios en el índice de refracción (interferometría); todos estos métodos sufren la desventaja de suministrar sólo información cualitativa de la extensión de curado y/o la necesidad para operar a bajas intensidades de luz porque su tiempo de respuesta es prolongado.¹

Los principios básicos de varias técnicas utilizadas en el estudio de curado de UV se muestran más adelante. Su ejecución será comparada a un nuevo método analítico, fotoespectroscopia infrarroja a tiempo real la cual permite monitorear la cinética de ultra rápida fotopolimerización in situ, por medio de una evaluación cuantitativa de los parámetros cinéticos importantes en sistemas de curado UV.¹

2.4. Técnicas Analíticas en tiempo Real de tipo espectroscópico para seguir las cinéticas de fotopolimerización

2.4.1. Espectroscopía de FT-IR. Principios básicos

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre la región visible y la de microondas. Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja con frecuencias menores de aproximadamente 100cm^{-1} y la convierte en energía de rotación molecular.

Las intensidades de banda se expresan ya sea como transmitancia (T) o como absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo, de base 10, del recíproco de la transmitancia.⁷

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR).

La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio ($4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier, que permite mediante una operación matemática, convertir un espectro en el dominio del tiempo a un espectro en el dominio de frecuencia, supuso una revolución en la

espectroscopia en general y particularmente en este tipo de espectroscopia, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.⁸

Existen dos tipos de vibraciones moleculares:

- Una vibración de alargamiento representa un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye.
- La vibración de flexión puede consistir en un cambio en los ángulos de enlaces con un átomo común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al restante de la molécula sin que se tenga el movimiento de los átomos en el grupo con respecto al otro.

Las vibraciones que se observan en el infrarrojo son solo las que dan por resultado un cambio rítmico del momento bipolar de la molécula.

No existen reglas para la interpretación de un espectro infrarrojo, sin embargo hay ciertos requisitos que se deben cumplir antes de intentar la interpretación de un espectro.

1. El espectro debe estar resuelto adecuadamente y tener una intensidad apropiada.
2. El espectro debe corresponder a un compuesto razonablemente puro.
3. El espectrofotómetro debe calibrarse de modo que las bandas se observan a las frecuencias o longitudes de onda adecuadas. La calibración apropiada puede realizarse mediante estándares.
4. Debe especificarse el método de manejo de la muestra. Cuando se usa un solvente, debe indicarse el solvente, la concentración y el espesor de la celda.⁷

2.4.1.1. Aplicaciones

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación. Las posibles aplicaciones de esta técnica son por tanto innumerables. Sin embargo, a continuación se citan algunas de las aplicaciones más importantes:⁸

- Caracterización e identificación de materiales:
 - Polímeros y plásticos
 - Sólidos inorgánicos (minerales, catalizadores, materiales compuestos...)
- Análisis de productos farmacéuticos y de síntesis.
- Análisis de contaminantes
- Ciencia Forense (identificación)
- Biomedicina (análisis de tejidos)
- Conservación artística (análisis de pigmentos, materiales utilizados...)
- Industria del reciclaje (identificación de materiales poliméricos)
- Agricultura y alimentación (IR cercano)
- Seguimiento de procesos químicos
 - Polimerizaciones, curado, reticulaciones...
 - Reacciones catalíticas

2.4.2. Espectroscopia de FT-IR en tiempo real

Entre todas las técnicas de análisis cinético, la espectroscopia de infrarroja tiene distintas ventajas para proporcionar información cuantitativa y exacta acerca de la velocidad de polimerización y la extensión de curado. La técnica convencional de IR tuvo que modificarse para superar su mayor antigua limitación que era la necesidad de hacer varios análisis

discontinuos, es decir medir la absorbancia de cierto pico a diferentes tiempos pero en diferentes muestras. Este método analítico se ha transformado en una técnica de tiempo resuelto, que permite grabar directamente las curvas de conversión contra tiempo para polimerizaciones que proceden en una fracción de segundo bajo radiación intensa.⁹ Esto se ha logrado mediante el desarrollo de equipos de FT-IR que tengan la capacidad de barrer la muestra continuamente en el intervalo de milisegundos.

2.4.2.1. Principios básicos de la espectroscopia de FT-IR en tiempo real.

La organización experimental de fotoespectroscopia infrarroja a tiempo real se ha descrito en varios artículos recientes.^{9,10} Estos y otros documentos destacan la ejecución de esta nueva técnica para el estudio de curado ultrarrápido de monómeros acrilatos⁹, vinil¹¹ o epóxicos¹² bajo arco de mercurio o irradiación láser.

La muestra se coloca en una cámara del espectrofotómetro IR y se expone simultáneamente a un rayo de luz UV, que induce la polimerización, y el rayo IR analizador, que monitorea la disminución resultante en la absorción IR del doble enlace reactivo. El espectrofotómetro IR debe establecerse en un modo de absorción y la detección de la longitud de onda fijarse a un valor donde el monómero de doble enlace exhibe una absorción discreta e intensa, por ejemplo a 812 cm^{-1} para monómeros acrílicos (que envuelven el pico $\text{CH}=\text{CH}_2$). Bajo irradiación UV, se graba cada uno de los espectros a cada barrido. El software de los equipos permite seleccionar un pico o varios a la vez y analizar la disminución de la absorbancia del pico de interés. El perfil obtenido reflejara exactamente la extensión del proceso de polimerización.¹

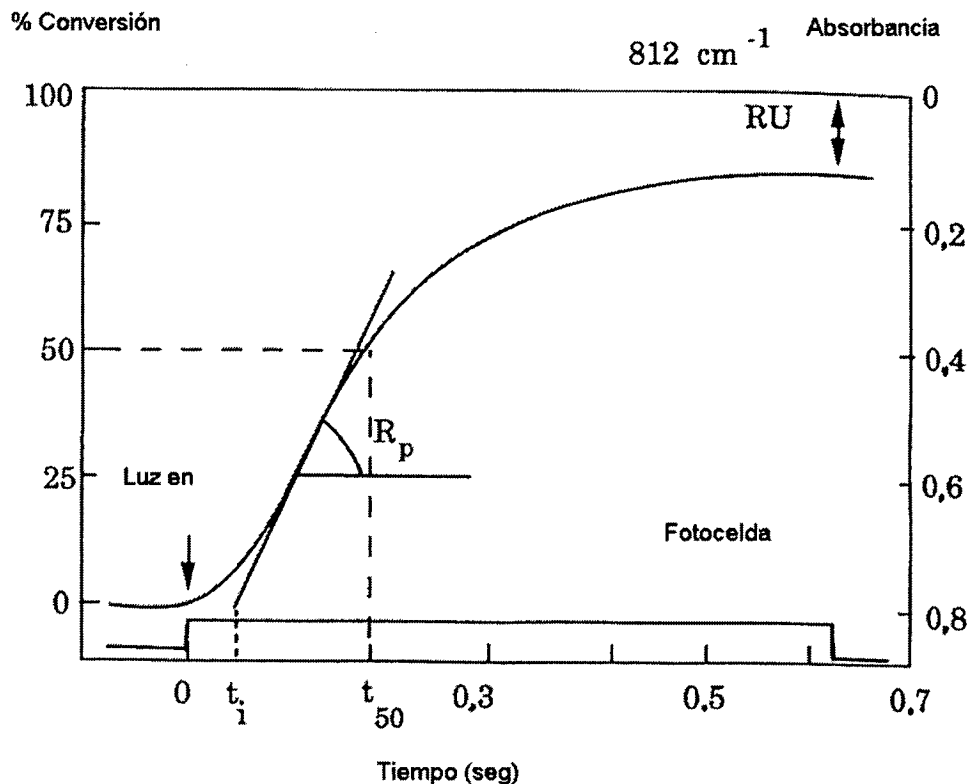
El seguimiento continuo de la variación en la intensidad de señal IR bajo la radiación UV permite la obtención de las curvas conversión vs tiempo para polimerizaciones que ocurren en menos de 1 seg.

