

VIDA CIENTÍFICA

Dedicamos esta sección a abordar temas científicos sobre los avances, efemérides, avatares, ... de la Ciencia, que puedan servir de información general.

En este número iniciamos una serie de artículos de divulgación sobre "Nuevos Materiales", el primero de los cuales ha sido realizado por el investigador **Roberto Sastre** del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC.

A continuación se incluyen los avances científicos, los Premios Nobel y Medalla Fields y las efemérides del último año.

Se abre también una subsección dedicada a la interacción de la Ciencia con otras ramas del saber. En este apartado ha colaborado la Profesora **Victoria Cabrera** del Depto. de Prehistoria e Historia Antigua de la UNED.

Finalmente, cerramos esta sección con una relación de direcciones de Internet en el ámbito de las Ciencias, que pueden ser útiles tanto para profesores como para estudiantes.

NUEVOS MATERIALES

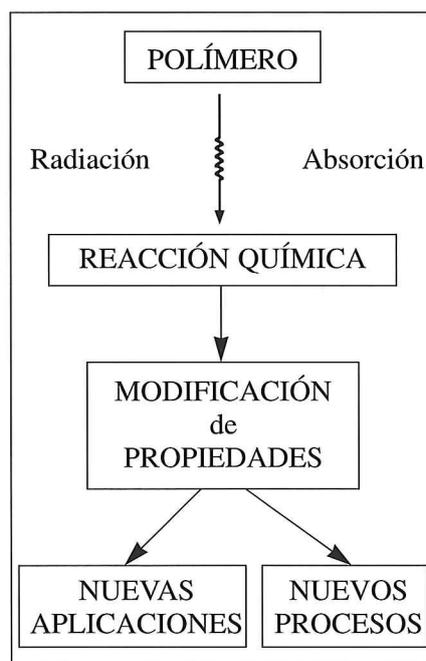
Parte I: Polímeros fotosensibles: Aplicaciones

Bajo la denominación de "Polímeros Fotosensibles" se suele englobar a todos aquellos polímeros que al ser irradiados experimentan un cambio en sus propiedades.

Estos cambios en las propiedades de un polímero producidos por interacción con la luz son la consecuencia no solamente de las reacciones fotoquímicas que conducen a verdaderos cambios estructurales del material, sino que también incluyen todos aquellos procesos usualmente previos, e incluso competitivos, como son los procesos fotofísicos (conversión de la energía luminosa absorbida en energía de excitación electrónica, en calor, reemisión, etc.).

Basados en estos cambios químicos y físicos inducidos por la luz, generalmente a longitudes de onda dentro del intervalo del ultravioleta-visible, existe toda una serie de aplicaciones industriales de enorme trascendencia técnico-económica, alguna de las cuales están influyendo, incluso, en nuestro quehacer diario.

Como resultaría extenso y prolijo el describir detalladamente estas aplicaciones, así como el fundamento de los procesos y mecanismos ele-



mentales que gobiernan las mismas, dada la limitación de espacio, a continuación nos centraremos en describir aquéllas más significativas de lo que hoy en día representan los polímeros fotosensibles, con el fin de ilustrar al lector sobre la diversidad de aplicaciones de estos materiales.

En una primera aproximación cabe indicar que los principales avances conseguidos en las tecnologías de la información, de la imagen y la electrónica, han sido alcanzados gracias al desarrollo de materiales fotosensibles en general y más con-

cretamente a los polímeros fotosensibles o fotorreactivos en particular.

Como primer ejemplo, basta señalar que la misma fotografía se pudo desarrollar y popularizar gracias al empleo de polímeros como soporte flexible de las emulsiones fotográficas, lo cual permitió "enrollar" la película y desarrollar los actuales "carretes" fotográficos, lo que a su vez dio paso al posterior nacimiento y desarrollo de la cinematografía. [1]. Si bien en esta aplicación la función del polímero era de mero soporte, sin función fotoquímica alguna, más recientemente el empleo de diferentes polímeros permitió el desarrollo de la fotografía en color, y más aún, el de la fotografía instantánea en color de uso cada vez más extendido. En dicho proceso, la compleja estructura de la película fotográfica está formada hasta por diecinueve capas de diferentes polímeros. Además de su función como soporte, los polímeros empleados participan directamente en la formación de la imagen latente, del revelado y de la fijación de imagen. Este complicado proceso es posible gracias a que dichos polímeros forman complejos de transferencia de carga con los precursores del color, lo que permite, a su vez, la absorción y sensibilidad frente a la luz visible; participando asimismo

en la migración difusiva de los centros de color y su fijación en la capa receptora de la imagen [2].

