



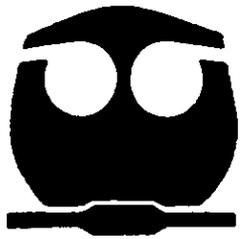
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"POLIMERIZACION DE MEMBRANAS DE LANGMUIR-BLODGETT DE COMPUESTOS DIACETILENICOS AROMATICOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
PRESENTA
HILDA JEANET TREJO PALACIOS



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

26-28/5

1998



Universidad Nacional
Autónoma de México



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).

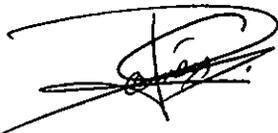
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Arévalo Mora Xóchitl
Vocal	Prof. López Torres Arturo
Secretario	Prof. Carreón Castro Ma. del Pilar
1er. Suplente	Prof. Palacios Alquisira Joaquín
2do. Suplente	Prof. Uresti Maldonado Marco Antonio

Este trabajo se desarrolló en el Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M.

ASESOR



Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro

SUSTENTANTE



Hilda Jeanet Trejo Palacios

*A mis padres, Hilda y Juan, con amor por todo lo que me han dado
y por que nunca los pierda.*

A mi hermano Juan por su compañía.

A mi tío Beto por su apoyo y todos sus esfuerzos.

A mi abuelita por necia.

A los que me han acompañado hasta ahora:

Ivania, Eira, Barbara, La Banda, Jerry, Pablo, David.

Sandra, Jorge, Gonzalo, Rafael.

Claudia, Teodoro, Rodrigo, Antonio, Alejandro, Camilo

*Al lugar sin nombre, Salomé, el amor perdido,
el sol, la luna y las estrellas.*

Romi, Juan, Joaquina y Alejandro M.

72
a orillas de
la luz del sol
de noche oscura.

72
a orillas de
la luz del mar
abismo al fin
oscuro.

*Luz, oscuridad, memorias.
sol, deseos de piel, heridas.
Luz, oscuridad, la muerte.
Luz, oscuridad, la vida.*

Santa Sabina.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Octavio Castaños, por las facilidades brindadas para realizar esta tesis en el Instituto de Ciencias Nucleares.

A la Dra. Guillermina Burillo, por aceptarme para realizar mi servicio social y mi tesis en el Instituto de Ciencias Nucleares, su constante apoyo y asesoría, así como su valiosa dedicación a este campo de investigación.

Al Dr. Takeshi Ogawa del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su apoyo y colaboración en este trabajo de investigación.

A la Dra. Alicia Negrón, por su ayuda y apoyo.

Al M. en C. Emilio Bucio, por su valiosa ayuda, apoyo y asesorías.

A la M. en C. Susana Castillo, por su apoyo y sus consejos.

Al Sr. Saúl Trujillo por su enorme ayuda en el Laboratorio de Macromoléculas.

A Bertha Milla por su valiosa y constante ayuda.

*Al Fis. Antonio Ramírez y a Miguel de Icaza. por su valiosa ayuda en el
área de cómputo.*

*A las licenciadas Sandra Rosas. Magdalena Sierra y Luz María
Escamilla. por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.*

*A mis sinodales. la profesora Xóchitl Arévalo Mora y el profesor Arturo
López Torres. por sus valiosos comentarios en la revisión de este trabajo.*

A la Dra. Ma. del Pilar Carneón Castro, por su entrega a la investigación, su capacidad de enseñar, su increíble paciencia, su constante apoyo, su dedicación ante todo lo imposible y lo posible y por el nuevo ser que cambió su vida.

Esta tesis forma parte del proyecto de investigación :

CONACyT : No. 25259-A “ Desarrollo de nuevos materiales orgánicos
para aplicaciones en fotónica”.

Investigador responsable: Dr. Takeshi Ogawa.

INDICE

Capítulo 1		
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivos	3
1.3	Antecedentes Históricos	4
Capítulo 2		
2.1	Formación de Membranas de Langmuir-Blodgett	
2.1.1	Formación de monocapas	8
2.1.2	Isotermas presión superficial / Área	11
2.1.3	Moléculas empleadas para la formación de monocapas LB	16
2.1.4	Polímeros y materiales polimerizables	19
2.1.5	Multicapas que no son LB	21
2.1.6	Subfases no acuosas	22
2.2	Preparación de película LB	
2.2.1	Equipo	23
2.2.2	Mecanismos de compresión	25
2.2.3	Medición de la presión superficial	27
2.2.4	Sistemas de control	31
2.2.5	Consideraciones experimentales en la preparación de películas LB : El ambiente del equipo	31
2.2.6	La subfase	32
2.2.7	El sustrato	33
2.3	Depósito de Películas LB	
2.3.1	Principios de depósito	34
2.3.2	Técnicas experimentales para el depósito de monocapas	39

2.4	Caracterización y Propiedades	
2.4.1	Estudios sobre la estructura	42
2.4.2	Propiedades ópticas	46
2.4.3	Caracterización eléctrica	47
2.4.4	Otros fenómenos	48
2.5	Posibles aplicaciones de las películas LB	48
Capítulo 3		
3.1	Diacetililenos	51
Capítulo 4		
4.1	Desarrollo Experimental	55
4.1.1	Síntesis de los monómeros	56
4.1.2	Formación de las membranas LB	59
4.1.3	Formación y polimerización de las multicapas LB	61
4.1.4	Caracterización y propiedades de las membranas	62
Capítulo 5		
5.1	Resultados y discusión	
5.1.1	Formación de monocapas	63
5.1.2	Fotopolimerización de las multicapas LB	67
Capítulo 6		
6.1	Conclusiones	74
Bibliografía		78

Capítulo 1.

1.1 INTRODUCCIÓN

Las películas Langmuir-Blodgett (LB) han recibido mucha atención recientemente desde el punto de vista de su funcionalidad.

Las películas LB se construyen a partir de monocapas condensadas sobre una interfase agua-aire por múltiples depósitos sobre un soporte sólido. Esta técnica adquiere gran importancia por :

- 1) permitir controlar el espesor de la película, debido a que éste depende del tamaño del compuesto usado para formar la monocapa y del número de capas depositadas.
- 2) permitir obtener ensambles moleculares organizados con una orientación molecular bien definida.
- 3) proporcionar películas uniformes.

Las películas LB tienen potenciales aplicaciones tecnológicas como lo son:

- 1) en microelectrónica.
- 2) en optoelectrónica.
- 3) en microlitografía, debido a la enorme reducción de las dimensiones de los circuitos integrados.

- 4) biosensores
- 5) aislantes sobre superficies semiconductoras, como en las celdas fotovoltaicas, debido a que el espesor es del orden de nanómetros.
- 6) etc.

Las primeras contribuciones en el campo de la formación de monocapas fueron hechas por Benjamín Franklin, John Shields, John Aitken, Lord Rayleigh y Agnes Pockels . Finalmente, la técnica de transferir monocapas insolubles sobre una superficie acuosa a un substrato sólido fue desarrollada por Irving Langmuir y Katherine Blodgett alrededor de 1930 [1].

La mayoría de las películas LB son preparadas con compuestos de bajo peso molecular, tales como los ácidos grasos de larga cadena alquílica. Sin embargo, los inconvenientes que presentan estas películas son: baja estabilidad térmica y mecánica, además de una baja resistencia a la disolución por solventes orgánicos, lo que impide su uso en aplicaciones prácticas.

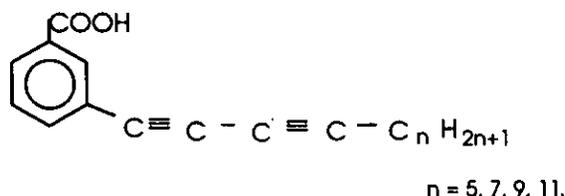
La preparación de películas poliméricas LB ha sido empleada para aumentar la estabilidad térmica, mecánica y a la disolución [2]. Éstas pueden ser preparadas por la selección de una molécula polimerizable, que contenga dobles o triples enlaces en su estructura, que después de la formación de la película puedan ser convertidos en una estructura polimérica por un tratamiento térmico o por exposición de la película a radiación UV, electrones o rayos γ .

Entre este tipo de compuestos se encuentran los diacetilenos, los cuales contienen dos triples enlaces en su cadena. La polimerización de diacetilenos fue estudiada por primera vez en estado sólido por Wagner [3,4]. Sin embargo, sólo han sido estudiadas las fotopolimerizaciones de una gran variedad de anfifilos diacetilénicos de cadenas alifáticas largas, sin que hayan sido estudiados los diacetilenos aromáticos.

1.2 OBJETIVOS

Este trabajo tiene como finalidad estudiar el efecto que tiene la introducción de un anillo aromático en la formación y estabilidad de las membranas LB, así como la longitud de la cadena alifática al momento de polimerizar.

Para lograr estos objetivos, se sintetizarán una serie de ácidos benzoicos meta sustituidos, con distintas longitudes de la cadena hidrofóbica, cuya estructura general es :



Estos compuestos son interesantes por sus potenciales aplicaciones en óptica no lineal de 3^{er} orden.

Se determinarán las condiciones óptimas para formar monocapas estables como lo son:

- 1) pH de la subfase
- 2) tipo de solvente
- 3) concentración del anfifilo
- 4) velocidad de la barrera.

Para ello se cuenta con un equipo de depósito, tipo Miyata NLE-LB240-MWA de pared móvil con balanza de plato de Wilhelmy, fabricado por Nippon Laser & Electronics Lab., con el cual se realiza el estudio de la formación de membranas.

Finalmente se polimerizarán las películas formadas por medio de la irradiación con luz UV y se caracterizarán por medio de la espectroscopía FTIR en el modo de reflectancia total atenuada (ATR), y por espectrofotometría UV/Vis.

1.3 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Benjamín Franklin, en 1774, fue el primero en proporcionar datos sobre el concepto de monocapas, al discutir las consecuencias de derramar una cucharadita de aceite de oliva sobre un estanque y provocar una calma instantánea en un espacio de varias yardas cuadradas [1]. Posteriormente, a partir de los datos de Franklin es posible determinar el espesor de 24 Å de la película de aceite, que

es del orden de magnitud correspondiente a la longitud de una molécula de aceite de oliva, lo que indica una película superficial unimolecular [5].

John Aitken [1], ingeniero graduado en la Universidad de Glasgow, diseñó un aparato para probar las teorías de la acción de calma del aceite. Su aparato consistió en una hélice horizontal colocada en medio de un recipiente vertical, sujeta de un alambre fino de platino, que a su vez, éste se encuentra unido a una cabeza de torsión. Aitken midió la cantidad de torsión generada por el movimiento del agua, así como los efectos generados al colocar diferentes capas delgadas de aceites, llegando al conclusión de que no existe alguna modificación alguna en la torsión al colocar aceite sobre el agua.

Lord Rayleigh, en 1882, escribe sobre los efectos de las capas superficiales del aceite de oliva sobre la tensión superficial del agua. Y comenta acerca de que las películas superficiales están constituidas por el grosor de una molécula. El estimó sobre las mediciones de aceite de oliva en agua, que el espesor de la películas se encuentra entre 10 y 20 Å [1].

Agnes Pockels [1], en 1891, diseñó un aparato simple que posteriormente sería el modelo a utilizar como el contenedor de Langmuir. El cual consiste en un contenedor rectangular, lleno hasta el borde, con un alambre delgado que lo atraviesa casi rozando la superficie del agua, que sirve para variar el área y examinar si la superficie no se encuentra contaminada. Logró examinar la variación de la tensión superficial de aceite contaminado en agua, usando una pequeña balanza que mide la fuerza requerida para levantar un pequeño disco

(sorprendentemente era un botón). Así fue como determinó, que es indispensable limpiar la superficie del agua antes de realizar cualquier experimento.

Irving Langmuir [1] es considerado como el padre de este campo por sus contribuciones a la ciencia de las superficies. Dentro de sus explicaciones determinó el comportamiento de las moléculas en las monocapas insolubles. Confirmó que las películas poseen el espesor de una capa molecular y cuyas moléculas se encuentran orientadas en la superficie del agua, con un grupo funcional inmerso en ésta y la cadena no polar casi verticalmente dirigida hacia la superficie. Langmuir diseñó una balanza de películas mediante un flotador móvil que separa una superficie de agua limpia del área cubierta con una película. Por medio de la deflexión del flotador, obtiene medidas de las fuerzas involucradas. La figura 1.1 muestra el comportamiento sugerido de una monocapa en una balanza de películas de Langmuir.

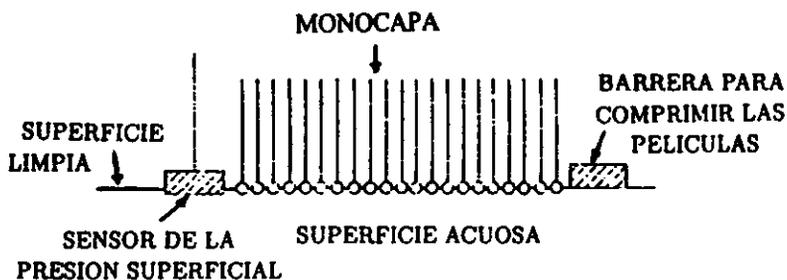


Figura 1.1 Diagrama esquemático de una monocapa en una balanza de películas de Langmuir.

Sus experimentos soportan la existencia de fuerzas de corto alcance y explica las bases en las cuales ciertas moléculas pueden formar o no películas o monocapas.

Katherin Blodgett junto con Irving Langmuir , en 1919, demostraron que era posible transferir películas monomoleculares de sustancias insolubles, como ácidos grasos sobre superficies acuosas, a substratos sólidos (vidrio o placas metálicas) con un simple método de inmersión. Finalmente se anunció la posibilidad de transferir sucesionalmente monocapas para crear películas en multicapas, las cuales son conocidas como películas o membranas de Langmuir-Blodgett (películas LB).

Desde 1940 hasta finales de 1970, el interés por las películas LB decayó. Sin embargo en los últimos quince años, nuevamente surgen por sus múltiples aplicaciones en la óptica y microelectrónica. Debido al interés por seguir investigando en esta área se realizan actualmente conferencias internacionales [7], así como la publicación de nuevos libros y artículos [1, 6, 7, 8].

Capítulo 2.

2.1 FORMACIÓN DE MEMBRANAS DE LANGMUIR-BLODGETT

2.1.1 Formación de monocapas

Se denotan *películas de Langmuir-Blodgett* (películas LB) como una monocapa o multicapas transferidas desde una interfase agua-aire (o una interfase líquido-gas) a un sustrato sólido. La película monomolecular en una interfase agua-aire se denota simplemente como *película de Langmuir* [1].

Dentro de los conocimientos de la química, encontramos que algunos materiales son solubles en agua y otros no lo son. Los materiales

que son solubles en agua (afinidad con el agua) se les conoce como *hidrofilicos*. Y aquellos que se disuelven en solventes no polares se les nombra *hidrofóbicos* (no existe afinidad con el agua). Sin embargo, existen moléculas que poseen un extremo hidrofóbico, que prefiere permanecer en el aire (o en solventes no polares), y otro extremo hidrofílico, que prefiere permanecer inmersa en el agua. A éstas moléculas se les denomina *anfifilos*, y un ejemplo clásico es el ácido esteárico ($C_{17}H_{35}CO_2H$), el cual tiene una larga cadena hidrocarbonada ó “cola” ($C_{17}H_{35}-$) que es hidrofóbica y un grupo ácido carboxílico ó “cabeza” ($-CO_2H$) que es hidrofílico (fig 2.1).

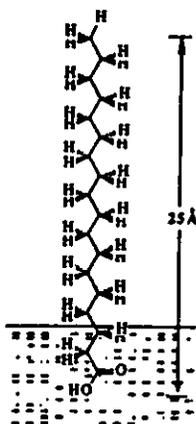


Figura 2.1 Molécula del ácido esteárico en una interfase aire-agua.

Dadas las características de los anfifilos de tener un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico, los podemos encontrar en una interfase aire-agua ó bien en una aceite-agua. Estos últimos llamados tensoactivos o surfactantes (superficie activa).

La solubilidad de una molécula anfifila en agua depende del balance entre la longitud de la cadena de alcanos y la fuerza de la cabeza hidrofílica. La tabla 2.1 resume las propiedades de diferentes grupos hidrofílicos para la formación de monocapas.

Tabla 2.1 El efecto de diferentes grupos funcionales sobre la formación de películas de compuestos de C₁₆ [1].

