
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS AZOPOLÍMEROS DE
INJERTO QUE CONTIENEN UNIDADES DE ROJO DISPERSO – 1**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
PRESENTA
CITLALLI MONTERO LÓPEZ

México, D. F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García
Suplente 1	Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
Suplente 2	Prof. Héctor García Ortega

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Asesor

Dr. Ernesto Rivera García

Supervisor Técnico

Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro

Sustentante

Citlalli Montero López

Agradecimientos

- Al Dr. Ernesto Rivera García del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo y tiempo, así como por su dedicación y enseñanza brindadas para la elaboración de este proyecto. Por su ayuda en el manejo del software HyperChem y su valioso asesoramiento en la realización y culminación de este proyecto.
 - A la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro del Instituto de Ciencias Nucleares por la enseñanza, el apoyo y tiempo brindados para la realización de este proyecto. Por su apoyo en la caracterización por espectroscopía FTIR y espectroscopía de absorción UV – visible realizadas a las muestras obtenidas.
 - Al I.Q. Esteban Fregoso Israel y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetrías diferencial de barrido (DSC) realizados a las muestras.
 - Al Sr. Salvador Ham del Instituto de Ciencias Nucleares por su ayuda en la elaboración de las ampollitas de vidrio, así como por su enseñanza y paciencia durante el curso de soplado de vidrio.
 - Al Fís. Francisco García, por su apoyo para realizar la irradiación de las muestras en el Irradiador Gamma-Beam 651 PT en el Instituto de Ciencias Nucleares.
 - Al Sr. Martín Cruz, de la Unidad de Cómputo del Instituto de Ciencias Nucleares, por su apoyo en software y soporte técnico en el área de cómputo.
-
-

-
- A la Maestra en Bibliotecología Magdalena Sierra, Coordinadora de la Unidad de Biblioteca y la Pas. en Bibliotecología Ma. de la Luz Escamilla, del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.
 - Al proyecto PAPIIT IN-101207, responsable Dr. Ernesto Rivera García por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.
 - A la DGAPA, proyecto IN-102905, responsable Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro, por el soporte económico para realizar el proyecto.
 - Al programa de becas PROBETEL del Instituto de Investigaciones en Materiales por el estímulo económico brindado durante la realización de este proyecto.
-

Ha terminado una de las etapas más importantes de mi vida, y de la que dependerá gran parte de mi futuro, a lo largo de la cual me acompañaron y apoyaron muchas personas.

- Antes que nada quiero dar las gracias a Dios por haberme permitido vivir la mejor de las etapas que hasta ahora he experimentado. Llena de retos y obstáculos, nuevas experiencias, mucho conocimiento y emociones, amigos y sobre todo mucho aprendizaje.
 - A mis padres que incondicionalmente han estado conmigo en todo momento, porque siempre he recibido su apoyo y han respetado en todo momento las decisiones que he tomado. Por todos los sacrificios y esfuerzos que hicieron para permitirme llegar hasta donde estoy ahora. Y sobre todo gracias por el amor que me brindan a diario.
 - A mis hermanas por estar siempre conmigo y porque he podido compartir con ellas muchas experiencias, pero sobre todo por aguantar mi mal genio.
 - A mis amigos que me brindaron la oportunidad de estar con ellos desde primer semestre y a los que conocí a lo largo de esos años maravillosos que pasé en la facultad. Gracias por compartir días de alegría y locura, desvelos y estrés, y por todas las cosas que aprendimos juntos.
 - A mi Universidad, y en especial a la Facultad de Química, porque dentro de todas esas aulas aprendí demasiado, tanto intelectual como personalmente. Gracias a todos los profesores que me transmitieron conocimiento y experiencia.
-
-

Índice

I.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II.	ANTECEDENTES	3
2.1	EL AZOBENCENO	3
2.2	COLORANTES AZOICOS	4
2.3	AZOPOLÍMEROS	9
	2.3.1 Síntesis de Azopolímeros	9
	2.3.2 Movimientos Fotoinducidos	11
	2.3.2.1 La Fotoisomerización trans-cis del azobenceno	12
2.4	QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS	16
	2.4.1 Radiactividad	16
	2.4.2 La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen	18
	2.4.3 Fuentes de radiación γ	22
2.5	COPOLÍMEROS	24
	2.5.1 Métodos de Copolimerización de injerto	25
	2.5.1.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto	27
	2.5.1.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres	27
III.	PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1	CONDICIONES GENERALES	31
3.2	SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS	32
	3.2.1 Materiales	32
	3.2.2 Preparación de la Matriz Polimérica	33

3.2.3 Purgado de las ampollitas	33
3.2.4 Procedimiento de Injerto	34
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 ESQUEMA DE REACCIÓN	36
4.2 MODELADO MOLECULAR	37
4.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS	40
4.4 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO	41
4.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	42
4.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS	49
V. CONCLUSIONES	51
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
VII. GLOSARIO	

Introducción y Objetivos

En años recientes se han estudiado a profundidad las propiedades ópticas y fotofísicas de los azopolímeros, tanto líquido-cristalinos como amorfos. Sus aplicaciones se han explotado principalmente en el campo del almacenamiento óptico y la elaboración de guías de onda. Uno de los objetivos que se persigue es obtener películas de azopolímero con buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas que puedan modificarse de forma controlada.

La orientación de los grupos azobenceno en los azopolímeros es fotocontrolable, lo que permite generar dispositivos para almacenamiento digital y holográfico de información. Esta información se puede escribir, leer, borrar y volver a escribir sobre películas de dichos materiales.

Los azopolímeros que contienen unidades de azobenceno de alto momento dipolar son altamente versátiles en óptica y fotónica debido a los tres movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos. Este campo de investigación ha crecido notablemente en los últimos años y sigue siendo un tema de gran interés para la comunidad científica. Los azopolímeros de la serie pnMAN 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 sintetizó una nueva serie de azopolímeros injertados que contienen unidades de Rojo Disperso 1 (RD-1). Estas unidades de azobenceno se incorporaron a matrices poliméricas de polietileno de baja densidad 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,

presentaron una buena calidad óptica y se compararon sus propiedades con las de otros azopolímeros que contienen unidades de los colorantes de la serie RED-PEG, los cuales presentan segmentos de polietilenglicol.

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, que contienen unidades de Rojo Disperso 1 (RD-1), utilizando radiación gamma.

- ◆ Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de los azopolímeros obtenidos.

Antecedentes

2.1 EL AZOBENCENO ¹

El azobenceno (Figura 1) es un compuesto aromático cuya fórmula química es $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiazeno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas de color amarillo. Su peso molecular es 182.22g/mol y tiene la siguiente composición química: 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 de 1 mmHg a 104°C y un punto flash de 476°C. ¹

Se puede sintetizar mediante la reducción del nitrobenzono 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 también se obtiene como un subproducto en la síntesis de la bencidina. ¹

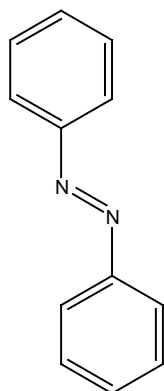


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 COLORANTES AZOICOS ²

A finales del siglo XIX, prácticamente todos los colorantes se obtenían a partir de plantas y algunos animales. Los colorantes se extraían de las plantas por la maceración de raíces, hojas o bayas en agua. El extracto se llevaba a ebullición y se filtraba antes de ser empleado.

Uno de los colorantes más antiguos que se conocen es la “rubia”. Se cuenta que Alejandro Magno lo usó para engañar a los persas durante una batalla. De las raíces de esta planta se obtiene un colorante rojo brillante, con el cual simuló heridas al aplicarlo sobre las túnicas de sus soldados. Hoy en día, se sabe que el colorante encontrado en la raíz de la rubia recibe el nombre de alizarina y su estructura es muy similar a la de otro colorante rojo, también antiguo la henna. La “rubia” se obtiene de la planta *Rubia tinctorum*, mientras que el colorante henna se prepara empleando las hojas de la planta de henna (*Lawsonia tinctoria*) y con extracto de *Acacia catechu*.

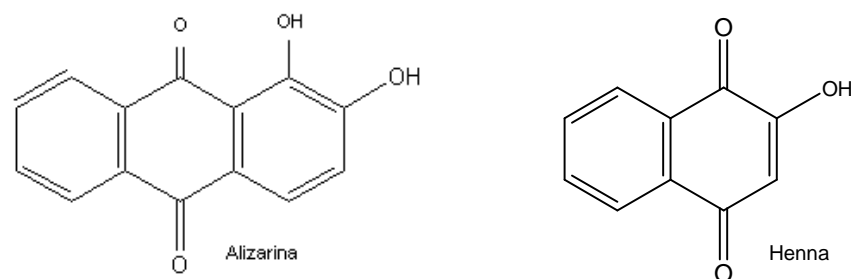


Figura 2. Estructuras de los colorantes alizarina y henna

El índigo, es otro colorante empleado desde la antigüedad. Se obtiene de la planta *Indigofera tinctoria*, y se conoce en Asia desde hace 4000 años. Antiguamente, las hojas de la planta eran puestas a fermentar en agua. Durante la fermentación, el índigo se extraía en solución y la molécula de glucosa adjunta se eliminaba para obtener el indoxil. La mezcla fermentada se transfería a

El procedimiento seguido por Perkin consistió en oxidar la alil toluidina con dicromato de potasio, pero la reacción fracasó y lo que obtuvo fue un precipitado café-rojizo. Posteriormente, decidió intentar nuevamente la reacción, pero ahora empleando anilina como base. Al tratar el sulfato de anilina con dicromato de potasio, obtuvo un precipitado negro, el cual extrajo con etanol, obteniendo así una solución color púrpura. El colorante que sintetizó es conocido como "Mauve".

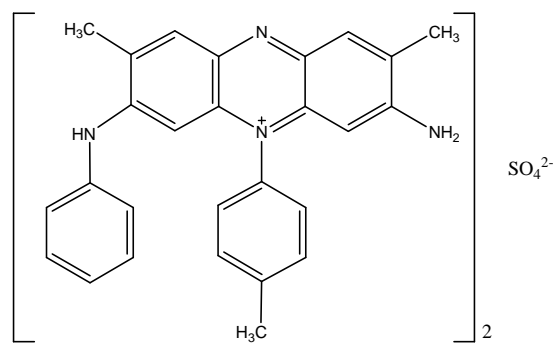
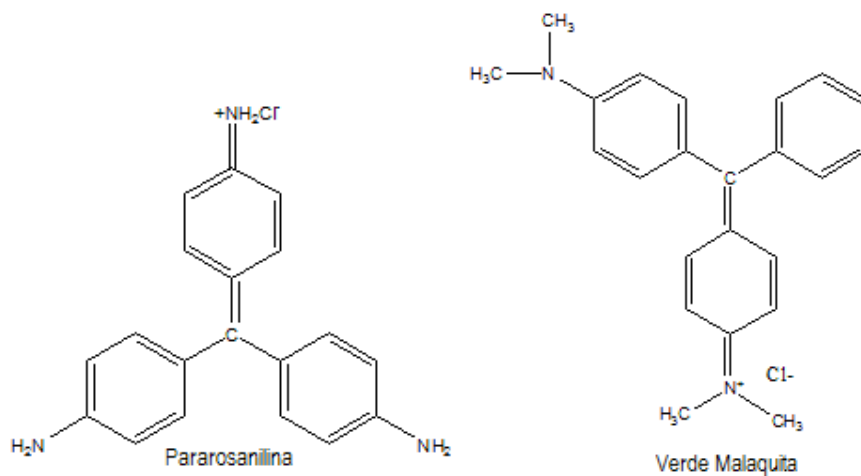


Figura 4. Estructura del colorante Mauve

El "Mauve" fue el primer colorante sintético, para dar paso al descubrimiento en Francia en el año 1859 de los colorantes del tipo trifenilmetilo, tales como la pararosanilina, el verde malaquita y cristal violeta.