La figura 2 muestra el perfil de polimerización típica por espectroscopia RTIR para un monómero acrílico expuesta a una radiación UV de una lámpara de mercurio de alta intensidad en presencia de aire, la cual muestra el perfil de la conversión con el tiempo de

irradiación. Se pueden obtener curvas cinéticas grabadas en tiempo real para fotopolimerizaciones que ocurren en escalas de tiempo cortas (50% de conversión en menos de 0.2 seg), y que transforma un monómero líquido a un material polimérico sólido. La rapidez de la respuesta del detector IR permite un análisis cinético cuantitativo de polymerizaciones donde la velocidad máxima es alcanzada en 30 microsegundos de exposición, comparados a los tres segundos para el análisis DSC.¹

El carácter sigmoidal de la curva cinética puede atribuirse a dos factores principales:

1. Al periodo de inducción insignificante observado inicialmente debido al efecto bien conocido de inhibidores de oxígeno en polymerizaciones inducidas por radicales.¹³
2. El retraso de la reacción para conversiones por debajo de 30% resultado del agotamiento progresivo de los dobles enlaces acrílicos y el efecto gel con restricciones de movimiento segmentado.¹⁴



La Figura 2. Perfil de polimerización típica por espectroscopia RTIR para un monómero acrílico expuesta a una radiación UV.

2.1.2.2. Evaluación de parámetros cinéticos.

De los perfiles obtenidos por esta técnica de RT-FT-IR se puede obtener la siguiente información:

- El periodo de inducción, el cual muestra como efectivamente el oxígeno o inhibidores interfieren con el proceso de polimerización
- La velocidad de polimerización (R_p), la cual puede ser determinada en algún momento de la reacción a partir de la pendiente de la curva obtenida por RTIR
- El cálculo del rendimiento cuántico (Φ_p) que corresponde al número de funciones polimerizables por fotón absorbido y es calculado a partir de la relación de R_p a la intensidad de luz absorbida.
- La fotosensibilidad, la cual es a menudo definida como la cantidad de energía requerida para polimerizar la mitad de las funcionalidades reactivas y es determinada fácilmente del 50% del tiempo de conversión
- Contenido de insaturaciones residuales (RU) del polímero curado, que puede evaluarse precisamente de la absorción de IR del producto final.

Estos parámetros se han determinado para recubrimientos de acrilatos típicos curables por UV, expuestos a una radiación intensa de UV (arriba de 1 W cm^{-2}) en presencia de aire; estas son condiciones experimentales muy similares a las encontradas en la mayoría de las operaciones industriales de curado UV. Esto se realizó con el fin de reproducir los perfiles actuales de UV expuestos y las temperaturas que se encuentran en una producción en línea: las muestras pueden ser fácilmente irradiadas con un barrido en la cámara de la espectrofotómetro repitiendo el proceso simultáneamente a exposiciones sucesivas de la muestra entonces más de una lámpara se utiliza para el curado. ¹

Una ventaja importante de espectroscopia RT FTIR está en su alta sensibilidad; cambios tan pequeños del orden del 1 % en la concentración de monómeros podrán ser detectados instantáneamente en una capa de un micrómetro de espesor. Otra característica destacada es que la película de polímero curada puede retenerse para una investigación nueva de sus

propiedades, tales como dureza, resistencia a la abrasión, flexibilidad, brillo, resistencia al calor y/o solventes.

2.4.2.3. Efecto de factores químicos

La influencia de los constituyentes de la resina en los parámetros cinéticos puede ser evaluada rápidamente por espectroscopia RTIR, que aparenta ser una herramienta ideal para la evaluación de la eficiencia de nuevos fotoiniciadores y monómeros. La figura 3 muestra por ejemplo el perfil de curado, para una resina poliuretano acrílica que contiene diferentes fotoiniciadores radicálicos. Basados en esta curva cinética, podemos comparar exactamente el desempeño de cada fotoiniciador, al observar la velocidad de polimerización, la eficiencia de iniciador, la fotosensibilidad, y el contenido de instauraciones residuales. La espectroscopia RT FT-IR también es una técnica adecuada para el estudio del efecto de la concentración del fotoiniciador, para determinar el periodo de inducción, la velocidad de curado, y la cantidad de monómero sin reaccionar, y de esta manera permitir una rápida definición de la formulación con el mejor desempeño.¹

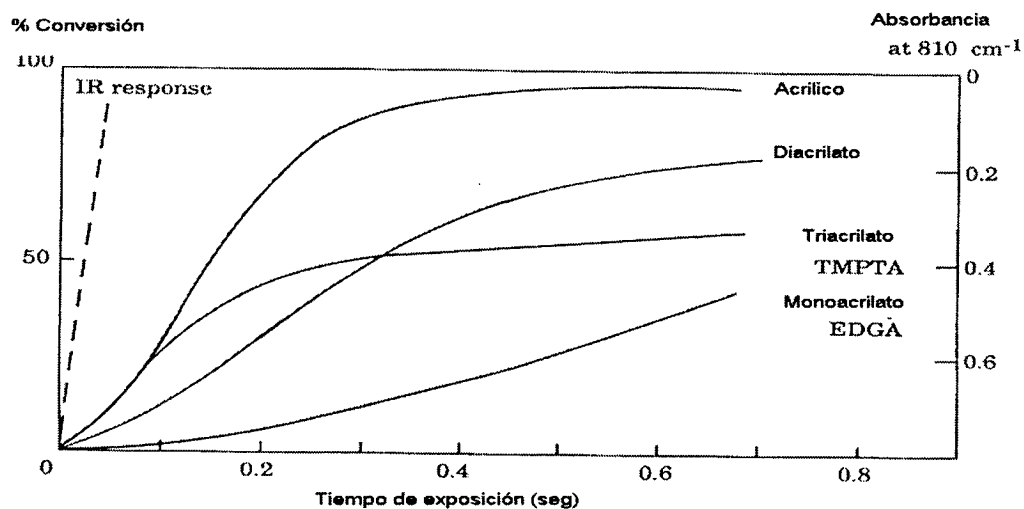


Figura 3. Poliuretanos acrilatos expuestos a radiación UV

La espectroscopia IR en tiempo real es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para reacciones químicas en películas de monómero, debido a su confiabilidad, exactitud y sensibilidad.

Esta técnica se ha aplicado para el estudio de curado UV en una amplia variedad de resinas fotosensibles, para seguir la reacción de fotopolimerización en función de la desaparición del monómero reactivo. La espectroscopia infrarroja tiene distintas ventajas para suministrar resultados cuantitativos en la velocidad de polimerización así como en la extensión del curado y en la cantidad precisa de monómero sin reaccionar remanente, al final del curado de la capa, por UV.

En la figura 4 se muestra un ejemplo de la parte de un espectro de infrarrojo de un acrilato antes y después de la exposición UV para varios tiempos de exposición, en un intervalo de *milisegundos*.

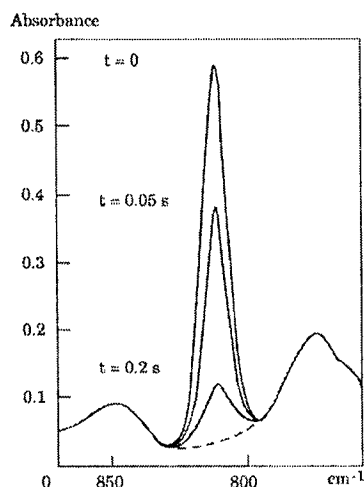


Figura 4. Espectro de infrarrojo del poliuretano acrilato antes y después de la exposición de UV

La rápida disminución del pico centrado a 812cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$) refleja apropiadamente la extensión del proceso de polimerización, donde la disminución de la absorción es directamente proporcional al número de funcionalidades del acrilato que polimeriza¹. El grado

de conversión (x), alcanzado después de un tiempo de exposición dado, puede ahora entonces ser directamente calculado mediante la siguiente ecuación:

$$x = 1 - [A_{812}]_t / [A_{812}]_0$$

Donde $[A_{812}]_0$ y $[A_{812}]_t$ representan la concentración inicial y final del monómero, que sería proporcional a la absorbancia inicial y final del pico de absorción a 812 cm^{-1} , antes y después de la exposición de UV, respectivamente. La gráfica de valores de x contra el tiempo de irradiación conduce al perfil cinético de la reacción (figura 5).