Muy débil (no hay película)	Débil (película inestable)	Fuerte (película estable con cadenas C ₁₆)	Muy Fuerte (Compuestos C ₁₆ se disuelven)
-CH ₂ I -CH ₂ Br -CH ₂ Cl -NO ₂	-CH ₂ OCH ₃ -C ₆ H ₄ OCH ₃ -COOCH ₃	-CH ₂ OH -COOH -CN -CONH ₂ -CH=NOH -C ₆ H ₄ OH -CH ₂ COCH ₃ -NHCONH ₂ -NHCOCH ₃	-SO ₃ ⁻ -OSO ₃ ⁻ -C ₆ H ₄ SO ₄ ⁻ -NR ₄ ⁺

2.1.2 Isotermas Presión Superficial / Área

Cuando una solución de una molécula anfifila, como el ácido esteárico, en un solvente volátil e inmiscible al agua, como el cloroformo, es dispersada en una interfase agua-aire de un contenedor, la solución cubre rápidamente el área disponible, el solvente se evapora y se forma una monocapa. Debido a la naturaleza anfifílica del ácido esteárico, su grupo hidrofílico queda inmerso en la superficie acuosa y su grupo hidrofóbico fuera, a lo que se le denomina como *gas bidimensional*. La figura 2.2 muestra las moléculas de una monocapa en un gas bidimensional.

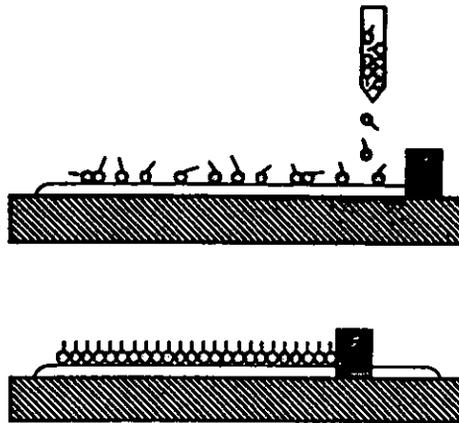


Figura 2.2 Moléculas de una monocapa de ácido esteárico sobre una superficie acuosa, en un gas bidimensional (arriba) y en su forma comprimida (abajo).

Cuando la distancia entre las moléculas del ácido esteárico son muy largas, la interacción es muy pequeña y se forma un gas bidimensional. Bajo estas condiciones, la superficie de la monocapa tiene un efecto relativamente pequeño sobre la tensión superficial del agua. Si en un sistema se utiliza una barrera para reducir el área de una superficie disponible para una monocapa, las moléculas ejercen un efecto repulsivo una sobre otra. A esta analogía de presión se le denomina *presión superficial* y se le denota con la letra griega mayúscula pi (Π).

Para una superficie plana en equilibrio, se tiene la siguiente relación

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.1)$$

donde

γ_0 = es la tensión superficial del agua pura
 γ = es el valor de la tensión superficial del agua
cubierta con una monocapa.

La presión superficial, por lo tanto es la fuerza por unidad de longitud de la barrera (en Newtons / metro ó din/cm) . Cuando conocemos el número total de moléculas y el área que ocupa la monocapa, se puede calcular el área por molécula (Å^2) y se puede construir la isoterma ($\Pi - A$) que describe la presión superficial en función de área por molécula. Esto se realiza a temperatura constante, por lo que se le abrevia frecuentemente como “ isoterma”. La figura 2.3 representa una gráfica típica de la isoterma de presión superficial / área del ácido esteárico.

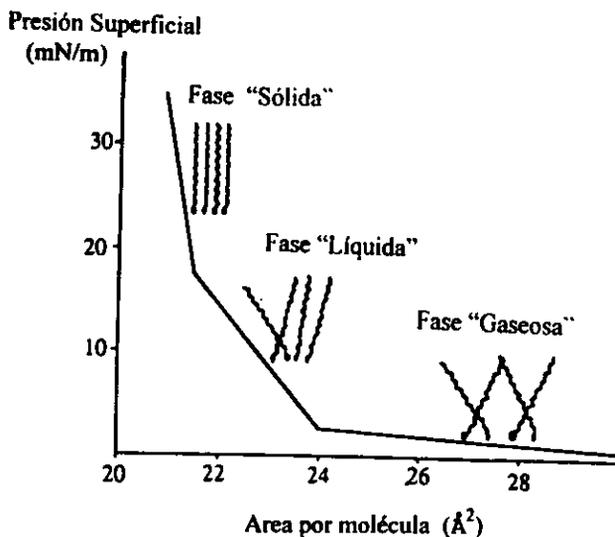


Figura 2.3 Isoterma de presión superficial / área del ácido esteárico sobre una subfase acuosa ácida.

La isoterma, proporciona información sobre la estabilidad de la monocapa en la interfase agua-aire, la reorientación de las moléculas en un sistema bidimensional, las transiciones de fase y las transformaciones conformacionales.

El área por molécula en el estado "gaseoso", es muy grande, e idealmente en éste estado no debería haber interacción (adhesión lateral) entre las moléculas, por lo tanto, la presión superficial es baja. (Por ejemplo, a $\approx 50 \text{ \AA}^2$, la presión superficial es extremadamente baja).

Sin embargo, cuando la presión superficial se acerca hacia cero, moléculas tensoactivas o surfactantes tienden a agregarse. Para una fase gaseosa bidimensional, las moléculas deben tener un tamaño despreciable comparable con el área de la interfase y entonces obedecerá la siguiente ecuación $\pi A = kT$, la cual es la ecuación de un gas ideal bidimensional. Donde A es el área por molécula, π es la tensión superficial, y T es la temperatura absoluta. Notar que A es equivalente a V y π es equivalente a P en la ecuación de gas ideal.

Mientras la barrera se mueve, las moléculas se comprimen, la distancia intermolecular decrece, la tensión superficial se incrementa, y en el caso del ácido esteárico, la fase de transición se puede observar claramente en la isoterma. (Nótese que existen muchos casos en que la fase de transición no puede ser observada). La primera transición es asignada como la fase o estado “gaseoso” a “ líquido”, (también conocido como estado de líquido-expandido, LE), que ocurre a $\cong 24 \text{ \AA}^2$ para una monocapa de ácido esteárico. En la fase líquida, las moléculas de la monocapa empiezan a ordenarse uniformemente. Cuando la barrera continúa comprimiendo la películas, puede encontrarse con una segunda transición de fase del estado “ líquido” al estado “sólido”, (también conocido como estado de líquido-condensado, LC). En este estado, el área por molécula es de $\cong 20\text{-}22 \text{ \AA}^2$. Este valor se obtiene cuando una porción de la isoterma se extrapola a una presión superficial igual a cero, la intersección da el área por molécula del ácido esteárico.

Si se continúa comprimiendo la monocapa, ésta llegará a un punto en que se colapsa debido a la inestabilidad mecánica, observándose un descenso abrupto en la presión superficial, esto ocurre a áreas superficiales más pequeñas (fig. 2.4). La presión de colapso (Π_c), es una función de la temperatura, del pH de la subfase, y

de la velocidad de la barrera que se utilizó para comprimir la monocapa. Existen materiales que presentan dos presiones de colapso y otras que no se alcanzan a apreciar

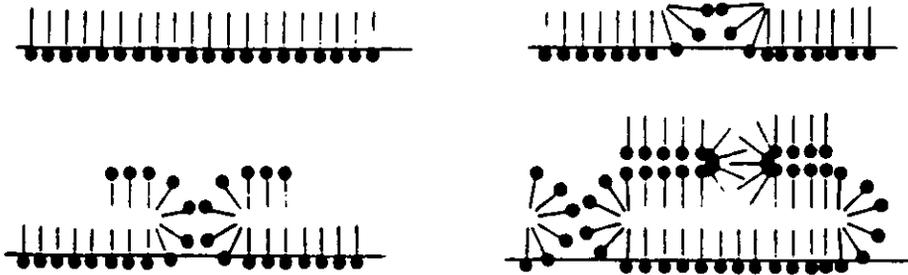


Figura 2.4 Colapso de una monocapa

Cuando se estudian moléculas en las cuales la distribución de las cadenas hidrofóbicas causan dificultades en el empaquetamiento se observan diferentes isothermas. La forma de las isothermas depende de la temperatura y del número de las diferentes transiciones de fase. Por ejemplo, al estudiar varios homólogos del ácido esteárico, se observó que la reducción en la longitud de la cadena puede, hasta cierto grado, ser cambiada por un incremento en la temperatura. De ésta manera, es posible construir un modelo secuencial de isothermas que cubren un rango de temperatura más amplio (fig. 2.5).

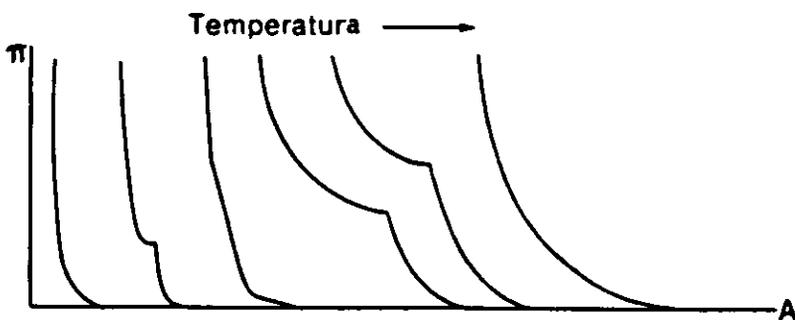


Fig 2.5 Cambio en la forma de las isotermas al incrementar la temperatura

2.1.3 Moléculas empleadas para la formación de monocapas LB

Dentro de las moléculas empleadas para la formación de monocapas LB , encontramos a los ácidos grasos y sus derivados. Un ácido graso simple , como el ácido esteárico, consiste en una cadena lineal, saturada y alquílica (C_nH_{2n+1}), terminada por un grupo ácido carboxílico. El grupo carboxílico (-COOH) es considerado la parte hidrofílica y los grupos alquílicos son la parte hidrofóbica, y es posible

que la hidrofobicidad se incrementa con la longitud del grupo alquílico (es decir, el valor de n). Esto es llevado a la práctica, procurando que el pH de la subfase siempre se conserve suficientemente bajo, y que los ácidos contengan más de 13 átomos de carbono (es decir, $n > 12$), para que puedan extenderse y puedan formar una monocapa, sin embargo, la estabilidad varía enormemente con la longitud de la cadena [9].

Como su nombre lo indica, estos materiales son todos de carácter ácido, de hecho estos son ácidos débiles y cuando la subfase ha sido previamente acidificada con un ácido mineral a pH 4, su ionización es completamente suprimida así que éstos se comportan como moléculas neutras. A pH más altos (es decir, subfases menos ácidas) la ionización ocurre para formar iones hidrógeno en la subfase y los iones carboxilato ($C_nH_{2n+1}COO^-$) en la película. Aunque el agua pura tiene un pH de 7, dióxido de carbono de la atmósfera se disuelve en la subfase y lentamente la acidifica a un pH 5.8. El pH al cual la mitad de las moléculas de un ácido están ionizadas se conoce como pK_a del ácido; el valor esperado para el pK_a del ácido esteárico en solución es 4.8, pero en la superficie acuosa es desplazado a 5.6, no obstante la situación se complica por la presencia de cationes metálicos en la fase acuosa [10].

Los grupos alquílicos (C_nH_{2n+1}) de los ácidos grasos se pueden reemplazar por cadenas que contengan uno ó más dobles enlaces. Estos grupos insaturados son centros de reactividad química y son particularmente importantes en reacciones de polimerización [11].

El grupo ácido carboxílico se puede modificar por la conversión a un éster (-COOR) o a una amida (-COONH₂).

Los alcoholes grasos tienen una fórmula general C_nH_{2n+1}OH ; y las propiedades de las monocapas que forman siguen las mismas tendencias que los ácidos, a diferencia de éstos no sufre disociación en la subfase. Dado que en los ácidos, las monocapas están formadas por series de 13 átomos de carbono o más y la estabilidad se incrementa con la longitud de la cadena. Una diferencia significativa yace en el mecanismo de pérdida de la película; los ácidos carboxílicos pierden material principalmente por disolución en la subfase, mientras que los alcoholes pierden material principalmente por evaporación [12]. Otra diferencia radica en la dificultad de formar multicapas LB de los alcoholes.

Las aminas tienen el grupo (-NH₂). Han sido menos estudiadas, pero son de gran interés debido a que son bases, es decir, donarán cationes en la presencia de ácidos. En particular, son más estables en las subfases con valores de pH altos y forman fácilmente monocapas extendidas disueltas sobre subfases ácidas [13].

Otros grupos que han sido estudiados incluyen al óxido de fosfina, varios derivados del ácido fosfórico, óxido de amina y el nitrilo [14].

Las moléculas consideradas en este trabajo son todas aromáticas, es decir, contienen un anillo de seis miembros que se encuentra insaturado, (contiene tres dobles enlaces). El compuesto aromático típico es el benceno con un anillo de seis miembros; varios anillos pueden estar unidos como en el antraceno o bien cadenas alifáticas pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno. Los anillos aromáticos son hidrofóbicos (aunque no tanto como las cadenas alquílicas que contienen el mismo número de átomos de carbono) y requieren la unión de grupos hidrofílicos para que se expandan en la superficie acuosa [15].

2.1.4 Polímeros y materiales polimerizables

Los polímeros pueden esparcirse en soluciones de la misma manera que materiales monoméricos. Si existen suficientes grupos hidrofílicos para permitir su extendimiento pero insuficientes para causar solubilidad, pueden obtenerse monocapas estables. Los requerimientos estructurales de los polímeros son menos restringidos, por lo que una extensa gama de materiales han sido examinados, incluyendo a los poliacrilatos [16-17], polimetacrilatos [18], poli(vinil butiral) [19], poli(vinil metil eter) [20], poli(vinil acetato) [21], poli(fluoruro de vinilo) y poli(fluoruro de vinilideno) [22] y copolímero de silicón [23]. La mayoría de los trabajos se han concentrado en los estudios de propiedades fisicoquímicas de los materiales y la relación entre soluciones bi y tri dimensionales de polímeros. Los polímeros presentan el mismo comportamiento que los monómeros; por ejemplo: forman películas expandidas y condensadas pero no muestran marcadas transiciones de fase. La compresibilidad de las películas condensadas varía marcadamente con la temperatura. Monocapas mezcladas con polímeros compatibles se pueden formar, así como monocapas mezcladas con moléculas simples, tales como el poli(vinil estearato) y el ácido estéarico [24].

Pareciera extraño que no fue sino recientemente que los polímeros comerciales fueron depositados por la técnica LB. Parte de su explicación se basa en que muchas películas poliméricas son tan rígidas que cualquier intento de sumergir un sustrato provoca un hoyo en la monocapa. Sin embargo Hodge, Tredgold y colaboradores [25] han reportado que las propiedades de las monocapas de una serie de copolímeros han sido depositadas exitosamente como multicapas LB.

Para obtener películas estables y un buen depósito, es necesario que los polímeros tengan los siguientes requerimientos estructurales: tener una cadena polimérica con grupos hidrofílicos regularmente distribuidos en intervalos cortos a lo largo de ésta. Si existen secciones largas sin dichos grupos, entonces tenderá a formar lazos mal definidos en la superficie acuosa (fig. 2.6). Los grupos hidrofóbicos de la estructura polimérica, tienen una influencia marcada sobre las propiedades de la monocapa, pero en general existe mucha más tolerancias en la variación estructural de los sistemas. [26-27].

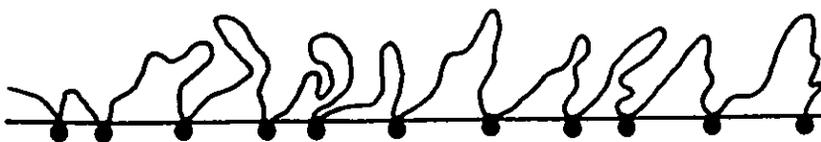


Figura 2.6 Un polímero con grupos hidrofílicos ampliamente espaciados que formará lazos irregulares sobre la superficie acuosa.

De la amplia gama de grupos cola investigados, las más interesantes son los compuestos que contienen cristales líquidos (fig. 2.7). Estos materiales han sido depositados como películas LB hasta más de 400 capas. Es importante remarcar que cualquier pequeña variación sobre la estructura de estos polímeros, causa grandes cambios en la forma de depósito y de su isoterma. Sin embargo, todos los polímeros formaron películas de muy buena calidad.

