



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

POLIMERIZACIÓN FRONTAL DE MONÓMEROS ACRÍLICOS

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. EN C. YESSICA SELENE RAMÍREZ FUENTES



TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA Noviembre 2013
Instituto de Investigaciones en Materiales



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio E-105 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Del presente trabajo de tesis se reportan las siguientes publicaciones y presentaciones en congresos:

Artículos

1.- **Y.S. Ramirez-Fuentes**, J. Illescas, A. Gelover-Santiago, E. Rivera*
“Luminescent Polymers Containing Pyrenyl Groups Prepared By Frontal Polymerization of Di(Ethylene Glycol) Ethyl Ether Using Trigonox-23 As Initiator” *Materials Chemistry and Physics* 2012, 135, 772-779.

Presentaciones en Congresos

1.- **Y.S. Ramírez-Fuentes**, J. Illescas and E. Rivera*
“Frontal polymerization of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate using trigonox-23 as initiator”. *XIX International Materials Research Congress*. Cancún México del 15 al 19 de agosto de 2010.

2.- **Y.S. Ramirez Fuentes**, J. Illescas and E. Rivera*
“Temperature profiles of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate using trigonox-23 as initiator”
International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2009. Huatulco México del 22 al 26 de noviembre de 2009.

3.- **Y.S. Ramírez-Fuentes**, J. Illescas, M. Gutiérrez-Nava and E. Rivera*
“Frontal polymerization of acrylic monomers using Trigonox-23 as initiator”
42nd IUPAC Congress, Glasgow United Kingdom, del 2 al 7 de agosto de 2009.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al programa de becas CONACyT por la beca otorgada (CVU: 170431) durante el desarrollo de este proyecto. Asimismo, agradezco a CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo a través del proyecto 128788.

Mi más profundo agradecimiento para el Dr. Ernesto Rivera García por su apoyo incondicional.

Gracias al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez por la ayuda brindada durante el desarrollo de este trabajo.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por la caracterización de los intermediarios y los polímeros obtenidos mediante espectroscopia FTIR.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por la caracterización de los intermediarios y polímeros obtenidos mediante la técnica de ^1H RMN.

Al I.Q. Salvador López Morales por la determinación de los pesos moleculares por GPC de los polímeros obtenidos.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino y el I.Q. Esteban Fragoso Israel por su asistencia con los estudios de TGA y DSC.

ÍNDICE

I. RESUMEN.....	vi
II. ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1. POLIMERIZACIÓN FRONTAL (PF).....	6
2.1.1. Polimerización frontal térmica (PFT).....	6
2.1.2. Polimerización frontal fotoquímica (PFF).....	8
2.1.3. Polimerización frontal isotérmica (PFI).....	9
2.1.4. Reseña histórica de la polimerización frontal (PF).....	9
2.1.4.1. Primeros trabajos en PF durante los años 70 y 80.....	9
2.1.4.2. Avances en PF durante los años 90.....	12
2.1.4.3. Avances en PF a partir del año 2000.....	14
2.1.5. Características de la PF.....	16
2.1.6. Aplicaciones de la PF.....	17
2.2. MATERIALES POLIMERICOS DISEÑADOS PARA APLICACIONES OPTICAS.....	17
2.2.1 Aspectos fotofísicos del pireno.....	19
2.2.1.1 Los excímeros.....	19
2.2.2 Parámetros fotofísicos clave.....	24
2.2.2.1 El espectro de absorción.....	24
2.2.2.2 El espectro de excitación.....	26
2.2.2.3 El espectro de emisión.....	28
2.2.2.4 Perfiles de decaimiento de fluorescencia.....	29
3. OBJETIVOS.....	32
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	33
3.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	33
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Materiales.....	36
4.2. Preparación del acrilato de 1-pirenilbutilo.....	36
4.3. Método de polimerización frontal.....	38
4.4. Método de polimerización en masa.....	39

4.5. Caracterización de monómero fluorescente y los polímeros marcados con pireno.....	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1. Polimerización frontal del monómero DGEEA.....	44
5.2. Síntesis de polímeros luminiscentes que contienen unidades de pireno.....	53
5.3. Propiedades ópticas de los polímeros obtenidos.....	57
5.4. Síntesis y estudio de las propiedades ópticas de dímeros modelo en función de la distancia pireno-pireno.....	63
5.5. Naturaleza de las interacciones pireno-pireno.....	73
6. CONCLUSIONES.....	75
7. BIBLIOGRAFIA.....	78
8. ANEXO (Publicaciones producto de este trabajo de investigación).....	83

I. RESUMEN

Se llevó a cabo la polimerización frontal térmica del acrilato de dietilenglicol etil éter (DEGEEA) usando peroxineodecanoato de tert-butilo (Trigonox-23) como iniciador radicalario, el cual no había sido empleado previamente en polimerización frontal (FP). Se estudió en detalle la influencia de la concentración del iniciador en la formación del frente de propagación, la máxima temperatura alcanzada y la velocidad del frente. Los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos en la polimerización en masa de este monómero. Posteriormente, un monómero marcado con pireno se incorporó como sonda fluorescente para obtener materiales luminiscentes con diferentes contenidos de cromóforo. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopia FTIR en estado sólido. Sus propiedades térmicas se determinaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la cual se empleó para calcular el grado de conversión en la polimerización frontal de DGEEA a diferentes concentraciones de iniciador. Además, se estudiaron las propiedades ópticas de estos materiales mediante espectroscopias de absorción y fluorescencia. La máxima cantidad de monómero marcado con pireno incorporado en la matriz polimérica se vio limitada por la solubilidad en el monómero DGEEA (10% peso). La presencia de una banda de emisión de excímero confirmó la presencia de interacciones intermoleculares pireno-pireno.

II. ABSTRACT

Thermal frontal polymerization (FP) of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEGEEA) was carried out using as radical initiator tert-butyl

peroxyneodecanoate (Trigonox-23), which has not been previously employed in FP. The influence of the initiator concentration on the formation of the propagating front, the maximum reached temperature and the front velocity was studied in detail. The results were compared to those obtained in the bulk polymerization of this monomer. Furthermore, a pyrene containing monomer was incorporated as fluorescent probe in order to obtain luminescent materials with different chromophore contents. The resulting polymers were characterized by FTIR spectroscopy in the solid state. Their thermal properties were determined by differential scanning calorimetry (DSC), which was also used to calculate the conversion degree in the FP of DGEEA at different initiator concentrations. Moreover, the optical properties of these materials were studied by absorption and fluorescence spectroscopy. The maximum amount of incorporated pyrene containing monomer in the polymer matrix was limited by its solubility in DGEEA (10% wt). The presence of an excimer emission band confirmed the presence of intermolecular pyrene-pyrene interactions.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Durante la segunda mitad del siglo XX, se descubrieron técnicas innovadoras para la polimerización de diversos monómeros. El objetivo principal fue primordialmente encontrar rutas sintéticas apropiadas que ofrecieran diferentes ventajas sobre las técnicas tradicionales, tales como: 1) un ahorro energético considerable, 2) alta eficiencia, 3) altos rendimientos en la conversión del monómero en polímero, 4) capacidad de polimerizar algunos monómeros que hasta ese entonces sólo se habían podido polimerizar con técnicas convencionales, y finalmente 5) permitir la obtención de polímeros con propiedades explotables en otros campos de investigación, tales como óptica, fotónica y nanotecnología.

Específicamente, todos estos esfuerzos estuvieron encaminados a buscar técnicas alternativas a la polimerización en masa o “bulk polymerization”, la cual presenta algunos inconvenientes tales como: 1) un alto consumo de energía durante el proceso, 2) tiempos largos de polimerización (horas) y 3) altas polidispersidades en los polímeros obtenidos.

Algunas técnicas alternativas de polimerización incluyen: la polimerización en emulsión, la polimerización en solución, la polimerización vía radicales libres por transferencia de átomo (RAFT) y la polimerización promovida con radiación gamma (γ). Aunque todas estas técnicas presentan ventajas sobre la polimerización en masa, investigaciones posteriores permitieron el descubrimiento de una técnica de polimerización que ahorra energía, realizable en tiempos cortos de reacción y capaz de garantizar una mayor

conversión del monómero en polímero. Esta técnica se conoce como polimerización frontal y se abrevia PF.

La polimerización frontal (PF) se descubrió a principios de los años 70 ^{1,2} y ofrece algunas de las ventajas mencionadas anteriormente. Este tipo de polimerización tiene lugar cuando se aplica un estímulo en uno sólo de los extremos de la celda de reacción, que contiene la mezcla monómero–iniciador, lo que provoca la formación de un frente autopropagativo de polimerización. Se pueden emplear diversas fuentes externas de energía, la cual puede ser térmica, fotoquímica, magnética, eléctrica, etc.

Inicialmente, las investigaciones sobre PF estaban enfocadas a los aspectos fisicoquímicos del proceso de polimerización, tales como: a) la manera en la que se propagaba el frente, b) efecto del burbujeo que se produce al aumentar la temperatura en la mezcla monómero–iniciador sobre el frente de polimerización c) efecto del tipo de iniciador en la velocidad de propagación del frente y en la temperatura máxima de polimerización, d) efecto de la velocidad y la temperatura máxima alcanzadas en la estabilidad del frente de propagación. Al recurrir al uso de nuevos monómeros usando PF, los polímeros obtenidos podían emplearse para aplicaciones más específicas. Esto condujo al desarrollo de la PF como una técnica alternativa en la síntesis de materiales tales como hidrogeles para la liberación controlada de fármacos, polímeros para reparaciones *in situ*, y otros que se utilizan en la fabricación de membranas de separación.

Aparte de esto, un área de investigación muy prometedora es la síntesis de polímeros útiles en la elaboración de dispositivos opto-electrónicos, tales como los diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's) y dispositivos con aplicaciones de óptica no lineal (NLO). El estudio de las propiedades opto-electrónicas en los polímeros obtenidos por PF, depende del cromóforo fotoactivo incorporado en la matriz polimérica. Desde los años 80, el desarrollo de estudios en el campo de la opto-electrónica, el cual incluye polímeros foto y electroluminiscentes, ha permitido avances significativos en el diseño de polímeros emisores.

Dado que la técnica de polimerización frontal (PF) es una herramienta útil para la incorporación de cromóforos, en el presente proyecto de investigación empleamos esta técnica para la obtención de polímeros fotoluminiscentes que contienen el grupo pireno, empleando distintas concentraciones de este cromóforo. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tales como espectroscopia FTIR, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido. Además, se estudiaron las propiedades ópticas y fotofísicas mediante espectroscopia de absorción y emisión en estado sólido.

2. ANTECEDENTES

2.1. POLIMERIZACIÓN FRONTAL (PF).

La polimerización frontal (PF) es un proceso en el que una mezcla monómero–iniciador se convierte en polímero mediante una reacción localizada, la cual se promueve en uno de los extremos de la celda de reacción con la aplicación de un estímulo externo, ya sea térmico, fotoquímico, eléctrico, magnético, etc. Dicho estímulo desencadena una onda de propagación de polimerización que avanza vertical u horizontalmente dependiendo de la geometría del reactor.³

La PF se clasifica en tres categorías de acuerdo al tipo de estímulo externo que desencadena la polimerización:³ a) polimerización frontal térmica (PFT), la cual emplea energía en forma de calor como estímulo para propagar el frente de polimerización, b) polimerización frontal fotoquímica (PFF), en la cual la reacción y propagación del frente de polimerización se promueven mediante una fuente de luz UV y c) polimerización frontal isotérmica (PFI), en la cual se encuentra una zona de reacción localizada debida al efecto gel o efecto Trommsdorff^{4,5}, que tiene lugar cuando el monómero y el iniciador se difunden dentro de una “semilla” del polímero (una muestra de polímero preformado).

2.1.1. Polimerización frontal térmica (PFT).

La PFT inicia cuando una fuente externa de calor entra en contacto con una disolución monómero–iniciador en la que éste último se disocia por efecto de la temperatura, alcanzando su energía de activación y generando radicales libres. En el lugar donde se aplica el estímulo térmico hay una rapidez de polimerización

mayor y el calor generado por la conversión de monómero en polímero se difunde a la región adyacente, provocando un aumento en la temperatura y la reactividad en esa región. Como resultado, se observa la aparición de una zona donde existe una reacción localizada que se propaga como una onda térmica, generalmente en forma descendente (Figura 2.1). No obstante, dependiendo de la geometría del reactor, la PFT se puede iniciar de manera que el frente de polimerización se propague horizontalmente.

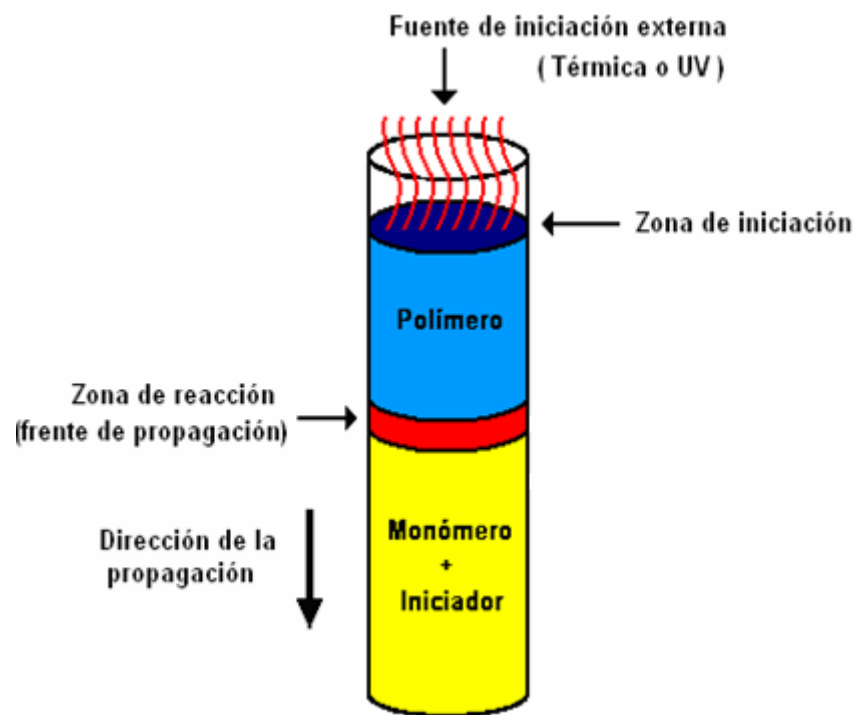


Figura 2.1. Esquema general de un proceso de polimerización frontal (PF).

Para que ocurra una PFT con un frente propagativo autocatalítico y estable, se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Usar una mezcla que contenga un monómero que polimerice via radicales libres y un iniciador radicalario que se disocie por vía térmica.

- Generalmente, los frentes de propagación se deben inducir o iniciar en la parte superior del recipiente de reacción para minimizar la convección. Este fenómeno puede desestabilizar el frente de propagación y provocar una polimerización en masa en lugar de una PFT.
- Cuando se calculan las velocidades de propagación del frente de polimerización, éstas deben ser constantes.

2.1.2. Polimerización frontal fotoquímica (PFF).

En el caso de la PFF, el fotoiniciador juega un papel muy importante en los sistemas irradiados con luz UV al generar las especies reactivas, radicales o iones, los cuales iniciarán la polimerización de los monómeros.³ Regulando su concentración se controlan directamente tanto la rapidez de polimerización como la penetración de la luz incidente y en consecuencia la profundidad del proceso. Para que un fotoiniciador radicalario sea eficiente debe cumplir con ciertos requisitos tales como:

- Una fuerte absorción de la radiación UV, como la generada por las lámparas de mercurio.
- Un tiempo de vida media corto de los estados excitados para evitar el “quenching” o desactivación de los radicales iniciadores al reaccionar con el oxígeno atmosférico.
- Una fotólisis rápida y pérdida de color que generan los radicales libres generados.
- Una alta reactividad de los radicales libres que polimerizan al monómero.

- Una buena solubilidad del fotoiniciador en la mezcla monómero–iniciador.

2.1.3. Polimerización frontal isotérmica (PFI).

La PFI difiere de la PFT en que el proceso se mantiene en un entorno isotérmico y el mecanismo requiere de una “semilla de polímero” (una muestra de polímero preformado).³ En el fondo del reactor se localiza la “semilla de polímero” en una disolución monómero–iniciador (“disolución monomérica”). Al cabo de cierto tiempo, esta disolución se difunde en esta “semilla”, hinchando la capa superior de la misma y formando una zona viscosa (o gel). La polimerización tiene lugar tanto en la disolución de monómero como en esta región. No obstante, existe una mayor velocidad en la zona de mayor viscosidad debido al efecto gel (efecto Trommsdorff).^{4,5} Al mismo tiempo que se produce polímero en la zona viscosa, continúa el proceso de difusión de la disolución monomérica hacia la nueva zona polimérica, produciendo hinchamiento y mayor cantidad de polímero. El proceso prosigue de manera autocatalítica hasta que la disolución se ha polimerizado bastante, produciendo cadenas poliméricas de alto peso molecular, de manera que ya no se puede difundir en el nuevo polímero formado.

2.1.4 Reseña histórica de la polimerización frontal (PF).

2.1.4.1. Primeros trabajos en PF durante los años 70 y 80.

Los primeros trabajos sobre PF fueron llevados a cabo en la ex–Unión Soviética.^{1,2} Chechilo y Enykolopyan realizaron la PF de metacrilato de metilo, empleando peróxido de benzoilo como iniciador en un reactor metálico a presión.

Específicamente estudiaron el efecto de esta variable sobre la velocidad de propagación. Al subir la presión hasta 5,000 atm se observó un aumento en la velocidad de polimerización. Sin embargo dado que el reactor estaba cerrado a presión, no se pudo observar de manera directa el frente de polimerización. Chechilo y Enykolopyan también apreciaron la formación de gotas de polímero que descendían del frente de propagación, causando la inestabilidad del mismo y su posterior colapso.

Años más tarde, Khanukaev y colaboradores ⁶ postularon una teoría sobre el frente de polimerización en términos de la conversión y la velocidad de propagación en función de la temperatura inicial. Dado que con una temperatura muy elevada en el frente, el iniciador puede descomponerse antes de que haya reaccionado con todo el monómero, el resultado sería una degradación térmica en vez de la disociación del iniciador en dos radicales libres. Como consecuencia se tendrían valores bajos de conversión de monómero en polímero y de la rapidez de propagación. Empleando esta teoría, se calcularon los porcentajes de conversión (46%) y de velocidad del frente ($0.12 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) para la PF de metacrilato de metilo, el mismo monómero empleado por Chechilo y Enykolopyan.

En la polimerización en masa del metacrilato de metilo, al aumentar la viscosidad, la velocidad de terminación disminuye, lo que provoca una autoaceleración, que se conoce como efecto gel, el cual tiene gran importancia en la cinética de polimerización. Tomando esto en consideración, Davtyan y colaboradores⁷

estudiaron la influencia del efecto gel en la cinética de la polimerización radicalaria del metacrilato de metilo en el frente de propagación. Ambos científicos desarrollaron un modelo de la velocidad del frente, encontrando que las constantes cinéticas para los experimentos a presión atmosférica no eran las adecuadas, debido a dos razones principales: los datos de velocidad del frente se habían obtenido a presiones muy altas (5,000 atm) y el efecto gel tenía una influencia muy grande a valores de conversión elevados, es decir, ambos factores tendían a elevar la velocidad de propagación del frente.

Por otro lado, Begishev y colaboradores⁸ llevaron a cabo estudios de los frentes de propagación en la polimerización aniónica de la ϵ -caprolactama. Observaron que el frente no se propagaba con una velocidad constante, ya que se daba una reacción a la temperatura inicial de propagación. Hay dos aspectos interesantes en este trabajo: primeramente, el polímero cristalizaba después de haber comenzado la propagación del frente; posteriormente un frente de cristalización seguía al frente principal de propagación. Segundo, un “punto caliente” se propagaba alrededor del frente mientras éste se propagaba a lo largo del tubo de reacción, lo que generaba un patrón en forma de espiral en el producto final. El frente se propagaba con una velocidad promedio de $0.5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ y estaba en función de la concentración del activador y el catalizador. Finalmente, se llevaron a cabo algunas investigaciones, donde se observó que los frentes de polimerización con complejos de metales de transición y acrilamida se propagaban sin la necesidad de utilizar un iniciador.⁹

2.1.4.2. Avances en PF durante los años 90.

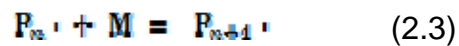
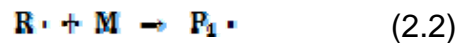
Los años 90 resultaron muy productivos en este campo de investigación, ya que se retomaron algunos aspectos de las primeras investigaciones y se complementaron con estudios cinéticos acerca de las diferentes maneras en que se propaga el frente de polimerización. Las investigaciones realizadas por el grupo de John A. Pojman fueron cruciales para esclarecer los fenómenos que se encuentran detrás de la propagación del frente de polimerización.¹⁰ Entre otras cosas, Pojman demostró la viabilidad de los frentes de propagación en disoluciones con iniciadores radicálicos térmicos y diferentes tipos de monómeros a presión atmosférica, los cuales forman polímeros cuyos puntos de ebullición son mayores que la temperatura de reacción del frente, por ejemplo: la PF del dimetacrilato del trietilenglicol y la PF del ácido metacrílico.¹¹

Además, Pojman y col. llevaron a cabo un estudio para determinar los principales patrones de comportamiento de la polimerización frontal, los cuales se describen a continuación. A pesar de las diferencias significativas entre los parámetros de energía de activación y temperatura del frente, Pojman encontró que parámetros adimensionales tales como la relación monómero–iniciador de los procesos de PF y la síntesis autopropagante a temperaturas elevadas están en el mismo intervalo de valores. Numerosas reacciones vía radicales libres son altamente exotérmicas y pueden soportar el régimen de PF. Por ejemplo, si se considera el mecanismo de autocatálisis, que es un requisito necesario para la existencia de un frente, pasa lo siguiente: una polimerización vía radicales libres con un iniciador térmico

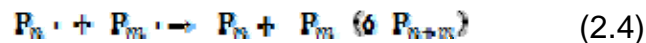
puede ser representada generalmente por un mecanismo de 3 etapas. Primero, un iniciador inestable, frecuentemente un peróxido o un azocompuesto, se disocia y genera radicales libres:



En donde f es la eficiencia, que depende del tipo de iniciador y disolvente que se emplean. Un radical libre puede reaccionar con una molécula de monómero para iniciar el crecimiento de la cadena polimérica principal:



La etapa de propagación (2.3) continúa hasta que una cadena creciente con un radical libre en un extremo, reacciona con otra cadena igual (o con un radical iniciador):



La etapa más exotérmica de la reacción de polimerización es la propagación. Sin embargo, la reacción de propagación (2.3) no tiene una energía de activación lo suficientemente alta para iniciar el régimen frontal. La autopropagación de la PF se lleva a cabo después de descomposición del iniciador, dado que la concentración de radicales iniciadores es el factor principal que controla la rapidez total de polimerización. La suposición del estado estacionario en el modelo de polimerización proporciona una relación aproximada entre la energía de activación

efectiva del proceso de polimerización y la energía de activación de la reacción de descomposición del iniciador:

$$E_{eff} = E_p + (E_i/2) - (E_t/2) \quad (2.5)$$

Donde E_p es la energía de activación en la etapa de propagación, E_i es la energía de activación de la descomposición del iniciador y E_t es la energía de la etapa de terminación.

El segundo término del lado derecho de la ecuación (2.5) depende del iniciador, el cual, por tener el valor más grande, determina en mayoritariamente la energía de activación efectiva. Tomando en cuenta estas consideraciones, el iniciador juega un papel esencial en el frente de propagación, ya que de su descomposición dependerán el perfil de temperatura obtenido y la velocidad de propagación del frente.

2.1.4.3. Avances en PF a partir del año 2000.

A partir del año 2000 y en fechas recientes, el estudio de la PF se ha enfocado principalmente a las aplicaciones prácticas que puede tener esta técnica. Destaca principalmente la labor científica de tres grupos de investigación que son líderes en este campo de investigación: el grupo de J. Pojman, así como los grupos de A. Mariani y S. Chen.

