



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS AZO-
POLIMEROS DE INJERTO CON ESPACIADORES FLEXIBLES
DE TRI Y TETRAETILENGLICOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ROBERTO SALAZAR MORALES



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2005

m. 345173



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Roberto Salazar Morales

FECHA: 09/ Junio /2005

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García
1er. Suplente	Prof. Margarita Romero Ávila
2do. Suplente	Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Instituto de Investigación en Materiales


Asesor: Ernesto Rivera García

Hiligales
Supervisor Técnico: Gloria Huerta Ángeles


Sustentante: Roberto Salazar Morales

Agradecimientos

A la UNAM y en especial a todas aquellas personas que hacen posible que esta casa de estudios nos brinde una mejor formación académica.

Al Dr. Ernesto Rivera quiero agradecerle todo el apoyo brindado durante la realización de este trabajo, su apoyo, conocimientos, consejos y esfuerzo que ha compartido con un servidor han sido lo más importante en esta etapa de mi desarrollo profesional.

A la Q. Gloria Huerta Ángeles quien compartí una gran parte de mi trabajo en el laboratorio, gracias por el tiempo, las enseñanzas, conocimientos y amistad que me brindaste, gracias por ese apoyo incondicional en todo este trabajo.

I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, por su ayuda, apoyo y amistad brindada en la determinación de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Q. Miguel Ángel Canseco Martínez te agradezco tu valioso apoyo al realizar la determinación de los análisis térmicos.

Q. Carmen Vázquez por su valioso apoyo en la determinación de los análisis térmicos.

Dra. Maria del Pilar Carreón Castro, por todo el apoyo que me brindó en la realización de este trabajo, por su apoyo en el laboratorio, en la determinación de los análisis de espectroscopia IR y análisis térmico, por su tiempo, conocimientos y enseñanzas siempre tan valiosas.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias, laboratorista del grupo de Macromoléculas del departamento de química de radiaciones y radioquímica del ICN, por su apoyo en el trabajo de laboratorio que realice en el ICN.

Al Fís. Francisco García por su ayuda y apoyo en la irradiación de las muestras en el irradiador Gamma-Beam 651 PT del ICN.

Al Sr. Salvador Ham por el apoyo que me brindo en la elaboración de las ampolletas.

Al Instituto de Investigación en Materiales (IIM) e Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) por permitirme realizar este trabajo de tesis en sus instalaciones.

Dedicatorias

A ti: a el que es

Primeramente quisiera expresar todas mis emociones a él, a ti que me conoces perfectamente, porque gracias a ti, estoy justo en este espacio y tiempo, por permitirme decirte que realmente disfruto estos momentos tan especiales en mi vida tanto como he disfrutado cada minuto que he vivido porque estoy seguro de que me reservaste todos estos momentos especialmente para mi y de los cuales te estoy profundamente agradecido, mil gracias por todo lo que he sido, soy y seré: a ti, a el que es, recibe de mi esta humilde dedicatoria.

A mis padres: Roberto y Maria del Carmen

A ustedes que han sido el pilar de mi camino y de mi trayectoria, a ustedes que me han visto crecer y me han ayudado a levantarme cuando me he caído, mil gracias por apoyarme en esta etapa de mi vida, gracias por todo el apoyo que me han brindado, sin ustedes, permítanme expresarlo en estas líneas: no hubiera sido igual de fácil llegar hasta donde he llegado.

Es por ello que quiero decir: me he convertido en lo que soy, gracias al amor, cariño, esfuerzo, y dedicación constante de ustedes a mi persona, gracias por todo el apoyo que siempre me han brindado. Dedico a ustedes todos mis logros y este 'resumen académico de mi vida'. Muchas gracias Papá y mamá por todo.

A mis hermanos: Victor y David

Gracias por compartir conmigo estos momentos de mi vida, quisiera decir que son parte primordial en mi vida y en este trabajo, David: gracias por enseñarme a vivir y por enseñarme a luchar para salir adelante, eres ejemplo para mi de cómo afrontar las oportunidades que nos presenta la vida para demostrar que podemos salir adelante, Victor: Gracias por hacerme la vida más amena y divertida y enseñarme a sonreírle a la vida, por enseñarme a ser optimista. Gracias Victor, gracias David por los momentos tan divertidos de nuestra infancia la cual recuerdo con agrado, Gracias por todo lo que he olvidado escribir.

A Lety

Gracias por escucharme y aconsejarme, gracias por tu generosidad, tu amistad, tu paciencia, por haberme apoyado en todo este tiempo que he compartido contigo, realmente no encuentro palabra alguna que describa lo importante que has sido en este trabajo y en mi desarrollo profesional, gracias por el tiempo que has dedicado a escucharme, a apoyarme y a impulsarme a seguir adelante, espero

corresponder a todos esos favores de la mejor manera posible. Gracias por todo. Je t'aime bcp.

Se que he omitido escribir muchas cosas importantes de todos ustedes, pero necesitaría una eternidad para describir y escribir lo importante que han sido todos ustedes en mi vida y realmente soy poco competente para expresarlo en pocas líneas, por todo ello que no esta escrito en un papel pero si en mi memoria y en mis recuerdos mil disculpas y muchas gracias.

Finalmente quisiera dedicar esta tesis a todas aquellas personas que me han apoyado todo este tiempo, realmente toda esa ayuda que me han brindado ha sido muy importante por pequeña que esta sea, pues gracias a esa ayuda he llegado a concluir este trabajo.

A todos aquellos que he olvidado escribir sus nombres de antemano una disculpa enorme y muchas gracias por su apoyo.

2.6 Métodos de Copolimerización de injerto	38
2.6.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto	40
2.6.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres	40
2.6.1.2 Injerto en fase gaseosa	42
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 Modelado Molecular	44
3.1.1 Modelado molecular del RED-PEG-3	46
3.1.2 Modelado molecular del RED-PEG-4	49
3.2 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG-3	53
3.3 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG-4	57
3.4 Síntesis y caracterización de los polímeros injertados con RED-PEG-3 y RED-PEG-4	62
3.5 Propiedades térmicas de los polímeros injertados	71
3.6 Propiedades ópticas de los polímeros injertados	76
IV. PARTE EXPERIMENTAL	78
4.1 Condiciones generales	78
4.2 Síntesis de la unidad de azobenceno	79
4.2.1 Síntesis del RED-PEG-3	79
4.2.2 Síntesis del RED-PEG-4	84
4.3 Síntesis de los polímeros injertados	90
4.3.1 Preparación de la matriz polimérica	91
4.3.2 Purgado de las ampollitas	91
4.3.3 Procedimiento de injerto	92
V. CONCLUSIONES	94
VI. GLOSARIO	96
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	99

Introducción y Objetivos ¹

En años recientes ha existido un creciente interés por los azopolímeros ya que pueden ser utilizados en holografía óptica, almacenamiento de datos electrónicos, y óptica no lineal.

La información óptica se puede escribir, leer, borrar y volver a escribir sobre polímeros amorfos que contienen al grupo azobenceno. Dicha información es codificada por dicroísmo y birrefringencia. El cambio inducido, se ha visto, presenta una alta estabilidad y los datos almacenados pueden ser leídos presentando perturbaciones mínimas.

Los azopolímeros que contienen unidades de azobenceno de alto momento dipolar, son materiales altamente versátiles en óptica y fotónica debido a los tres movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno que tiene lugar a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento que tiene lugar a nivel de microdominios y produce dicroísmo y birrefringencia. Finalmente el tercer movimiento fotoinducido es el movimiento de cantidades masivas de material polimérico.

Este campo de investigación ha crecido notablemente en los últimos 15 años y sigue siendo un tema de gran interés para la comunidad científica. Los azopolímeros de la serie pMAN que contienen como espaciador flexible una cadena alifática, han mostrado ser muy prometedores por lo que su estructura ha servido como modelo para la preparación de futuros azopolímeros análogos.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron dos nuevas series de azopolímeros injertados que contienen una unidad de azobenceno amino-nitro

sustituida y espaciadores flexibles de trietilénglicol y tetraetilénglicol respectivamente. Estas unidades de azobenceno se incorporaron a matrices poliméricas de polietileno utilizando cloruro de acrililo como agente injertante y radiación gamma como medio promotor, variando la dosis de irradiación en cada experimento. Las películas de azopolímero de injerto obtenidas por este método, presentaron una buena calidad óptica y se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo. Asimismo, se estudiaron sus propiedades térmicas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Además, se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-visible.

Estos polímeros injertados pueden emplearse para estudios de termo y fotocromismo, así como para almacenaje óptico y microlitografías, basadas en el cambio de color que presentan esta clase de azopolímeros en presencia y ausencia de agregados.

Objetivos:

- ♦ Sintetizar y caracterizar nuevos azopolímeros de injerto en matrices de polietileno obtenidas radioquímicamente con irradiación gamma.
- ♦ Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de los polímeros obtenidos.

Antecedentes²

2.1 EL AZOBENCENO

Durante la década pasada se despertó un gran interés por los colorantes de azobenceno debido a que las películas de polímero que contienen al azobenceno prometían ser materiales capaces de almacenar datos electrónicos. El proceso de almacenamiento de datos radica en la reactividad fotoquímica del azobenceno y en su capacidad para experimentar la fotoisomerización reversible *cis/trans*. En otras palabras, se debe a la posibilidad que tienen los cromóforos de azobenceno de cambiar de orientación al ser irradiados con luz polarizada.

El azobenceno (Figura 1) es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas color amarillo. Dicho compuesto presenta un peso molecular de 182.22g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Posee un punto de fusión de 68°C, una temperatura de ebullición de 293°C, una densidad de 1.1-1.2g/cm³, una presión de vapor 1 mmHg a 104°C y un punto flash de 476°C.¹

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzoceno con Fe en solución de NaOH o por reducción electrolítica en álcalis diluidos. Es insoluble en agua, completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible, incompatible con oxidantes fuertes y sensible a la luz. El azobenceno puede obtenerse también como un subproducto en la síntesis de la bencidina.¹

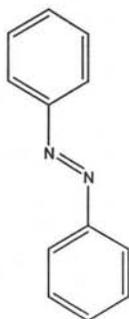


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos exhiben la dualidad sólido-líquido, es decir, que, simultáneamente, poseen propiedades de los líquidos, como la fluidez, la viscosidad, y propiedades ópticas que se parecen de modo asombroso a las de los cristales como, por ejemplo, pueden reflejar colores diferentes dependiendo del ángulo bajo el cual se les observe.

En los últimos treinta años se han estudiado ampliamente estas sustancias ya que ocupan un lugar único en la naturaleza. Así, se sabe que los cristales líquidos desempeñan un papel fundamental en los organismos vivos, por ejemplo el DNA forma diversas fases líquido cristalinas; los cristales líquidos también se utilizan para fabricar dispositivos electrónicos, como los indicadores electro-ópticos que muestran letras y símbolos diversos en las calculadoras de bolsillo o en las carátulas de los relojes electrónicos modernos.

La diferencia entre los cristales y los líquidos, los dos estados condensados de la materia más comunes, es que en un cristal las moléculas están ordenadas y ocupan un sitio específico en el espacio. Además, en los cristales los centros de masa de las moléculas están localizados en un espacio definido de tres dimensiones mientras que en un líquido las moléculas se

encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor en el que están confinadas. Existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia que presenta un grado de orden mayor al de los líquidos pero menor al de los cristales. Dicho estado se conoce como el estado líquido-cristalino y los compuestos que pertenecen a él se denominan cristales líquidos.²⁻³

Dado que la fase líquido-cristalina es un estado de la materia que se encuentra entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos, un cristal líquido puede fluir como un líquido ordinario. No obstante, todas las moléculas de un cristal-líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un cristal sólido. Dichos compuestos exhiben propiedades tales como la birrefringencia que son características de la fase líquido-cristalina.²⁻³

Los cristales líquidos (CL), sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperaturas y presiones (Figura 2). A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación da paso a las rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es suficientemente baja o la presión es bastante alta, las moléculas de un cristal líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.²⁻³

Muchas veces es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas. Así pues, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de claros a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas a base de un cristal-

líquido son más nítidas, y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas tales como los diodos electroluminiscentes.²⁻³

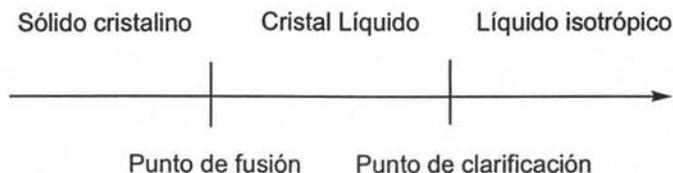


Figura 2. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura

2.2.1 Tipos de Cristales Líquidos

Un gran número de moléculas pueden formar fases líquido-cristalinas, teniendo en común que todas son anisotrópicas, es decir, algunas de sus propiedades dependen de la orientación de uno de sus ejes moleculares. Cualquiera de sus formas es tal que uno de sus ejes es muy diferente a los otros dos o en algunos casos, las diferentes partes de la molécula poseen solubilidades distintas. En cada caso, las interacciones entre estas moléculas anisotrópicas promueven un orden en la orientación y algunas veces en la posición.²⁻³

El tipo de molécula más común que forma cristales-líquidos es la tipo "vara" en la que uno de sus ejes moleculares es mucho más grande que los otros dos. Estos compuestos son llamados CL calamíticos y pueden formar varias fases (Figura 3).

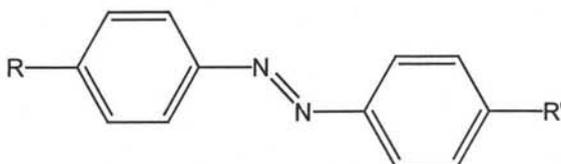


Figura 3. Molécula CL calamítica típica

Las moléculas tipo "disco" forman parte de otro tipo de CL; éstas se caracterizan por tener sólo uno de sus ejes más corto que los otros dos y los compuestos que pertenecen a este grupo se conocen como CL discóticos. La Figura 4 ilustra un ejemplo de una molécula que forma CL discóticos.²⁻³

Ambos cristales-líquidos, calamíticos y discóticos, se conocen también como CL termotrópicos debido a que son estables en un cierto intervalo de temperatura. Sin embargo, existe otro tipo de moléculas que pueden formar CL cuando se encuentran mezcladas con un solvente. Para estos compuestos la concentración de la solución es muy importante y se les conoce como CL liotrópicos.²⁻³

Los CL liotrópicos están formados por un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico; estas moléculas anfifílicas, forman estructuras ordenadas tanto en solventes polares como no polares. Un buen ejemplo de este tipo de moléculas son los jabones y los fosfolípidos.²⁻³

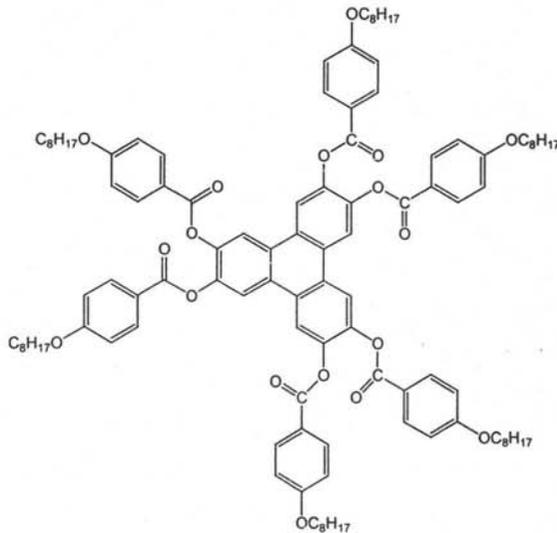


Figura 4. Molécula de CL discótico

2.2.2 Fases Líquido Cristalinas

Los cristales-líquidos calamíticos se pueden agregar de distintas formas llamadas fases, la más sencilla es la fase nemática. En ésta, las moléculas mantienen una dirección preferida a través de la muestra. Su nombre proviene del latín *nema*, y éste del griego *nemos* que significa hilo, ya que presenta muchas líneas oscuras parecidas a hilos al ser observada en un microscopio de luz polarizada. Existen otras dos fases formadas por los CL; en ellas las moléculas además de presentar una dirección, presentan una posición respecto a los centros de masa de cada una de sus vecinas y van formando capas. Si trazamos un vector perpendicular a las capas formadas por las moléculas y resulta ser paralelo al eje de éstas, la fase se denomina esméctica A, pero si el eje molecular presenta un pequeño ángulo respecto al mismo vector se denomina esméctica C (Figura 5).²⁻³

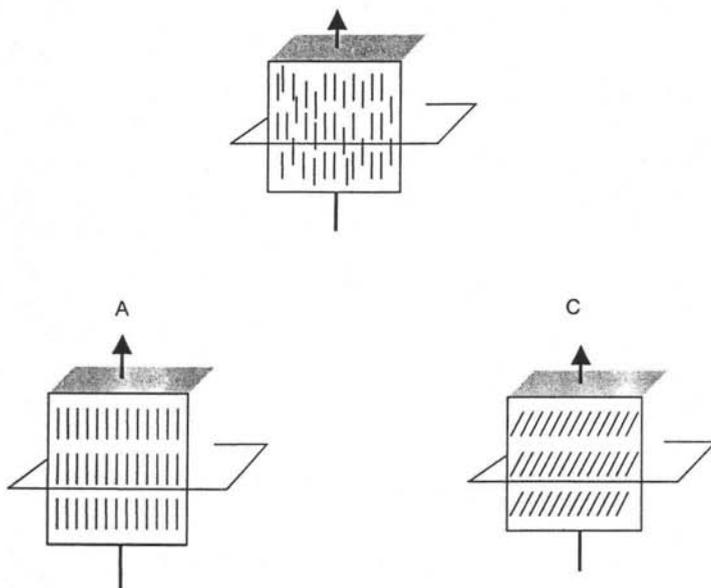


Figura 5. Fases nemática: esméctica A y esméctica C formadas por los CL

En los CL calamíticos, la fase nemática se denomina *nemática quiral*; esta fase se denomina frecuentemente fase colestérica (Figura 6), debido a que muchos de los compuestos que poseen esta estructura son derivados del colesterol. Existen también versiones quirales de todas las fases esmécticas inclinadas.²⁻³

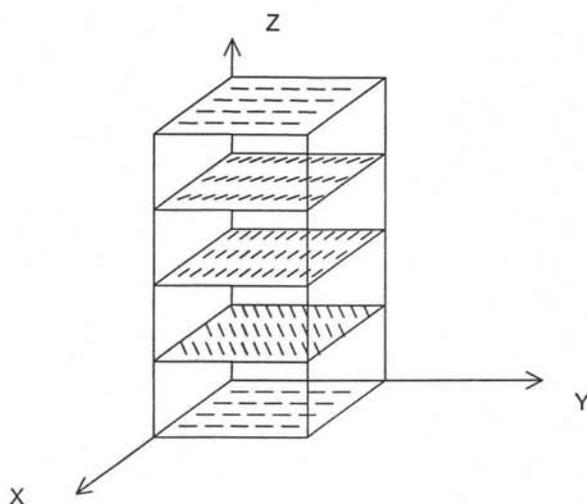


Figura 6. Fase colestérica de los cristales líquidos

2.2.3 Polímeros Cristales Líquidos

Los polímeros cristales-líquidos son estructuras que están formadas por una unidad rígida conocida como grupo mesogénico (grupos aromáticos: por ejemplo azobenceno) y un espaciador flexible (cadena alquílica); los polímeros CL poseen predominantemente dos estructuras típicas, lineal y tipo peine (Figura 7).

La primera esta formada por una secuencia grupo mesogénico-espaciador-grupo mesogénico y así sucesivamente, mientras que en la tipo peine los grupos mesogénicos pendientes están unidos a la cadena principal vía un espaciador flexible.