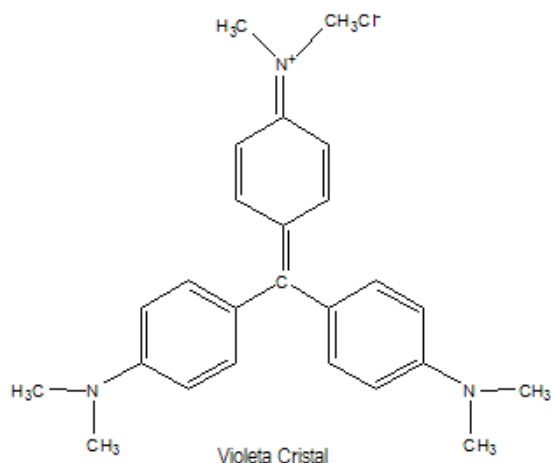
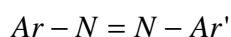


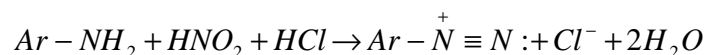
Figura 5. Estructuras de colorantes del tipo trifenilmetilo

Los colorantes del tipo trifenilmetilo se unieron al grupo de la alizarina sintética, índigo sintético y colorantes azoicos. Estos últimos fueron fabricados a partir de aminas aromáticas apropiadas. Los colorantes azoicos son uno de los tipos de colorantes más usados hoy en día. Se emplean como colorantes de ropa y comida, y como pigmentos para pinturas. También, se usan en tintas y algunos procesos de impresión a color.

Los colorantes azoicos básicamente tienen la siguiente estructura:

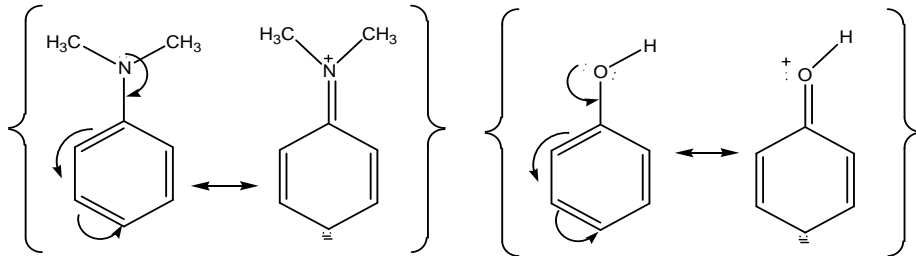


La unión N=N se conoce como grupo azo, un fuerte cromóforo que confiere un color brillante a estos compuestos. Para producir un colorante azoico se trata una amina aromática primaria con ácido nitroso, lo que origina una sal de diazonio como intermediario. Este proceso se llama diazoación:



La sal de diazonio es un intermediario electrofílico (deficiente de electrones), por lo que un compuesto aromático activado puede reaccionar con

ella. Los compuestos aromáticos más empleados para este fin son las aminas aromáticas y los fenoles.



La adición de una amina o un fenol a una sal de diazonio, se conoce como reacción de acoplamiento y se lleva a cabo de la siguiente manera:

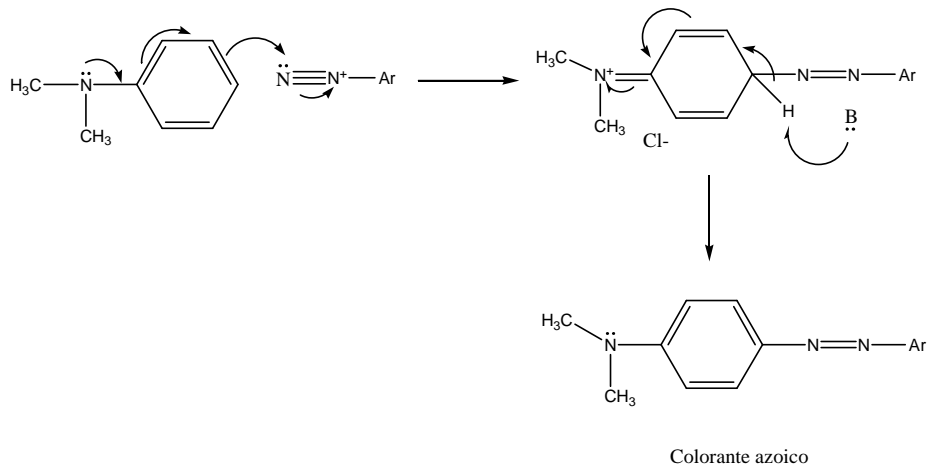


Figura 6. Obtención de un colorante azoico

Los colorantes azoicos son el grupo de colorantes sintéticos más importante y numerosos, originando una gama en tonalidades de amarillo, anaranjado, rojo, azul y café.

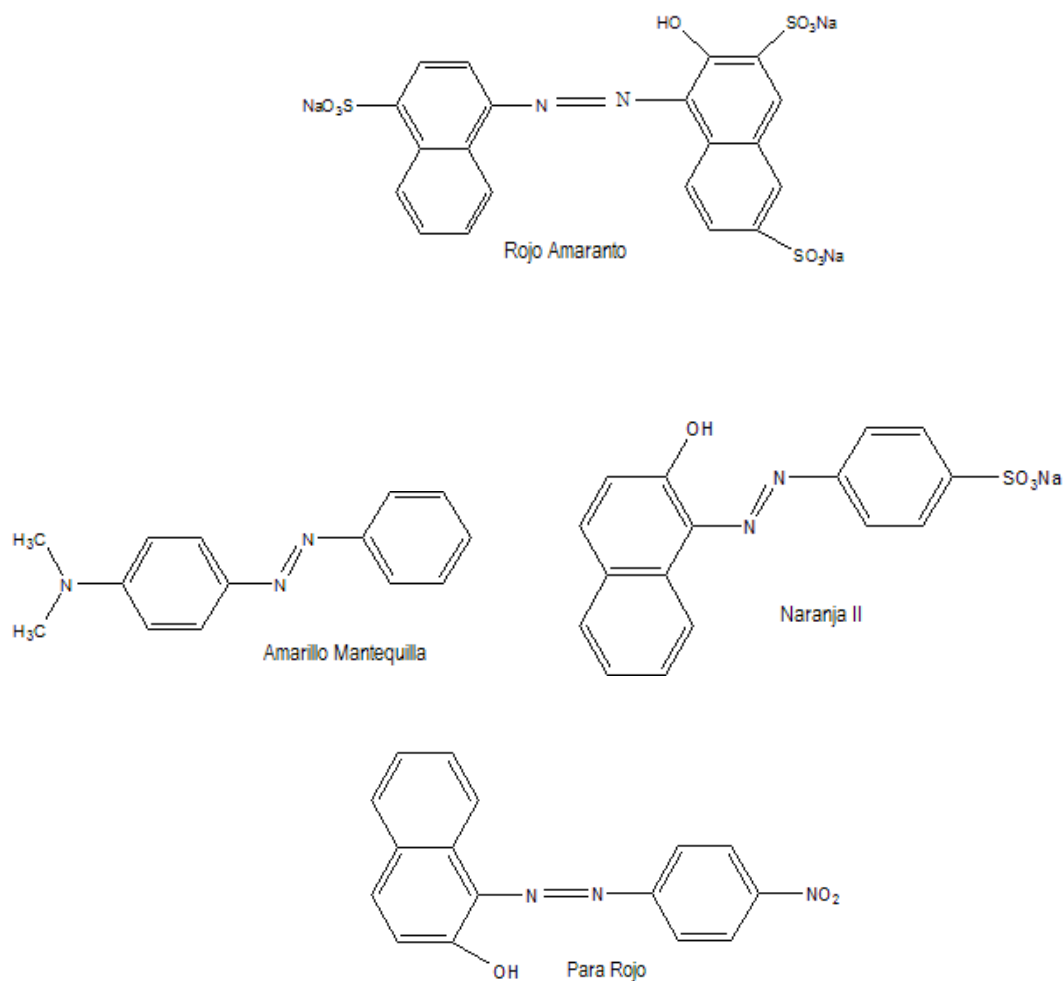
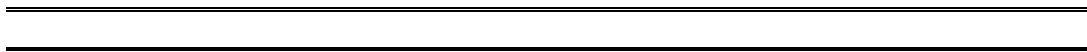


Figura 7. Estructuras de colorantes azoicos

2.3 AZOPOLÍMEROS

2.3.1 Síntesis de Azopolímeros⁴⁻¹¹

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. Algunos 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 opto-fotónicas dado que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.^{3,4}

La cadena principal flexible más común es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar (μ), que poseen grupos donador-aceptor, entre 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 azopolímero sintetizado de este tipo contenía unidades de Rojo Disperso-1 (Figura 8) por ser éste un compuesto comercial.³

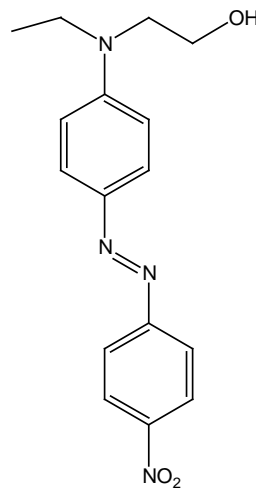


Figura 8. Estructura del Rojo Disperso-1

Más tarde se encontró que al reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo se obtenía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. De esta manera, se desarrolló la serie de azopolímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 9, 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.^{3, 11}

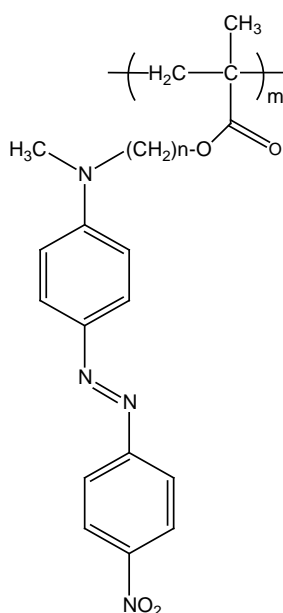


Figura 9. Estructura de un polímero de la serie pnMAN

2.3.2 Movimientos Fotoinducidos ^{3, 5-8}

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor, 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 ocurre a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de manera 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 lineal polarizada modulada a diferentes intensidades. ^{3, 5-8}

2.3.2.1 La Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno ⁵

El azobenceno puede considerarse como un material fotocromático (que cambia de color al ser irradiado con luz) ya que tiene dos isómeros el *trans* y el *cis*-azobenceno (Figura 10) 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 π - π^* del grupo azo (N=N) y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición n- π^* del mismo (Figura 11a). En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización reversible *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio de color no es notable dada la más baja absorción del isómero *cis*; segundo, ya que 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 11b). La ilustración esquemática de la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno se muestra en la Figura 11.

