

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.



Facultad de Química.

Lab. de Fenómenos de Superficie.

1er Seminario.

García García Luis Francisco.

030066578-1

Semestre 2005/2

Fecha de Entrega: 18-02-05



INGENIERO QUÍMICO



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.

Dedicatorias

Al Dr. José Francisco García y a la Maestra Silvia García Ríos por el apoyo recibido durante mi carrera, la confianza brindada aún en momentos difíciles y en especial por su cariño para el cual no existen palabras que exprese lo que han significado en el transcurso de mi vida. Por esto y mucho más Gracias papá, gracias mamá.

A Dany y Lalo por hacer cada día diferente, divertido y por compartir nuestra pasión mas grande.

A Marisol "Cholilla" y a Luis " el Negro" por hacerme sentir su orgullo.

A Carmelita y Paco por ser motivación.

A todos mis tíos y primos por permitirme ser parte de una familia al fin de cuentas extraordinaria.

A Luis, Jo, Cazu, Tany y Rivas por ser parte importante de mi vida desde la prepa, por todos los buenos momentos y todos aquellos viajes inolvidables.

A Clau B. por aguantarme y brindarme su amistad y apoyo desde el primer día del primer semestre y por compartir mas que solo tareas y estudio.

A Chio por ser una compañera incondicional, por todas esas noches y madrugadas de trabajos y proyectos en su casa y por siempre tener una sonrisa dibujada para mi.

A Laura por demostrarme lo que la actitud puede lograr, por sus consejos, cariño y por enseñarme lo que las "Barbie girls" pueden hacer.

A Eli por ser una de las mejores experiencias y aprendizajes de la Facultad.

A todos mis amigos y coaches Pumas por darme la oportunidad de haber desbordado mi pasión junto con ustedes..... Espero que con esto se den cuenta que "hacer jabones" no es lo mío.

A todas las personas, amigos y conocidos de la Facultad de Química quienes me enseñaron el gran valor de haber estudiado en la única Universidad de México.

A todos los grandes maestros que colaboraron en mi formación como Ingeniero Químico y que me ayudaron a crecer como persona enseñándome más que fórmulas y teoría.

A Male, Sofy, Ana, Miguel, Cris, Angie, Hiro, Gaby, Mónica, Lulu, Tlaca, Lalo "pelón", Ileana, Chita, Juarez, Googie, Tobillos, Cometa, Congo, Félix, Pinpon, Coach García, Tigrillo, Guille, y a todos aquellos que por cuestiones de memoria no recuerdo en este momento, esto es para ustedes.

*A mi me gusta el pin piririn pin pin
de la Universidad parara pan pan
con el pin piririn pin pin
con el pan parara pan
que viva siempre PUMAS de Universidad
de Universidad!!!....*

Mente fría, espalda recta y corazón en llamas....

Jurado asignado:

Presidente	Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Ernesto Rivera García
1er Suplente	José Alfredo Vázquez Martínez
2do Suplente	Margarita Romero Ávila

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Asesor
Dr. Ernesto Rivera García

Supervisor Técnico
IQ. Esteban Fregoso Israel

Sustentante
Luis Francisco García García

Agradecimientos

Al IQ. Gerardo Cedillo Valverde por su colaboración en la obtención de los espectros ^1H -RMN de los compuestos obtenidos.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda en la obtención de espectros FTIR de los compuestos obtenidos.

Al IQ. Esteban Fregoso Israel por su paciencia y trabajo en la obtención de los análisis térmicos de todas las muestras reportadas en este trabajo.

A la M en C. Patricia Ponce Peña por toda la supervisión, consejos e ideas en el desarrollo experimental del trabajo y en la redacción del mismo.

Al Q. Efraín Rodríguez Alba por la obtención de algunos de los espectros FTIR.

Al I.Q. César Hirokazu Hirata Tsutsumi por su compañía, ayuda e ideas descabelladas en el trabajo experimental.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por las facilidades brindadas y al programa de becas PROBETEL por su apoyo económico para la elaboración del presente trabajo.

Por último y no menos importante al Dr. Ernesto Rivera García por ser la mente maestra y líder del grupo Azo.

...Gracias.

ÍNDICE

1.- Introducción y Objetivos	1
2.- Antecedentes	3
2.1 Poliamidas	3
2.1.1 Policondensaciones a baja temperatura de cloruros de ácido con diaminas	5
2.1.2 Nylon	6
2.2 Azobenceno	9
2.3 Azopolímeros	11
2.3.1 Propiedades térmicas de los azopolímeros funcionales	22
2.4 Espectroscopia infrarroja	22
2.5 Resonancia magnética nuclear	24
2.6 Análisis térmicos	27
2.6.1 TGA (Termogravimetric analysis)	27
2.6.2 DSC (Differential scanning calorimetry)	27
3.- Trabajo Experimental	29
3.1 Condiciones generales	29
3.2 Metodología experimental	30
3.2.1 Síntesis de poliamidas modelo	30
3.2.2 Síntesis del monómero con rojo disperso 19 (RD19T)	31
3.2.3 Síntesis de la poliamida pRD19T-6	34
3.3 Estrategia de trabajo resumida	36
4.- Resultados y Discusión	37
4.1 Síntesis y Caracterización de poliamidas	37
4.2 Síntesis y caracterización del monómero con rojo disperso 19.	44
4.3 Síntesis y caracterización de la poliamida con rojo disperso 19	49

5.- Conclusiones	53
6.- Glosario	54
Bibliografía	55

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las poliamidas son polímeros que poseen un amplio rango de aplicaciones industriales; se usan como fibras sintéticas en aplicaciones textiles, llanteras, alfombras y en la elaboración de cuerdas. En su forma plástica, las poliamidas se utilizan en la producción de engranes, tuberías, aislamiento de cables, cierres y dientes de cepillos.¹

Por otro lado, los derivados de azobenceno son compuestos que al ser incorporados en cadenas poliméricas, presentan múltiples aplicaciones en óptica y fotónica entre las que destacan el switching, el almacenaje óptico y el holográfico, así como la elaboración de guías de onda y acopladores de luz.

En el presente trabajo se sintetizaron 8 nuevas poliamidas derivadas de diaminas alifáticas y dicloruros de ácido terftálico e isoftálico. Aparte, se sintetizó también un nuevo monómero a partir del rojo disperso 19 y del dicloruro del ácido tereftálico. A partir de este monómero se preparó una nueva poliamida por medio de una reacción de condensación utilizando 1,6 hexametildiamina. Todos estos compuestos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y en los que hubo oportunidad por medio de Resonancia Magnética Nuclear (¹H-RMN). Además, se estudiaron las propiedades térmicas de dichos polímeros mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Objetivos

- Sintetizar y caracterizar una nueva serie de poliamidas derivadas de diaminas alifáticas y dicloruros de ácido aromáticos.
- Sintetizar y caracterizar un nuevo monómero a partir del dicloruro de un ácido aromático y el azocompuesto rojo disperso 19.
- Sintetizar y caracterizar una nueva poliamida a partir del monómero anterior y una diamina alifática.
- Estudiar las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2. ANTECEDENTES

2.1 Poliamidas

Una poliamida es un polímero que contiene una serie de monómeros unidos mediante enlaces péptidos. Pueden presentarse en la naturaleza de forma natural como en las proteínas, lana u otras fibras naturales, o bien se les puede encontrar de forma artificial como en el Nylon. El enlace amida se produce como resultado de la reacción de condensación entre un grupo amino y un ácido carboxílico o cloruro de ácido, con eliminación de una molécula de agua o HCl como subproducto de la reacción.

Las poliamidas están consideradas como uno de los polímeros técnicos más versátiles y con mayores posibilidades de aplicación. Se emplean en sectores muy variados, aunque su uso está más extendido entre los textiles, envases y recubrimientos porque la variedad de monómeros, aditivos, cargas, refuerzos y modificadores disponibles permiten adaptarlas a los requisitos específicos de cada aplicación.