Los trabajos de J. Pojman incluyen principalmente la formación de redes poliméricas interpenetradas simultáneas,¹² la polimerización del

poli(diciclopentadieno),¹³ resinas epóxicas y su curado mediante la técnica de PF catiónica,^{14,15} el uso de un iniciador microencapsulado¹⁶ y la PF de diferentes monómeros acrílicos.¹⁷⁻¹⁹

Por otro lado, S. Chen y col. llevaron a cabo la PF de vinil pirrolidona,²⁰ 2-hidroxietil acrilato,²¹ N-metil acrilamida,²² redes de resinas epóxicas/poliuretano²³ y nanocompositos híbridos de poliuretano/nanosílica.²⁴ Además, podemos mencionar la síntesis de hidrogeles de N-vinil imidazol, empleados en la absorción de metales,²⁵ así como la preparación de geles anfifílicos con excelentes propiedades de hinchamiento en disolventes orgánicos y agua.²⁶

Por su parte, el grupo de A. Mariani figura entre los primeros que propuso aplicaciones realmente novedosas para la PF. Sus primeros trabajos incluyen: la PF de acrilatos diuretánicos,²⁷ poliuretanos,^{28,29} nanocompositos con base polimérica/montmorillonita,³⁰ redes poliméricas interpenetrantes,³¹ la consolidación de materiales porosos empleada en la restauración de monumentos antiguos³² y la síntesis de hidrogeles con diversas aplicaciones.³³⁻³⁶ Recientemente, sus trabajos altamente novedosos se han enfocado a la síntesis de hidrogeles estímulo-responsivos que contienen grafito parcialmente exfoliado,³⁷ a la preparación de resinas híbridas epóxicas orgánico/inorgánicas³⁸ y a la síntesis de materiales que mediante métodos clásicos de polimerización sería imposible obtener, tales como, hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) que contienen

nanocompuestos de grafeno.³⁹ A diferencia de lo que ocurre en un método de polimerización clásico, durante la PF se observa una rápida conversión de monómero en polímero, lo que evita que el grafeno forme agregados de grafito. Por lo tanto, se obtienen nanocompositos dispersos altamente homogéneos. Otra contribución importante de A. Mariani es un trabajo derivado de una colaboración con el grupo de investigación de E. Rivera, donde se llevó a cabo la PF de monómeros vinílicos con la incorporación de cromóforos azobenceno fotoactivos para futuras aplicaciones en dispositivos NLO.⁴⁰⁻⁴³

2.1.5. Características de la PF

La condición principal para que se lleve a cabo una PF es que el sistema tenga una rapidez de reacción extremadamente baja a la temperatura de inicio, pero una rapidez de reacción muy alta a la temperatura de propagación. Es decir, la rapidez de generación de calor debe ser mucho mayor que la rapidez con la que se pierde. Así pues, el sistema debe reaccionar muy lentamente o no reaccionar a temperatura ambiente, pero debe presentar una gran liberación de calor durante la reacción y tener una energía de activación muy alta.

Las dos características principales de la PF son: 1) un gradiente de concentraciones bien definido y 2) un gradiente de temperaturas que se propaga a través del medio, el cual está desprovisto de agitación. No obstante, los sistemas también pueden clasificarse con base en los estados de agregación de los reactivos y productos. Monómeros monofuncionales tales como el acrilato de benzoilo son líquidos y al polimerizar se obtienen polímeros líquidos, por lo que

este tipo de sistemas reciben el nombre de líquido/líquido. Por otra parte, monómeros multifuncionales tales como el 1,6-diacrilato de hexanodiol (HDDA) son líquidos, pero al polimerizar generan polímeros sólidos termoestables, por lo que a estos sistemas se les conoce como líquido/sólido. Finalmente, algunos monómeros sólidos tales como la acrilamida y complejos con nitratos y metales de transición se pueden polimerizar de manera frontal, siendo sistemas sólido/sólido.

2.1.6. Aplicaciones potenciales de la PF.

La PF se puede emplear en la síntesis de nuevos tipos de polímeros, como alternativa para la síntesis de polímeros ya existentes, en la síntesis de polímeros útiles para la elaboración de dispositivos tales como OLED's, materiales fotoluminiscentes, dispositivos NLO, guías de onda, etc. Sin embargo, hasta ahora las aplicaciones más frecuentes son: la reparación de una pieza o la incorporación de un polímero *in situ*, la síntesis de polímeros estímulo-sensibles (hidrogeles), la preparación de nanocompositos, la restauración de piezas arquitectónicas u obras de arte, y en la industria de la construcción para aplicar adhesivos.

2.2. MATERIALES POLIMÉRICOS DISEÑADOS PARA APLICACIONES ÓPTICAS.

Recientemente, ha aumentado la investigación sobre materiales poliméricos diseñados para aplicaciones opto-electrónicas, principalmente por el creciente interés de estudiar las propiedades ópticas de las moléculas orgánicas. En

algunas ocasiones, la respuesta óptica del material se presenta a través de cromóforos sencillos. Por otro lado, con la agregación de los cromóforos, este efecto se inhibe. Es por ello que el objetivo de la matriz polimérica no se reduce sólo a garantizar la formación de una película con excelentes propiedades térmicas y mecánicas, sino que también previene la interacción excesiva de los cromóforos. Como se ha mencionado con anterioridad, la función de los cromóforos en la matriz dependerá de su fotocromismo, fotoluminiscencia o respuesta óptica no lineal.

Naturalmente, para cada aplicación se requerirá un tipo de cromóforo diferente con una estructura determinada y ciertas características que deben estar en relación directa con el tipo de matriz polimérica seleccionada, así como con el tipo de enlaces que forma con los cromóforos seleccionados.

La incorporación de cromóforos fotoactivos dentro de la matriz polimérica se realiza de diferentes formas. La más sencilla es la disolución de los cromóforos en la matriz polimérica para formar un sistema “anfitrión-huésped”. Con esta aproximación, en teoría, la concentración del cromóforo y la composición del sistema “anfitrión–huésped” se controla fácilmente. Sin embargo, existen algunas limitaciones en este tipo de sistemas como son: 1) la solubilidad de las moléculas dopantes, que está restringida por los efectos de agregación y la separación macroscópica de fases y 2) el alto grado de movilidad de los cromóforos dentro de

la matriz polimérica, debido a la falta de interacciones entre el polímero y los cromóforos.

Para resolver los problemas de los sistemas “anfitrión–huésped”, las moléculas activas se unen covalentemente a la cadena polimérica principal. Este tipo de polímeros funcionalizados permiten que exista una alta concentración de los cromóforos activos para que se incorporen homogéneamente dentro del polímero, sin que se presente el fenómeno de separación de fases. Esto deriva en una respuesta óptica muy alta y pérdidas ópticas muy bajas. Otra ventaja importante, es que la temperatura de transición vítrea (T_g) es mucho más alta que en el caso de los sistemas “anfitrión–huésped”.

En el presente trabajo de tesis se pretende llevar a cabo la síntesis de polímeros luminiscentes que contienen grupos pireno con aplicaciones en fotoluminiscencia. Dado que emplearemos este cromóforo como grupo emisor, estudiaremos sus aspectos fotofísicos más importantes.

2.2.1 Aspectos fotofísicos del pireno

2.2.1.1 Los excimeros

Birks definió a un excímero como un dímero asociado en un estado electrónico excitado, el cual puede disociarse en el estado basal.⁴⁴ La formación de un excímero de pireno requiere del encuentro de un pireno electrónicamente excitado con un segundo pireno en el estado basal. De acuerdo a esta definición, los dos

pirenos deben estar lo suficientemente alejados entre sí, cuando se absorbe la luz para que la excitación esté localizada en uno de ellos. El pireno excitado, se conoce como pireno “localmente excitado” y da lugar a la emisión de “monómero”. La presencia de una emisión de excímero indica que el pireno en el estado excitado y el pireno en el estado basal se encontraron por difusión e interactuaron electrónicamente. También hay casos en los que se observa una pseudo-emisión de excímero, pero no hay evidencia de que los pirenos estén separados cuando se absorbe la luz. Dado que este tipo de emisión se parece mucho a la emisión normal de excímero de pireno, a este tipo de especie se le denomina “excímero estático”. En contraste, los excímeros que satisfacen la definición de Birks se les conoce como “excímeros dinámicos”.

Bajo circunstancias normales se puede observar la diferencia entre un excímero dinámico y uno estático por medio de experimentos de fluorescencia en función del tiempo. Se puede observar una pendiente positiva para la formación de los excimeros dinámicos, la cual no se observa en el caso de excímeros estáticos.

Un método de distinción alternativo entre excimeros dinámicos y estáticos, en los cuales existe una preasociación de dos pirenos antes del momento de la excitación, es el espectro de absorción. La preasociación de pirenos se puede observar mediante la presencia de una perturbación en los espectros de absorción y excitación.

La nomenclatura propuesta por Birks para describir la luminiscencia de moléculas aromáticas se modificó un poco para enfatizar la diferencia entre excimeros dinámicos (**E***) y excimeros formados por dímeros de pireno preasociados en el estado basal (**D**). La Figura 2.2 presenta el proceso completo que corresponde a cada caso. Las especies fotofísicas y los procesos ilustrados anteriormente se enlistan en las Tabla 2.1.

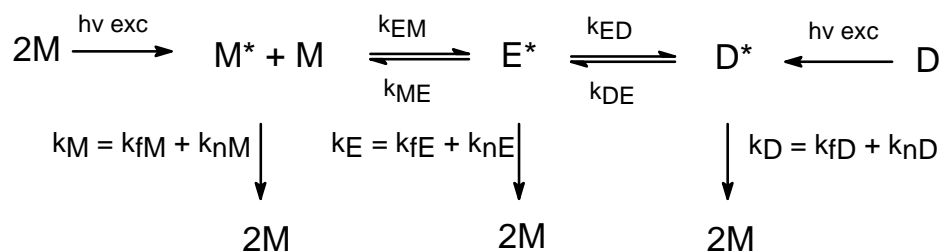


Figura 2.2. Especies fotofísicas y procesos involucrados en la formación de excímeros

M	Pireno en el estado basal
M*	Pireno en el estado excitado S ₁
M*-M o E*	Excímero dinámico
M-M o D	Dímero de pireno asociado en el estado basal
D*	Dímero de pireno en el estado excitado S ₁

Tabla 2.1. Descripción de los procesos fotofísicos

Proceso	Descripción	Velocidad (s ⁻¹)
$M + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow M^*$	Absorción de pireno aislado	
$D + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow D^*$	Excitación directa de un dímero preformado	
$M^* \rightarrow M + h\nu_M$	Fluorescencia de un monómero	k_{fM}
$M^* \rightarrow M$	Desactivación no-radiativa de un monómero	k_{nM}
$D^* \rightarrow D + h\nu_D$	Fluorescencia de un dímero excitado	k_{fD}
$D^* \rightarrow E^*$	Conversion interna de los dímeros	k_{ED}
$E^* \rightarrow D^*$	Conversion interna de los excímeros	k_{DE}
$M^* + M \rightarrow E^*$	Formación de un excímero dinámico	k_{EM}
$E^* \rightarrow M^* + M$	Disociación de un excímero dinámico	k_{ME}
$E^* \rightarrow 2M + h\nu_E$	Fluorescencia de un excímero	k_{fE}
$E^* \rightarrow 2M$	Desactivación no-radiativa de un excímero	k_{nE}

La Figura 2.2 muestra el mecanismo clásico de Birks para la formación y desactivación de excímeros. De acuerdo a esta figura, las ecuaciones 2.6 y 2.7 describen el perfil de desactivación de la emisión de monómero, así como la formación y desactivación de la emisión de excímero después de la excitación.

$$I_M = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2.6)$$

$$I_E = A_3 e^{-t/\tau_3} - A_4 e^{-t/\tau_4} \quad (2.7)$$

De acuerdo a la Figura 2.2, dado que el “monomero” y el excímero son especies acopladas, es decir, que aparecen una con la otra, $\tau_1 = \tau_3$, $\tau_2 = \tau_4$, y $A_4/A_3 = 1$ (ver ecuaciones 2.6 y 2.7) donde $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ son los tiempos de vida media en el estado excitado de las distintas especies. Este modelo aplica para un excímero dinámico y como podemos ver $-A_4$ tiene un coeficiente negativo. No obstante, para excímeros estáticos el análisis de reconvolución da un valor positivo para A_4 .

Una manera de visualizar la diferencia entre D^* and E^* es en términos de los diagramas de energía potencial del estado basal y el primer estado excitado para un par de pirenos en una conformación tipo “dimer sandwich” en función de la distancia intermolecular entre ellos z , (Figura 2.3). En el caso de un verdadero excímero tipo Birks, el diagrama indica que a largas distancias de separación entre pirenos (por ejemplo $z > 10 \text{ \AA}$) en el estado basal y en el estado excitado la energía del par no varía en función de la distancia de separación. No obstante a menor separación, por ejemplo alrededor de 4 \AA o menos, la energía del estado basal aumenta rápidamente como resultado de la repulsión entre las moléculas. La Figura 2.3 muestra la aproximación de dos moléculas, una de pireno excitado Py^* y otra de pireno basal Py . Las interacciones enlazantes entre ellas aumentan causando un mínimo de energía en el estado excitado.

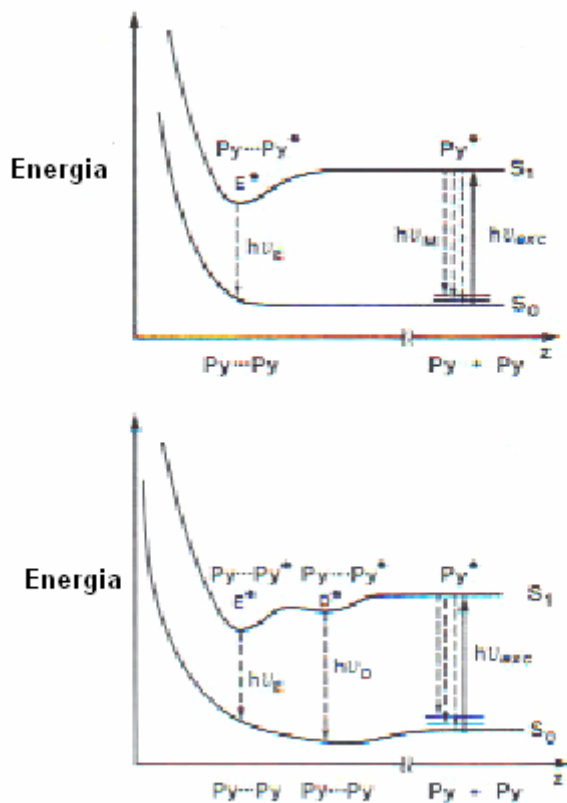


Figura 2.3 Diagramas de energía para la formación de excimeros dinámicos E^* y excimeros estáticos D^*

2.2.2 Parámetros fotofísicos clave del pireno

Los siguientes parámetros fotofísicos son extremadamente útiles para la detección de preasociación de grupos pireno en solución diluida o medios diluidos.

2.2.2.1 El espectro de absorción

En el espectro de absorción, una clara indicación de la preasociación de pirenos es el ensanchamiento de las bandas de absorción, en comparación con sistemas modelo donde el pireno está molecularmente disuelto. Una medida conveniente y

práctica de este ensanchamiento puede obtenerse de la proporción PA de la intensidad de absorción de la banda más intensa (A pico) con respecto al mínimo adyacente que se encuentra a menor longitud de onda (A valle) (ver Figura 2.4). Para compuestos 1-pirenil sustituidos, este valor es por lo regular $PA > 3.0$ en ausencia de preasociación de pirenos. Sin embargo, cuando hay preasociación de pirenos, este valor disminuye en proporción al grado de preasociación existente. El ensanchamiento de las bandas de absorción viene acompañado de ligeros desplazamientos hacia el rojo de las bandas de absorción y una disminución de los coeficientes de extinción (hipocromismo). Estos efectos se ilustran, tomando como ejemplo el caso de soluciones en THF de polimeros con grupos pireno a distintas concentraciones (Figura 2.4).

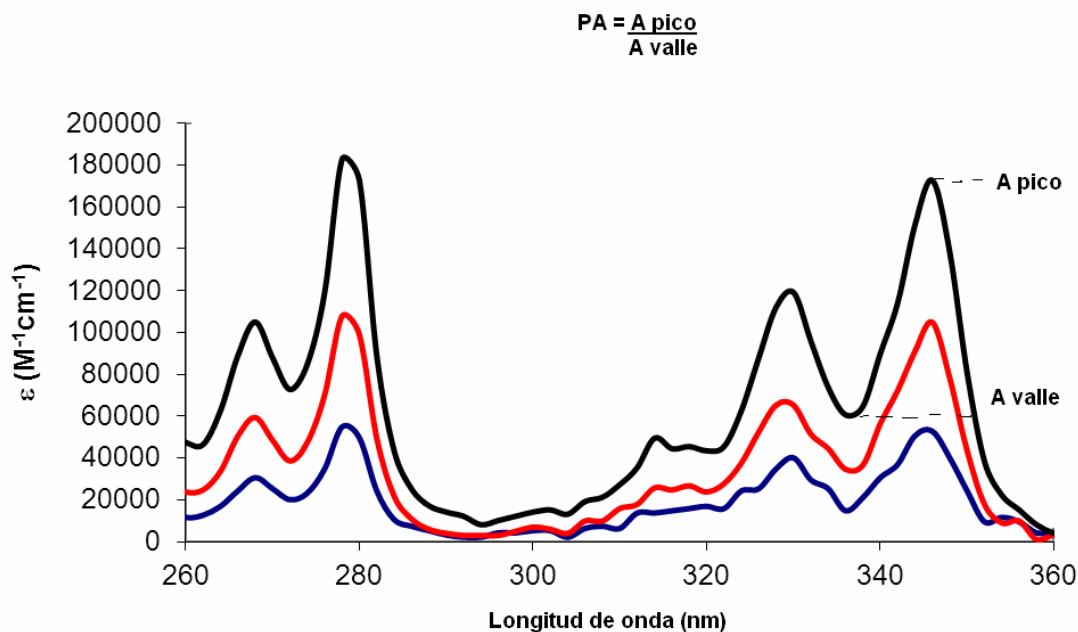


Figura 2.4. Espectro de absorción de polimeros que contienen grupos pirenilo en solución de THF.

2.2.2.2 El espectro de excitación

Los espectros de excitación dan una evidencia determinante de la existencia de interacciones pireno-pireno en el estado basal (excímero estático). Si esto sucede, los espectros de excitación registrados a la longitud de onda de la emisión de monómero y a la longitud de onda de la emisión de excímero son claramente diferentes. Aunque pueden tener características similares, ambos espectros de excitación no pueden superponerse. Por otro lado, cuando existen interacciones pireno-pireno en el estado basal, el espectro registrado a la longitud de onda de emisión de excímero se encuentra desplazado hacia el rojo respecto al registrado para la emisión de monómero. Además, las bandas monitoreadas para la emisión de excímero muestran un ensanchamiento apreciable. La Figura 2.5 muestra los espectros de excitación de pireno en solución diluida de THF. Como se puede ver los espectros de excitación registrados a la longitud de onda de emisión del monómero ($\lambda = 394$ nm) y a la longitud de onda de emisión del excímero ($\lambda = 476$ nm) son idénticos por lo que la naturaleza del excímero es dinámica. En contraste, en la Figura 2.6 se muestran los espectros de excitación del cis-poli(1-etinilpireno), donde los grupos pireno se encuentran muy cerca unos de otros, favoreciendo la existencia de interacciones intramoleculares. Como se puede apreciar, los espectros de excitación de este polímero registrados a la longitud de onda de emisión del monómero ($\lambda = 404$ nm) y a la longitud de onda de emisión del excímero ($\lambda = 560$ nm) son muy diferentes, por lo que en este caso tenemos la presencia de un excímero estático.

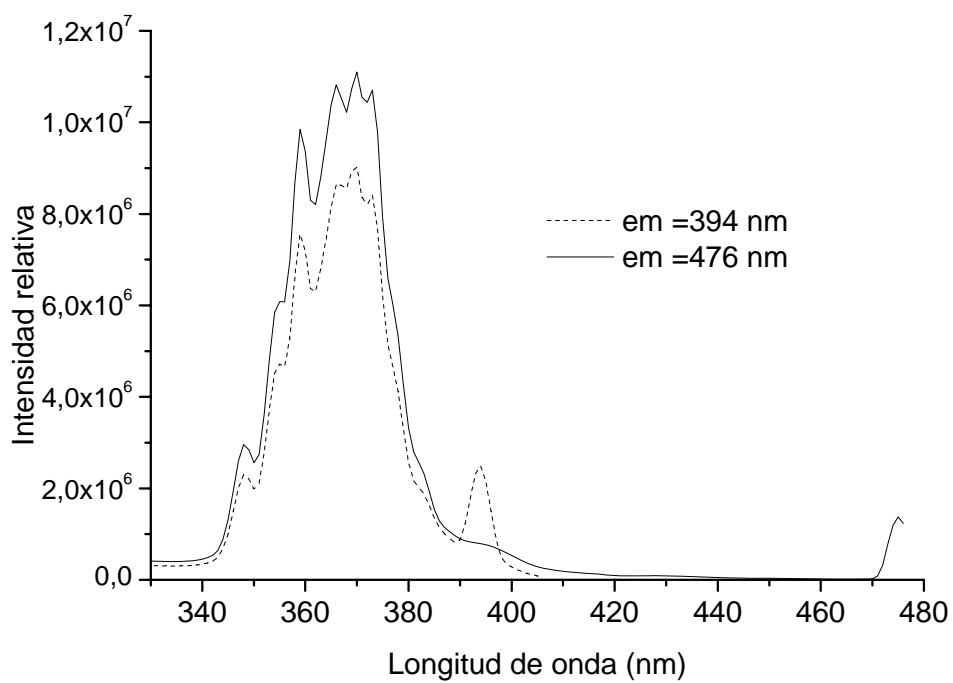


Figura 2.5. Espectros de excitación de una solución diluida de pireno en THF.

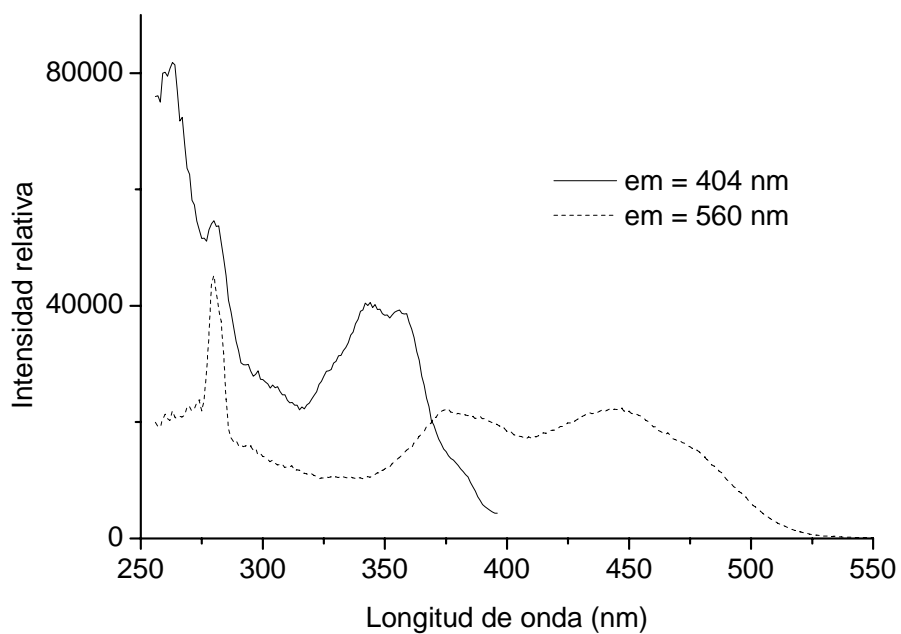


Figura 2.6. Espectros de excitación de cis-poli(1-etilpireno) en solución diluida de THF.

2.2.2.3 El espectro de emisión

El espectro de emisión “steady-state” nos da dos parámetros importantes, la proporción de intensidades I_E/I_M de las intensidades de la emisión de excímero y la emisión de monómero y λ_E , la longitud de onda que corresponde al máximo de emisión de excímero. La selección de la longitud de onda de excitación merece gran consideración. Si fuera posible excitar pirenos preasociados excluyendo los pirenos aislados, o viceversa, el perfil de la emisión de excímero variaría con la longitud de onda de excitación. Esto rara vez se observa, ya que en la mayoría de los casos o casi siempre, el perfil de fluorescencia de la emisión de excímero no se ve afectado aunque la intensidad de la banda de excímero pueda variar con la longitud de onda de excitación. En la Figura 2.7 se muestra el espectro de emisión de una solución diluida de pireno en THF, donde se aprecia únicamente la emisión de monómero entre 390 y 450 nm.

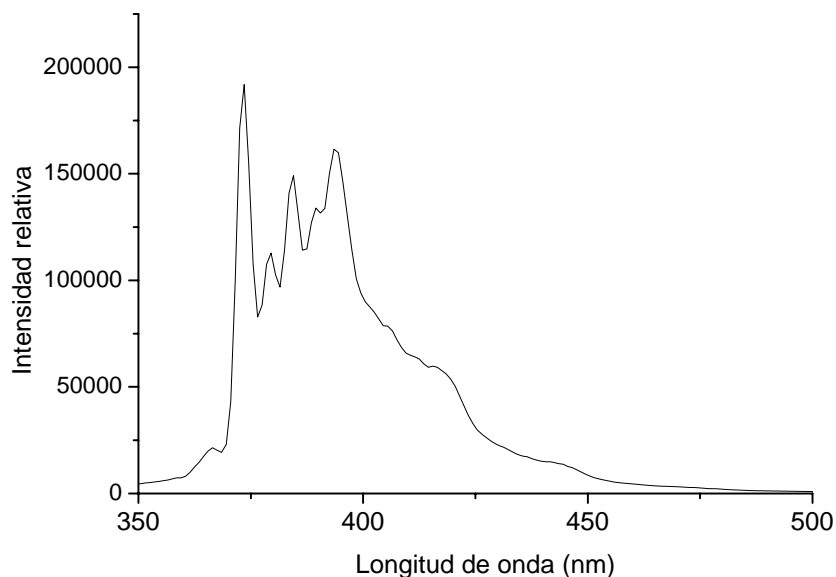


Figura 2.7. Espectro de emisión de pireno en solución diluida de THF.