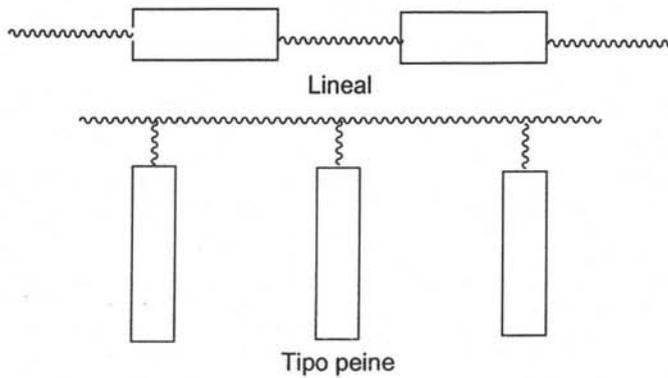


Figura 7. Estructuras típicas de los cristales líquidos

Las estructuras líquido-cristalinas se pueden diferenciar por medio de patrones obtenidos por difracción de rayos X presentando las siguientes formas (Figura 8). La fase nemática presenta un halo fino, mientras la fase esméctica presenta dos halos concéntricos, uno bien definido y sólido seguido de uno más fino.²⁻³

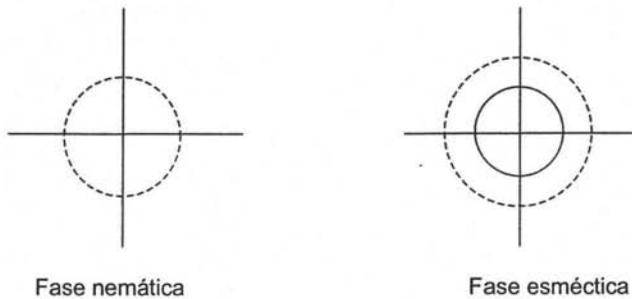


Figura 8. Patrones de difracción para los CL

2.3 AZOPOLÍMEROS

Los azobencenos son compuestos muy conocidos y han sido estudiados durante varios años. Al principio su uso fue exclusivamente como colorantes; así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van de naranja a rojo púrpura.⁴ La fotoisomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50 y ha sido ampliamente revisada en la literatura.⁵ Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que han sido discutidas en algunas revisiones recientes.⁶

A mediados de los 80's, Todorov y col. descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Años más tarde, Ringdorff y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas. Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón para explicar este comportamiento propusieron el concepto de "comandante de superficies", donde el azobenceno fungía como el comandante móvil y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio entre ambos isómeros "switching" era promovido por iluminación.⁶

En 1991 Natansohn y col. en Canadá entre algunos otros grupos de investigación se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos 12 años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn ⁷ que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo Tripathy ⁸ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados en superficies y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁹ La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados fotoinducidos en superficies fue publicada por Belaire y Nakatani.¹⁰ No obstante la revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon ¹¹ que aborda todos aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.3.1 Síntesis de Azopolímeros ¹¹⁻¹²

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniéndolo como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.¹²

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu = 9.02$ D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de Rojo Disperso-1 (Figura 9) por ser éste un compuesto comercial.¹²

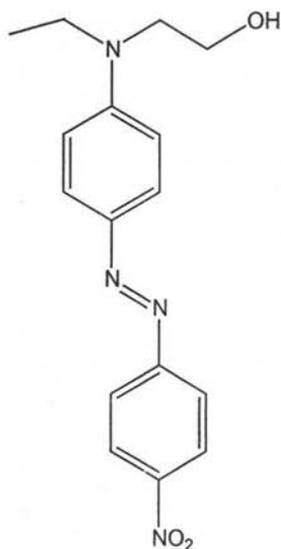


Figura 9. Estructura del Rojo Disperso-1

Posteriormente se encontró que al ser reemplazado el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 10. Donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.¹²⁻

13

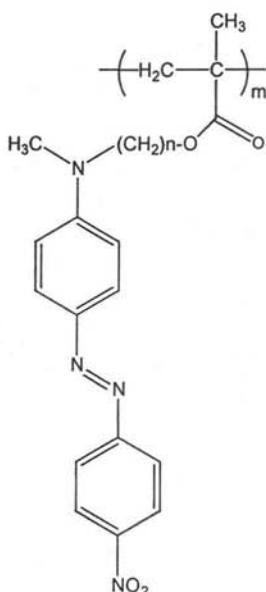


Figura 10. Estructura de un polímero de la serie pMAN

2.3.2 Movimientos Fotoinducidos ¹¹⁻¹²

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz lineal polarizada dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados, el cual se da a nivel de microdominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos se explican a continuación.

2.3.2.1 Primer Movimiento Fotoinducido: La Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico (que cambia de color al ser irradiado con luz) ya que tiene dos isómeros el *trans* y el *cis* (Figura 11) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo N=N y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo (Figura 12a).⁵ En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio en el color no es notable dada la absorptividad más baja del isómero *cis*; segundo, el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (Figura 12b). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas).⁵ Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean iluminados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de los picosegundos.⁵ La ilustración esquemática de la fotoisomerización del azobenceno se muestra en la Figura 11.

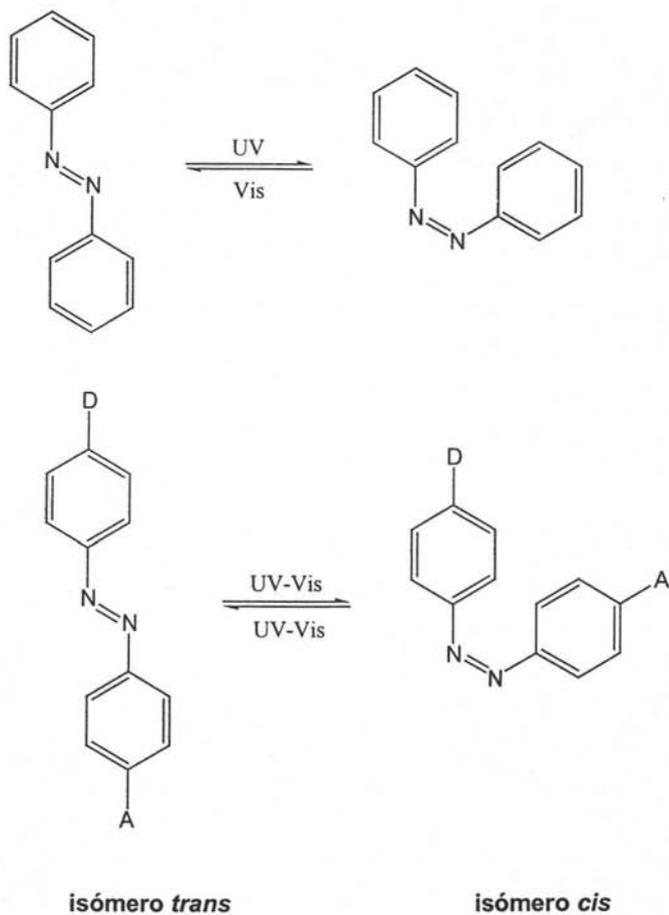


Figura 11. Estructura de los dos isómeros del azobenceno

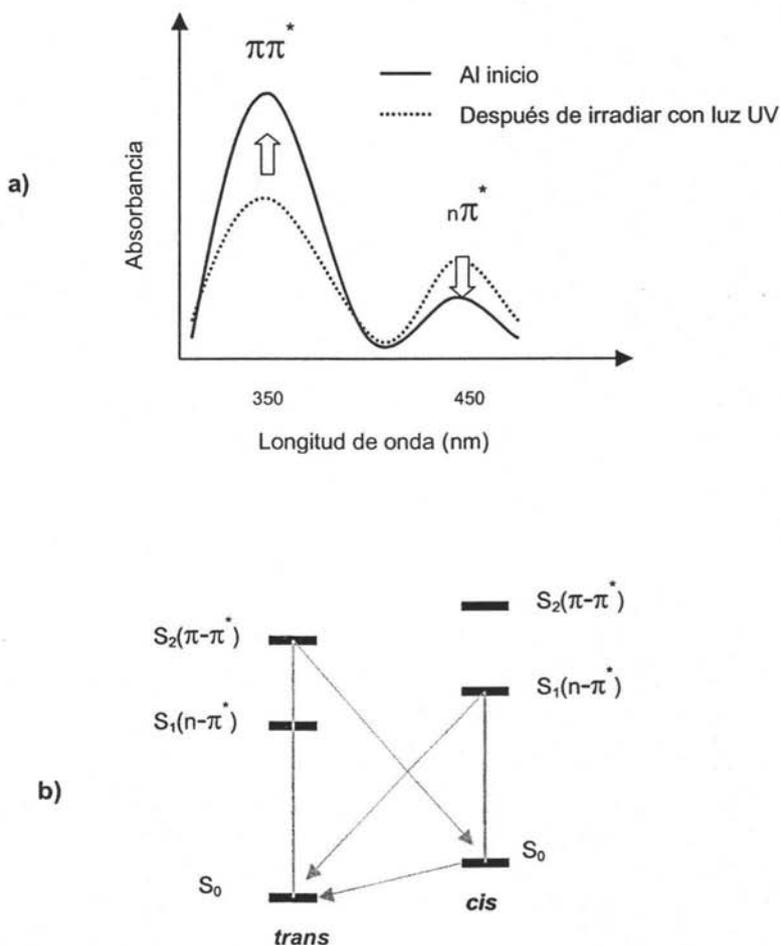


Figura 12. Diagrama de energía para la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico⁵ El primer grupo, "azobencenos" presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ y el tiempo de vida

media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En el segundo grupo, "aminoazobencenos", hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es mucho más corto. El tercer grupo, "pseudostilbenos", incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (Figura 13) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es demasiado corto (de segundos a picosegundos).

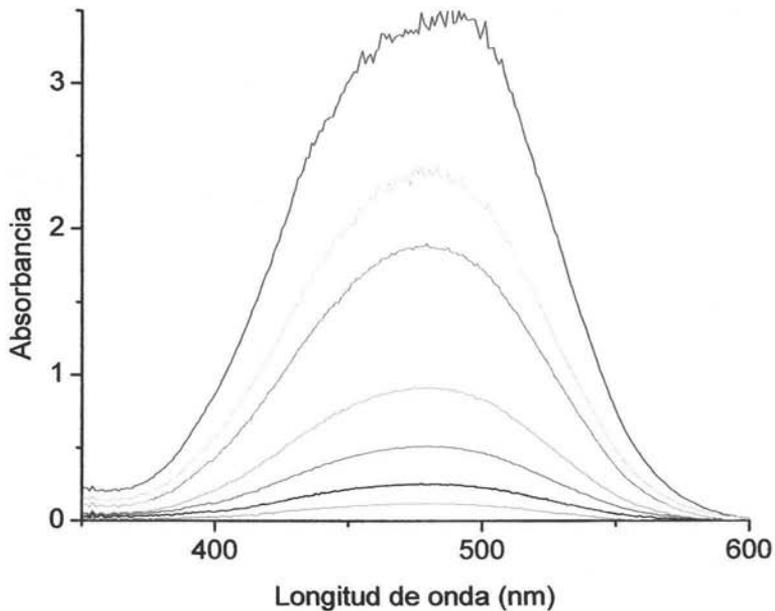


Figura 13. Espectro de absorción para un azobenceno del tipo pseudostilbeno

2.3.2.2 Segundo Movimiento Fotoinducido: Fotoalineamiento.¹¹⁻¹²

En una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. En otras palabras, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, los grupos azobenceno que no estén orientados perpendicularmente sí se fotoisomerizarán *trans-cis* de manera continua y por consiguiente se moverán ligeramente en el proceso cambiando su posición paulatinamente, y si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se volverán inertes a ésta dejando de moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de la luz crecerá continuamente y eventualmente alcanzará un valor estacionario (Figura 14). Por lo tanto al final, el número de cromóforos azobenceno alineados perpendiculares al eje de polarización de la luz habrá aumentado.

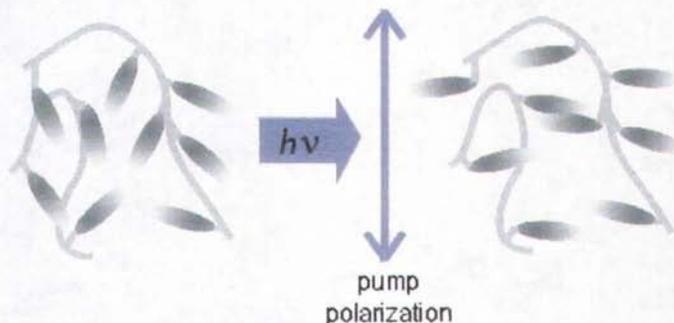


Figura 14. Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de manera perpendicular al eje de la luz lineal polarizada.

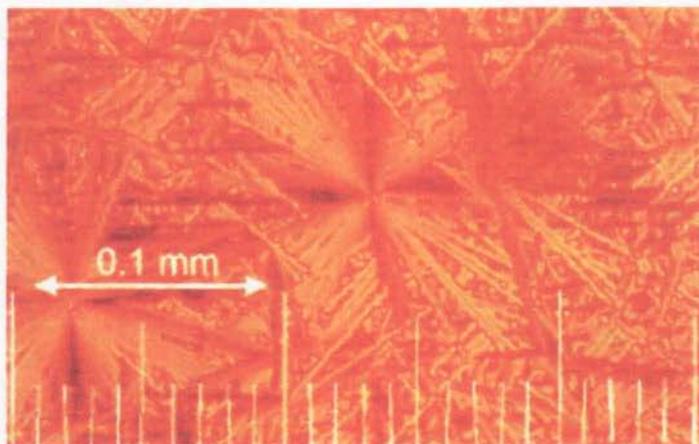


Figura 15. Imagen de una muestra fotoalineada birrefringente por microscopía de luz polarizada.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopía de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) formados presentan una apariencia similar a una estrella (Figura 15).¹² El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.

2.3.2.3 Tercer Movimiento Fotoinducido: Movimiento de Cantidades Masivas de Material Polimérico¹¹⁻¹²

Otro tipo de movimiento mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo que la fotoisomerización tiene lugar. Si la intensidad del láser de luz es modulada, y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. Para explicar este fenómeno, podríamos hacer una analogía entre un azopolímero y un tren. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan como las locomotoras mientras que el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (Figura 16).

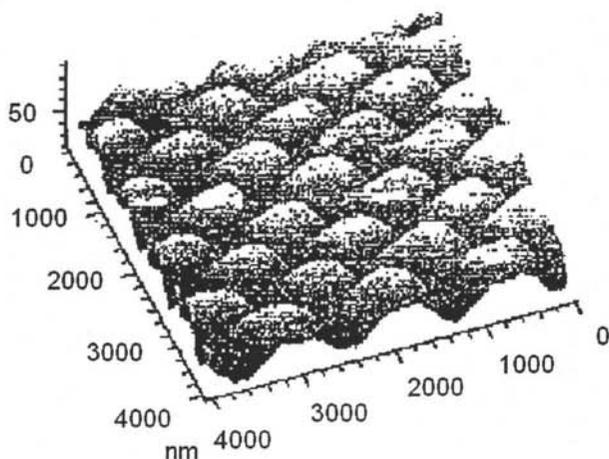


Figura 16. Relieve grabado de superficie fotoinducida.

Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales aún ahí. La microscopía de fuerza atómica (AFM) mostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímero de T_g alta era profunda, del orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones.

2.3.3 Termo y fotocromismo

Natansohn y col. estudiaron sistemáticamente varios sistemas de polímeros cristales líquidos de la serie pnMAN, cuya fórmula y síntesis ya fue discutida anteriormente. Otros compuestos modelo contenían un grupo etilo, ya que fueron preparados a partir del colorante comercial Rojo disperso-1, y el polímero líquido-cristalino equivalente. Otros miembros de esta serie, poseen un grupo metilo, lo que permite un mejor empaque de los cromóforos mesógenos; por ejemplo p2MAN es líquido-cristalino. Todos los polímeros de la serie pnMAN poseen un estado vítreo, seguido por una región esméctica. Las temperaturas de transición (vítreo-esméctica y esméctica-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador.

Estos polímeros muestran un comportamiento termocrómico y fotocromico¹¹⁻¹⁴ y ambos dependen de la longitud del espaciador, con dos tipos principales de polímeros. El primero posee un espaciador hasta de nueve grupos metileno y forma películas rojizas amorfas. Los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por encima de la T_g . Sin embargo, en la fase esméctica, la película se vuelve opaca y el color es de nuevo más rojo que naranja. El segundo tipo, posee espaciadores más largos de nueve metilenos, forma películas naranja y su color cambia reversiblemente a rojo por calentamiento. En ambos casos, el color naranja es más estable, lo cual se atribuye a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azocromóforos substituidos con grupos donador-aceptor.¹⁵

Este cambio de color esta acompañado por supuesto por un desplazamiento de la absorción en el espectro electrónico hacia el azul.¹¹

Cuando una película naranja de un polímero de espaciador más corto es irradiada con luz lineal polarizada, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad. La explicación a este efecto fotocromico es la siguiente: en una película naranja, los cromóforos están en su mayoría apareados en una forma antiparalela (agregación tipo H). La luz lineal polarizada induce la fotoisomerización y reorientación de los grupos azobenceno, rompiendo así los pares. Los cromóforos aislados, que son el resultado de la iluminación, absorben preferentemente a longitudes de onda más altas, así el color de la película cambia de naranja a rojo; ésto se conoce como fotocromismo (Figura 17). El cambio es muy específico y el contraste es lo suficientemente bueno para permitir el uso de máscaras para escribir sobre estas películas de polímero (fotolitografía). Obviamente, esto requiere de un espaciador que sea lo suficientemente largo para permitir el movimiento independiente del mesógeno-cromóforo y producir un apareamiento antiparalelo.

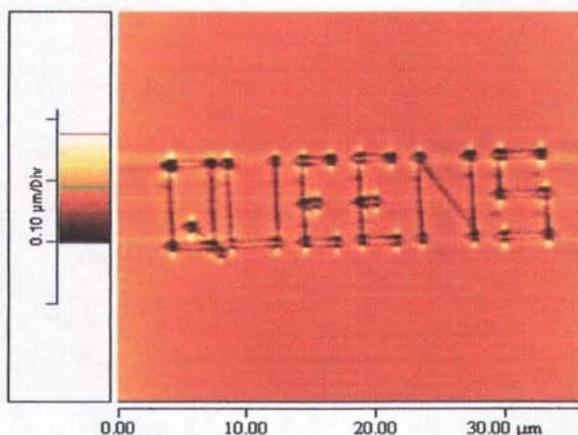


Figura 17. Fotolitografía

2.3.4 Movimientos macroscópicos de objetos sobre una superficie cubierta de una película de azopolímero

Hasta ahora sólo hemos hablado de movimientos en azopolímeros con grupos donador-aceptor (amino-nitro sustituidos) de alto momento dipolar y alta velocidad de fotoisomerización. No obstante, cabe señalar que ciertos azopolímeros con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar y velocidad de fotoisomerización lenta, también presentan aplicaciones interesantes. El grupo de Ichimura¹⁶ reportó el movimiento de una gota de aceite de olivo depositada sobre una superficie recubierta de una película de calix(4)resorcinareno con 4 unidades de p-octilazobenceno al ser irradiada con luz. La gota se depositó en una posición definida sobre la película conteniendo unidades de p-octilazobenceno ($\mu = 1.23$ D), éstas al ser irradiadas con luz UV pasaron a la forma *cis*, cambiando el ángulo de contacto y por ende la tensión superficial, expandiendo la gota sobre la película. Cuando la película irradió con luz azul a 436 nm, de forma asimétrica, es decir, con mayor intensidad en la parte izquierda y menor en la parte derecha (Figura 18), las unidades de *cis-p*-octilazobenceno corto se fotoisomerizan reversiblemente al isómero *trans* más largo desplazando la gota de aceite en dirección opuesta a la parte iluminada con mayor intensidad. Si la película se irradia en su totalidad con luz azul de intensidad uniforme el movimiento cesa. Para este experimento se emplearon intensidades del orden de 1 mW/cm^2 durante 100 s. Ichimura realizó este experimento con otros fluidos usando diferentes variantes. Como puede apreciarse los movimientos fotoinducidos en películas de azopolímeros, en este caso el más simple de todos, la fotoisomerización *trans-cis* seguida de su contraparte *cis-trans*, pueden traer consigo el movimiento de objetos ligeros depositados sobre una superficie recubierta de una película LB de un azopolímero.¹⁶

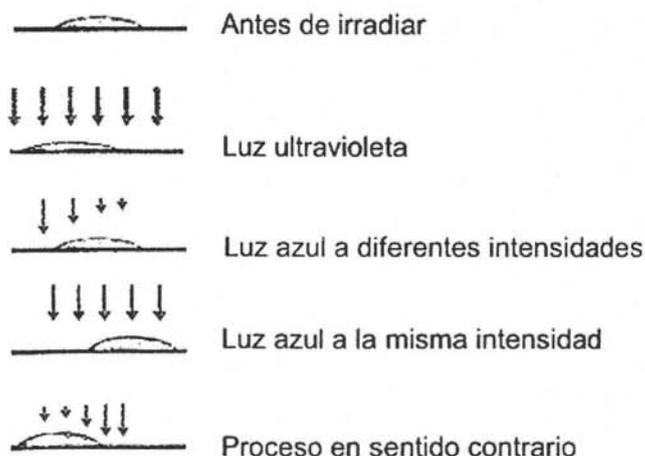


Figura 18. Movimiento de una gota de aceite sobre una película de calix(4)resorcinareno

2.4 APLICACIONES FOTÓNICAS

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos aquí reportados, de los cuales el almacenamiento óptico reversible, tanto digital como holográfico, es el más obvio. Con ayuda de una máscara es posible inducir el fotoalineamiento en ciertas zonas de una película de azopolímero dejando inertes otras. Esta aplicación es muy atractiva ya que el procedimiento de escritura es relativamente rápido y fácil, la estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenamiento digital puede ser perfeccionado punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenamiento holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero, rotando la película bajo exposición.¹⁷

Aún más atractiva es la posibilidad de construir un dispositivo fotónico completo en una simple película de polímero. El segundo movimiento fotoinducido permite líneas de escritura, así como puntos, y estas líneas pueden actuar como guías de onda, confinando una señal óptica dentro de ellas. Los grabados de superficie, resultado del tercer movimiento fotoinducido, pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda, y la fotorefractividad permite el switching de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de polímero. Aparte de estas aplicaciones principales, los filtros fotónicos, separadores de polarización, reconocimiento de forma, orientación de cristales líquidos y switching, existen muchas otras posibles aplicaciones fotónicas, algunas de las cuales ya han sido estudiadas.¹⁷

2.5 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS

En la ingeniería química e ingeniería de materiales se emplean altas temperaturas y/o elevadas presiones para los procesos de síntesis y modificación de materiales además es muy común utilizar catalizadores para aumentar la rapidez de la reacción.