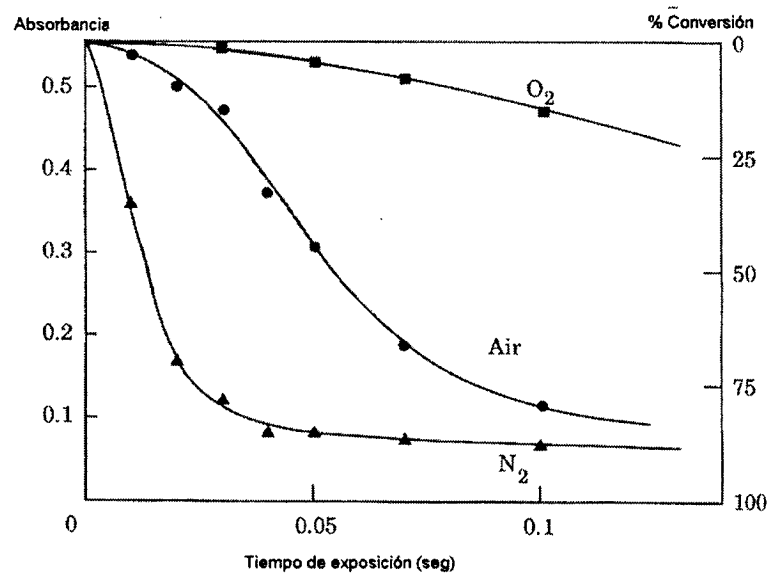


Figura 5. Influencia del oxígeno en la polimerización inducida de poliuretanos diacrilatos.

La velocidad de polimerización (R_p) puede ser determinada en un tiempo a partir de la pendiente de la curva cinética:

$$R_p = [M]_0 \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

Donde $[M]_0$ es la concentración de monómero inicial;

Un parámetro muy importante en las reacciones de polimerización inducidas por luz UV, es el rendimiento cuántico. Este parámetro refleja la eficiencia fotoquímica y está definida como el número de moléculas que reacciona por fotón absorbido. El rendimiento cuántico puede ser calculado a partir de la reacción de velocidades de polimerización dividida por la intensidad de luz absorbida.

$$\phi_p = \frac{R_p}{I_a} = \frac{R_p \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) l \text{ (cm)}}{10^3 (1 - e^{-2.3A}) I_0 \text{ (einstein s}^{-1} \text{ cm}^{-2})}$$

Donde A es la absorción de UV de la muestra de espesor l , I_0 es la intensidad de luz incidente.

La espectroscopia IR es especialmente atractiva para el seguimiento de cinéticas de curado de recubrimientos transparentes, con espesores en el intervalo de unas pocas micras hasta arriba de 0.1 mm.

Adicionalmente, esta técnica también puede aplicarse en sistemas pigmentados utilizando un sistema adecuado de fotoiniciación

2.4.3. Radiometría Infrarroja

Un nuevo método analítico que recientemente se ha desarrollado por Tanny y colaboradores¹⁵ siguen la cinética in situ de polimerización inducida por luz, bajo condiciones experimentales que se aproximan prácticamente a las condiciones de curado UV. Este método utiliza un radiómetro IR para monitorear el perfil de temperatura de un recubrimiento como su movimiento a través de un proceso convencional UV. Debido al carácter exotérmico de la polimerización se observa un pico térmico distinto. Se localiza y su intensidad da una información útil acerca del periodo de inducción, la reactividad de la resina, y la temperatura alcanzada durante la reacción. Con esta técnica se puede evaluar el efecto de varios parámetros (composición química, espesor de la capa, intensidad de la luz, intensidad de transmisión) en el perfil exotérmico que ha sido examinado para varias capas de acrílico curables por UV.¹⁵ Radiometría IR es una herramienta simple y rápida para el estudio de

tiempo real para el estudio de reacciones de curado UV que desarrollan en pocos segundos. Esta puede proveer la mayor utilidad en la industria de recubrimientos como una prueba de pantalla para comparar la eficiencia de curado de diferentes resinas fotosensibles y seleccionar la formulación de ejecución de transmisión. La mayor desventaja de esta técnica es que solo da datos cualitativos, que no permiten evaluar la extensión de curado y la velocidad de polimerización actual. Además, el tiempo de respuesta relativamente largo (0.5 seg) hace necesario la operación en intensidades de luz moderadas (\leq de 50Mw cm^{-2}) y así se restringe el campo de aplicación de esta técnica, que no puede ser utilizada para monitoreo reacciones de curado que se desarrollen en fracciones de segundo.¹

2.4.4. Espectroscopia de Raman

En teoría la dispersión Raman, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. En efecto para una especie determinada el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarroja, con frecuencia suele parecerse mucho.

Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas si no complementarias. Para resolver algunos problemas el infrarrojo es una herramienta superior sin embargo, para otros Raman proporciona unos espectros más útiles.

Una ventaja importante de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencias y por lo tanto es posible obtener los espectros Raman de disoluciones acuosas.¹⁶

Ventajas de la espectroscopia Raman

- In-situ en tiempo real
- No destructivo

- Soluciones acuosas
- Ventanas de vidrio y fibras.
- Muestras sólidas, líquidas y gases, transparentes u opacos y de cualquier tamaño.
- Espectros con buena resolución
- Intervalo espectral amplio.
- Altas y bajas temperaturas.

2.4.5. Fluorescencia

En años recientes se han estudiado diferentes compuestos que presentan el fenómeno de fluorescencia para monitorear la cinética de fotopolimerizaciones radicálicas en tiempo real. Se ha desarrollado un fluorímetro de barrido rápido comercial, el CM 1000, para esta aplicación. Una de las claves para la aplicación de esta técnica es la selección de un compuesto apropiado que muestre fluorescencia. Los componentes útiles para el monitoreo de polimerización muestran un salto o un cambio azul único en la emisión de fluorescencia durante la conversión de monómero a polímero.¹⁷

El seguimiento por computadora de las reacciones de fotopolimerización requiere una determinación del grado de conversión en tiempo real. A diferencia de diversas técnicas que se han utilizado en el pasado tales como calorimetría diferencial de barrido y la técnica de espectroscopia de IR mediante transformadas de Fourier, que se basan en las mediciones de diferentes magnitudes macroscópicas, los métodos de análisis mediante fluorescencia han mostrado ser muy útiles para el seguimiento de fotopolimerizaciones porque los cambios de emisión están relacionados con los rearrreglos internos que ocurren en la pruebas de microambiente, más particularmente con el aumento en la rigidez de la matriz polimérica durante la polimerización. Por lo tanto, debe esperarse una correlación no lineal entre la fluorescencia y el grado de conversión cuando se estudia el proceso total. Además, la fluorescencia ha encontrado numerosas aplicaciones en la ciencia de polímeros. Recientemente Smirnov¹⁸ demuestra los esfuerzos internos y defectos de contracción en la formación de redes influenciando las propiedades de fuerza de enlaces de adhesión así como la naturaleza de sus fallas.¹⁹

2.5. Técnicas calorimétricas en tiempo real para seguir las cinéticas de fotopolimerización

2.5.1. Fotocalorimetría diferencial (DPC)

La calorimetría es un método adecuado para monitorear en tiempo real las reacciones de curado UV en tiempo real, las cuales son procesos altamente exotérmicos. Las mediciones de flujo de calor por medio de un calorímetro diferencial de barrido, están directamente relacionadas a la velocidad de fotopolimerización. Además, la cantidad total de calor evolucionado, es directamente proporcional al grado último de conversión. Desde los primeros trabajos de Moore²⁰ quien describió el uso de un DSC comercial modificado para el estudio cinético de polimerización de monómeros acrílicos inducida por luz UV, un gran número de investigaciones de curado UV por esta técnica se han reportado.²¹

En esta técnica, el compartimiento de la muestra y el compartimiento de la referencia del DSC se exponen simultáneamente a la radiación UV a través de una ventana de cuarzo, y el flujo de calor generado por la polimerización se graba directamente como una función del tiempo. La figura 6 muestra un termograma de DSC cuando se irradia un diacrilato poliuretano con una lámpara de mercurio, en una atmósfera de nitrógeno.