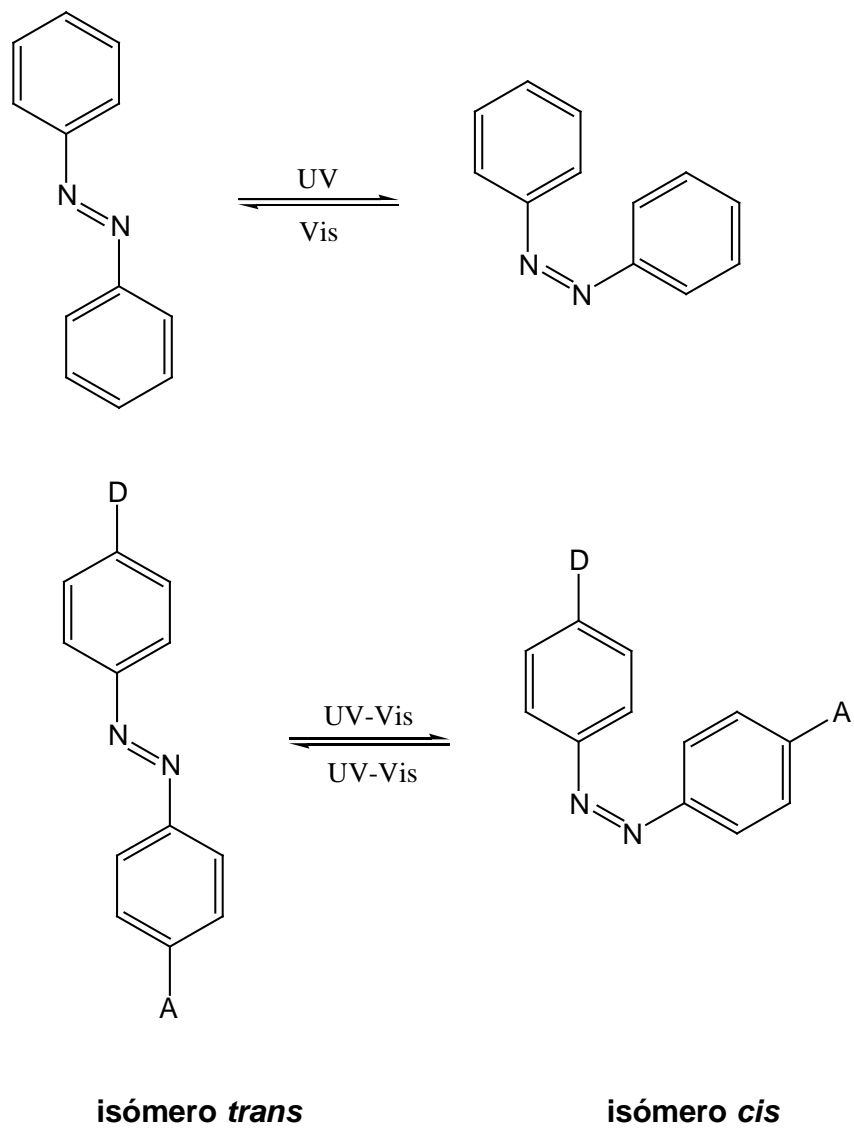


Figura 10. Estructura de los dos isómeros del azobenceno

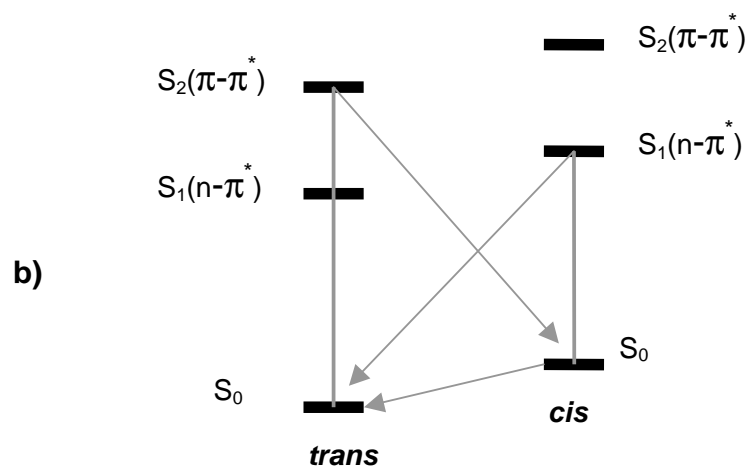
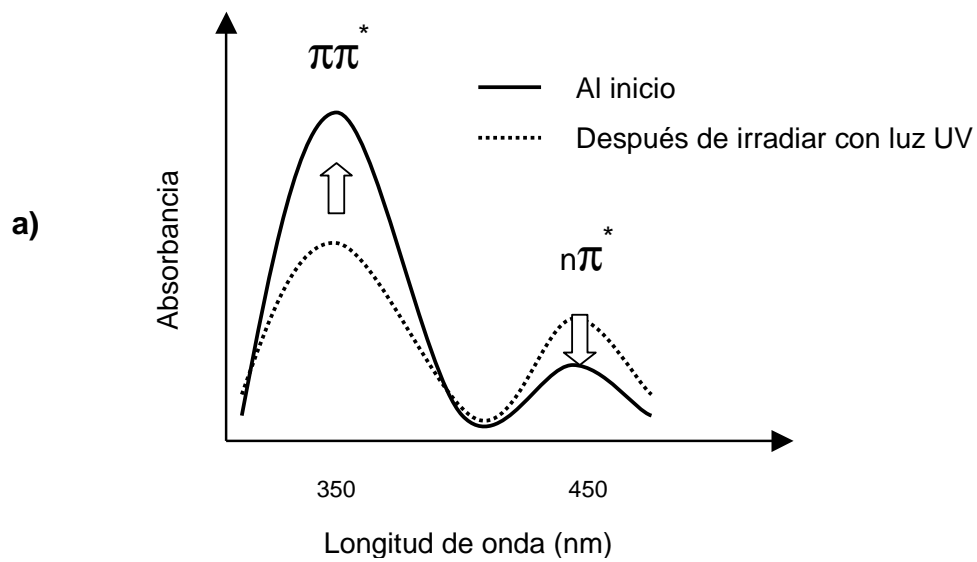


Figura 11. Diagrama de energía para la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres categorías, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.⁵ La primer categoría, “azobencenos” presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ y el tiempo de vida media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En la segunda categoría, “aminoazobencenos”, existe una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es mucho más corto. La tercer categoría, “pseudoestilbenos”, 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 12) 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).

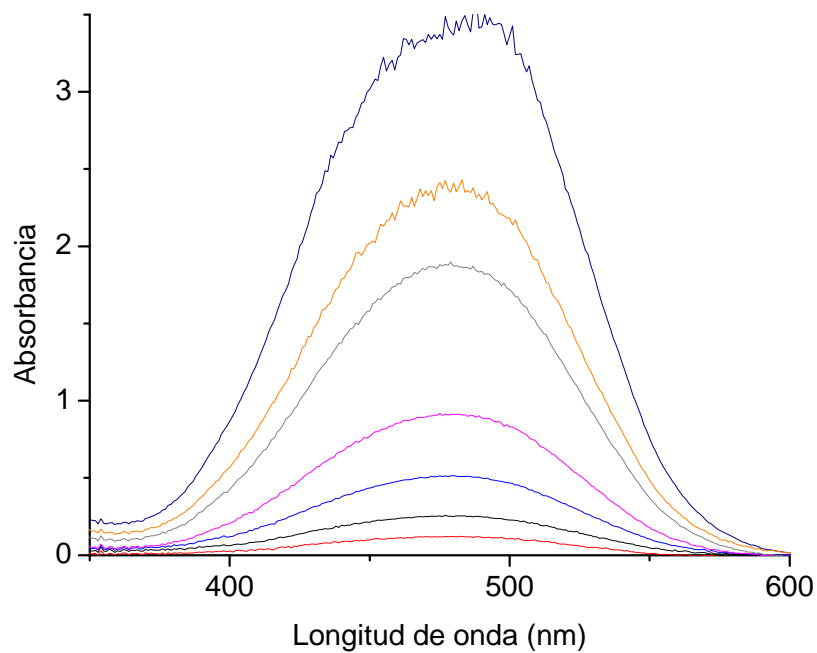


Figura 12. Espectro de absorción para un azobenceno del tipo pseudoestilbeno

2.4 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS ¹²⁻¹⁶

En ingeniería química se emplean altas temperaturas y en ocasiones 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 distintas presiones y sin importar si la muestra esta en estado sólido, líquido o gaseoso, pero sobre todo, sin el uso de un catalizador.

2.4.1 Radiactividad ¹³

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. También, 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, apareció 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 partículas alfa (α), beta (β) y gamma (γ).

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 decaimiento radiactivo es un proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía y convirtiéndose en algún otro elemento o bien en un isótopo.

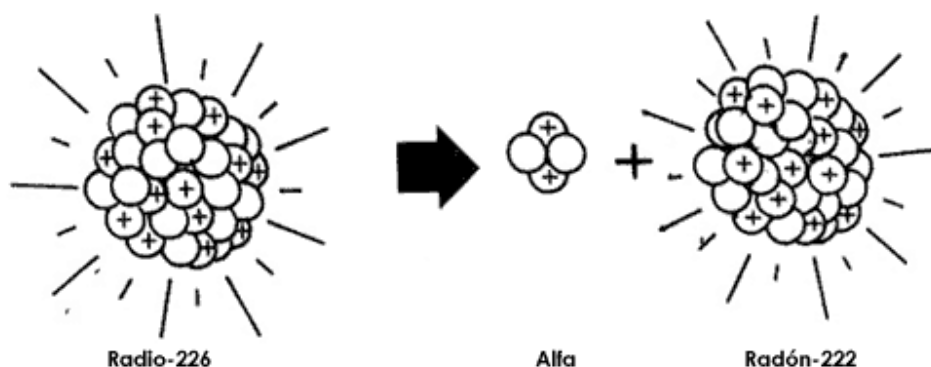


Figura 13. Decaimiento alfa del radio 226

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 como fotones cuando son considerados 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.

2.4.2 La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen¹⁶

Las radiaciones nucleares alfa, beta y gamma se caracterizan por el diferente poder de penetración en la materia que posee cada una de ellas. 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 de aproximadamente 1mm 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 14).

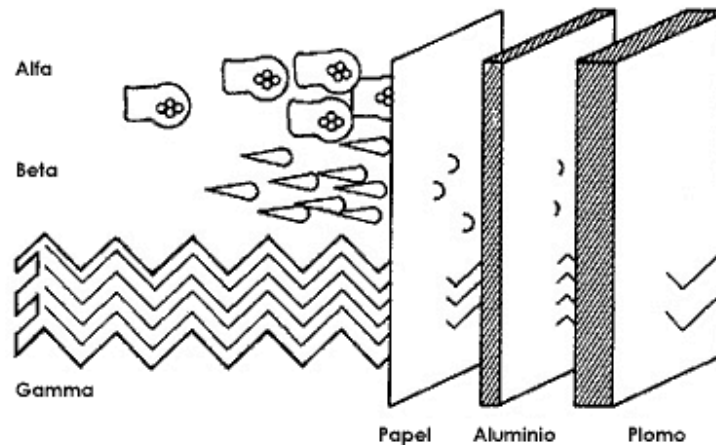


Figura 14. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta sí la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

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, interactúan 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 15). En este proceso también se liberan electrones que 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 16). El átomo queda así con un exceso de energía y puede volver a su estado original básico emitiendo la energía sobrante en forma de luz.