En contraste, en la Figura 2.7 se puede ver el espectro de emisión de un polímero a base de celulosa con diferentes concentraciones de pireno enlazados covalentemente. Se puede apreciar que aparte de la emisión de monómero aparece una banda de emisión de excímero, cuya intensidad aumenta al aumentar el contenido de pireno.

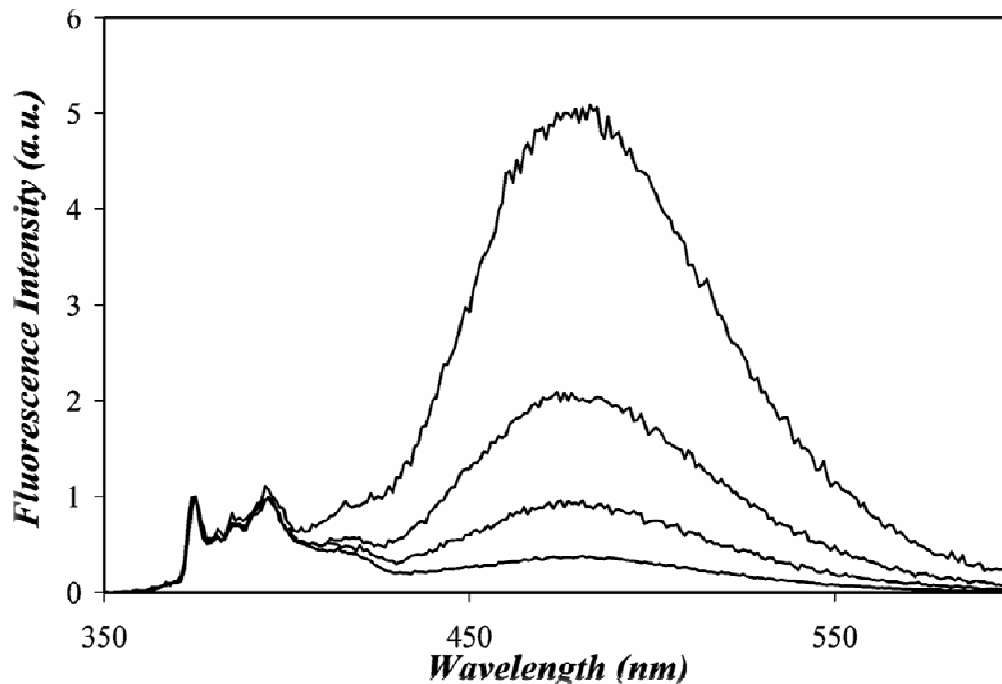


Figura 2.7. Polímeros a base de celulosa con diferentes contenidos de pireno enlazado covalentemente

2.2.2.4 Perfiles de decaimiento de fluorescencia

En un experimento de fluorescencia dinámica, la intensidad de las especies excitadas se monitorea en función del tiempo después del primer pulso de excitación. Si se trata de un excímero dinámico, para la emisión de monómero se observa una pendiente negativa de desactivación, mientras que para la emisión de excímero se aprecia una pendiente positiva para la formación del mismo, seguida

de una pendiente negativa correspondiente a su desactivación. En el caso de un excímero estático donde hay preasociación de pirenos en el estado basal, se observa una pendiente negativa tanto para la emisión de monómero como para la de excímero. En la Figura 2.8 se ilustran los perfiles de desactivación de fluorescencia para una solución concentrada de pireno en THF, a la longitud de onda de emisión de monómero ($\lambda_M = 394$ nm) y a la longitud de onda de emisión de excímero ($\lambda_E = 476$ nm). Se puede apreciar el comportamiento típico de un excímero dinámico. En contraste, en la Figura 2.9 se muestran los perfiles de desactivación para el cis-poli(1-etinilpireno), a la longitud de onda de emisión de monómero ($\lambda_M = 404$ nm) y a la longitud de onda de emisión de excímero ($\lambda_E = 560$ nm), donde se observa el comportamiento esperado para un excímero estático.

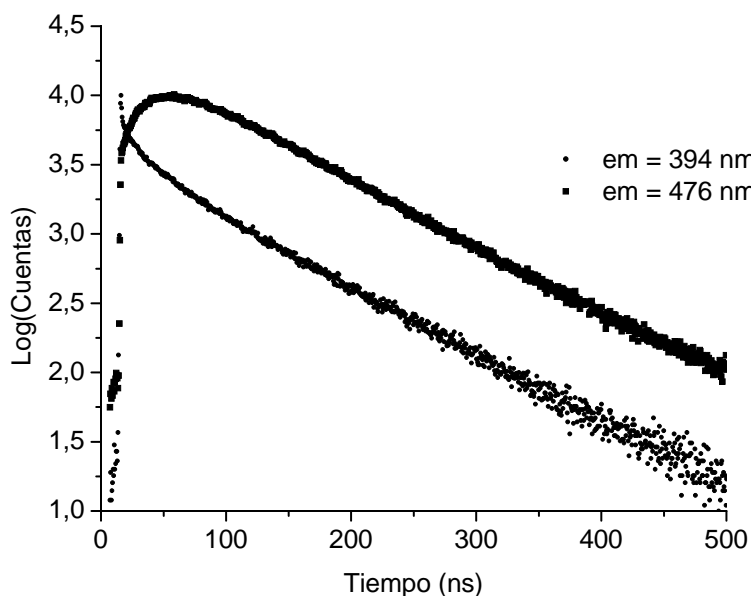


Figura 2.8. Perfiles de decaimiento de fluorescencia para una solución diluida de pireno en THF.

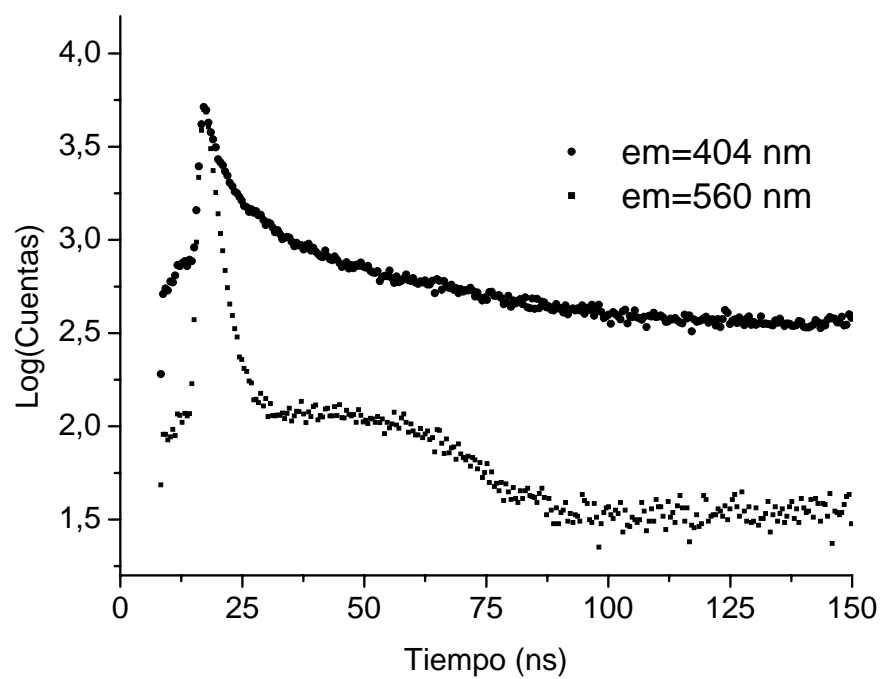


Figura 2.9. Perfiles de decaimiento de fluorescencia para una solución diluida de cis-poli(1-etilpireno) en THF, fijando la emisión a $\lambda_F = 404 \text{ nm}$ y $\lambda_F = 560 \text{ nm}$.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

En el presente trabajo de investigación, el objetivo principal es el estudio de la polimerización frontal (PF) de monómeros acrílicos, en particular la del acrilato de dietilenglicol etil éter (DGEEA), así como el estudio de las propiedades térmicas y ópticas de los polímeros obtenidos, con y sin la incorporación de cromóforos fotoactivos pireno. Esto permitirá la obtención de copolímeros con propiedades ópticas luminiscentes útiles para la elaboración de dispositivos opto-electrónicos.

Asimismo, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar nuevas series de polímeros y copolímeros acrílicos a base de DGEEA, incorporando cromóforos fotoactivos derivados del pireno, tales como el metacrilato del 1-pirenbutanol a través del método de polimerización frontal térmica (PFT).
- Establecer las cantidades necesarias y los tipos de iniciadores que intervienen en el proceso de PF, para cada uno de los monómeros que se van a polimerizar.
- Realizar un estudio de las principales variables que participan en la propagación del frente y la influencia de éstas en las propiedades de los polímeros y copolímeros obtenidos.
- Caracterizar las muestras obtenidas a través de las técnicas espectroscópicas y térmicas correspondientes.

- Estudiar en detalle las propiedades ópticas de los copolímeros fotoactivos obtenidos, mediante espectroscopias de absorción y fluorescencia. Asimismo se estudiará la naturaleza de los excímeros formados.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

El acrilato de dietilenglicol etil éter (DEGEEA, FW = 188.22 g/mol, d = 1.016 g/mL, p.e. = 95 °C) y el peróxido de benzoilo (BPO, FW = 242.23 g/mol, p.f. = 102-105°C) se compraron a la compañía Sigma-Aldrich. El peroxineodecanoato de tert-butilo (Trigonox-23, FW = 244.4 g/mol, d = 0.877 g/mL) se compró a la compañía AkzoNobel. Todos los compuestos, incluyendo el 1-pirenbutanol (producto comercial de Aldrich), se usaron como se recibieron sin una posterior purificación.

4.2 Preparación del acrilato de 1-pirenilbutilo.

La síntesis del monómero marcado con pireno, el acrilato de 1-pirenilbutilo se ilustra en la Figura 4.1.

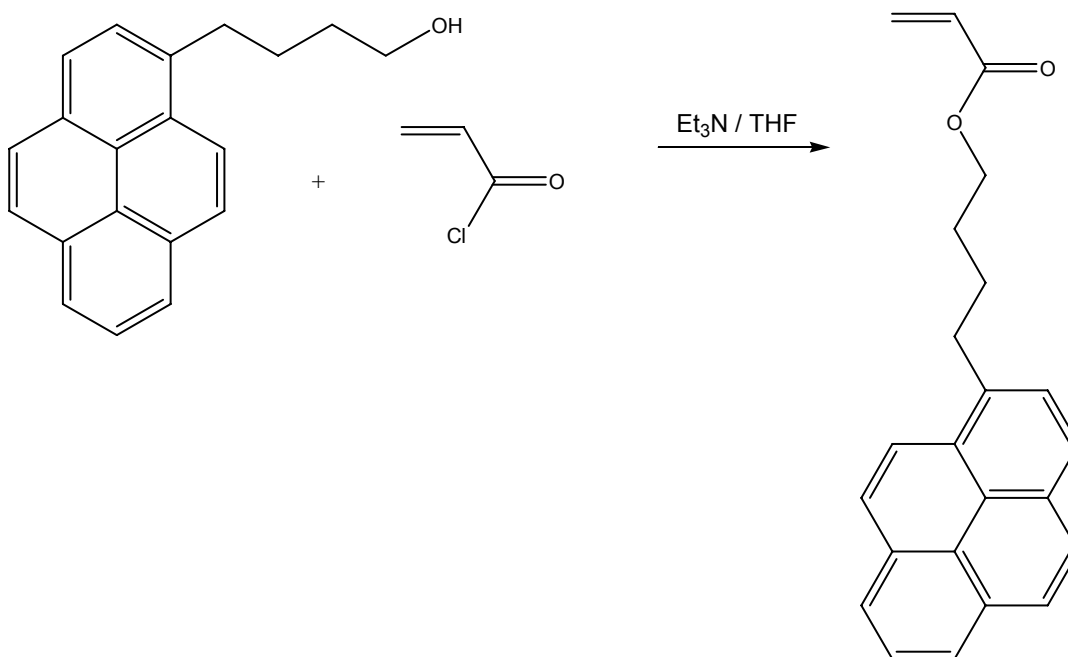


Figura 4.1 Síntesis del acrilato de 1-pirenilbutilo.

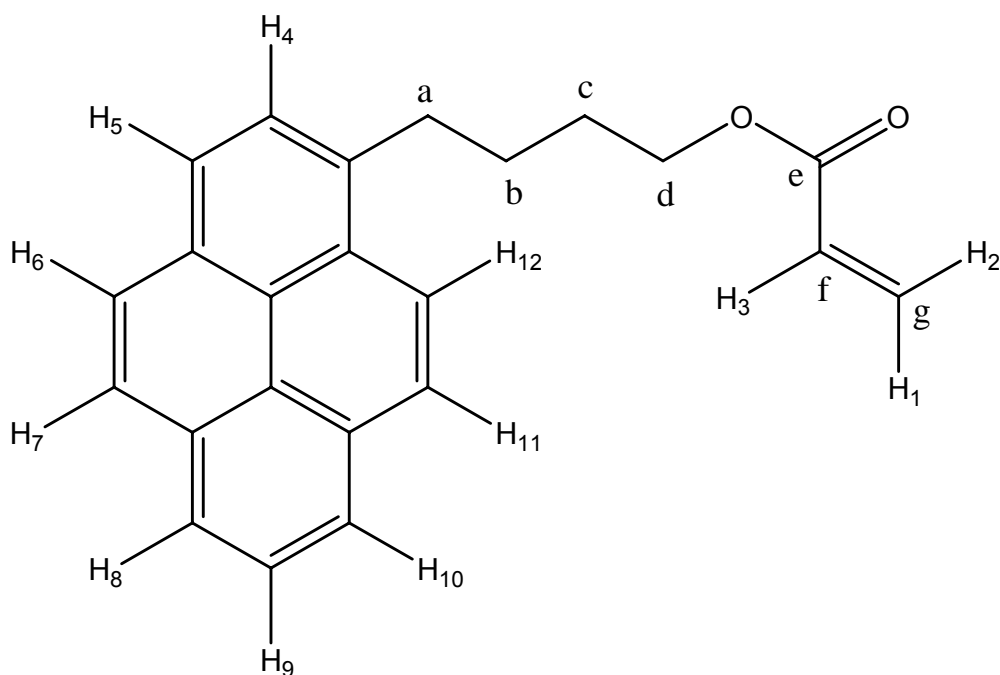
1-Pirenilbutanol (2g, 7.289 mmol) se disolvió en THF destilado (50 mL) bajo atmósfera de argón. Después, con ayuda de una jeringa se adicionó trietilamina anhidra (1.5 mL, 10.6 mmol) a la solución. La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo. Se disolvió cloruro de acrililo (0.713 mL, 8.823 mmol) en THF (5 mL) y se agregó gota a gota por medio de un embudo de adición. La mezcla se dejó reaccionar con agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 3 horas. El producto obtenido se extrajo con cloroformo, se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. Posteriormente, el producto bruto se purificó por cromatografía en columna en sílica gel, usando como eluyente una mezcla hexano-cloroformo 50:50. El acrilato de 1-pirenilbutilo se obtuvo como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 53%.

FTIR (KBr): $\nu = 3090$ (str, C-H aromático y vinílico), 2961 (s, CH₂), 1727 (str, C=O), 1603 (str, C=C aromático), 1337 (str, C-O del éster), 1100 (str, O-CH₂), 852 (fuera de plano, =CH₂ aromático), 802 (fuera de plano, =C-H vinílico) cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz) (Esquema 4.1): $\delta = 8.28-7.26$ (m, 9H, aromático protones H⁴-H¹²), 6.44 (d, 1H, H²), 6.14 (dd, 1H, H³), 5.82 (d, 1H, H¹), 4.25 (t, 2H, OCH₂), 3.40 (t, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.97 (t, 2H, Py-CH₂) y 1.86 (t, 2H, Py-CH₂-CH₂) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz)(Esquema 4.1): $\delta = 166.62$ (1C, C^e), 136.50, 131.64, 131.09, 130.83 (4C, carbones aromáticos), 130.08 (1C, C^g), 128.82, 128.73 (2C, carbones aromáticos), 127.70 (1C, C^f), 127.49, 127.42, 126.85,

126.03, 125.31, 125.22, 125.10, 125.01, 124.92, 123.47 (10C, carbones aromáticos) , 64.58 (1C, C^d), 33.23 (1C, C^a), 28.82(1C, C^c), 28.29 (1C, C^b) ppm.



Esquema 4.1. Asignación de señales para el acrilato de 1-pirenbutilo.

4.3 Método de polimerización frontal

En un tubo de ensayo (16 cm de longitud, 16 mm de diámetro), monómero DEGEEA (5 mL, 28.258 mmol) y la cantidad adecuada de iniciador (Trigonox-23 o BPO, (ver la Tabla 5.1, Capítulo de Resultados y Discusión, donde se ilustran las diversas concentraciones empleadas) se mezclaron a temperatura ambiente hasta que el iniciador se disolvió completamente en el monómero. Se usaron diferentes concentraciones de iniciador: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0 y 10% en peso con respecto a la concentración de DEGEEA. Después, los tubos de ensayo se calentaron localmente en la parte superior de la solución empleando la punta de un caudín de soldadura como fuente de calentamiento, hasta que se observó la formación de un frente de propagación. El calor liberado durante la conversión del monómero a polímero fue el responsable de la formación del

frente propagante, capaz de auto-sostenerse y desplazarse a lo largo del tubo de reacción. Las velocidades de propagación del frente (V_f) se calcularon midiendo la distancia recorrida por el frente en un tiempo dado y se expresan en centímetros por minuto (cm min^{-1}) en la sección de Resultados y Discusión. Los polímeros marcados con pireno se sintetizaron de manera similar, usando las cantidades adecuadas de DGEEA y acrilato de 1-pirenilbutilo.

Se determinaron los perfiles de temperatura usando un termopar de tipo J colocado dentro de la mezcla de monómero a 1 cm (± 0.5 cm) del fondo del tubo. Dicho termopar se conectó a un termómetro de barrido digital (Digi-Sense 69200-00) para medición y lectura de la temperatura. La posición del frente, visible fácilmente a través de las paredes del tubo, se midió en función del tiempo. Los tiempos de polimerización fueron del orden de minutos. Los polímeros formados se retiraron de los tubos de ensayo y se analizaron por DSC para determinar el grado de conversión de acuerdo a la fórmula que se muestra en la página 41, y los valores de temperatura de transición vítrea T_g . En el caso de los polímeros marcados con pireno, las muestras se pulverizaron y se purificaron mediante extracción soxhlet con metanol para remover trazas de acrilato de 1-pirenilbutilo remanente.

4.4 Método de polimerización en masa

En un tubo de ensayo (16 cm de longitud, 16 mm de diámetro), se mezclaron las cantidades adecuadas de monómero DEGEEA e iniciador (Trigonox-23) a temperatura ambiente hasta que todo el iniciador se disolvió en el monómero. Se usaron diferentes concentraciones de Trigonox-23: 0.5, 1.0 y 2.0% en peso

con respecto a la del monómero principal DEGEEA. Posteriormente, los tubos que contenían la mezcla de reacción se calentaron en un baño de aceite a 60°C. La polimerización se monitoreó mediante cromatografía en capa fina y la reacción se completó al cabo de 3 horas.

4.5 Caracterización del monómero fluorescente y los polímeros marcados con pireno.

Los espectros de infrarrojo FTIR de los monómeros y de los polímeros correspondientes se registraron en un espectrofotómetro Spectrum 100 (Perkin Elmer PRECISELY) en pastilla de KBr para el monómero fluorescente y los polímeros marcados con pireno, y en película para el monómero DGEEA. La polimerización de las muestras se confirmó comparando los espectros de infrarrojo FTIR de los polímeros con los de los monómeros. Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN del monómero marcado en solución de CDCl_3 se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrometro Bruker Avance 400 MHz, operando a 400 MHz y 100 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente.

Las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos se estudiaron, determinando la temperatura de transición vítrea T_g . Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un aparato DSC 2910 TA Instrument. Para cada muestra, se realizaron dos corridas consecutivas bajo atmósfera inerte de -85 a 150 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Además, se determinaron los porcentajes de conversión del monómero, así como los valores de T_g a partir de la primera

corrida. En todos los casos, la conversión fue prácticamente cuantitativa y se calculó empleado la siguiente ecuación:

$$(\%) = [1 - (\Delta H_r / \Delta H_t)] \cdot 100$$

Donde ΔH_r (residual) es el área bajo la curva obtenida para la polimerización residual después de la primera corrida, y ΔH_t (total) es el área bajo la curva cuando la polimerización se llevó a cabo en el instrumento de DSC.

Para el estudio de las propiedades ópticas nos vimos en la necesidad de preparar películas de los polímeros en estudio. Dichas películas de polímero se prepararon polimerizando una mezcla con las cantidades apropiadas de monómero, monómero marcado e iniciador, depositada sobre un sustrato de cuarzo. Todas las muestras se calentaron en una parrilla durante 3 horas a una temperatura de 60°C.

Los espectros de absorción y fluorescencia del monómero marcado con pireno se registraron usando THF (grado espectrofotométrico). Antes de usarlo, se verificó que la emisión de este disolvente fuera nula en la región de interés y así fue. Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis (modelo 8452A) en película para los polímeros y en solución para el monómero marcado con pireno (concentración 10^{-5} M), empleando celdas de cuarzo de 1 cm de ancho. Se verificó que la ley de Beer-Lambert se cumpliera para la solución de monómero pirénico en las concentraciones de trabajo.

Los espectros de Fluorescencia con corrección de detección se realizaron en un instrumento Fluorolog-3 Spectrophotometer con una configuración especial FL3-11, la cual está diseñada para registrar simultáneamente dos corridas de emisión (T-shape). La solución de monómero marcado con pireno (concentración 10^{-6} M) se excitó a la longitud de onda de absorción máxima $\lambda = 345$ nm. Para los polímeros marcados con pireno, los espectros de emisión se registraron en película, excitando esta misma longitud de onda.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la Figura 5.2, podemos notar que la polimerización frontal tiene lugar de manera exclusiva, ya que en todos los casos la velocidad del frente aumenta linealmente en función del tiempo. De hecho, no se observaron desviaciones de la linealidad, lo cual demostró que no ocurre polimerización espontánea indeseable durante este proceso. Los mejores resultados se obtienen con una concentración de Trigonox-23 de 10% en peso.

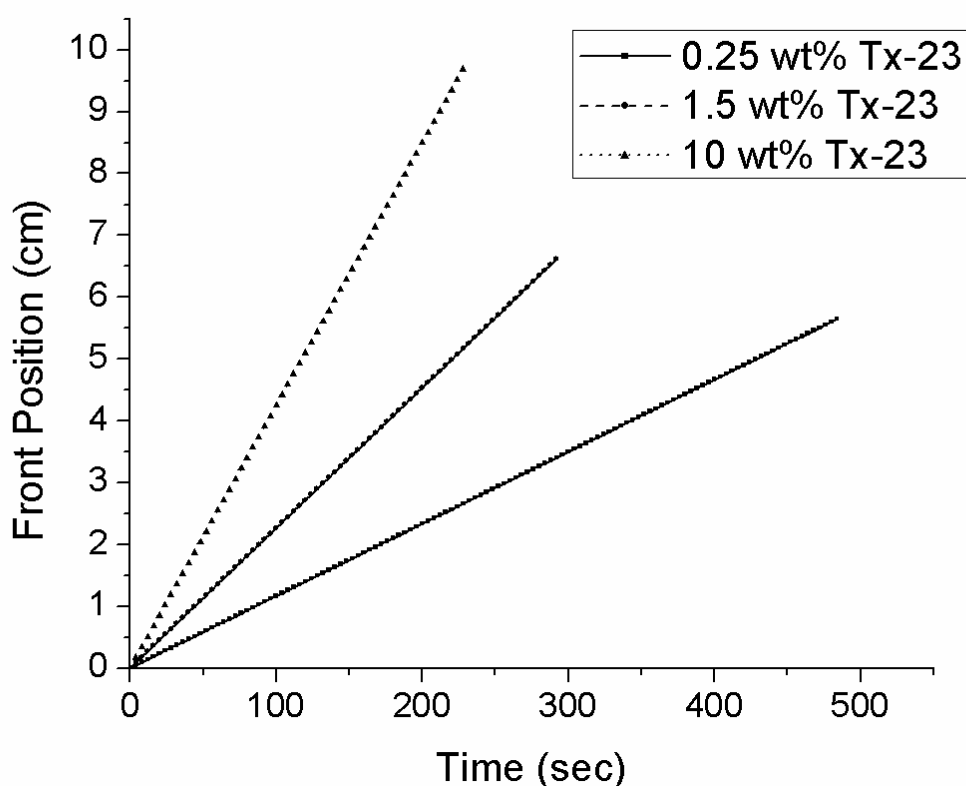


Figura 5.2. Posición del frente vs tiempo para la polimerización frontal de DEGEEA, empleando 0.25 (____), 1.5 (- - -) y 10% (.....) en peso de Trigonox-23 como iniciador.

Cuando el Trigonox-23 se usa como iniciador radicalario, se observa la aparición de frentes de propagación bien definidos y homogéneos. Sin embargo, cuando se usa peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador, se percibe la formación de burbujeo no deseado durante el proceso de polimerización frontal, lo cual afecta notablemente la morfología del polímero

obtenido, dando como resultado la obtención de muestras porosas y heterogéneas. Desafortunadamente, las velocidades del frente de propagación en la polimerización frontal del monómero DEGEEA son muy difíciles de medir cuando se usa BPO como iniciador, debido a que tiene lugar la formación de un burbujeo excesivo en la mezcla de reacción.