Otra aplicación, tan extendida y difundida hoy en día, como es el fotocopiado y sistemas relacionados, está basada en el proceso de fotoconductividad que tiene lugar en un polímero [3]. Aunque la mayoría de los polímeros conocidos son excelentes aislantes de la corriente eléctrica, sin embargo, algunos presentan un marcado aumento de su conductividad al ser irradiados. Ejemplos de este tipo de polímeros, entre los comerciales, son: el polialcoholvinílico, poliacetato de vinilo, polifluoruro de vinilo y, sobre todo, el polivinilcarbazol. La incorporación de determinados colorantes a este último polímero permite que el mismo forme con el colorante un complejo de transferencia de carga que absorbe en la región visible del espectro. Si a esta película de polímero dopada con el colorante (trinitrofluoreno) se la acondiciona previamente, mediante una descarga de corona, se consigue que su superficie presente una carga electrostática respecto a su interior. Al incidir la luz sobre esta película de polímero, por ejemplo, al proyectar una imagen sobre el mismo, las zonas irradiadas absorben la luz incidente, lo que da lugar a un salto electrónico de la banda de valencia a la banda de conducción, con el consiguiente transporte de carga. Las zonas no iluminadas de la película de polímero, correspondientes a las zonas impresas del documento a fotocopiar, permanecen con su carga original, quedando así grabada en el polímero la "imagen latente".

A continuación, a esta película se enfrenta a un polvo de finas partículas (toner), las cuales son "atraídas" por las áreas cargadas del polímero (áreas no irradiadas), formando una imagen visible de la imagen latente (revelado). Seguidamente se enfrenta una hoja de papel a la película del polímero con las partículas del "toner" y se aplica otra descarga de corona, que elimina la carga del polímero. En ese momento, las partículas de toner se liberan del polímero depositándose, por contacto,

sobre el papel (transferencia). El papel es recogido por unos cilindros calientes (~200 °C), que hacen que el toner funda y se quede "pegado" al papel (fijación de imagen).

Si el polímero se coloca como recubrimiento de un cilindro de aluminio, permite que el proceso descrito anteriormente se pueda realizar de forma cíclica y continua, por simple giro del cilindro, lo que en esencia constituye el principio de funcionamiento de las ya tan familiares fotocopiadoras.

Otro ejemplo de polímero fotosensible, aunque todavía en sus etapas iniciales de aplicación y no tan difundido en su uso, lo constituye los polímeros fotodegradables por la luz solar. Estos polímeros están siendo desarrollados como respuesta al problema de la eliminación natural de los plásticos de las basuras salvajes, generalmente originadas por el abandono en el medio ambiente de envases y embalajes de plástico. Básicamente, la fotodegradabilidad de estos polímeros se consigue mediante la incorporación a polímeros convencionales de aditivos iniciadores o acelerantes de su fotodegradación, o bien por inclusión en la cadena principal, o como sustituyente de la misma, de estructuras susceptibles de inducir la disminución de su peso molecular al ser irradiados.

El principio que se sigue está basado en que las características de absorción del aditivo fotodegradante, o del polímero modificado, sean selectivas respecto del intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 300 nm y 320-330 nm, que son justamente las longitudes de onda del espectro de la luz natural que están ausentes en el interior de locales y viviendas comerciales, como consecuencia del efecto de filtro de los vidrios de ventanas y lunas de escaparates convencionales frente a dichas longitudes de onda.

Estas características condicionan el que el buscado proceso de degradación sólo tenga lugar una vez el envase u objeto de plástico haya sido abandonado a la intemperie. Igualmente, la extensión del proceso fotodegradativo debe de alcanzar

unos niveles de reducción del peso molecular del polímero original tales, que sea susceptible el ataque y asimilación de dichos polímeros fotodegradados por los microorganismos normalmente presentes en el medio ambiente.