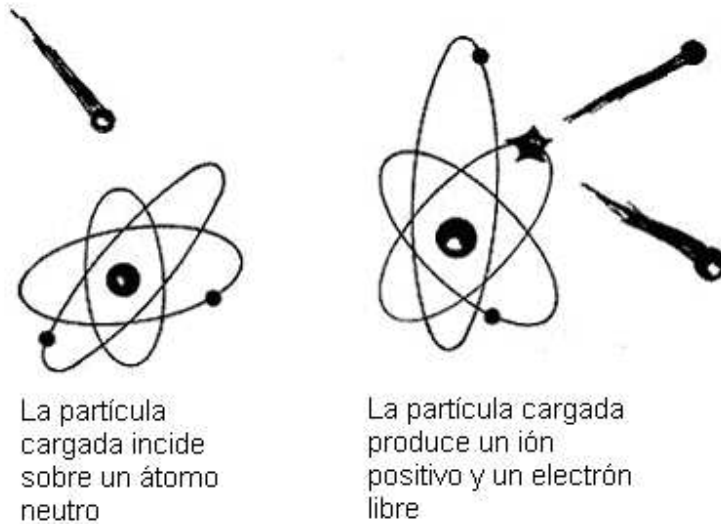


Figura 15. Fenómeno de ionización.

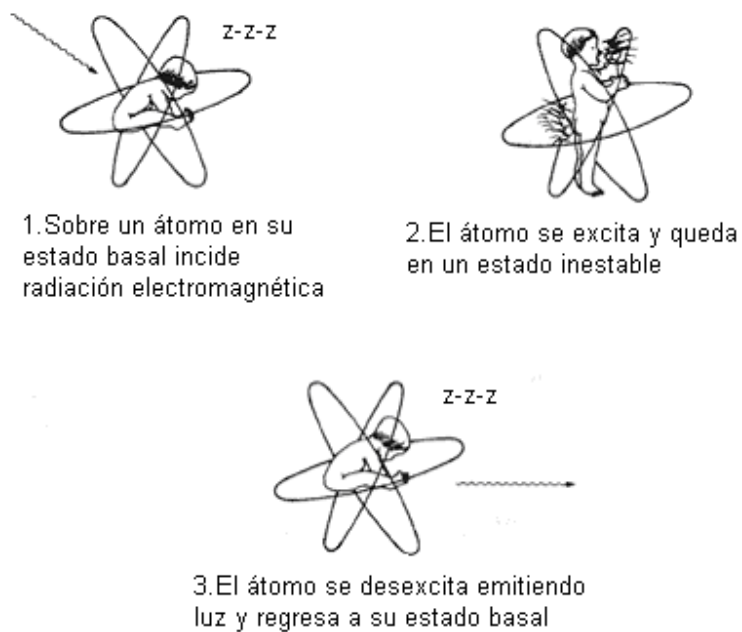


Figura 16. Fenómeno de excitación.

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. A pesar de que la radiación gamma no tiene carga ni masa y su poder de penetración en la materia es muy grande, esta radiación puede producir otros tres fenómenos, denominados efecto Compton, efecto fotoeléctrico y creación de pares (Figura 17). El efecto Compton ocurre cuando la radiación no es absorbida totalmente al chocar con un electrón el rayo se desvía ampliando su longitud de onda y aumentando su probabilidad de choques con otros electrones a los cuales se puede transmitir su energía, el rayo dispersado puede sufrir varias colisiones debido a su efecto fotoeléctrico, aquí también puede haber emisión de rayos X o la producción de un electrón Auger si un electrón cercano al núcleo es lanzado. El efecto fotoeléctrico se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética es de baja energía y ésta es totalmente absorbida por la materia, como resultado un electrón es lanzado fuera del átomo (fotoelectrón) desde una órbita exterior del núcleo, el fotón pierde energía causando la producción de pares iónicos y la vacante del orbital es ocupada por un electrón cercano al núcleo que es expulsado y se conoce como electrón Auger. Y por último, la creación de pares cuando la energía del rayo es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas β , una positiva y la otra negativa. 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.

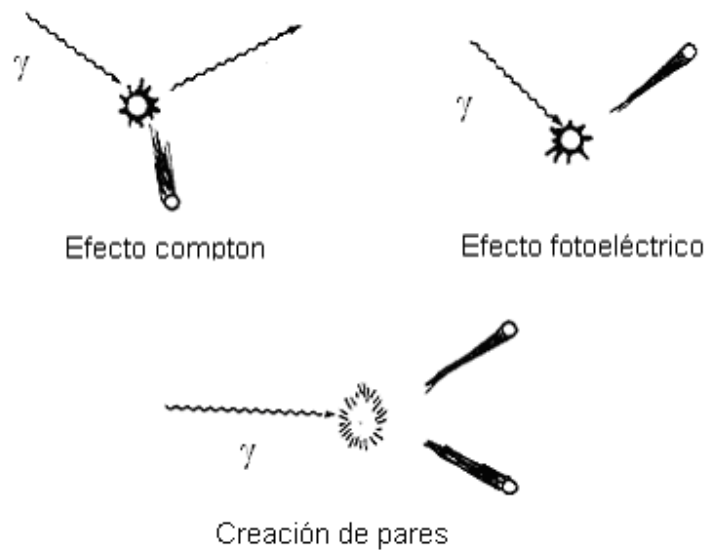
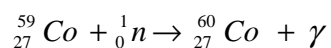


Figura 17. Tres fenómenos provocados por la radiación gamma.

2.4.3 Fuentes de radiación γ ¹⁵

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

El ^{60}Co y menos frecuentemente el ^{137}Cs se usan 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 de espesor en el material.

GAMMABEAM 651PT.

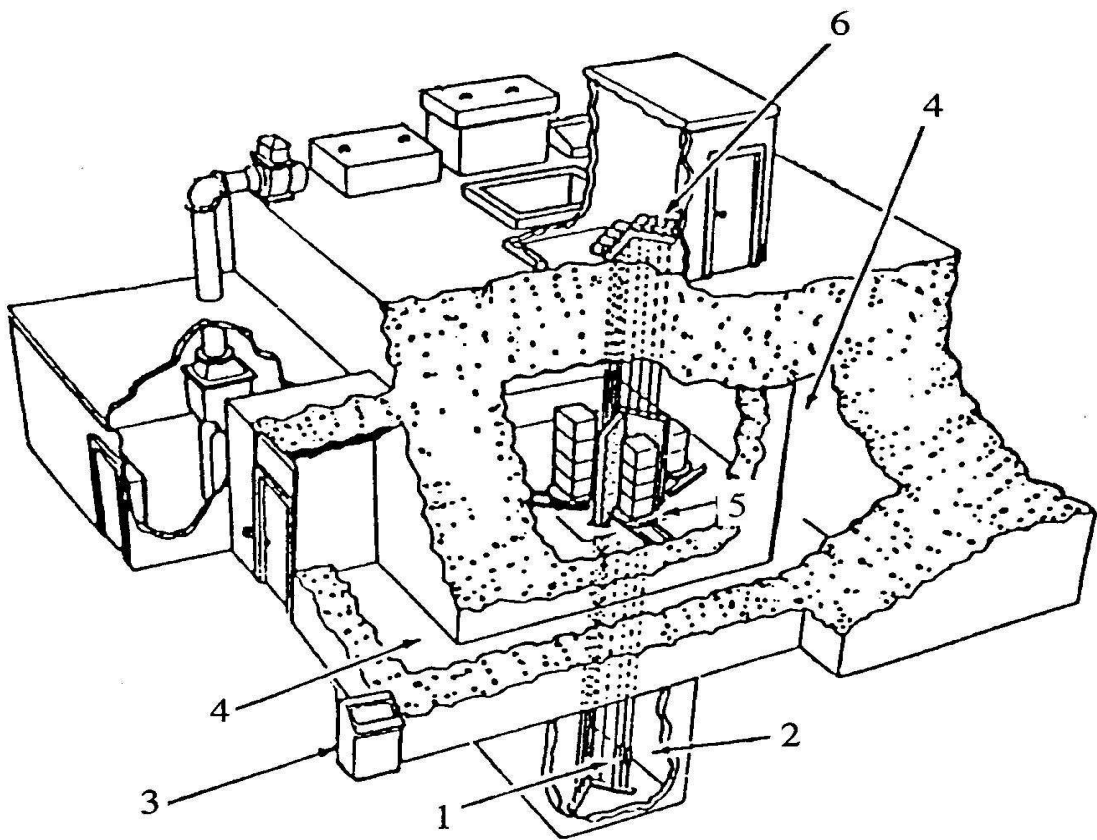


Figura 18. Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador Gammabeam 651PT.

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.

2.5 COPOLÍMEROS ¹⁴

Un copolímero, es un polímero con dos o más unidades repetitivas diferentes. Se obtiene por la formación de enlaces entre dos o más monómeros diferentes durante el proceso de polimerización. Existen varios tipos:

Aleatorios

En los copolímeros aleatorios existe una secuencia definida entre los monómeros que lo conforman. Se pueden formar cuando el proceso de copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

ABBABBABAAABABAA

Alternantes o Regulares

Los alternantes presentan una secuencia alternada regular de los dos monómeros constituyentes. Los monómeros que se polimerizan iónicamente son factibles de formar este tipo de copolímero. Al igual que los aleatorios el copolímero resultante no tiene las mismas propiedades que las de sus homopolímeros.

ABABABABABABABAB

Bloque

Los de bloque se forman con la unión de dos bloques de monómeros diferentes. A diferencia de los anteriores, el copolímero sí presenta las mismas propiedades de los homopolímeros que los constituyen.

AAAAAAAAABBBBBBBB

Injerto

Un copolímero de injerto se obtiene por la modificación de un polímero agregando cadenas de un monómero diferente. Presentan todas las propiedades de los homopolímeros que los conforman. El polímero al que se le realiza el injerto se le conoce como sustrato o soporte.

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
|
BBBB

2.5.1 Métodos de Copolimerización de injerto ¹⁵⁻¹⁶

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 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 pueda 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 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·) 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 es que los hidroxi-radicales ($\cdot\text{OH}$) inducen la homopolimerización del monómero.

2.5.1.1 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.

2.5.1.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres

En el caso del método directo, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia (Figura 19):

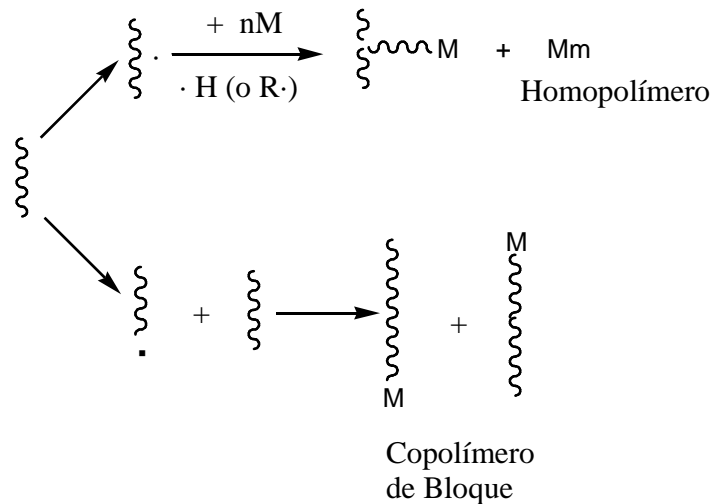


Figura 19. Mecanismo de injerto vía radicales libres

a) Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ ultravioleta y rayos X, algunas veces partículas α o β .