En cambio en un proceso radioquímico todos estos factores son poco importantes. La radiación se puede utilizar como fuente de energía, para iniciar una reacción química a cualquier temperatura, incluso a temperatura ambiente, a distintos rangos de presión y sin importar si la muestra esta en estado sólido, líquido o gaseoso y sobre todo sin el uso de un catalizador.

2.5.1 Radiactividad

En 1896 en París Henri Becquerel descubrió accidentalmente la existencia de unos rayos desconocidos que provenían de una sal de uranio. Notó que al poner en contacto el compuesto de uranio con una placa fotográfica envuelta en papel negro, se producía el mismo efecto que si la placa estuviera en presencia de los rayos X. Le pareció sorprendente que de las sales de uranio emanaran radiaciones que afectaban las placas fotográficas cuando éstas se encontraban protegidas de la luz.

Becquerel pronto se dio cuenta de que las radiaciones provenientes del compuesto de uranio no eran originadas por una reacción química, y que al aumentar la concentración del uranio en el compuesto químico se velaba más rápidamente la placa fotográfica que cuando la sal tenía menos uranio. Además, observó que el efecto producido no dependía de los otros elementos presentes en las sales de uranio. Todo esto lo hizo concluir que las emanaciones uránicas, como las llamó, eran independientes de la forma química en que se encontrara este elemento.

El término actual: radiactividad, no apareció sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la pechblenda, un mineral que contiene radio y uranio.

Ernest Rutherford y su colaborador químico Frederick Soddy propusieron una teoría que describía el fenómeno de la radiactividad. A este proceso se le conoce ahora como decaimiento radiactivo. En 1902, explicaron la naturaleza de la radiactividad y encontraron que el átomo ya no podía considerarse como una partícula indivisible; estudiaron los productos del decaimiento de un material radiactivo separado químicamente del resto de los elementos de donde provenía, y descubrieron que los materiales radiactivos, al emitir radiación, se transforman en otros materiales, ya sea del mismo elemento o de otro.

La radiación emitida por el uranio y otros elementos radiactivos resultó ser bastante compleja; estaba constituida principalmente por tres componentes, a los cuales Rutherford les dio los nombres de alfa (α), beta (β) y gamma (γ), respectivamente, tomados de las tres primeras letras del alfabeto griego.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar al mismo tiempo un intercambio de energía. El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, se conoce como decaimiento radiactivo.

Las Partículas α son emitidas cuando un núcleo decae por la emisión de una partícula alfa su masa atómica disminuye en cuatro unidades, ya que pierde dos neutrones y dos protones, y su número atómico en dos unidades, pues pierde dos cargas positivas del núcleo. Así, este átomo se convierte en otro elemento con número atómico y número de masa menor. En la Figura 19 se muestra el decaimiento de una partícula α de Radio 226

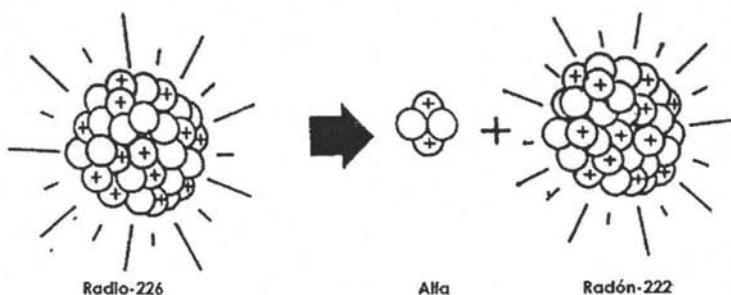


Figura 19. Decaimiento alfa del radio 226

Las Partículas β son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón) y presentan carga negativa o positiva. Las partículas beta emitidas por los núcleos son electrones. Las radiaciones emitidas por el uranio, torio y otros elementos naturales incluyen electrones de carga negativa (negatrones); pero ahora se sabe que también existen núcleos inestables que emiten electrones positivos (positrones). La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta su carga positiva en una unidad, al transformar un neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón se emite cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

Los neutrones son partículas sin carga que tienen una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características. Cuando el yodo-131 decae el emitir una partícula beta negativa nace un núcleo de xenón-131, que es un gas noble. En la Figura 20 se grafica el decaimiento; ahí se indica cómo se transforma el yodo en xenón, cuyo núcleo tiene un protón más que el yodo.

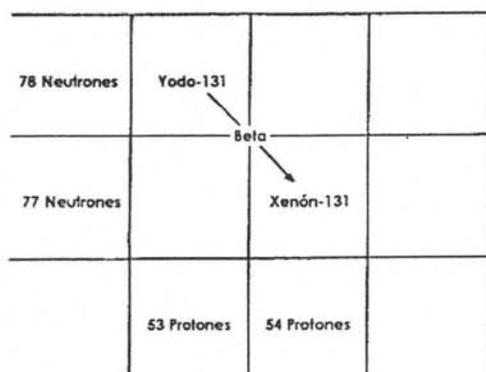


Figura 20. Decaimiento beta negativo.

Por otra parte, cuando el cobre-64 decae al emitir una partícula beta positiva nace también un núcleo nuevo, en esta ocasión el níquel-64. La gráfica de la Figura 21 muestra este decaimiento e indica cómo se transforma el cobre en níquel, cuyo núcleo tiene un protón menos que el cobre.

36 Neutrones	Níquel-64		
35 Neutrones		beta positivo	
	28 Protones	29 Protones	

Figura 21. Decaimiento beta positivo.

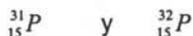
Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Estos son emitidos por el núcleo mientras que los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ se conocen a menudo como fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

Existen otras partículas subnucleares inestables, tales como los neutrinos, anti-neutrinos y mesones, que son de gran importancia teórica para la constitución del núcleo.

Núclidos. Un núclido es un átomo con una constitución nuclear característica, es decir, un número atómico determinado (igual al número de protones, generalmente designado con Z) y un número de masa específico (igual al número de protones mas neutrones, usualmente designado con A). Por tanto, el número de neutrones (representado por N) es la diferencia entre el número de masa y el número atómico $N = A - Z$.

Isótopos. Frederick Soddy propuso el nombre de isótopo, del griego *iso* —igual— y *topos* —lugar—, para designar a las especies de un grupo. De acuerdo con esta definición, todos los núcleos que tienen el mismo número de protones, pero con diversas combinaciones de neutrones, se llaman isótopos. Todos los isótopos de un elemento tienen la misma cantidad de electrones, y esta cantidad es igual al número de protones del núcleo. Como el comportamiento químico de los elementos depende de sus electrones, entonces se puede decir que todos los isótopos de un elemento se comportan químicamente en la misma forma.

Así los isótopos son núclidos que tienen el mismo valor de número atómico (Z), pero diferentes valores de número de masa (A) y de número de neutrones (N); ejemplo:



Isóbaros. Son los núclidos con igual número de masa (A), pero distinto número atómico (Z) y número de neutrones (N); ejemplo:



Isótonos. Son los núclidos que presentan igual número de neutrones (N) pero diferente número de masa (A) y número atómico (Z); ejemplo:



Una forma muy simple de indicar las características de cada núclido consiste en escribir el número de masa y el número atómico a la izquierda del símbolo del

elemento en cuestión; ejemplo: $^{60}_{27}\text{Co}$ ($A = 60$, $Z = 27$, $N = 33$). Como el número atómico Z determina la identidad de los elementos, los diversos isótopos que los forman difieren sólo en su número de masa A y resulta suficiente para identificarlos mencionar este número al hacer referencia a un isótopo particular; ejemplo: ^{59}Co (inerte, 100% del cobalto que existe en la naturaleza), o ^{60}Co (radioisótopo, producido por irradiación neutrónica del elemento natural).

2.5.2 La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen

Cada una de las radiaciones nucleares alfa, beta y gamma se caracteriza por su diferente poder de penetración en la materia. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, mientras que esta misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de aluminio como de 1 mm de espesor sólo deja pasar una pequeña fracción de la radiación beta y casi la totalidad de la radiación gamma; una placa de plomo intercepta la radiación gamma, dejando pasar solamente una fracción de ella (Figura 22).

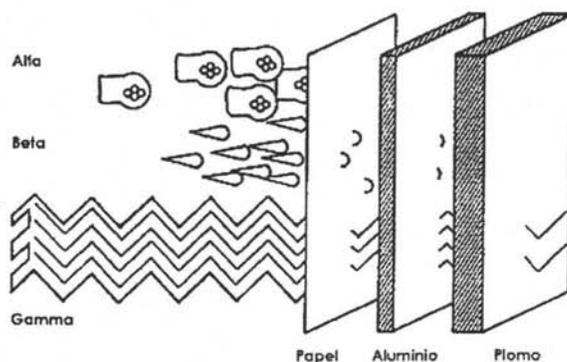


Figura 22. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta sí la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

La poca penetración que tienen en la materia las radiaciones alfa y beta se debe principalmente a que son partículas cargadas eléctricamente y a que, por esto mismo, interaccionan con la materia. Existen dos tipos de interacción de las partículas cargadas con la materia: la ionización y la excitación. La ionización es el fenómeno en el que las partículas alfa y beta al recorrer el material le ceden parte de su energía arrancándole electrones de sus átomos y dejándolos cargados positivamente; a estas especies se les llama iones (Figura 23). En este proceso también se liberan electrones, que, como sabemos, tienen cargas negativas. La excitación, por otra parte, consiste en que cuando las partículas cargadas, alfa o beta, atraviesan el material dejan a los electrones periféricos de sus átomos con mayor energía que la que tenían antes (Figura 24). El átomo queda así con un exceso de energía, y puede volver a su estado original básico emitiendo en forma de luz la energía sobrante.

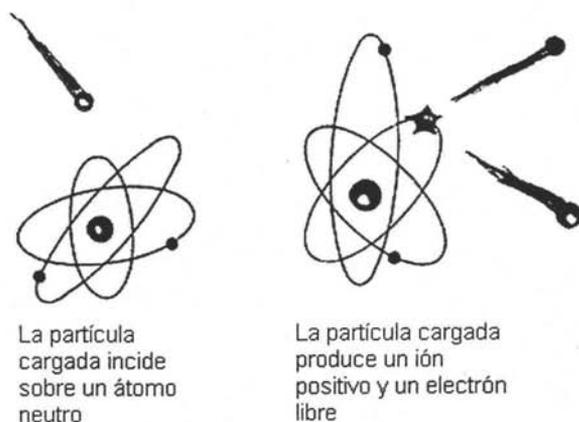


Figura 23. Fenómeno de ionización.

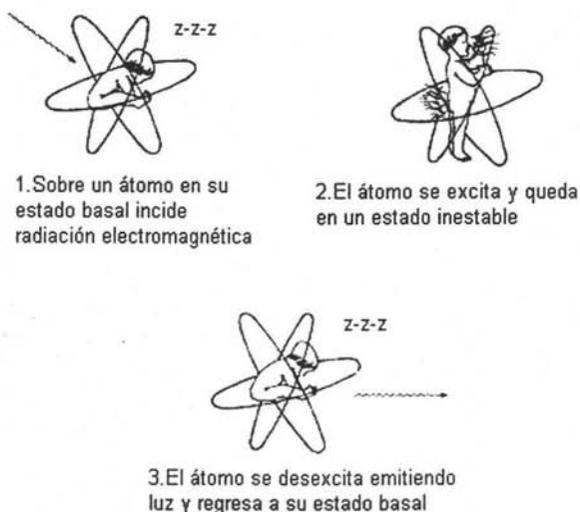


Figura 24. Fenómeno de excitación.

El número de iones liberados y el tipo de luz emitida en un material por el paso de la radiación dependen, entre otras cosas, de la energía que pierden las partículas cargadas alfa y beta al atravesarla. Pero la radiación gamma no tiene carga ni masa y su poder de penetración en la materia es muy grande; sin embargo, esta radiación puede producir otros tres fenómenos, denominados efecto Compton, efecto fotoeléctrico y creación de pares (Figura 25). Lo más importante de estos tres efectos es que en todos ellos aparecen partículas cargadas eléctricamente; las que producen a su vez, como fenómenos secundarios, la ionización y la excitación. Así pues, se puede generalizar diciendo que la radiación nuclear interacciona con la materia que atraviesa y produce de manera directa o indirecta ionización o excitación de los átomos y por este efecto se pueden medir.

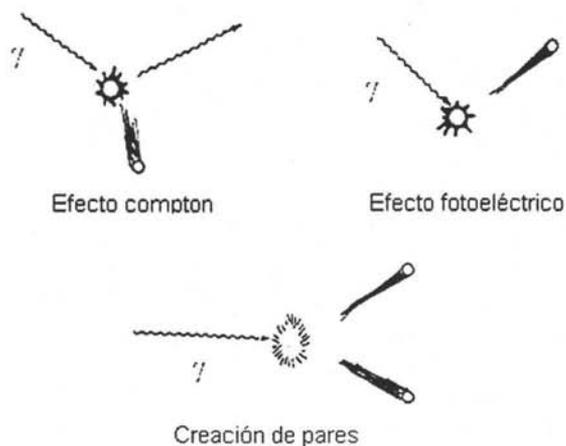
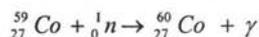


Figura 25. Tres fenómenos provocados por la radiación gamma.

Fuentes de radiación γ

El uso de las fuentes de radiación gamma que utilizan ^{60}Co como radionúclido se volvieron fuentes de radiación populares en aplicaciones médicas y en la industria. Recientemente el uso de aceleradores de electrones como fuentes de radiación se está incrementando en estas aplicaciones.

El ^{60}Co y menos frecuentemente el ^{137}Cs son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 – 1.17 MeV. La vida media del ^{137}Cs es de 30 años y presenta una energía fotónica de 0.66 MeV. La formación del radionúclido ^{60}Co a partir del isótopo natural ^{59}Co toma lugar en los canales de un reactor nuclear de acuerdo con la siguiente reacción:



Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos γ pueden penetrar más de 300 mm.

GAMMABEAM 651PT.

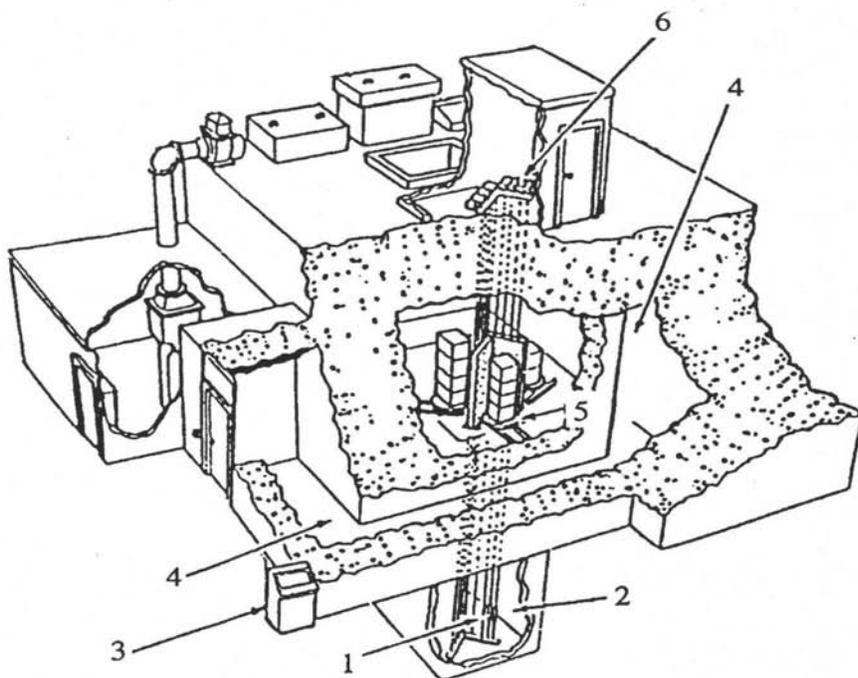


Figura 26. Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador Gammabeam 651PT.

1. Fuentes de cobalto-60
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes

4. Laberinto de acceso con muros de 2.10m de espesor y piso falso de seguridad
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse
6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

2.6 MÉTODOS DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO

Método directo

En esta técnica el monómero, se mezcla con el polímero y se irradia en presencia de aire, o mejor aún en una atmósfera inerte o vacío. El polímero es generalmente irradiado conjuntamente con el monómero en exceso. En la polimerización de injerto vía radicales libres, la irradiación produce macroradicales $P_A\cdot$, en el polímero P_A y estos inician la polimerización del monómero B para dar un polímero injertado P_A-P_B . La irradiación puede generar también radicales $B\cdot$ del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero $-BBBBB-$. Los radicales de bajo peso molecular formados por radiólisis del polímero también pueden iniciar la homopolimerización. Esta es una de las principales desventajas del método directo y como el homopolímero generalmente es un producto indeseable varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.

El injerto puede favorecerse si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura más libre y favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La formación de homopolímero durante el injerto se puede disminuir agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero que no puede penetrar en el polímero.

Método de preirradiación sin aire

En esta técnica el polímero se irradia en ausencia de aire, es decir a vacío o bajo una atmósfera de gas inerte, y el monómero desgasificado se pone en contacto con el polímero irradiado. El injerto se lleva a cabo vía macroradicales atrapados en el polímero irradiado y la homopolimerización casi no ocurre. Aunque que la ausencia de homopolímero es una ventaja, las desventajas de este método son la posible degradación del polímero y un bajo grado de injerto.

Método de preirradiación en aire

Esta técnica también involucra la preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno, convirtiéndose de esa manera los macroradicales en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero irradiado se calienta posteriormente en presencia de monómero (en ausencia de aire), los peróxidos (POOP) e hidroperóxidos (POOH) se descomponen para dar macroradicales (PO \cdot) que sirven de sitios activos para la polimerización de injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz UV.

Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado por un considerable tiempo antes de injertarlo. La desventaja de esta técnica es que los hidroxi-radicales (\cdot OH) inducen la homopolimerización del monómero.

2.6.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto

Aunque en principio la copolimerización de injerto puede proceder por el mecanismo iónico y de radicales libres, bajo las condiciones adecuadas para el injerto, el mecanismo que opera comúnmente es el de radicales libres.

2.6.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres

En el caso del método directo, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia (Figura 27):

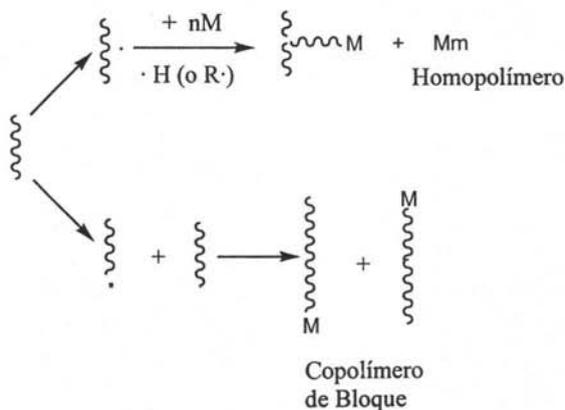
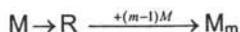


Figura 27. Mecanismo de injerto vía radicales libres

Generalmente, es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros bloque ya que se necesitan dosis más altas para la degradación que para la extracción de hidrógenos de la cadena principal y se emplean pequeñas dosis de absorción para injertar.

De manera simultánea, el monómero M sufre radiólisis y se forma el homopolímero M_m :



Si el injerto es llevado a cabo por el método de preirradiación en un medio inerte o bajo vacío, los radicales del polímero son estabilizados e injertados. El monómero se debe adicionar al sustrato polimérico tan pronto como sea posible después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales acumulados en el curso de la irradiación.

Si el sustrato sufre irradiación previa en presencia de aire, el injerto procede sobre los radicales generados durante la irradiación del polímero (Figura 28). En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.

Dependiendo de la solubilidad del polímero, la difusión del monómero dentro del polímero, y la intensidad de dosis de radiación absorbida, el injerto puede ocurrir en la superficie del polímero o en toda la parte interna de éste. De aquí que el injerto en la superficie y en el volumen del polímero se pueden distinguir.

Como se muestra en la (Figura 28a) la película de polímero se hincha en una solución de monómero. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo el volumen de la película, el sistema se expone al proceso de radiación. Las cadenas se injertan del monómero sobre el polímero dando un el copolímero de injerto. No obstante, simultáneamente se forma un homopolímero en la solución.

La (Figura 28b) muestra el injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o una solución de éste y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto se forma sólo en la capa superficial mientras que la parte interior permanece intacta. El espesor de la capa injertada se puede controlar mediante el tiempo de hinchamiento preliminar o la intensidad de dosis.