Existen actualmente desarrollos, tanto de aditivos como de polímeros modificados, que cumplen ambas condiciones, así como otras complementarias, como la de no-toxicidad del aditivo o modificación empleada; una incidencia sobre el precio final poco significativa; que la concentración de aditivo a emplear o la modificación estructural introducida, no altere las propiedades del polímero de partida, etc.

Entre los aditivos desarrollados con este fin se encuentran los fotogeneradores de radicales libres, capaces de crear a su vez radicales libres en la cadena del polímero por abstracción directa de hidrógeno en proporciones elevadas; macro-radicales que evolucionan hasta la escisión de cadena siguiendo el clásico proceso de degradación oxidativa. Otro grupo de aditivos actúan como fotosensibilizadores, es decir, absorbiendo la luz y transfiriendo su energía electrónica de excitación directamente al polímero, el cual la disipa por escisión de un sustituyente lateral o de la cadena principal. Naturalmente, existen aditivos capaces de actuar por ambos mecanismos.

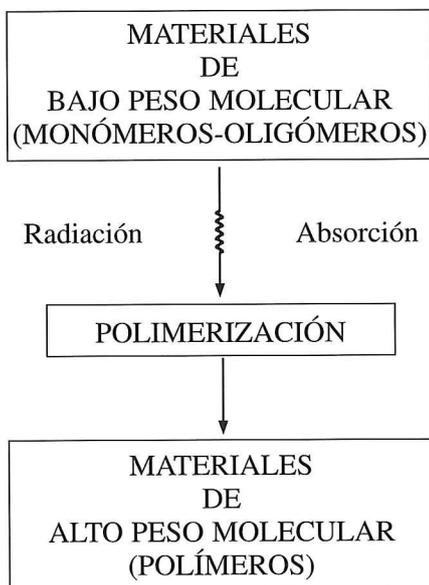
En cuanto a las modificaciones estructurales desarrolladas, las que presentan mayores posibilidades son las introducidas por copolimerización y más concretamente de monómeros portadores del grupo cetona que, bajo irradiación, conducen directamente a las conocidas reacciones de escisión Norrish tipo I y tipo II [4].

Al igual que en esta última aplicación, en las que el polímero al ser irradiado sufre un proceso de fotodegradación, existen otras basados en otros tipos de "fototransformaciones" o fotomodificaciones de su estructura original, como son el fotoinjerto, la fotociclación, la fotoisomerización, etc. Sin embargo, la fototransformación que, sin

duda, ha dado lugar al mayor número de aplicaciones es la fotopolimerización, que por su importancia y trascendencia trataremos separadamente a continuación.

POLIMEROS FOTOSENSIBLES BASADOS EN PROCESOS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN Y FOTOENTRECruzAMIENTO

Bajo el término de fotopolimerizaciones se suele incluir, aunque de forma incorrecta, tanto aquellos procesos que conducen bajo irradiación a la transformación de un producto de bajo peso molecular (monómero), en otro de alto peso molecular (polímero), como aquellos otros en los que un polímero ya formado experimenta, al ser irradiado, una reacción de entrecruzamiento de sus cadenas. Igualmente, se incluyen aquellos procesos en los que la fotopolimerización transcurre simultáneamente con el entrecruzamiento.



Atendiendo a la verdadera naturaleza de los procesos de fotopolimerización cabe distinguir entre:

1. Aquellos procesos de polimerización en los que únicamente las especies iniciadoras (radicales o iones) son producidas fotoquímicamente, a los que se denomina "polimerización fotoiniciada", ya que transcurre por un mecanismo en cadena idéntico a los iniciados por