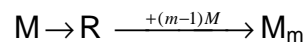
b) Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

c) Terminación

Existen dos tipos: la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

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 20). 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 20a 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 el copolímero de injerto. No obstante, simultáneamente se forma un homopolímero en la solución.

La Figura 20b 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.

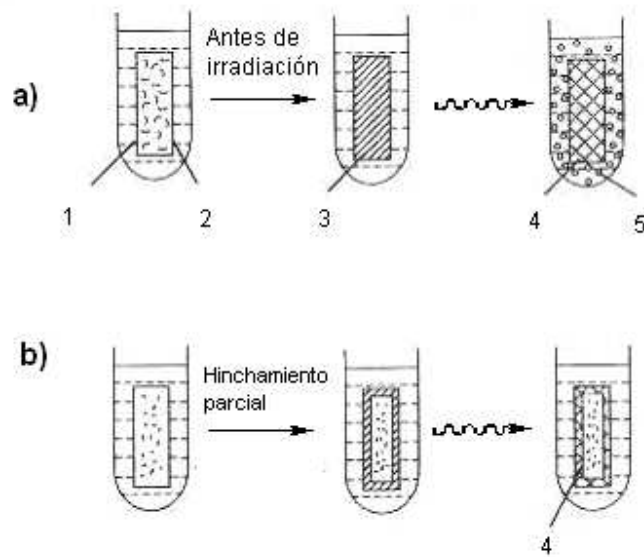


Figura 20. Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero

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.

Parte Experimental

3.1 CONDICIONES GENERALES

Todos los disolventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y la mayor parte de ellos se utilizaron como se recibieron. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Paragon modelo 500 Perkin Elmer con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), con cristal de selenuro de zinc. Los espectros de absorción de los azopolímeros se registraron en un espectrofotómetro Cary 100 Scan Varian de doble haz, utilizando unas celdas para sólidos de aluminio pulido. 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 mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), de 20 a 200°C. Las TGA de los polímeros se registraron en un aparato Hi-Res TGA-2950 Instrument y las DSC en un equipo DSC-2910 Instrument, empleando en ambos casos una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

En cuanto al modelado molecular y las optimizaciones de geometría, éstos se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. Se utilizó 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.

3.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS ¹⁷⁻¹⁹

De acuerdo a trabajos anteriores, el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales es el método directo, por lo que la síntesis de los polímeros injertados se realizó con esta metodología.

Se hizo reaccionar una película de polietileno comercial de baja densidad en presencia de cloruro de acrilato como agente injertante. Los prepolímeros injertados se esterificaron satisfactoriamente en presencia del colorante RD-1 para dar los azopolímeros deseados. El proceso de injerto se realizó empleando una fuente de radiación gamma como medio promotor.

3.2.1 MATERIALES

Se utilizaron películas de polietileno de baja densidad con 62% de cristalinidad de PEMEX. Las películas poseen un espesor promedio de 0.08mm, y se lavaron con metanol y se secaron a vacío antes de ser utilizadas.

Se usó cloruro de acrilato (AC) como monómero con una pureza del 96%, el cual se secó y destiló a vacío para eliminar el inhibidor, impurezas y principalmente la humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical. Para funcionalizar el injerto, se usó el colorante azoico Rojo Disperso 1 (RD-1), proporcionado por Aldrich, conteniendo un 95% del colorante.

Los disolventes utilizados fueron dicloroetano, tolueno y metanol marca Baker, los cuales se secaron con CaCl_2 , CaSO_4 y CaCl_2 respectivamente. Luego se llevó a cabo una destilación simple.

Abreviaturas usadas

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

3.2.2 Preparación de la matriz polimérica

Metodología para preparar un copolímero de injerto con cloruro de acrililo (AC)
AC-g-PE

1. Cortar las películas de PE a una medida de 1 x 5 cm.
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 12 h.
5. Una vez secas pesar las películas de PE, para hacer las ampolletas.

3.2.3 Purgado de las ampolletas

Con el fin de evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, oxígeno e impurezas contenidas en el aire a través del proceso de desgasificación, el cual consiste en congelar el sistema película-solución con nitrógeno líquido seguido de la eliminación del aire residual usando vacío, repitiendo este proceso como mínimo cinco veces, para finalmente sellar las ampolletas

Para la preparación de las ampollitas con el polietileno se utilizaron soluciones 50% v/v de AC ^{d&d} en Tolueno ^{d&d} (50:50). Se encendió la bomba de vacío 30 minutos antes de comenzar a trabajar. Todo el trabajo se realizó en la campana con extracción:

Metodología:

1. Introducir el tolueno en la ampollita.
2. Una vez que se tiene el tolueno en cada ampollita, agregar el AC en la ampollita.
3. Congelar el líquido de cada una de las ampollitas 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 y repetirlo 5 veces.
7. Sellar las ampollitas con el soplete.

3.2.4 Procedimiento de Injerto

1. Irradiar las ampollitas en la fuente ⁶⁰Co (Fuente Gamma-Beam 651PT), con intensidades de 4.1kGy/h, variando la dosis absorbida de 1, 2, 4 y 5kGy.

GAMMA-BEAM 651PT

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

La razón de dosis es:

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

-
-
2. Se abren las ampollitas e inmediatamente se colocan en un frasco con 1,2-dicloroetano destilado, agitando aproximadamente por 24h, para retirar el homopolímero adherido a la película.
 3. Una vez concluido este tiempo las películas de PE se lavan con 1,2-dicloroetano limpio.
 4. Se prepara una solución de RD-1 en 1,2-dicloroetano. Se sumergen las películas de PE en las disoluciones durante 12 horas con agitación constante.
 5. Se extrae la película de la solución anterior y se sumerge en dicloroetano, agitando por varias horas, cambiando la solución varias veces hasta que ésta quede incolora.
 6. Se sacan las películas del dicloroetano y se secan al vacío por 24h.
 7. Se pesan las películas.
 8. Se calcula el % de injerto por medio de gravimetría, empleando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Injerto} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) * 100$$

donde: M_f = masa final

M_i = masa inicial

9. Se continúa con la caracterización.

Resultados y Discusión

4.1 ESQUEMA DE REACCIÓN

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron una serie de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de Rojo Disperso-1 (RD-1). La síntesis de dichos polímeros se llevó a cabo de acuerdo al siguiente esquema de reacción (Figura 21):

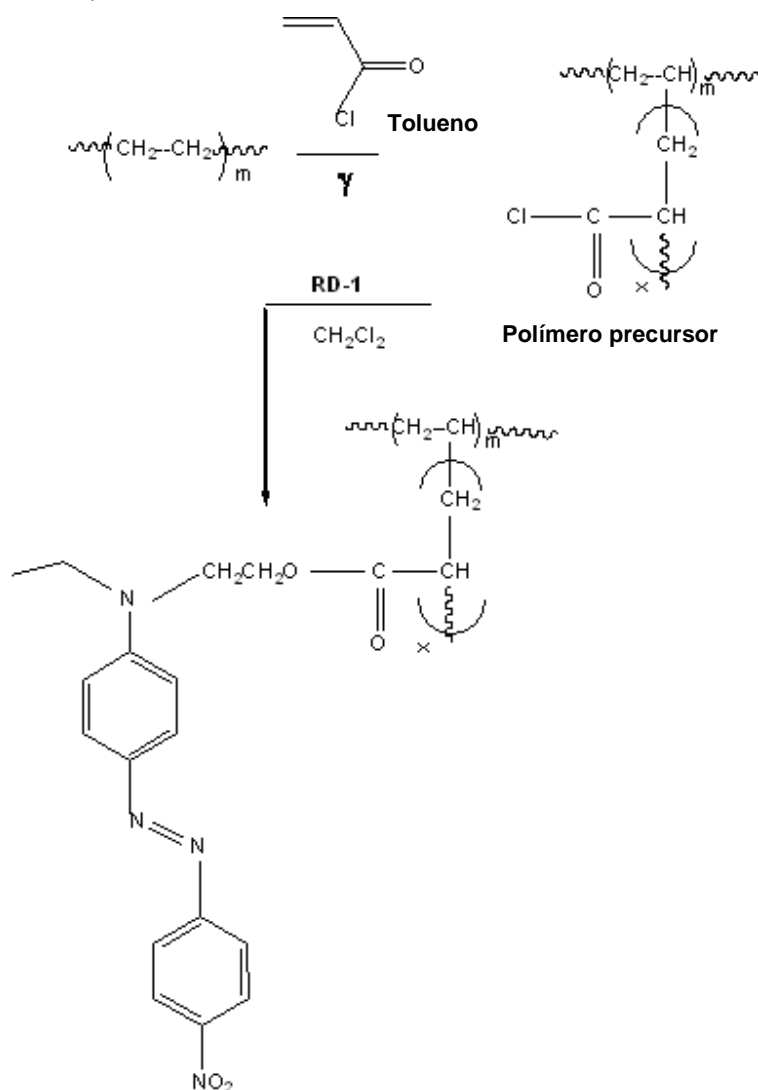


Figura 21. Síntesis de un azopolímero de injerto con unidades de RD-1

Inicialmente, una serie de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) se irradiaron en presencia de cloruro de aciloilo disuelto en tolueno con radiación gamma para dar lugar a un polímero precursor injertado con ramificaciones de policloruro de aciloilo (AC-g-PE). Dicho polímero precursor se hizo reaccionar con el colorante azoico Rojo Disperso-1 (RD-1) disuelto en dicloroetano para dar el azopolímero de injerto esperado (AC-g-PE-RD-1), vía una reacción de esterificación. Las películas de polietileno se irradiaron utilizando dosis de 1, 2, 4 y 5 kGy para dar los polímeros correspondientes: AC-g-PE-RD-1-1kGy, AC-g-PE-RD-1-2kGy, AC-g-PE-RD-1-4kGy y AC-g-PE-RD-1-5kGy.

4.2 MODELADO MOLECULAR

Se optimizaron las geometrías del colorante azoico utilizado en este estudio RD-1, así como la de un dímero modelo que simula un segmento del azopolímero de injerto que se obtendría con este colorante. Para ello, se utilizó el programa Hyperchem, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. El resultado de la optimización de geometría para el RD-1 se muestra en la Figura 22.

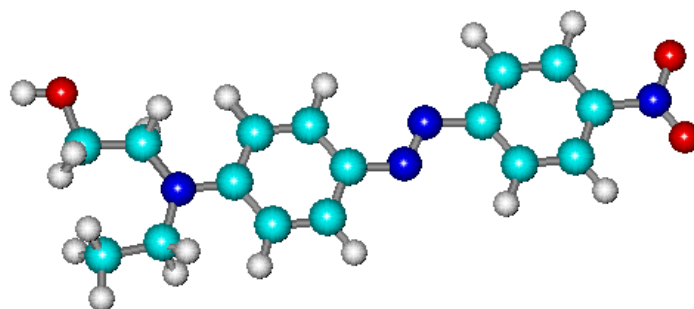


Figura 22. Optimización de la estructura del colorante RD-1

Tabla 1. Propiedades del colorante RD-1 optimizado.