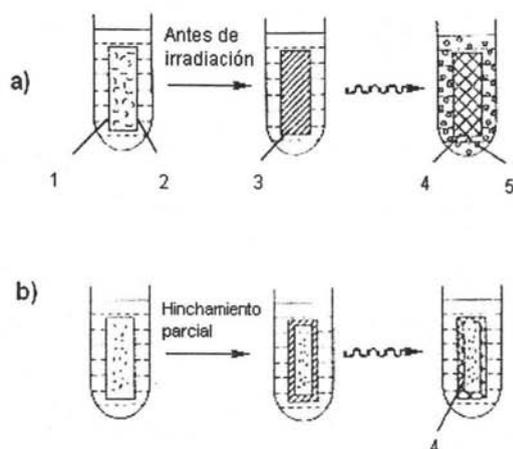


Figura 28. Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero

1. Solución de monómero
2. Película polimérica
3. Difusión completa del monómero dentro de la película
4. Copolímero de injerto
5. Homopolímero

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado. Esto se puede lograr usando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento.

2.6.1.2 Injerto en fase gaseosa

El injerto en fase gaseosa se puede llevar a cabo tanto por el método directo como por el de preirradiación. En este caso, la alta selectividad del injerto está

asegurada y la formación de homopolímero se reduce al mínimo ya que la masa del monómero gaseoso es pequeña, y la energía se absorbe principalmente por el sustrato sólido. Una de las ventajas del injerto en fase gaseosa es la posibilidad de retención de la estructura morfológica del sustrato ya que el proceso se desarrolla principalmente en la superficie. La eficiencia del injerto se determina por la existencia de enlaces químicos entre el sustrato y las cadenas injertadas.

Resultados y Discusión ³

3.1 Modelado molecular

Se realizaron estudios de modelado molecular y se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas para los azo-colorantes RED-PEG-3 (Figura 29) y RED-PEG-4 (Figura 30), utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 1 y Tabla 2):

RED-PEG-3

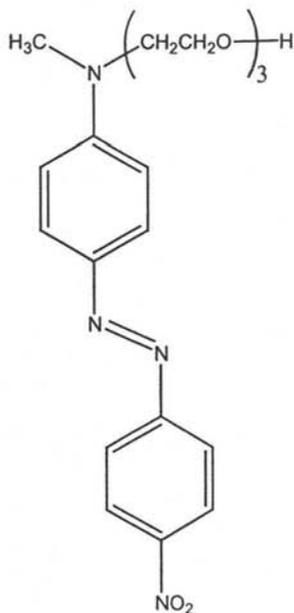


Figura 29. Estructura del RED-PEG-3

Tabla 1. Propiedades de RED-PEG-3 calculadas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3

RED-PEG-3		
Propiedades	Método	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-119638.9	-109163
Energía de enlace [kcal/mol]	-5276.164	-5289.656
Calor de formación [kcal/mol]	-29.01124	-42.50253
Energía electrónica [kcal/mol]	-794689	-778576.5
Energía nuclear [kcal/mol]	675050.1	669413.5
Momento dipolar [D]	10.21	8.169
HOMO [eV]	-8.444229	-8.805698
LUMO [eV]	-1.439873	-1.577681

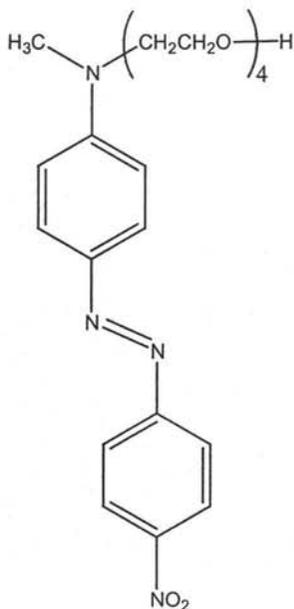


Figura 30. Estructura de RED-PEG-4

Tabla 2. Propiedades de RED-PEG-4 calculadas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3

RED-PEG-4		
Propiedades	Método	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-134207.4	-122820.2
Energía de enlace [kcal/mol]	-5931.565	-5938.231
Calor de formación [kcal/mol]	-74.6656	-81.33138
Energía electrónica [kcal/mol]	-917429.5	-900157.7
Energía nuclear [kcal/mol]	783222.2	777337.5
Momento dipolar [D]	9.349	7.422
HOMO [eV]	-8.445456	-8.803672
LUMO [eV]	-1.444432	-1.583143

3.1.1 Modelado molecular del RED-PEG-3

La Figura 31 muestra la geometría optimizada para el colorante RED-PEG-3. Se observa que la unidad de azobenceno se alinea en la medida de lo posible a la planaridad y la cadena lateral de polietilenglicol esta dispuesta en dirección opuesta al grupo mesogénico.

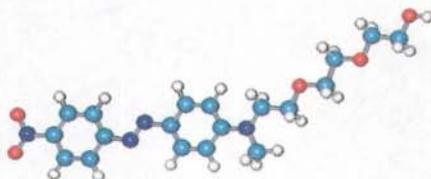


Figura 31. Geometría optimizada para RED-PEG-3

La Figura 32 muestra el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del RED-PEG-3. Como se puede ver, en el orbital HOMO la mayor densidad electrónica (orbitales verde-violeta) se encuentra concentrada en el fenilo del azobenceno que contiene el grupo amino, este orbital tiene un valor de energía de -8.8 eV. Por otra parte, se tiene que en el orbital LUMO (Figura 33) la menor densidad electrónica (orbitales azul-amarillo), se encuentra localizada en el anillo bencénico del azobenceno que contiene al grupo nitro.

HOMO

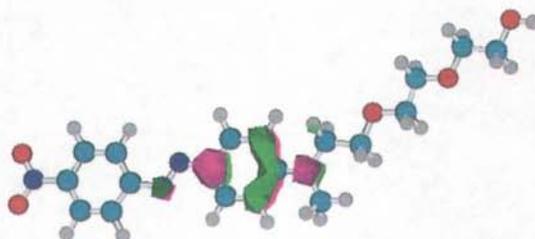


Figura 32. Representación del orbital HOMO del RED-PEG-3

LUMO

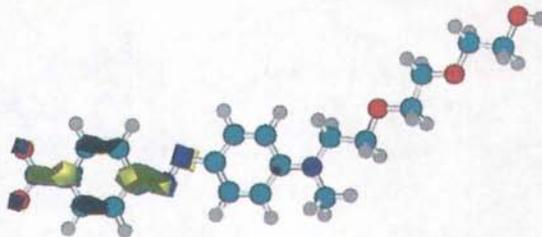


Figura 33. Representación del orbital LUMO del RED-PEG-3

Finalmente, se optimizó la geometría para el modelo de un dímero a fin de tener una idea de como estarían dispuestas las unidades de azobenceno vecinas en el interior de un polímero (Figura 34). Como observamos, las unidades de azobenceno tienden a alejarse entre ellas para evitar interacciones estéricas en la medida de lo posible. Además, las distancias entre los azobencenos son mayores de 5 Å, lo cual nos indica que no es posible que existan interacciones intramoleculares a corta distancia entre ellos. No obstante, es posible que tengan lugar interacciones intermoleculares entre las unidades de azobenceno, así como interacciones intramoleculares a larga distancia por repliegue de la cadena polimérica en si misma, aunque éstas tienen una menor probabilidad de ocurrir.

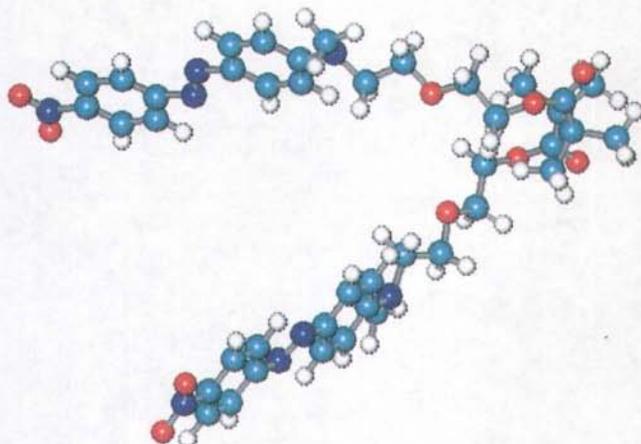


Figura 34. Simulación de un dímero de acrilato de RED-PEG-3

3.1.2 Modelado molecular del RED-PEG-4

La Figura 35 muestra la geometría optimizada del colorante RED-PEG-4. Nótese que la unidad de azobenceno se alinea en la medida de lo posible a la planaridad y la cadena lateral de polietilenglicol esta dispuesta en dirección opuesta al grupo mesogénico, como en el caso de su análogo RED-PEG-3.

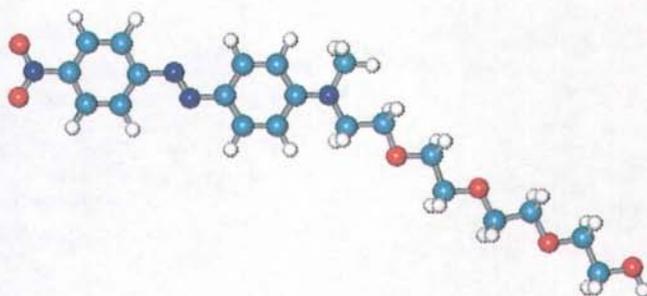


Figura 35. Geometría optimizada para RED-PEG-4

La Figura 36 muestra el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del RED-PEG-4. Como se puede apreciar, en el orbital HOMO la mayor densidad electrónica (orbitales verde-violeta) se encuentra concentrada en el fenilo que contiene el grupo amino, este orbital tiene un valor de -8.8 eV. Por otra parte se tiene que en el orbital LUMO (Figura 37) la menor densidad electrónica (orbitales azul-amarillo) se encuentra localizada en el anillo bencénico que contiene al grupo nitro.

HOMO

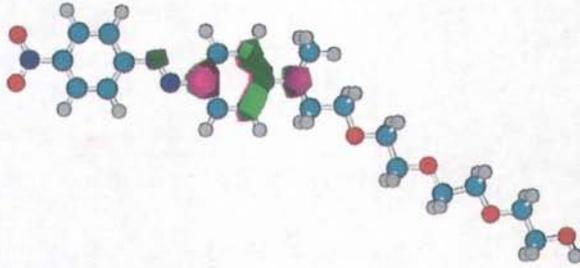


Figura 36. Representación del orbital HOMO del RED-PEG-4

LUMO

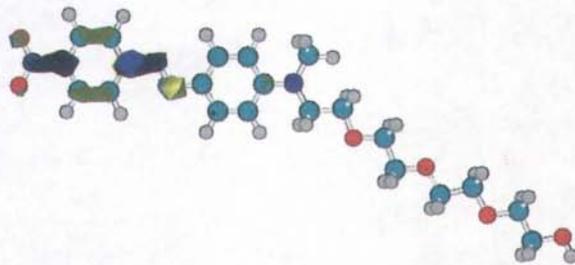


Figura 37. Representación del orbital LUMO del RED-PEG-4

Finalmente, se optimizó la geometría para el modelo de un dímero a fin de tener una idea de como estarían dispuestas las unidades de azobenceno vecinas en el interior de un polímero (Figura 38). Como observamos, las unidades de azobenceno tienden a alejarse entre ellas para evitar interacciones estéricas. Además las distancias entre los azobencenos son mayores de 5 Å, lo cual nos indica que no es posible que existan interacciones intramoleculares a corta distancia entre éstos. No obstante, es posible que tengan lugar interacciones intermoleculares entre las unidades de azobenceno, así como interacciones intramoleculares a larga distancia por repliegue de la cadena polimérica en si misma, aunque éstas tienen una menor probabilidad de que ocurrir.

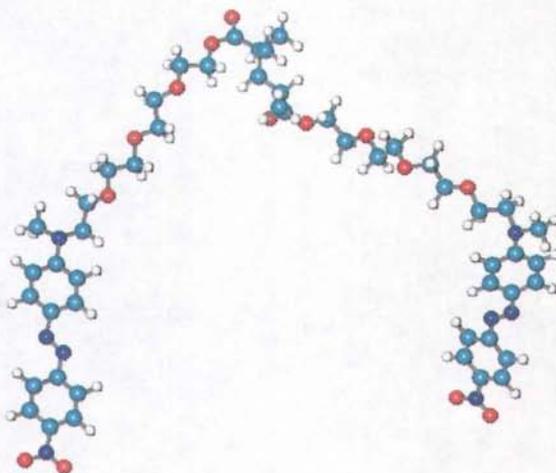
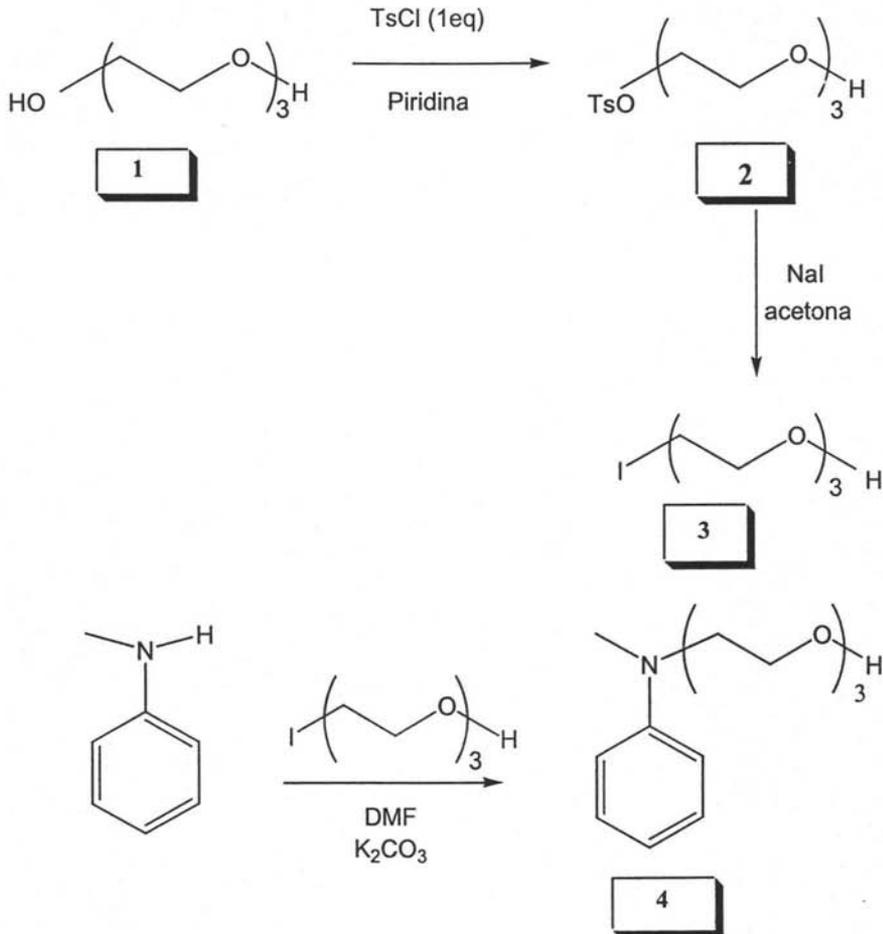


Figura 38. Simulación de un dímero de acrilato de RED-PEG-4

3.2 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG-3

El colorante RED-PEG-3 se sintetizó a partir de N-metilaniolina y trietilénglicol de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 39):



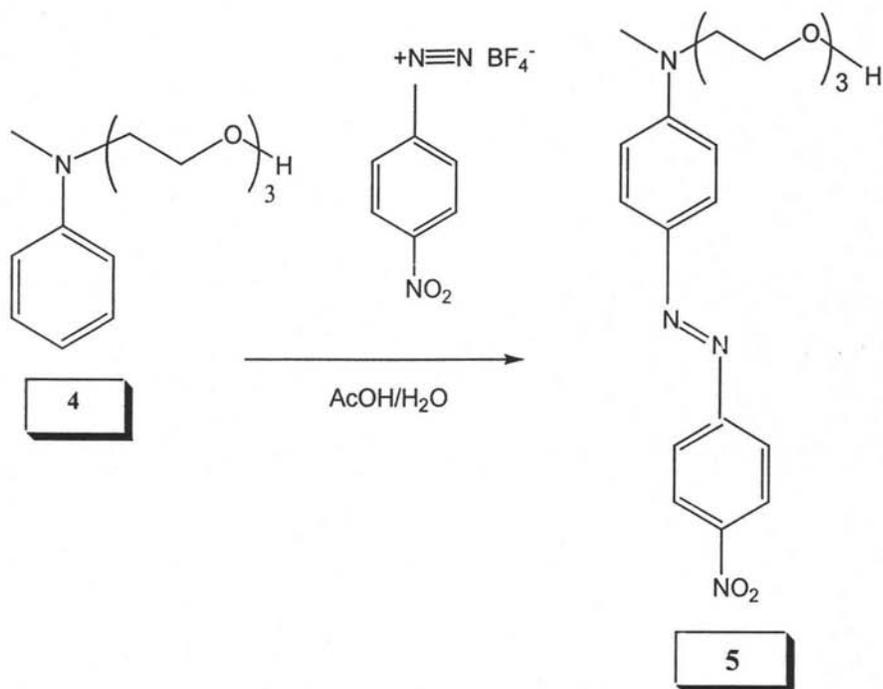


Figura 39. Secuencia sintética del RED-PEG-3

Se hizo reaccionar trietilénglicol, reactivo comercial de Aldrich en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosionato correspondiente 2. El compuesto resultante de la reacción anterior se trató con NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente 3. Dado que el intermediario que se obtiene es un agente alquilante altamente inestable, se efectúa la reacción de alquilación inmediatamente. La N-metilaniлина se hizo reaccionar en presencia de 3 utilizando K₂CO₃ como base y DMF como disolvente para obtener el amino alcohol correspondiente 4. Este compuesto se hizo reaccionar con tetrafluoroborato de 4-nitro bencendiazonio vía una reacción de copulación, para obtener el colorante deseado RED-PEG-3 5.

RED-PEG-3 se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). El espectro IR de este compuesto (Figura 40) mostró una banda a 3454 cm^{-1} debida al grupo OH, seguida de una banda a 2910 cm^{-1} debida al grupo metilo unido a la amina, y a los metilenos presentes en la cadena lateral del trietilénglicol. Asimismo se observaron dos señales a 1601 y 1510 cm^{-1} debidas a los grupos N-CH_3 y NO_2 presentes en la molécula. Se observaron también dos bandas a 1421 y 1104 cm^{-1} debidas al grupo azo (N=N) y a los grupos éter presentes en la molécula (O-CH_2). También se observaron cuatro bandas a 1339 , 986 , 858 y 827 cm^{-1} , la primera debida a los enlaces C=C de los grupos fenilo, y las ultimas debidas a los enlaces $=\text{C-H}$ de los mismos.

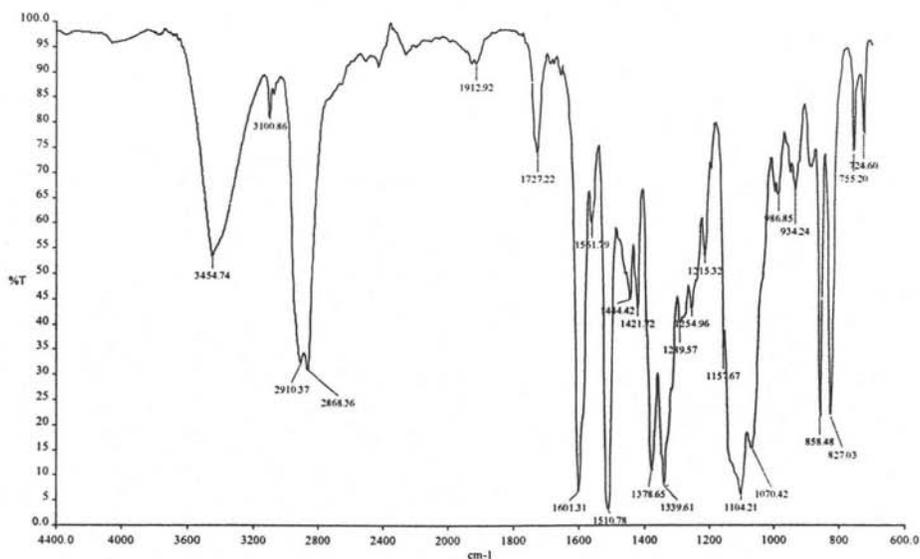


Figura 40. Espectro FT-IR del RED-PEG-3

El espectro ^1H -RMN de este colorante (Figura 41) mostró en la zona aromática un doblete a 8.31 ppm debido a los dos protones aromáticos orto al grupo nitro, seguido de dos dobletes a 7.91 , 7.89 ppm debidos a los cuatro hidrógenos orto

al grupo azo y un doblete a 6.78 ppm debido a los dos protones orto al grupo amino. Además, en la zona alifática se observó un multiplete a 3.72-3.65 ppm debido a todos los OCH₂ presentes en la cadena de polietilenglicol, seguido de dos señales a 3.59 y 3.15 ppm debidos a los protones presentes en los carbonos N-CH₂ y N-CH₃ de la molécula.

El espectro ¹³C-RMN (Figura 42) de este compuesto mostró ocho señales en la zona aromática entre 156.79 y 111.52 ppm debidas a los ocho tipos de carbonos aromáticos presentes en la unidad de azobenceno. Así mismo se observaron siete señales en la zona alifática a 72.46, 70.87, 70.46, 68.66, 61.77, 52.20 y 39.42 ppm originadas por los metilenos presentes en la cadena lateral de trietilénglicol y al metilo unido al grupo amino (N-CH₃).