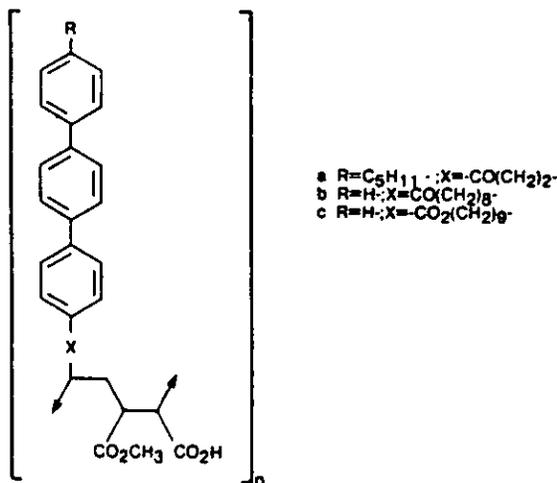


Figura 2.7 Cristales líquidos poliméricos

Los estudios de rayos X [28] indican que el empaquetamiento de polímeros con grupos aromáticos X es totalmente cerrado, mientras que los grupos alifáticos X tienden a formar películas con mayor volumen libre. En ambos casos, la capa formada tiene una estructura bien definida.

2.1.5 Multicapas que no son LB

Sagiv y colaboradores [29-31] realizaron una novedosa investigación sobre la formación de multicapas mediante adsorción sucesiva y la reacción apropiada de moléculas. El tipo de materiales empleados y sus estructuras se muestran en la figura 2.8.

Las moléculas adsorbidas forman una monocapa sobre la superficie. El grupo cabeza del triclorosilano reacciona con el substrato para dar una unión químicamente permanente, y cada capa subsecuente se encuentra químicamente unida a la anterior en una forma muy similar al usado en sistemas para síntesis de proteínas.

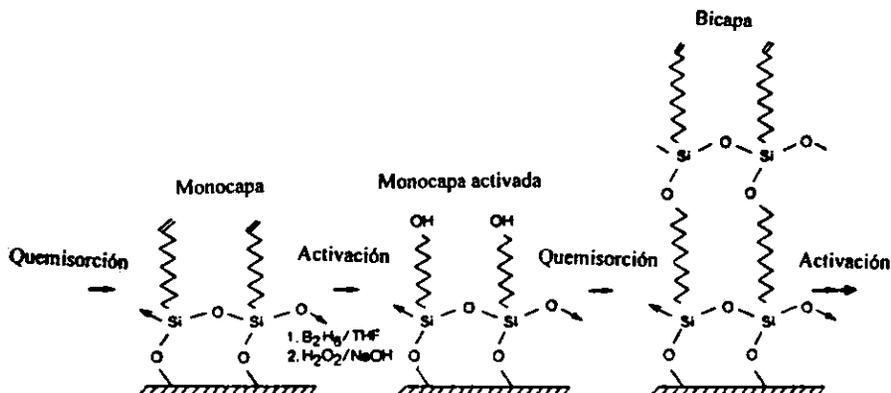


Figura 2.8 Preparación de multicapas poliméricas unidas químicamente empleando la técnica de Sagiv.

Sin embargo, el problema de este tipo de estructuras es que tiende a deteriorarse rápidamente cuando se incrementa el número de capas. Otro problema aparente de ésta técnica indica que el grupo cabeza reactivo es significativamente más largo que la cadena de carbonos, por lo que el empaquetamiento es menos cerrado que el de una película LB. Las moléculas al ser adsorbidas están restringidas para reaccionar con grupos específicos sobre el sustrato, y una vez que reaccionaron ya no pueden moverse.

2.1.6 Subfases no acuosas

El agua ofrece muchas ventajas para utilizarse como subfase, sin embargo, pueden emplearse mezclas de agua con otros solventes, tal es el caso del glicerol [32], etanol, butanol, o hexanol [33]. Recientemente se ha empleado glicerol puro con el acetonitrilo como

solvente extendedor [34], pero debido la alta viscosidad del glicerol, su velocidad de compresión puede ser muy lenta. Las subfases de mercurio tienen una tensión superficial mucho más grande que el agua, lo que impide que las soluciones de materiales orgánicos no emerjan. La solución a éste problema es la adición de estándares como el ácido esteárico y para materiales solubles en agua con el ácido benzoico, para así poder formar películas.

2.2 Preparación de Películas LB

La primera técnica que permitió a los químicos construir ensambles ordenados a nivel molecular es la de Langmuir-Blodgett (LB). A continuación, se describen las condiciones y los cuidados que deben considerarse para la preparación de las películas LB, así como los principios de depósito.

2.2.1 Equipo

Como hemos descrito en el capítulo anterior, Agnes Pockels fue la primera en diseñar un equipo con una barrera para la formación de películas en una interfase agua-aire. Sin embargo, actualmente contamos con contenedores parcialmente o completamente computarizados. [35]

A mediados de los setentas, se empezó la utilización de equipos totalmente automatizados para construir capas monomoleculares y multicapas [36].

La figura 2.9 representa la descripción de un contenedor y las partes que la componen.

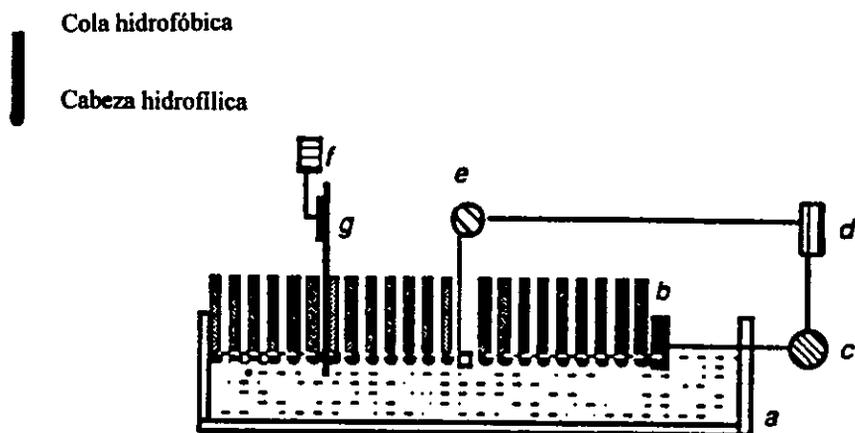


Figura 2.9 Equipo para depósito de monocapas sobre sustratos sólidos.

Para esta figura, a es el baño o contenedor, usualmente hecho de Teflón; b es la barrera móvil que permite el control de la presión aplicada sobre la monocapa; c es un motor que se utiliza para mover la barrera; d es un dispositivo de control que obtiene información del sensor de presión sobre la superficie acuosa y controla la presión; e es una balanza que mide la presión superficial; f es un motor con una caja de cambios que se emplea para bajar y subir un sustrato; y g es un sustrato sólido.

Con respecto al baño o contenedor del equipo, éste debe ser fabricado de un material de preferencia inerte e hidrofóbico para facilitar su limpieza. Los baños de vidrio no se emplean ya que no son completamente inertes y pueden reaccionar con la subfase acuosa además de que con el tiempo el agua se puede contaminar con impurezas provenientes de éstos. Las interacciones entre el vidrio y el agua son complejas y dependen de la composición exacta del vidrio y del pH del agua empleada. Algunos materiales hidrofóbicos de uso común para contenedores son materiales plásticos como el nylon, polietileno, politetrafluoroetileno (teflón), etc.

2.2.2 Mecanismos de compresión

A continuación se muestran diversos mecanismos de compresión que se emplean para el depósito de membranas de LB.

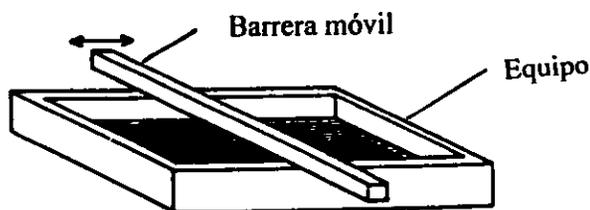


Figura 2.10 Equipo de LB con barrera móvil [37,38]

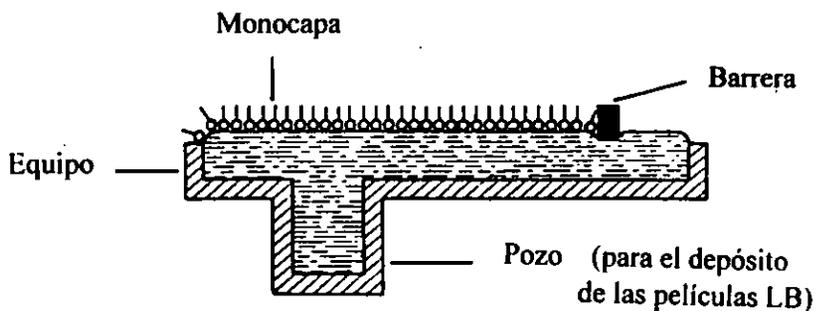


Figura 2.11 Sección transversal de un equipo con “pozo” el cual se emplea para el depósito de las películas LB [39].

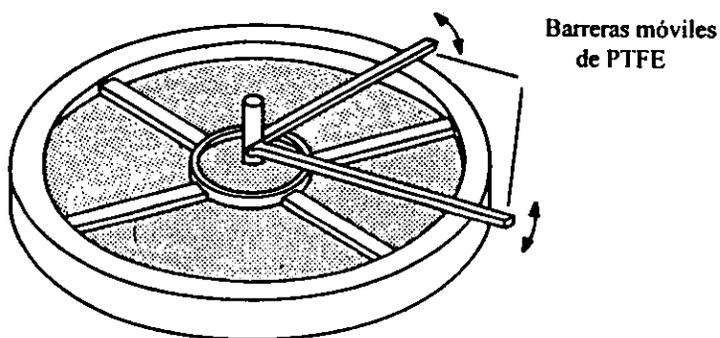


Figura 2.12 Versión simple de un equipo circular con multicompartimientos de Fromherz [40].

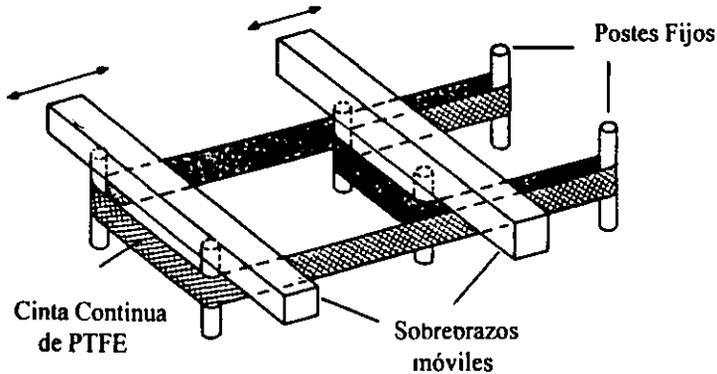


Figura 2.13 Diagrama esquemático de un sistema de barrera de compresión constante [41].

2.2.3 Medición de la presión superficial

Existen dos mecanismos o técnicas fundamentales para la medición de la presión superficial : La balanza de Langmuir y el plato de Wilhelmy.

La balanza de Langmuir dirige corrientes de aire directamente a la superficie del agua , entre el flotador (fabricado con papel encerado) y los lados del contenedor donde se encuentra extendida la monocapa (Fig. 2.14).

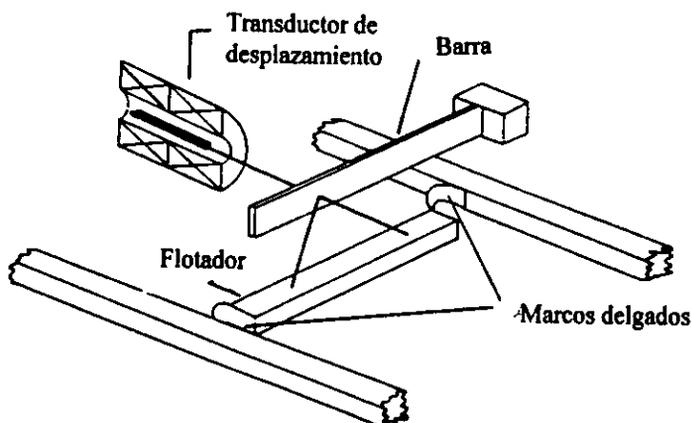


Figura 2.14 Sistema de balanza de Langmuir para la medición de la presión superficial.

El método de la balanza de Langmuir es una técnica diferencial con una sensibilidad del orden de 10^{-3} mN/m. Una porción limpia de la superficie de la subfase cubierta por la monocapa es separada del área de la subfase de partición y la fuerza que se necesita para realizar esto es lo que se mide. La partición consiste de un móvil flotante conectado a una balanza convencional el cual determina la magnitud de la fuerza.

En el método de Wilhelmy [42] la fuerza se determina mediante la tensión superficial en un plato (plato de Wilhelmy) u otro objeto suspendido que se encuentre parcialmente inmerso en la subfase (Fig 2.15) ; esto se puede comparar con una medida absoluta en una superficie limpia. La sensibilidad de ésta técnica es aproximadamente 5×10^{-3} mN/m [43]. Las fuerzas que actúan en el plato son la gravedad, la tensión superficial y la fuerza de flotación debida al agua desplazada hacia arriba.

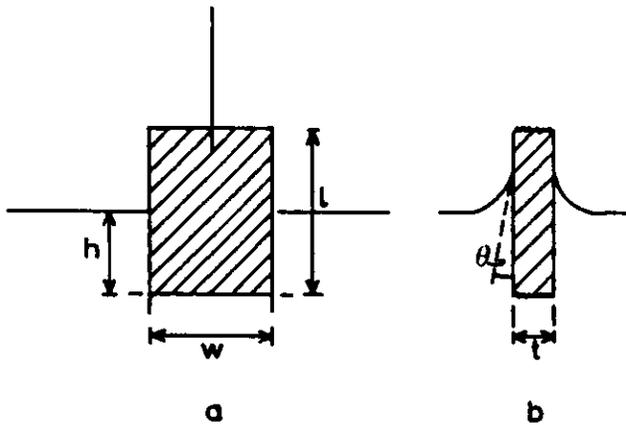


Figura 2.15 Diagrama de las fuerzas que actúan sobre el plato de Wilhelmy : a) vista frontal, b) vista lateral.

Para un plato rectangular de dimensiones l , w , y t , con una densidad del material ρ_p , sumergido a una profundidad h en un líquido de densidad ρ_L , la fuerza neta hacia abajo F está dada por :

$$F = \rho_p g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.2)$$

donde

γ es la tensión superficial del líquido

θ es el ángulo de contacto en el plato sólido

g es la constante de gravedad

El procedimiento adecuado para el uso de la balanza de Wilhelmy, es mantener el plato completamente húmedo por el líquido y medir el cambio de la fuerza F del plato estacionario o el cambio de la altura h para una fuerza aplicada constante, cuando la tensión superficial es alterada. El cambio en la fuerza, ΔF , está relacionado con el cambio en tensión superficial, $\Delta\gamma$, por la ecuación

$$\Delta\gamma = \Delta F/2(t + w) \quad (2.3)$$

Si el plato fuera lo suficientemente delgado para que $t \ll w$, entonces

$$\Delta\gamma = \Delta F/2w \quad (2.4)$$

Se debe notar que los experimentos de monocapas, es normal referirse a mediciones de presión superficial (fig.2.16). Ésta presión, Π , se considera igual a la reducción de la tensión superficial del líquido puro,

$$\Pi = - \Delta\gamma \quad (2.5)$$

Sin embargo, existen algunas desventajas. El principal problema consiste en la medición del ángulo de contacto del líquido con el plato. Aparentemente de la ecuación 2.2, la evaluación de la presión superficial requiere del conocimiento del ángulo de contacto, y no debe cambiar durante el experimento. Y esto es difícil de mantener cuando la monocapa empieza a depositarse en el plato. Para evitar este problema, se puede escoger materiales apropiados para el plato : cuarzo, vidrio, mica o platino. Uno de los mejores materiales es el papel filtro. Y se debe utilizar un plato nuevo para cada experimento para minimizar una posible contaminación.

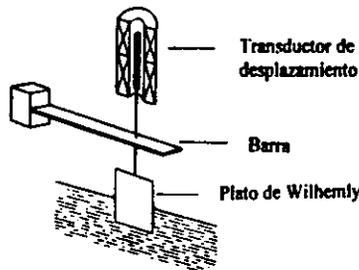


Figura 2.16 Sistema del plato de Wilhelmy para la medición de la presión superficial

2.2.4 Sistemas de Control

Para el depósito de capas LB en un soporte sólido, es importante no sólo medir la presión superficial de la monocapa, sino también saber cómo controlar ésta. De esta manera, se puede mantener una posición constante en la isoterma mientras que se remueve el material de la superficie en la subfase. Actualmente, algunos sistemas de control comerciales de equipos de LB son capaces de mantener una presión superficial constante en un rango aproximado de 0.1 mN/m.