El grupo amida, que se presenta a intervalos regulares en la molécula lineal básica de todos los homopolímeros de poliamida, determina las características fundamentales de los plásticos de ingeniería de poliamida. El fuerte carácter polar de estos grupos resulta de una unión del hidrógeno entre las moléculas vecinas que da como consecuencia la rigidez, la resistencia mecánica y térmica de estos materiales. La presencia de segmentos flexibles de hidrocarburo alifático entre los grupos R-CONH-R hace que las poliamidas sean altamente cristalizables. Estos últimos grupos determinan la absorción de agua de la poliamida sólida, que aumenta con el acortamiento de las secuencias de cadena alifática entre ellos.

Las sobresalientes características mecánicas de las poliamidas les abren campos de aplicación muy variados, entre los que destacan su resistencia al impacto, su perfecta maleabilidad y su rendimiento en aplicaciones críticas. Los automóviles Porsche montan asientos con bastidor moldeado en PA6 GF (Bayer) reforzada con fibra de vidrio y modificada al impacto. La aplicación es reflejo del grado de resistencia y confiabilidad de los moldeados de poliamida de gran tamaño. La resistencia térmica de las poliamidas se demuestra en las tomas de aire para Rover en Zytel 70g30 HSLR de DuPont reforzado con fibra de vidrio moldeadas en cuatro piezas que se sueldan por vibración asegurando la rigidez y resistencia mecánica necesarias bajo cargas extremas de vibración.²

Las poliamidas homopoliméricas son resistentes a casi todos los disolventes orgánicos, carburantes, grasas y aceites minerales, ácidos inorgánicos diluidos y álcalis hasta concentraciones del 20 % de NaOH y KOH, amoníaco líquido y dióxido de azufre. El ácido sulfúrico concentrado, el ácido fórmico al 90% y el fenol disuelven las poliamidas efectivamente.

Al incorporar segmentos voluminosos tales como ácidos carboxílicos aromáticos, diaminas alifáticas o aromáticas ramificadas en la molécula de poliamida en lugar de cadenas alifáticas tipo $(CH_2)_n$, se obtiene una poliamida semicristalina o amorfa, dura y resistente, con transparencia de cristal. La conjugación del grupo amida con anillos aromáticos da lugar a plásticos de resistencia extrema a la temperatura (arilamidas). Las poliamidas amorfas exhiben características típicas de las poliamidas cristalinas, aunque la absorción de agua es mucho más baja, por lo que no las manchan ni las bebidas ni la tinta; con la absorción de agua aumenta su dureza. Resisten al impacto hasta $-40^{\circ} C$ y exhiben buenas características de fluidez hasta prácticamente su elevada temperatura de transición vítrea.

2.1.1 Policondensaciones a baja temperatura de cloruros de ácido con diaminas

Este tipo de reacción se puede llevar a cabo de dos maneras. Una de ellas es en solución y la otra en la interfase formada entre dos disolventes inmiscibles. En la primera, la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte con la presencia de un receptor de ácidos, y el polímero puede precipitar o bien ser soluble. En la segunda técnica, la amina se disuelve en agua, mientras que el cloruro de ácido se disuelve en un disolvente orgánico como cloroformo. Algunas de las variables más importantes involucradas en la polimerización interfacial son: el disolvente orgánico y la concentración de los reactivos

El disolvente orgánico es la variable más importante porque éste controla la partición y difusión de los reactivos entre las dos fases inmiscibles; la velocidad de reacción, solubilidad y la permeabilidad del polímero generado. El disolvente debe ser de una composición específica para que prevenga la precipitación del polímero antes de alcanzar un alto peso molecular. El polímero final no debe ser soluble en el disolvente y el tipo de disolvente también tendrá influencia en las características del estado físico del polímero. Disolventes tales como hidrocarburos clorados tales como cloroformo, diclorometano, o bien aromáticos tales como piridina se recomiendan para este tipo de sistemas.

Los polímeros sintéticos se pueden clasificar por el tipo de método utilizado para su síntesis. Éstos pueden ser: polímeros de adición en cadena o bien polímeros de condensación.

Polímeros de adición en Cadena: Se requiere de una especie reactiva iniciadora (anión, catión o radical libre) y de una unidad monomérica que puede ser cualquier alqueno sustituido. La especie iniciadora forma un intermediario muy reactivo al reaccionar con el doble enlace del alqueno, en donde el polímero se va formando conforme se unen más monómeros al extremo reactivo de la cadena en crecimiento. (El polietileno es el ejemplo más común de este tipo de polimerización).

Polímeros de condensación: Las reacciones ocurren entre dos moléculas bifuncionales, es decir, tienen un grupo químico reactivo en cada extremo de sus moléculas, y cada enlace nuevo del polímero se forma independientemente de los otros. El polímero producido suele tener dos monómeros en forma alternada, y por lo común tiene otros átomos además de carbono en la cadena principal. El Nylon, que es una poliamida formada al hacer reaccionar un diácido y una diamina, es el ejemplo más común de un polímero de condensación.

2.1.2 Nylon

El descubridor del nylon y quien lo patentó primeramente fue Wallace Hume Carothers. A la muerte de éste, la empresa DuPont conservó la patente. Los Laboratorios DuPont en 1938, produjeron esta fibra sintética fuerte y elástica, que reemplazaría en parte a la seda y el rayón. El nylon es una fibra textil elástica y resistente, no es atacada por la polilla, no requiere de planchado y se utiliza en la confección de medias, tejidos y telas de punto, también cerdas y sedales. El nylon moldeado se utiliza como material duro en la fabricación de diversos utensilios tales como mangos de cepillos, peines, etc.

Con este invento, se revolucionó en 1938 el mercado de las medias, con la fabricación de las medias de nylon, pero pronto se hicieron muy difíciles de conseguir, porque al año siguiente los Estados Unidos entraron en la Segunda Guerra Mundial y el nylon fue necesario para hacer material de guerra, como cuerdas y paracaídas. Pero antes de las medias o de los paracaídas, el primer producto de nylon fue el cepillo de dientes con cerdas de nylon. Las primeras exportaciones llegaron a Europa en 1945.

En contra de algunas creencias su nombre no es un juego de palabras, ya que no hace referencia a dos ciudades (Nueva York y Londres), que conjugadas en idioma inglés dan como resultado **NyLon**, sino que según John W. Eckelberry (DuPont), "**nyl**" es una sílaba elegida al azar y "**on**" es en inglés un sufijo de muchas fibras.

Otra versión dice que el nombre debería haber sido "no-run", indicando que las medias hechas por este material no se rompían con facilidad pero por razones jurídicas fue cambiado a Nylon. Otra leyenda atribuye el nombre a abreviaciones de exclamaciones como "Now You Lousy Old Nipponese" (o "Now You Look Old Nippon") en contra de los japoneses al tratarse de un sustituto de la seda que se había importado de China ocupada por los japoneses en la Segunda Guerra Mundial³.

El **nylon** (de la marca comercial registrada: *nylon*®) es un polímero artificial que pertenece al grupo de las poliamidas. Se genera formalmente por policondensación de un diácido con una diamina. La cantidad de átomos de carbono en las cadenas de la amina y del ácido se puede indicar detrás de los iniciales de poliamida. El más conocido, el PA6.6 es por lo tanto el producto formal del ácido butandicarboxílico (ácido adipico) y la hexametildiamina. El nylon 6,6 (Figura 1) tiene una unidad repetitiva, que se repite n veces, para formar una

fibra. El primer 6 que acompaña al nylon nos indica el número de carbonos de la amina y la segunda cifra es el número de carbonos del ácido carboxílico.⁴