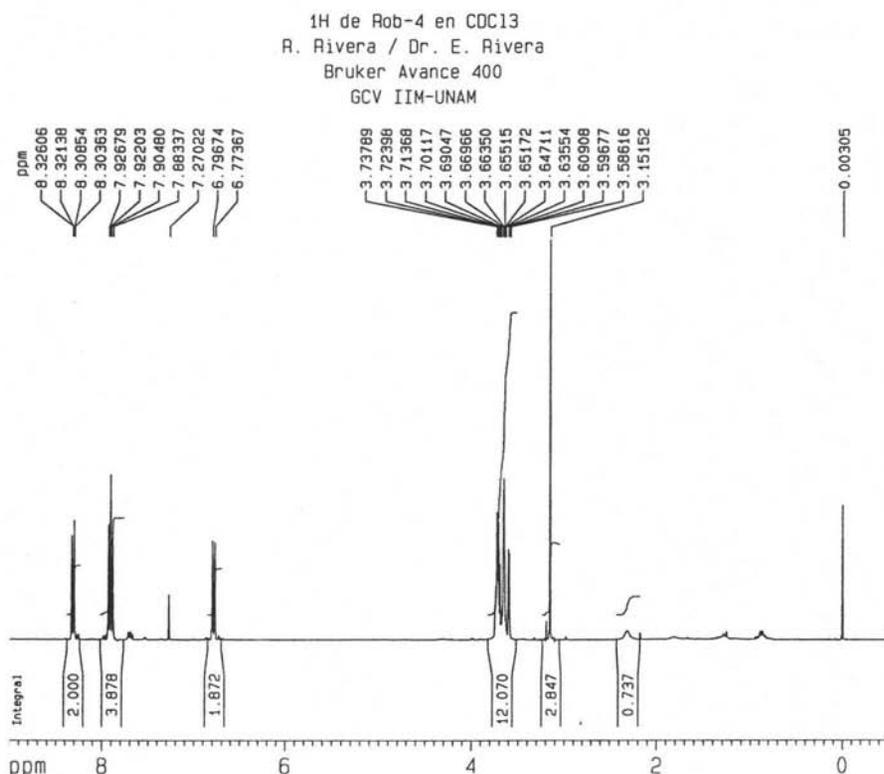


Figura 41. Espectro ¹H-RMN del RED-PEG-3

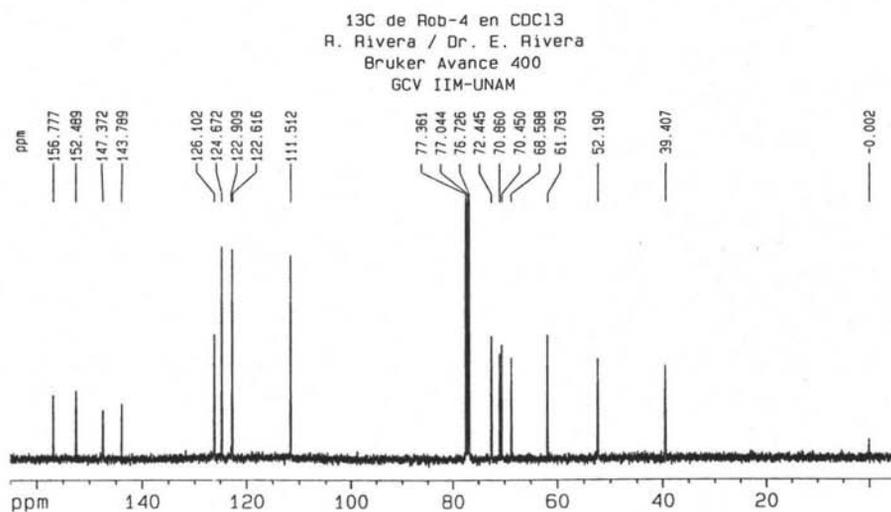
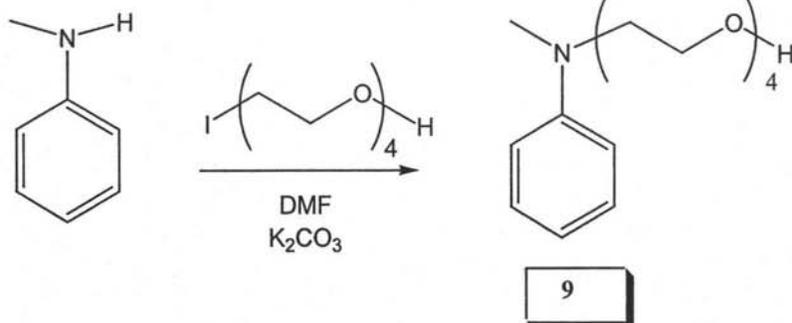
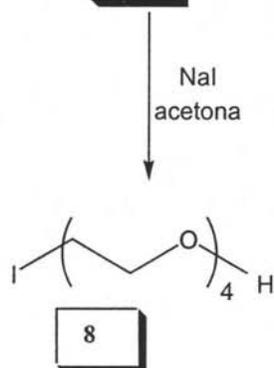
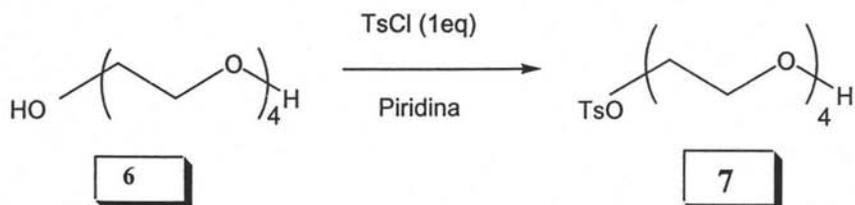


Figura 42. Espectro ¹³C-RMN del RED-PEG-3

3.3 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG-4

El colorante RED-PEG-4 se sintetizó a partir de tetraetilénglicol y N-metilaniлина, de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 43):



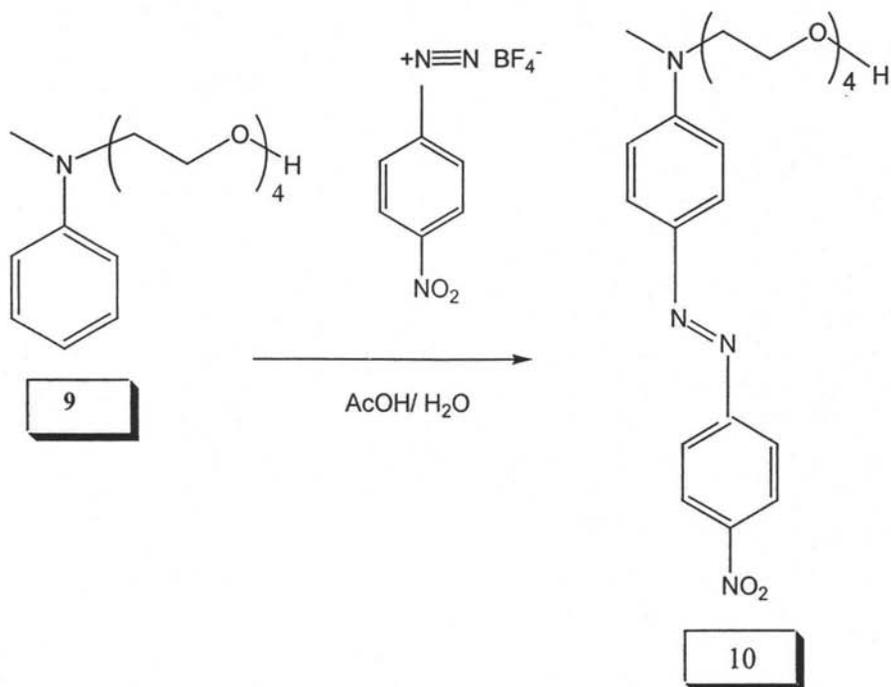


Figura 43. Secuencia sintética del RED-PEG-4

Se hizo reaccionar tetraetilénglicol, reactivo comercial de Aldrich en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente 7. El compuesto resultante de la reacción anterior se trató con NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente 8. Dado que el intermediario que se obtiene es un agente alquilante altamente inestable, se hace la reacción de alquilación inmediatamente. La N-metilaniлина se hizo reaccionar en presencia de 8 utilizando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente para obtener el amino alcohol correspondiente 9. Este compuesto se hizo reaccionar con tetrafluoroborato de 4-nitro bencendiazonio vía una reacción de copulación, para obtener el colorante deseado RED-PEG-4 10.

RED-PEG-4 se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). El espectro IR de este compuesto (Figura 44) mostró una banda a 3428 cm^{-1} debida al grupo OH, seguida de una banda a 2866 cm^{-1} debida al grupo metilo unido a la amina, y a los metilenos presentes en la cadena lateral de tetraetilénglico. Asimismo, se observaron dos señales a 1599 y 1508 cm^{-1} debidas a los grupos N-CH_3 y NO_2 presentes en la molécula. Se observaron también dos bandas a 1421 y 1098 cm^{-1} debidas al grupo azo (N=N) y a los grupos éter presentes en la molécula (O-CH_2). También se observaron cuatro bandas a 1336 , 939 , 856 y 826 cm^{-1} , la primera debida a los enlaces C=C de los grupos fenilo, y las ultimas debidas a los enlaces $=\text{C-H}$ de los mismos.

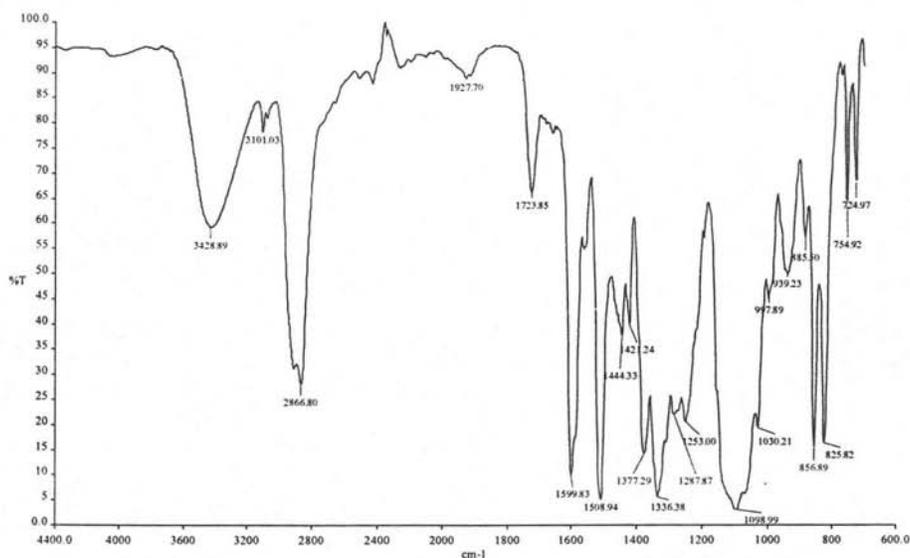


Figura 44. Espectro FT-IR del RED-PEG-4

El espectro ^1H -RMN de este colorante (Figura 45) mostró en la zona aromática un doblete a 8.32 ppm debido a los dos protones aromáticos orto al grupo nitro, seguido de dos dobletes a 7.92 , 7.90 ppm debidos a los cuatro hidrógenos orto

al grupo azo y un doblete a 6.79 ppm debido a los dos protones orto al grupo amino. Además, en la zona alifática se observó un multiplete a 3.71-3.65 ppm debido a todos los OCH₂ presentes en la cadena de polietilenglicol, seguido de dos señales a 3.61 y 3.15 ppm debidos a los carbonos N-CH₂ y N-CH₃ presentes en la molécula.

El espectro ¹³C-RMN (Figura 46) de este compuesto mostró ocho señales en la zona aromática entre 156.81 y 111.54 ppm debidas a los ocho tipos de carbonos aromáticos presentes en la unidad de azobenceno. Así mismo se observaron nueve señales en la zona alifática a 72.42, 70.76, 70.62, 70.58, 70.26, 68.53, 61.59, 52.16 y 39.34 ppm a consecuencia de los metilenos presentes en la cadena lateral de tetraetilenglicol y al metilo unido al grupo amino (N-CH₃).

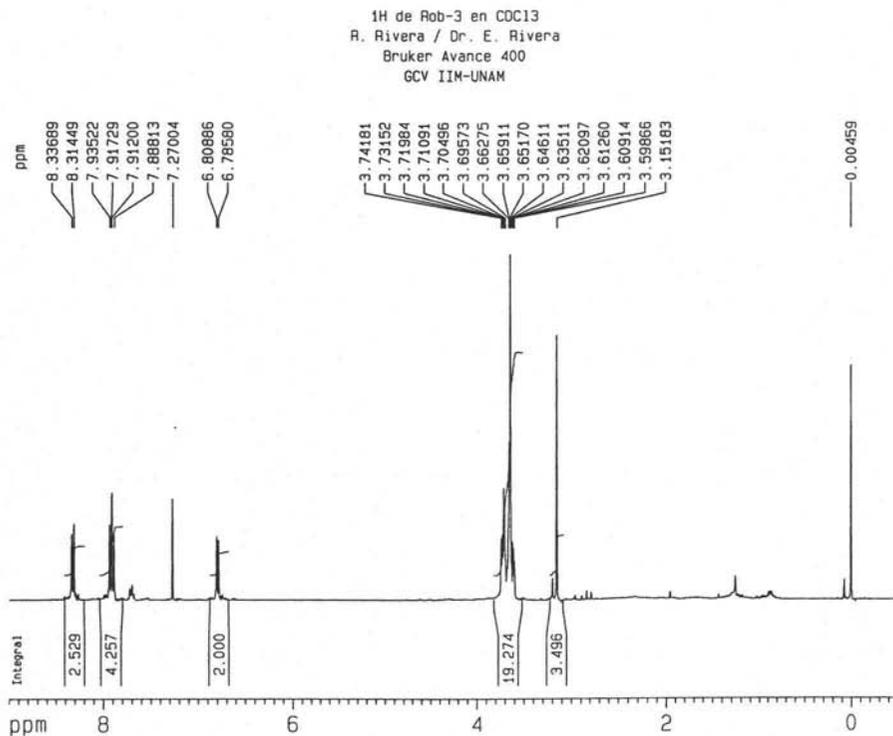


Figura 45. Espectro ¹H-RMN del RED-PEG-4

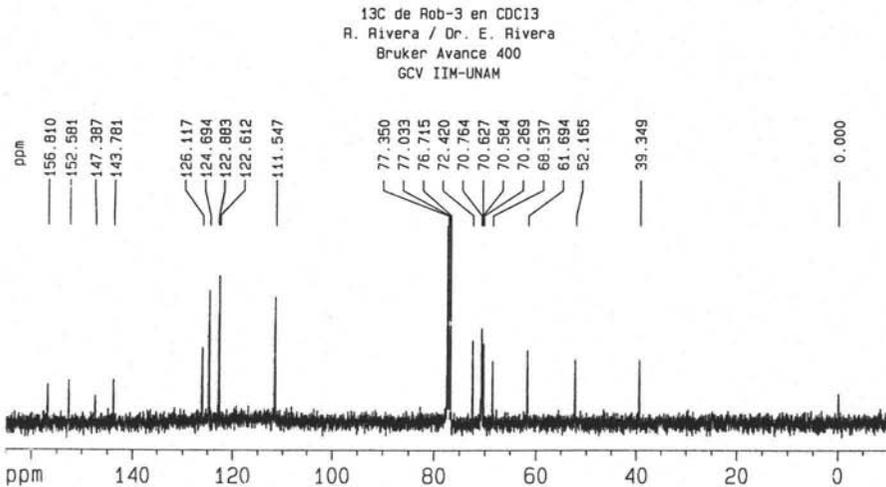


Figura 46. Espectro ^{13}C -RMN del RED-PEG-4

3.4 Síntesis y caracterización de los polímeros injertados con RED-PEG-3 y RED-PEG-4

Los polímeros de injerto se obtuvieron haciendo reaccionar polietileno comercial en presencia de cloruro de acrililo, utilizando tolueno como disolvente y una fuente de radiación gamma como medio promotor. El mecanismo de injerto procede vía formación de radicales libres en la matriz de polietileno, los cuales una vez que se forman se pueden incorporar a las unidades de cloruro de acrililo formando ramificaciones en la cadena principal de polietileno. Las nuevas ramificaciones, que son segmentos de poli(cloruro de acrililo) son muy reactivas en reacciones de sustitución nucleofílica. El prepolímero de injerto obtenido se hizo reaccionar sumergiéndolo en soluciones de RED-PEG-3 y RED-PEG-4, por separado, en cloruro de metileno para funcionalizarlo. El prepolímero de injerto se esterificó con facilidad en presencia de estos colorantes para dar los azopolímeros deseados. Este proceso se ilustra en las Figuras 47 y 48 para el RED-PEG-3 y el RED-PEG-4 respectivamente.

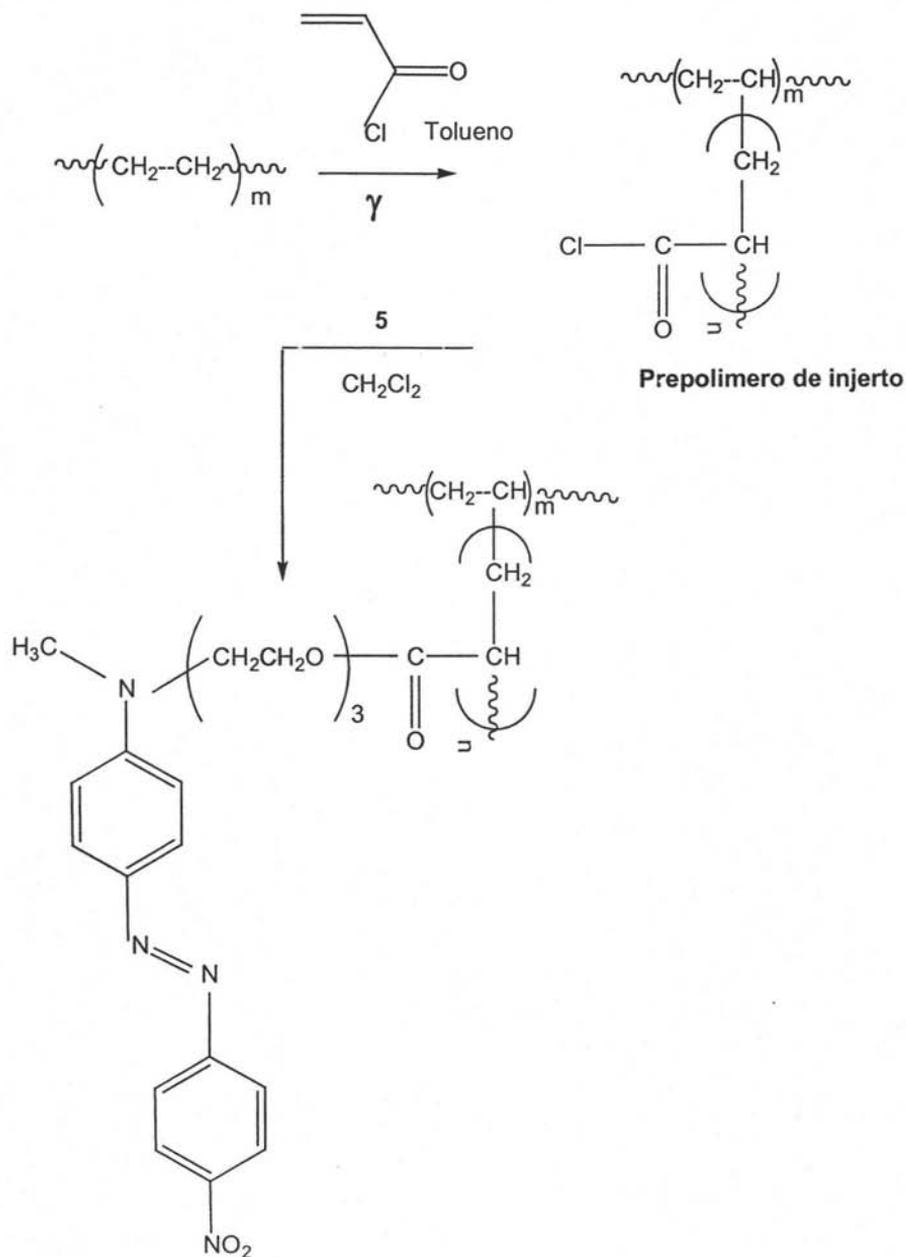


Figura 47. Secuencia de síntesis del RED-PEG-3

De estudios previos realizados por el grupo de trabajo de E. Rivera y colaboradores¹⁸ se sabe que el porcentaje de hinchamiento en una matriz de polietileno en tolueno presenta un incremento gradual, alcanzando un valor constante de alrededor del 60% al cabo de 240 min (Figura 49).