Otro factor importante es controlar el pH para el depósito de varios tipos de monocapas. Por lo que se puede colocar de manera permanente un electrodo en la solución. De manera similar, es importante también controlar la temperatura ya que el estado termodinámico de la monocapa se puede ver alterado si ésta varía. En este caso se puede utilizar un baño de temperatura constante o emplear una base con termostato. Para ambos casos es importante evitar la presencia de corrientes de convección que modifiquen la subfase.

2.2.5 Consideraciones experimentales en la preparación de películas LB : El ambiente del equipo

Existen un número de factores que podrían afectar el arreglo regular de las moléculas en una monocapa compacta. Cualquiera de éstos factores puede deteriorar la calidad del depósito de las capas LB. Probablemente los parámetros más importantes, además de la temperatura, son la vibración, la contaminación del aire y la luz ambiental. Se debe considerar extrema precaución la localización del equipo, los sistemas de control de temperatura y humedad, así como

asegurar que el ambiente se encuentre libre de polvo. En ocasiones es necesario colocar un soporte sólido, por ejemplo una base de marmol, un soporte antivibracional , ó un aislante neumático para minimizar las posibles vibraciones. La contaminación por aire es difícil de evitar, pero se puede reducir cubriendo el equipo, ó colocando un limpiador microelectrónico de partículas o polvo. El control de la luz ambiental es necesario sólo para ciertos materiales [44] . Por ejemplo, los diacetilenos anfífilicos pueden polimerizar en la monocapa si se irradian con luz ultravioleta [45] . Alternativamente, la instalación de una lámpara UV arriba de la superficie de la subfase, incluso, permitiría una polimerización controlada.

2.2.6 La subfase

La subfase más empleada es el agua. Sin embargo, se han realizado numerosos experimentos de capas monomoleculares con diferentes subfases, como mercurio [46], hidrocarburos, glicerol [47], etc.

La calidad del agua utilizada en capas LB es de gran importancia [48] . El volumen empleado de la subfase puede ser de litros a diferencia de la cantidad de las monocapas formadas , que generalmente son del orden de microgramos. Por lo que una cantidad de impurezas del orden de ppb (10^{-9}) en la subfase pueden ser un serio problema. En muchos casos, es necesario ajustar y controlar el pH de la subfase, así como su contenido iónico, ya que algunos anfífilos son sensibles a estos parámetros. Por ejemplo, se ha demostrado que la presencia de cationes, en concentraciones menores a 10^{-8} M , afectan las capas de ácidos grasos en la superficie del agua [49] . Por otro lado, es necesario reducir al mínimo los posibles contaminantes del agua. Para este caso se puede

emplear agua desionizada, que reduce los contaminantes iónicos a un nivel aceptable, pero que puede presentar impurezas orgánicas en la superficie del agua. El agua doblemente destilada en un equipo de vidrio o cuarzo, utilizando permanganato de potasio como agente oxidante, permite oxidar moléculas orgánicas [50]. El agua bidestilada es estéril, pero no dura mucho tiempo si no se almacena adecuadamente. Y por otro lado, al estar en contacto con la atmósfera, el agua absorbe dióxido de carbono y cambia el pH.

Algunas investigaciones sobre monocapas y depósito de multicapas, han revelado que es necesario adicionar otros materiales a la subfase, ya sea para variar el pH o propiciar la formación de alguna sal en la monocapa. Para cualquier caso, es indispensable adicionar sustancias que no generen una fuente de contaminación y ésto se logra empleando productos químicos de la más alta calidad.

2.2.7 El sustrato

La técnica LB permite transferir monocapas condensadas a diferentes tipos de sustratos. Algunos de estos sustratos se emplean simplemente como soportes inertes para capas LB. Otros, son parte integral del sistema a estudiar, por ejemplo, electrodos metálicos o semiconductores para mediciones de conductividad. Para la producción de sistemas multicapas, la adhesión de la primera capa al sólido es particularmente crítica, y éste paso debe ser debidamente controlado. Existen varios parámetros asociados a la superficie del sustrato que pueden afectar el depósito. Por ejemplo, la composición química exacta de óxidos afecta el intercambio de iones en el depósito de la primera

capa. Por otro lado, la estructura física de la superficie del sustrato, también es importante para la determinación de la calidad de la capa depositada.

En estudios realizados en espectroscopía, el vidrio y el cuarzo son materiales comunmente utilizados como soportes de sistemas de monocapas. La superficie del vidrio se puede limpiar utilizando un tratamiento químico. Y el cuarzo puede ser tratado con ácido, ultrasonido y lavados [51].

2.3 Depósito de películas LB

Existen diferentes maneras en las que una monocapa flotando sobre una superficie, generalmente acuosa, puede ser transferida a un sustrato sólido. Una de las técnicas más aplicadas y desarrolladas para esto es la de Langmuir-Blodgett. Este método es una de las técnicas clásicas de la química de superficies, sin embargo, los mecanismos detallados por lo que las monocapas que flotan pueden ser transferidas a un sustrato sólido son todavía poco comprendidas [52].

2.3.1 Principios de depósito

Las interacciones moleculares involucradas en el depósito de la primera monocapa al sustrato son muy diferentes a aquellas responsables

de la transferencia de las subsecuentes capas. Por ejemplo, cuando se forma la primera capa, se efectúa una reacción química entre la monocapa y el sustrato, provocando una intensa fuerza de enlace. Para algunos materiales, el depósito de membranas o películas también parece estar asociado con un cambio de fase. Por ejemplo, de una fase de cristal líquido en dos dimensiones que se encuentra en una superficie acuosa, a un empaquetamiento sólido cristalino en un sustrato [53-57]. Apesar de existir grandes evidencias experimentales y numerosos tratamientos teóricos para el depósito de películas LB, sólo algunos han podido detallar métodos de transferencia y variación de velocidad a las cuales un material puede ser depositado. Sin embargo, aún no se tiene un conocimiento profundo de la formación de membranas LB, por lo que aún es un tema sujeto a grandes estudios de investigación.

La forma más común de depósito de una membrana o película LB se muestra en la figura 2.17. En este ejemplo, el sustrato es hidrofílico y la primera monocapa es transferida al sustrato mientras éste es elevado a través de la subfase (fig 2.17b). Para esto, el sustrato debió ser colocado previamente en la subfase antes de depositar la monocapa. Subsecuentemente, una monocapa es depositada en cada parte de la superficie del sustrato (fig. 2.17c). Finalmente se puede observar que este tipo de depósito, da un empaquetamiento “cabeza-cabeza” y “cola-cola” (fig 2.17d), el cual recibe el nombre de depósito tipo Y, que son las que permiten una mejor formación de monocapas. Si el proceso empieza con un sustrato hidrofílico, se convierte en hidrofóbico después de la primera monocapa depositada. Éste es el método más empleado para la formación de películas multicapas para moléculas anfifílicas cuyos grupos “cabeza” son hidrofílicos ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, etc), y su “cola” son cadenas de alcanos.

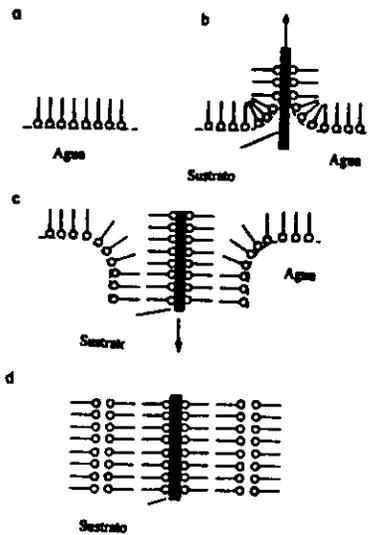


Figura 2.17 Depósito tipo Y en las películas LB

El depósito de capas se puede caracterizar de acuerdo a la relación dada por Langmuir [58]:

$$\tau = A_L / A_S \quad (2.6)$$

donde

- τ es la razón de transferencia
- A_L es el decremento en el área ocupada por la monocapa en la superficie del agua (a presión constante)
- A_S es el área cubierta en el sustrato sólido por la monocapa.

Para una película tipo Y ideal, en un sistema de multicapas, la razón de transeferencia es uno, tanto cuando se deposita la monocapa al bajar el sustrato así como cuando se deposita en el momento que sube.

Otra forma de depósito es el de tipo X, el cual se forma cuando el sustrato se sumerge a la subfase depositándose así las monocapas . Y el de tipo Z cuyo arreglo se produce cuando el sustrato se encuentra previamente sumergido dentro de la subfase y se va sacando ésta. (fig.2.18)

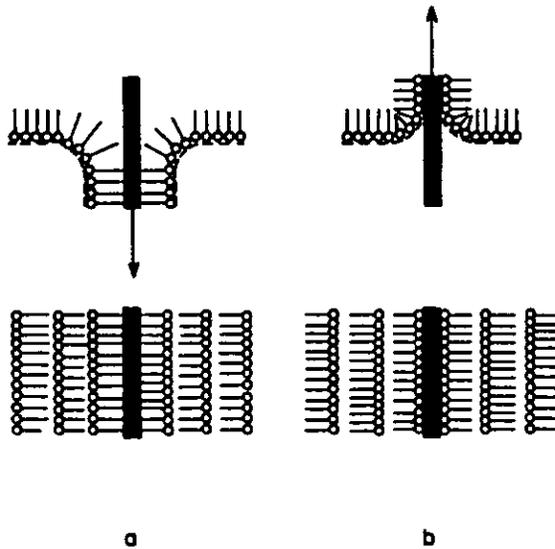


Figura 2.18 a: Depósito tipo X y b: Depósito tipo Z

Para una película tipo X ideal, se tiene una razón de transferencia de uno cuando se introduce el sustrato y se deposita la monocapa y de cero cuando cuando éste sube y no existe depósito. Lo contrario se aplica para el caso del depósito tipo Z ideal. En la práctica, hay desviaciones a estas definiciones ideales, por lo que existen casos en los cuales la razón de transferencia es menor a la unidad, pero constante para los sucesivos depósitos . Además se observan problemas al depósito tipo X ya que la razón de transferencia no es de cero al subir el sustrato, por lo que existe una cierta inestabilidad para éste tipo de depósito.

Para el caso de los ácidos grasos, normalmente se depositan monocapas en empaquetamientos del tipo Y. Sin embargo, se favorecen depósitos del tipo X a pH altos. No es muy usual para un depósito tipo X que se logre una distribución adecuada al principio, pero conforme se van depositando más capas se adopta más éste tipo de acomodamiento. Los depósitos tipo Y se favorecen con una presión superficial alta, a bajas temperaturas y un corrimiento rápido entre el sustrato y la subfase. Se han reportado depósitos tipo X para : el ácido oleico, fosfolípidos y para sales cuaternarias de amonio en un material de polibutadieno. Se ha visto también que en los procesos que involucran radiación ultravioleta para iniciar entrecruzamiento de cadenas poliméricas se utilizan monocapas previamente transferidas de la subfase a un sustrato.

En necesario notar que los arreglos moleculares finales en una capa LB no siempre son como se muestran en la figura 2.17 y 2.18. Para el caso de los ácidos grasos, la difracción de rayos X revela que el espacio entre los grupos hidrofílicos es el mismo, e igual a el doble de la longitud de la cadena hidrocarbonada, ya sea para el arreglo tipo X o el tipo Y. Las moléculas en el arreglo tipo X se reorganizan, ya sea durante o después del depósito, por lo que la estructura final es esencialmente idéntica a la del tipo Y. En contraste, algunas cadenas largas de ésteres, como el vinil o etil estearato, siempre forman un arreglo tipo X. En general, para éste tipo de depósitos se puede decir que la transferencia de la monocapa al sustrato depende del pH de la subfase y de la distribución de los cationes y aniones solubles entre la subfase y la monocapa.

Los arreglos del tipo Z se observan en los materiales aromáticos con cadenas cortas o incluso sin éstas. Dentro de algunos ejemplos encontramos a : derivados del antraceno [59], porfirinas [60], cristales líquidos con grupos ciano [61], polímeros [62], etc.

2.3.2 Técnicas experimentales para el depósito de monocapas

Una vez que se ha realizado la limpieza y la calibración del equipo, es recomendable verificar la reproducibilidad de la isoterma con una monocapa de material conocido, por ejemplo un ácido graso. Y considerar las siguientes técnicas para obtener un buen depósito:

Limpieza de la superficie

Es esencial obtener membranas de alta calidad, por lo que es necesario realizar una limpieza en la superficie de la subfase antes de agregar cualquier solución para formarlas. Se puede emplear un pequeño sistema que consiste en un tubo capilar de vidrio acoplado a una bomba externa para extraer impurezas o líquido. O bien emplear solventes adecuados.

Difusión de la monocapa

La mayoría de los materiales que forman monocapas se disuelven previamente en algún solvente antes de colocarlos en la subfase. Es importante que éste compuesto no reaccione químicamente con la subfase y que logre evaporarse en un tiempo razonable para que no queden trazas de él en la monocapa al transferirla al sustrato. Generalmente se debe disolver una cantidad adecuada del material para formar la monocapa (aproximadamente una concentración de 0.1-1 mg/ml es lo más común). Sin embargo un solvente que se evapore demasiado rápido puede ser un problema, ya que eso evita la

determinación precisa de la concentración de la solución. Dependiendo de los diferentes solventes que se emplean, se puede tener influencia en las isotermas de presión/ área de monocapas de materiales particulares [5].

Los solventes comunmente utilizados para espacir la monocapas son: n-hexano (p.e. = 69 °C), benceno (p.e.=80°C), cloroformo (p.e.=61°C) y éter etílico (p.e.=35°C). Para la difusión de materiales que no son solubles en estos solventes no polares, deben emplearse técnicas especiales. Una forma sería mezclar solventes, los cuales dan suficiente solubilidad al material de la monocapa, pero que no ocasiona problemas serios con la solubilidad del agua. Algunos ejemplos son : hexano-etanol, benceno-etanol, cloroformo-metanol. O bien la mezcla de cloroformo-alcohol-agua que se utiliza para la difusión de materiales biológicos.

También se pueden emplear solventes con mayores puntos de ebullición a los ya mencionados anteriormente. Un solvente que se ocupa para obtener una distribución homogénea en una matriz inerte es el hexadecano. Sin embargo, se ha observado que su uso mezclado con el cloroformo afecta marcadamente la morfología de la películas LB de diacetilenos. Algunos solventes como el decano, hexadecano y pentadecano han demostrado evaporarse completamente sólo con algunos materiales. Y siempre existe la posibilidad de que puedan quedar trazas de cualquier solvente después del depósito de una monocapa en un sustrato.

La forma de esparcir la solución en la subfase se hace generalmente dejando caer algunas gotas de la solución con una microjeringa. La técnica es aplicar estas gotas en el centro de la subfase para permitir que

se difunda cada gota y se evapore el solvente antes de aplicar la siguiente.

Transferencia de la monocapa

Una de las más importantes variables durante el proceso de transferencia de la capa es la velocidad con la que el sustrato se mueve de la interface monocapa/aire. La monocapa flotante se transfiere al sustrato rápidamente mientras el sustrato baja dentro de la subfase. Un depósito “rápido” es aquel en el cual se pueden depositar capas sucesivas a una velocidad promedio de 20 o más capas por minuto en un sustrato de vidrio de 2.5 cm. de largo. Es común, transferir la primera capa a una velocidad lenta, de 10 $\mu\text{m/s}$ a mm/s , y subsecuentemente velocidades más rápidas después de transferir la monocapa inicial [63,64]. Para obtener un mejor ordenamiento de las capas LB se han realizado depositando una primera monocapa “añejada” y las capas subsecuentes de material recientemente esparcido.

Langmuir y Blodgett denotan que el tiempo de depósito es mayor para la primera monocapa, pero gradualmente disminuye al agregar las siguientes. Este efecto depende del material de la monocapa.

Una vez depositada la monocapa, es posible modificar las propiedades de éstas en diversas formas. Por ejemplo, se han polimerizado materiales, una vez depositados en un sustrato, exponiéndolos a radiación de una longitud de onda apropiada [2]. Finalmente, se debe tener extremo cuidado de no exponer las monocapas o multicapas a un alto vacío por periodos prolongados, ya que se pueden desabsorber del sustrato. Las películas LB se pueden almacenar en un desecador con una atmósfera inerte.