Por otro lado, se midieron las temperaturas máximas alcanzadas durante el proceso (T_{max}) en función de la cantidad de iniciador. Los perfiles de temperatura para la polimerización frontal de DEGEEA usando diferentes concentraciones de Trigonox-23 se muestran en la Figura 5.3. En estos perfiles, se observa un aumento drástico de temperatura de reacción en el intervalo comprendido entre 200 y 500 segundos para todas las muestras. La parte horizontal de las curvas de T_{max} confirmó nuevamente que el proceso de polimerización frontal ocurre de manera exclusiva, sin la presencia de polimerización espontánea como proceso parásito. Como era de esperarse, el valor más alto de T_{max} se observó para el polímero que se obtuvo con la máxima concentración de iniciador (Figura 5.3).

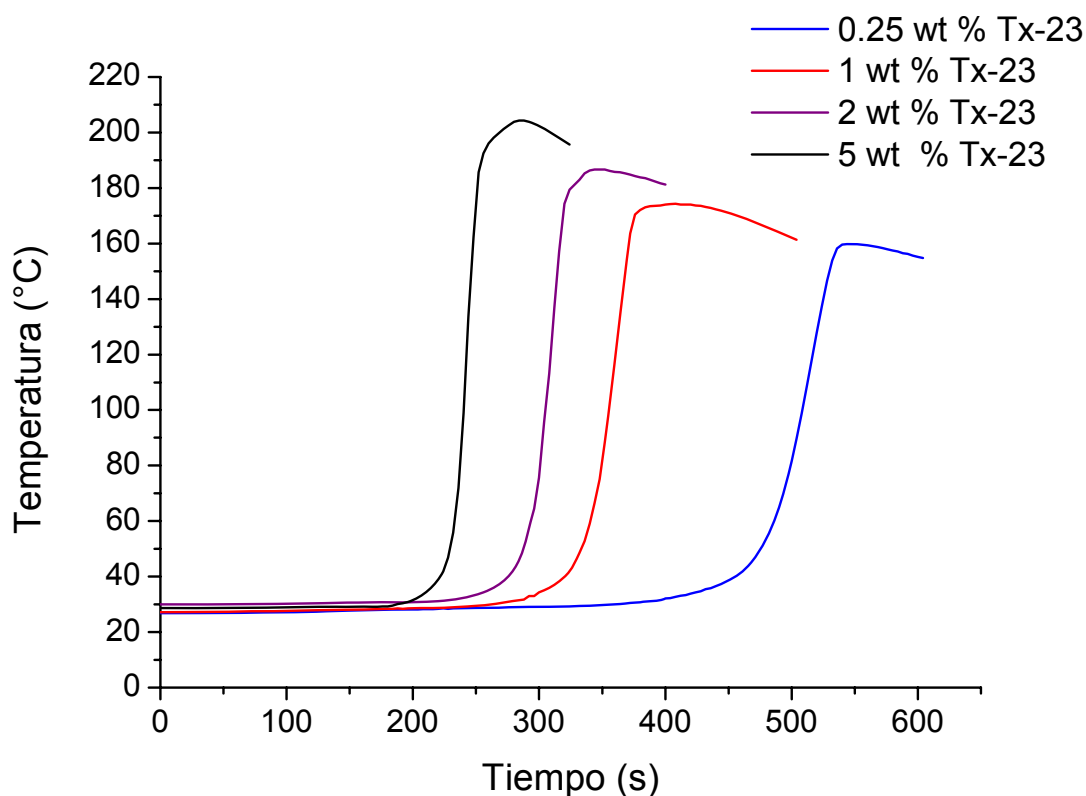


Figura 5.3. Perfiles de temperatura (temperatura vs tiempo) para la polimerización frontal de DEGEEA, empleando diferentes concentraciones de Trigonox-23 (0.5, 1, 2 and 5% peso) como iniciador.

Por otro lado, se estudió la influencia de la cantidad de iniciador Trigonox-23 en la velocidad del frente de propagación (V_f), empleando concentraciones que van desde 0.5 hasta 10 % en peso (Figura 5.4). Como se puede notar, el valor de V_f aumenta con el incremento en la cantidad de iniciador. No obstante, cuando las concentraciones de Trigonox-23 van más allá del 5% en peso, se observa el mismo comportamiento con un valor máximo de V_f de 0.0425 cm s^{-1} o 2.55 cm min^{-1} .

Por otro lado, se monitoreó la temperatura máxima (T_{\max}) de las muestras en función de la concentración de iniciador (Figura 5.5). Como se esperaba, los valores de T_{\max} aumentan al incrementar la concentración de iniciador. Sin embargo, se observó una disminución en el valor de T_{\max} cuando se usaron cantidades de Trigonox-23 mayores al 5% en peso, lo cual se atribuye a una disminución en la viscosidad de la mezcla de reacción al formarse cadenas de menor peso molecular.

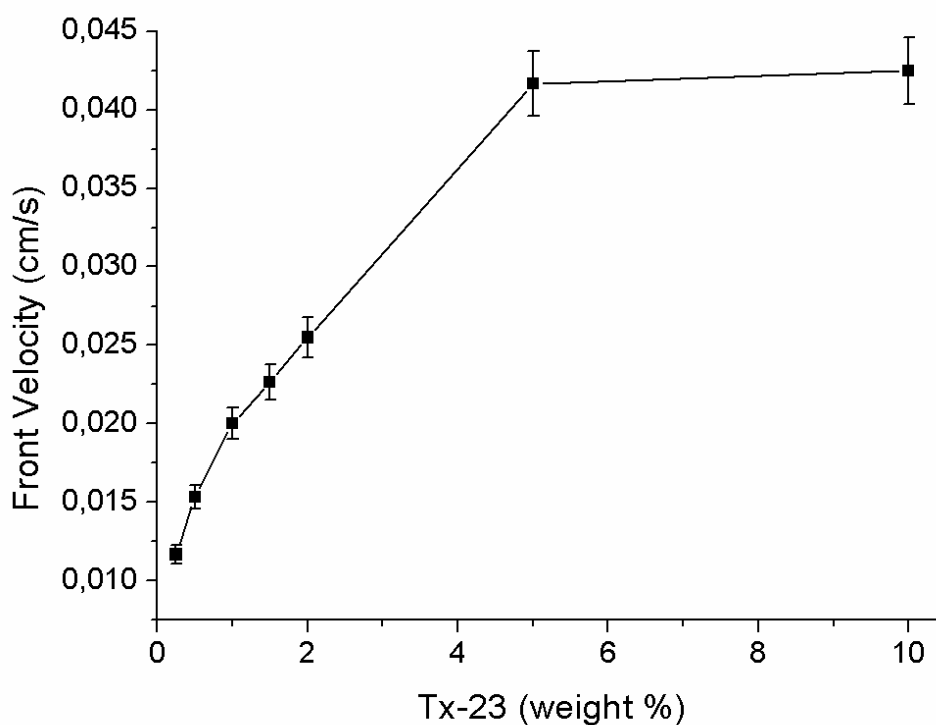


Figure 5.4. Velocidad del frente vs concentración de iniciador para la polimerización frontal de DEGEEA, empleando 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 y 10 % en peso de Trigonox-23 como iniciador.

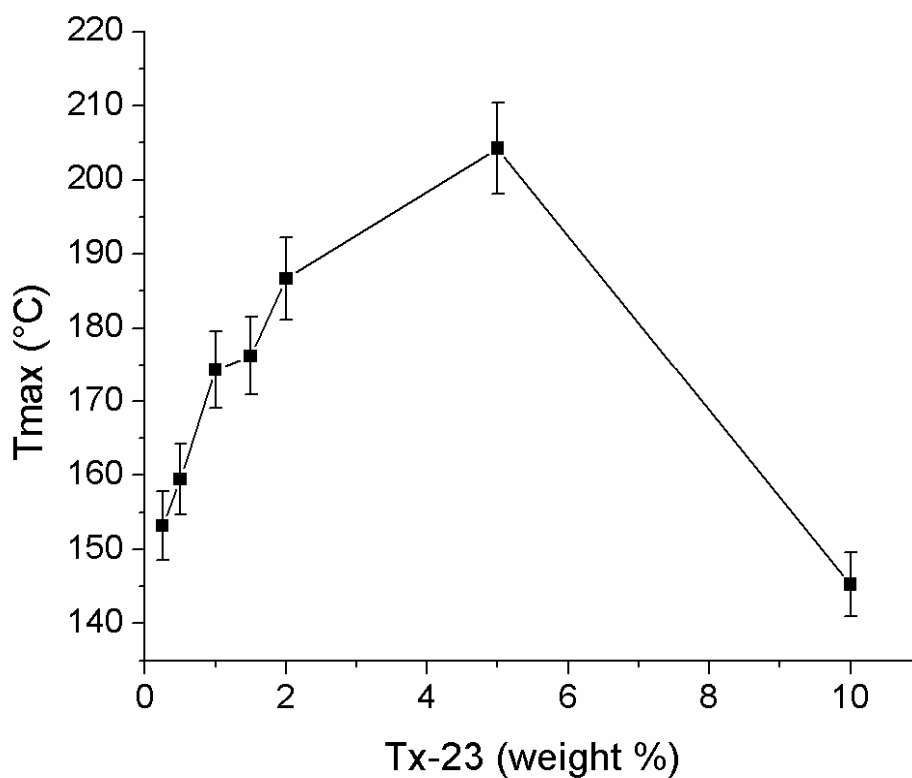


Figura 5.5. Temperatura máxima (T_{max}) vs concentración de iniciador (Trigonox-23) para la polimerización frontal de DEGEEA.

También, se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las muestras de poli(DGEEA) obtenidas y se analizaron en función de la concentración de iniciador (Tabla 5.1). Como se puede apreciar, los valores de T_g de los polímeros no cambiaron significativamente, y varían entre -70 y -60 °C, mostrando una ligera disminución a mayores concentraciones de iniciador, ya que se obtienen polímeros de menor peso molecular.

Finalmente, todas las muestras se analizaron por DSC para determinar el grado de conversión, encontrándose que las conversiones eran prácticamente cuantitativas con valores entre el 99.7 y el 99.9%. La entalpía total (ΔH_t) y la temperatura máxima (T_{max}) se determinaron a partir de la primera corrida o “thermal scan”, mientras que los valores de entalpía remanente (ΔH_r) y la temperatura asociada a ésta (T_2) se determinaron a partir de la segunda corrida. A partir de estos datos se calculó el grado de conversión de acuerdo a la ecuación mostrada en la pagina 41. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Grado de conversión del DEGEEA en función de la concentración de Trigonox-23.

Trigonox-23 (% peso)	Entalpía Residual ΔH_r (J/g)	Entalpía Total ΔH_t (J/g)	Grado de Conversion (%)	Tg (°C)
0.25	-1.02	-391.8	99.73	-60
0.5	-0.19	-267.3	99.99	-65
1	-0.03	-318.5	99.99	-64
1.5	-0.04	-405.6	99.99	-68
2	-0.08	-408.1	99.99	-72
5	-0.01	-406.1	99.99	-70
10	-0.07	-446.1	99.99	-68

Los valores de conversión obtenidos en las reacciones de polimerización frontal con Trigonox-23 usando bajas concentraciones de este iniciador se compararon con los obtenidos con BPO; los resultados se muestran en la Tabla

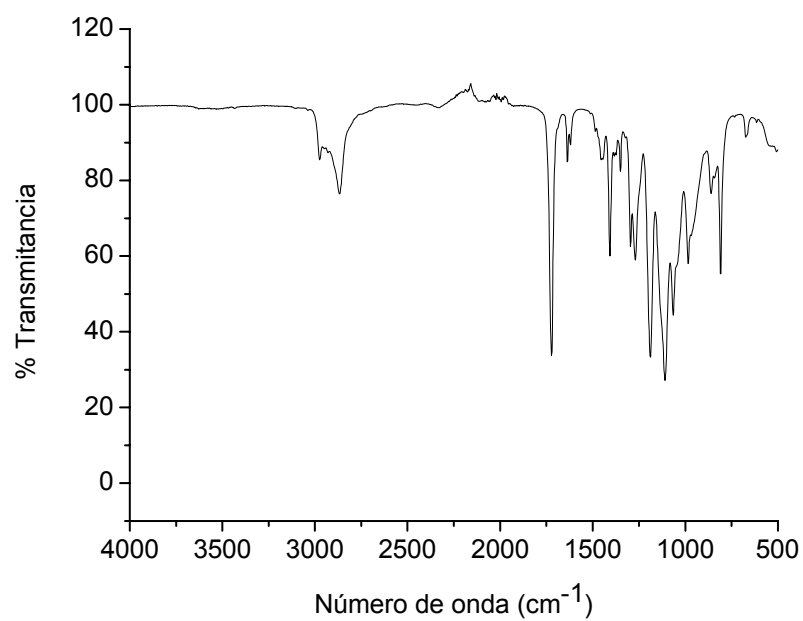
5.2. Como podemos ver, el uso de Trigonox-23 da valores de conversión superiores a los obtenidos con el iniciador radicalario tradicional BPO.

Tabla 5.2. Comparación entre la polimerización frontal de DEGEEA, usando BPO vs Trigonox-23.

Iniciador (% peso)	Entalpía Residual ΔH_r (J/g)	Entalpía Total ΔH_t (J/g)	Conversión (%)	Tg (°C)
BPO (1%)	-68.52	-400.3	82.88	-57
Tx-23 (1%)	-0.03	-318.5	99.99	-64
BPO (2%)	-119	-413.6	71.18	-55
Tx-23 (2%)	-0.08	-408.1	99.99	-72

Los espectros FTIR del monómero DEGEEA y el poli(DGEEA) obtenidos se muestran en la Figura 5.6. Si analizamos el espectro del monómero DEGEEA (Figura 5.6a), podemos observar una serie de bandas stretching a 2979, 2868 (CH₂), 1719 (C=O), 1635 (C=C), 1292 (C-O éster), 1189, 1109, 1061 (C-O éteres) y una bending a 982 (=C-H, fuera de plano) cm⁻¹. En el espectro FTIR del poli(DEGEEA) (Figura 5.6b) la banda a 1635 cm⁻¹ debida al enlace C=C disminuye notablemente en intensidad con respecto a la observada en el espectro FTIR del monómero DEGEEA, lo cual confirma que la polimerización frontal (PF) tuvo lugar. Además, en el espectro del polímero poli(DEGEEA) la banda a 1292 (str, C-O del éster) es menos intensa y además se observa una banda ancha a 1105 cm⁻¹, que proviene de los enlaces C-O presentes en los segmentos de di(etilenglicol).

A)



B)

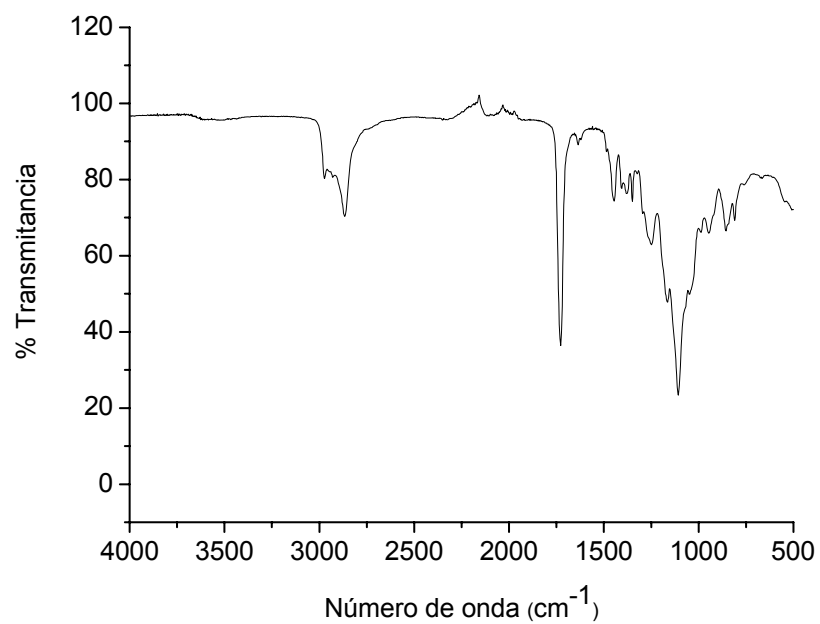


Figura 5.6. Espectros FTIR de a) Monómero DEGEEA y b) Poli(DEGEEA)

5.2 Síntesis de polímeros luminiscentes que contienen unidades de pireno.

En el presente trabajo se llevó a cabo la copolimerización del monómero DEGEEA en presencia del co-monómero fluorescente acrilato de 1-pirenilbutilo (PyBuAc) (Figura 5.7). El monómero marcador fluorescente PyBuAc se preparó, haciendo reaccionar el 1-pirenilbutanol en presencia de cloruro de acrililo, usando trietilamina como catalizador y THF anhidro como disolvente para dar el producto deseado. El acrilato de 1-pirenilbutilo se obtuvo como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 53%. La síntesis de este monómero se ilustra en la Figura 5.7.

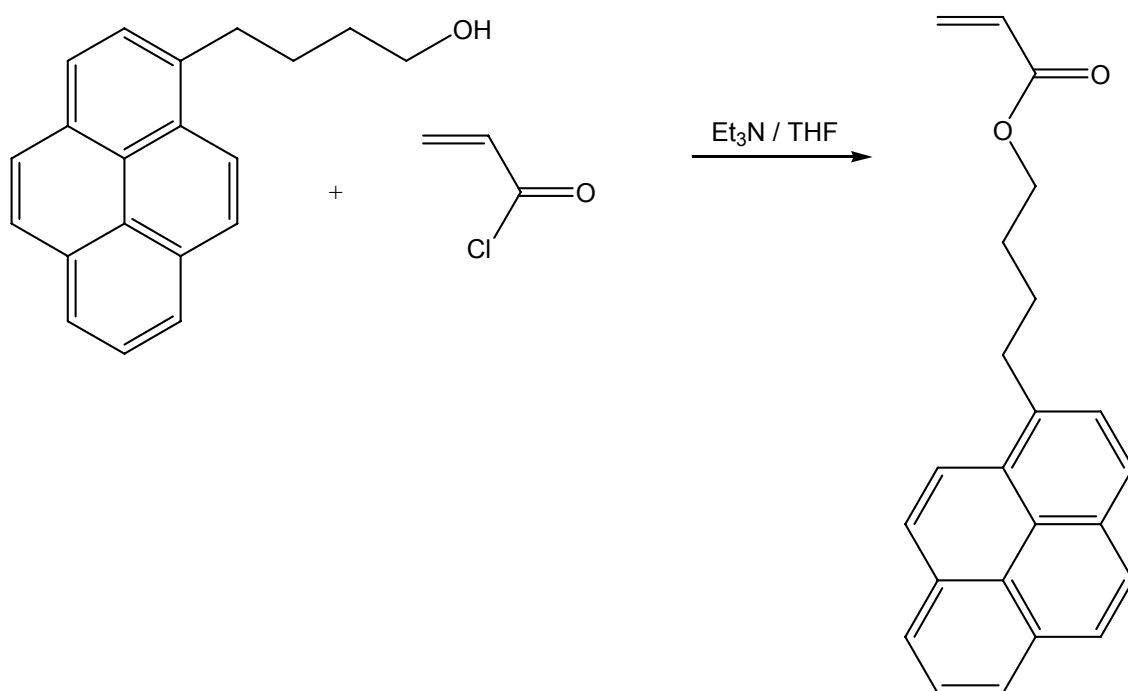


Figura 5.7 Obtención del acrilato de 1-pirenilbutilo (PyBuAc).

El monómero marcado PyBuAc se caracterizó mediante espectroscopias FTIR ¹H y ¹³C RMN para confirmar su estructura. El espectro FTIR en pastilla de KBr

mostró las bandas debidas a los grupos funcionales presentes en la molécula a 3090 (s, C-H aromático y vinílico), 2961 (str, CH₂), 1727 (str, C=O), 1603 (str, C=C aromático), 1337 (str, C-O del éster), 1100 (str, O-CH₂), 852 (fuera de plano, =C-H aromático) y 802 (fuera de plano, =C-H vinílico) cm⁻¹.

Por otro lado, el espectro ¹H RMN del PyBuAc (Figura 5.8) mostró las señales debidas a los protones aromáticos presentes en el pireno a $\delta = 8.28-7.26$ (m, 9H, protones aromáticos H⁴-H¹²), seguidas de las señales debidas a los protones vinílicos que aparecen a 6.44 (d, 1H, H²), 6.14 (dd, 1H, H³), 5.82 (d, 1H, H¹). Finalmente, se aprecian las señales debidas a los metilenos presentes en la molécula a 4.25 (t, 2H, OCH₂), 3.40 (t, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.97 (t, 2H, Py-CH₂) y 1.86 (t, 2H, Py-CH₂-CH₂) ppm.

Asimismo, el espectro ¹³C RMN del PyBuAc (Figura 5.9) mostró 19 señales debidas a los diferentes tipos de carbonos aromáticos y vinílicos presentes en la molécula a $\delta = 166.62, 136.50, 131.64, 131.09, 130.83, 130.08, 128.82, 128.73, 127.70, 127.49, 127.42, 126.85, 126.03, 125.31, 125.22, 125.10, 125.01, 124.92$ y 123.47. Por último, se aprecian 4 señales debidas a los metilenos del segmento butilo que aparecen a 64.58, 33.23, 28.82 y 28.29 ppm.

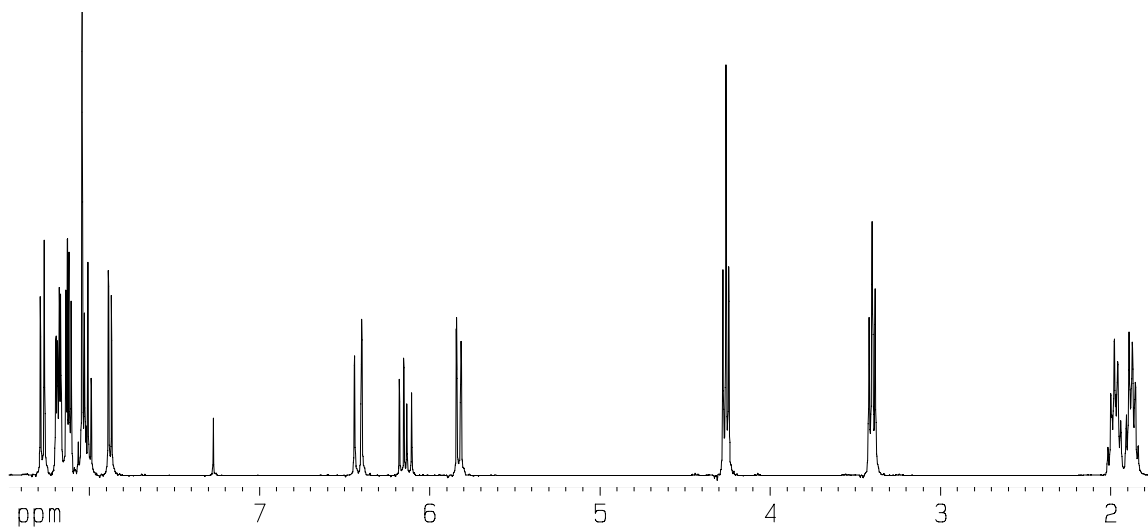


Figura 5.8 Espectro ^1H RMN del monómero PyBuAc en CDCl_3 .

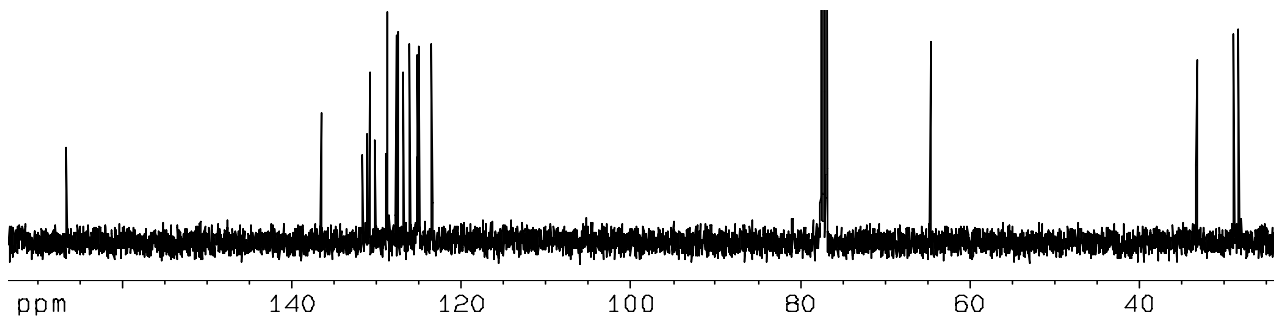


Figura 5.9 Espectro ^{13}C RMN del monómero PyBuAc en CDCl_3 .

Para la síntesis de los copolímeros fluorescentes vía polimerización frontal (Figura 5.10), se usó la metodología antes descrita, pero esta vez en presencia de diferentes cantidades de PyBuAc: 1, 2, 5 y 10% peso, conservando la concentración de Trigonox-23 constante e igual al 5% peso, ya que con esta concentración se obtuvieron buenas velocidades de propagación del frente Vf.