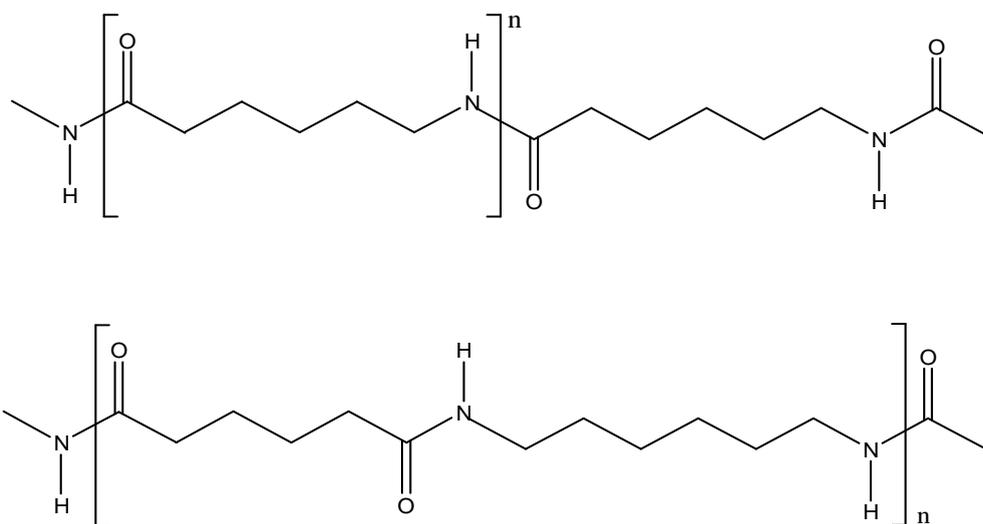


Figura 1. Nylon 6 (abajo) y Nylon 6,6, mostrando la dirección de los enlaces peptídicos, única diferencia estructural entre ellos.

El nylon 6,6 se sintetiza por condensación en el laboratorio a partir del cloruro de adipoil y la hexametildiamina. Pero a nivel industrial se utiliza el ácido adípico con la hexametildiamina. Por razones prácticas se utilizan soluciones de la amina y del cloruro del diácido. Entre las dos capas se forma el polímero que es tratado para dar el hilo de nylon.

Las fuerzas moleculares del nylon son secundarias. Presenta fuerzas de London (no polares) y múltiples puentes de Hidrógeno. Los enlaces por puente de hidrógeno y otras interacciones secundarias entre cadenas individuales, mantienen fuertemente unidas a las cadenas poliméricas. Tan fuerte, que éstas no tienden particularmente a deslizarse una sobre otra. Esto significa, que cuando se

estiran las fibras de nylon no se extienden mucho, si es que lo hacen, lo cual explica por qué las fibras son ideales para emplearlas en hilos y sogas.

Sin embargo, las fibras también tienen sus inconvenientes. Si bien poseen buena fuerza tensil, es decir, que son resistentes cuando se las estira, por lo general tienen baja fuerza compresional, o sea, son débiles cuando se aprietan o se comprimen. Además, las fibras tienden a ser resistentes en una dirección, la dirección en la cual están orientadas. Si se las estira en ángulos rectos a la dirección de su orientación, tienden a debilitarse. Debido a esta extraña combinación de resistencias y debilidades, a menudo resulta una buena idea emplear las fibras juntamente con otro material, como un termofijo.

Las fibras frecuentemente se usan para reforzar los termofijos. Compensan las carencias de los termofijos y a su vez, las resistencias de estos, hacen lo propio con las falencias de las fibras. Cuando un termofijo o cualquier otro polímero es reforzado de este modo con una fibra, se dice que es un material compuesto.

2.2 Azobenceno

Los azocompuestos son compuestos orgánicos nitrogenados cuya fórmula general es $R-N=N-R'$ donde R y R' pueden ser grupos iguales o diferentes, y son comúnmente grupos alquilo o arilo. La presencia de un doble enlace $N=N$ tiene importantes consecuencias en la estereoquímica de la molécula, esto le da mayor rigidez y restringe el número de posibles formas. La principal característica es la geometría coplanar entre los átomos de nitrógeno unidos por el doble enlace.^{5,6}

En años recientes se despertó un gran interés por los colorantes azoicos debido a que las películas de polímero que contienen al grupo 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 *trans-cis*, es decir, se debe a la posibilidad que tienen los cromóforos de azobenceno de cambiar de orientación al ser irradiados con luz polarizada⁷

El azobenceno (Figura 2) es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se conoce como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas color amarillo. Este compuesto presenta un peso molecular de 182.22 g/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 1.1-1.2 g/cm³, una presión de vapor de 1mmHg a 104°C y un punto de inflamación de 476°C⁸

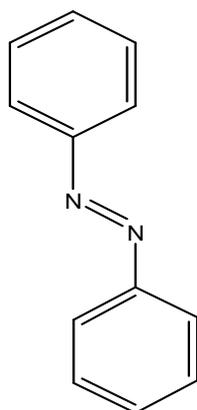


Figura 2. Estructura del azobenceno

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenceno 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 como un subproducto en la síntesis de la bencidina.⁸

Los azobencenos son compuestos muy conocidos y han sido estudiados durante varios años. Al inicio su uso fue exclusivamente como colorantes. 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.⁹

2.3. Los Azopolímeros

La fotoisomerización del azobenceno se conoce desde los años cincuenta. Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que se han discutido en algunas revisiones recientes. 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 en una película de azopolímero. Años más tarde, Ringdorff y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos 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.¹⁰

Los polímeros que contienen en su estructura grupos funcionales han llegado a ser de gran importancia para el progreso de la ciencia de los polímeros, en donde el reto principal de los investigadores ha sido el de encontrar un balance entre la funcionalidad y el fácil procesamiento del polímero. Estas macromoléculas

pueden ser diseñadas para que contengan los grupos funcionales en las cadenas laterales, en la cadena principal o en entrecruzamientos.¹¹

De las metodologías existentes para la síntesis de azopolímeros, éstas pueden ser clasificadas en base a las dos siguientes características: a) Por la ubicación del grupo funcional azo en la cadena polimérica y b) Por la estabilidad térmica del grupo azo, por ejemplo, su naturaleza alifática o aromática.⁵

Numerosos 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 fotónicas dado que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.¹²

La cadena principal flexible más común es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento bipolar que poseen grupos donador-aceptor, entre las cuales la más utilizada en la amino-nitro sustituida, cuyo momento bipolar es aproximadamente de 9.02 D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer azopolímero sintetizado de este tipo contenía unidades de Rojo Disperso-1 por ser éste un compuesto comercial (Figura 3).¹²

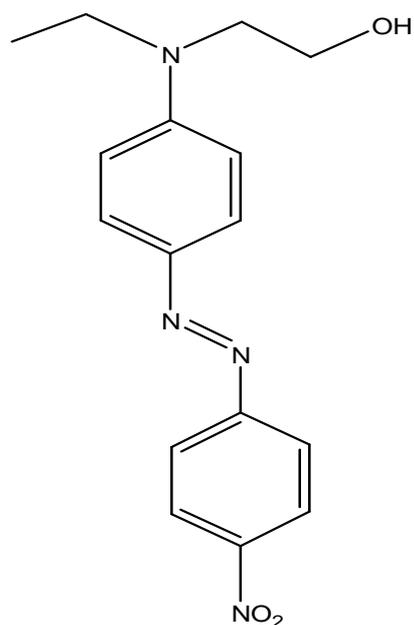


Figura 3. Estructura del Rojo Disperso-1

Posteriormente se encontró que al reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía 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 4, donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.^{12,13}

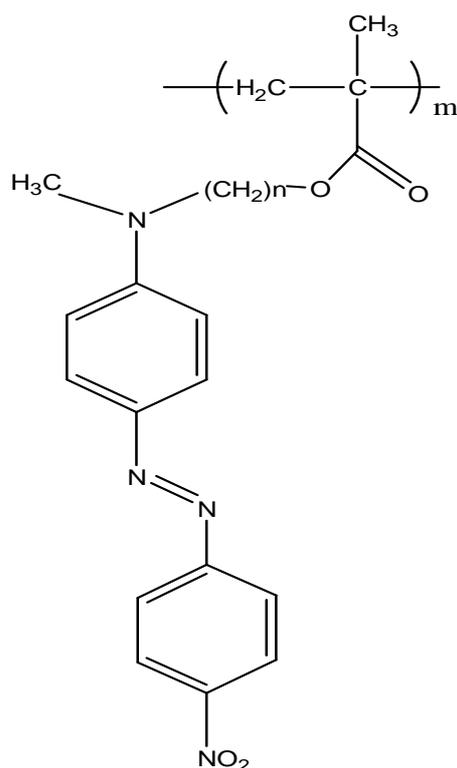


Figura 4: Estructura de un polímero de la serie pMAN

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento bipolar, 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 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 lineal polarizada modulada a diferentes intensidades.^{12,14}

Primer movimiento fotoinducido: la fotoisomerización trans-cis del azobenceno

El azobenceno puede considerarse como un material fotocromático (que cambia de color al ser irradiado con luz), ya que tiene dos isómeros *trans* y *cis* (Figura 5) que absorben a diferentes longitudes de onda.