2.4 Caracterización y propiedades

Las propiedades de las películas LB se pueden estudiar de acuerdo al tipo de material que forma la membrana o según la técnica experimental utilizada para formarla. Los estudios de investigación que se realizan acerca de las monocapas o multicapas LB caen en tres amplias categorías: sobre su estructura, propiedades ópticas y propiedades eléctricas.

2.4.1 Estudios sobre la estructura

Uno de los principales atractivos de la técnica LB es la habilidad de depositar membranas orgánicas con un control del espesor ultrafino. Esta evaluación es sobre el espesor de la membrana y es un parámetro muy importante. Cabe destacar, que muchos métodos no dan una medida directa del espesor de la capa, sino que se hace uso de parámetros físicos con precisión para poder evaluar el espesor. Algunas de estas técnicas se mencionan brevemente a continuación:

a) Técnica de interferencia

En el trabajo original de Blodgett [1], el espesor de la membrana se determinaba por medio de franjas de interferencia producidas por la reflexión de la luz monocromática desde la capa. Para una incidencia normal, el espesor de la capa, t , daba una interferencia mínima evaluada por la siguiente ecuación:

$$t = m \lambda / 4 n \quad (2.7)$$

donde

λ es la longitud de onda

n es el índice de refracción

m es un número entero

Blodgett determinó el índice de refracción midiendo el ángulo de polarización de las capas, notando que las multicapas son birrefringentes.

Otra técnica para determinar el espesor de la capa es la interferometría, que determina el espesor óptico, pero es necesario conocer previamente el índice de refracción de la capa o membrana orgánica [65].

b) Elipsometría

Esta técnica se basa en el hecho de que la luz linealmente polarizada se hace elípticamente polarizada al reflejarse desde la superficie de un metal. La presencia de la superficie de una película altera la razón, ψ , de los vectores eléctricos que vibran en el plano de incidencia y que son perpendiculares a dicho plano, así como a su diferencia de fase Δ . La teoría de la elipsometría correlaciona los parámetros ψ y Δ con el espesor óptico de la capa y con las constantes ópticas del metal [66].

c) Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X ha sido ampliamente usada para determinar el espesor de las monocapas de las películas LB. La mayoría de los trabajos se han concentrado en las cadenas largas (saturadas e

insaturadas) de ácidos grasos [67]. Sin embargo, cadenas largas de ésteres [68], compuestos aromáticos sustituidos [69], polímeros [70], y materiales biológicos [71] han sido también investigados. Otro parámetro que se ha podido determinar con ésta técnica, es la densidad electrónica perpendicular al plano del sustrato de las multicapas.

Por otra parte existen técnicas que proveen información acerca de la orientación que tienen los grupos químicos en las películas LB.

La difracción de electrones se ha empleado para estudiar las capas LB, así como los cambios de fase que resultan del proceso de polimerización. Sin embargo, esta técnica se ha empleado para determinar la orientación de grupos cromóforos y de cadenas alquílicas en las membranas LB que poseen propiedades ópticas no lineales [72]. También existen otras técnicas como:

d) Microscopía óptica

El uso de el microscopio óptico de luz polarizada nos provee una visión rápida de la estructura de las películas LB [73]. Para tener una sensibilidad razonable, esta técnica requiere un espesor de las membranas de aproximadamente 50 nm. Dichas películas pueden proporcionar una resolución aceptable del empaquetamiento y de la orientación de los cristales. La orientación precisa queda determinada en gran parte por la monocapa inicial. Con esta técnica se puede observar si existe algún daño o defecto en las capas LB, que generalmente dependen de la preparación de las capas.

e) Espectroscopía visible e infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una poderosa herramienta para investigar la orientación tanto de los componentes de cadenas alifáticas como de otros grupos funcionales que se encuentren en las capas LB una vez depositadas en la superficie de un sustrato. Uno de los problemas que se detectaron experimentalmente es la señal tan débil que se obtiene de las capas con poca cantidad del material ($<10^{16}$ moléculas).

La espectroscopía infrarroja ha sido empleada para estudiar el proceso de polimerización en capas LB por ejemplo, en 1972, se estudió la polimerización en estado sólido de multicapas del vinil estearato [74]. La cinética de la reacción fue seguida por esta técnica y se encontró que seguía un mecanismo típico de polimerización por radicales libres. En una gran cantidad de trabajos de investigación se ha utilizado la espectroscopía infrarroja y la visible para estudiar reacciones tanto químicas como fotoquímicas en las multicapas LB. Los cambios observados en los espectros después de tratamientos químicos o fotoquímicos están relacionados con cambios en la estructura y con una posible reorientación de las moléculas en películas orgánicas.

Estas técnicas se han utilizado en particular para estudiar el proceso de polimerización por UV en diacetilenos de cadenas largas [75-77]. La polimerización se puede seguir directamente debido a que la estructura conjugada del diacetileno tiene una absorción fuerte en el visible. Se ha encontrado que la posición de la unidad diacetilénica en la cadena alifática es muy importante para determinar la fotorreactividad y la estabilidad de la monocapa. Por ejemplo, ácidos con la unidad diacetilénica en medio de la cadena alifática son altamente fotorreactivos, pero las capas monomoleculares son muy sensibles.

2.4.2 Propiedades ópticas

a) Índice de Refracción

El índice de refracción de los materiales se determina por el grado de polarización de sus átomos o moléculas. Sin olvidar que este no sólo depende del campo eléctrico de la onda electromagnética incidente, sino también de los dipolos eléctricos producidos en los átomos o moléculas vecinas. Por lo que el índice de refracción está determinado por la dirección del vector eléctrico incidente, por la estructura del cristal y por su densidad. Para el caso de las películas LB, es poco probable que los índices de refracción sean igual al compuesto del cual se forman dichas películas. De la misma manera, los valores pueden variar según las condiciones de depósito de las membranas y también con el número de capas depositadas.

b) Efectos no lineales

La regularidad de las películas LB y el control de su espesor, permiten que tengan propiedades ópticas no lineales.

Las moléculas conjugadas poseen electrones π , los cuales bajo ciertas circunstancias, están debilmente ligados a las moléculas y pueden contribuir considerablemente a la polarizabilidad molecular. Como consecuencia, algunos materiales orgánicos exhiben los mayores coeficientes de susceptibilidad no lineal conocidos, incluso son mayores que aquellos de los materiales dieléctricos inorgánicos convencionales.

Las propiedades ópticas no lineales de segundo orden no son comunes en multicapas del tipo Y, son más conocidas para las del tipo Z, aunque estas capas no son de muy buena calidad. Las propiedades ópticas no lineales de tercer orden se observan generalmente en polidiacetilenos y actualmente se realizan estudios sobre éstos [78].

2.4.3 Caracterización Eléctrica

Los primeros intentos para investigar las propiedades eléctricas de las películas LB se realizaron a finales de 1930, pocos años después Katherine Blodgett reportó la técnica para construir estructuras de multicapas en platos o sustratos sólidos. Trabajos recientes han encontrado constantes problemas tales como la baja calidad de las películas, la dificultad de hacer buenos contactos eléctricos en una área conocida, polarización de las capas LB y la falta de sensibilidad de los equipos de medición. Las mediciones eléctricas de las capas LB (particularmente monocapas), son probablemente las más rigurosas o estrictas pruebas de calidad de las películas y posiblemente las más difíciles de todas las técnicas de caracterización.

Dentro de algunas propiedades eléctricas a medir encontramos :

- la conducción de corriente directa através de las multicapas,
- la conductancia,
- la permitividad,
- el rompimiento dieléctrico, etc.

2.4.4 Otros Fenómenos

a) Propiedades Mecánicas

Existen pocos informes acerca de las propiedades mecánicas de las mono y multicapas LB. Dentro de las propiedades de superficie encontramos: resistencia de corte, potencial, viscosidad y módulo elástico, que presentan efectos extremos con espesores de 5 a 8 nm. Las propiedades del material viscosidad y módulo elástico, empiezan a ser independientes del espesor después de 8 nm (aproximadamente 4 monocapas).

Un parámetro extremadamente importante, es la adhesión de la primera monocapa al sustrato, así como las monocapas subsecuentes. Algunos métodos analíticos de superficie han sido utilizados para estudiar el enlace químico involucrado en esto, así como el estudio de posibles efectos macroscópicos.

2.5 Posibles aplicaciones de las películas LB

El considerable surgimiento de las películas de Langmuir-Blodgett ha provocado la investigación sobre las posibles aplicaciones potenciales tanto en los laboratorios académicos como los industriales. Sin embargo esta actividad se ha visto favorecida en el campo de la electrónica gracias

a la contribución de grupos ingleses y franceses. Se considera que durante el siglo XXI las industrias de microelectrónica y optoelectrónica continuarán realizando investigaciones. Hasta ahora, se han estudiado básicamente materiales inorgánicos como el silicón y el niobato de litio en forma de cristales líquidos. Sin embargo, por la limitación de formar sistemas o estructuras más complejas, han tenido que enfocar su atención en los materiales orgánicos en estado sólido.

La gran variedad de materiales moleculares orgánicos ofrece un enorme potencial de aplicaciones comparados con los compuestos inorgánicos. Actualmente se cuenta con materiales orgánicos que ya poseen un campo de aplicación. Tal es el caso de los cristales líquidos, los cuales se emplean en las pantallas, por ejemplo de televisión para obtener una alta definición, para almacenar enormes cantidades de información, o en termómetros digitales. Otros ejemplos son los polímeros pizeoeléctricos que se ocupan para la detección de submarinos mediante sensores acuáticos, los polímeros fotoconductores para procesos de electrocopiado, y moléculas fotocromáticas para el almacenamiento de señales ópticas. Cabe mencionar que también se emplean en biosensores y sensores químicos para convertir interacciones químicas o bioquímicas en señales eléctricas para uso de diagnósticos industriales o médicos.

Como podemos observar, existe una gran variedad de aplicaciones en el campo de la electrónica molecular y supramolecular, la diferencia radica principalmente en el tamaño de los materiales, es decir, la electrónica supramolecular utiliza equipos en la escala de nanómetros. Lo que la técnica LB permite es ensamblar películas con estructuras ordenadas y regulares, considerando la sustitución de materiales inorgánicos por orgánicos.

Hay que considerar que los avances en la investigación de la técnica LB son muy lentos lo cual impide una posible aplicación inmediata . A continuación se mencionan algunas posibles aplicaciones potenciales para este tipo de membranas:

- para la reproducción de imágenes,
- para dispositivos ópticos,
- filtración ultrafina,
- sensores para la detección de sustancias,
- biosensores,
- para la investigación de interacciones moleculares ,
- para procesos fotofísicos y fotoquímicos,
- monocapas magnéticas,
- membranas biológicas y permeables,
- microlitografía,
- para materiales ópticos,
- para materiales optoelectrónicos,
- óptica no lineal (para efectos de segundo y tercer orden),
- para almacenar información óptica,
- para capas dieléctricas,
- aislantes,
- sustitutos de materiales inorgánicos, etc.

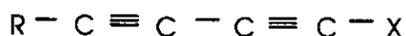
Desde 1980, en el Reino Unido existe una iniciativa gubernamental para el estudio de las películas LB, así como en otros países con arreglos financieros para la investigación de las mismas. La posibilidad de desarrollar este campo depende principalmente de la investigación de las películas orgánicas delgadas formadas para una futura aplicación en el campo comercial y un nuevo desarrollo tecnológico.

Capítulo 3.

3.1 DIACETILENOS

De todas las clases de materiales investigados para la polimerización en forma de monocapas y de películas LB, los diacetilenos han sido los más ampliamente estudiados.

Un diacetileno es un compuesto cuya estructura contiene dos triples ligaduras conjugadas, y tienen la fórmula general:



donde R y X pueden ser cualquier grupo, ya sean iguales (molécula simétrica) o diferentes (asimétrica) [79].

Los compuestos diacetilénicos al polimerizar forman compuestos llamados poliinos o polidiacetilenos. La polimerización de diacetilenos generalmente sigue un mecanismo de radicales libres. La polimerización por radicales libres necesita una partícula iniciadora que nos proporcione radicales libres, dicha partícula puede obtenerse por dos medios:

por reacciones químicas o por radiación.

Por medios químicos se requiere de un compuesto que por simple calentamiento o por exposición a la luz se rompa de manera homolítica proporcionando radicales libres, un ejemplo de estos son los peróxidos. Mientras que por radiación, se requiere simplemente de la exposición del compuesto frente a una fuente de radiación, de manera que el mismo monómero es el que inicia la formación de radicales libres.

Dado que la acción de la radiación ionizante sobre la materia no es selectiva, cualquier sustancia que se adicione al monómero, contribuye en la iniciación si la polimerización se realiza en solución, evitándose dicha situación si el monómero es irradiado en estado sólido, y en el caso de los diacetilenos, estos no polimerizan en solución. Por esta razón se prefiere realizar la polimerización de los diacetilenos en estado sólido, ya sea bajo exposición de calentamiento (térmica), radiación γ o UV (fotoquímica), provocando entrecruzamiento o vibraciones moleculares. A este tipo de polimerización se aplica el “principio topoquímico” [80], el cual dice que la reacción en estado sólido se realiza con un mínimo de movimientos atómico y molecular.

Los diacetilenos tienden a polimerizar rápidamente por radiación γ o UV (figura 3.1). Aunque el efecto de la reacción es similar a la adición de dobles enlaces, existen algunas diferencias importantes. El intermediario es un carbeno, con dos electrones desapareados sobre el átomo de carbono, y la reacción procede tan rápido que el oxígeno no es problema. La polimerización ocurre en cristales de diacetilenos sencillos siempre y cuando los tamaños y las formas de los grupos R y X tengan una orientación conveniente para que reaccionen [81].

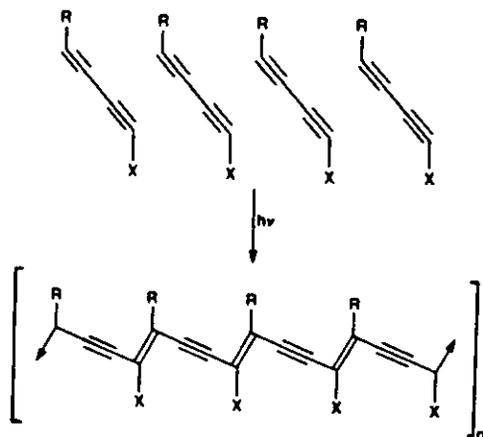


Figura 3.1 Polimerización de diacetilenos

El polímero formado es de gran interés ya que conserva la estructura cristalina del monómero, a causa de la cadena altamente conjugada.

Se han realizado estudios de LB con cadenas largas de diacetilenos que tiene grupos hidrofílicos en un extremo [82], tales como $C_{12}H_{25}-C\equiv C-C\equiv C-X$ donde $X=COOH, CH_2OH$, ambos forman capas tipo Y de buena calidad. Sin embargo, el segundo material es una excepción a la regla general acerca del pobre depósito de los alcoholes. Las películas LB polimerizan rápidamente para formar películas coloreadas (generalmente amarillas) las cuales son inusualmente rígidas y resistentes a los solventes. La habilidad de los diacetilenos de polimerizar en películas LB están regidas por una serie de reglas que determinan la polimerización en cadena [75,76].

Las monocapas y multicapas de los diacetilenos y sus polímeros no son cristales simples, ya que consisten de un arreglo de dominio bidimensional. Esto se puede observar por difracción de electrones [83] o por microscopía óptica de luz polarizada [84]. Es importante remarcar que una monocapa simple de un polímero puede ser examinada claramente por esta técnica óptica, y su facilidad permite el estudio de los factores que intervienen en el dominio del tamaño. Los dominios parecen formarse durante el extendimiento y la compresión de la monocapa, y permanecen constantes durante la inmersión del sustrato y la polimerización, a menos de que se utilice una velocidad de inmersión excesiva [85]. Parece que la vibración debida al mecanismo de inmersión del sustrato puede causar algunos rearrreglos en las monocapas de los diacetilenos y puede conducir a variaciones en la extensión del área sobre la superficie acuosa durante la polimerización [86].

La estructura del dominio es un factor limitante para la utilidad de los diacetilenos en resistir a su interacción con electrones acelerados. La polimerización tiende a continuar al extremo del dominio tanto que podría ser deseable obtener tamaños de dominios más pequeños al rango que normalmente se ha observado de 0.5-300 μm . Las aplicaciones ópticas [87], sin embargo, requieren del tamaño del dominio tan grande como sea posible, y ésto es posible por la aplicación de un campo eléctrico [88] de tan sólo 10^4 V/m por encima de la superficie acuosa, lo cual permite el incremento del tamaño del dominio en el orden de 1mm.