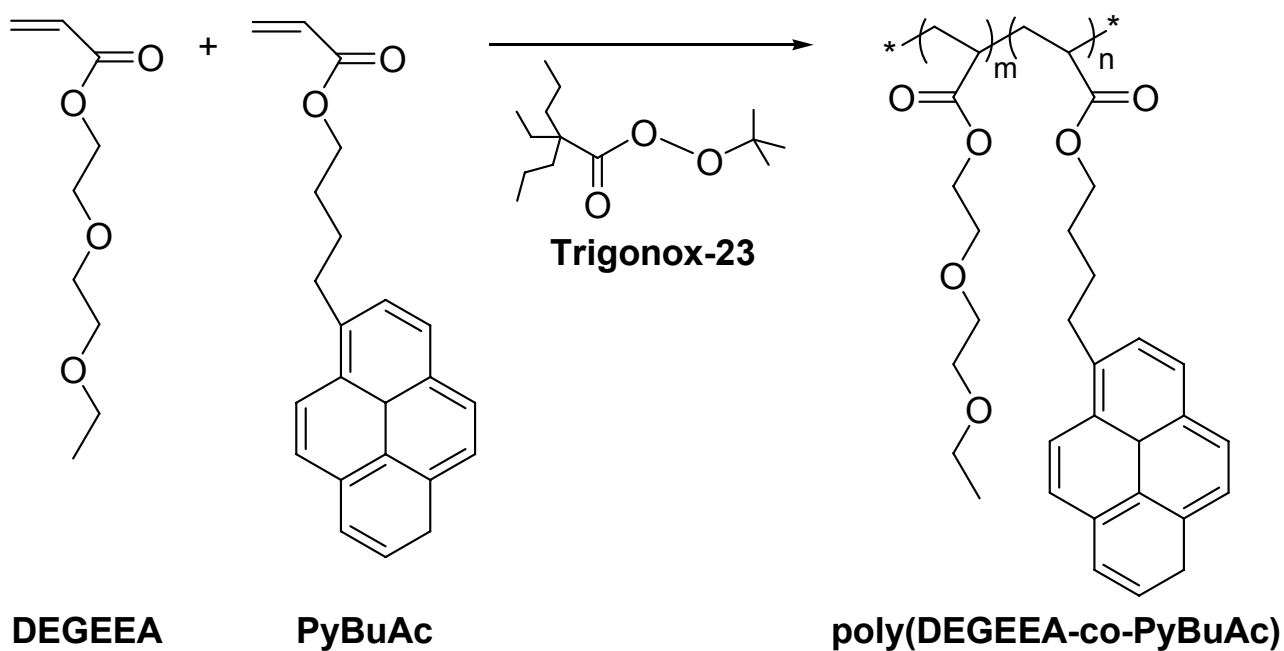


Figura 5.10 Copolimerización del monómero DGEEA con PyBuAc vía polimerización frontal, usando Trígonox-23 como iniciador.

La obtención de los polímeros marcados con pireno poli(DEGEEA-co-PyBuAc) se confirmó mediante espectroscopia FTIR (Figura 5.11). Las bandas prominentes que aparecen a 852 y 708 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$ aromático, fuera de plano) indican que el monómero marcado con pireno se incorporó exitosamente a las cadenas poliméricas de poli(DEGEEA).

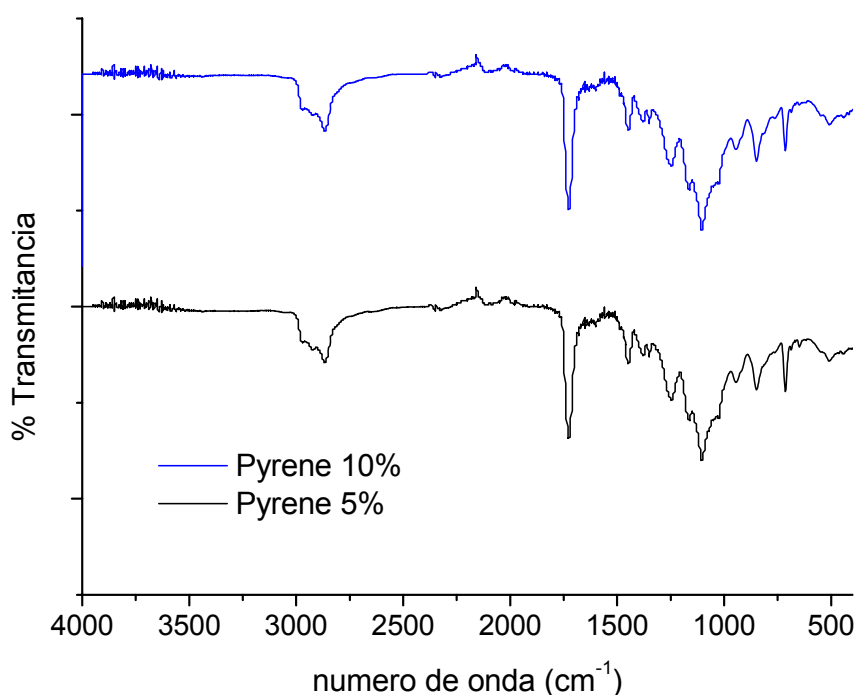


Figura 5.11 Espectros FTIR de poli(DGEEA-co-PyBuAc) (5 y 10% peso).

5.3 Propiedades ópticas de los polímeros obtenidos.

Dado que los polímeros obtenidos por polimerización frontal (FP) y los obtenidos por polimerización en masa exhiben propiedades ópticas prácticamente idénticas, se prepararon películas, polimerizando mezclas con la proporción adecuada de monómero/monómero marcado/iniciador, depositadas sobre un sustrato de cuarzo. Las propiedades ópticas de los copolímeros obtenidos se estudiaron por espectroscopias de absorción y fluorescencia y los resultados se resumen en la Tabla 5.3. Por otro lado, los espectros de absorción normalizados del monómero PyBuAc en solución de THF y de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) en película se muestran en la Figura 5.12.

Tabla 5.3 Propiedades ópticas de los copolímeros
poli(DGEEA-co-PyBuAc)

Polímero	Absorción λ_{\max} (nm)	Emisión de monómero λ_M (nm)	Emisión de excímero λ_E (nm)	I_M/I_E
poli(DGEEA-co-PyBM) 1% pireno	345	377-398	-	-
poli(DGEEA-co-PyBM) 2% pireno	345	377-398	485	4.82
poli(DGEEA-co-PyBM) 5% pireno	ND	402-423	495	1.70
poli(DGEEA-co-PyBM) 10% pireno	ND	402-423	495	1.57

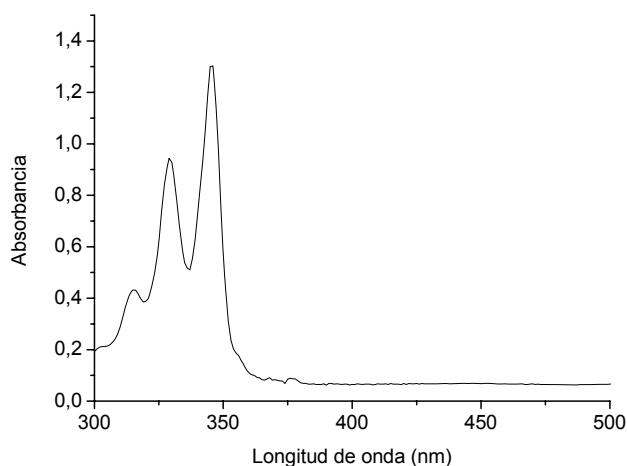
ND. No determinada debido a la saturación

I_M/I_E Relación de intensidades entre la banda de emission de “monómero” y la banda de emisión de excímero.

Como se puede observar, el monómero PyBuAc (Figura 5.12a) muestra una banda estructurada bien definida a $\lambda = 345$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno. En el espectro de absorción de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) (Figure 5.12b), también se observa esta banda, pero sufre un ensanchamiento notable debido al alto contenido de pireno, lo que da origen a interacciones intermoleculares pireno-pireno. De acuerdo con F.M. Winnik,⁴⁴ si la proporción de intensidades entre el pico (A_{Pico}) y el valle (A_{Valle}) de esta banda es $A_{\text{Pico}}/A_{\text{Valle}} < 3$, existe una preasociación de cromóforos pireno en el estado basal. Esta regla se aplica para polímeros que contienen unidades de

pireno disueltos en solución. Dado que nuestros polímeros obtenidos se analizaron en estado sólido (solución sólida), en las muestras con el mayor contenido de pireno (5 y 10%) se observó una saturación en esta banda. En contraste, en los polímeros que poseen un menor contenido de pireno (1 y 2%) se aprecia la presencia de una banda de absorción bien estructurada.

A)



B)

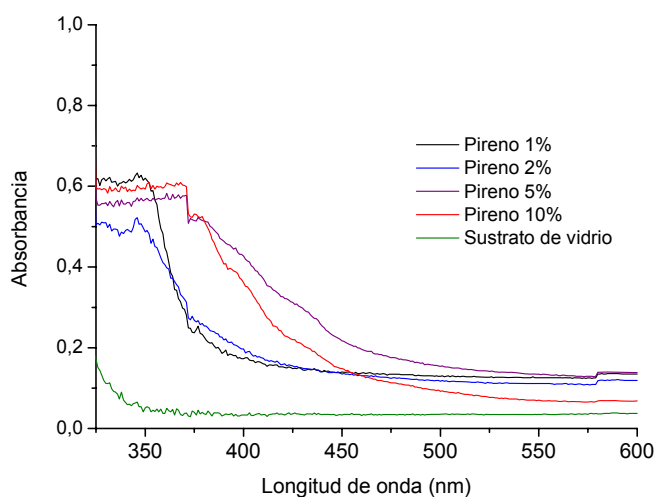
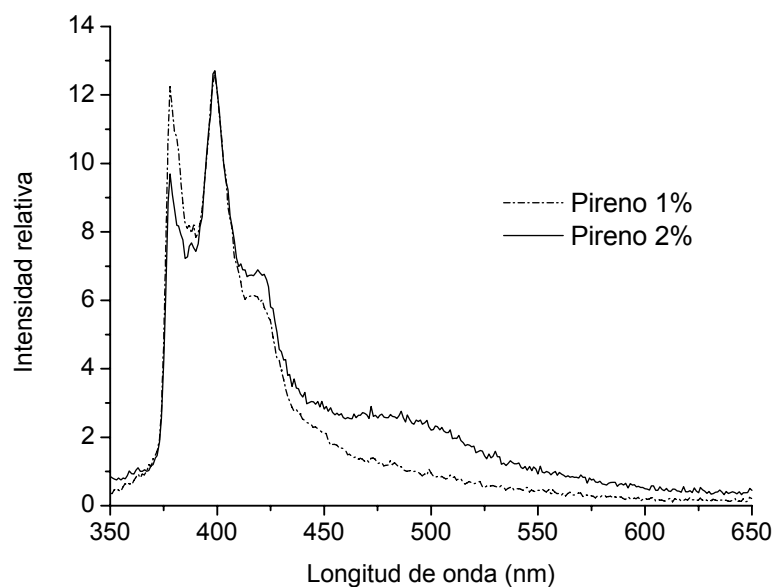


Figura 5.12. Espectros de absorción de a) Monómero PyBuAc y b) Copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc).

Por otro lado, los espectros de fluorescencia de los polímeros marcados con diferentes concentraciones de pireno se registraron en película delgada a temperatura ambiente, excitando a $\lambda = 345$ nm (Figura 5.13).

A)



B)

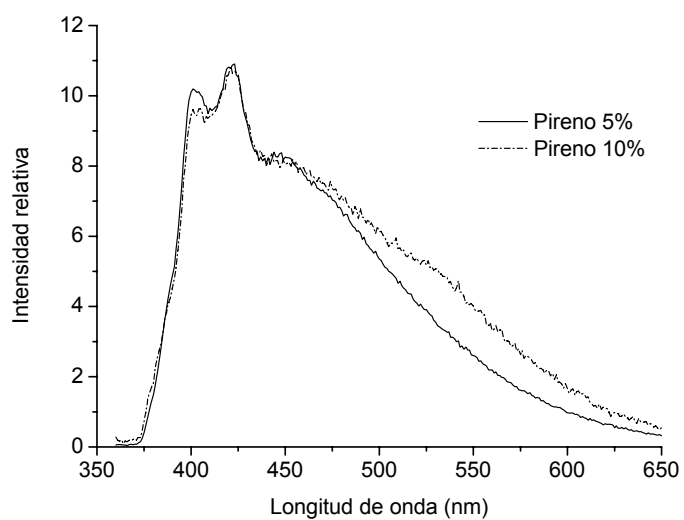
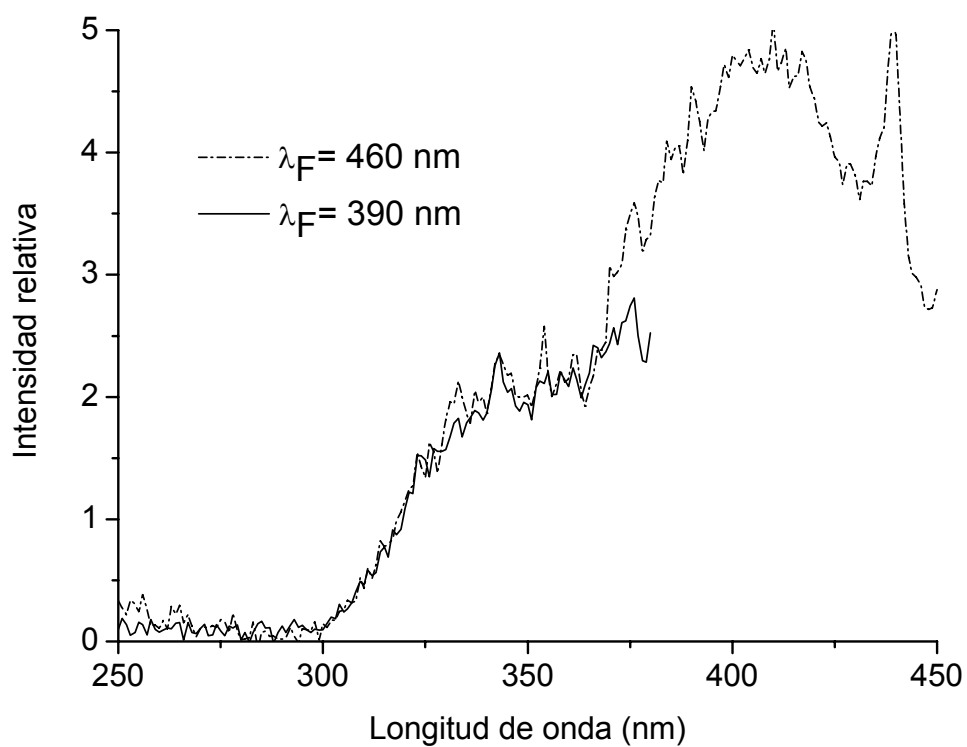


Figura 5.13. Espectros de fluorescencia de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc): a) 1 y 2% peso de pireno, b) 5 y 10% peso de pireno.

Como se puede ver, los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) con contenidos de 1 y 2% peso de monómero pirenico (Figure 5.13a) exhiben una banda bien definida a $\lambda_M = 377-398$ nm, proveniente de los pirenos excitados en el estado no asociado, lo que los espectroscopistas denominan “emisión de monómero”. Sin embargo, las muestras con contenidos más altos de este cromóforo mostraron también una banda de emisión de excímero a $\lambda_E = 485$ nm, debida a las interacciones pireno-pireno. Esta banda también se observó en los espectros de emisión de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) que contienen 2% peso de pireno, pero no se percibió en el espectro de fluorescencia del polímero con 1% de este cromóforo. En contraste, los polímeros que contienen 5 y 10% peso de pireno (Figure 5.10b) mostraron una banda de “emisión de monómero” más ancha a $\lambda_M = 402-423$ nm, seguida de una ancha banda de emisión de excímero centrada a $\lambda_E = 495$ nm. Este remarcable ensanchamiento y desplazamiento hacia el rojo de las bandas de emisión revela la presencia de interacciones pireno-pireno, así como el predominio de pireno en el estado asociado dentro de la matriz polimérica. Puesto que la banda de emisión de excímero aparece sólo en polímeros con alto contenido de pireno, estas interacciones pireno-pireno son principalmente de naturaleza intermolecular. Con el propósito de explorar la naturaleza de las emisiones de excímero, se registraron los espectros de excitación de los diferentes copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc). Es bien sabido que si el espectro de excitación registrado a la longitud de onda de fluorescencia λ_M de la “emisión de monómero” es igual al obtenido a la λ_E de la emisión de excímero, el excímero es de naturaleza dinámica, si no es así, se tiene un excímero estático. ⁴⁴

Los espectros de excitación de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) conteniendo 5 y 10% peso de pireno se muestran en la Figura 5.13. Como se puede ver, en ambos casos el espectro de excitación registrado a la longitud de onda de fluorescencia λ_F de la “emisión de monómero” y el detectado a la λ_F de la emisión de excímero son prácticamente idénticos. Por lo tanto, ambos polímeros dan lugar a la formación de excímeros dinámicos.

A)



B)

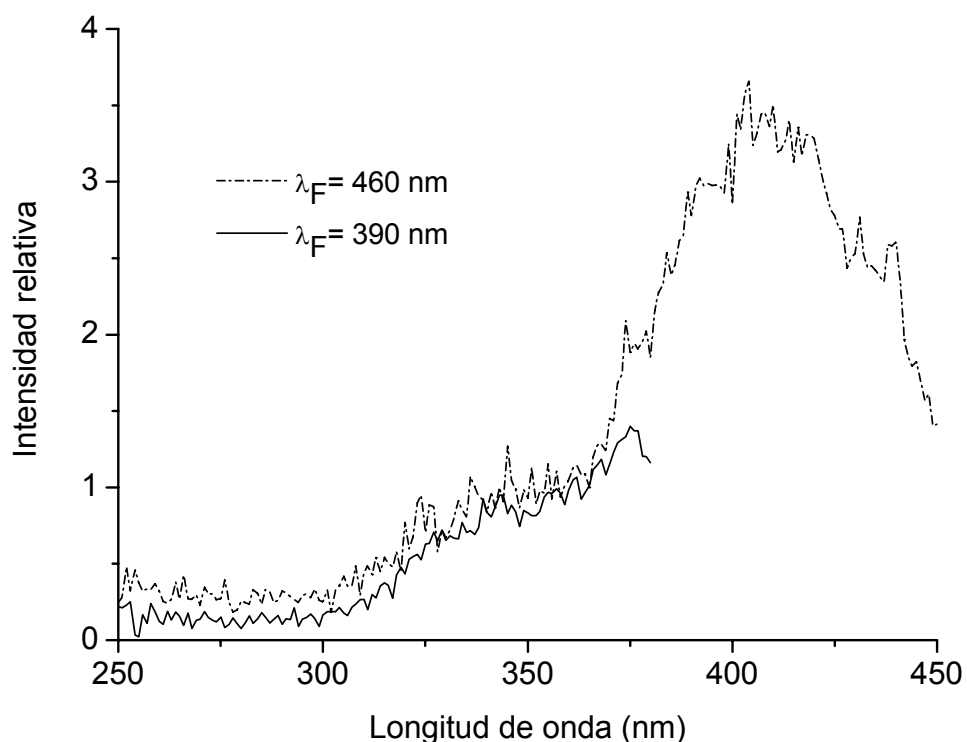
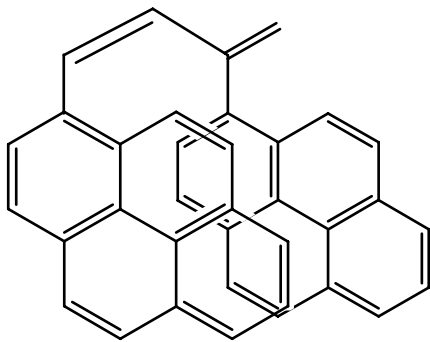


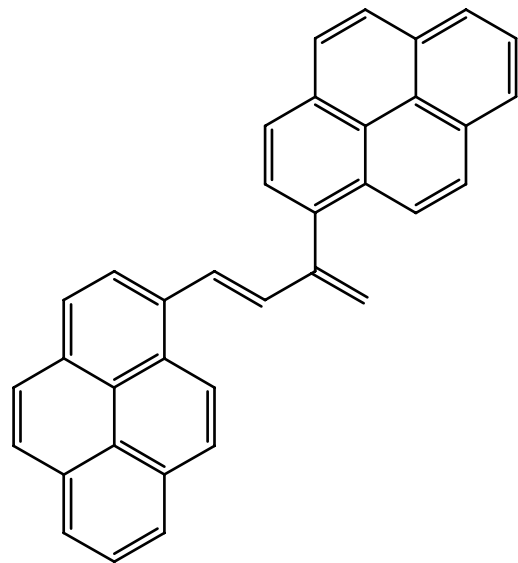
Figura 5.13 Espectros de excitación de los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc): a) 5% peso de pireno, b) 10% peso de pireno.

5.4 Síntesis y estudio de las propiedades ópticas de dímeros modelo en función de la distancia pireno-pireno.

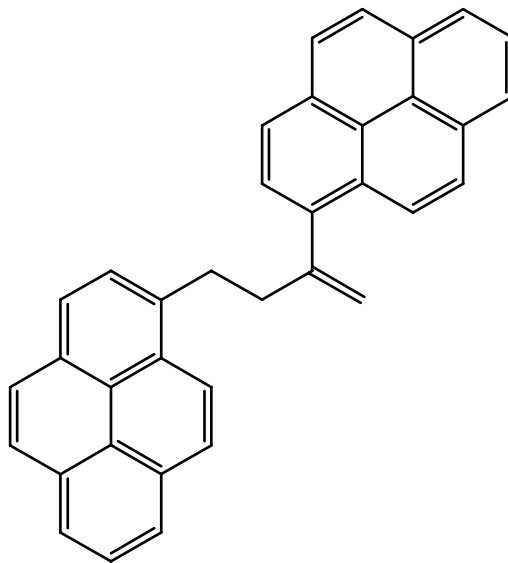
Previamente, sintetizamos y caracterizamos de tres dímeros modelo di(etinilpirenos) **DEPS**, **DEPA** y **DEPH** que contienen 2 unidades de pireno cada uno, con distintas geometrías y distancias entre los cromóforos para estudiar las propiedades ópticas y fotofísicas.⁴⁵ Las estructuras de estos compuestos modelo **DEPS**, **DEPH** y **DEPA** se muestran a continuación (Figura 5.14):



DEPS



DEPA



DEPH

Figure 5.14. Estructuras de los di(etinilpireno)s modelo.

El propósito de este estudio complementario es ver la influencia de la geometría de la molécula y la distancia entre los grupos pireno en el espectro de absorción y de emisión, debido a las interacciones pireno-pireno. Dado que

estos oligómeros dan lugar a distintos arreglos pireno-pireno, sus propiedades ópticas se estudiaron mediante espectroscopía de absorción en solución de THF y se muestran en la Figura 5.15.

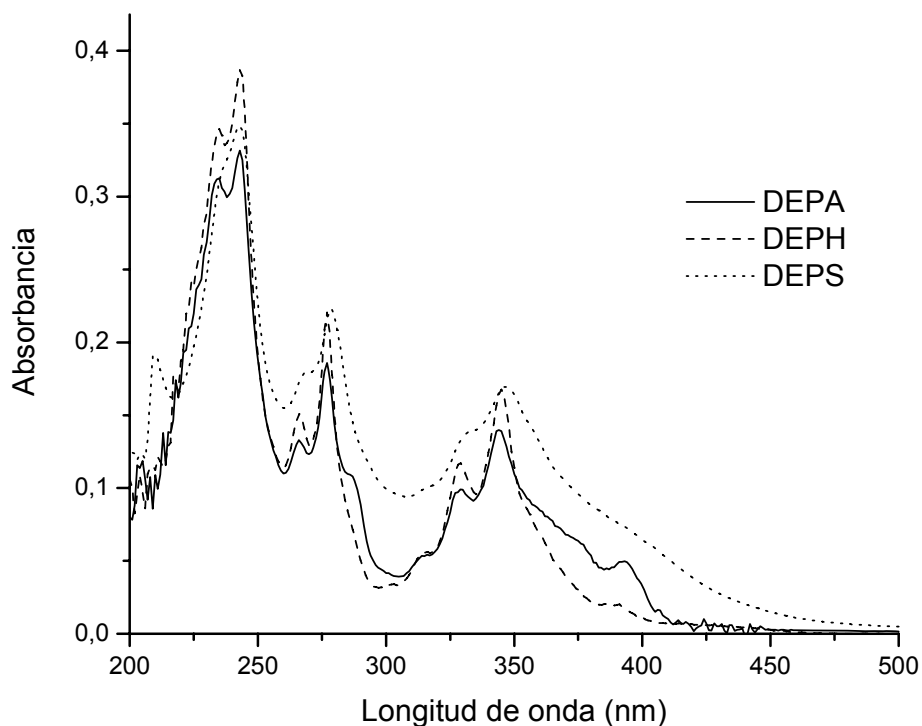


Figure 5.15 Espectros de absorción de los dímeros modelo en solución de THF

Los espectros UV-vis de los dímeros **DEPS**, **DEPA** y **DEPH** son muy similares y muestran una banda bien definida a $\lambda = 344-346$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ de los grupos pireno (Figure 4.15). Además, **DEPH**, **DEPA** y **DEPS** exhiben un hombro discreto a $\lambda = 390$, $\lambda = 393$ nm y $\lambda = 396$ nm, respectivamente, que puede atribuirse a la presencia de complejos pireno-pireno. Vale la pena mencionar que la banda de transición $S_0 \rightarrow S_1$ del pireno es muy discreta, prohibida por simetría y aparece a $\lambda = 372$ en soluciones

concentradas de THF,⁴⁶ de modo que los hombros observados en el espectro de absorción provienen de interacciones intramoleculares pireno-pireno.