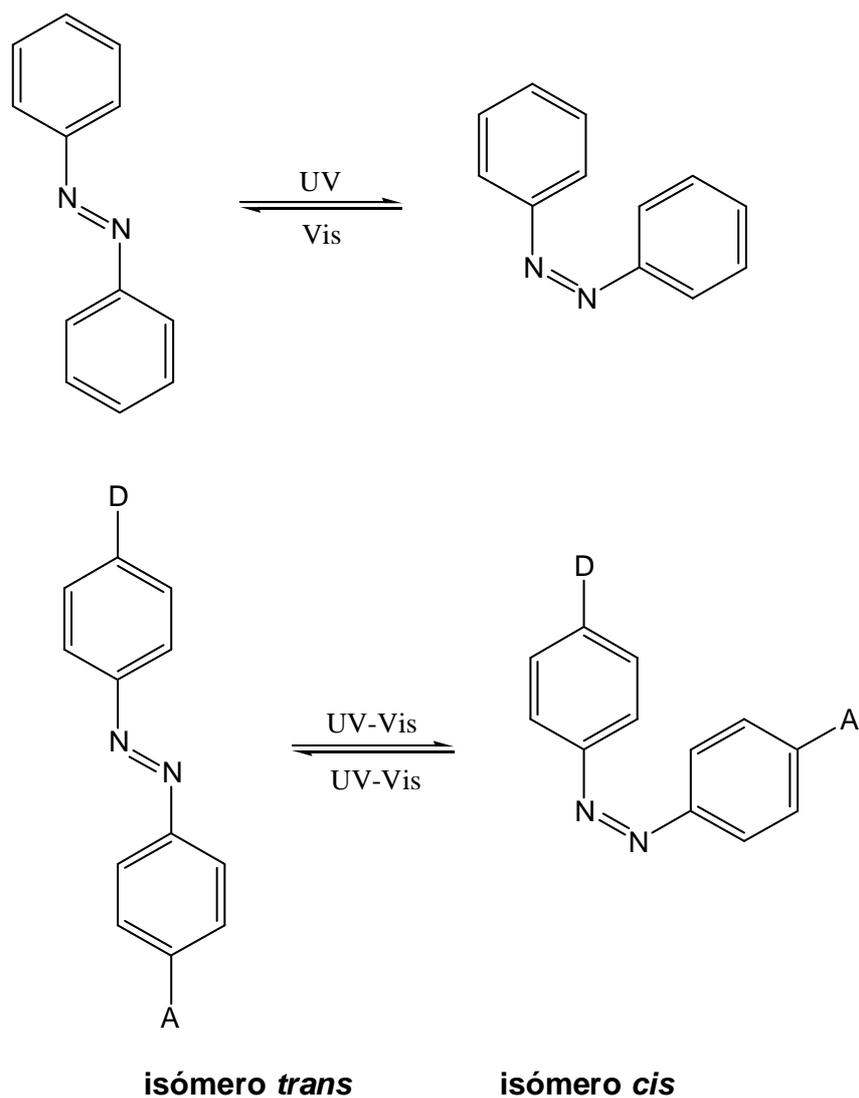


Figura 5. Fotoisomerización trans-cis del azobenceno

El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en el compuesto, 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 6). En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*.

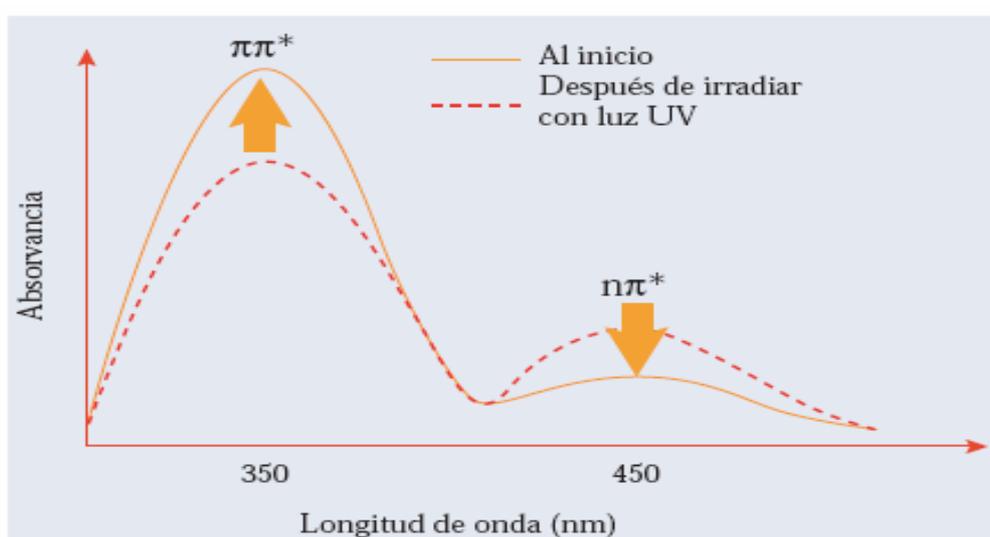


Figura 6. Espectro UV-vis de un polímero con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar

En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio en el color no es notable dada la absorción más baja del isómero *cis*; segundo, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad durante 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 7). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento bipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las

absorbancias 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* durante tanto tiempo como sean iluminados con luz UV–vis y la velocidad de fotoisomerización es rapidísima, del orden de los picosegundos.

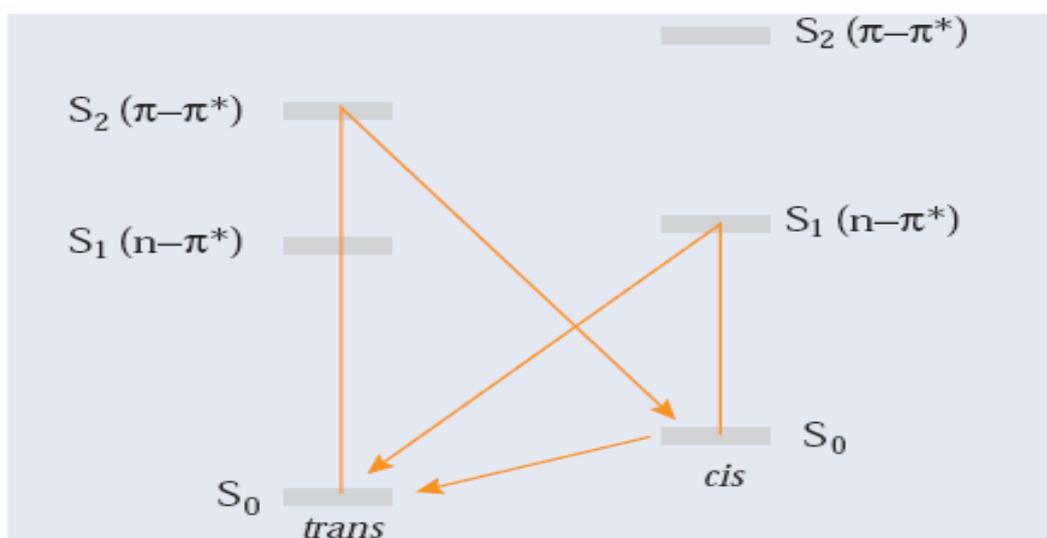


Figura 7. Diagramas de energía para las diferentes transiciones

Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento

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 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-trans* 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 y dejarán 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 8). Por lo tanto, al final, el número de cromóforos azobenceno alineados perpendicularmente al eje de polarización de la luz habrá aumentado.