El flujo de calor alcanza su valor máximo en pocos segundos y posteriormente disminuye hasta cerca de su valor inicial después de alrededor de un minuto de irradiación. La velocidad de polimerización (R_p) puede ser calculada en cualquier punto de la curva a partir del valor de flujo de calor (dH/dt), sustituyendo el valor (ΔH_0) del material analizado. Estos valores se encuentran ya reportados.²⁰

$$R_p = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{J \text{ mol}^{-1} s^{-1}} \times \frac{[M_0]_{\text{mol l}^{-1}}}{\Delta H_0_{\text{J mol}^{-1}}}$$

Para monómeros acrílicos, los valores de ΔH_0 están usualmente en el intervalo de 78-86 kJmol^{-1} . El tiempo desde el inicio, al máximo del pico exotérmico, relaciona el tiempo requerido para alcanzar la velocidad máxima de polimerización. También da información acerca del periodo de inducción debido a inhibidores (Oxígeno estabilizadores) y la reactividad de la resina. El área total exotérmica proporciona una medida de la entalpía de polimerización) que, comparada a ΔH_0 , permite el grado de conversión de curado del polímero que se va a evaluar.

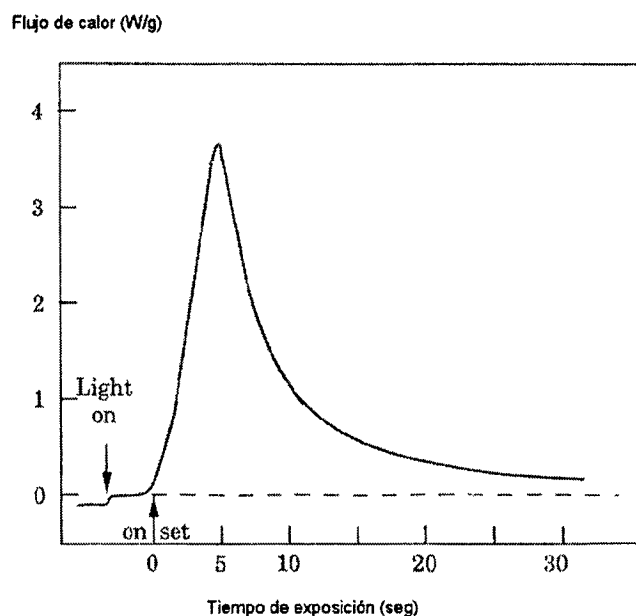


Figura 6. Termograma DSC de polimerización de luz inducida de poliuretano acrilato.

El DPC es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para monitorear rápidamente, en tiempo real las polimerizaciones inducidas por luz, analizando de esta manera los efectos de factores físicos y químicos en la cinética de curado.

Numerosas investigaciones se han reportado sobre la influencia del monómero y funcionalidades de oligómeros, la naturaleza y concentración del fotoiniciador, la intensidad de luz, la longitud de onda de la radiación, la temperatura, el efecto del oxígeno, el espesor de la muestra y cosas así. Está deberá ser enfatizado que el DPC no está restringido para el análisis de curado de recubrimientos de acrilatos funcionales transparentes y pigmentados,

también se aplica a sistemas tiol-polieno, poliésteres insaturados y polimerizaciones catiónicas de sistemas epóxicos.

A pesar de muchas ventajas, el DPC todavía sufre algunas limitaciones severas, especialmente cuando se comparan con datos de sistemas prácticos, que son usualmente curados bajo radiación UV intensa y en presencia de aire. La más importante limitación se origina del tiempo de respuesta relativamente grande del aparato DSC (cerca de dos segundos para una respuesta de escala completa) y la poca conductividad térmica de la muestra. De esta manera, solo se pueden obtener datos fiables para sistemas donde la velocidad de curado máximo se alcanza después de 5 segundos de irradiación, con un tiempo de curado total de un minuto o más tiempo. Esta restricción requiere el uso de radiación UV que es de dos o tres ordenes de magnitud menos intensa que en los sistemas prácticos y, como una consecuencia, requiere operación en medios libres de oxígeno, debido a que el oxígeno es el inhibidor más pronunciado cuando se utilizan bajas intensidades de radiación. Cuando la intensidad utilizada para irradiar la muestra es alta ocurre un efecto de saturación y los trazos de DSC se superimponen. Esto puede explicar por que, en reportes recientes de curado UV del diacrilato de hexanodiol (HDDA), un aumento de la concentración del fotoiniciador desde uno hasta 5% se encontró que no tiene efecto en el perfil de DPC.²¹ Otro problema que afecta la mayoría de los análisis DPC proviene del hecho de la precisión de estándares de calor de polimerización (ΔH_0) no son conocidos para las formulaciones dadas, así que la cantidad de instauraciones residuales presentes en el polímero final ($1 - \Delta H/\Delta H_0$) no pueden ser determinadas adecuadamente. Esta limitación es muy importante para aplicaciones prácticas ya que el monómero sin reaccionar probablemente afecta el comportamiento del material curado. Además la línea base cambia a menudo después de observar el curado UV, especialmente en sistemas pigmentados, que introduce algunas incertidumbres adicionales en los valores de ΔH . Algunas otras limitaciones inherentes a esta técnica deben mencionarse:

1. El uso de muestras en patillos de aluminio conducen a un pobre control del espesor de la película y esto hace difícil el análisis de capas menores a los cincuenta micrómetros de espesor, que son actualmente utilizadas en la mayoría de aplicaciones de curado UV.

2. Los trazos de DSC necesitan ser grabados diez minutos después de introducir la muestra en el aparato, para asegurar un buen equilibrio térmico y una purga adecuada de nitrógeno. Un experimento simple tardará cerca de 15 minutos, que es un tiempo relativamente largo para la producción de análisis en masa.,
3. Debido a los tamaños pequeños de las muestras DSC (~1mg), no es posible la medición de algunas propiedades importantes de la capa curada por UV, como la dureza, flexibilidad, y brillo, y la estabilidad de propiedades relacionadas al curado.

2.5.1.1. Descripción del equipo utilizado en DPC

El corazón de algunos aparatos fotocalorimétricos es la celda de muestras del calorímetro. La celda de muestras actualmente sirve para más de un propósito. El primero contiene a la muestra y provee un ambiente que es reproducible. Esto permite hacer la comparación entre sistemas donde uno o más componentes han sido cambiados sistemáticamente. El segundo, la celda está configurada con un detector que mide tanto el cambio en temperatura adiabática o condiciones casi adiabáticas, o la cantidad de calor que se desprende, bajo condiciones isotérmicas de la polimerización.

Hay dos tipos básicos de experimentos que cuantifican la evolución de calor. En un tipo, la temperatura de la muestra aumenta con la liberación de calor durante el proceso de polimerización y se mide el incremento de la temperatura. En el segundo tipo, la muestra es mantenida a una temperatura constante (isotérmico) durante la polimerización y se cuantifica la energía liberada.²¹

2.5.1.1.2. Instrumentación básica del fotocalorímetro.

El diseño experimental básico y el equipo usado en la medición de los eventos exotérmicos de las fotopolimerizaciones, es el mismo que el de una medición normal de calorimetría diferencial de barrido, con la única diferencia que la celda de muestra esta adaptada para permitir la irradiación de las muestras con luz UV a través de unas ventanas de cuarzo y

adaptadores para sujetar la fibra óptica que conduce la luz UV de la fuente de irradiación. (Figura 7).²¹

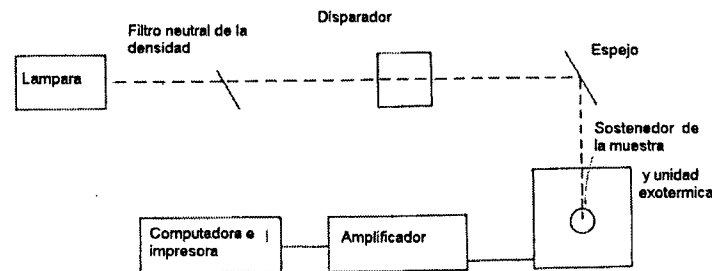


Figura 7. fotocalorímetro básico.

En esta figura se representan los componentes básicos de todos los fotocalorímetros como son la fuente de la lámpara y suministro de energía, filtros o monocromadores, portamuestras con la óptica apropiada para la irradiación de la muestra, y la conexión análoga a una computadora.