De acuerdo con F.M. Winnik,⁴⁴ el ensanchamiento de las bandas de absorción en los espectros UV-Vis de los dímeros es una clara indicación de una preasociación de los grupos pireno en estos compuestos. Para los compuestos sustituidos con grupos 1-pirenilo, la proporción $A_{\text{pico}} (\lambda = 344-346 \text{ nm}) = A_{\text{pico}} / A_{\text{valle}}$ es un parámetro importante para saber si hay preasociación de los grupos pireno. Si $PA > 3$, no hay preasociación de grupos pireno. Este parámetro se calculó para **DEPS**, **DEPH** y **DEPA**, dando valores de 1.2, 1.5 y 1.6, respectivamente, indicando por tanto la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno en todos los dímeros, donde el valor más bajo se obtuvo para **DEPS** como era de esperarse. Además, **DEPS** exhibe una banda de absorción ensanchada y ligeramente desplazada hacia el rojo ($\lambda = 346 \text{ nm}$) comparada con las mostradas por sus homólogos **DEPH** ($\lambda = 344 \text{ nm}$) y **DEPA** ($\lambda = 344 \text{ nm}$) (ver Figura 5.15), lo que revela un más alto grado de preasociación de pireno en este dímero modelo.

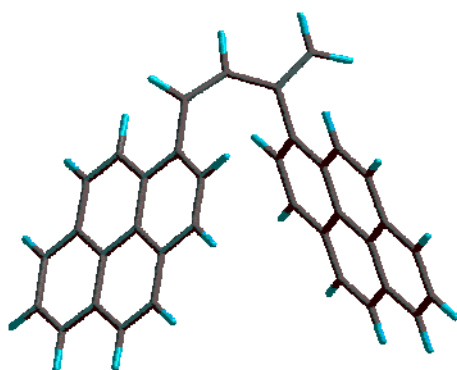
Modelado molecular de los dímeros

Las geometrías optimizadas para todos los dímeros tomando en cuenta la polaridad del disolvente, se llevaron a cabo mediante cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los conformeros más estables para **DEPS**, **DEPH** y **DEPA** con sus respectivos valores de energía se muestran en la Figura 5.16. De hecho, **DEPA** ($E = -1384.788 \text{ a.u.}$) (Figura 5.16 C), donde los

pirenos están localizados en lados opuestos de la cadena de butadieno, mostró ser ligeramente más estable termodinámicamente que su homólogo **DEPS** (E = -1384.779 a.u.) (Figura 5.16 A). En este dímero, los pirenos están ubicados en el mismo lado de la cadena de butadieno, lo que permite su traslape e interacciones π - π . La distancia promedio entre las unidades de pireno en **DEPS** resultó ser de 3.17 Å.

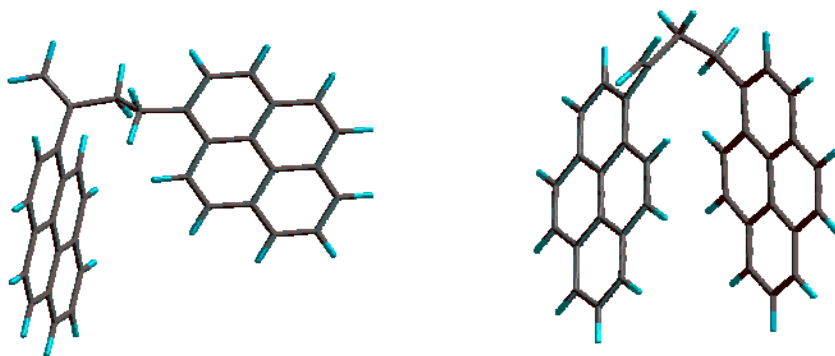
Por otro lado, **DEPH** exhibió dos conformeros estables energéticamente muy cercanos; en el primero, los pirenos están localizados en lados opuestos de la cadena de butano (E = -1386.004 a.u.) (Figura 5.16 B, izquierda), mientras que en el segundo están alineados y se traslapan (E = -1385.998 a.u.) (Figura 5.16 B, derecha). Aunque el primer conformero es de menor energía, el segundo concuerda mejor con el espectro de fluorescencia de este dímero. La distancia promedio entre unidades de pireno en este conformero es aproximadamente 3.45 Å, más grande que la calculada para el dímero **DEPS**. Esto se debe a que en el dímero **DEPH**, los cromóforos pireno están separados por enlaces simples, lo que aumenta la distancia entre los grupos pireno. De acuerdo a los valores de energía, desde el punto de vista termodinámico **DEPH** es el dímero más estable seguido por **DEPS** y finalmente por **DEPA**. No obstante, en lo que se refiere a las interacciones intramoleculares pireno-pireno presentes en los dímeros, los experimentos de fluorescencia revelaron que los complejos pireno-pireno presentes **DEPS** son los más fuertes.

A) DEPS



$E = -1384.779 \text{ a.u.}$

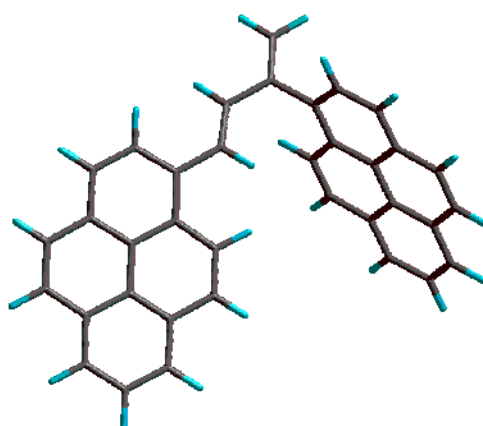
B) DEPH



$E = -1386.004 \text{ a.u.}$

$E = -1385.998 \text{ a.u.}$

C) DEPA



$E = -1384.788 \text{ a.u.}$

Figura 5.16. Geometrías optimizadas para los dímeros modelo mediante el método B3LYP

Espectros de fluorescencia de los dímeros

Los espectros de fluorescencia de **DEPS**, **DEPA** y **DEPH** (Figura 5.17), muestran una banda de emisión amplia entre $\lambda_M = 360-460$ nm, debida a los grupos pireno en el estado no asociado o “emisión de monómero”. No obstante, **DEPS** exhibe también una banda de emisión de excímero muy intensa a $\lambda_E = 480$ nm, que resulta de las interacciones pireno-pireno. Dado que **DEPS** posee una cadena rígida de butadieno, donde ambos pirenos están situados en el mismo lado de la cadena, ocurren interacciones pireno-pireno muy fuertes. En este caso, la rigidez de la cadena restringe la movilidad de los cromóforos forzándolos a apilarse e interaccionar.

Al igual que **DEPS**, **DEPH** muestra una banda ancha de emisión de monómero a $\lambda_M = 391$ nm, seguida de una banda de emisión de excímero a $\lambda_E = 498$ nm, debida a la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno. Dado que en **DEPH** ambos pirenos están enlazados por una cadena alifática, no tienen restricciones de movimiento y pueden rotar libremente. Por lo tanto, la presencia de una banda de emisión de excímero en el espectro de fluorescencia de este dímero, nos da evidencia de que las unidades de pireno tienen una tendencia natural a aparearse para dar complejos pireno-pireno estabilizados por interacciones $\pi-\pi$. Aparentemente, **DEPA** no muestra emisión de excímero debida a interacciones pireno-pireno, ya que en este dímero los grupos pireno están localizados en lados opuestos de la cadena rígida de butadieno por lo que no les es posible interaccionar debido a la rotación prohibida a través de los dobles enlaces.

Las razones de intensidad (I_M / I_E) entre la banda de “emisión de monómero” (I_M) y la banda de emisión de excímero (I_E) fueron $I_M / I_E = 0.96$ y 1.84 para **DEPS** y **DEPH**, respectivamente. Basándonos en estos resultados, la estereoquímica de los dímeros y las distancias entre los grupos pireno, podemos ver que **DEPS** exhibe una eficiencia de formación de excímero más alta que **DEPH**, tal y como se había estimado por modelado molecular.

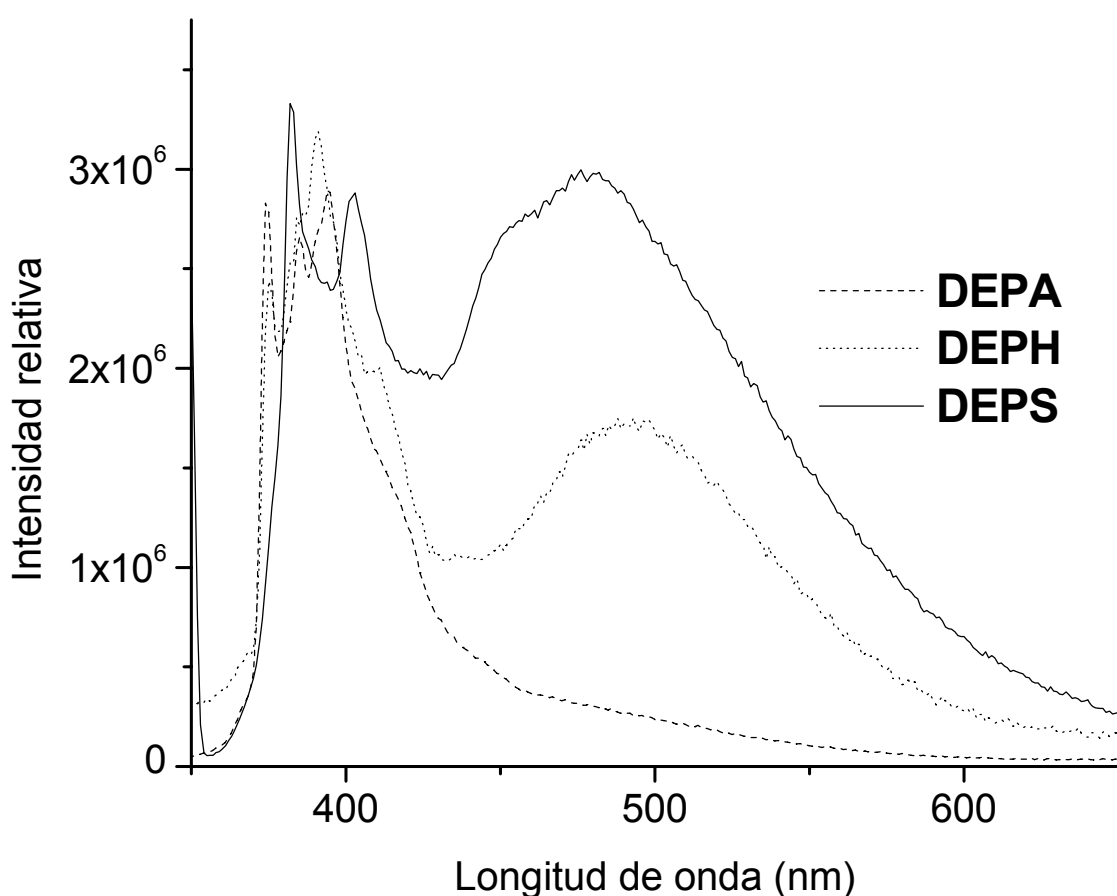
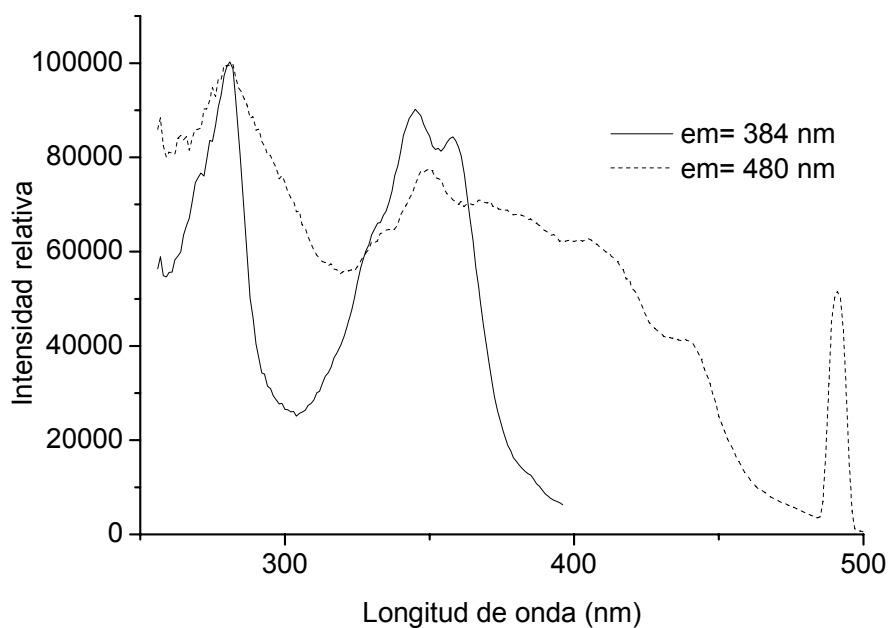


Figura 5.15. Espectros de fluorescencia de los dímeros modelo en solución de THF.

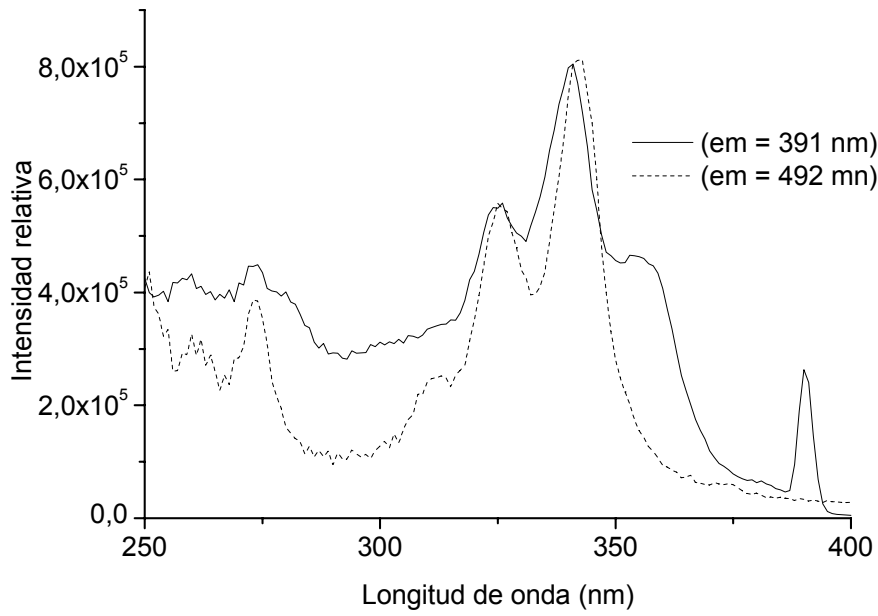
Con la intención de elucidar la naturaleza de los excímeros en los diferentes dímeros, se registraron los espectros de excitación de éstos (Figura 5.18). Los espectros de excitación dan evidencia de la presencia de interacciones pireno-pireno en el estado basal. Cuando los espectros de excitación registrados a la

λ_M de emisión de monómero y a la λ_E de emisión de excímero son idénticos se tiene un excímero dinámico.⁴⁴ Sin embargo, en este caso los espectros de excitación de **DEPS**, **DEPH** y **DEPA** registrados a λ_M de “emisión de monómero” ($\lambda_M = 385\text{-}390$ nm) y a λ_E emisión de excímero ($\lambda_E = 480$ nm para **DEPS**, $\lambda_E = 492$ nm para **DEPH**) mostraron ser muy diferentes por lo que los excímeros son de naturaleza estática,⁴⁴ es decir, los pirenos ya se encontraban interaccionando en el estado fundamental antes del momento de ser excitados con luz.

A)



B)



C)

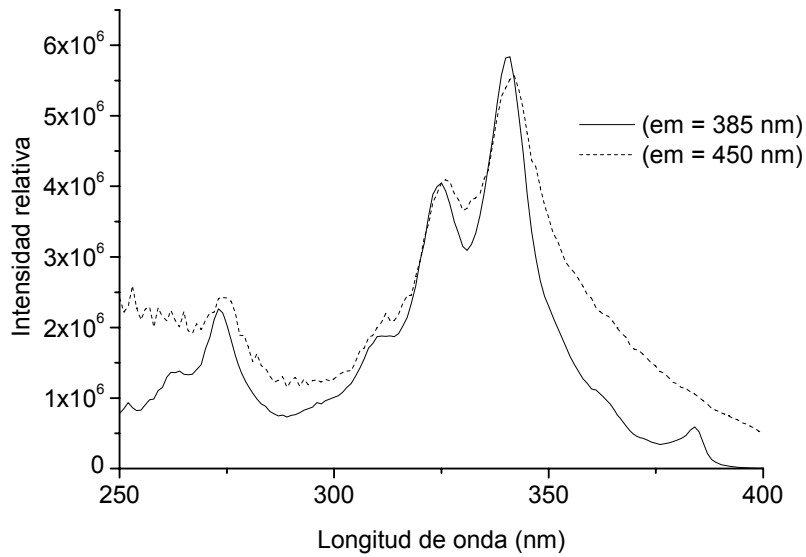


Figura 5.18. Espectros de excitación de los dímeros modelo: a) DEPS, b) DEPH y c) DEPA.

5.5. Naturaleza de las interacciones pireno-pireno.

El trabajo realizado con los tres dímeros modelos nos ayudó a entender mejor la influencia de la geometría y el apilamiento interno de grupos pireno en los espectros de fluorescencia de los polímeros. En función de las distancias pireno-pireno, podemos ver que los espectros de emisión de nuestros polímeros obtenidos por PF se asemejan más al caso de **DEPH** donde existe una mayor distancia entre los pares pireno-pireno.^{44,45} En el dímero parcialmente hidrogenado **DEPH**, se observó una banda de emisión de excímero a $\lambda_E = 492$ nm, longitud de onda muy cercana a la observada en el caso de nuestros polímeros ($\lambda = 495$ nm), lo que concuerda bien con los resultados obtenidos para los copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuAc) (5% y 10% peso). En estos polímeros los cromóforos pireno están unidos a una cadena polimérica principal flexible vía un espaciador alquílico flexible, el cual les permite moverse libremente por difusión para encontrarse e interactuar entre ellos.

Todos estos polímeros son materiales emisores de luz en el rango del azul-verde y el color de la luz emitida depende en gran medida del contenido de pireno. (Figura 5.19), dando lugar a diferentes tonalidades: azul, azul caribe o verde. En el caso de poli(DGEEA-co-PyBuAc)-1% peso únicamente se aprecia la banda de “emisión de monómero” mientras que en poli(DGEEA-co-PyBuAc) (con 2, 5 y 10% peso de pireno), se detectaron ambas bandas la de “emisión de monómero” y la de emisión de excímero en las regiones del azul y del verde, respectivamente.



Figura 5.19. Fotografía de los materiales luminiscentes obtenidos vía polimerización frontal.

Así pues, la polimerización frontal mostró ser un método eficiente para preparar *in situ* de manera rápida y fácil polímeros luminiscentes. Conjuntamente con el uso de Trigonox-23 como iniciador, esta técnica nos permitió obtener piezas luminiscentes homogéneas de buen grosor para aplicaciones prácticas. A diferencia de la polimerización en masa y la técnica de casting, la polimerización frontal nos permite elaborar *in situ* piezas luminiscentes de polímero con diversos tamaños y formas para la futura manufactura de dispositivos emisores de luz con diferentes espesores.⁴⁷

A bajos contenidos de pireno (1%) se obtienen materiales luminiscentes azules, mientras que a concentraciones de pireno del 2% o mayores, el color de la emisión se torna más verdoso adoptando tonalidades azul caribe.⁴⁷

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo exitosamente la polimerización frontal del monómero DEGEEA, usando Trigonox-23 como iniciador con concentraciones desde 0.25 hasta 10 % peso con respecto al monómero DEGEEA. A diferencia del BPO, con este iniciador se evitó el burbujeo, por lo que se lograron obtener piezas de polímero homogéneas y sin defectos.
- DGEEA fue el único monómero acrílico que logró disolver el monómero marcador fluorescente, acrilato de 1-pirenilbutilo, en un rango de concentraciones del 1 al 10% en peso.
- El análisis por DSC mostró que se obtienen mayores índices de conversión con Trigonox-23 que con BPO.
- Se obtuvieron materiales luminiscentes que contienen cromóforos pireno en su estructura vía la copolimerización frontal del monómero DGEEA con el co-monómero PyBuAc. Se obtuvo una novedosa serie de copolímeros poli(DGEEA-co-PyBuA) que contienen: 1, 2, 5 y 10% peso de monómero pirenico.

- La espectroscopia UV-vis reveló que estos polímeros exhiben una banda máxima de absorción a $\lambda = 345$ nm y presentan preasociación de los grupos pireno en el estado basal, lo cual se pudo comprobar mediante el ensanchamiento de las bandas de absorción.
- Los polímeros con un contenido de pireno del 1% mostraron exclusivamente emisión de monómero, emitiendo luz de tono azul. En este caso, no se apreció la presencia de excímeros.
- Los copolímeros con contenidos de pireno mayores al 2% en peso mostraron una banda de emisión de excímero intensa, debido a la presencia de interacciones pireno-pireno. Los espectros de excitación confirmaron que dichos excímeros son de naturaleza dinámica.
- La naturaleza de los excímeros observados es similar a la presentada por el dímero modelo DEPH que muestra una emisión de excímero ($\lambda = 492$ nm) a una longitud de onda similar a la de los polímeros marcados obtenidos mediante polimerización frontal ($\lambda = 495$ nm).
- Finalmente la polimerización frontal empleando Trigonox-23 como iniciador mostró ser un método muy prometedor para la obtención de piezas gruesas de polímero con morfología y textura homogénea.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. Dokl Akad Nauk SSSR 1972, 204, 1180–1181.
2. Chechilo, N. M.; Enikolopyan, N. S. Dokl Phys Chem 1976, 230, 840–843.
3. Pojman, J. A.; Miyata, Q. T. C. In Nonlinear Dynamics with Polymers. Fundamentals, Methods and Applications. Pojman, J. A., Miyata, Q. T. C., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Singapore, 2010. Chapters 4-5, pp 45-90.
4. Trommsdorff, E.; Köhle, H.; Lagally, P. Makromol Chem 1948, 1, 169-198.
5. Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. Nature (London) 1942, 150, 336-337.
6. Khanukaev, B. B.; Kozhushner, M. A.; Enikolopyan, N. S. Combust Explos Shock Waves 1974, 10, 562–568.
7. Davtyan, S. P.; Surkov, N. F.; Rozenber, N. A.; Enikolopyan, N. S. Dokl Phys Chem 1977, 232, 64–67.
8. Begishev, V. P.; Volpert, V. A.; Davtyan, S. P.; Malkin, A. Y. Dokl Phys Chem 1985, 279, 1075–1077.
9. Savostyanov, V. S.; Kritskaya, D. A.; Ponomarev, A. N.; Pomogailo, A. D.; J Polym Sci Part A: Polym Chem 1994, 32, 1201–1212.
10. Pojman, J. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. J Chem Soc Faraday Trans 1996, 92, 2825–2837.
11. Pojman, J. A.; Willis, J.; Fortenberry, D.; Ilyashenko, V.; Khan, A. M. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1995, 33, 643–652.
12. Pojman, J. A.; Elcan, W.; Khan, A. M.; Mathias, L. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1997, 35, 227–230.

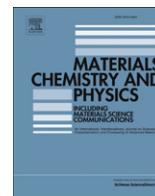
13. Mariani, A.; Fiori, S.; Chekanov, Y.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 34, 6539–6541.
14. Chekanov, Y.; Arrington, D.; Brust, G.; Pojman, J. A. *J App Polym Sci* 1997, 66, 1209–1216.
15. Scognamillo, S.; Bounds, C.; Luger, M.; Mariani, A.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2000–2005.
16. McFarland, B.; Popwell, S., Pojman, J. A. *Macromolecules* 2006, 39, 53–63.
17. Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2005, 38, 5506–5512.
18. Nason, C.; Pojman, J. A.; Hoyle, C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 8091–8096.
19. Fortenberry, D. I.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000, 38, 1129–1135.
20. Cai, X.; Chen, S.; Chen, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 2177–2185.
21. Hu, T.; Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 873–881.
22. Chen, L.; Hu, T.; Yu, H.; Chen, S.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4322–4330.
23. Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Hu, T. *Chem Mater* 2006, 18, 2159–2163.
24. Chen, S.; Sui, J.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 1670–1680.
25. Tu, J.; Zhou, J.; Wang, C.; Zhang, Q.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4005–4012.
26. Tu, J.; Chen, L.; Fang, Y.; Wang, C.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 823–831.