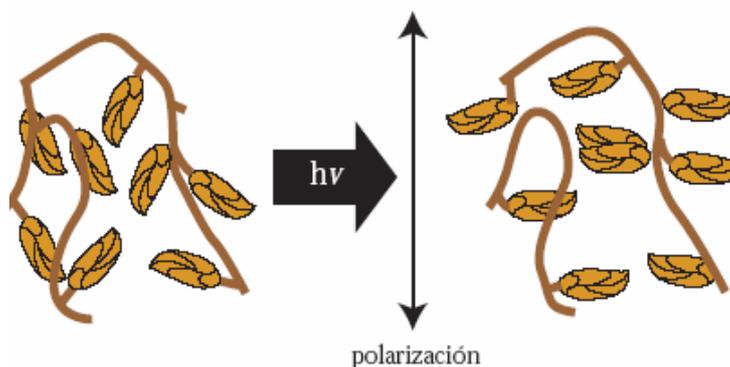


Figura 8. Orientación de los grupos azobenceno en un azopolímero antes y después de ser irradiados con luz lineal polarizada

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 microscopia 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 9). 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.

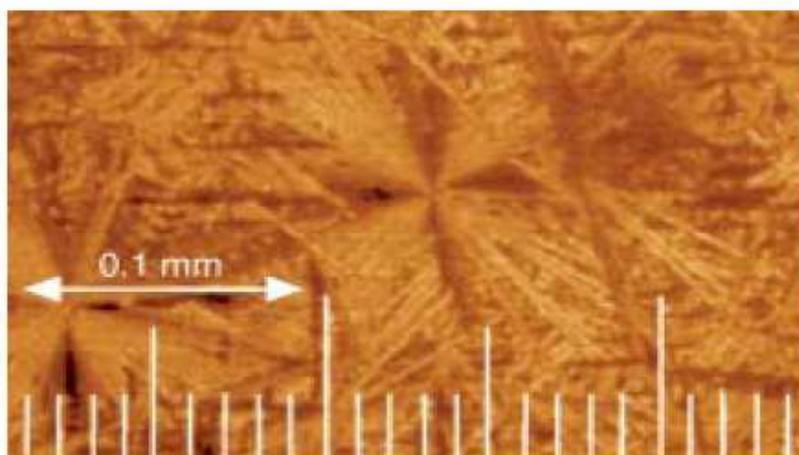


Figura 9. Dominios esmécticos en una película del polímero p4MAN después de ser irradiado con luz lineal polarizada

Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico

Otro tipo de movimiento, mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo que la fotoisomerización. 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, se podría

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 10). Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales que aún están ahí. La microscopia de fuerza atómica (MFA) 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.

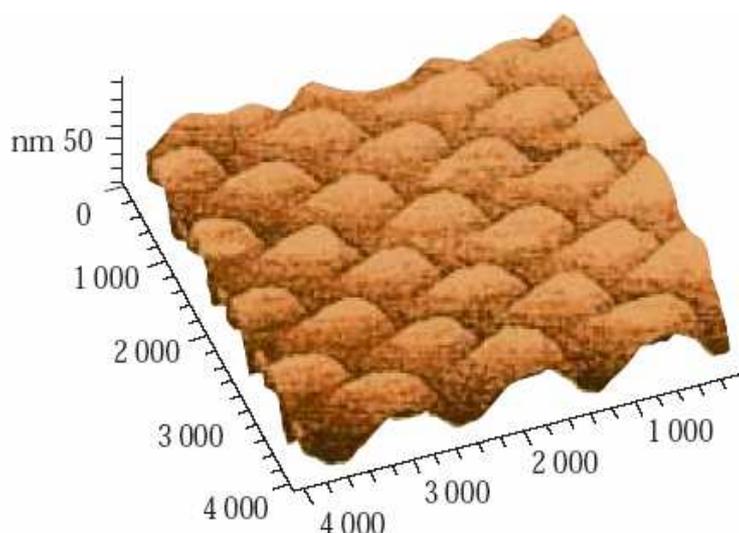


Figura 10. Relieve grabado de superficie fotoinducido sobre una película de azopolímero de la serie pnMAN.

Se sabe que cuando la luz se usa *in situ* junto con calor, el relieve grabado de superficie comienza a desaparecer, lo cual se confirmó por microscopia de fuerza atómica (MFA); en consecuencia un grabado de densidad de volumen o grabado

enterrado se forma por debajo de la superficie donde el relieve grabado de superficie estaba presente. El grabado de densidad tiene una eficiencia de difracción similar, pero no es visible en el análisis de superficie. Esto significa que por debajo de la superficie de la película de polímero se forma una fase densa que alterna con una fase menos densa. Esta periodicidad de la estructura enterrada es idéntica a la periodicidad de la deformación de superficie inducida por luz. Es interesante señalar que dicho grabado de densidad puede obtenerse en una película de polímero de rojo disperso, pero no se forma en una película similar de polímero sin la sustitución donador–aceptor en el grupo azobenceno. La explicación sugerida para este fenómeno es la formación de una fase líquido–cristalina (la fase densa), donde los picos de la superficie rugosa existieron antes del calentamiento.

Posibles aplicaciones fotónicas

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de estos fenómenos, de los cuales el almacenaje 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, y la estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenaje digital puede perfeccionarse punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenaje holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero al rotar la película bajo exposición. 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 fotorrefractividad 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 sirven como separadores de polarización, para el reconocimiento de la forma y la orientación de cristales líquidos y el “switching”, pero existen muchas otras posibles aplicaciones fotónicas.

2.3.1 Propiedades térmicas de los azopolímeros funcionales

El comportamiento térmico de un azocompuesto está dado por los grupos R y R' que estén ligados al grupo funcional Azo. Los compuestos azo alifáticos son térmicamente inestables y se descomponen para dar radicales libres, mientras que los compuestos azo aromáticos son extremadamente resistentes a la temperatura debido a la estabilización por resonancia. Los factores químicos que influyen los comportamientos térmicos de los azopolímeros incluyen fuerzas primarias de enlace, fuerzas secundarias de enlace o de Van der Waals, enlace de Hidrógeno, estabilización por resonancia, etc.^{15, 16}

2.4 Espectroscopia infrarroja.

El rápido desarrollo de la espectroscopia infrarroja se presentó a finales de la segunda guerra mundial cuando fue comercializado el primer equipo con amplificadores electrónicos y detectores de radiación construido en los Estados Unidos. Hoy en día, la espectroscopia infrarroja es probablemente el método más

ampliamente usado para la investigación de estructuras poliméricas y análisis de grupos funcionales.¹⁷

El principio de este método se apoya en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja y la masa. Esta interacción, es resultado de la absorción de ciertas longitudes de onda del espectro electromagnético, en el que la energía corresponde a la energía de transición entre varios estados vibracionales-rotacionales o sólo estados rotacionales de moléculas o grupos radicales dentro de una molécula. En el espectro producido, la intensidad de absorción es registrada como función del número de onda o de la longitud de onda ya que generalmente, grupos específicos de átomos en una molécula se manifiestan en bandas de absorción características y siempre se manejan en un rango bien definido dependiendo de la composición de la molécula, y siempre aparece a los mismos números de onda, lo que hace posible la identificación de grupos funcionales presentes en el compuesto analizado. En función de los valores exactos en el que los números de onda aparecen, se pueden hacer conclusiones acerca de la influencia de grupos adyacentes en la molécula. Es debido a esto, que se puede crear una imagen de la configuración molecular y determinar detalles de la estructura probable de una molécula. Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en una molécula es prácticamente imposible encontrar dos compuestos que puedan tener espectros rotacionales idénticos. Por esta razón, muy comúnmente se habla del espectro infrarrojo como la "huella digital" de una molécula. Tomando en cuenta que la intensidad de absorción es una medida de la concentración de un grupo, el espectro infrarrojo puede ser usado en análisis cuantitativos. En adición a los análisis estructurales, cualitativos y cuantitativos, la espectroscopia infrarroja es muy útil en la determinación del peso molecular promedio, en el grado de ramificaciones y en estudios del monitoreo de reacciones químicas en moléculas poliméricas. Otra aplicación, es la

determinación del grado de arreglos regulares en macromoléculas tales como son la cristalinidad y la orientación de fibras y películas.¹⁸

Un factor importante que permite el uso extenso de la espectroscopia infrarroja en la caracterización de polímeros, es que tanto materiales solubles como insolubles pueden ser analizados. Las muestras pueden ser preparadas en forma de película o en polvo y en caso de que sean muy gruesas pueden ser analizadas por el método de reflectancia total atenuada. La espectroscopia infrarroja junto con la Resonancia Magnética Nuclear son los más comúnmente usados debido a su conveniencia y rapidez en el campo de los estudios analíticos y estructurales de los polímeros¹⁹.