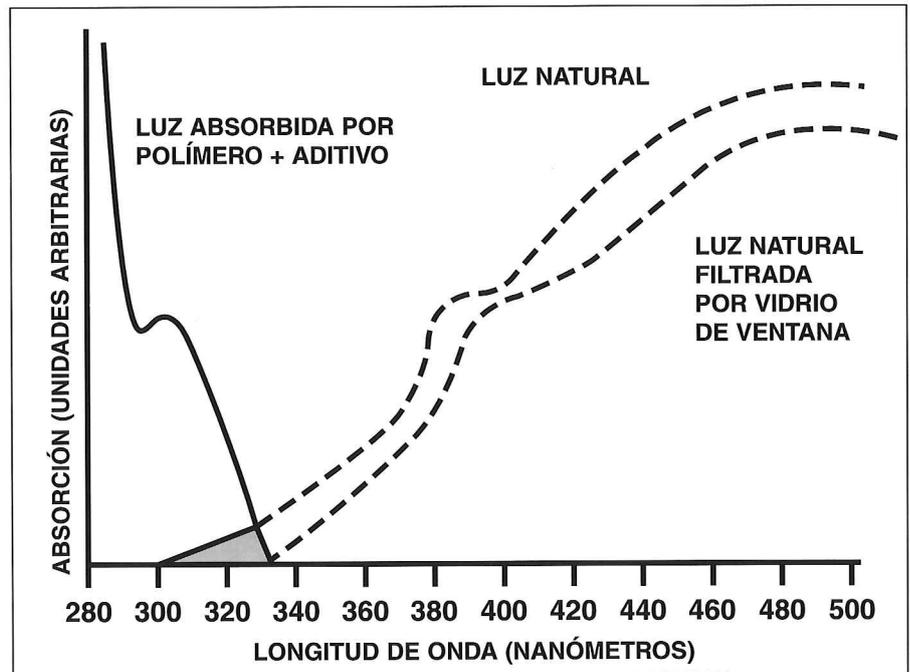


Fig. 1. Selectividad de absorción en polímeros fotodegradables.

otros procedimientos convencionales, como por ejemplo: vía térmica, redox, etc.

2. Procesos en los que la incorporación de cada unidad de monómero a una cadena en crecimiento conlleva, como mínimo, la absorción de un fotón por el sistema; es decir, transcurre por un proceso en etapas, cada una de las cuales es una reacción fotoquímica aislada. En este caso se denomina "fotopolimerización por etapas", aunque también se toma la licencia de denominarla "fotocondensación", por su evidente paralelismo con las reacciones clásicas de policondensación.

A continuación se relacionan toda una serie de aplicaciones agrupadas por sectores de actividad, elegidas como representativas de muchas otras, describiéndose tan solo algunas de ellas de forma resumida, dada la limitación de espacio.

1. ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA

— Fabricación de circuitos y microcircuitos impresos e integrados.

— Recubrimientos de conductores y aislantes.

— Polímeros orgánicos conductores y fotoconductores.

— Adhesivos, fotoresists y otras especialidades para microelectrónica.

2. ARTES GRÁFICAS

— Planchas de impresión en relieve.

— Tintas de secado rápido para fotoimpresión.

— Impresión Braille en relieve.

— Fotoimagen.

3. ÓPTICA

— Material de registro para holografía

— Discos compactos (audio y vídeo)

— Fabricación de elementos ópticos integrados

— Lentes de contacto

4. RECUBRIMIENTOS

— Barnices, lacas y pinturas fotosensibles.

5. OTRAS

— Empastes dentales.

— Estereolitografía.