2.5.1.3. El sistema de liberación de luz

Una vez que se seleccionó la fuente de la lámpara, es posible utilizar solo una porción del espectro de emisión de la lámpara mediante filtros o monocromadores que facilitan el empleo de un determinado intervalo de luz. Se pueden utilizar filtros para disminuir la radiación infrarroja que es producida por la mayoría de las fuentes de luz usada en el equipo fotocalorimétrico. La fuente de luz usada en el fotocalorímetro produce un intervalo de intensidad continua (cw) y varía en la longitud de onda dependiendo de la lámpara seleccionada.

La velocidad, porcentaje de conversión y el perfil cinético de las curvas producidas en el proceso exotérmico de fotopolimerización depende en gran parte de las características de excitación de la fuente de la lámpara (longitud de onda, intensidad, pulso continuo) y del origen de los componentes de las muestras fotocuradas. Existen lámparas con una gran intensidad que desarrollan demasiado calor y la unidad exotérmica es incapaz de mantener la

temperatura constante: que por supuesto es muy crítico donde las condiciones isotérmicas deben ser constantes.²¹

2.5.2. Análisis mecánico dinámico

El análisis termomecánico (TMA) es una técnica calorimétrica de análisis en la cual se realiza la medición del cambio de volumen o longitud bajo tensión o compresión en función de la temperatura. En este supuesto, puede considerarse la dilatometría como caso límite de la medición de la longitud en función de la temperatura, ya que la carga aplicada se minimiza hasta el punto de reducirse únicamente al contacto del sensor de posición con la muestra. Si se introducen variaciones en el esfuerzo aplicado, en función del tiempo de medida, la técnica se llama análisis mecánico dinámico (DMA).²²

El DMA es una técnica más avanzada que el análisis termomecánico, ya que en este tipo de experimentos se añaden cambios periódicos (armónicos) en el esfuerzo o deformación aplicados a la muestra. La ventaja es el enlace directo del aparato de medida con la muestra, aunque representa cierta dificultad llegar a interpretar la medida macroscópica en función del origen microscópico.

A pesar de que el dispositivo del DMA aplica un esfuerzo dependiente del tiempo, generalmente de forma armónica, éste puede ser tal que nos permita funcionar en extensión, compresión, flexión o torsión, así como trabajar en cualquiera de los modos anteriores en función de la temperatura. Las variables relevantes con las que opera el instrumento son el esfuerzo, deformación, frecuencia, temperatura, tiempo y dimensiones de la muestra.

La aplicación más común de este tipo de aparatos son las pruebas de comportamiento mecánico de los materiales por lo que respecta a las propiedades inelásticas (como la fricción interna) o transiciones estructurales (la transición vítrea en los polímeros es un ejemplo), ya que los materiales en el régimen elástico muestran deformaciones prácticamente independientes del tiempo para un esfuerzo dado.

Bajo determinadas condiciones la mayoría de los materiales no son perfectamente elásticos ni viscosos, sino que se comportan de una forma intermedia, y es posible explicar su comportamiento mediante una combinación de las leyes que rigen el comportamiento de ambos, la ley de Hooke y la ley de Newton, respectivamente. Este régimen viscoelástico incluye el tiempo como variable. La deformación resultante de un material viscoelástico sometido a un esfuerzo sinusoidal, también será del tipo sinusoidal, aunque fuera de fase respecto al esfuerzo aplicado, debido a la disipación de energía en forma de calor o amortiguamiento.

Para describir el experimento se puede definir un módulo complejo donde la componente real del módulo es la que se mantiene en fase (la parte elástica de la deformación) mientras que la parte imaginaria es la componente fuera de fase (la parte viscosa de la misma). Esta división se puede aplicar para los tres tipos de módulos: Young, cizalla y volumétrico. Del mismo modo, ambas partes del módulo se pueden relacionar con diferentes contribuciones a la energía intercambiada por ciclos oscilatorios, siendo posible obtener la energía disipada en función, exclusivamente, de la componente viscosa del módulo así como de la energía elástica acumulada a partir de la componente puramente elástica.²³

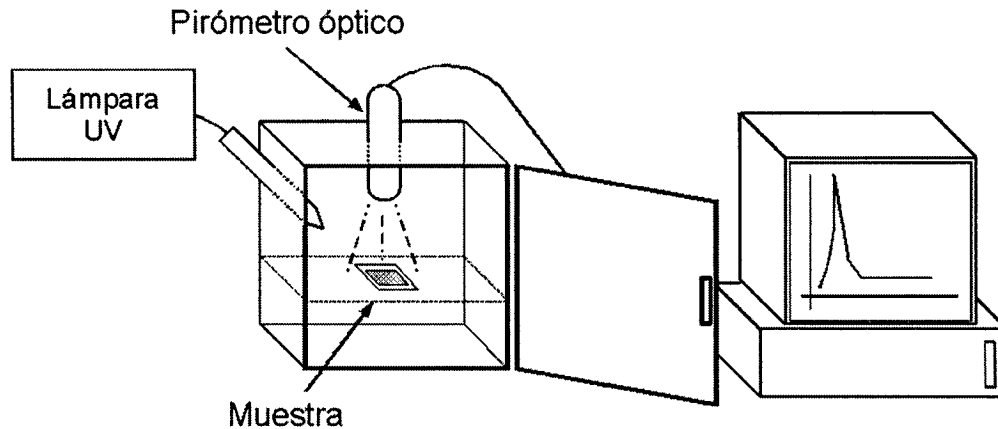
La técnica de DMA ofrece un método muy valioso para estudiar el curado por UV de resinas fotosensibles pigmentadas o transparentes y se enfoca en la transformación de la película fluida a un material sólido mediante el proceso de gelación. El recubrimiento es aplicado en un sustrato flexible, y la velocidad de curado relativa puede determinarse por mediciones de los cambios en propiedades mecánicas dinámicas como una función de tiempo de exposición. Los principios básicos de esta técnica los ha descrito McGinniss²⁴ quien utilizó un péndulo de torsión como oscilador. Antes de la irradiación, la capa es un líquido viscoso, el cual exhibe un alto grado de amortiguamiento. Cuando el curado se lleva a cabo bajo la exposición de los rayos UV se forma una capa sólida, la cual causa que el amortiguamiento disminuya al incrementarse la rigidez de la muestra. La principal limitación de este método es que los datos obtenidos son solo cualitativos así que estos combinan la viscoelasticidad de recubrimiento y la rigidez del sustrato.²⁵

Otra técnica prometedora, basada en el comportamiento reológico de resinas fotosensibles durante el curado por UV se ha descrito recientemente por Watanave^{26,27}. Ésta técnica consiste en la medición de cambios de la viscosidad dinámica (η) de prepolímeros bajo exposición a la luz UV, por medio de un reómetro de plato oscilatorio. Por este método se han estudiado sistemáticamente el efecto de concentración del fotoiniciador, espesor de la muestra, intensidad de la luz y temperatura de curado UV de monómeros acrílicos. Sin embargo, es difícil la derivación de la ecuación de velocidad a partir de estos datos ya que las relaciones complejas existentes entre la viscosidad dinámica y el grado de curado permanecen inciertas y, además los datos obtenidos son específicos para cada sistema a considerar.

2.5.3. Pirometría óptica

La técnica de pirometría óptica es una nueva técnica de análisis desarrollada por Crivello y colaboradores,²⁸ en la cual se determina el perfil de temperaturas desarrollado durante una fotopolimerización. Es bien conocido que las fotopolimerizaciones son eventos exotérmicos y en algunos casos se pueden alcanzar temperaturas de hasta 250 °C. Esta técnica consiste en utilizar un termómetro de rayos infrarrojos con conexión análoga a computadora; el haz infrarrojo se alinea perpendicularmente a la muestra. También se usa una fuente de luz UV cuyo haz de luz está dirigido por fibra óptica. La salida de esta fibra se dirige hacia la muestra a un ángulo de 45°. Después de un período (20 s) de aclimatación de la muestra se enciende la lámpara y se registra el incremento en la temperatura desarrollado por la fotopolimerización. Dependiendo de que tan rápida y eficiente se da la fotopolimerización se puede tener un pico muy agudo a tiempos cortos de irradiación para fotopolimerizaciones con velocidades altas de polymerizaciones y conversiones altas o un pico a tiempos largos y en forma de meseta para fotopolimerizaciones ineficientes. Los datos se recopilan por medio de una computadora y se grafican utilizando Excel.