2.5 Resonancia Magnética Nuclear

El fenómeno está basado en la absorción de ondas de radio por algunos núcleos de moléculas cuando éstas se encuentran sometidas a la acción de un campo magnético intenso y los factores que intervienen en dicho fenómeno son: la naturaleza de los núcleos, la energía de radiofrecuencia y la intensidad del campo magnético aplicado.

Naturaleza de los núcleos

No todos los núcleos de los elementos son susceptibles a la RMN para que éstos la presenten es requisito indispensable que dichos núcleos tengan espín nuclear

Espín nuclear

Es una propiedad del núcleo y es el movimiento rotacional de éste en un eje imaginario dando como resultado un momento magnético. Los núcleos completamente esféricos tienen una distribución de carga uniforme y no presentan

espín nuclear en cambio los núcleos que no son esféricos (oblato y prolato) sí presentan espín nuclear ya que la distribución de carga no es uniforme.

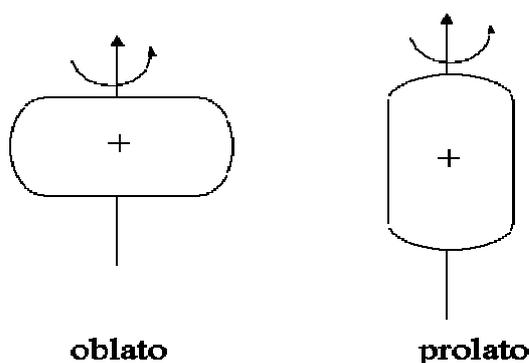


Figura 11. Núcleos no esféricos

El espín varía de acuerdo a las características carga masa de los átomos y los valores que toma están dados por las siguientes reglas:

- Todos los núcleos con número atómico non, independientemente de su número de carga, presentarán señal en RMN, ^1H , ^1B , ^{15}N , ^{13}C , y ^{17}O . En el presente trabajo solo se pondrá interés en ^1H , y ^{13}C .
- Los números con masa par y carga non, también presentarán señal en RMN por ejemplo: ^2H , ^{10}B , ^{14}N .
- Los núcleos con masa par y carga par, no presentarán señal en RMN.

Como conclusión, se puede decir que todos los isótopos con espín nuclear pueden emplearse en la espectroscopia de RMN, no todos absorben energía a la misma radiofrecuencia ni presentan la misma facilidad de manejo; así se tiene que la mayoría de los estudios de RMN se han centrado sobre el protón y sobre el carbono (^1H y ^{13}C).

Energía de radiofrecuencia

Esta energía es generada en un transmisor de radiofrecuencia y debe estar relacionada con el campo magnético aplicado. En el espectro electromagnético, la primera región corresponde a las ondas de radio frecuencia cuyo valor ν es de $3.3 \times 10^6 \text{ \AA}$ y es utilizada por los osciladores de los espectrómetros para contribuir al fenómeno de la RMN.

Las ondas electromagnéticas están compuestas por dos campos variables: uno eléctrico y uno magnético. Desde el punto de vista físico cuando la velocidad de precesión del núcleo se iguala a la velocidad de una de las componentes H1 de la radiación electromagnética que gira en la misma dirección de la órbita precesional del núcleo, en este momento se efectúa físicamente el cambio de orientación del momento magnético y con esto el fenómeno de la resonancia.²⁰

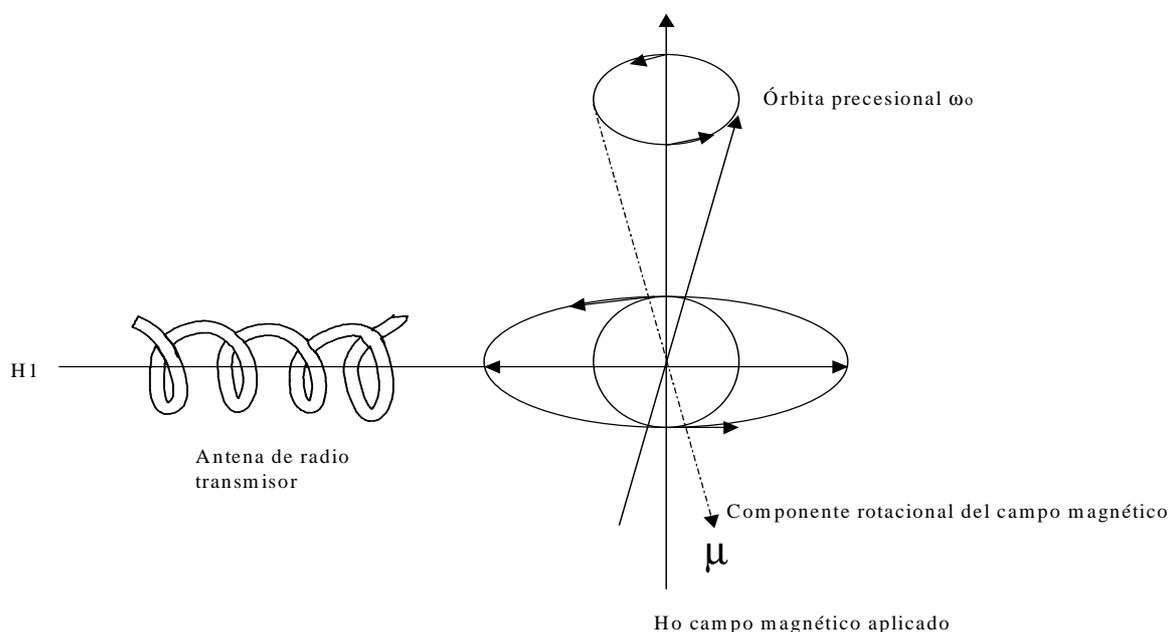


Figura 12. Fenómeno de resonancia

2.6 Análisis térmicos

2.6.1 TGA (Análisis termogravimétrico)

Este análisis tiene como objetivo determinar los cambios en la masa de una muestra en relación con el cambio de temperatura, es decir, por medio de este método de análisis, se pretende definir hasta que punto un polímero es estable. Comúnmente es aceptado que un polímero es estable hasta el momento en el que pierde el 5% de su masa total por efecto de la temperatura.

El TGA es ampliamente usado en la investigación y pruebas de caracterización de materiales como los polímeros, ya sea para determinar temperaturas de degradación, humedad absorbida por los materiales, el nivel de compuestos orgánicos e inorgánicos en los materiales, residuos de disolventes o hasta para estimar la cinética de corrosión en oxidaciones a alta temperatura. El calentamiento de las muestras se puede hacer en una atmósfera de Nitrógeno o con aire; la diferencia radica en que en la primera atmósfera se pueden conocer los carbonos residuales de la muestra y con la atmósfera de aire no.²¹

2.6.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Esta técnica está basada en que la diferencia en la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra y de la referencia puede ser función de la temperatura. Esto es debido a que tanto la muestra como la referencia son mantenidas prácticamente a la misma temperatura durante todo el análisis. La referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el rango de temperaturas en las que se hace el análisis. El principio básico de esta

técnica es que, cuando una muestra pasa por una transformación física (cambio de fase) necesita que fluya por ella una mayor o menor cantidad de energía en relación a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Dependiendo si se necesita que fluya mas o menos calor por la muestra se puede decir que es un proceso exotérmico (cristalización) o endotérmico (fusión). La DSC es ampliamente usada en la observación de cambios de fases, uno de estos cambios de fase es la T_g (temperatura de transición vítrea).