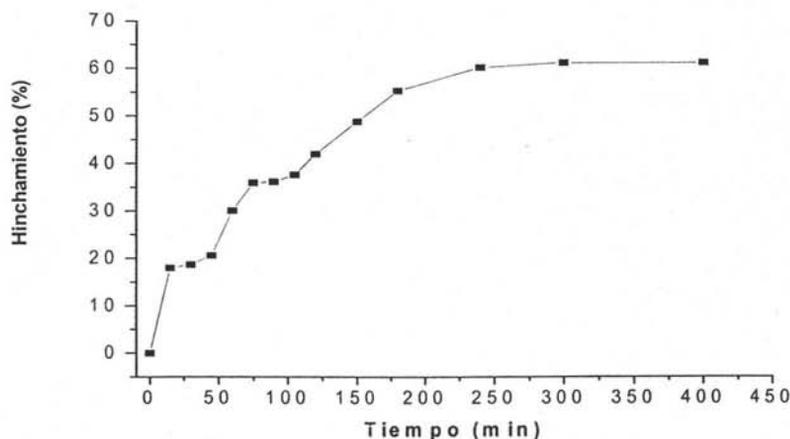


Figura 49. Prueba de hinchamiento del polietileno en tolueno

Se registró el espectro IR del polietileno de alta densidad (HDPE), en el cual se realizaron los injertos, para utilizarlo como patrón de comparación y éste mostró una banda de cambio angular bien definida a 2912 cm^{-1} , que es característica de los metilenos (CH_2) presentes en el polímero (Figura 50).

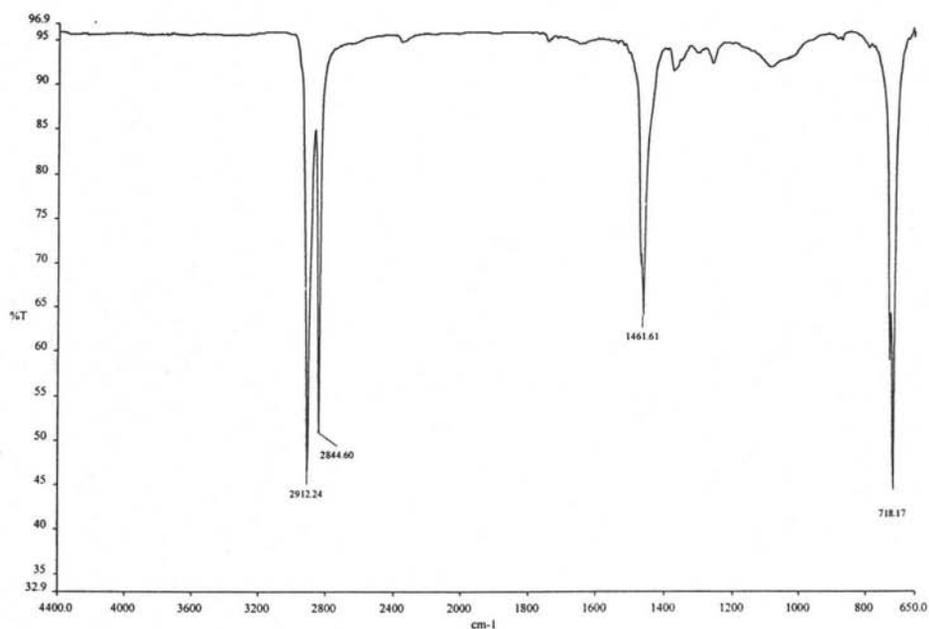


Figura 50. Espectro IR del polietileno.

El espectro IR del azopolímero de injerto obtenido empleando una dosis de 2kGy (AC-g-PE-RED-PEG-3) mostró una banda de elongación a 2913, 2844 cm^{-1} debida a los metilenos (CH_2) presentes en el polímero. Además, se observaron dos bandas a 1711 y 1461 cm^{-1} debidas a los grupos carbonilo del ester y a las unidades de azobenceno respectivamente. Finalmente se observaron dos bandas adicionales a 1243 y 1166 cm^{-1} , la primera debida a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los grupos fenilo y la última debida al enlace $\text{C}-\text{O}$ de los éteres presentes en la molécula. Esta última banda es la prueba de que las unidades del colorante se incorporaron al polímero vía una reacción de esterificación con los segmentos de poli(cloruro de acrililo) (Figura 51).

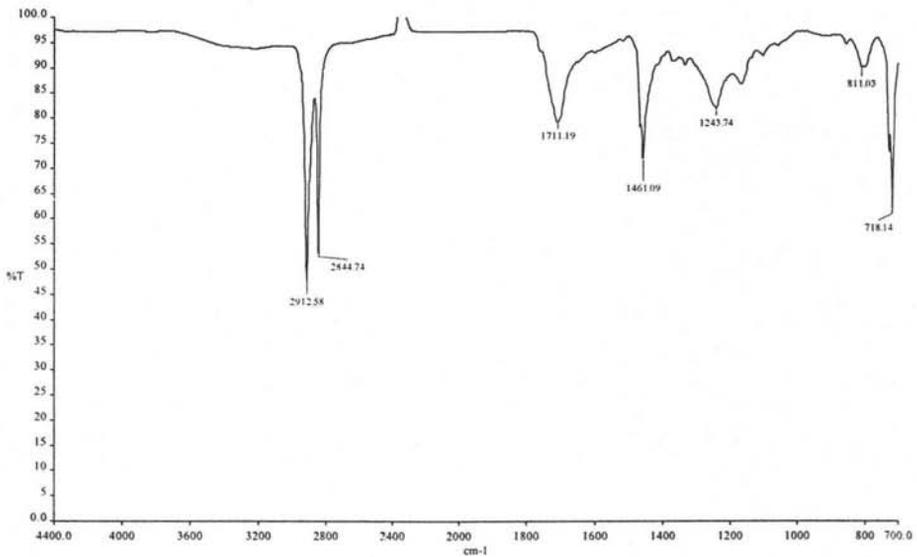


Figura 51. Espectro IR del AC-g-PE-RED-PEG-3 con una dosis de 2kGy

El azopolímero de injerto obtenido, pero esta vez con una dosis de 3 kGy (AC-g-PE-RED-PEG-4) (Figura 52) mostró un espectro IR muy similar al anterior, con las mismas bandas. No obstante la proporción de las bandas a 2913 cm^{-1} (B1) y a 1711 cm^{-1} (B2) que aparecen en este último, B1/B2 presenta un valor cercano a uno, mientras que la proporción de bandas observada en (AC-g-PE-RED-PEG-4) es alrededor de 0.33, lo cual indica un menor contenido de colorante en este último polímero.

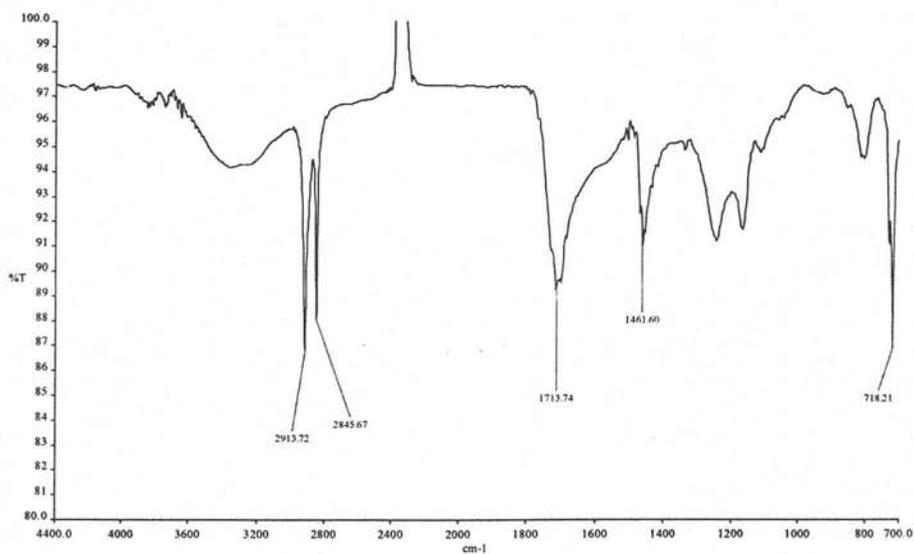


Figura 52. Espectro IR del AC-g-PE-RED-PEG-4 con una dosis de 3kGy

La Figura 53 muestra los espectros IR de la matriz de AC-g-PE-RED-PEG-3 (azul) con una dosis de 2kGy y el AC-g-PE-RED-PEG-4 (negro) con una dosis de 3kGy.

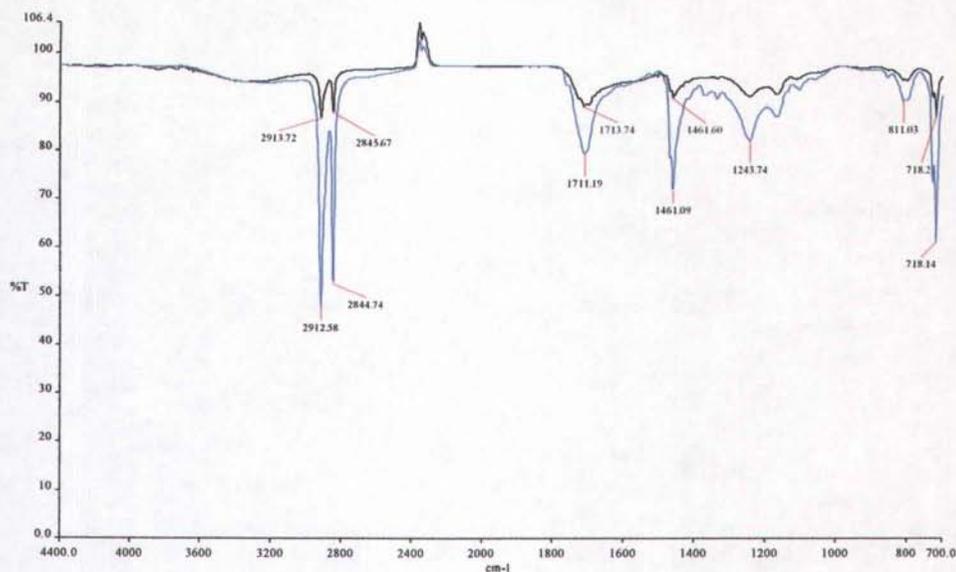


Figura 53. Espectros IR del AC-g-PE-RED-PEG-3 (azul) y del AC-g-PE-RED-PEG-4 (negro)

Como puede apreciarse, el azopolímero de injerto presenta la mayoría de las bandas características del PE utilizado y del RED-PEG-3, sólo que la banda observada a 3454 cm^{-1} debida al grupo OH desaparece debido a la esterificación. Además, la banda que aparece en el espectro IR de RED-PEG-3 a 1601 cm^{-1} , en el azo-polímero injertado se ve enmascarada por la banda debida al grupo carbonilo que aparece a 1711 cm^{-1} . Por otro lado, la banda que aparece a 1510 cm^{-1} en el espectro IR de RED-PEG-3 debida al grupo NO_2 , aparece a 1461 cm^{-1} en el espectro del azopolímero de injerto. Este desplazamiento puede deberse a fenómenos de agregación en el polímero.

Comparando los resultados obtenidos para AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 observamos lo siguiente:

Tabla 3. Resultados del injerto

AC-g-PE-RED-PEG-3 Dosis 2kGy	AC-g-PE-RED-PEG-4 Dosis 3kGy
Peso inicial: 0.0344 g	Peso inicial: 0.0376 g
Peso final injerto: 0.0401 g	Peso final injerto: 0.0466 g
Hinchamiento: 16.57 %	Hinchamiento: 23.94 %

AC-g-PE-RED-PEG-3 presentó un menor incremento en masa que AC-g-PE-RED-PEG-4. Además, se observó un mayor grado de hinchamiento en el segundo caso. La Figura 54 muestra una fotografía de las películas de azopolímeros de injerto obtenidas al lado de una película de polietileno sin injertar, utilizada como patrón de comparación.

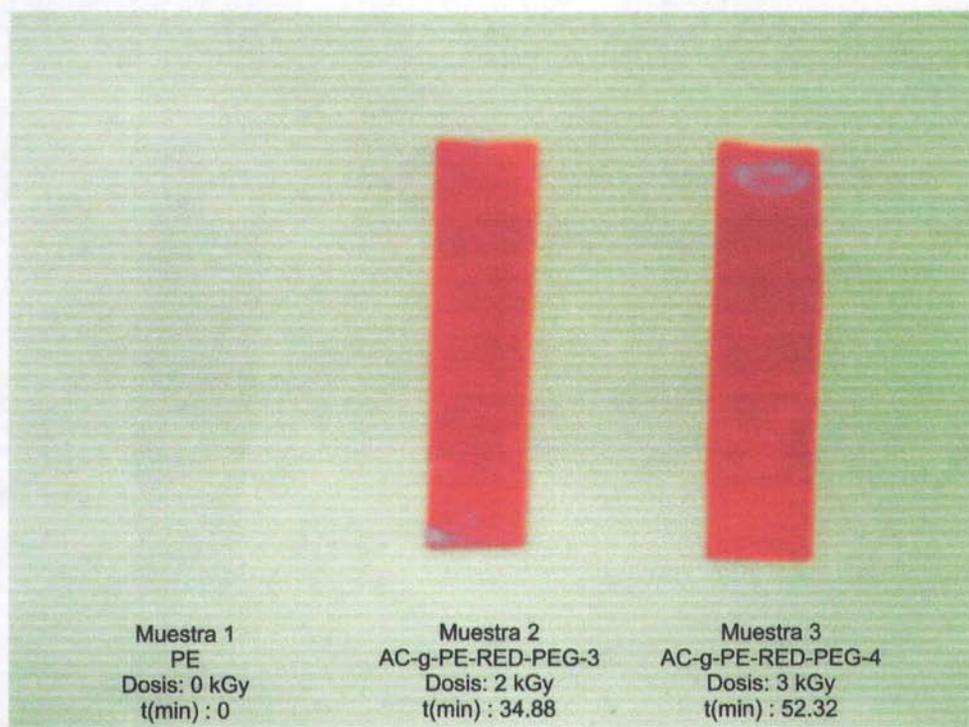


Figura 54. Fotografía de los polímeros de injerto comparados con el polietileno sin injertar

3.5 Propiedades Térmicas de los polímeros injertados

Se determinaron las propiedades térmicas de los azopolímeros de injerto mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 600°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de 20 a 180°C. El TGA del polietileno sin injertar (PE) (Figura 55) mostró ser altamente estable a temperaturas menores a 400°C. Dicho polímero presentó una buena estabilidad térmica con un valor de T_{10} (temperatura a la cual el polímero pierde 10% de su peso) de 443°C. El TGA del polímero de injerto AC-g-PE-RED-PEG-3 dosis 2kGy (Figura 56) mostró que este compuesto comienza degradarse a partir de 223°C y posee un valor de T_{10} a 410°C, es decir, es menos termoestable que el polietileno precursor, por lo que se puede apreciar que la incorporación de cadenas laterales de acrilato y unidades del colorante azoico RED-PEG-3 disminuyen la termoestabilidad del polímero. Unidades similares de azobenceno previamente sintetizadas en nuestro grupo de investigación presentaban valores de T_{10} entre 250 y 300°C. Es bien sabido que varios azobencenos sufren degradación por arriba de esta temperatura

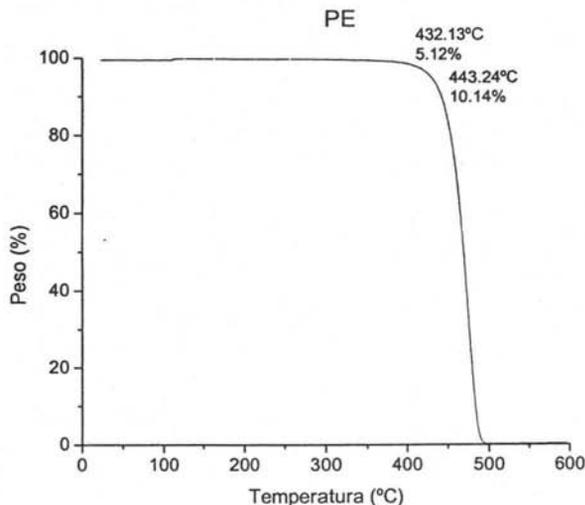


Figura 55. TGA del Polietileno (PE)

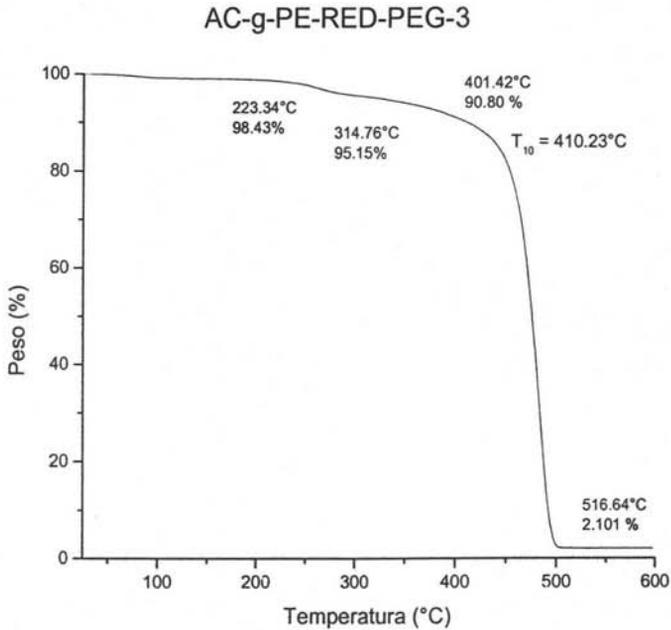


Figura 56. TGA del AC-g-PE-RED-PEG-3, Dosis 2kGy

El TGA del azopolímero de injerto AC-g-PE-RED-PEG-4 dosis 3kGy (Figura 57) mostró una estabilidad térmica menor que su análogo AC-g-PE-RED-PEG-3, ya que presenta un valor de T_{10} de 392°C, es decir 18°C menor que el de su análogo AC-g-PE-RED-PEG-3. Esto indica que a mayor contenido de unidades del polietilenglicol en el espaciador del azobenceno RED-PEG-4, el polímero se degrada más fácilmente. El PE utilizado como materia prima y los azopolímeros de injerto obtenidos presentan una degradación drástica entre 400 y 520°C

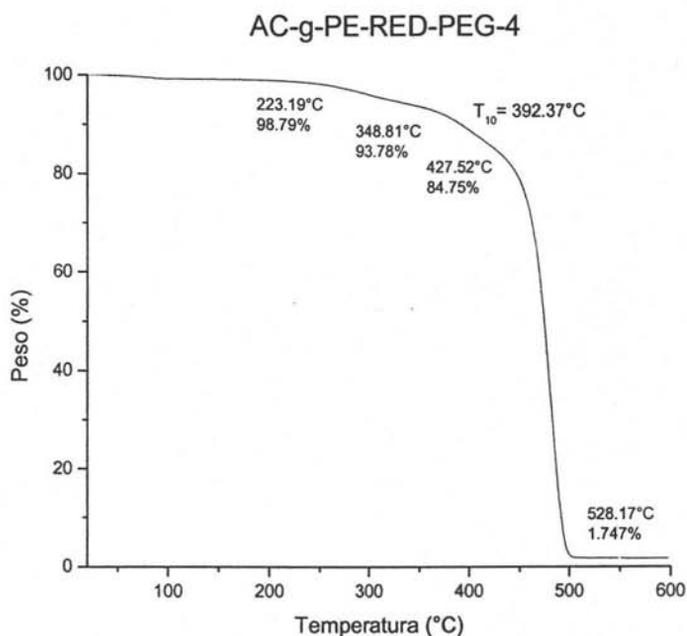


Figura 57. TGA de AC-g-PE-RED-PEG-4 dosis 3kGy

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) del colorante RED-PEG-3 (Figura 58) y del colorante RED-PEG-4 (Figura 59) mostraron puntos de fusión a 101 y 61°C respectivamente. En contraste, los azopolímeros de injerto obtenidos AC-g-PE-RED-PEG-3 dosis 2kGy (Figura 60) y AC-g-PE-RED-PEG-4 dosis 3kGy (Figura 61) mostraron valores de punto de fusión a 111.13 y 111.24°C. Como se puede apreciar en este caso la diferencia estructural de los colorantes injertados en el polímero no contribuye a modificar significativamente el punto de fusión del polímero. Esto se debe a que el punto de fusión del PE de partida es notablemente mas alto (111°C)