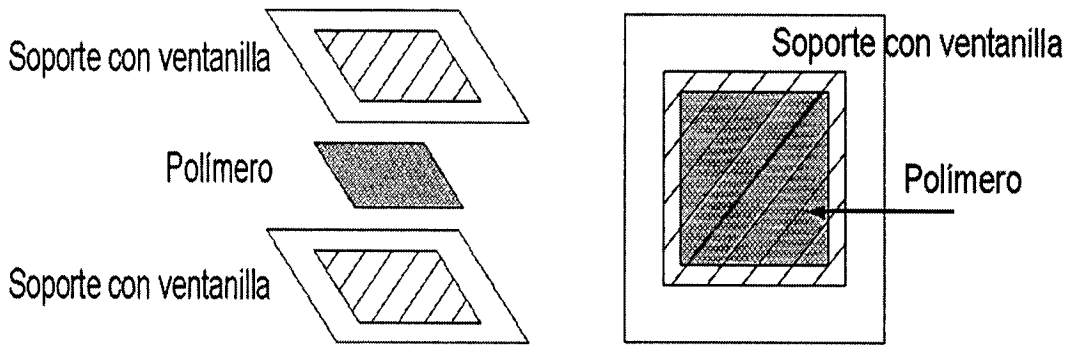
A continuación se presenta un esquema en el cual se representa el equipo y la configuración del mismo para realizar las cinéticas de fotopolimerización:



Aparato para el monitoreo de fotopolimerizaciones por pirómetro óptico con estándares aislados.

Los autores de esta técnica reportan que utilizaron un termómetro infrarrojo industrial marca Omega modelo OS552-V1-6 equipada con un posicionador láser. Este instrumento tiene una sensibilidad de 1 °C con un intervalo de operación de -18 a 538 °C. Con el posicionador laser se encuentra el punto focal del sensor, encontrándose que en su caso este se encontraba a 15 cm de la muestra. El diámetro de este punto focal fue de 3.9 mm.

Las muestras se prepararon de la siguiente forma: Se coloca un trozo de gasa sobre una película de polipropileno con tratamiento corona. La solución del monómero se agrega en forma de gotas hasta que se forma una película continua en la gasa. Se coloca entonces otro pedazo de película de polipropileno formando un sándwich. Y este sándwich se sostiene en un porta transparencias. Este sándwich se coloca en el portamuestras del cajón en el cual se sostiene el pirometro y la fuente de luz UV. Una vez colocada la muestra se permite un tiempo de 20 s para acondicionar la muestra y de esta manera lograr una línea base estable. Una vez transcurridos estos 20 s se enciende la lámpara de luz UV y empieza el monitoreo por medio del pirómetro óptico, de la temperatura alcanzada durante la fotopolimerización. Debido a la exotermicidad de las reacciones de fotopolimerización, dependiendo del sistema a fotocurar se puede alcanzar temperaturas tan altas como 240 °C. Si recordamos que solo se utilizan unas cuantas gotas del monómero mezcladas con el fotoiniciador, entonces podemos darnos una idea del calor que se libera en cada uno de estos eventos.



Configuración de la muestra empleada para un pirometro optico y un FT-RTIR y pirometro óptico combinado.

A continuación se presentan algunos ejemplos de las curvas obtenidas mediante esta técnica de análisis.

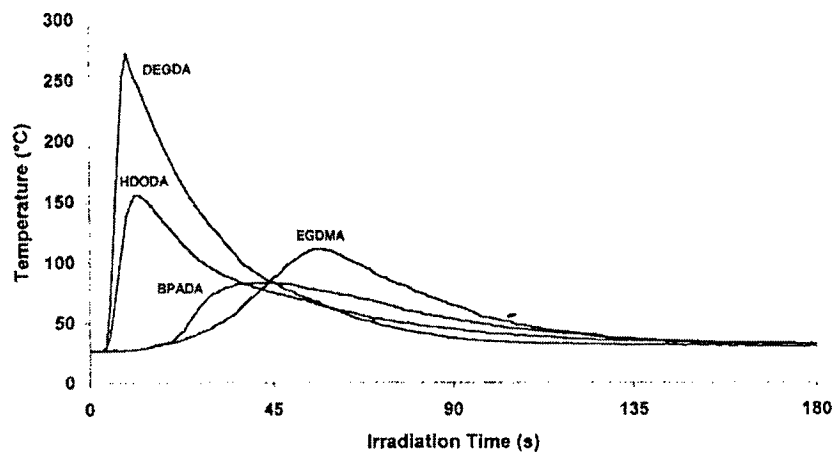


Figura 8. Perfil de poliuretanos acrilatos

En un trabajo realizado por Crivello y colaboradores, se encargaron de estudiar diferentes sistemas fotocurables con el fin de optimizar esta técnica de OP. A manera de ejemplo se ha introducido la grafica 8. En esta grafica se puede observar el comportamiento de diferentes sistemas fotocurables de tipo radical. Es posible observar los diferentes grados de reactividad de los sistemas estudiados. Por ejemplo entre más definido y agudo sea el pico obtenido, así como la mayor temperatura alcanzada, mejor será el desempeño de la fotopolimerización. En esta grafica se observa que el pico denominado DEGDA es el sistema que alcanzó mayor temperatura la cual es bastante alta (250 °C) y el pico se ve razonablemente agudo y definido,

mientras que en el caso opuesto, en el pico EGDMA se observa que hay un periodo de inducción de hasta 30 segundos y el pico se ve muy extendido y con una temperatura máxima de 110 °C.

En conclusión se puede deducir que esta técnica resulta bastante sencilla y barata en comparación contra las otras técnicas de análisis mencionadas y puede ser muy útil para evaluar y comparar el desempeño de diferentes sistemas fotocurables.

III. Ejemplos de investigaciones de fotopolimerizaciones en las cuales se usaron técnicas de análisis en tiempo real

Recientemente se ha prestado mucha atención en materiales híbridos sol-gel porque estos materiales nanocompuestos combinan las ventajas de los polímeros (flexibilidad, versatilidad y bajo peso) y con las propiedades físicas de los compuestos inorgánicos (alto índice de refractancia y resistencia mecánica). Consecuentemente, estos materiales se han utilizado en general en el área de óptica para el desarrollo de dispositivos pasivos como rejillas, microcristales y guías de ondas.

La etapa fotoquímica es una etapa fundamental en la elaboración de este tipo de híbridos sol-gel. O. Sopepera y colaboradores²⁹ investigaron la relación entre la parte inorgánica y orgánica del metacriloxipropiltrimetoxisilano, para evitar la separación de fases que conducirá a un material opaco inadecuado para aplicaciones ópticas. En este caso la parte inorgánica y orgánica se unen por medio de enlaces covalentes. La parte orgánica que es la funcionalidad del metacrilato que se polimeriza con radiación UV, en longitudes de onda mayores a 300nm. Finalmente se obtiene un material que consiste en redes inorgánicas y orgánicas interpenetradas. La polimerización fue seguida por espectroscopia infrarroja de transformada de fourier en tiempo real (RT-FTIR). El estudio cinético de la parte orgánica fue conducido con particular atención al efecto del oxígeno, observándose que influye fuertemente en la polimerización de radicales libres al reaccionar con los estados excitados, aumentando las cadenas radicáticas para formar peróxidos. Se observa una influencia más pronunciada que en fotopolimerizaciones completamente orgánicas debido a que la alta afinidad del silicio y del oxígeno favorecen la permeación a través de la capa fotosensible que induce a una alta concentración inmóvil de oxígeno en el medio.