La temperatura de transición vítrea se presenta cuando la temperatura de un sólido amorfo se ve incrementada. Esta transición se puede ver como un “escalón” en la línea base de la gráfica que produce la DSC debido a que se presenta un cambio en la capacidad calorífica de la muestra, mas no un cambio de fase. Por otro lado, conforme la temperatura desciende, un sólido amorfo se volverá menos viscoso y en algún punto, las moléculas tendrán la libertad suficiente para moverse y acomodarse en una estructura cristalina (temperatura de cristalización) siendo este, un proceso exotérmico. En otras palabras, la T_g es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. La T_g se puede entender como el punto en que el polímero deja de ser rígido y comienza a ser blando o chicloso. Es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. ²¹

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Condiciones generales.

Los solventes y reactivos empleados en la síntesis de los monómeros y polímeros se compraron a Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. El rojo disperso-19 es un compuesto comercial de Aldrich. Todos los reactivos fueron guardados y sellados antes y después de ser usados para evitar que absorbieran humedad. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrofotómetro Nicolet modelo 510 en solución de CHCl_3 para los compuestos sólidos. Los espectros de ^1H -RMN de los compuestos en solución se corrieron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 Hz para ^1H . Las propiedades térmicas de los compuestos tales como la 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 600 °C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC), de -100 a 300 °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.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Síntesis de poliamidas modelo

Se preparó una solución de cloruro de tereftaloilo (313.2mg, 154.2 mmol) en cloroformo. Paralelamente, se preparó otra solución de 1,6-diaminohexano (120.3mg, 103.5 mmol) en agua, agregando NaOH en la misma proporción molar a la del cloruro de ácido (la relación molar entre el cloruro de ácido y la diamina fue 1.5 :1). A continuación, se mezclaron ambas soluciones y con la ayuda de una espátula se retiró el polímero formado en la interfase. Una vez llevada a cabo la reacción, los productos obtenidos fueron filtrados, lavados con agua y secados a vacío.

La metodología usada para sintetizar las demás poliamidas modelo fue la misma, sólo que se sustituyó el cloruro de tereftaloilo por cloruro de isoftaloilo y se usaron también 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminodecano y 1,12-diaminododecano. Los productos no fueron solubles en disolventes orgánicos comunes, por lo que no se pudieron obtener sus espectros de $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$.

A continuación, se presenta la interpretación del espectro infrarrojo representativo de las poliamidas modelo sin rojo disperso-19. Se trata de la poliamida sintetizada con el 1,12-diaminododecano y dicloruro de tereftaloilo (T,12).

Para T,12:

IR (CHCl_3 , solución): 3012 (s, C-H aromático), 2921 (s, CH_2 y CH_3), 1438 (s, C=C aromático), 1676 (s, CO-N amida), 814 (fuera del plano C-H aromático) cm^{-1} .

No se pudo obtener el espectro de ^1H -RMN de las poliamidas, ya que ninguna se pudo solubilizar en disolventes orgánicos comunes apropiados para llevar a cabo la caracterización mediante esta técnica.

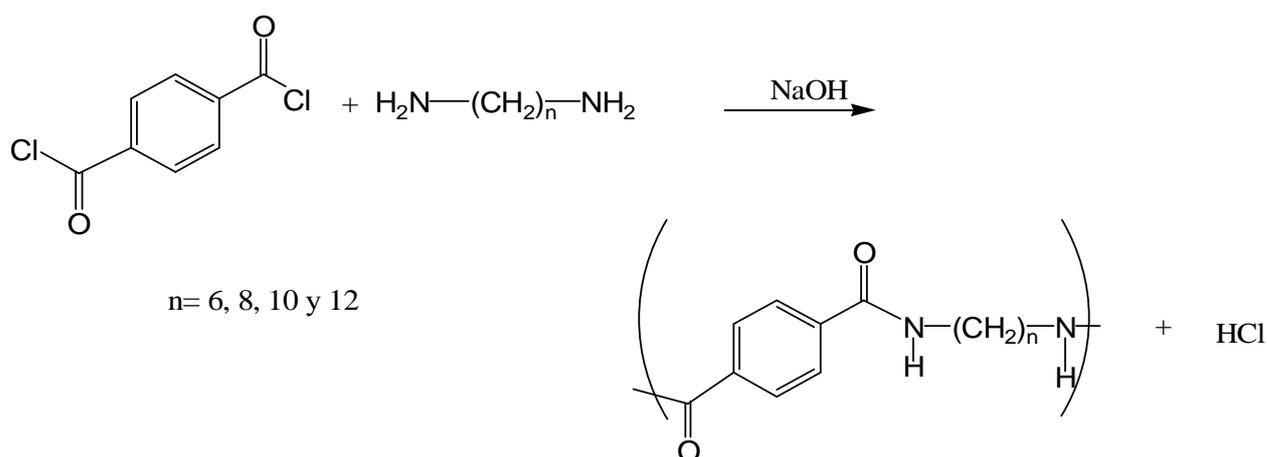


Figura 13. Reacción propuesta para la obtención de las poliamidas de referencia.

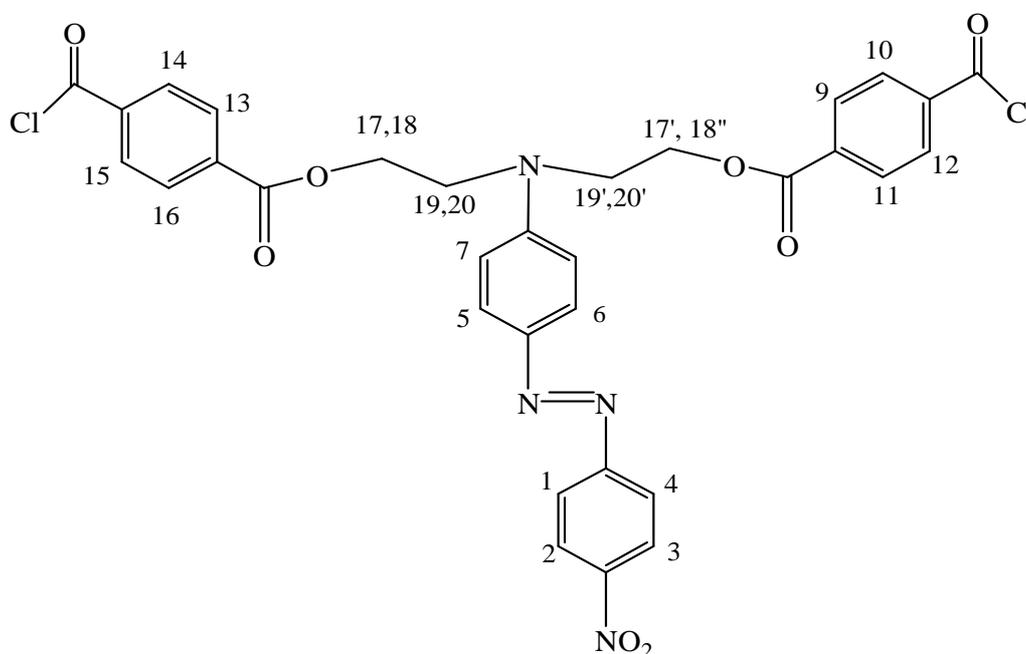
3.2.2 Síntesis del monómero con rojo disperso 19 (RD19T)

Se hizo reaccionar Rojo Disperso-19 (300 mg, 91 mmol) con dicloruro de tereftaloilo (657 mg, 324 mmol) en 300 mL de DMF. La mezcla se calentó a 80°C por 2 horas con agitación constante a reflujo. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida a un mínimo volumen, se adicionó 1 g de sílica y se evaporó. El sólido obtenido se seco al vacío y purificó por cromatografía en columna utilizando la técnica de “dry pack”, y como eluyente se utilizó una mezcla 80:20 de hexano: acetato de etilo. La cantidad obtenida de RD19T fue de (109.4 mg, 164 mmol). Rendimiento 38.34%, $P_f = 157^\circ\text{C}$.