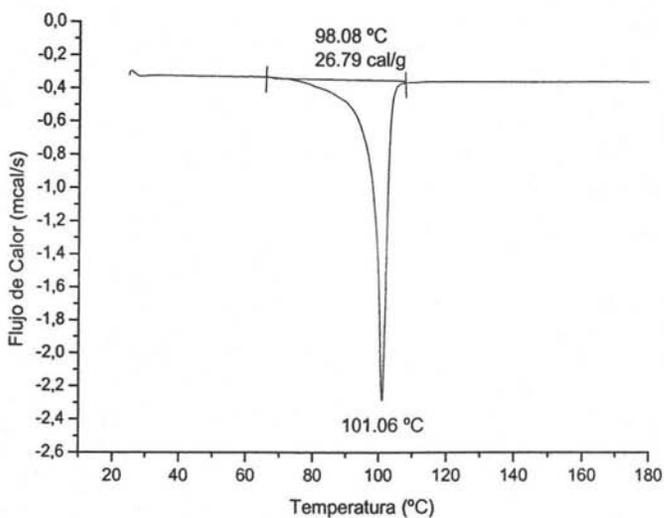


Figura 58. DSC del colorante RED-PEG-3

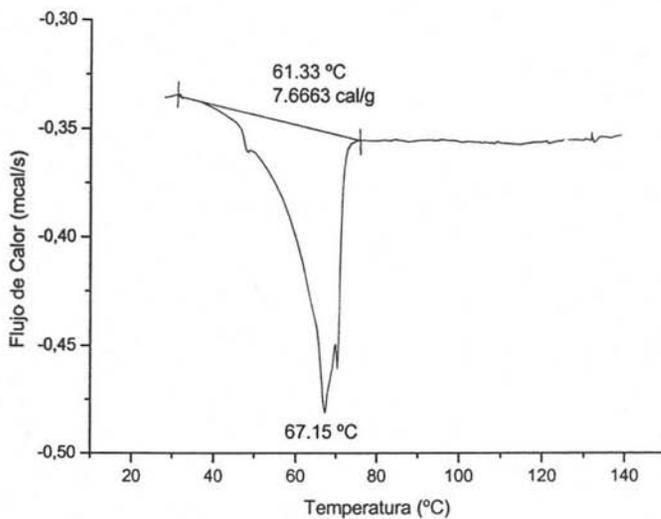


Figura 59. DSC del colorante RED-PEG-4

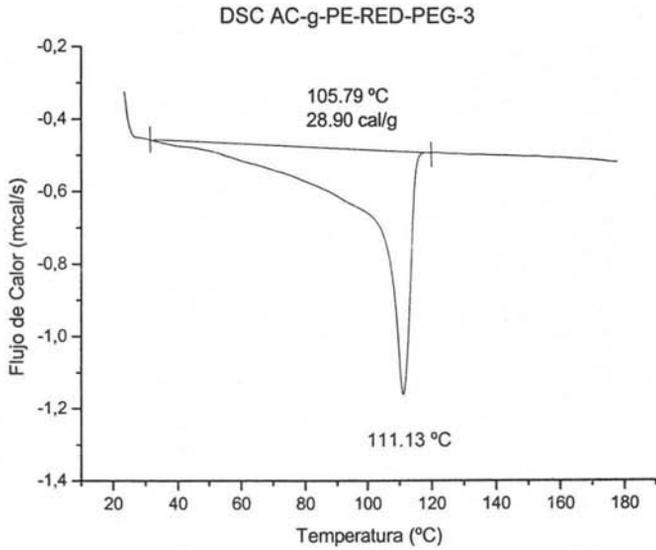


Figura 60. DSC del injerto AC-g-PE-RED-PEG-3

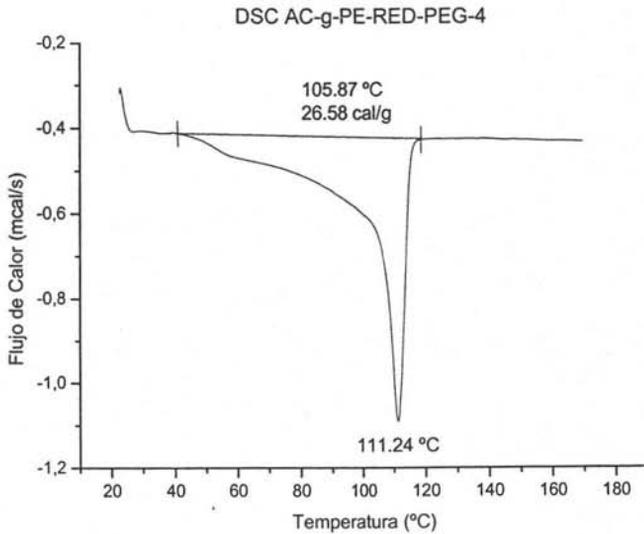


Figura 61. DSC del injerto AC-g-PE-RED-PEG-4

3.6 Propiedades Ópticas de los polímeros injertados

Se determinaron las propiedades ópticas de los azopolímeros de injerto obtenidos, por espectroscopia de absorción en la región del UV-visible comprendida entre 350 y 650 nm. Los espectros de absorción de ambos polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 (Figura 62) mostraron una banda de absorción máxima a 487 nm. Es bien sabido que en azobencenos amino-nitro sustituidos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ se sobreponen.¹² Cabe señalar que en polímeros del tipo AC-g-PE-RED-PEG-2¹⁸ aparte del máximo de absorción se observó un hombro a 540 nm, el cual se encontraba 25 nm desplazado hacia el rojo, con respecto al máximo de absorción ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm). Esto revelaba la existencia de agregados tipo J en los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-2 ya que en éstos, los cromóforos de azobenceno podían presentar interacciones intermoleculares de manera cabeza-cabeza. Este arreglo se ve favorecido por las restricciones de movimiento y efectos estéricos presentes en los polímeros. No obstante, en los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 no se observaron trazas de agregados J. Esto se puede deber a que la presencia de un espaciador más largo de polietilenglicol dificulta el acoplamiento de los cromóforos de azobenceno de manera intermolecular.

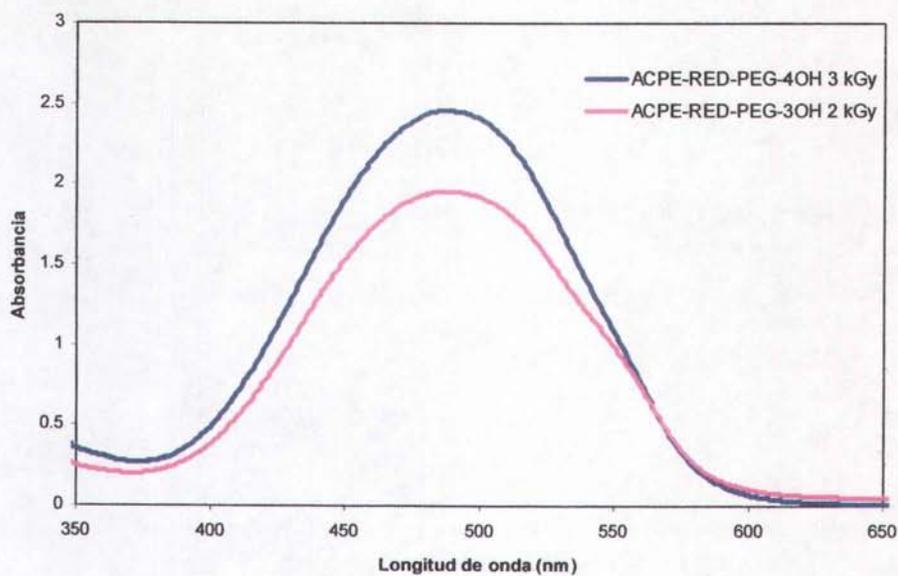


Figura 62. Espectro UV-visible del AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4

Parte Experimental **4**

4.1 CONDICIONES GENERALES

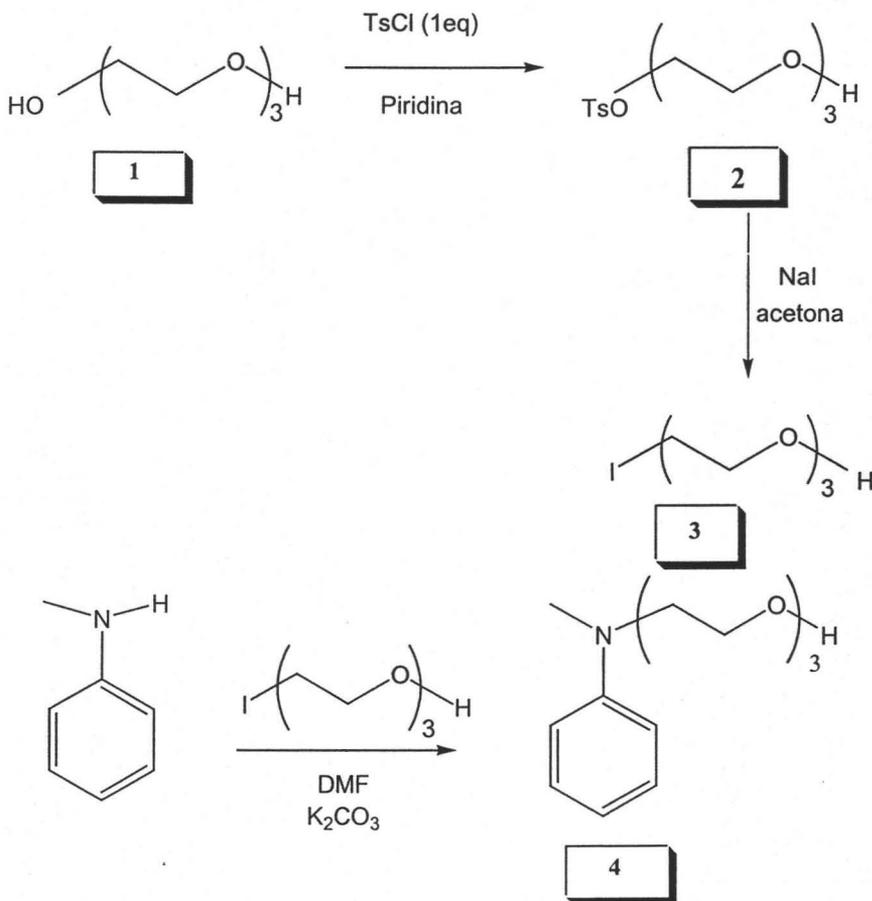
Los solventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y la mayor parte de ellos fueron utilizados como se recibieron. La N-metilanilina se purificó por destilación a presión reducida antes de ser usada. El colorante obtenido se disolvió en CHCl_3 calidad espectro marca Aldrich para espectroscopia UV-vis. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Paragon modelo 500 Perkin Elmer en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos y polímeros tales como estabilidad térmica (T_{10}), temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 800°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC), de 20 a 200°C. Los espectros de absorción de los azo-compuestos se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300, usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor y para los polímeros en película sobre un sustrato de cuarzo.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, usando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 repeticiones del algoritmo por molécula a optimizar.

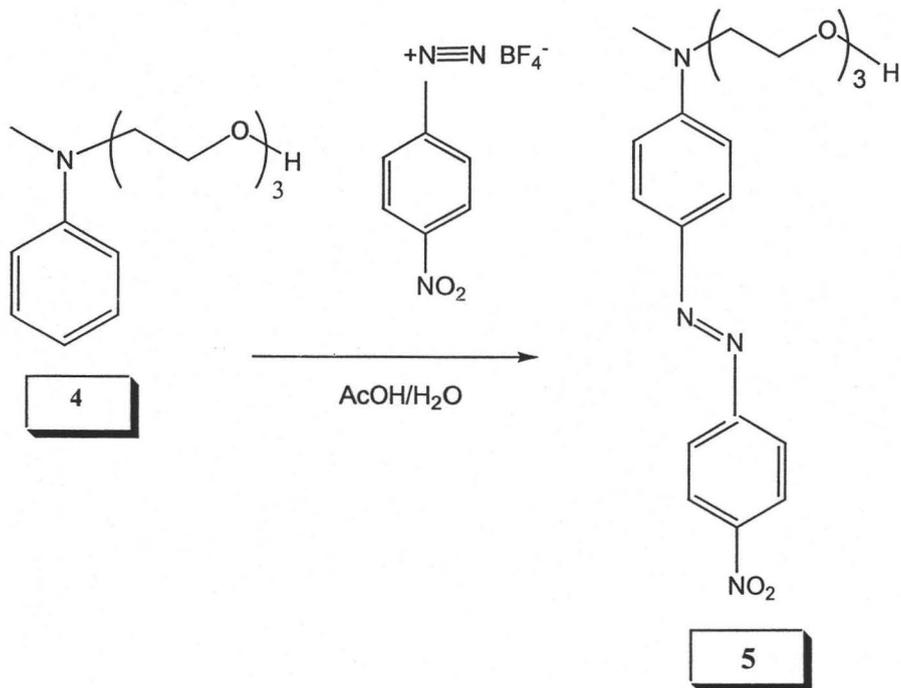
4.2 SÍNTESIS DE LAS UNIDADES DE AZOBENCENO

4.2.1 SÍNTESIS DEL RED-PEG-3

La unidad de azobenceno utilizada en la síntesis de nuestros polímeros injertados N-metil-N- {4- [(E)- (4-nitrofenil) diazenil] fenil} -N- (8-hidroxi-3,6-dioxaoctas-1-il) amina (RED-PEG-3), se sintetizó a partir de N-metilaniлина de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Esquema 1):



Esquema 1a

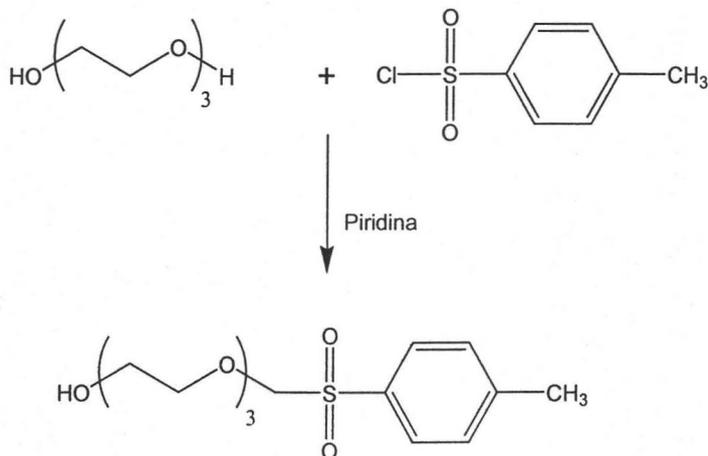


Esquema 1b

La preparación de cada uno de los intermediarios involucrados en la síntesis se describe a continuación:

TRIEG-Ts (2).

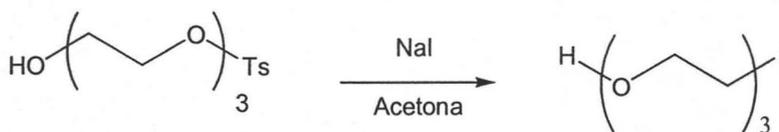
A una mezcla de trietilénglicol (TRIEG) con $\rho = 1.125$ g/mL (5.63 g, 37.5 mmol) en 42.5 mL de piridina, previamente enfriada en un baño de hielo y sal, se agregó cloruro de tosilo (7.4 g, 38.75 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente y se dejó en refrigeración durante 24 horas aproximadamente. La mezcla de reacción se vertió en una solución de HCl en H₂O, 1:2 (500 mL), se extrajo con CHCl₃ y se lavó con agua. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. El TRIEG-Ts (2) se obtuvo como un líquido transparente (6.09 g, 21.19 mmol). Rendimiento: 57% (Esquema 2).



Esquema 2

TRIEG-I (3)

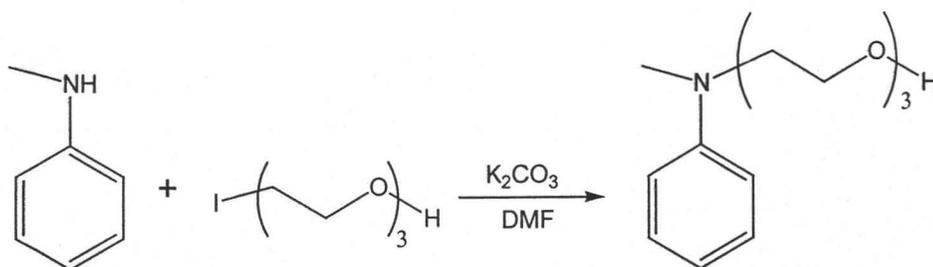
A una solución de **TRIEG-Ts (2)** (6.09 g, 21.19 mmol) en 26 mL de acetona, se adicionó NaI (6.78 g, 45.27 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. La solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **TRIEG-I (7.04 g, 27.07mmol)** como un aceite viscoso ligeramente amarillo, que debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa, por lo que no se pudo caracterizar. (Esquema 3).



Esquema 3

N-TRIEG-N-Metilanilina (4)

A una solución de N-metilanilina (3.31 g, 30.88 mmol) y K_2CO_3 con (4.36 g, 35.55 mmol) en DMF (46.78 mL), se adicionó una solución de **TRIEG-I (3)** (7.04 g, 27.07 mmol) en 20 mL de DMF, la mezcla se calentó con agitación a 70 °C por 24 horas despues de este tiempo se vertió en agua la mezcla de reacción y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con $MgSO_4$ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía flash en columna, primero eluyendo con acetato de etilo: hexano 1:1 para remover la materia prima remanente luego con acetato de etilo al 100%; y por último con una mezcla acetato de etilo:metanol 9:1. La N-TRIEG-N-Metilanilina (**4**) se obtuvo como un líquido amarillo claro (1.05 g, 4.75 mmol). Rendimiento: 17% (Esquema 4).

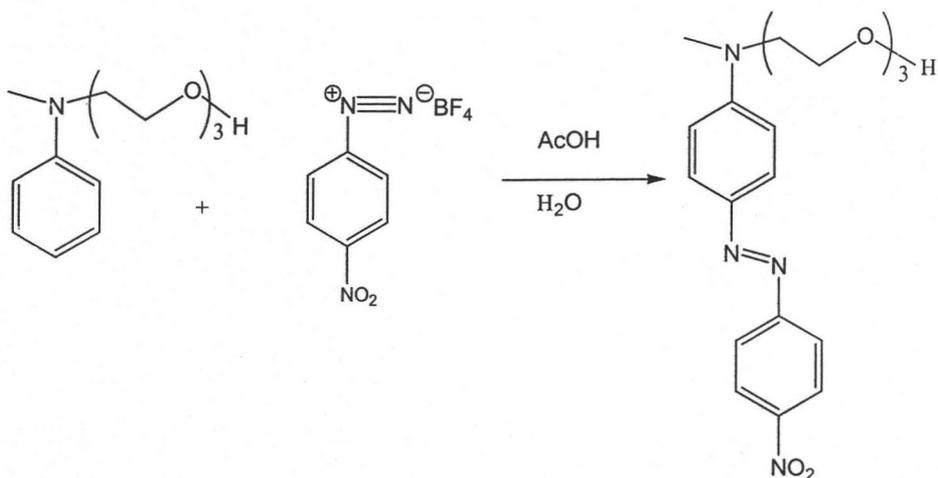


Esquema 4

RED-PEG-3 (5)

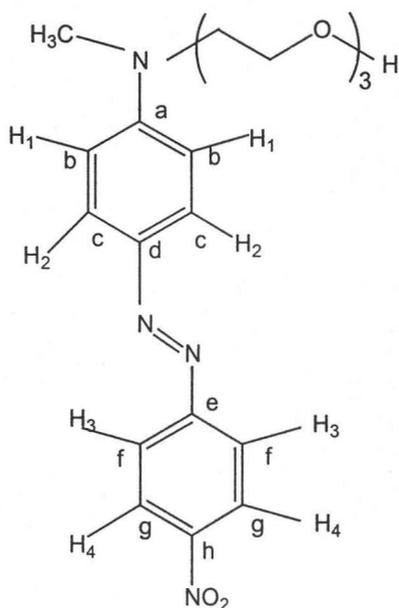
A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobencendiazonio (1.018 g, 4.29 mmol) en ácido acético al 50% (15.57 mL), se agregó gota a gota una solución de N-TRIEG-N-Metilanilina (**4**) (909 mg, 4.09 mmol) en ácido acético al 50% (2 mL) manteniendo la temperatura alrededor de 0°C. Una vez que la adición se completó, la mezcla de reacción se dejó durante una hora con agitación vigorosa a esta temperatura y luego a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y se

extraído con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con MgSO_4 anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo RED-PEG-3 se obtuvo como un líquido viscoso rojo púrpura intenso (662mg, 1.83mmol). Rendimiento 45% (Esquema 5).