En otro estudio desarrollado por Acosta y colaboradores³⁰, también se monitoreó el curso de las fotopolimerizaciones de varios monómeros epóxicos, mediante la espectroscopia RT FT-IR. Durante la fotopolimerización se monitorearon las bandas de absorción del grupo epóxido que se encuentran alrededor de 789 cm^{-1} . Los datos fueron obtenidos a la velocidad de un espectro por segundo y graficados en formato de conversión vs tiempo. En este estudio se

utilizaron diferentes tipos de alcoholes bencílicos observándose que al agregar estos alcoholes al sistema epóxico a fotopolimerizar se obtiene un efecto de aceleración muy marcado en la velocidad de fotopolimerización. Como resultado de la adición de los alcoholes bencílicos, se forman grupo éter bencílicos que son incorporados en la cadena polimérica. Estos grupos éter pueden reaccionar después con los radicales formados en la fotólisis de las sales de onio, llevándose a cabo una reacción redox que resulta en la formación de nuevos cationes y por consecuencia la aceleración de la velocidad de fotopolimerización. Se muestra un pronunciado efecto de aceleración en la velocidad de polimerización dependiendo del carácter del sustituyente del anillo del alcohol bencílico.

Hong y colaboradores³¹ realizaron una investigación en la cual se estudió el efecto de ciertas sales de amonio cuaternarias (RDQ) utilizadas como agentes antiestáticos, en la polimerización fotoinducida de metacrilato de glicidilo (GMA) utilizando piperazina para eliminar el ácido metansulfónico. Se comparó el comportamiento de curado de RDQ con monómeros comerciales como el 1,6-hexanodiol diacrilato(HDDA) y el 1,6 hexanodiol dimetacrilato (HDDMA) utilizando espectroscopia de FT-IR, reportando la fotopolimerización UV de acrilatos sin iniciador. De los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier/refractancia total atenuada (FTIR/ATR) se encontró que las moléculas de RDQ están más concentradas cerca de la superficie de la capa con un espesor micrométrico, indicando la existencia de componentes iónicos en la capa de la superficie los cuales son responsables de las propiedades antiestáticas³¹

También se reporta la fotopolimerización UV³² de acrilatos sin iniciador en la cual la iniciación de la reacción fue lograda mediante la excitación directa de los acrilatos durante la irradiación de luz UV con una longitud de onda corta, utilizando una emisión de 222 nm. En esta investigación se estudió la reactividad de varios acrilatos por espectroscopia infrarroja en tiempo real por transformada de Fourier- acoplada con la técnica reflexión total atenuada (ATR). La velocidad de polimerización y la magnitud de la conversión dentro de la capa es grande dependiendo de la intensidad y de la profundidad que se alcance de la luz UV, la cual fue determinada utilizando el coeficiente de extinción molar del acrilato.

Frawn M. Uhl y colaboradores³³ realizaron una investigación utilizando películas curadas por medio de luz UV las cuales fueron reforzadas agregando montmorillonita (MMT) modificada químicamente. Las modificaciones orgánicas del MMT fueron preparadas por procesos de intercambio iónico, con iones de sodio reemplazados por iones de alquil amonio. El bromuro de cetilmetilamonio (CTM) reacciona con la arcilla obteniéndose una mezcla intercalada de arcilla con los monómeros fotopolimerizables. La microestructura fue caracterizada por dispersión de rayos X (XRD) y por microscopía de transmisión electrónica (TEM). Las cinéticas de fotopolimerización fueron determinadas por espectroscopia infrarroja a tiempo real (RTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), foto-DSC y análisis termo dinámico mecánico (DMTA).

Estas técnicas fueron útiles para monitorear el entrecruzamiento de la reacción de fotopolimerización. En el caso de la técnica de RT FT-IR se siguió la absorción del grupo funcional del monómero siguiendo su disminución. En la técnica de foto-DSC se monitoreó la reacción que ocurre de curado UV, midiendo el flujo de calor entre la referencia y la muestra. La conversión es obtenida examinando la evolución total de calor, por lo tanto el área bajo la curva.³³

Igualmente se han desarrollado técnicas calorimétricas como la desarrollada por Benjamin Fak y colaboradores²⁸. En este artículo se describe el desarrollo de la pirometría óptica como una nueva técnica analítica para el monitoreo continuo del progreso de fotopolimerizaciones catiónicas y por radicales libres. El método es rápido, reproducible y muy fácil de implementar. Se obtiene un perfil de temperatura de la fotopolimerización y los estudios preliminares muestran que las temperaturas de algunos monómeros polimerizables pueden alcanzarse fácilmente temperaturas alrededor de 250 °C. Con este método se pueden examinar los efectos de la masa, reactividad de los monómeros, intensidades de luz, estructuras y concentraciones de los fotoiniciadores y monómeros así como la presencia o ausencia de oxígeno. Además se realizaron estudios en los cuales se acoplaron paralelamente el OP con la espectroscopia infrarroja en tiempo real. La combinación de ambos métodos resulta altamente conveniente para monitorear simultáneamente la conversión química y la temperatura de fotopolimerización.²⁸

También es posible monitorear las fotopolimerizaciones mediante la adición de compuestos fluorescentes como los descritos por Carmen Peinado y colaboradores³⁴ en donde se realizaron diversos estudios utilizando la espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier combinado con el análisis de fluorescencia en tiempo real. La espectroscopia infrarroja a tiempo real revela la influencia de la naturaleza del fotoiniciador en la cinética de reacción. Además, la dependencia de la velocidad de polimerización con la intensidad de la luz incidente muestra que la terminación del radical primario es el mecanismo predominante durante la etapa inicial del curado de un sistema acrílico utilizando el fotoiniciador bis(2,4,6-trimetilbenzoi) oxido de fenil fosfina (TMBAPO). La intensidad de fluorescencia de los compuestos fluorescentes seleccionados, aumenta durante el curado UV del adhesivo, con cambios de viscosidad. Dependiendo de la naturaleza del fotoiniciador, se observan diferentes curvas de conversión vs fluorescencia. Para el TMBAPO, la fluorescencia aumenta más lentamente durante la etapa inicial debido al decaimiento inducido por el efecto gel por terminación de radicales primarios. Se llevaron a cabo diferentes pruebas mecánicas para determinar el modulo de torsión sobre el curso del curado UV del adhesivo acrílico. En un intento por ampliar las aplicaciones del método de evaluación por fluorescencia se compararon los cambios en fluorescencia al variar el modulo de torsión. Características similares en ambas curvas confirman la factibilidad de los métodos de fluorescencia para suministrar información acerca de los cambios microestructurales durante la formación de la red.³⁴

También se realizaron diferentes polimerizaciones fotoiniciadas de monómeros multifuncionales metacrílicos analizando simultáneamente por fluorescencia en tiempo real y calorimetría diferencial de barrido igualmente en tiempo real. Se monitorearon los cambios de emisión de compuestos fluorescentes debido al aumento de viscosidad en el microambiente. Se estableció una buena correlación entre la intensidad de fluorescencia y el grado de conversión utilizando dos diferentes tipos de compuestos fluorescentes. Se estudió la influencia de la longitud del grupo conector entre los grupos acrílicos, en las reacciones de polimerización cinética. Los cambios de fluorescencia se han también atribuido a efectos de cambios en la difusión controlada y fracción de volumen libre. Se concluyó en este estudio

que la técnica de fluorescencia en tiempo real es una herramienta poderosa para estudiar la cinética de fotopolimerización de monómeros multifuncionales.¹⁸

IV. Conclusiones

Dada la importancia de los procesos de curado por radiación UV o por luz visible en la industria ya sea de los recubrimientos, electrónica, adhesivos y de fotoimagen, se han desarrollado diversas técnicas analíticas cuya peculiaridad es que monitorean en tiempo real las reacciones de fotopolimerización. Esta característica es de suma importancia ya que las reacciones de fotopolimerización son extremadamente rápidas y es de vital importancia conocer parámetros como la velocidad de polimerización, conversión, rendimiento cuántico, y monómero residual; todos estos datos pueden obtenerse directa y rápidamente utilizando estas técnicas de análisis en tiempo real.

Estas técnicas de análisis se dividieron en este trabajo en técnicas espectroscópicas y técnicas calorimétricas. Dentro de las primeras tenemos la técnica de espectroscopía de FT-IR en tiempo real (RT FT-IR), radiometría infrarroja, espectroscopia Raman y fluorescencia. En cuanto a las técnicas calorimétricas encontramos a la calorimetría diferencial de barrido (DPC), análisis dinámico mecánico (DMA) y pirometría óptica OP.