Propiedades	Método Semiempírico	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-94086.88	-85297.84
Energía de enlace [kcal/mol]	-4238.548	-4273.563
Calor de formación [kcal/mol]	64.20509	29.18943
Energía electrónica [kcal/mol]	-598783.4	-585440.1
Energía nuclear [kcal/mol]	504696.6	500142.2
Momento dipolar [D]	10.51	7.928
HOMO [eV]	-8.409492	-8.722247
LUMO [eV]	-1.422298	-1.543955

Como se puede observar, la molécula del colorante RD-1 tiende a alinearse a la planaridad. Las principales propiedades fisicoquímicas del RD-1 se muestran en la Tabla 1. RD-1 presenta un momento dipolar elevado ($\mu = 7.928$ D, PM3) debido a la presencia de grupos donador aceptor en la molécula, en este caso se trata de un azobenceno amino-nitro sustituido.

Se optimizó la geometría de un dímero modelo que contiene unidades de RD-1 incorporadas a un segmento de diacrilato, utilizando los métodos semiempíricos AM1 y PM3. La geometría optimizada para este dímero modelo se muestra en la Figura 23. Como puede verse, la cadena principal de poliácrlato tiende a torcerse y las unidades de RD-1 se alejan lo mas posible entre si para evitar interacciones estéricas.

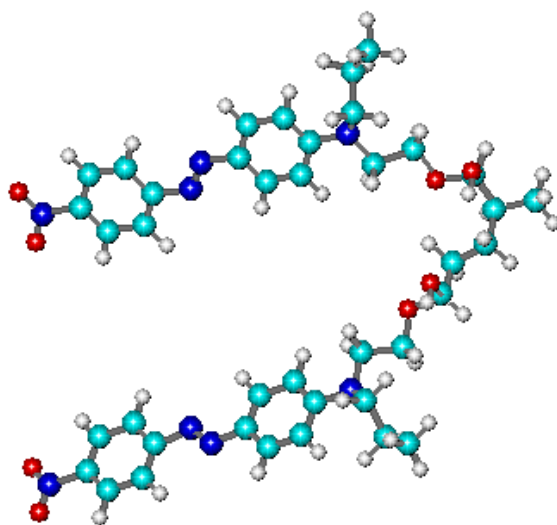


Figura 23. Dímero modelo que contiene unidades de RD-1.

Tabla 2. Propiedades del dímero modelo con el colorante RD-1.

Propiedades	Método Semiempírico	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-231077.2	-211002
Energía de enlace [kcal/mol]	-10833.01	-10867.19
Calor de formación [kcal/mol]	-11.83996	-46.01719
Energía electrónica [kcal/mol]	-2341631	-2310003
Energía nuclear [kcal/mol]	2110554	2099001
Momento dipolar [D]	14.33	16.13
HOMO [eV]	-8.957469	-8.728975
LUMO [eV]	-1.538976	-1.579444

Como se puede apreciar este dímero modelo presenta un momento dipolar muy elevado comparado con el del colorante RD-1, alcanzando un valor de $\mu = 16.13$ D, calculado por el método PM3.

4.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS

En la Figura 24 se puede apreciar el porcentaje de RD-1 incorporado en el copolímero de injerto del cloruro de acrililo en polietileno en función de la dosis de irradiación a una intensidad de 4.1 kGy/h, usando una concentración al 50 % de AC en tolueno y a una concentración de 0.01 M del RD-1. En esta gráfica observamos que se obtiene el máximo injerto del RD-1 a una dosis de 2 kGy, sin que se vea afectada por la homopolimerización del cloruro de acrililo, por ello se eligió trabajar a esta dosis de radiación.

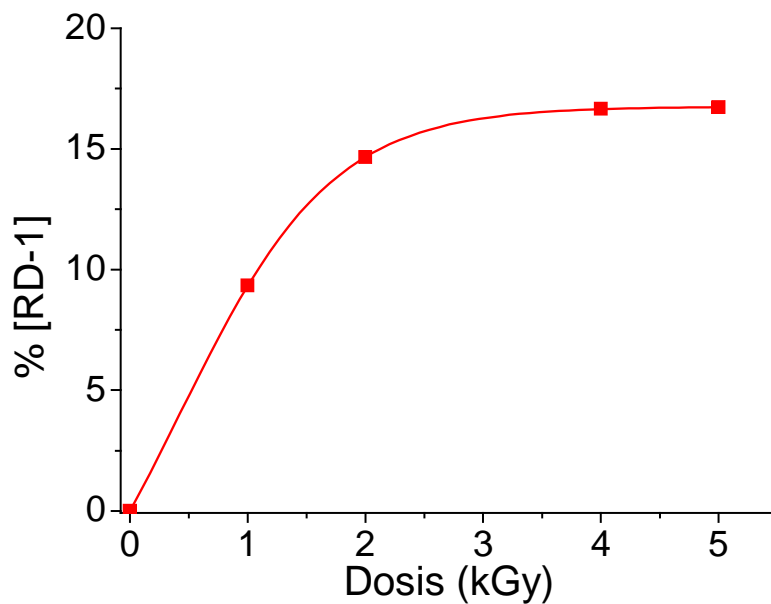


Figura 24. AC-g-PE en soluciones al 50 % de AC en tolueno esterificado con RD1 a una intensidad de 4.1 kGy/h y una [RD1] = 0.01 M

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). El espectro infrarrojo FTIR del polietileno sin injertar PE se tomó como patrón de referencia (Figura 25).

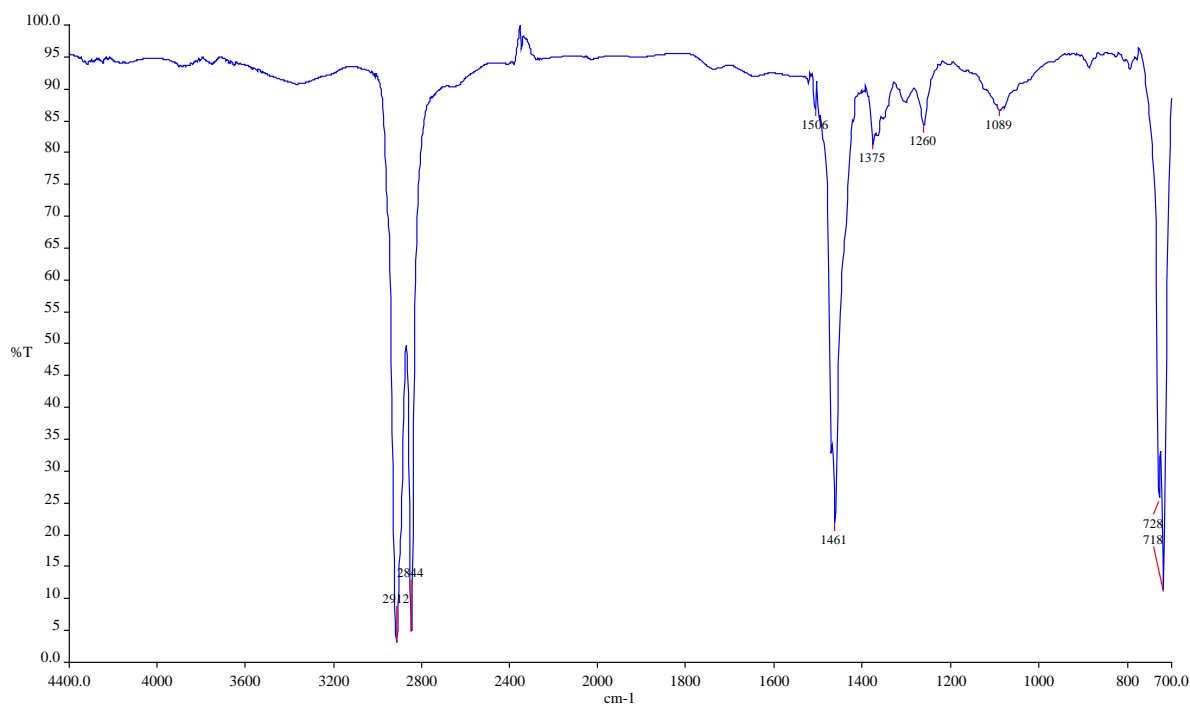


Figura 25. Espectroscopia de Infrarrojo para la matriz polimérica del PE.

El espectro FTIR del polietileno sin injertar muestra una banda 2912 cm^{-1} (stretching) debido a los enlaces C-H presentes en las cadenas de polietileno. Además, se observa una banda adicional 1461 cm^{-1} característica de los grupos CH_2 de este polímero.

El espectro FTIR del azopolímero de injerto AC-g-PE-RD-1-4KGy (Figura 26, espectro azul), mostró una banda a 2913 cm^{-1} debida a los grupos CH_2 y CH_3 presentes en la cadena lateral del colorante y en el polietileno. Además, se observaron una serie de bandas a 1734 cm^{-1} (C=O del éster), 1598 cm^{-1} (C=C aromático), 1515 cm^{-1} (NO_2), 1461 cm^{-1} (CH_2). La banda del grupo azo (N=N) se

encuentra encubierta por la banda que aparece a 1461 cm^{-1} . Además se observan bandas adicionales a 1336 cm^{-1} (C-N), 1247 y 1163 cm^{-1} (C-O) y 824 cm^{-1} (=C-H, fuera de plano).

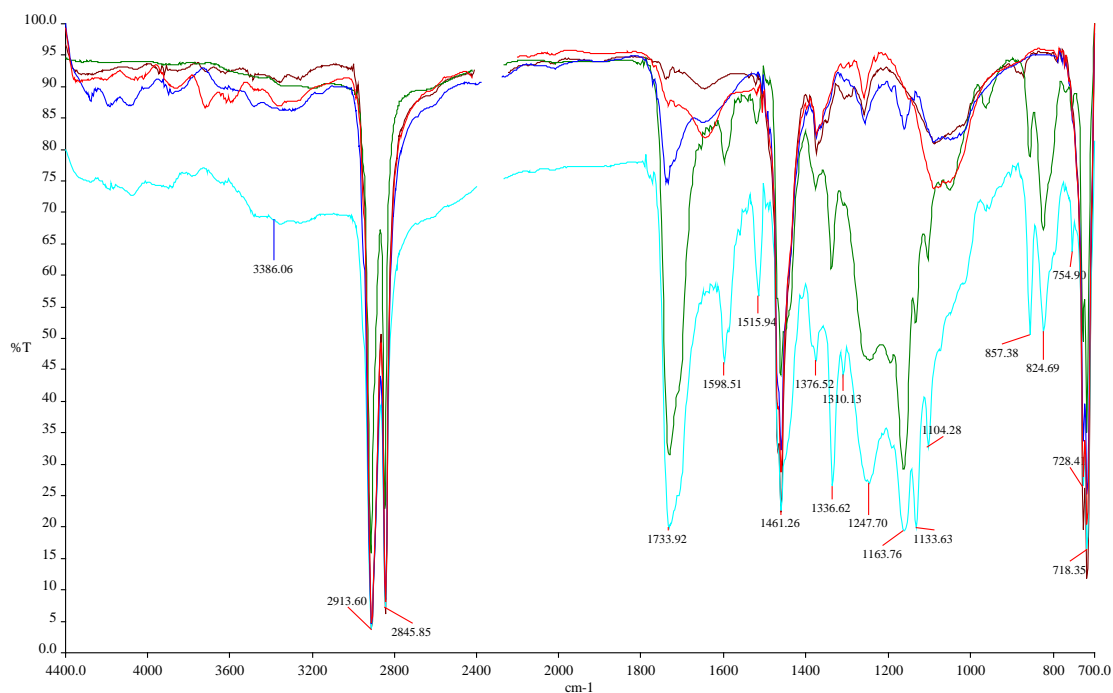


Figura 26. Espectroscopía de Infrarrojo para las muestras injertadas con el colorante RD-1 en solución.