Esquema 5

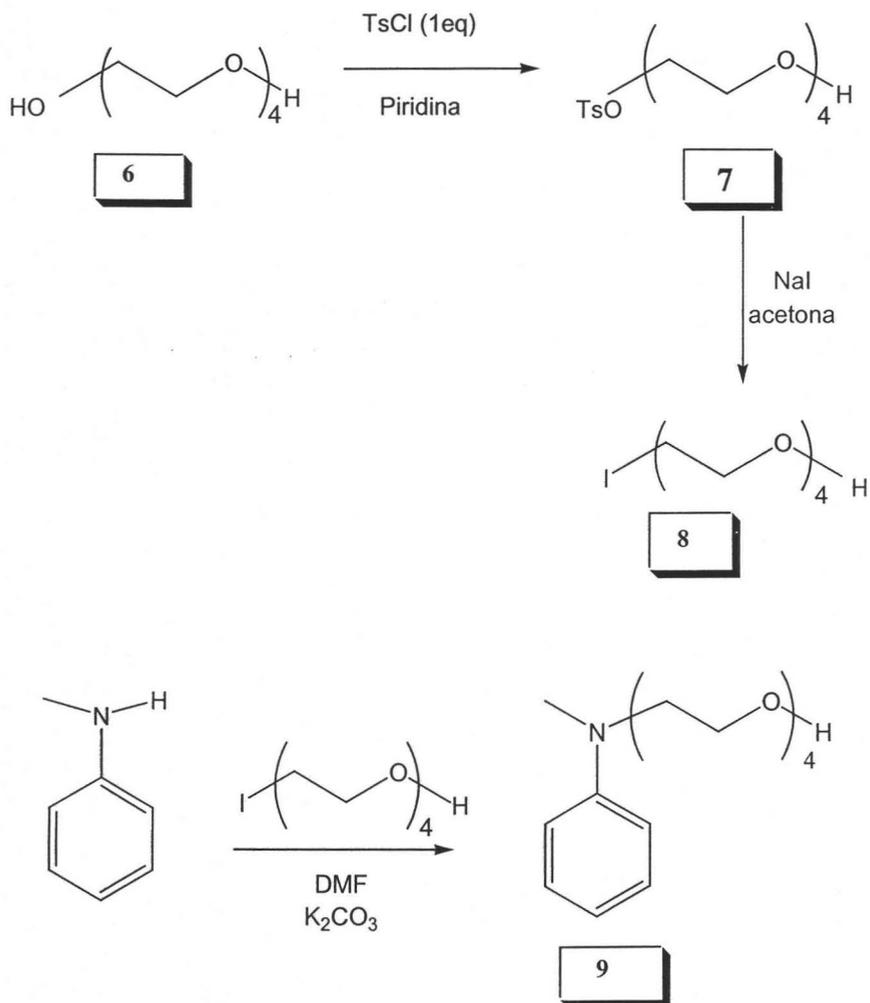
IR (KBr, pastilla): 3454 (s, O-H), 2910 (b, CH₂ y CH₃), 1601 (N-CH₃), 1510 (s, NO₂), 1444 (s, C=C aromático), 1421 (s, N=N), 1378, 1339 (s, C=C aromático), 1104 (s, O-CH₂), 986, 858, 827 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ver esquema 6): δ = 8.31 (d, J= 8.97 Hz, 2H, H⁴); 7.91 (d, J= 8.79 Hz, 2H, H³); 7.89 (d, 2H, J= 8.25 Hz, H²), 6.78 (d, 2H, J= 9.22 Hz, H¹), 3.72, 3.65 (m, 6H, todos los OCH₂); 3.59 (s, 2H, N-CH₂) y 3.15 (s, 3H, CH₃-N), 2.3 (1H, OH) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (ver esquema 6): δ = 156.79 (1C, C^e), 152.55 (1C, C^a), 147.38 (1C, C^h), 143.80 (1C, C^d), 126.11 (2C, C^c), 124.68 (2C, C^g), 122.92 (2C, C^f), 111.52 (2C, C^b), 72.46, 70.87, 70.46, 68.66 (4C, OCH₂) 61.77 (1C, CH₂OH), 52.20 (1C, N-CH₂), 39.42 (1C, CH₃-N) ppm.



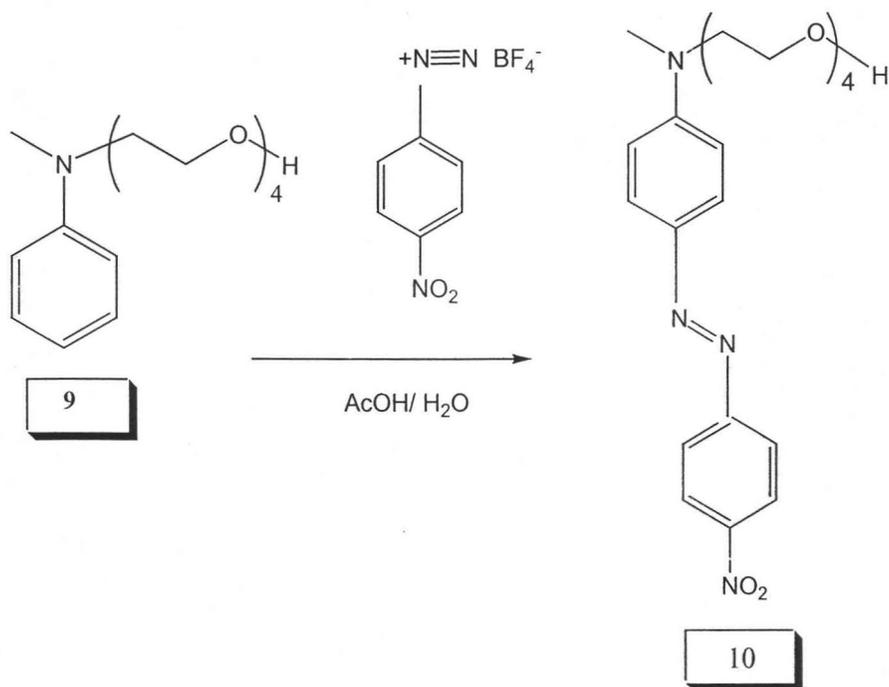
Esquema 6

4.2.2 SÍNTESIS DEL RED-PEG-4

La segunda unidad de azobenceno utilizada en la síntesis de nuestros polímeros injertados: N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecas-1-il)amina (RED-PEG-4) se sintetizo a partir de N-metilaniлина de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Esquema 7):



Esquema 7a

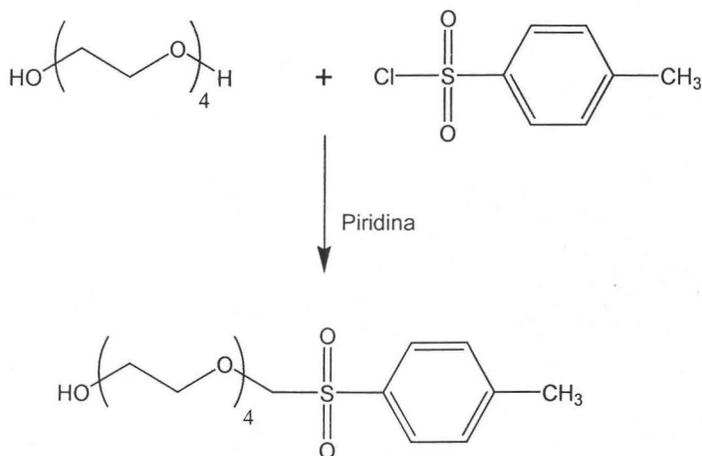


Esquema 7b

La preparación de cada uno de los intermediarios involucrados en la síntesis se describe a continuación:

TETRAEG-Ts (7).

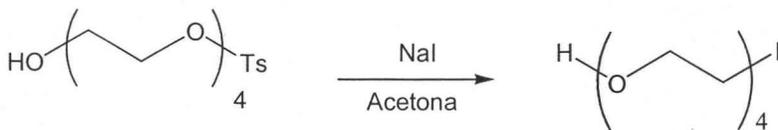
A una mezcla de tetraetilénglicol (TETRAEG) con $\rho = 1.125$ g/mL (5.82 g, 29.96 mmol) en 34 mL de Piridina, previamente enfriada en un baño de hielo y sal, se agregó cloruro de tosilo (5.92 g, 31.05 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente y se dejó en refrigeración durante 24 horas aproximadamente. La mezcla de reacción se vertió en una solución de HCl en H₂O, 1:2 (500 mL), se extrajo con CHCl₃ y se lavó con agua. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. El TETRAEG-Ts (7) se obtuvo como un líquido transparente (2.35 g, 6.76 mmol). Rendimiento: 22.56% (Esquema 8).



Esquema 8

TETRAEG-I (8)

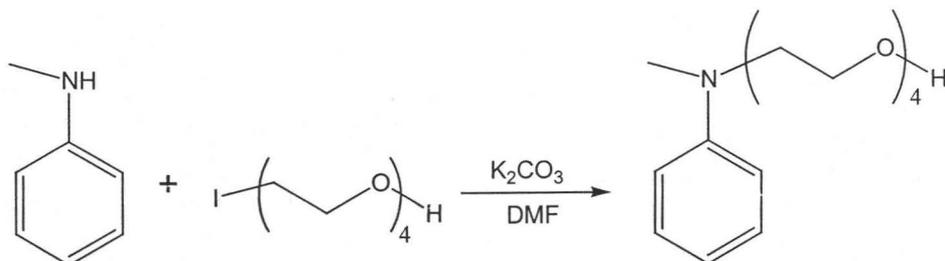
A una solución de **TETRAEG-Ts (7)** (2.35 g, 6.76 mmol) en 9 mL de acetona, se adicionó NaI (2.17 g, 14.48 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. La solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **TETRAEG-I (8)** (3.12 g, 10.84 mmol) como un aceite viscoso ligeramente amarillo, que debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa, por lo que no se pudo caracterizar. (Esquema 9).



Esquema 9

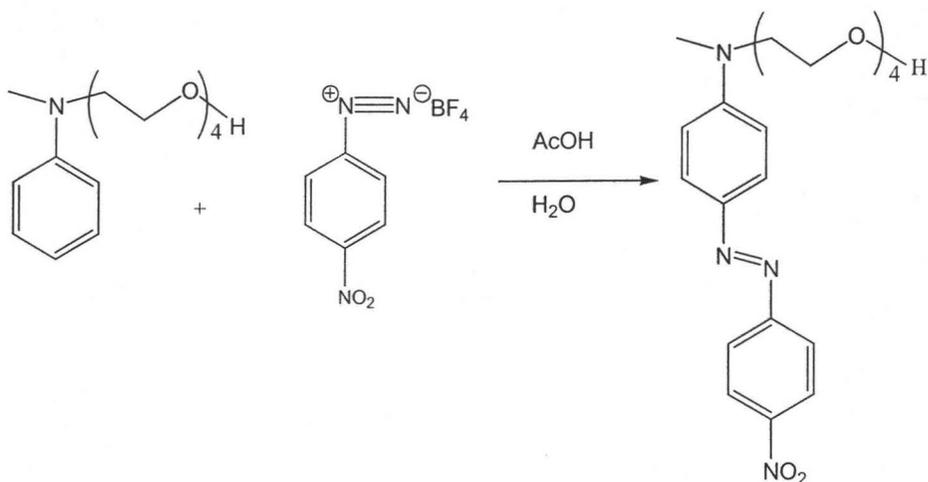
N-TETRAEG-N-Metilanilina (9)

A una solución de N-metilanilina (1.15 g, 10.73 mmol) y K_2CO_3 con (1.17 g, 8.47 mmol) en DMF (17 mL), se adicionó una solución de **TETRAEG-I (8)** (3.12 g, 10.84 mmol) en 20 mL de DMF, la mezcla se calentó con agitación a 70 °C por 24 horas después de este tiempo se vertió en agua la muestra de reacción y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con $MgSO_4$ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía flash en columna, primero eluyendo con acetato de etilo: hexano 1:1 para remover la materia prima remanente luego con acetato de etilo 100%; y por último con una mezcla acetato de etilo:metanol 8:2. La N-TETRAEG-N-metilanilina (**9**) se obtuvo como un líquido amarillo claro (0.57 g, 2.03 mmol). Rendimiento: 19% (Esquema 10).

**Esquema 10****RED-PEG-4 (10)**

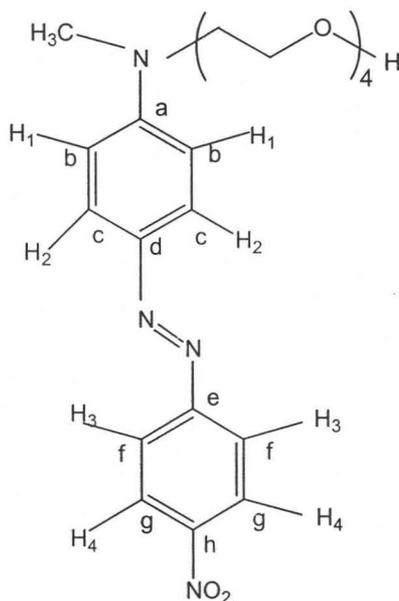
A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobencediazonio (0.42 g, 1.79 mmol) en ácido acético al 50% (6.5 mL), se agregó gota a gota una solución de N-TETRAEG-N-metilanilina (**9**) (0.48 g, 1.71 mmol) en ácido acético al 50% (1.5 mL) manteniendo la temperatura alrededor de 0°C. Una vez que la adición se completó, la mezcla de reacción se dejó durante una hora con

agitación vigorosa a esta temperatura y luego a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con $MgSO_4$ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo RED-PEG-4 se obtuvo como un líquido viscoso rojo púrpura intenso (0.51 g, 1.26 mmol). Rendimiento: 73.68 % (Esquema 11).



Esquema 11

IR (KBr, pastilla): 3428 (s, O-H), 2866 (b, CH_2 y CH_3), 1599 (N- CH_3), 1508 (s, NO_2), 1444 (s, C=C aromático), 1421 (s, N=N), 1377, 1336 (s, C=C aromático), 1098 (s, O- CH_2), 939, 856, 826 cm^{-1} (=C-H aromático, fuera de plano). 1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz) (ver esquema 12): δ = 8.32 (d, J = 8.96 Hz, 2H, H^4); 7.92 (d, J = 9.28 Hz, 2H, H^3); 7.90 (d, 2H, J = 9.54 Hz, H^2), 6.79 (d, 2H, J = 9.22 Hz, H^1), 3.71, 3.65 (m, 6H, todos los OCH_2); 3.61 (s, 2H, N- CH_2) y 3.15 (s, 3H, CH_3 -N) ppm. ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 100 MHz) (ver esquema 12): δ = 156.81 (1C, C^e), 152.58 (1C, C^a), 147.38 (1C, C^h), 143.78 (1C, C^d), 126.11 (2C, C^c), 124.69 (2C, C^g), 122.88 (2C, C^f), 122.61, 111.54 (2C, C^b), 72.42, 70.76, 70.62, 70.58, 70.26, 68.53 (6C, OCH_2) 61.59 (1C, CH_2OH), 52.16 (1C, N- CH_2), 39.34 (1C, CH_3 -N) ppm.



Esquema 12

4.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS

Una vez preparadas las unidades de azobenceno, se prepararon polímeros injertados utilizando una matriz de polietileno y cloruro de acrililo como agente injertante. El proceso de injerto se promovió con radiación gamma y la metodología se describe a continuación.

Abreviaturas importantes:

PE	(Polietileno)
LDPE	(Polietileno de baja densidad)
AC	(Cloruro de acrililo)
d&d	(destilado y seco)

4.3.1 Preparación de la Matriz Polimérica

Metodología para preparar un copolímero de injerto con cloruro de acrilóilo (AC)

AC-g-PE

1. Cortar las películas de PE a una medida de (1.0cm x 4cm)
2. Lavarlas con metanol en un vaso de precipitado con agitación magnética dos veces por 15 minutos cada una.
3. Con ayuda de las pinzas tomar cada película y ponerla en una charola de aluminio (procurando no encimarlas).
4. Secar a vacío por 12h
5. Una vez secas pesar las películas de PE, para hacer las ampolletas.

# Tubo	Peso (g)
1	0.0344
2	0.0376

4.3.2 Purgado de las ampolletas

Para la preparación de las ampolletas de polietileno se utilizaron soluciones 30% v/v de AC^{d&d} en Tolueno^{d&d} (30:70). Se encendió la bomba de vacío 30 minutos antes de comenzar a trabajar. Todo el trabajo se realiza en la campana con extracción:

Metodología

1. Se introduce el tolueno en la ampolleta.
2. Una vez que se tiene el tolueno en cada ampolleta, introducir el AC en la ampolleta.
3. Congelar el líquido de cada una de las ampolletas durante 5 minutos con N₂ líquido.

4. Abrir la llave de vacío y esperar hasta que cese el burbujeo dentro de las ampollitas.
5. Cerrar la llave de vacío y descongelar las ampollitas introduciendo las ampollitas en agua.
6. Repetir el procedimiento desde el paso 3. Repetirlo 5 veces.
7. Sellar las ampollitas con el soplete.
8. Irradiar en la fuente ^{60}Co (Fuente Gamma-Beam 651PT).

GAMMA-BEAM 651PT

Actividad de radioisótopo ^{60}Co $t_{1/2} = 5.24$ años

La razón de dosis es:

$$\text{Intensidad de radiación} = \frac{\text{Dosis Recibida}}{\text{Tiempo}} = \frac{\text{KGy}}{\text{h}}$$

4.3.3 Procedimiento de Injerto

1. Las películas de CA se irradiaron dentro de una fuente de radiación γ de ^{60}Co en el GAMMA-BEAM 651PT :

Características	Muestra 1	Muestra 2
Dosis (KGy)	2	3
Tiempo (minutos)	34.88	52.32
Intensidad (KGy/h)	3.44	3.44

2. Se abren las ampollitas e inmediatamente se colocan en cloruro de metileno destilado con agitación.
3. Durante 3 días las películas se mantienen en agitación, una vez concluido este tiempo las películas de PE se lavan con cloruro de metileno limpio.

4. Se disolvieron 0.022g de RED-PEG-3 (n=3) en 30mL de cloruro de metileno destilado para la muestra 1 y 0.012g de RED-PEG-4 (n=4) en 30mL de cloruro de metileno destilado para la muestra 2
5. Sumergir las películas de PE en las disoluciones de RED-PEG durante 12 horas con agitación constante
6. Se lavan las películas tres veces con cloruro de metileno^{d&d}.
7. Se colocan las películas ya injertadas en el desecador para continuar con su caracterización.

Conclusiones **5**

- a) Se sintetizaron dos nuevos azo-polímeros con espaciadores flexibles de trietilénglicol y tetraetilénglicol, RED-PEG-3 y RED-PEG-4. Los colorantes RED-PEG se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN).
- b) RED-PEG-3 y RED-PEG-4 se injertaron en una matriz polimérica obteniéndose los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 con dosis de 2kGy y 3kGy, respectivamente. Se encontró que a mayor dosis y tiempo de irradiación, el porcentaje de injerto es mayor.
- c) Ambos polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 se caracterizaron por espectroscopia IR.
- d) Se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros mediante TGA y DSC.
Los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 mostraron valores de punto de fusión a 111.13 y 111.24°C respectivamente. El azopolímero de injerto AC-g-PE-RED-PEG-3 mostró una mayor termoestabilidad que su análogo AC-g-PE-RED-PEG-4, lo cual mostró que a mayor longitud del espaciador de polietilénglicol en el colorante azoico, menor es la estabilidad térmica en el azopolímero obtenido.
- e) Se evaluaron las propiedades ópticas de los azopolímeros de injerto AC-g-PE-RED-PEG-3 y AC-g-PE-RED-PEG-4 por espectroscopia de absorción en la región del UV-visible. Ambos polímeros mostraron un máximo de absorción a 487nm. No se observó ningún hombro que

revelara la existencia de agregados H o J en película, para ambos polímeros.

Glosario

- AIBN 2,2'-Azobisisobutironitrilo CAS: [78-67-1]
- AM1 **AUSTIN MODEL 1**
La química **computacional** estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos *ab initio*.
Cada uno de estos métodos además de optimizar la geometría de los sistemas químicos también proporciona sus niveles energéticos buscando los mínimos.
El método **AM1** fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin, es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.
- Anisotropía Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogénico.
- Birrefringencia. Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.

“Casting”	Técnica de preparación de películas que consiste en depositar una solución de un polímero sobre un sustrato plano dejando evaporar el disolvente.
“Cut-off”	Longitud de onda a la cual se extingue la absorción.
Esméctico	Fase liquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en dos dimensiones.
HOMO	Último nivel energético ocupado con electrones. HOMO por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital).
Isotropía	Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.
LUMO	Primer nivel energético vacío de electrones. LUMO por sus siglas en inglés (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
meso-	Significa 'medio' o 'intermedio'.
Nemático	Fase liquido-cristalina donde se encuentran los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en una dimensión.
PM3	PARAMETRIC METHOD NUMBER 3 Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del AM1 , la única diferencia con éste

es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. **PM3** se usa principalmente para moléculas orgánicas.

pnMAN

Serie de nuevos polímeros sintetizados por el grupo de investigación de Almeria Natansohn en la Universidad de Queen's, donde: "p" significa polímero, "n" se refiere al número de metilos en el espaciador flexible, "M" significa metacrilato y "AN" se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.

Referencias Bibliográficas

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
2. P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK 1997. p. 1-16, 93-100.
3. W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London 1980. p. 1-15.
4. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Engel. "Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach" 1st Edition, Saunders College Publishing, USA 1998.
5. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
6. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
7. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
8. N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. Tripathy. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1941.
9. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
10. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.

11. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
12. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1076
13. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680.
14. F. Lagugné-Labarhet, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6815.
15. G. Iftime, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12646.
16. K. Ichimura, S. K. Oh, M. Nakawa. *Science.* **2000**, *288*, 1624.
17. A. Natansohn, P. Rochon. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1387
18. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietilenglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2004.
19. E. Rivera. *Materiales Avanzados.* **2004**, *2*, 23
20. Casabo Jaume, *Estructura atómica y enlace químico*, Ed. REVERTÉ, España 1999.
21. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radioisótopos* Ed. Porcia, Segunda edición, México 1993.