Capítulo 4.

4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Previa a la formación de las membranas LB, fue necesario sintetizar en el laboratorio, varias series de nuevos monómeros diacetilénicos aromáticos [89, 90, 91]. El trabajo desarrollado se enfoca en determinar la influencia del grupo hidrofílico, eligiendo para ello, uno de los que Gaines [5] ha publicado, ya que resulta ser efectivo para formar monocapas estables (-COOH) además se quiso estudiar la influencia que tiene la sustitución del grupo aromático y la posición de éste en la unidad diacetilénica en la formación de membranas poliméricas LB.

Considerando que el objetivo principal de este proyecto de investigación se enfoca en el estudio de la formación y polimerización de las membranas LB de los compuestos diacetilénicos aromáticos, sólo se presentará brevemente la serie de reacciones y condiciones en las que se llevaron a cabo las síntesis de los compuestos deseados. Cada reacción se siguió por FTIR y la determinación de la pureza de los reactivos y productos obtenidos a lo largo de la síntesis se llevó a cabo mediante constantes físicas como punto de fusión y por espectroscopía FTIR .

Cada reactivo usado fue destilado y secado de acuerdo a la referencia [92], estos fueron provistos por *Aldrich*.

4.1.1. Síntesis de los monómeros

Síntesis de los ácido *meta*-alca-diinilbenzoicos

Los ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos fueron sintetizados a partir del *m*-bromometilbenzoato y de los 1-alquinos correspondientes, de acuerdo a las siguientes reacciones (Esquema 1).

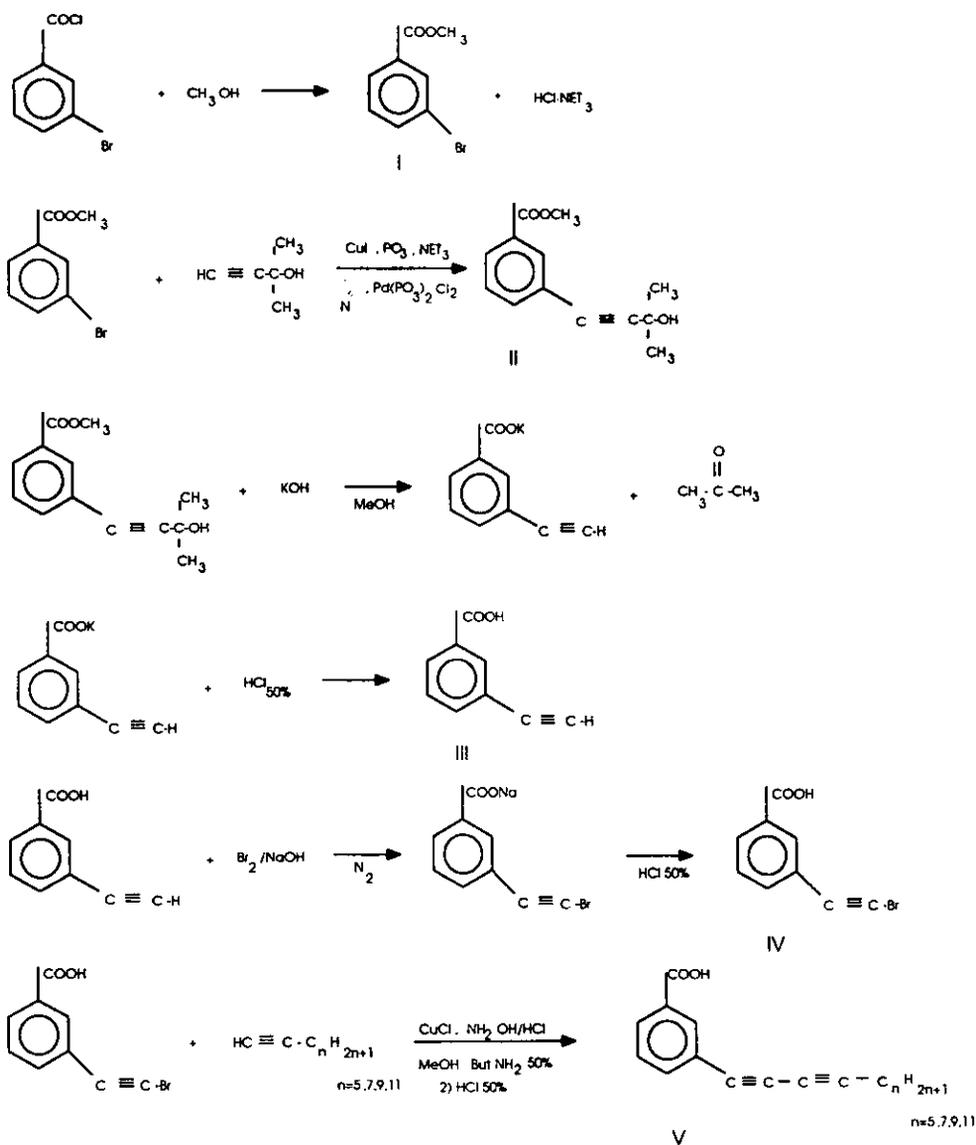
100 g (0.465 mol) del *m*-bromometilbenzoato (I) preparado del cloruro de 3-bromobenzoilo, un exceso de metanol y trietilamina; y 43 g (0.512 mol) de 2-metil-3-butin-2-ol se disolvieron en una mezcla de 200 ml de trietilamina y 300 ml de piridina. Después de burbujear nitrógeno directamente en la solución, se adicionan 1 g de yoduro de cobre (I), de trifenilfosfina y de cloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio (II), se deja reflujar la solución en atmósfera de nitrógeno por 24 horas. El precipitado correspondiente a la sal de trietilamina con el ácido bromhídrico desprendido, es filtrado y lavado con trietilamina. Las aguas madres son evaporadas a presión reducida y el producto de la reacción concentrado se lava con ácido clorhídrico diluido al 10%. La capa orgánica es extraída con éter y lavada con agua. Después de adicionar carbón activado y sulfato de magnesio anhidro, los cuales fueron filtrados, se dejó evaporar el éter. Se obtiene un líquido viscoso de color café (II) con un rendimiento del 80%, éste se disolvió en metanol y la solución fue adicionada gota a gota en dos litros de agua que previamente contenía 100 g de hidróxido de potasio calentado a 85°C. La mezcla se deja reflujar por 24 horas. Después de enfriar a temperatura

ambiente, la solución se acidifica con ácido clorhídrico diluido. El precipitado obtenido se filtra, y lava con suficiente agua para finalmente secarlo al vacío. El rendimiento obtenido es de 90%. El ácido *m*-etinilbenzoico (III) obtenido es recrystalizado de benceno, obteniéndose un polvo ligeramente amarillo con un punto de fusión de 146 °C.

5.43g (0.034 mol) de bromo se adicionan a 30 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.137 mol NaOH) a 5-10 °C. Posteriormente 5 g (0.034 mol) de (III) se disuelven en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.04 mol) adicionándolo a temperatura ambiente y con agitación por 24 hrs. en atmósfera de nitrógeno. La solución se acidifica con ácido clorhídrico diluido, obteniéndose un precipitado, el cual es filtrado a vacío, lavado con agua y secado al vacío. El rendimiento obtenido es del 91%. El punto de fusión obtenido es de 152 °C, la banda a 3350 cm⁻¹ debida al H-C≡C-, desaparece.

En una atmósfera de nitrógeno se mezclaron 0.0143 mol de un *n*-alquino, un exceso (180 ml) de metanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre

y una pequeña cantidad de cloruro de hidroxilamina. La mezcla es agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, y se disuelven 0.013 mol de (IV) en una pequeña cantidad de trietilamina que se adiciona gota a gota con agitación. La reacción es exotérmica, por lo que el matraz de reacción es enfriado ocasionalmente con un baño de agua-hielo durante la adición de (IV), para evitar que la temperatura se eleve por arriba de 27-29 °C. La mezcla se deja agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de cianuro de potasio se adiciona a la solución anterior, y se vierte esta mezcla en 200 ml de agua, precipitándose el producto deseado, el cual finalmente es filtrado, lavado con agua y secado al vacío. La recrystalización de metanol dió polvos cristalinos blancos ligeramente amarillos. El rendimiento de esta reacción de acoplamiento de Cadiot-Chodkievicz es del 60 al 80%.



Esquema I

4.1.2 Formación de las membranas LB

Para formar las membranas de los compuestos sintetizados, se cuenta con un equipo de Depósito tipo Miyata de pared móvil con balanza de plato de Wilhelmy NLE-LB240-MWA, fabricado por *NIPPON LASER & ELECTRONICS LAB.* con graficador.

Entre las variables que se estudiaron para determinar las condiciones óptimas para formar las membranas estables de nuestros compuestos se encuentran:

- 1) pH de la subfase
- 2) tipo de solvente
- 3) concentración del anfifilo
- 4) velocidad de la barrera.

Se requiere primero seleccionar la subfase y las condiciones óptimas de la misma. La subfase empleada fue agua bidestilada; pH= 6.8 menos de 2 partes de sal ionizable y conductividad = 0.6 Mhos. Fue necesario ajustar el pH de la subfase acuosa [6] por lo que se adicionó 0.5 ml de ácido clorhídrico proporcionándonos una subfase de pH=2, para asegurar que los ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos no se encuentren disociados [93].

Es necesario encender el equipo 30 minutos antes de emplearlo para asegurar que las isothermas y depósitos obtenidos sean los adecuados. Una vez realizado esto, se inicia la calibración del equipo, para ello se empleó como referencia la concentración y cantidad del ácido esteárico reportada de 1×10^{-3} M y 40 μ l [6]. La isoterma obtenida tiene que presentar las mismas características que la figura 5.1.

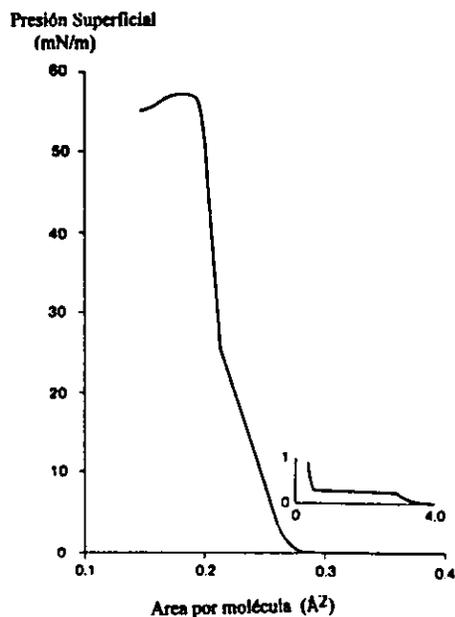


Figura 5.1 Isoterma presión superficial / área por molécula del ácido esteárico en subfase agua acidificada

Una vez calibrado el equipo se selecciona el solvente que se disolverá con nuestros compuestos para obtener la concentración adecuada. El solvente debe ser volátil y su solubilidad en el agua debe ser baja, para que permita su evaporación y el extendimiento de la monocapa. El solvente empleado para efectuar el extendimiento de los compuestos en la subfase acuosa fue cloroformo (grado HPLC de *Aldrich*) de acuerdo a los estudios previos realizados [93].

	Punto de fusión	Punto de ebullición	Solubilidad en agua
Cloroformo	-64 °C	61 °C	8 g/1000 g H ₂ O (25 °C)

Para la obtención de las isothermas presión superficial / área, se inicia la determinación de la cantidad depositada de nuestros compuestos del orden de μl y la velocidad de la barrera móvil.

La velocidad de la barrera móvil determina la calidad de la monocapa formada. El equipo permite cerrar la barrera a 0.5, 1.0, 2.0, 5.5 y 6.0 cm/min. Es conveniente elegir una velocidad intermedia que asegure la mejor isoterma donde se distinga mejor la fase "sólida" de la monocapa. Para efectuar el depósito al sustrato sólido, se requiere que la velocidad sea baja, para permitir que la película formada se deposite satisfactoriamente en el sustrato.

4.1.3 Formación y polimerización de las multicapas LB

Mediante las isothermas presión superficial/ área se determinan las condiciones óptimas para efectuar el depósito de las monocapas y se fija la presión superficial con el equipo. El sustrato empleado para el depósito son placas de cuarzo ultra-puras proporcionadas por Nippon Laser & Electronics Lab., previamente tratadas para asegurar una superficie hidrofílica, en una mezcla preparada de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1 v/v) por 30 minutos, después se dejan secar en un desecador [94].

El depósito efectuado fue de tipo Y. Para asegurarnos de que éste fue satisfactorio, el equipo evalúa en cada depósito de una monocapa la razón de transferencia, la cual nos confirma el tipo de depósito que se tiene.

Por último, para polimerizar las multicapas LB se irradiaron con una lámpara de luz UV (de Hg) de presión media y chaqueta de enfriamiento de cuarzo de 450 W de Ace Glass Inc.

4.1.4 Caracterización y propiedades de las membranas LB

1) Evaluación del espesor de la membrana:

Uno de los principales atractivos de la técnica de LB es la habilidad para depositar membranas con un control ultrafino del espesor de las mismas, el cual se determinó por elipsometría, usando un elipsómetro Auto E1-III de Rudolph Research Inc., polarizado elípticamente en una longitud de onda de 6328 Å a un ángulo de 70° de la vertical.

2) Estructura de la película:

Para la determinación acerca de la estructura de las películas LB se determinaron espectros de absorción UV/Vis y espectros FTIR. Los espectros de absorción UV/Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 553 Fast Scan. Los espectros de FTIR de las películas se efectuó en un equipo Perkin-Elmer 1600 usando el modo de reflectancia total atenuada (ATR), empleando como sustrato un cristal de germanio. Los espectros fueron obtenidos a una resolución de 4 cm⁻¹ con 256 barridos cada uno.

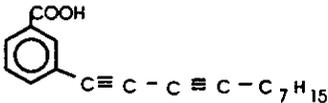
Capítulo 5.

5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.1 Formación de monocapas

Las isothermas nos proporcionan información acerca de la estabilidad de las monocapas formadas y de los cambios de fases involucradas, los cuales se observan por cambios en la pendiente. Dado que el objetivo principal de este trabajo de tesis es estudiar la formación y polimerización de las membranas LB, sólo empleamos las isothermas para determinar la fase “sólida” y de ésta la presión superficial de depósito (π_d) a la cual se efectuará la transferencia de cada monocapa a un sustrato sólido.

Se denota cada ácido por el número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica. Y para referirnos a cada compuesto utilizamos un código de la siguiente manera:

<u>Compuesto</u>	<u>Código</u>
	C ₅
	C ₇
	C ₉
	C ₁₁

La figura 5.1 muestra las isothermas , en las condiciones óptimas, de los 4 ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos estudiados.

Las isothermas muestran como aún cuando se tiene cadenas hidrofóbicas con un número de átomos de carbono pequeño, es posible obtener monocapas estables debido a la rigidez que impone el anillo aromático unido directamente al grupo diacetilénico. Esto indica que, contrario a lo que sostienen Wegner y colaboradores [77], (pioneros en el estudio de membranas LB de diacetilenos alifáticos, en los cuales se requiere un número mínimo de 20 átomos de carbono en la cadena hidrofóbica para formar monocapas estables), en el caso de los diacetilenos aromáticos, este número se reduce considerablemente lo cual aumenta las posibilidades de que posean buenas propiedades ópticas no lineales de tercer orden, donde se requieren cadenas cortas preferencialmente.