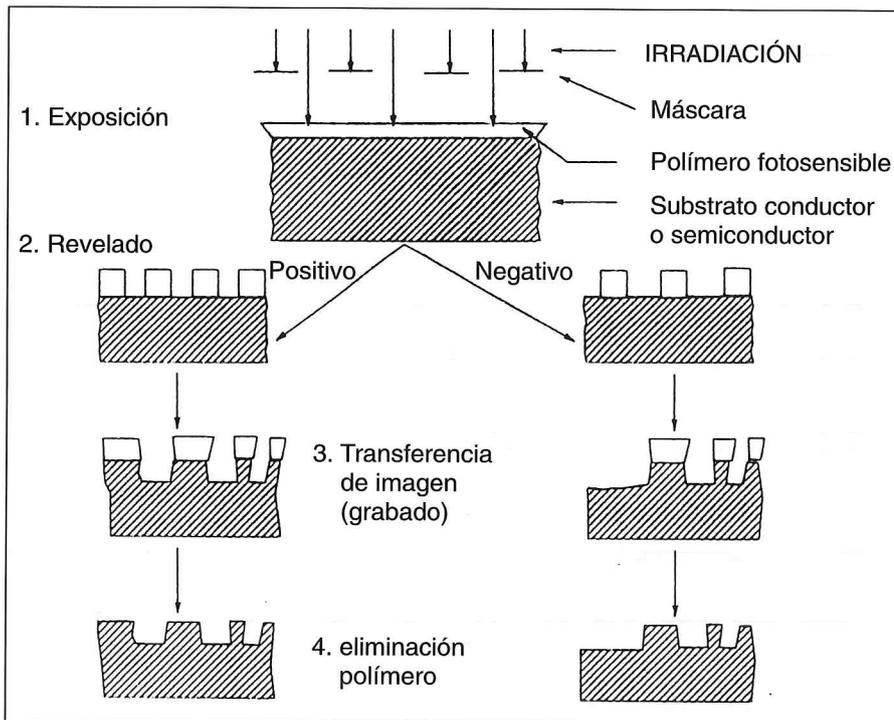


Fig. 2. Proceso de fabricación de un circuito impreso para microelectrónica.

zonas de otras (revelado), por ejemplo, basándonos en su diferencia de solubilidad.

Una vez obtenida la "imagen" en positivo o en negativo, según que hayamos eliminado el área irradiada o no irradiada, respectivamente, quedan sin recubrir zonas del elemento conductor o semiconductor, de forma que pueden ser a su vez eliminadas (grabadas) siguiendo diferentes procedimientos como, por ejemplo, mediante un ataque ácido.

Esta operación de fabricación de un circuito impreso puede ser repetida hasta 10 veces, capa a capa, en la fabricación de los chips actualmente más avanzados, en los que sobre una oblea de óxido de silicio se va repitiendo el proceso anteriormente descrito, seguido de un dopado con boro, reoxidación, metalización, pasivación, etc.

Las tendencias seguidas en este campo vienen condicionadas por las exigencias impuestas por la microelectrónica a disminuir constantemente el tamaño, con el consiguiente aumento de hardware, es decir, aumento de la "resolución". En la Figura 3 se muestra la evolución experimentada por esta técnica, gracias al desarrollo de nuevos polímeros fotosensibles cada vez con

Hay que señalar que la importancia técnica y económica de algunas de estas aplicaciones hacen que este sector de la fotoquímica sea el más prolífico y trascendente desde el punto de vista aplicado.

a) **Electricidad y electrónica**

Todos estamos familiarizados con los circuitos y microcircuitos impresos que encontramos en el interior desde el más humilde electrodoméstico hasta en las técnicas instrumentales más sofisticadas. Por ello, resulta difícil imaginarnos lo que hace tan solo unos pocos años suponía el cableado manual de esos mismos circuitos, con los consabidos fallos o defectos, mayor tamaño y precio, etc.

Han sido precisamente los denominados industrialmente "fotopolímeros" y "fotoresists", los materiales que han permitido su fabricación y la constante miniaturización a que nos tiene acostumbrados la microelectrónica [5-6]. El proceso de fabricación consiste en la exposición de luz de un conductor o semiconductor recubierto por una capa de polímero fotosensible.

La imagen proyectada sobre el conjunto, como, por ejemplo, el dibujo o diagrama de un circuito

eléctrico, presenta zonas transparentes y opacas, de forma que las zonas irradiadas de la capa de polímero fotosensible sufren un cambio en su estructura (fotopolimerización, entrecruzamiento,...) y, por consiguiente, en sus propiedades químicas y físicas, permaneciendo inalteradas las zonas no irradiadas. Estos cambios en sus propiedades son empleados para "separar" unas