Los espectros FTIR de los demás polímeros injertados son muy parecidos y solo cambia la intensidad de las bandas de acuerdo con la dosis empleada, ya que poseen diferente porcentaje de injerto.

4.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA ¹⁷⁻¹⁸

Se estudiaron las propiedades térmicas de los polímeros injertados obtenidos, así como la del polietileno sin injertar mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) (de 20 a 800°C), y mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (de 20 a 200°C).

El análisis termogravimétrico del polietileno sin injertar (Figura 27), mostró que este polímero es termoestable hasta aproximadamente 400°C con un valor de T_{10} (Temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso) de 440 °C. Este polímero presenta una degradación drástica en el rango comprendido entre 400-475 °C, dejando 20% de remanentes a esta temperatura.

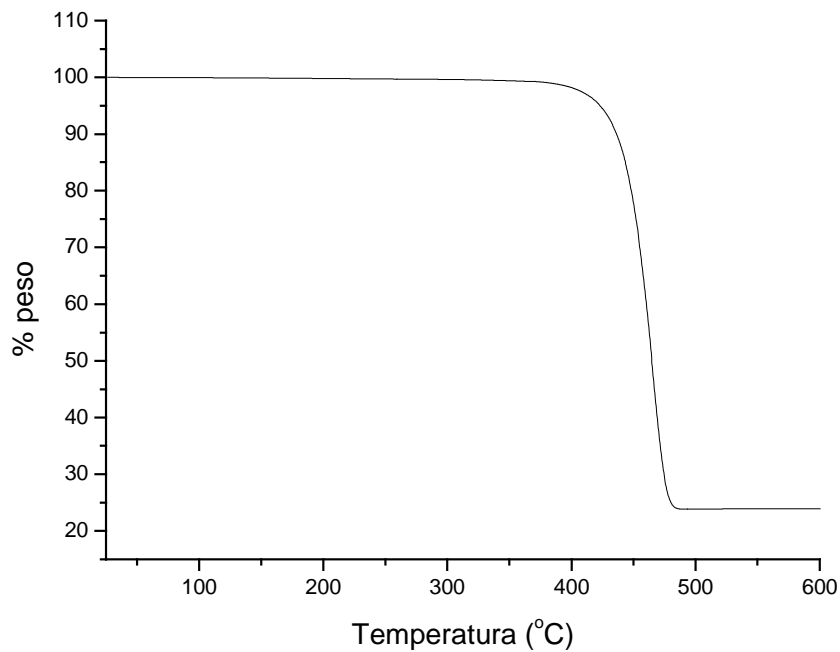


Figura 27. TGA de la matriz PE

La calorimetría de barrido diferencial del polietileno sin injertar (Figura 28) mostró un punto de fusión a 113.56 °C,

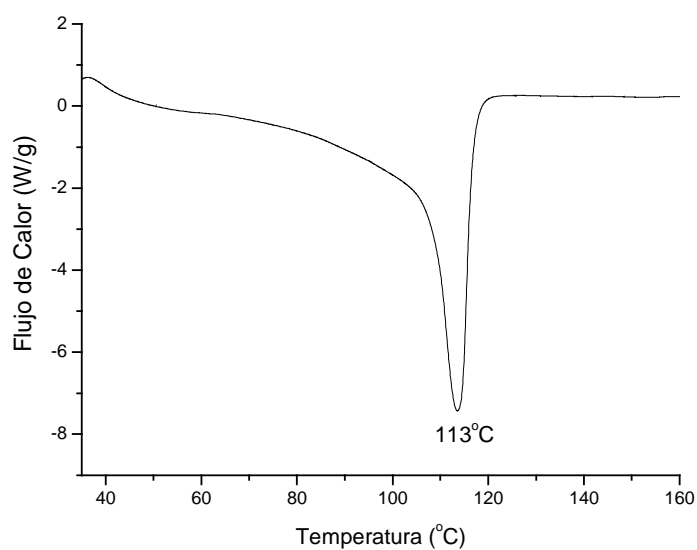


Figura 28. DSC de la matriz polimérica.

Se realizaron los análisis termogravimétricos para los polímeros injertados obtenidos a diferentes dosis de irradiación. Los polímeros mostraron ser termoestables hasta antes de 400°C y mostraron degradación casi total o total a 500°C. Por ejemplo AC-g-PE-RD-1-1kGy mostró un valor de $T_{10} = 430^{\circ}\text{C}$ (Figura 29).

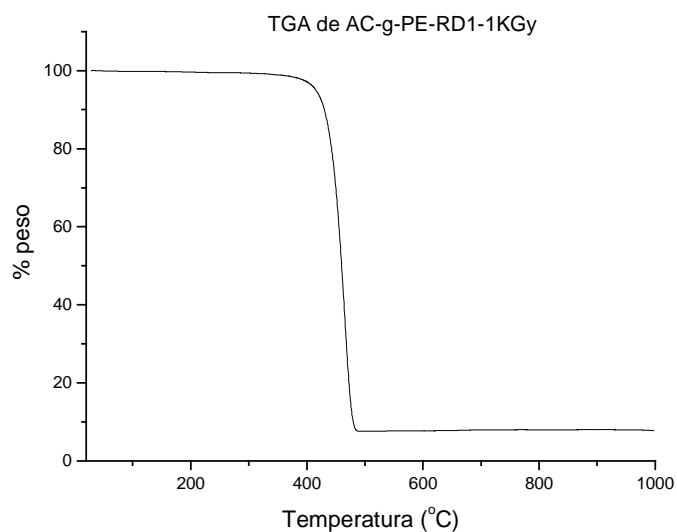


Figura 29. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-1-1kGy

De manera análoga, AC-g-PE-RD-1-2kGy presentó un comportamiento similar, solo que este polímero mostró un valor de $T_{10} = 423\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 30).

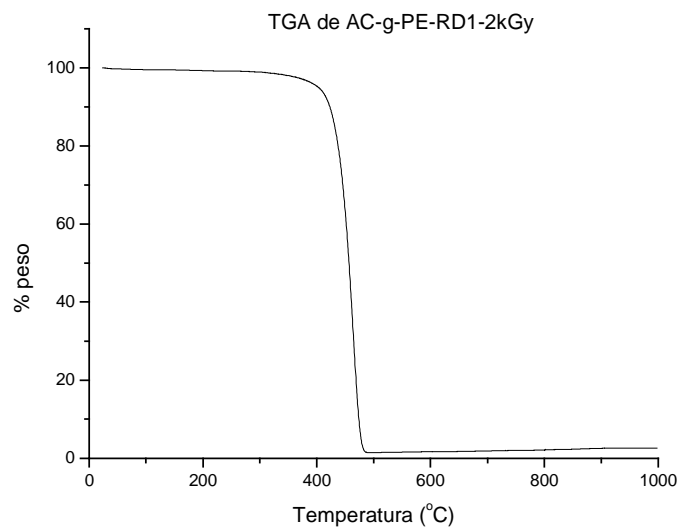


Figura 30. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-1- 2kGy

AC-g-PE-RD-1-4kGy mostró también un comportamiento parecido, pero en este caso el polímero presentó un valor de $T_{10} = 359\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 31).

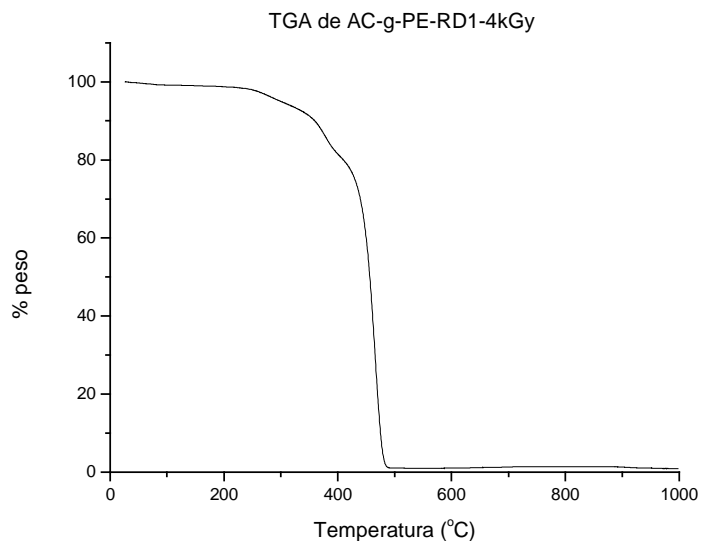


Figura 31. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-1- 4kGy

AC-g-PE-RD-1-5kGy mostró también un comportamiento parecido, pero en este caso el polímero presentó un valor de $T_{10} = 326 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 32).

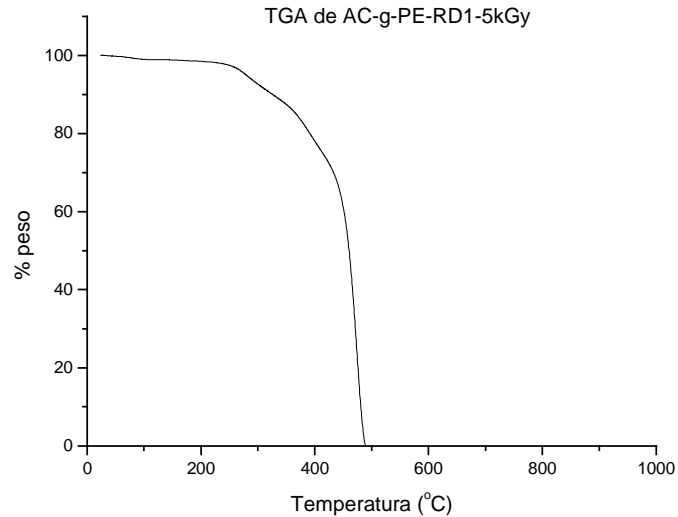


Figura 32. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-1- 5kGy

Como se puede apreciar, los polímeros injertados con unidades de azobenceno presentan menor estabilidad térmica que el polietileno sin injertar. Esto era de esperarse ya que el grupo azobenceno en sí presenta una baja estabilidad térmica, ya que el grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) es lábil y puede sufrir ruptura.