- 27.** Mariani, A.; Fiori, S.; Bidali, S.; Alzari, V.; Malucelli, G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 3344–3352.
- 28.** Mariani, A.; Bidali, S.; Fiori, S.; Malucelli, G.; Sanna, E. *e-Polymers* 2003, 044, 1–9.
- 29.** Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *Macromolecules* 2003, 36, 2674–2679.
- 30.** Mariani, A.; Bidali, S.; Caria, G.; Monticelli, O.; Russo, S.; Kenny, J. M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4514–4521.
- 31.** Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *e-Polymers* 2002, 029, 1–10.
- 32.** Mariani, A.; Bidali, S.; Cappelletti, P.; Caria, G.; Colella, A.; Brunetti, A.; Alzari, V. *e-Polymers* 2009, 064, 1–12.
- 33.** Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2486–2490.
- 34.** Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2672–2677.
- 35.** Gavini, E.; Mariani, A.; Rasso, G.; Bidali, S.; Spada, G.; Bonferoni, M. C.; Giunchedi, P. *Eur Polym J* 2009, 45, 690–699.
- 36.** Caria, G.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2009, 47, 1422–1428.
- 37.** Alzari, V.; Mariani, A.; Monticelli, O.; Valentini, L.; Nuvoli, D.; Piccinini, M.; Scognamillo, S.; Bittolo Bon, S.; Illescas, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 5375–5381.
- 38.** Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4721–4725.

- 39.** Alzari, A.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Piccinini, M.; Gioffredi, E.; Malucelli, G.; Marceddu, S.; Sechi, M.; Sanna, V.; Mariani, A. *J Mater Chem* 2011, 21, 8727–8733.
- 40.** Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2011, 49, 3291–3298.
- 41.** Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50, 821-830.
- 42.** Illescas, J.; Ortíz-Palacios, J.; Esquivel-Guzmán, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2012, 50, 1906-1916.
- 43.** Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2013 (submitted).
- 44.** Winnik, F.M. *Chem. Rev.* 1993, 93, 587-614.
- 45.** Illescas, J.; Zaragoza-Galan G.; Ramirez-Fuentes Y.S.; Gelover-Santiago A.; Rivera E. *Synth. Met.* 2011, 161, 775–782.
- 46.** Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* 1975, 38, 903-910.
- 47.** Ramirez-Fuentes Y. S.; Illescas, J.; Gelover-Santiago, A.; Rivera, E. *Mat. Chem. Phys.* 2012, 135, 772-779.

8. ANEXOS

(Publicaciones producto de este trabajo de investigación)



“Luminescent polymers containing pyrenyl groups prepared by frontal polymerization of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate using Trigonox-23 as initiator”

Yessica S. Ramírez-Fuentes, Javier Illescas, Adriana Gelover-Santiago, Ernesto Rivera*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F., México

H I G H L I G H T S

- ▶ Thermal Frontal polymerization of DEGEAA acrylate was studied in detail.
- ▶ Trigonox-23 was used as initiator for the first time in frontal polymerization.
- ▶ This initiator prevents bubbling formation giving homogeneous pieces.
- ▶ Conversion, temperature profiles, front velocities were determined.
- ▶ First synthesis of luminescent polymers by frontal polymerization.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 23 February 2012

Received in revised form

16 May 2012

Accepted 19 May 2012

Keywords:

Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEGEAA)

Frontal polymerization (FP)

Trigonox-23

Pyrene

Fluorescence

A B S T R A C T

Thermal frontal polymerization (FP) of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEGEAA) was carried out using as radical initiator tert-butyl peroxyneodecanoate (Trigonox-23), which has not been previously employed in FP. The influence of the initiator concentration on the formation of the propagating front, the maximum reached temperature and the front velocity was studied in detail. The results were compared to those obtained in the bulk polymerization of this monomer. Furthermore, a pyrene containing monomer was incorporated as fluorescent probe in order to obtain luminescent materials with different chromophore contents. The resulting polymers were characterized by FTIR spectroscopy in the solid state. Their thermal properties were determined by differential scanning calorimetry (DSC), which was also used to calculate the conversion degree in the FP of DEGEAA at different initiator concentrations. Moreover, the optical properties of these materials were studied by absorption and fluorescence spectroscopy. The maximum amount of incorporated pyrene containing monomer in the polymer matrix was limited by its maximum solubility in DEGEAA (10% wt). The presence of an excimer emission band confirmed the presence of intermolecular pyrene–pyrene interactions.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Frontal polymerization (FP) is a relatively easy technique that converts a mixture of monomer and initiator into polymer by means of an external stimulus, mainly thermal or photochemical. This favours the formation of a polymerization front which propagates directionally through the reaction vessel. FP offers some advantages compared to other polymerization methods and can be also applied in “green chemistry”. Among these advantages we can mention that: a) no solvent is needed in the

polymerization mixture, b) the autpropagation reaction through the vessel generally guarantees almost total conversion of the monomer into polymer, and c) there is a low energy consumption because the external energy source is applied only for a short time [1].

There are some important factors to be considered in order to promote the formation and persistence of a propagating front in a free-radical FP. The monomer does not have to react at room temperature, and an initial energy input has to be provided in order to generate free radicals able to initiate the polymerization process. The conversion of monomer into polymer is highly exothermic and induces a self-propagating thermal reaction, which results in a boundary wave, separating the formed polymer from the liquid monomer. This exothermicity helps the propagating front to self-

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4733; fax: +52 55 5616 1201.
E-mail address: riverage@iim.unam.mx (E. Rivera).

sustain, since the amount of released heat during the reaction has to be larger than that lost in the reaction zone. When the amount of generated heat is not high enough, a supplementary amount of energy has to be provided in order to induce the polymerization of the monomer close to the reaction zone, since FP takes advantage of the heat released in the reaction and its dispersion by thermal conduction [2]. Moreover, it is necessary to use monomers with elevated boiling points in order to prevent bubble formation, which may result from the high temperature reached by the travelling front [3].

The first studies on frontal polymerization were performed by Chechilo et al. who polymerized methyl methacrylate (MMA) under high pressure conditions (>3000 atm) [3,4]. They studied the effects of pressure and initiator concentration over the propagating front rate. Since this early work, FP has attracted the attention of many research groups which got involved in this research field. Davtyan et al. studied the gel effect on the frontal radical polymerization of MMA [5]. On the other hand, Pojman et al. carried out FP studies on acrylic monomers [4,6,7], epoxy resins [8,9], and urethane-acrylates [10]. They also investigated the formation of simultaneous-interpenetrating polymer networks [11], the influence of the reactor geometry, the spin modes [8], and the use of a micro-encapsulated initiator [9,12]. Mariani et al. employed FP to prepare unsaturated polyester/styrene resins [13], diurethane acrylates [14], and different kinds of hydrogels [15–18]. Chen et al. achieved the FP of vinylpyrrolidone [19], 2-hydroxyethyl acrylate [20], and N-methylolacrylamide [21]. Recently, we reported the copolymerization of poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) with the (E)-2-(ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazanyl)phenyl)amino)ethyl methacrylate (MDR-1) via FP using BPO as initiator [22]. PEGDA has been employed in biomaterials science for the elaboration of phase-separation membranes for proteins, as adsorbent of metallic ions in different kinds of solutions, in drug delivery applications, and in the preparation of hydrogels able to respond to external stimuli such as pH or temperature [23,24]. Similarly, we reported the FP of 2-phenoxyethoxyacrylate (2-PEA) and its copolymerization with MDR-1 using two ionic liquids as initiators: tetrabutylphosphonium persulfate (TBPPS) and trihexyltetradecylphosphonium persulfate (TETDPPS) [25]. A great advantage of FP is its ability to convert *in situ*, rapidly and uniformly, a monomer or mixture of monomers into polymer [26].

On the other hand, acrylic monomers bearing short poly(ethylene)glycol (PEG) segments are versatile building-block agents for the preparation of “smart” bio-relevant materials, because non end-capped poly(ethylene glycol) ether moieties make them amphiphilic or compatible with both polar and non-polar solvents [27,28]. Therefore, PEG derivatives are used as diluents and levelling agents in the manufacture of paints, baking finishes, in the fabrication of nitrocellulose, for combination of lacquers and additives [27,28]. Many PEG containing monomers are commercial and can be polymerized either by anionic, radical or living radical polymerization. Particularly, di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEGEEA) has been widely employed for the preparation of pressure sensitive adhesives, chemical intermediates, metal and paper coatings, PVC floor, wood coatings, inks and paints [29]. A very common problem with coatings is that sometimes they crack during the drying process. That is why FP can be a good alternative to overcome this problem.

Regarding pyrene, this compound has been considered an efficient fluorescent probe and has been successfully used as a molecular label in the study of a large variety of polymers [30–33,35]. It is very well known that pyrene has a long singlet lifetime and readily forms excimers. The most relevant aspects of the photophysics of pyrene containing polymers have been the subject of some reviews [34,35]. In the last 10 years our research group has incorporated

pyrene into different polymers and well-defined oligomers, in order to study by absorption and fluorescence spectroscopy the influence of the geometry of the molecule, the internal stacking and the pyrene–pyrene distance on the optical properties of these compounds [36–40].

Herein, we report for the first time the thermal FP of DEGEEA using tert-butyl peroxyneodecanoate (Trigonox-23) as radical initiator. We investigated the influence of initiator concentration on the front velocity (V_f), maximum temperature (T_{max}), conversion degree and temperature profiles. Moreover, the results were compared to those obtained by classical bulk polymerization and in the FP of DEGEEA using benzoyl peroxide (BPO) as initiator. After having determined the optimal conditions for the FP of DEGEEA, we performed the copolymerization of this monomer in the presence of 1-pyrenylbutyl acrylate (PyBuAc) in order to obtain light emitting polymers. These materials were characterized by FTIR spectroscopy, and their thermal properties were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Finally, their optical properties were studied by absorption and fluorescence spectroscopy in the solid state. The polymerization of DEGEEA and its copolymerization with PyBuAc are illustrated in Fig. 1.

2. Experimental part

2.1. Materials

DEGEEA (FW = 188.22 g mol⁻¹, d = 1.016 g mL⁻¹, bp = 95 °C) and BPO (FW = 242.23 g mol⁻¹, mp = 102–105 °C) were purchased from Sigma–Aldrich. Trigonox-23 (FW = 244.4 g mol⁻¹, d = 0.877 g mL⁻¹) was purchased from AkzoNobel. All compounds were used as received without further purification.

2.2. Synthesis of 1-pyrenylbutyl acrylate

1-Pyrenylbutanol (2 g, 7.289 mmol) was dissolved in freshly distilled THF (50 mL) under argon atmosphere; then triethylamine (1.5 mL, 10.6 mmol) was added with a syringe to the solution. The

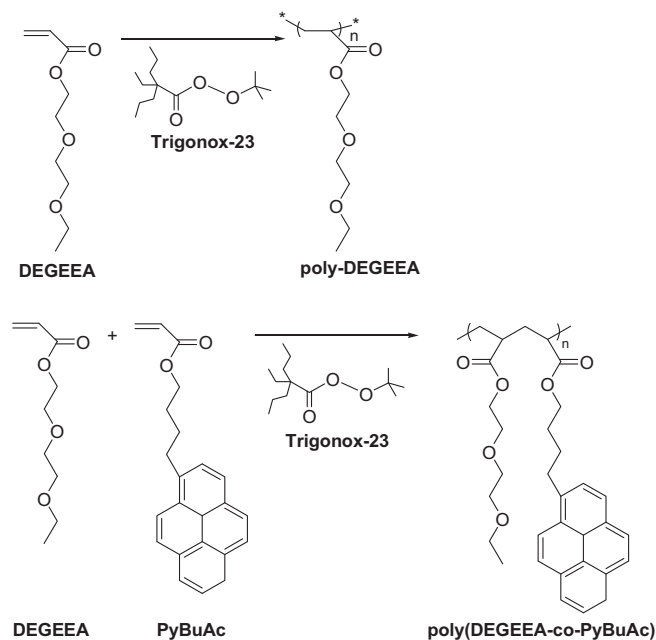


Fig. 1. Polymerization of DEGEEA and its copolymerization with 1-pyrenylbutyl acrylate.

mixture was cooled in an ice bath and acryloyl chloride (0.713 mL, 8.823 mmol) dissolved in THF (5 mL) was added dropwise by means of an addition funnel. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting product was extracted with chloroform, dried with anhydrous MgSO_4 and concentrated at reduced pressure. Then, the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel, using a mixture hexane-chloroform 50:50 as eluent. 1-pyrenylbutyl acrylate was obtained as a pale yellow solid. Yield: 53%. FTIR (KBr): $\nu = 3090$ (s, C–H aromatic and vinylic), 2961 (s, CH_2), 1727 (s, C=O), 1603 (s, C=C aromatic), 1337 (s, C–O of the ester), 1100 (s, O– CH_2), 852 (out of plane, = CH_2 aromatic), 802 (out of plane, =C–H vinylic) cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (Scheme 1): $\delta = 8.28$ – 7.26 (m, 9H, aromatic protons H^4 – H^{12}), 6.44 (d, 1H, H^2), 6.14 (dd, 1H, H^3), 5.82 (d, 1H, H^1), 4.25 (t, 2H, OCH_2), 3.40 (t, 2H, O– CH_2 – CH_2), 1.97 (t, 2H, Py– CH_2) and 1.86 (t, 2H, Py– CH_2 – CH_2) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) (Scheme 1): $\delta = 166.62$ (1C, C^{e}), 136.50, 131.64, 131.09, 130.83 (4C, aromatic carbons), 130.08 (1C, C^{f}), 128.82, 128.73 (2C, aromatic carbons), 127.70 (1C, C^{g}), 127.49, 127.42, 126.85, 126.03, 125.31, 125.22, 125.10, 125.01, 124.92, 123.47 (10C, aromatic carbons), 64.58 (1C, C^{d}), 33.23 (1C, C^{a}), 28.82 (1C, C^{c}), 28.29 (1C, C^{b}) ppm.

2.3. Frontal polymerization experiments

In a glass test tube (16 cm length, 16 mm inner diameter), DEGEEA (5 mL, 28.258 mmol) monomer and the appropriate amount of initiator (Trigonox-23 or BPO, Table 1) were mixed together at room temperature until the initiator was completely dissolved. Different initiator concentrations were used: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0 and 10% wt with respect to that of DEGEEA. Then, the test tubes were locally heated at the top level of the solution, using a soldering iron as heating source, until the formation of a propagating front was observed. The heat released during the conversion of the monomer into polymer was responsible for the formation of a hot polymerization front, able to self-sustain, and propagate throughout the whole tube. V_f were calculated by measuring the distance recorded by the front in a given time and were expressed in centimetres per minute (cm min^{-1}). The labelled polymers were synthesized similarly, using the required amounts of DEGEEA and 1-pyrenylbutyl acrylate.

Temperature profiles were determined using a J-type thermocouple placed into the monomer mixture at 1 cm (± 0.5 cm) from the bottom of the tube. It was connected to a digital scanning thermometer (Digi-Sense 69200-00) for temperature recording and reading. The position of the front, easily visible through the

Table 1

Conversion degree of DEGEEA, varying the Trigonox-23 concentration.

Trigonox-23 (wt. %)	Residual ΔH_r (J/g)	Total ΔH_t (J/g)	Degree of conversion (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0.25	–1.02	–391.8	99.7	–60
0.5	–0.19	–267.3	99.9	–65
1	–0.03	–318.5	99.9	–64
1.5	–0.04	–405.6	99.9	–68
2	–0.08	–408.1	99.9	–72
5	–0.01	–406.1	99.9	–70
10	–0.07	–446.1	99.9	–68

glass walls of the tube, was measured as function of the time. The formed polymers were removed from the test tubes and analysed by DSC in order to determine their conversion degree and glass transition temperature (T_g). In the case of the labelled polymers, the samples were powdered and purified by soxhlet extraction with methanol in order to remove traces of remaining 1-pyrenylbutyl acrylate.

2.4. Bulk polymerization experiments

In a glass test tube (16 cm length, 16 mm inner diameter), adequate amounts of DEGEEA monomer and initiator (Trigonox-23) were mixed together at room temperature, until all the reagents were mixed. Different Trigonox-23 concentrations were used: 0.5, 1.0 and 2.0% wt. with respect to that of DEGEEA. Then, the tubes containing the mixture were immersed and heated in an oil bath at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The polymerization reaction was monitored by TLC until it was completed after 3 h.

2.5. Characterization of the labelled monomer and the obtained polymers

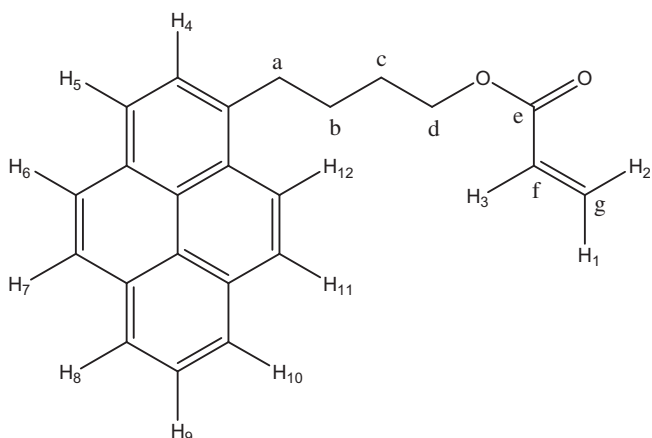
The FTIR spectra of the monomers and the corresponding polymers were recorded on a Spectrum 100 (Perkin Elmer PRECISELY) spectrometer in KBr pressed pellet for the labelled monomer and the formed polymers, and in thin film for the DEGEEA monomer. Polymerization of the samples was confirmed by comparing the FTIR spectra of polymers with those of the monomers. ^1H and ^{13}C NMR spectra of the labelled monomer in CDCl_3 solution were recorded at room temperature on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer, operating at 400 MHz and 100 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively.

Thermal properties of the obtained polymers were studied by determining the T_g . DSC measurements were conducted in a DSC 2910 TA Instrument. For each sample, two consecutive scans were carried out from -85 – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under nitrogen atmosphere. Monomer conversion and T_g values were determined from the first thermal scan. In all cases, the conversion was almost quantitative and was calculated by the following equation:

$$(\%) = [1 - (\Delta H_r / \Delta H_t)] \cdot 100$$

Where ΔH_r (residual) is the peak area obtained for the residual polymerization after the first thermal scan, and ΔH_t (total) is the area under the curve when the polymerization was carried out in the DSC instrument.

Polymer films were prepared by polymerizing mixtures containing the appropriate amounts of monomer, labelled monomer and initiator, deposited on a quartz substrate. All samples were heated for 3 h at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a hot plate.



Scheme 1.

Absorption and fluorescence spectra of the labelled monomer were recorded in THF (spectrophotometric grade), which was purchased from Aldrich. Prior to use, this solvent was checked for spurious emission in the region of interest and was found to be satisfactory. The absorption spectra were recorded on a Varian Cary 1 Bio UV/vis spectrophotometer (model 8452A) in film for the polymers, and in solution for the labelled monomer (concentration 10^{-5} M), using a 1 cm quartz cell. It has been verified that the Beer–Lambert law applies for such concentration.

Fluorescence spectra corrected for emission detection were recorded on a Fluorolog-3 spectrophotometer with an FL3-11 special configuration, which is designed to record simultaneously two emission scans (T-shape). Pyrene containing monomer solution (concentration 10^{-6} M) was excited at the maximum absorption wavelength $\lambda = 345$ nm. For labelled polymers, emission spectra were recorded in film exciting at the same wavelength.

3. Results and discussion

3.1. Frontal polymerization of DEGEAA

Thermal frontal polymerization of DEGEAA was carried out in a test tube under different reaction conditions, using the tip of a soldering iron as heating source. First, we performed the polymerization reaction, varying the amount of initiator (Trigonox-23). Fig. 2 shows the data of the front position as a function of time for the FP of DEGEAA with 0.25, 1.5 and 10% wt. of Trigonox-23. From this figure, it can be seen that front velocity increases as the initiator concentration augments.

According to Fig. 2, we can notice that FP exclusively occurred since in all cases the front velocity increases linearly as a function of time. In fact no deviations from linearity were observed, which reveals that no undesired spontaneous polymerization takes place.

When Trigonox-23 is used as radical initiator, well defined homogeneous fronts are observed. On the other side, with BPO the formation of bubbles occurs during the FP process which affects the morphology of the resulting polymer, giving porous and heterogeneous samples with cracks and defaults. Unfortunately, front velocities in the FP of DEGEAA are very difficult to determine when BPO is used as initiator, because of the formation of bubbles.

On the other hand, T_{\max} was measured for the different experiments as a function of initiator concentration. The temperature

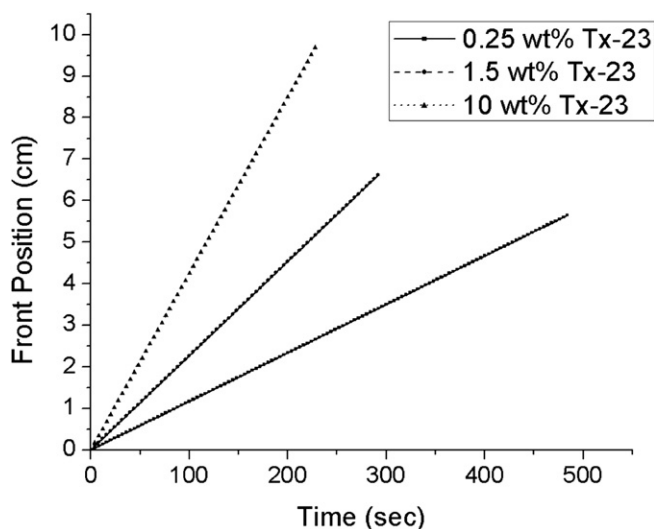


Fig. 2. Front position vs. time for the FP of DEGEAA using 0.25, 1.5, and 10% wt. of Trigonox-23.

profiles for the FP of DEGEAA using different concentrations of Trigonox-23 are shown in Fig. 3. According to these profiles, an increase in temperature was observed in the range between 200 and 500 s for all samples. The horizontal part of the curves of T_{\max} confirms again the occurrence of a pure FP process. As it was expected, the highest value of T_{\max} was observed for the sample obtained with the maximum initiator concentration (Fig. 3).

On the other hand, the influence of the amount of Trigonox-23 on the V_f was also studied employing concentrations from 0.5 to 10% wt. (Fig. 4). As it can be noticed, V_f increases with the amount of initiator. Nevertheless, when concentrations beyond 5% wt. of Trigonox-23 were used, a stationary state was reached with a maximum V_f value of 0.0425 cm s $^{-1}$ or 2.55 cm min $^{-1}$.

T_{\max} of the samples was monitored as a function of the initiator concentration (Fig. 5). As it was expected, T_{\max} increases as the initiator concentration augments. However, a decrease in T_{\max} was observed when amounts higher than 5% wt. of Trigonox-23 were employed.

T_g of the poly(DEGEAA) samples were determined and analysed as a function of the initiator concentration (Table 1). As it can be seen, T_g values of the polymers did not vary significantly, ranging between -70 and -60 °C, showing a slight decrease at higher initiator concentrations. This is mainly due to the lower viscosity and molecular weights of the obtained polymers.

Finally, all samples were analysed by DSC and it was found that conversions were almost quantitative with values ranging from 99.7 to 99.9%. The total enthalpy (ΔH_t) and maximum temperature (T_{\max}) were obtained from the first thermal scan, whereas the values of remaining enthalpy (ΔH_r) and its associated maximum temperature (T_2) were determined from the second thermal scan. The obtained results are summarized in Table 1. The conversion values observed with Trigonox-23 using low initiator concentrations were compared to those obtained with BPO, and the results are shown in Table 2.

As it can be noticed, the conversion values obtained with Trigonox-23 are higher than those obtained with BPO initiator.

FTIR spectra of DEGEAA and poly(DEGEAA) were recorded and are shown in Fig. 6. If we analyse the spectrum of DEGEAA (Fig. 6a), we can observe a series of bands at 2979, 2868 (CH₂), 1719 (C=O), 1635 (C=C), 1292 (C–O ester), 1189, 1109, 1061 (C–O ethers) and 982 (=C–H, out of plane) cm $^{-1}$. In the FTIR spectrum of poly(DEGEAA) (Fig. 6b) the band at 1635 cm $^{-1}$ due to C=C group decreases remarkably in intensity with respect to that observed in the FTIR

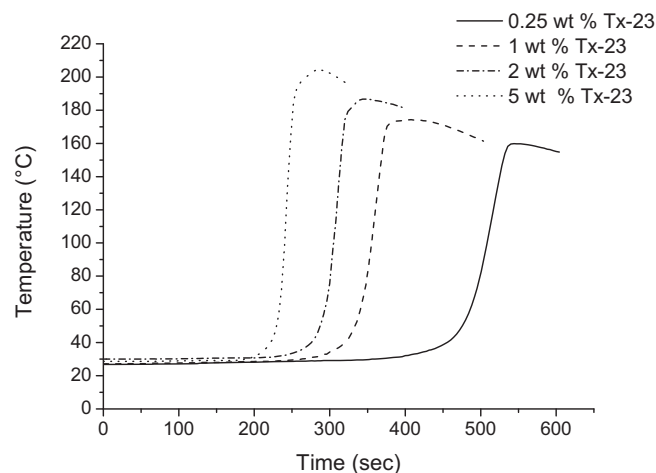


Fig. 3. Temperature profiles (temperature vs. time) for the FP of DEGEAA at different Trigonox-23 concentrations (0.5, 1, 2 and 5% wt.).