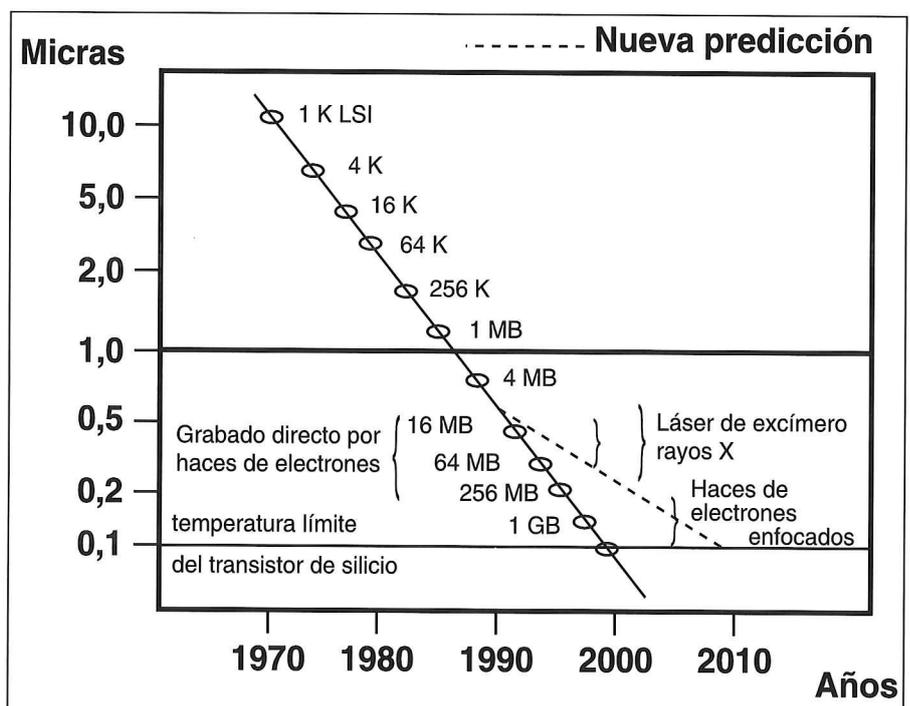


Fig. 3. Evolución de la resolución alcanzada en microelectrónica y tendencia futura.

mayor resolución, así como de nuevos métodos de fabricación. En la misma figura se recoge la tendencia esperada en los próximos años, una vez superada la barrera de la micra de resolución.

Se espera que al menos durante la próxima década y hasta la llegada, en el próximo siglo, de los "circuitos moleculares", continuará el desarrollo de estas técnicas gracias a los fotopolímeros, que seguirán jugando un papel esencial en el desarrollo de la microelectrónica.

b) Artes gráficas

Siguiendo un procedimiento similar al anteriormente descrito (en esencia procesos fotolitográficos), es posible obtener a partir de una capa de un polímero fotosensible una imagen en relieve, utilizable como plancha de impresión para artes gráficas [7]. Estos materiales permiten obtener en muy corto tiempo la plancha de impresión; rapidez de vital importancia en determinadas publicaciones de letra impresa, como los periódicos, en sustitución de los lentos procesos tradicionales. Otra ventaja de este procedimiento es la que se deriva de poder utilizar materiales sensibles en un amplio intervalo de longitudes de onda, comprendido entre el ultravioleta lejano y el infrarrojo próximo, pasando por el visible, dependiendo del fotoiniciador empleado, ya que mediante las modificaciones estructurales adecuadas se pueden cambiar las características de absorción de un fotoiniciador; bien por combinación de fotoiniciadores, o bien empleando un sensibilizador específico.

c) Óptica

Las técnicas holográficas permiten la obtención de imágenes ópticas en tres dimensiones, siempre que se disponga de un material de registro adecuado a tal fin. Dicho material de registro, una vez irradiado, constituye el holograma en sí. Como material de registro se han

venido utilizando emulsiones fotosensibles, principalmente a base de gelatinas dicromatadas. Sin embargo, dichos materiales presentan serias limitaciones, especialmente las referentes a la obtención de hologramas permanentes.

El empleo de polímeros fotosensibles y sistemas relacionados, como medio de registro en holografía, presentan una serie de características y propiedades que permiten predecir para los mismos grandes posibilidades, toda vez que su empleo está contribuyendo a la difusión de la holografía en diferentes aplicaciones de interés técnico e industrial, además de las artísticas y decorativas [8-9]. La posibilidad de obtener hologramas permanentes, tanto hologramas de fase como de volumen, mediante el empleo de polímeros, ha alcanzado un notable desarrollo desde el punto de vista de fotosensibilidad y rendimiento holográfico, tanto en sistemas a base de oligómeros o mezclas de monómeros que polimerizan selectivamente en las zonas irradiadas, como los constituidos por polímeros que igualmente sufren un cambio estructural y, por consiguiente, de sus propiedades, en las zonas o áreas irradiadas.