Se llevaron a cabo estudios de calorimetría diferencial de barrido para los diferentes polímeros obtenidos. Esto con el fin de estudiar los cambios de fase que tienen lugar en estos materiales. En las Figuras 33, 34, 35 y 36 se muestran las DSC de los polímeros AC-g-PE-RD-1-1kGy, AC-g-PE-RD-1-2kGy, AC-g-PE-RD-1-4kGy y AC-g-PE-RD-1-5kGy respectivamente.

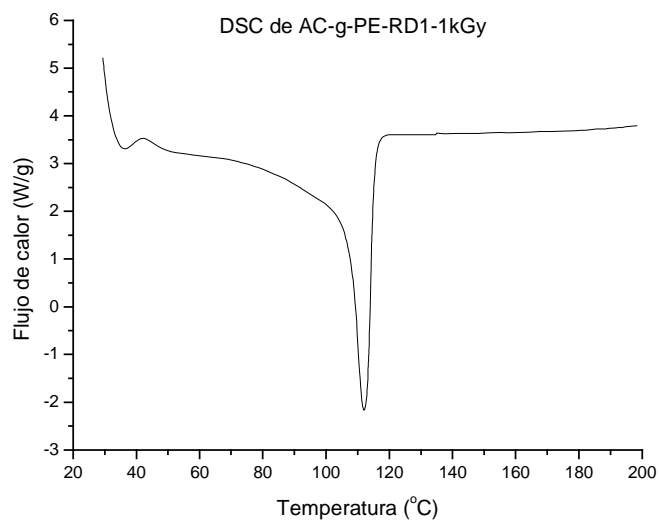


Figura 33. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-1-1kGy

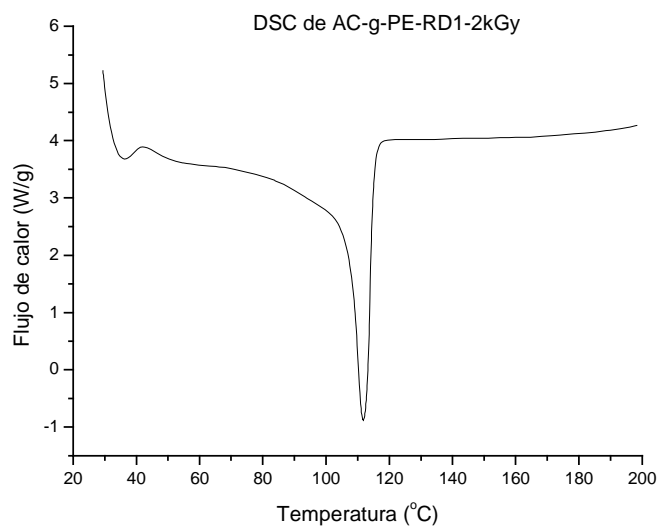


Figura 34. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-1-2kGy

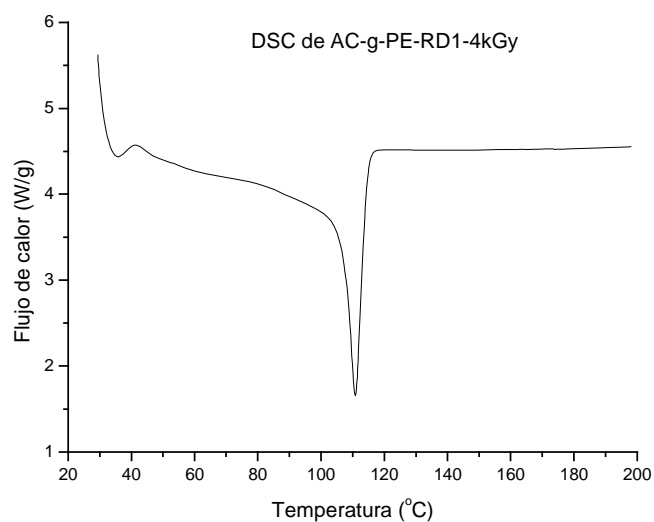


Figura 35. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-1- 4kGy

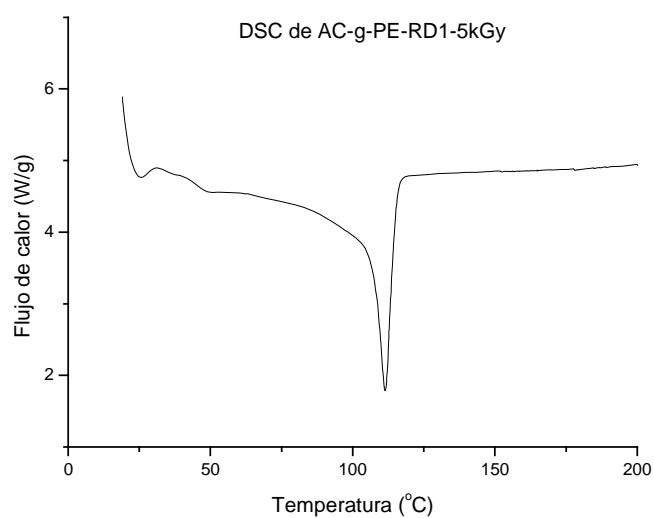


Figura 36. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-1-5kGy

Como se puede apreciar, todas las DSC de los polímeros presentan una endoterma alrededor de 112°C, la cual se puede atribuir a un punto de fusión de los azopolímeros obtenidos. Si comparamos este valor con el punto de fusión del polietileno sin injertar $T_m = 113.56^\circ\text{C}$ podemos apreciar que el punto de

fusión de estos azopolímeros de injerto es ligeramente más bajo. Así podemos concluir que la incorporación de grupos azobenceno en la matriz polimérica de polietileno, no modifica significativamente las propiedades térmicas de este material.

4.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS

Se estudiaron las propiedades ópticas de los polímeros obtenidos mediante espectroscopía UV-vis en estado sólido. Los espectros UV-vis de los polímeros AC-g-PE-RD-1-1kGy (1), AC-g-PE-RD1-2kGy (2), AC-g-PE-RD1-4kGy (3) y AC-g-PE-RD1-5kGy (4) se muestran en la Figura 37.

Los polímeros injertados AC-g-PE-RD-1 mostraron máximos de absorción a $\lambda = 471$ nm debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del grupo azobenceno. Es bien sabido que los azobencenos amino-nitro sustituidos pertenecen al tercer grupo de la clasificación de Rau ⁵ y presentan una sobreposición total de estas bandas. Como no se observa ningún hombro en esta banda, se puede deducir que no hay presencia de agregados de ningún tipo en estos azopolímeros. ²⁰⁻²¹

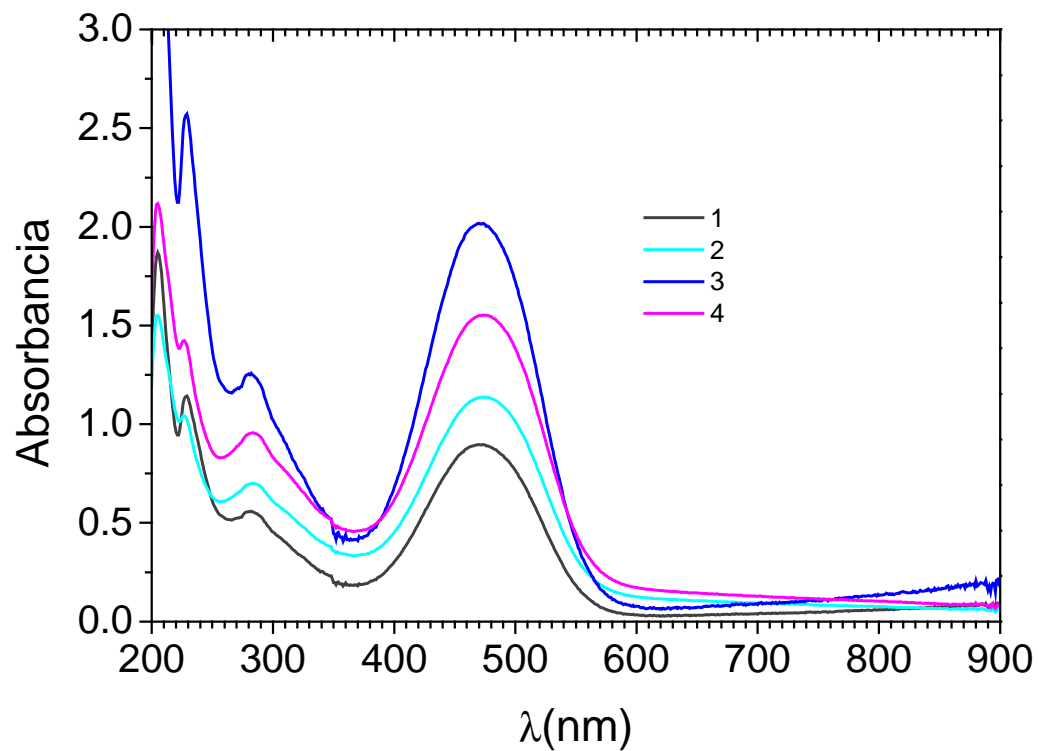


Figura 37. Espectro de absorción UV-visible para las muestras injertadas con el colorante RD-1 en solución.

Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de Rojo disperso -1 (RD-1) empleando dosis de 1, 2, 4 y 5 kGy: AC-g-PE-RD-1-1kGy, AC-g-PE-RD-1-2kGy, AC-g-PE-RD-1-4kGy y AC-g-PE-RD-1-5kGy.
- Al aumentar la dosis de radiación empleada aumenta el porcentaje de injerto de cloruro de acrililo en el polietileno usado como matriz. A dosis mayores (4 y 5 kGy) el porcentaje de injerto de cloruro de acrililo en la matriz de polietileno prácticamente no varía.
- La caracterización de las matrices injertadas mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) mostró las bandas características del polietileno, acrilato y el colorante azoico incorporado.
- Los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), mostraron que los polímeros injertados presentan propiedades térmicas muy parecidas a las del polietileno sin injertar. Siendo termoestables hasta aproximadamente 400°C y presentando un punto de fusión alrededor de los 112°C.
- En el espectro de absorción UV- visible los polímeros injertados con RD-1 mostraron una banda máxima de absorción alrededor de $\lambda = 471$ nm.

Referencias Bibliográficas

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
2. 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.
3. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
4. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
5. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
6. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
7. 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.
8. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
9. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.
10. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G.Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076

-
-
11. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, 36, 2680.
 12. Casabo Jaume, *Estructura at mica y enlace químico*, Ed. REVERT , España 1999.
 13. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radiois topos*, Ed. Porcia, Segunda edición, México 1993.
 14. M.P. Stevens, *Polymer Chemistry An Introduction*, Third Edition, Oxford University Press, USA 1999.
 15. R.L. Clough, S. W. Shalaby, *Irradiation of Polymers Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society, USA 1996.
 16. N. Betz, A. Le Mo l, *Ionizing radiation and polymers*, Elsevier Science B.V., Holanda 2001.
 17. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietil nglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2004.
 18. R. Salazar Morales, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetil nglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2005.
 19. L. Rivera Cadena, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de hexaetil nglicol" *Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo*, Facultad de Química UNAM, 2005.

20. F. Lagugné-Labarhet, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, 33, 6815.

21. G. Iftime, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.

Glosario

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.

Birrefringencia.

Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.

HOMO

Último nivel energético ocupado con electrones. HOMO por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO

Primer nivel energético vacío de electrones. LUMO por sus siglas en inglés (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

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.