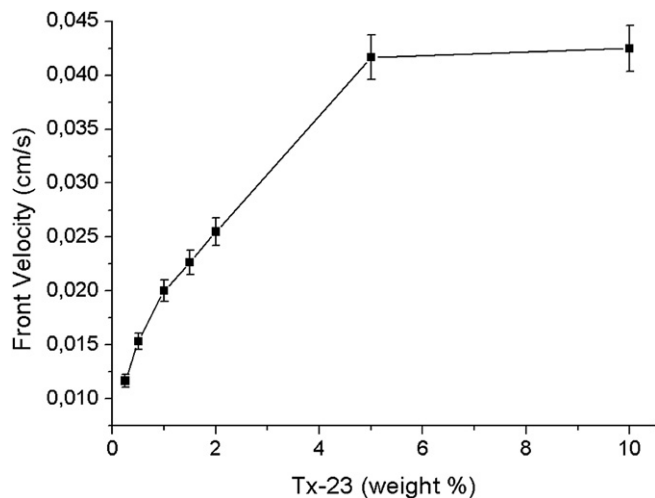


Fig. 4. Front velocity vs. initiator concentration for the FP of DEGEEA, using 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 and 10% wt. of Trigonox-23.

spectrum of DEGEEA, which confirms that FP occurred. Moreover, in the poly(DEGEEA) spectrum the band at 1292 (s, C–O ester) is less intense, and a broad band is observed at 1105 cm^{-1} due to the C–O groups present in the di(ethylene glycol) segments.

3.2. Preparation of luminescent polymers containing pyrene

We carried out the copolymerization of DEGEEA monomer in the presence of PyBuAc. Different amounts of PyBuAc were used: 1, 2, 5 and 10% wt, keeping the Trigonox-23 concentration equal to 5% wt. The obtention of the labelled polymers was confirmed by FTIR spectroscopy (Fig. 6c). The prominent bands at 852 and 708 cm^{-1} (=C–H aromatic, out of plane) indicate that the pyrene containing monomer was successfully incorporated into the polymer backbone.

3.3. Optical properties of the polymers

Since polymers obtained by FP and those obtained by bulk polymerization exhibit similar optical properties, polymer films

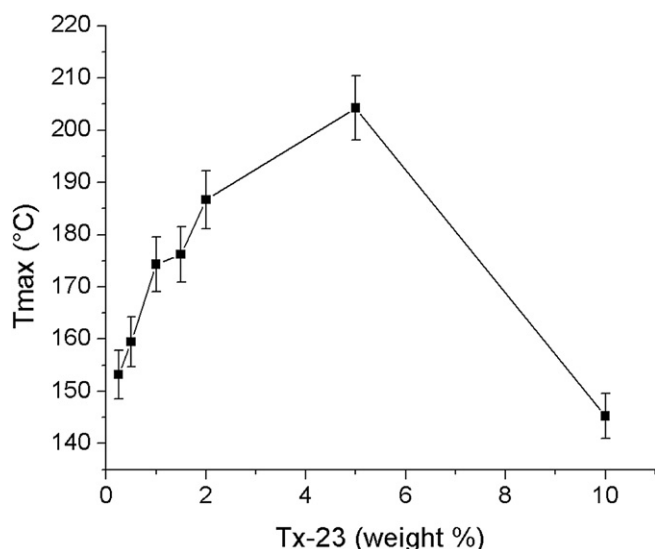


Fig. 5. T_{max} vs. initiator concentration for the FP of DEGEEA with Trigonox-23.

Table 2
Comparison between the PF of DEGEEA, using BPO vs Trigonox-23.

Initiator (wt. %)	Residual ΔH_r (J/g)	Total ΔH_r (J/g)	Conversion (%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
BPO (1%)	-68.52	-400.3	82.8	-57
Tx-23 (1%)	-0.03	-318.5	99.9	-64
BPO (2%)	-119	-413.6	71.2	-55
Tx-23 (2%)	-0.08	-408.1	99.9	-72

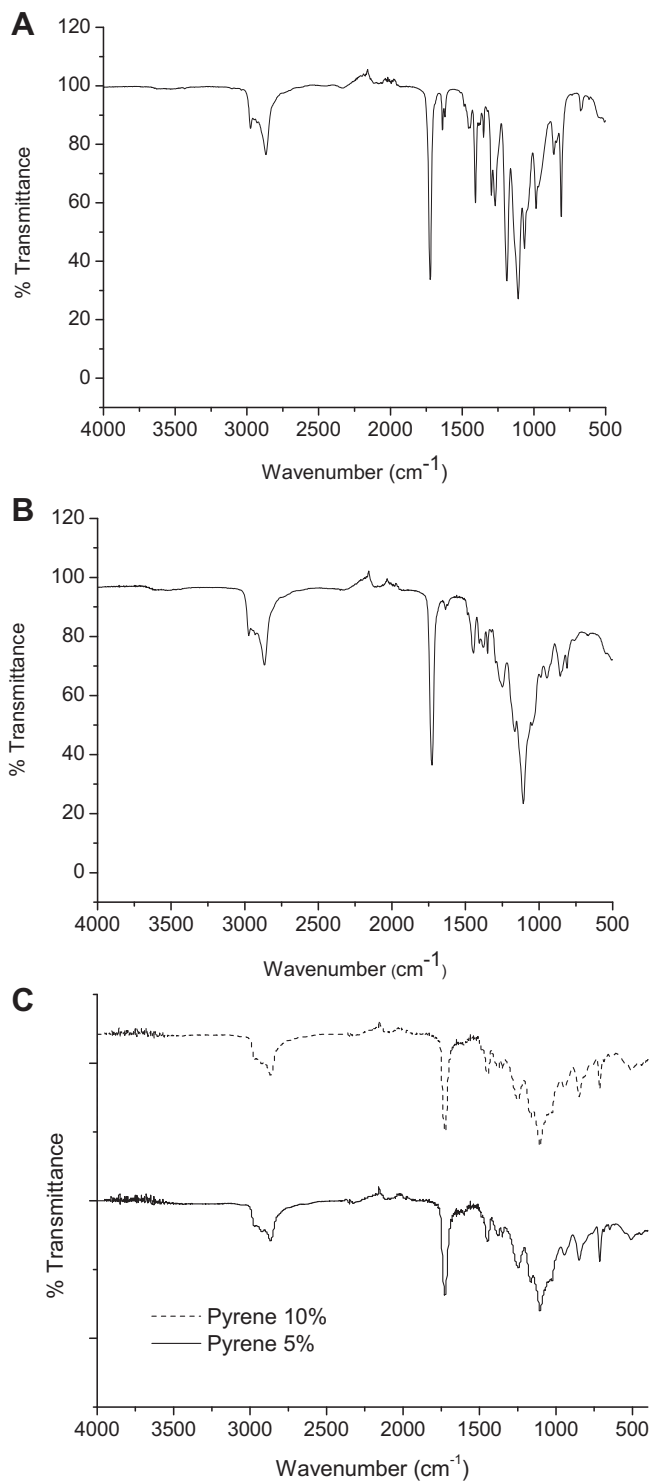


Fig. 6. FTIR spectra of a) DEGEEA monomer, b) poly(DEGEEA) and c) poly(DEGEEA-co-PyBuAc) (5 and 10% wt).

Table 3
Optical properties of the poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers.

Polymer	Absorption λ_{\max} (nm)	Monomer emission λ_M (nm)	Excimer emission λ_E (nm)	I_M/I_E
poly(DGEEA-co-PyBM) 1% pyrene	345	377–398	—	—
poly(DGEEA-co-PyBM) 2% pyrene	345	377–398	485	4.82
poly(DGEEA-co-PyBM) 5% pyrene	ND	402–423	495	1.70
poly(DGEEA-co-PyBM) 10% pyrene	ND	402–423	495	1.57

ND. Not determined because of saturation.

were prepared by polymerizing mixtures with the appropriate ratio (monomer/labelled monomer/initiator) deposited on a quartz substrate. The optical properties of the copolymers were studied by absorption and fluorescence spectroscopy and the results are summarized in Table 3. Besides, the normalized absorption spectra of the PyBuAc monomer in THF solution and those of the poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers in film are shown in Fig. 7.

As we can see PyBuAc monomer (Fig. 7a) exhibits a well defined structured band at $\lambda = 345$ nm, due to the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of pyrene. In the absorption spectra of the poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers (Fig. 7b), this band is also observed but it suffers a significant broadening due to the high content of the pyrene

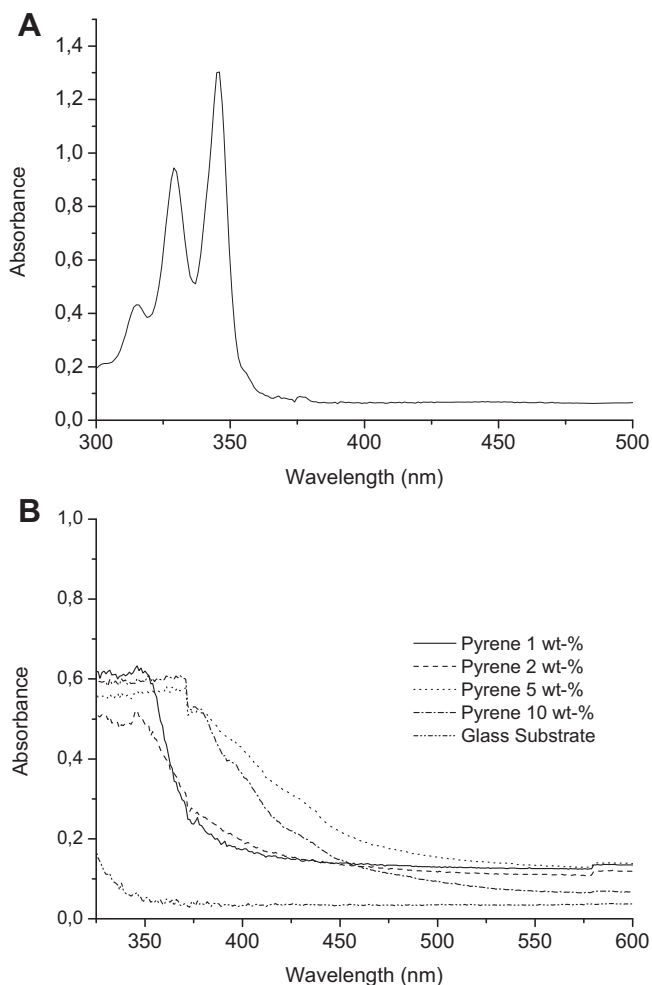


Fig. 7. Absorption spectra of a) PyBuAc monomer and b) poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers.

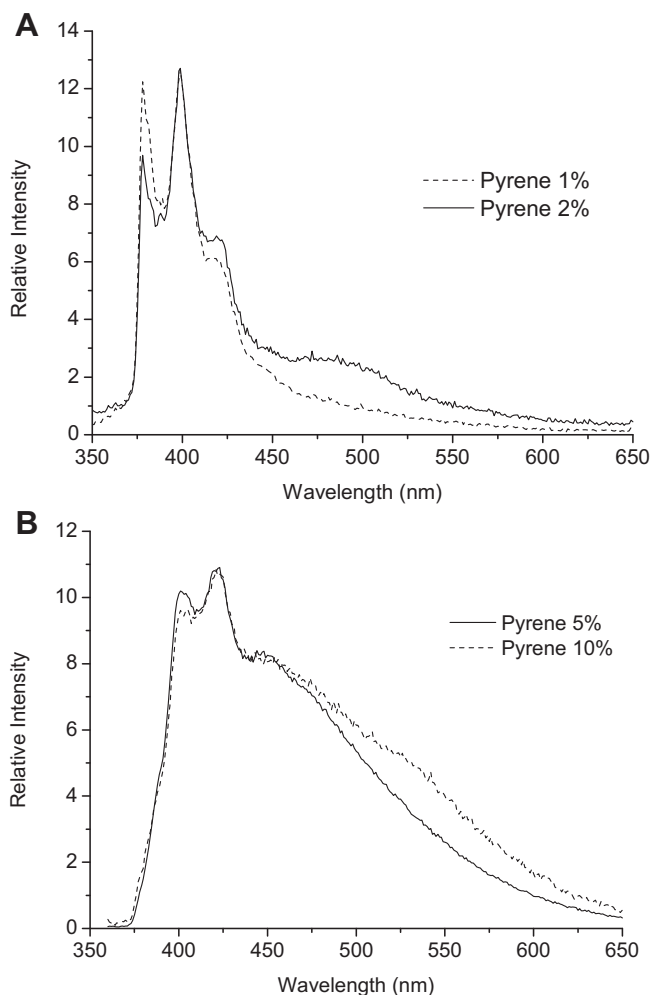


Fig. 8. Fluorescence spectra of poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers: a) 1 and 2% wt. pyrene, b) 5 and 10% wt. pyrene.

chromophore which gives rise to pyrene–pyrene interactions. According to Winnik [34], if the intensities ratio between the peak (I_p) and the valley (I_v) of this band is $I_p/I_v < 3$, there is pre-association of the pyrene chromophores in the ground state. This rule applies for pyrene containing polymers in solution. Since the polymers were analysed in the solid state, in samples bearing the highest pyrene content (5 and 10%) a saturation of this band is observed. Nevertheless, with lower concentrations (1 and 2%) we can see a structured absorption band.

On the other hand, fluorescence spectra of the labelled polymers with different pyrene contents were recorded in thin films at room temperature, exciting at $\lambda = 345$ nm (Fig. 8).

As it can be seen, poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers bearing 1 and 2% wt. pyrene content (Fig. 8a) exhibit a well-defined band at $\lambda_M = 377–398$ nm, arising from excited pyrenes in the non-associated state or “monomer emission”. However, samples bearing higher content of this chromophore showed also an excimer emission band at $\lambda_E = 485$ nm due to pyrene–pyrene interactions. This band was also observed in the emission spectra of poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers bearing 2% pyrene, but it was not perceived in the fluorescence spectrum of the sample bearing 1% of this chromophore. In contrast, in samples bearing 5 and 10% wt. pyrene content (Fig. 8b) a broader monomer emission band was seen at $\lambda_M = 402–423$ nm followed by a broad excimer emission band centred at ca $\lambda_E = 495$ nm. This significant broadening and red shift of the emission bands reveal the presence of

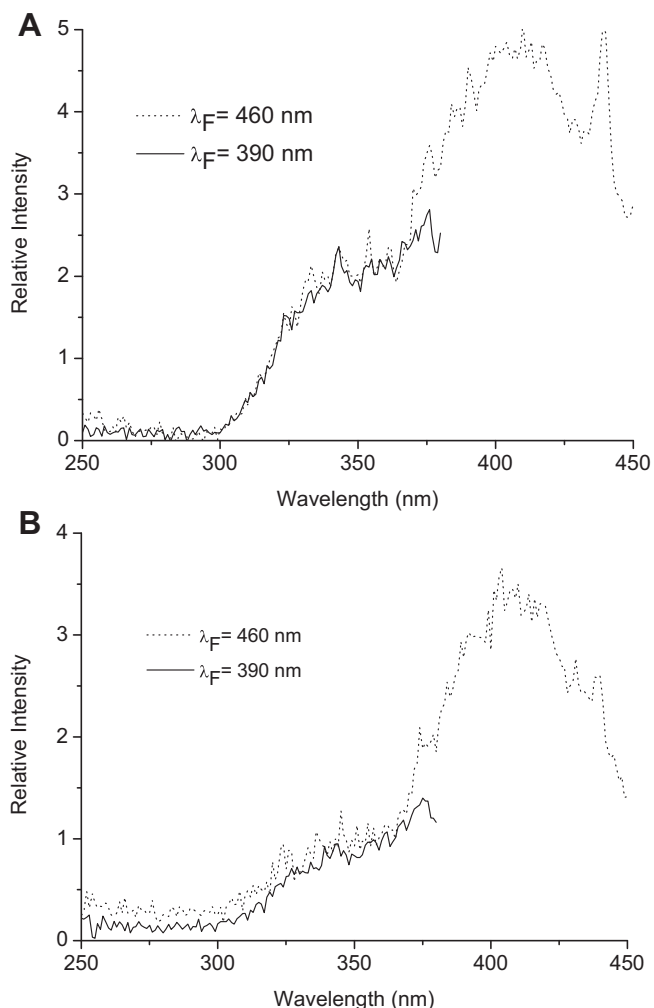


Fig. 9. Excitation spectra of poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers: a) 5% wt. pyrene, b) 10% wt. pyrene.

pyrene–pyrene interactions and the predominance of pyrene in the associated form. Since the excimer emission band appears only in polymers with high pyrene content, these pyrene–pyrene interactions are mainly intermolecular. In order to explore the nature of the excimer emission, we recorded the excitation spectra of the poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers. It is very well known that if



Fig. 10. Picture of the obtained luminescent materials.

the excitation spectrum recorded at λ_F of the “monomer emission” is equal to that at λ_F of the excimer emission, the excimer is dynamic in nature otherwise we have a static excimer [34].

The excitation spectra of poly(DGEEA-co-PyBuAc) copolymers bearing 5 and 10% wt. of pyrene are shown in Fig. 9a and b, respectively. As it can be observed, in both cases the excitation spectrum recorded at λ_F of the “monomer emission” and that recorded at λ_F of the excimer emission are almost the same. Therefore, both polymers give rise to the formation of dynamic excimers. In a previous work, we reported three model dimers in order to understand the influence of the geometry and internal stacking of the pyrene groups on their fluorescence spectra [40]. In the partially hydrogenated dimer DEPH, an excimer emission band was observed at $\lambda_E = 492$ nm, very close to that observed in the case of our polymers, which match well with the results obtained for the poly(DGEEA-co-PyBuAc) (5% and 10% wt.). In these polymers pyrene chromophores are linked to the flexible polymer backbone via an alkyl spacer, which allow them to move by diffusion to encounter each other.

These materials are blue-green emitters and the colour of the emitted light depends remarkably on the pyrene content (Fig. 10), giving rise to different tonalities: blue, caribbean blue or green. In the case of poly(DGEEA-co-PyBuAc)-1% wt. only monomer emission was observed whereas in poly(DGEEA-co-PyBuAc) (2, 5 and 10% wt. pyrene), both monomer and excimer emissions were detected in the blue and green regions, respectively.

Thus, FP showed to be a very efficient method to prepare very fast and easily luminescent polymers *in situ*. Jointly with the use of Trigonox-23 as initiator, this technique allows us to obtain homogeneous thick luminescent samples for practical applications. Contrarily to bulk polymerization together with the casting technique, FP permit us to prepare *in situ* luminescent polymer samples bearing diverse sizes and shapes and to elaborate light emitting devices with different thickness.

4. Conclusions

FP of DEGEEA was successfully achieved using Trigonox-23 as initiator with concentrations from 0.25 up to 10% wt. with respect to DEGEEA monomer. Unlike BPO, with this new initiator we were able to prepare homogeneous polymer samples without bubbling. DSC analysis showed that higher conversion values were obtained with this initiator. Moreover, the T_g values of the samples were almost equal and independent from Trigonox-23 concentration. On the other hand, light-emitting materials containing pyrene chromophores were obtained by frontal copolymerization DEGEEA with PyBuAc. A novel series of copolymers poly(DGEEA-co-PyBuA) bearing 1, 2, 5 and 10% wt. pyrene was obtained. UV–vis spectroscopy revealed that these polymers exhibit a maximum absorption band at $\lambda = 345$ nm. Fluorescence experiments of copolymers bearing pyrene contents higher than 2% wt. exhibited an intense excimer emission band due to the presence of intermolecular pyrene–pyrene interactions. Excitation spectra confirmed that these excimers are dynamic in nature. Finally, FP using Trigonox-23 as initiator showed to be a very promising method for the obtainment of thick luminescent polymer samples with a homogeneous morphology.

Acknowledgements

We thank Esteban Fregoso for his assistance with DSC measurements. Yessica S. Ramírez-Fuentes and Javier Illescas are grateful to CONACyT for scholarship. We also thank Henkel Co. and the Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) for financial support.

References

- [1] J.F. Lutz, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 46 (2008) 3459–3470.
- [2] S. Vicini, A. Mariani, E. Princi, S. Bidali, S. Pincin, S. Fiori, E. Pedemonte, A. Brunetti, Polym. Adv. Technol. 16 (2005) 293–298.
- [3] C. Nason, T. Roper, C. Hoyle, J.A. Pojman, Macromolecules 38 (2005) 5506–5512.
- [4] N.M. Chechilo, N.S. Enikolopyan, Dokl. Phys. Chem. 201 (1972) 1180–1181.
- [5] S.P. Davtyan, N.F. Surkov, B.A. Rozenberg, N.S. Enikolopyan, Dokl. Phys. Chem. 32 (1977) 64–67.
- [6] J.A. Pojman, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 6284–6286.
- [7] C. Nason, J.A. Pojman, C. Hoyle, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 46 (2008) 8091–8096.
- [8] J.A. Pojman, J. Masere, E. Pettreto, M. Rustici, V. Volpert, Chaos 12 (2002) 56–65.
- [9] B. McFarland, S. Popwell, J.A. Pojman, Macromolecules 39 (2006) 53–63.
- [10] J.A. Pojman, L. Chen, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 44 (2006) 3018–3024.
- [11] J.A. Pojman, W. Elclan, A.M. Khan, L. Mathias, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 35 (1997) 227–230.
- [12] B. McFarland, S. Popwell, J.A. Pojman, Macromolecules 37 (2004) 6670–6672.
- [13] S. Fiori, G. Malucelli, A. Mariani, L. Ricco, E. Casazza, e-Polymers 57 (2002) 1–10.
- [14] A. Mariani, S. Fiori, S. Bidali, V. Alzari, G. Malucelli, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 46 (2008) 3344–3351.
- [15] G. Caria, V. Alzari, O. Monticelli, D. Nuvoli, J.M. Kenny, A. Mariani, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 47 (2009) 1422–1428.
- [16] E. Gavini, A. Mariani, G. Rasso, S. Bidali, G. Spada, M.C. Bonferoni, P. Giunchedi, Eur. Polym. J. 45 (2009) 690–699.
- [17] V. Alzari, O. Monticelli, D. Nuvoli, J.M. Kenny, A. Mariani, Biomacromolecules 10 (2009) 2672–2677.
- [18] S. Scognamillo, V. Alzari, D. Nuvoli, A. Mariani, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 48 (2010) 2486–2490.
- [19] X. Cai, S. Chen, L. Chen, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 46 (2008) 2177–2185.
- [20] T. Hu, S. Chen, Y. Tian, L. Chen, J.A. Pojman, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45 (2007) 873–881.
- [21] L. Chen, T. Hu, H. Yu, S. Chen, J.A. Pojman, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45 (2007) 4322–4330.
- [22] J. Illescas, Y.S. Ramírez-Fuentes, E. Rivera, O.G. Morales-Saavedra, A.A. Rodríguez-Rosales, V. Alzari, D. Nuvoli, S. Scognamillo, A. Mariani, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 49 (2011) 3291–3298.
- [23] T.Y. Lee, C.A. Guyman, E. Sonny Jönsson, C.E. Hoyle, Polymer 45 (2004) 6155–6162.
- [24] M.B. Mellott, K. Searcy, M.V. Pishko, Biomaterials 22 (2001) 929–941.
- [25] J. Illescas, Y.S. Ramírez-Fuentes, E. Rivera, O.G. Morales-Saavedra, A.A. Rodríguez-Rosales, V. Alzari, D. Nuvoli, S. Scognamillo, A. Mariani, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50 (2012) 821–830.
- [26] I.P. Nagy, J.A. Pojman, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3299–3304.
- [27] Th. F. Tadros, Surfactants p. 309, Academic Press Inc, London, 1984.
- [28] B. Jonsson, B. Lindman, K. Homberg, B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [29] M. Ash, I. Ash, Handbook of Fillers, Extenders and Diluents p. 257, 264, second ed. Synapse Information Resources, 2007.
- [30] S. Piçarra, P. Relogio, C.A.M. Alfonso, J.M.G. Martinho, J.P.S. Farinha, Macromolecules 36 (2003) 8119–8129.
- [31] J. Duhamel, S. Kanagalingam, T.J. O'Brien, M.W. Ingratta, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 12810–12822.
- [32] K. Miyazawa, F.M. Winnik, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 10677–10682.
- [33] K.D. Berglund, T.M. Przybycien, R.D. Tilton, Langmuir 19 (2003) 2705–2713.
- [34] F.M. Winnik, Chem. Rev. 93 (1993) 587–614.
- [35] J. Duhamel, Acc. Chem. Res. 39 (2006) 953–960.
- [36] E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson, Polymer 43 (2002) 5059–5068.
- [37] E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson, J. Mol. Catal. A. 325 (2003) 204–205.
- [38] M. Belletête, E. Rivera, R. Giasson, X.X. Zhu, G. Durocher, Synth. Met. 143 (2004) 37–42.
- [39] E. Rivera, M. Aguilar-Martínez, G. Terán, R. Flores, J.A. Bautista-Martínez, Polymer 46 (2005) 4789–4798.
- [40] J. Illescas, C. Caicedo, G. Zaragoza-Galan, Y.S. Ramírez-Fuentes, A. Gelover-Santiago, E. Rivera, Synth. Met. 161 (2011) 775–782.