Siguiendo estas técnicas holográficas se fabrican la mayoría de las redes de difracción de los modernos espectrofotómetros, lo que asimismo permite integrar en un sólo elemento óptico varias funciones: red de difracción, lente, espejo,...

d) Recubrimientos

Los barnices, lacas y pinturas fotocurables, constituyen otro ejemplo de la rápida implantación que están teniendo estas aplicaciones [10-11]. En la mayor parte de los casos, un sustrato es recubierto por una formulación a base de monómeros y oligómeros de bajo peso molecular y un fotoiniciador capaz, bajo irradiación, de iniciar la polimerización; la cual puede transcurrir hasta conversión total en pocos segundos o en fracciones de segundo. En fun-

ción de la formulación utilizada, los recubrimientos obtenidos pueden aplicarse sobre cualquier sustrato: madera, metal, papel, plástico, vidrio,...

La importancia de estos recubrimientos fotosensibles queda reflejada en la rápida tendencia mostrada en la sustitución de los métodos o recubrimientos tradicionales, sobre todo en aquellos casos en los que es necesario mejorar la competitividad de un proceso.

Las ventajas reconocidas de los recubrimientos fotocurables son, además de su rapidez de "curado", su flexibilidad de aplicación; la economía del equipo empleado, incluido un balance energéticamente más favorable que en los procesos vía térmica; el no ser polucionantes, al no necesitar el empleo de disolventes; el poder trabajar a temperatura ambiente, ... y, sobre todo, el poder ajustar la formulación a cada aplicación concreta, con obtención de unas propiedades mecánicas, químicas y de durabilidad, adecuadas a cada aplicación.

e) Otras aplicaciones

Aún cuando existen otras muchas aplicaciones basadas en procesos de fotopolimerización, hemos elegido dos como más representativas de las posibilidades reales y potenciales de los polímeros fotosensibles:

- Empastes dentales [12]
- Estereolitografía [13-14]

La rápida difusión en la aplicación de los nuevos empastes dentales fotocurables, en sustitución de las tradicionales amalgamas, son un prueba inequívoca de sus ventajas. Dichos "composites" consisten básicamente en una carga inorgánica de sílice o alúmina y de una mezcla de monómeros polifuncionales y un fotoiniciador. La carga inorgánica, de diferente tamaño de partícula, llega a constituir el 80% del total de la formulación. La mezcla de monómeros consiste principalmente en dimetacrilato del bisfenol A (denominado BisGMA) y otros metacrilato

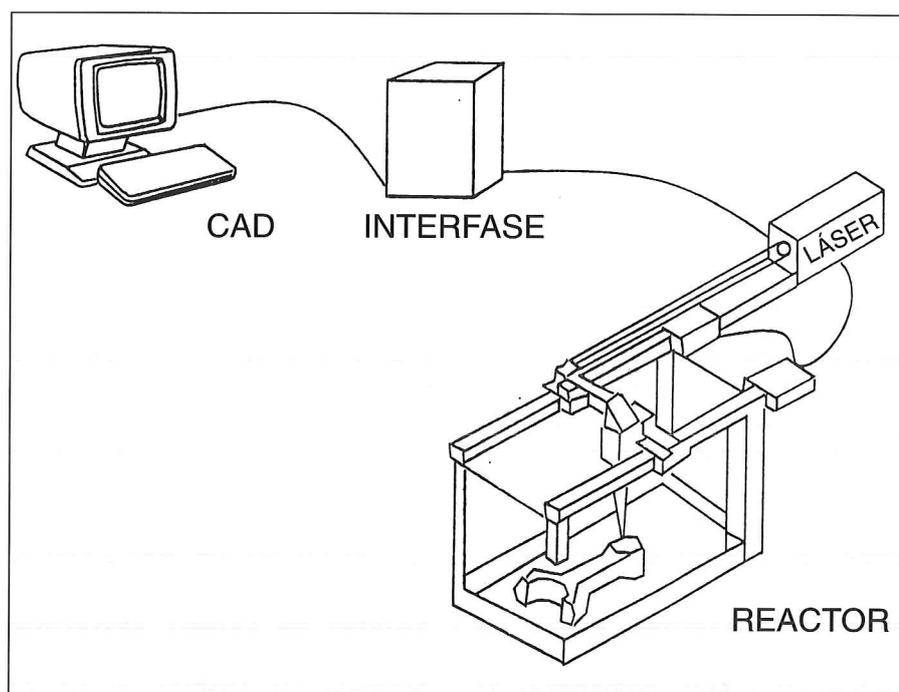


Fig. 4. Esquema del sistema empleado en estereolitografía.

tos monofuncionales. El fotoiniciador es, casi de forma universal, la camforquinona, con fuerte absorción en el visible y no tóxica.