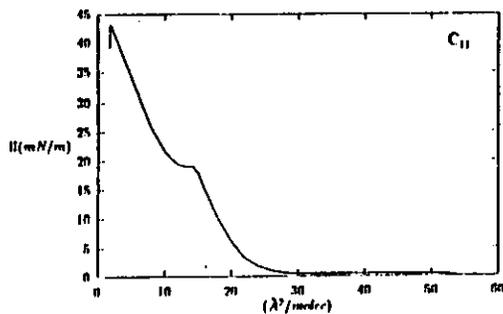
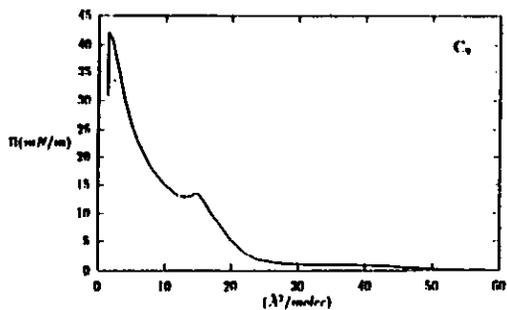
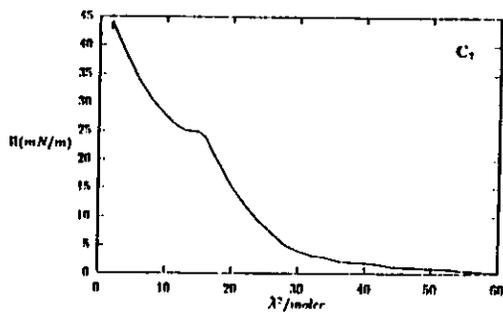
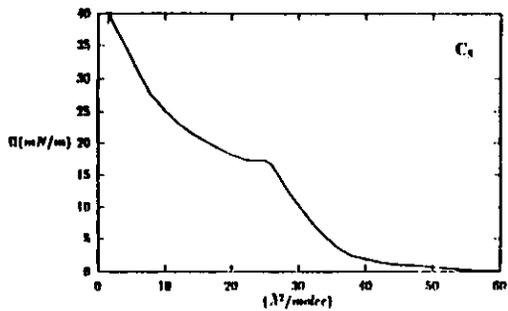


Figura 5.1 Isotermas de los ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos.

Se observa que un incremento en el número de átomos de la cadena hidrofóbica favorece la formación de la fase "sólida", es decir, aumenta la estabilidad, indicándonos que es posible el depósito a un sustrato sólido.

En los cuatro casos se observa un marcado cambio de la fase "líquida" a la fase "sólida", lo cual permite determinar fácilmente la presión de depósito (π_d). A medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica, va aumentando también la presión de colapso.

De acuerdo a las isotermas de la figura 5.1, se determinaron las condiciones óptimas para el depósito de los compuestos C_5 a C_{11} (tabla 5.1)

Tabla 5.1

Condiciones de depósito

Solvente	1mg/ml cloroformo
Subfase	Agua (HCl)
pH	2
Temperatura	20°C
Presión Superficial	25 mN/m
Velocidad de depósito	1cm/min

La razón de transferencia en el depósito de las monocapas tuvo un valor de 0.95 a 1.00 en todos los casos, tanto cuando sube el sustrato como cuando baja, lo que indica que el depósito fue de tipo Y.

Los resultados de la elipsometría se muestran en la tabla 5.2 Tomando en cuenta los errores inherentes de esta técnica, los valores observados son razonables.

Tabla 5.2

Espesor de la monocapa

No. de carbonos de la cadena alquílica	Espesor por capa (Å)
5	17.5 ± 3
7	19.3 ± 2
9	22.1 ± 3
11	24.9 ± 3

5.1.2 Fotopolimerización de las multicapas LB

Los ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos no polimerizan topoquímicamente en estado sólido [95], debido a que no se tiene un empaquetamiento favorable de los cristales. Sin embargo, en la forma de

membranas LB, la polimerización topoquímica tuvo lugar.

La figura 5.2 muestra el espectro de absorción UV/Vis de una película de 30 capas de C_{11} irradiado con lámpara de luz UV a temperatura ambiente en aire. Se puede observar como la absorbancia se incrementa con el tiempo de irradiación, indicando que sí se efectuó la polimerización. Se observaron dos máximos de absorción alrededor de 600 y 640 nm, los cuales son típicos de los polidiacetilenos [79].

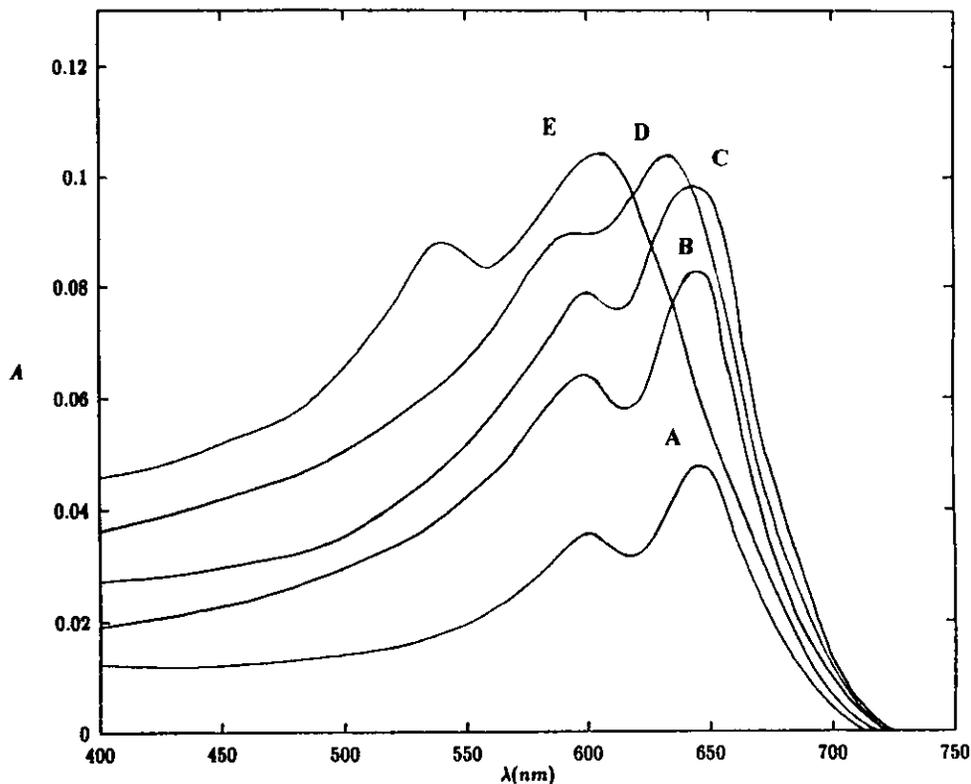


Figura 5.2 Espectro de absorción UV/Vis de una película de 30 capas de C_{11} a diferentes tiempos de irradiación.

A: 5 min. B: 15 min. C: 20 min. D: 30 min. E: 60min.

El ensanchamiento y desplazamiento de los máximos de absorción a longitudes de onda pequeñas después de una irradiación prolongada, es decir, arriba de 20 minutos, indica foto-oxidación de la multicapa LB.

La figura 5.3 muestra los espectros de FTIR en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) para una multicapa de 30 monocapas de C_{11} antes y después de la irradiación con luz UV, en la región donde aparecen las vibraciones diacetilénicas y acetilénicas. Los espectros mostraron que la polimerización topoquímica tuvo lugar, ya que antes de polimerizar, los diacetilenos muestran dos bandas $\cong 2150$ a 2240 cm^{-1} correspondientes a los dos triples enlaces del diacetileno, y al polimerizar se observa sólo una a $\cong 2200\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al triple enlace de la estructura acetilénica. La polimerización se completó después de 20 minutos de irradiación.

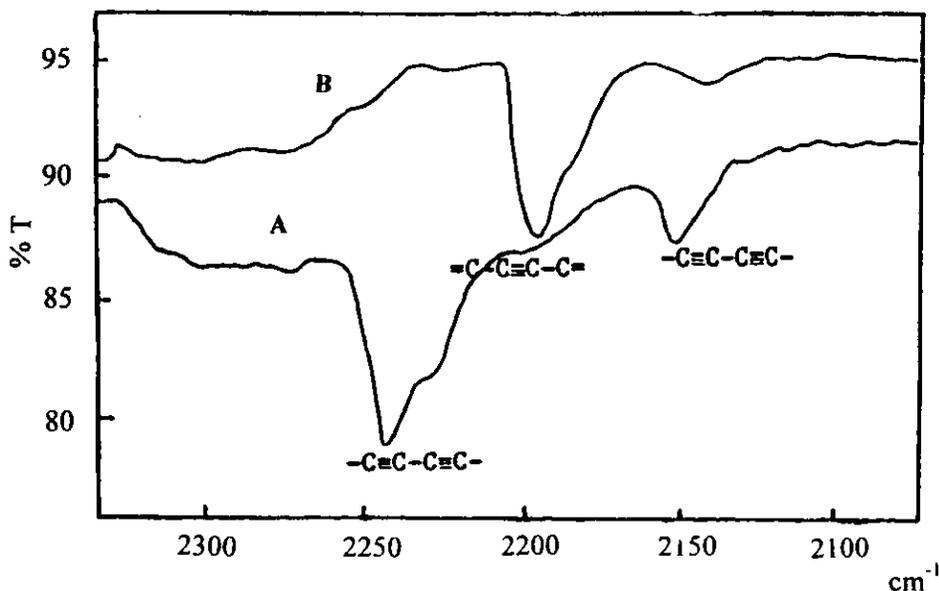


Figura 5.3 Espectro FTIR-ATR de una película de 30 capas de C_{11}
A: antes y B: después de irradiarla con luz UV por 20 minutos.

Los resultados de la irradiación con luz UV de C_7 se muestran en la figura 5.4. El comportamiento de la polimerización fue similar al observado para C_{11} . Este mismo comportamiento se observó también para C_9 .

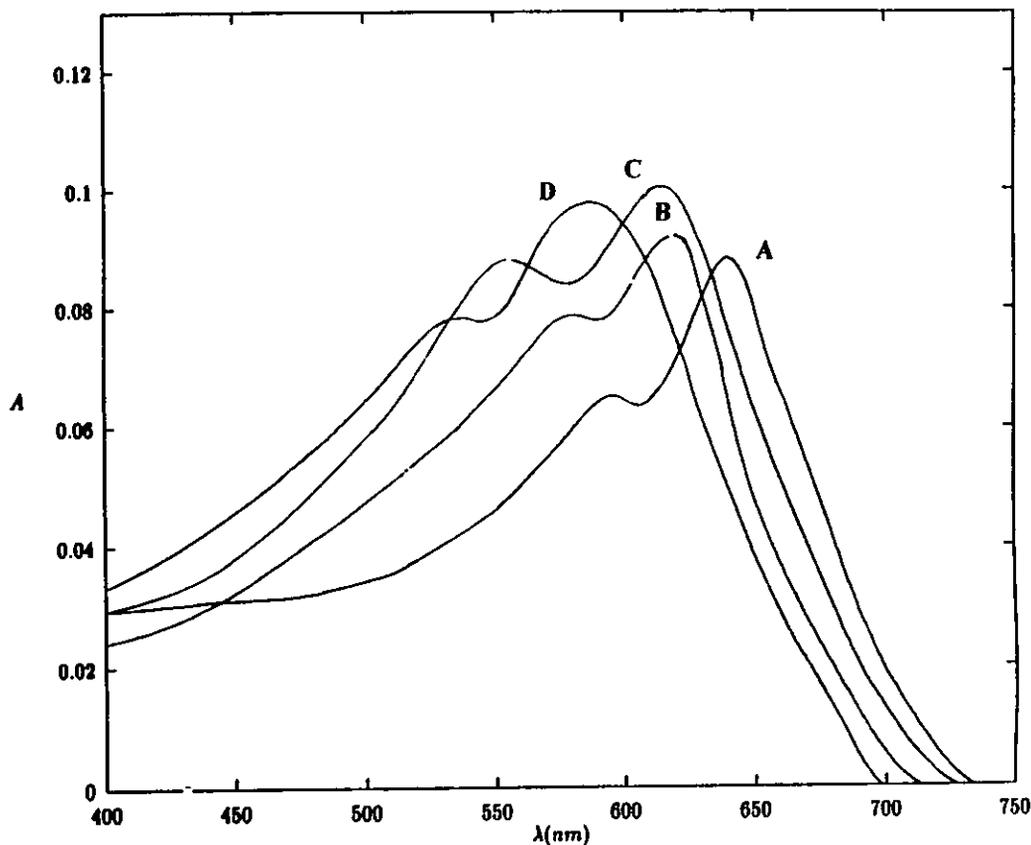


Figura 5.4 Espectro de absorción UV/Vis de una película de 30 capas de C_7 a diferentes tiempos de irradiación.

A: 20 min. B: 40 min. C: 50 min. D: 60 min.

En el caso de C_5 no se observó que la polimerización topoquímica hubiera tenido lugar, ya que como se observa en la figura 5.5, no existe evidencia de los dos máximos de absorción, característicos de la polimerización de diacetilenos, esto se debe probablemente a que la multicapa de C_5 no forma la estructura cristalina favorable para la polimerización topoquímica.

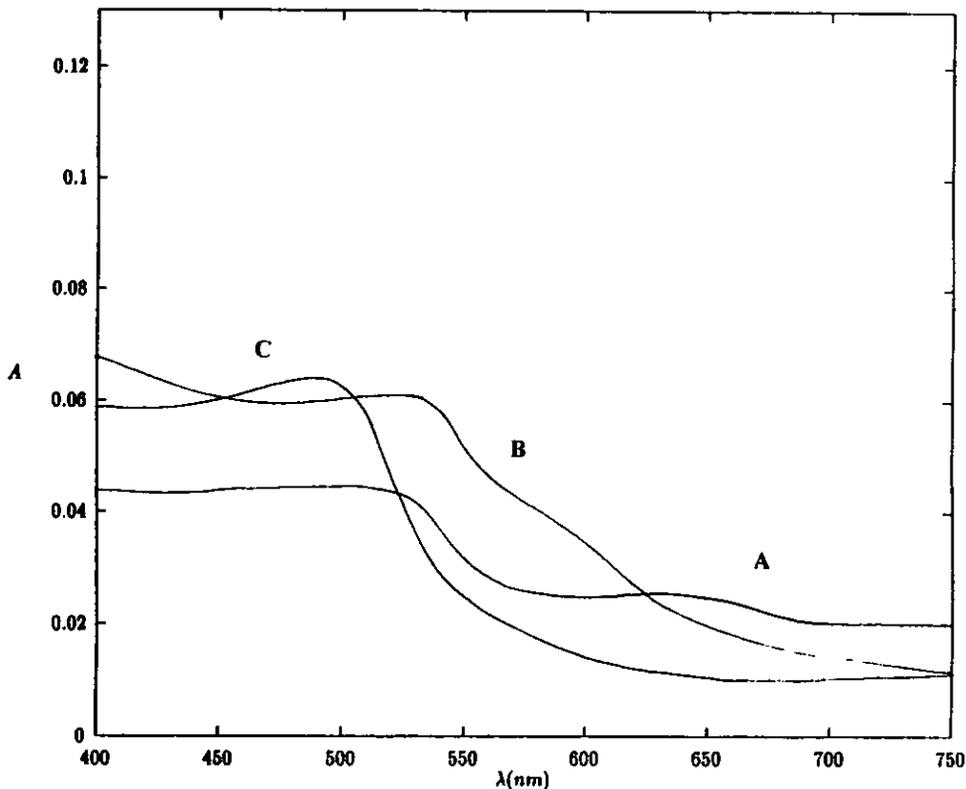


Figura 5.5 Espectro de absorción UV/Vis de una película de 30 capas de C_5 a diferentes tiempos de irradiación.
A: 10 min. B: 20 min. C: 60 min.

Se estudió también la polimerización en atmósfera de argón, para evaluar si puede evitarse la foto-oxidación que se tiene al irradiar las multicapas en aire. (Se eligió argón debido a que éste es más pesado que el aire).

Los resultados de la irradiación con luz UV de C_{11} en atmósfera de argón se muestran en la figura 5.6. Se observó cómo después de 20 minutos de irradiación no se produce la foto-oxidación, es decir, no se observó el desplazamiento de los dos máximos de absorción a longitudes de onda menores, sino que continúa aumentando la absorbancia a tiempos en los que se producía el desplazamiento. Esto se observa también para C_7 y C_9 .