De acuerdo a la información encontrada en la literatura a la fecha, se puede concluir lo siguiente:

- La espectroscopia infrarroja a tiempo real permite monitorear rápida y eficientemente las cinéticas de los procesos ultra rápidos de fotopolimerización “in situ”, por medio de una evaluación cuantitativa de los parámetros cinéticos importantes en sistemas de curado UV. La espectroscopia RT FT-IR también es una técnica adecuada para el estudio del efecto de la concentración del fotoiniciador, para determinar los periodo de inducción, la velocidad de curado, y la cantidad de monómero sin reaccionar, y de esta manera permitir una rápida definición de la formulación con el mejor desempeño.
- La espectroscopia Raman es una técnica similar a la del IR aunque en otro intervalo de absorción. Es una técnica complementaria al IR ya que algunas picos

que no se definen adecuadamente en el intervalo del infrarrojo se definen mucho mejor en Raman. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia Raman en relación con la de IR es que el agua no interfiere en el análisis y por lo tanto se puede llevar a cabo el seguimiento de soluciones acuosas. La desventaja de esta técnica es que no todos los compuestos absorben en Raman por lo que no es tan universal como el IR. Además los equipos convencionales de Raman también son muy caros.

- La técnica de análisis en tiempo real ha mostrado ser muy útil para el seguimiento de fotopolimerizaciones porque los cambios de emisión están relacionados con los rearrreglos internos que ocurren en la pruebas de microambiente, más particularmente con el aumento en la rigidez de la matriz polimérica durante la polimerización. De esta manera, al agregar un compuesto especial de fluorescencia (probe), es posible monitorear los cambios fisicoquímicos llevados a cabo durante la irradiación con luz UV. La principal desventaja de este método es que es necesario un compuesto que fluoreszca adecuadamente.
- La técnica de DPC o fotocalorimetría diferencial de barrido es muy útil para comparar la reactividad de diferentes sistemas fotocurables. Este método nos permite obtener datos de entalpía del sistema a estudiar. También dependiendo de la forma del pico obtenido en el termograma nos podemos dar cuenta a simple vista de la eficiencia de la fotopolimerización; entre más agudo y definido este el pico, así como entre mayor área tenga este pico, la polimerización será más eficiente. Las principales desventajas de esta técnica, radican en el hecho de que el análisis es muy dependiente del tamaño y configuración de las muestras. Esto resulta en que la reproducibilidad no es muy buena. Además, dado que es un método indirecto no se obtiene información de los cambios químicos ocurridos en la muestra. Finalmente podemos decir que la DPC es un método caro ya que estos equipos son de alto costo.

- La técnica de DMA es un método calorimétrico en el cual la muestra se sujeta a ciertos esfuerzos mecánicos durante la irradiación con luz UV y se monitorean a través del tiempo. Con esta técnica de análisis es posible tener información de los cambios fisicoquímicos que se llevan a cabo en la muestra, ya que en el proceso la muestra pasa de un estado líquido o viscoso al estado sólido. Mediante esta técnica se tiene información como el tiempo en el cual se solidifica así como el valor de la transición vítrea y de otras transiciones armónicas. Las desventajas de esta técnica es que es relativamente complicada y el equipo utilizado también es caro
- La técnica de pirometria óptica es un nuevo método calorimétrico de análisis, rápido, reproducible y barato, para monitorear las reacciones de fotopolimerización. Se basa en la medición de la temperatura desarrollada durante las reacciones altamente exotérmicas de curado por luz UV. Se realiza mediante un termómetro infrarrojo de tipo industrial. Mediante esta técnica se pueden comparar diferentes sistemas fotocurables y se puede analizar los diferentes parámetros que influyen en la fotopolimerización. Al igual que la técnica de DPC su principal desventaja es que no da información acerca de los cambios químicos que sufre la muestra al ser irradiada.
- Podemos concluir que para tener la información mas completa de un determinado sistema fotocurable y su reactividad, es necesarios contar con dos o mas técnicas de análisis en tiempo real

V. Bibliografía

- ¹ S. P. Pappas (ed.), UV Curing: Science and Technology, Vol. 1, Technology Marketing Corp., Norwalk, Conn., Capitulo 4, (1978).
- ² C. Decker, T.N.T. Viet, and H.P.Thi, *Polym. Int.* 50,986(2001)
- ³ R Acosta O y J. V. Crivello. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 47, Núm. 3,245-250 (2003)
- ⁴ Página Web: www.dymax.com
- ⁵ Matyjaszewski and T. P. Davis. Handbook of Radical Polymerization. Edited by Krzysztof . Pag 191, **capitulo 4**
- ⁶ P.K.T.Oldring, Chemistry Technology of UV, EB Formulation for Coatings Inks Paints Volumen 2, 9-26, (1991)
- ⁷ R. M. Silverstein, G. Clayton Blassler y Terence C. Morrill. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, primera edición., capitulo # 3, pag 85-97 (1980)
- ⁸ Pagina Web: http://www.ua.es/va/investigacion/sti_nuevo/servicios/analisis_rayosx_monocristales/infrarroja.html.
- ⁹ C. Decker and K. Moussa. *Eur Polymer. J.* 26, 393 (1990)
- ¹⁰ C. Decker and K. Moussa, *Makromol. Chem.* 189, 2381 (1988).
- ¹¹ C. Decker and K. Moussa, *in Ref. 78, p. 231; and J. Coat. Technol.* 62(786),55 (1990).
- ¹² C. Decker and K. Moussa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 28, 3429 (1990)
- ¹³ C. Decker and K. Moussa, *Makromol. Chem.* 180, 2027 (1979)
- ¹⁴ M. T. Aronhime and J. K. Gillham, *J. Coat. Technol.* 56(718), 35 (1984).
- ¹⁵ G. B. Tanny, A. Lubelsky, Z. N. Rav-Noy, and E. Shchori, in Ref. 49, FC 85-440.
- ¹⁶ Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 4071 (1984).
- ¹⁷ K Ren, P Serguievski, H Gu, O Grinevich, J H. Malpert y D C. Neckres, *Macromoleculas*, 35, 898-904 (2002)

-
- ¹⁸ C Peinado, E.F Salvador, Asunción Ans, T. Corrales, J. Basega, F. Catalina *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem* 40,4236-4244 (2002)
- ¹⁹ Timpe, H, Strechme, B, Rch, F H Fritzsche, K *Acta Polym* 38,238(1987)
- ²⁰ V.D. McGuinnis, in: Ultraviolet light Induced Reactions in Polymers, ACS Symp. Ser. 25, p. 135, *Am. Chem. Soc.* Washington, D.C.(1976)
- ²¹ S. P. Pappas (ed.), UV Curing: Science and Teehnology, Vol. 1, Technology Marketing Corp., Norwalk, Conn., Capitulo 3, (1978).
- ²² Página Web: www.tdx.cesca.es/TESIS_UIB/AVAILABLE/TDX-0308105-112901//trsm3de8.pdf -
- ²³ W. Kunze and B. Stapp, in Ref. 55, p. 319.
- ²⁴ V. D. McGinniss, in: UI/raviole/ Ligh/ Indueed Reae/ions in Polymers (S. Labana,)
- ²⁵ A. Usmani, *J. Coa/o Tehenology* 56(716),99 (1984).
- ²⁶ . K. Watanabe, T. Amari, and Y. Otsubo, *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 57 (1984).
- ²⁷ Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 4071 (1984).
- ²⁸ B Fak, S. M, Vainas, J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Polym. Part A; Pymer Chemistry*, 41, 579-596(2003).
- ²⁹ G. Muller y C. Riedel, *Applied Spectroscopy* 53, 12(1999)
- ³⁰ J. V. Crivello, R. Acosta., *J App Polym Sci*, 40, 2298-2309 (2002)
- ³¹ J. W. Hong, H. K. Kim, J. A. Yu, Y. B. Kim, *J App Polym Sci*, 84, 132-137(2002)
- ³² T.Scherzer., *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, vol. 42, 894-901(2004)
- ³³ F M. Uhl, S Prashanth Davuluri, Shing-Chung Wond, Dean C. Webster, *Polymer*,45, 6175-6187 (2004)
- ³⁴ C. Peinado, E. F Salvador, Asunción Ans, F. Cataina, J. Basega, *Polymer* 43,5355-5361 (2002)