La utilización de estos fotocomposites en forma de masilla, tanto en operaciones de reparación dental de obturaciones (caries) como estéticas, permite el que, una vez colocadas, en menos de 20 segundos de irradiación "in situ", mediante una fibra óptica, pueda el paciente de nuevo utilizar su dentadura.

Además de las evidentes ventajas de tipo estético, estos nuevos empastes presentan: una adecuada adhesión al diente, mientras que las amalgamas se mantienen ancladas por unión física; un perfecto sellado que evita los conocidos inconvenientes de infiltraciones; una total inocuidad frente a la potencial toxicidad del mercurio; una mayor duración; fácil manejabilidad y procesabilidad...

Por último, otra aplicación de reciente aparición es la Estereolitografía. Dicha técnica consiste en la obtención de objetos tridimensionales por fotopolimerización directa.

El proceso se lleva a cabo en una cuba rectangular que contiene el monómero o mezclas de monómeros y el fotoiniciador, el cual es irra-

diado con la luz proveniente de un láser equipado con el correspondiente sistema óptico. Todo el sistema de irradiación está comandado por un ordenador en el que previamente se ha diseñado la pieza deseada con la ayuda de un sistema CAD (diseño asistido por ordenador). Mediante la correspondiente interfase, la luz proveniente del láser va trazando sobre la cuba de polimerización los contornos de la pieza diseñada. Una vez finalizada la irradiación, el monómero no polimerizado se extrae de la cuba por gravedad.

Aunque este procedimiento parecía estar indicado para la fabricación de prototipos de piezas complicadas, sin embargo, se están fabricando piezas para su utilización en aplicaciones de gran exigencia: colectores de tubo de escape, muelles helicoidales, frascos para perfumes,..., e incluso pedales de freno y embrague de aviones. Esta última y reciente aplicación le ha supuesto a las Fuerzas Aéreas Norteamericanas un considerable ahorro de tiempo y dinero en su fabricación.

De todo lo anteriormente expuesto se desprende el enorme potencial aplicado de estos nuevos polímeros fotosensibles y la diversidad de sus

aplicaciones. Sin embargo, es necesario aclarar que la Fotoquímica de Polímeros está lejos de haber alcanzado la "madurez", por lo que los próximos y futuros avances en el conocimiento en este campo se traducirán en nuevas y espectaculares aplicaciones [15-17].

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Thomas (Ed.), "Handbook of Photographic Science and Engineering", J. Wiley, N.Y. (1973).
2. J.L.R. Williams, *Shell Polymers*, **5**, 15 (1981)
3. R. Sastre, N. Davidenko, *Rev. Plast. Mod.*, **429**, 309 (1992).
4. R. Garrido, F. González, R. Sastre, *Europ. Chem. Eng.* **11**, 1067 (1987).
5. M.J. Bowden, S.R. Turner, "Polymers for Electronic and Photonics", Ed. ACS, N.Y. (1987).
6. M.S. Hitoo, "Microelectronic Polymers", Ed. Marcel Decker, N.Y. (1989).
7. C.G. Roffrey, "Photopolymerization of Surface Coatings", Ed. Wiley, N.Y. (1982).
8. R. Lessard, G. Manivannan, *Am. Inst. Phys.*, 636 (1995).
9. R. Lessard, G. Manivannan, *Proc. SPIE*, **2405**, 10 (1996).
10. P.K.T. Oldring Ed., "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints" Sita Technol., Vol 1-5, Londres (1991-1994).
11. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier Appl. Sci., Amsterdam (1993).
12. L.A. Linde, *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, **105**, 405 (1993).
13. D.C. Meckers, *Chemtech*, **10**, 615 (1990).
14. J. Bisschop, J.C. Jagt, *Kunststoff Rubber*, **2**, 11 (1992)
15. P. Suppan, "Chemistry and Light", Ed. Royal Soc. of Chemistry, Londres (1994).
16. J.M. Kelly, C.B. McArdle, M.J.F. Maunder, "Photochemistry and Polymeric Systems", Ed. Royal Soc. of Chemistry, Londres (1995).
17. V.V. Krongauz, A.D. Trifunac, Ed., "Processes in Photoreactive Polymers", Chapman and Hall, Londres (1995).

Roberto Sastre

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)