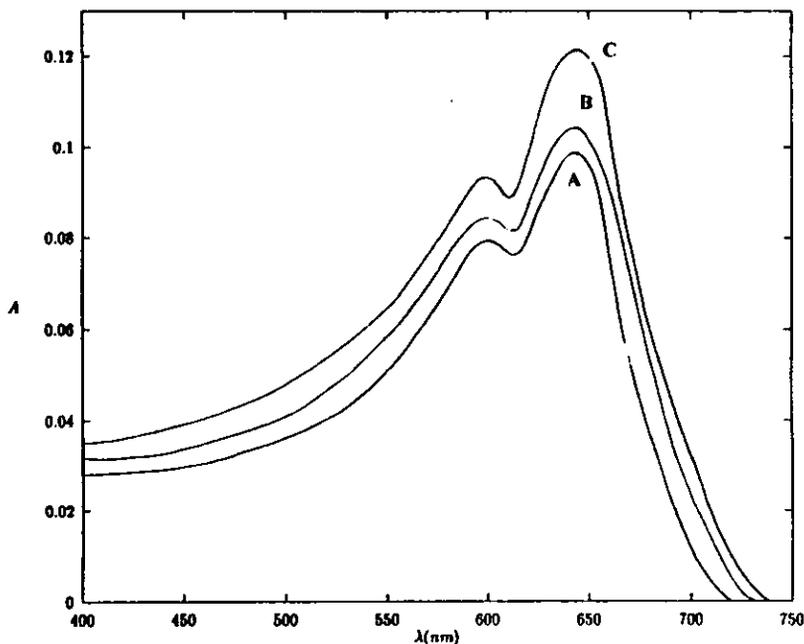


Figura 5.6 Espectro de absorción UV/Vis de una película de 30 capas de C_{11} a diferentes tiempos de irradiación en atmósfera de argón.

A: 10 min. B: 30 min. C: 60 min.

De acuerdo a las isothermas, C_{11} es más estable que C_5 , es decir, muestra una fase “sólida” mejor definida, lo cual nos indica que se tiene un mejor ordenamiento de las moléculas al formar la monocapa conforme aumenta el número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica. Este comportamiento explica el por qué la fotopolimerización no procedió en el caso de C_5 , indicándonos que existe un mínimo en la longitud de la cadena hidrofóbica para que proceda la polimerización topoquímica, aún cuando la isoterma muestre que si es posible efectuar el depósito a un sustrato sólido.

Capítulo 6.

6.1 CONCLUSIONES

Hace aproximadamente veinte años que el interés en el estudio de las membranas de Langmuir-Blodgett empezó a crecer de una forma impresionante. Este interés resulta del hecho de que la optoelectrónica y la electrónica molecular hayan llegado a ser áreas de frontera en la ciencia de los materiales, en donde la técnica LB puede proporcionar monocapas ordenadas a nivel molecular.

Los polidiacetilenos, tanto en la forma de cristales como en la de películas LB, han atraído la atención debido a sus susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden ($\chi^{(3)}$) superiores, los cuales tienen aplicaciones potenciales en electrónica, optoelectrónica y óptica. Se sabe que esos efectos radican en la deslocalización de los electrones π de la cadena polidiacetilénica. Nosotros consideramos que además del grupo diacetilénico, la incorporación de un grupo aromático a las películas LB proporcionaría una estructura primaria para aplicaciones prácticas, debido a que se incrementa la conjugación en la molécula.

En las últimas dos décadas, el grupo de Wegner y Tieke han estudiado una gran variedad de compuestos diacetilénicos alifáticos de cadenas hidrofóbicas largas, estableciendo que los ácidos diacetilénicos con un número de átomos mayor a 20 en la cadena hidrofóbica y punto de fusión $> 45^{\circ}\text{C}$ eran útiles para formar multicapas LB estables. Sin embargo, no existen estudios acerca de la formación de multicapas LB de compuestos diacetilénicos aromáticos.

La motivación de este trabajo de tesis fue la de investigar el efecto que tiene la introducción de un anillo aromático en la formación y estabilidad de las membranas LB, así como la longitud de la cadena alifática.

Para este trabajo de investigación se sintetizaron cuatro ácidos *m*-alca-diinilbenzoicos.

De los resultados obtenidos podemos concluir:

- 1) La longitud de la cadena:
 - a) No tiene influencia en la formación de monocapas LB estables, debido a la rigidez que impone a la molécula el que la unidad diacetilénica se encuentre unida directamente al anillo aromático.
 - b) Si tiene influencia en la polimerización, ya que requiere un mínimo en la longitud de ésta para lograr el empaquetamiento adecuado.

2) Al caracterizar las multicapas poliméricas LB:

- a) La técnica de elipsometría resultó ser útil para determinar los espesores de las monocapas depositadas, así como para evaluar si una multicapa tenía o no irregularidades.
- b) La determinación del espectro de absorción UV/Vis nos permite monitorear la polimerización, al obtener el espectro a diferentes tiempos de exposición de radiación UV. Cuando las películas polimerizan se observan dos máximos de absorción alrededor de 600 y 640 nm. Cuando se polimeriza en aire, la estructura de capa de las membranas LB es construída vía fotopolimerización y rota vía fotodegradación. Al polimerizar en atmósfera de argón, se evita la fotodegradación.
- c) La espectroscopía FTIR, modo ATR, es una buena herramienta para estudiar la polimerización de las películas LB. El principal cambio en los espectros se observó en la gradual desaparición de una de las dos vibraciones correspondientes a los triples enlaces del diacetileno, para la formación de una sola banda, correspondiente a la triple ligadura acetilénica (aproximadamente en medio de las dos vibraciones anteriores), al finalizar la polimerización, comprobando de esta forma que la polimerización procede topoquímicamente.

3) Debido a que las multicapas LB tienen espesores muy pequeños, la atmósfera empleada posee una enorme influencia al momento de polimerizar. En aire se observa cómo la estructura polimérica se degrada, evitándose esto si se irradia en atmósfera inerte, por ejemplo, argón.

4) Las multicapas poliméricas LB tienen una excelente calidad óptica (máxima transparencia), por lo que se supone posee buenas propiedades de óptica no lineal de 3^{er} orden. En el futuro se continuará con la caracterización de las multicapas poliméricas LB empleando la microscopía de fuerza atómica para evaluar las propiedades de superficie y la generación del tercer armónico, para evaluar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden. Esto se hará en colaboración con el Centro de Instrumentos de la UNAM y el Institute of Physical and Chemical Research, mejor conocido como RIKEN, ubicado en Japón.

Bibliografía

- [1] G.Roberts, (ed.), Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, N.Y., 1990.
- [2] T. Miyashita, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 263 (1993).
- [3] G. Wagner, *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 824 (1969).
- [4] G. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 443 (1977).
- [5] G.L. Gaines, Jr., Insoluble Monolayer at Liquid-Gas Interfaces, Wiley-Interscience, N.Y., 1966.
- [6] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett to Self - Assembly, Academic Press, San Diego, 1991.
- [7] Proceedings of the First through Fifth International Conferences on LB Films, *Thin Solids Films*, **99** (1983), 132-134 (1985), 159-160 (1988), 178-180 (1989), and 210-211 (1992).
- [8] S.A.Jenekhe and K.J.Wynne,(ed.), Photonic and Optoelectronic Polymers, ACS Symposium series 672, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- [9] L. Ter Minassian Saraga, *J. Chem. Phys.*, **52**, 18 (1955).
- [10] J. J. Betts and B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1581 (1956).
- [11] R.D. Newman, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 161 (1975).
- [12] F. Grunfeld and C.W. Pitt, *Thin Solid Films*, **68**, 101 (1980).
- [13] J.G. Petrov, H.Kuhn, and D.Möbius, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 66 (1979).
- [14] W.Rettig, C.Koth, and H.D.Duerfler, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 345 (1982).

- [15] C.Naselli, J.P.Rabe, J.F.Rabolt, and J.D. Swalen, *Thin Solid Films*, **134**, 173 (1985).
- [16] A.Takahashi, A.Yoshida, and M.Kawaguchi, *Macromolecules*, **15**, 1196-1198 (1982).
- [17] M.Kawaguchi, A.Yoshida, and A.Takahashi, *Macromolecules*, **16**, 956-961 (1983).
- [18] G.Gabrielli, M. Puggelli, and P. Baglioni, *J.Colloid Interface Sci.*, **86**, 485-500 (1982).
- [19] M.Koyama, R. Tomioka, M.Ueno, and K. Meguro, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 372-376 (1974).
- [20] D.D.Eley, M.J. Hey, and J.Speight, *J. Chem. Soc.*, **79**, 755-763 (1983).
- [21] G. Gabrielli, P. Baglioni, and E. Ferroni, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 121-127 (1979).
- [22] E. Ferroni, G.Gabrielli, and M.Puggelli, *Chim. Ind. Milan.*, **42**, 147-150 (1967).
- [23] G.L. Gaines, Jr., *Adv.Chem.Ser.*, **144**, 338-346 (1975).
- [24] K. Fukuda, T. Kato, S. Machida, and Y.Shimizu, *J.Colloid Interface Sci.*, **68**, 82-95 (1979).
- [25] R.H. Tredgold and C.S. Winter, *J. Phys. D.*, **15**, 155-158, (1982).
- [26] P.Hodge, E.Khoshdel, R.H. Tredgold, A.J.Vickers and C.S. Winter, *Br. Polym. J.*, **17**, 368-370, (1985).
- [27] C.S. Winter, R.H. Tredgold, A.J.Vickers, E.Khoshdel, and P.Hodge, *Thin Solid Films*, **134**, 49-55, (1985).
- [28] R.H. Tredgold, A.J. Vickers, A. Hoofar, P. Hodge, and E.Khoshdel, and C.S. Winter, *J. Phys. D.*, **18**, 1139-1145, (1985).
- [29] L.Netzer and J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 674-676, (1983).
- [30] L.Netzer, R. Iscovici and J.Sagiv, *Thin Solid Films*, **99**, 235-241, (1983).
- [31] L.Netzer, R. Iscovici and J.Sagiv, *Thin Solid Films*, **100**, 67-76, (1983).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- [32] D.A. Cadenhead and R.J. demchak, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 484-490 (1967).
- [33] M.Nakagaki and H. Ichihashi, *Fac. Pharm. Sci.*, **98** , 577-584 (1978).
- [34] A. Barraud, J. Leloup, and P. Lesieur, *Thin Solid Films*, **133**, 113-116 (1985).
- [35] Lord Rayleig, *Phil. Mag.*, **48**, 337 (1899).
- [36] G.L. Gaines, *Thin Solid Films*, **68**, 1 (1980).
- [37] J.H.Clint and T. Walker, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 172 (1974).
- [38] H. Kuhn, D. Möbius, and H. Büchner, Spectroscopy of monolayer assemblies, in : Techniques of Chemistry (A. Weissberger and W.Rossiter, eds.), Vol. Y, Part III-B, Wiley, NY, 1972.
- [39] J.F. Stephens, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 557 (1972).
- [40] P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 878-880 (1975).
- [41] L. Blight, C.W.N. Cumper, and V. Kyte, *J. Colloid Sci.*, **20**, 393-399 (1965).
- [42] L. Wilhelmy, *Ann. Phys. Chem.*, **119**, 177 217 (1863).
- [43] G. Mungler and R.M. Leblanc, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 710-714 (1980).
- [44] G.Golian., R.S. Hales, J.G.Hawke, y J.M.Gebicki, *J. Phys. E.*, **11**, 787-790 (1978).
- [45] G.Lieser, B. Tieke, y G.Wegner, *Thin Solid Films*, **68**, 77-90 (1980).
- [46] A.H.Ellison y W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **60**, 416 (1956).
- [47] E.P.Honig, J.H. Hengst, y D.den Engelsen, *J.Colloid Interface Sci.*, **45**, 92 (1973).
- [48] J. Mingins y N.F.Owens, *Thin Solid Films*, **152** , 9 (1987).
- [49] O.Albrecht, *Thin Solid Films*, **99** , 227 (1983).
- [50] H. Buchner , O.V.Elsner, D. Möbius , P. Tillmann, and J. Wegand, *Z. Phys. Chem.*, **65** ,152 (1969).

- [51] L. Holland, *The Properties of Glass Surface*, Chapman and Hall, London (1964).
- [52] G.L.Gaines, Jr., *Thin Solid Films*, **68**, 1-5 (1980).
- [53] D. Naegele, J.B. Lando, and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **10**, 1339-1344 (1977).
- [54] M. Lösche, J. Rabe, A. Fischer, B.U. Rucha, W. Knoll, and Möhwald, *Thin Solid Films*, **117**, 269-280 (1984).
- [55] M. Lösche, C. Helm, H. D. Mattes, and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **133**, 51-64 (1985).
- [56] I.R. Peterson and G.J. Russell, *Br. Polym. J.*, **17**, 364-367 (1985).
- [57] I.R. Peterson and G.J. Russell, *Thin Solid Films*, **134**, 143-152 (1985).
- [58] I. Langmuir, V. K. Schaefer and H. Sobotka, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1751-1759 (1937).
- [59] P.S. Vincent, W. A. Barlow, F. T. Boyle, J.A. Finney, and G.G. Roberts, *Thin Solid Films*, **60**, 265-277 (1979).
- [60] R.Jones, R.H. Tredgold, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, **99** 25-32 (1983).
- [61] M.F. Daniel, O. C. Lettingon, and S. M. Small, *Thin Solid Film*, **99**, 61-69 (1983).
- [62] Y. Nishikata, M. Katimoto, A. Morikawa, and Y. Imai., *Thin Solid Films*, **160**, 15 (1988).
- [63] K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007-1022 (1935).
- [64] K.B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964-982 (1937).
- [65] K.H. Drexhage, *Prog. Opt.*, **12**, 163 (1974).
- [66] F.P. Mertens, P. Theroux, and R.C.Plumb, *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 788 (1963).
- [67] C. Holley, *Phys. Rev.*, **51**, 1000 (1937).
- [68] E. Stenhagen, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1328 (1938).

- [69] G.W. Smith, M. F. Daniel, J. W. Barton, and N. Ratcliffe, *Thin Solid Films*, **132**, 125 (1985).
- [70] W.T. Astbury, F.O. Bell, E. Gorter, and J. Van Ormondt, *Nature*, **142**, 33 (1938).
- [71] Y.K. Levine, A.I. Bailey, and M.H.F. Wilkins, *Nature*, **220**, 577 (1968).
- [72] J.D. Earls, I.R. Peterson, G.J. Russell, I.R. Girling, and N.A. Cade, *J. Mol. Elec.*, **2**, 85 (1986).
- [73] S. Hirota, U. Itoh, and M. Sugi, *Thin Solid Films*, **134**, 67 (1985).
- [74] A.Cemel, T.Fort, Jr., and J.B. Lando, *J. Polym. Sci.*, **10**, 2061 (1972).
- [75] B. Tieke, G. Lieser, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 471-486 (1982).
- [76] B.Tieke, G. Lieser, and K. Weiss, *Thin Solid Films*, **99**, 95-102 (1983).
- [77] B.Tieke, G. Lieser, and G. Wegner, *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **17**, 1631 (1971).
- [78] G. M. Carter, Y. J. Chen, and S. K. Triptathy, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, pp. 213-228, Am. Chem. Soc., 1983.
- [79] H. J. Cantow , *Advances in Polymer Science, Polydiacetylenes*, Springer-Verlag (1984).
- [80] Chapiro, *A Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1974).
- [81] R.H. Baughman, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1511-1535 (1974).
- [82] B.Tieke, G.Wegner, D.Naegele, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. De. Engl.*, **15** , 764-765 (1976).
- [83] B.Tieke, H.J. Graf, G.Wegner, B.Naegele, H. Ringsdorf, A.Banerije, D.Day and J.B. Lando, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 521-531 (1977).

- [84] D. Day and H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci.*, **16**, 205-210 (1978).
- [85] G. Farris, J. Lando, and S. Rickert, *Thin Solid Films*, **99**, 305-315 (1983).
- [86] G. Veale, D. R. J. Milverton, and M. N. Wybourne, *Thin Solid Films*, **136**, 141-145 (1986).
- [87] C.W. Pitt and L. M. Walpita, *Thin Solid Films*, **68**, 101-127 (1980).
- [88] F. Grunfeld and C.W. Pitt, *Thin Solid Films*, **99**, 249-255 (1983).
- [89] M.P. Carreón, G. Burillo (Asesor). Tesis que para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas, *Estudios espectroscópicos de IR sobre la polimerización de m-alcadiinilbenzamidas*, (1993).
- [90] M.P. Carreón, G. Burillo, V. Agabekov, and T. Ogawa, *Polym. J.*, **29**, 103 No.2 (1997).
- [91] M.P. Carreón, G. Burillo, and T. Ogawa, *Polymer J.*, **30**, No.2, 95-99 (1998).
- [92] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1980.
- [93] M.P. Carreón, G. Burillo (Asesor). Tesis que para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas (Físicoquímicas), *Formación y Polimerización de membranas de Langmuir-Blodgett de Diacetilenos*, (1997).
- [94] G.L. Gaines, Jr., *J. Coll. Interface Sci.*, **54**, 430 (1976).
- [95] G. Burillo, S. Torres, M. P. Carreón, M. E. Aguirre and T. Ogawa, *J. Applied Polym. Sci., Applied Polym. Sym.*, **49**, 1-8 (1991).