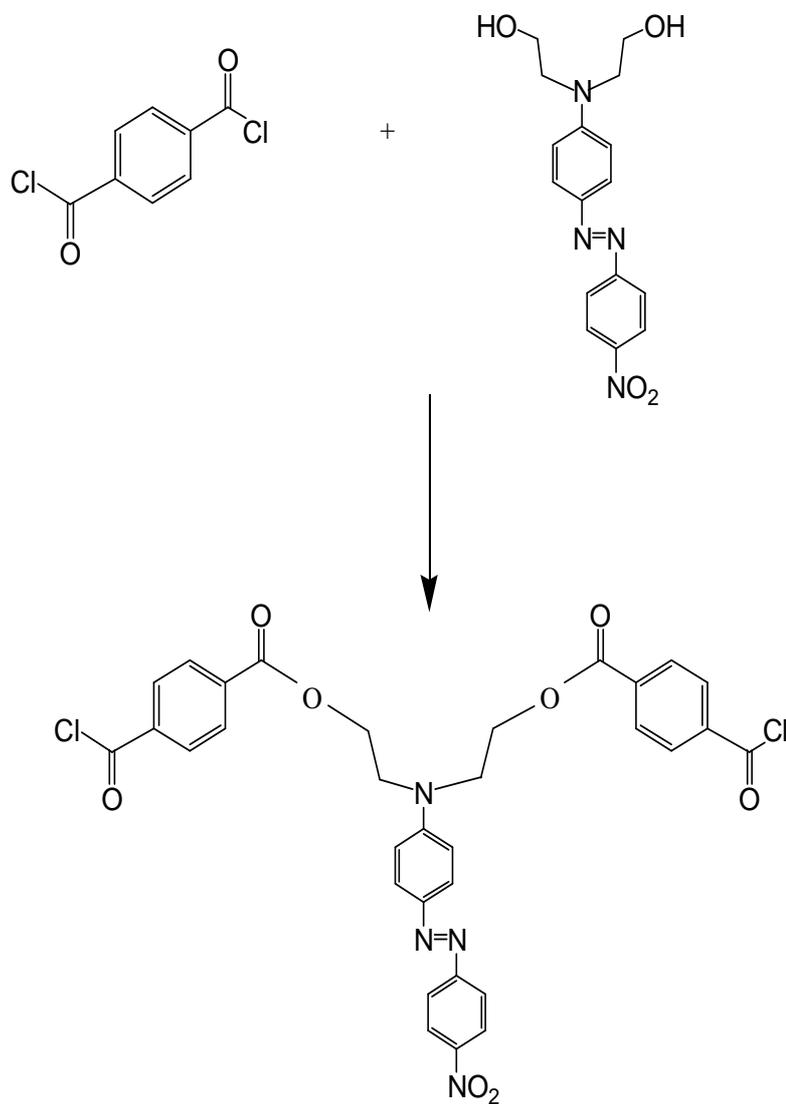
Para RD19T:

IR (CHCl₃, solución): 3060 (s, C-H aromático), 2850, 2919, 2952 (s, CH₂ alifáticos), 1723 (s, COO-arom, éster aromático), 1510 (s, N=N), 1598 (s, NO₂), 1385 (s, CH₂-O), 826 (fuera del plano C-H aromático) cm⁻¹.

¹H-RMN (DMSO, 400 MHz) (ver esquema 1) δ= 8.37 (d, 2H, J= 11.83 Hz, H^{2,3}), 7.96 (d, 2H, J=11.78 Hz, H^{1,4}), 7.87 (d, 2H, J=9.18 Hz, H^{5,6}), 6.99 (d, 2H, J= 9.29 Hz, H^{7,8}), 3.90 (t, 4H, H^{17,18, 17',18'}), 3.82 (t, 4H, H^{19, 20, 19',20'}) ppm



Esquema 1



Monómero con RD-19

Figura 14. Síntesis del monómero RD19T

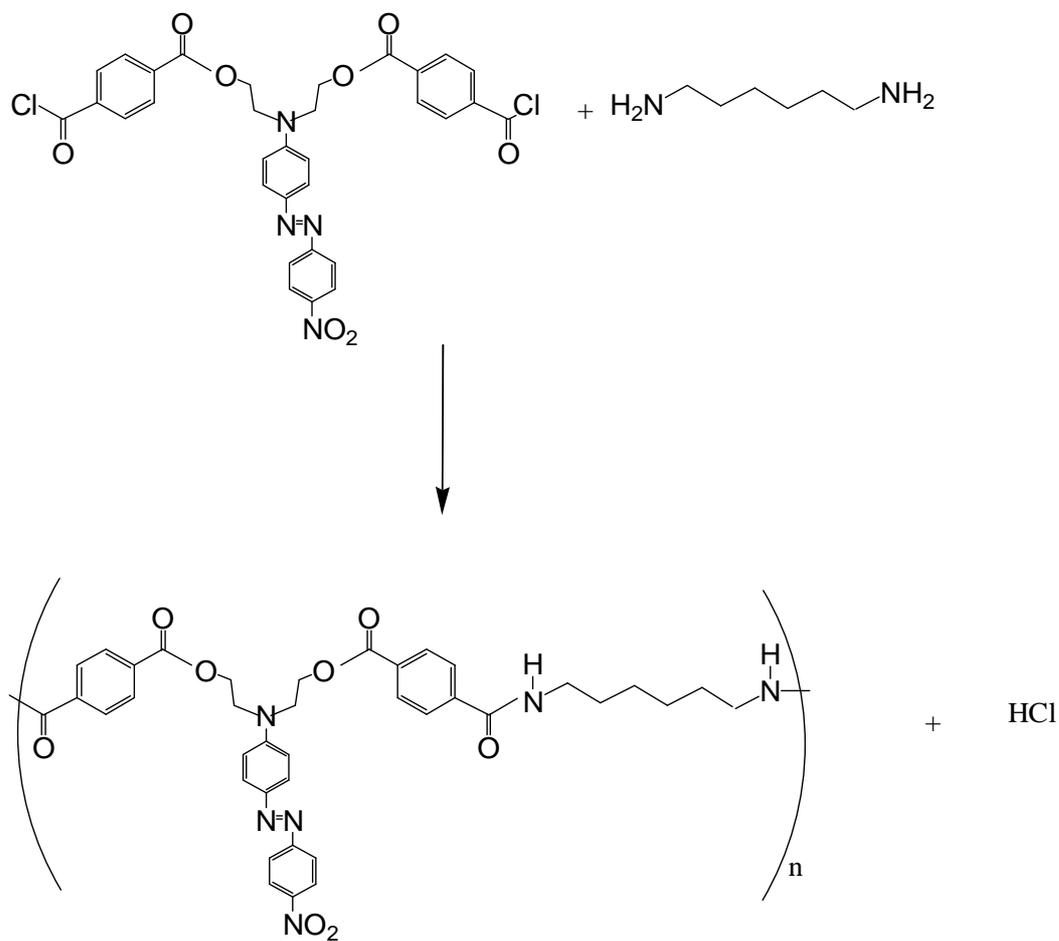
3.2.3 Síntesis de la poliamida pRD19T-6

Se preparó una solución de RD19T (100 mg, 151 mmol) en diclorometano. Aparte se disolvieron 1,6-diaminohexano (17.5 mg, 151 mmol) y trietilamina (76.2 mg, 754 mmol) en diclorometano; se calentó y agitó la solución durante 5 minutos. Se mezclaron rápidamente ambas soluciones y se precipitó el polímero agregando 25 ml de hexano. La poliamida obtenida se filtró, se lavó con hexano y seco al vacío para posteriormente ser concentrada a presión reducida. Se obtuvieron 102.3 mg de la poliamida pRD19T-6. Rendimiento: 86.7% . $P_{of} = 163^{\circ}\text{C}$

A continuación, se presenta el espectro infrarrojo de la poliamida sintetizada (pRD19T-6) con el monómero con RD19T previamente obtenido y 1,6-diaminohexano.

Para pRD19T-6

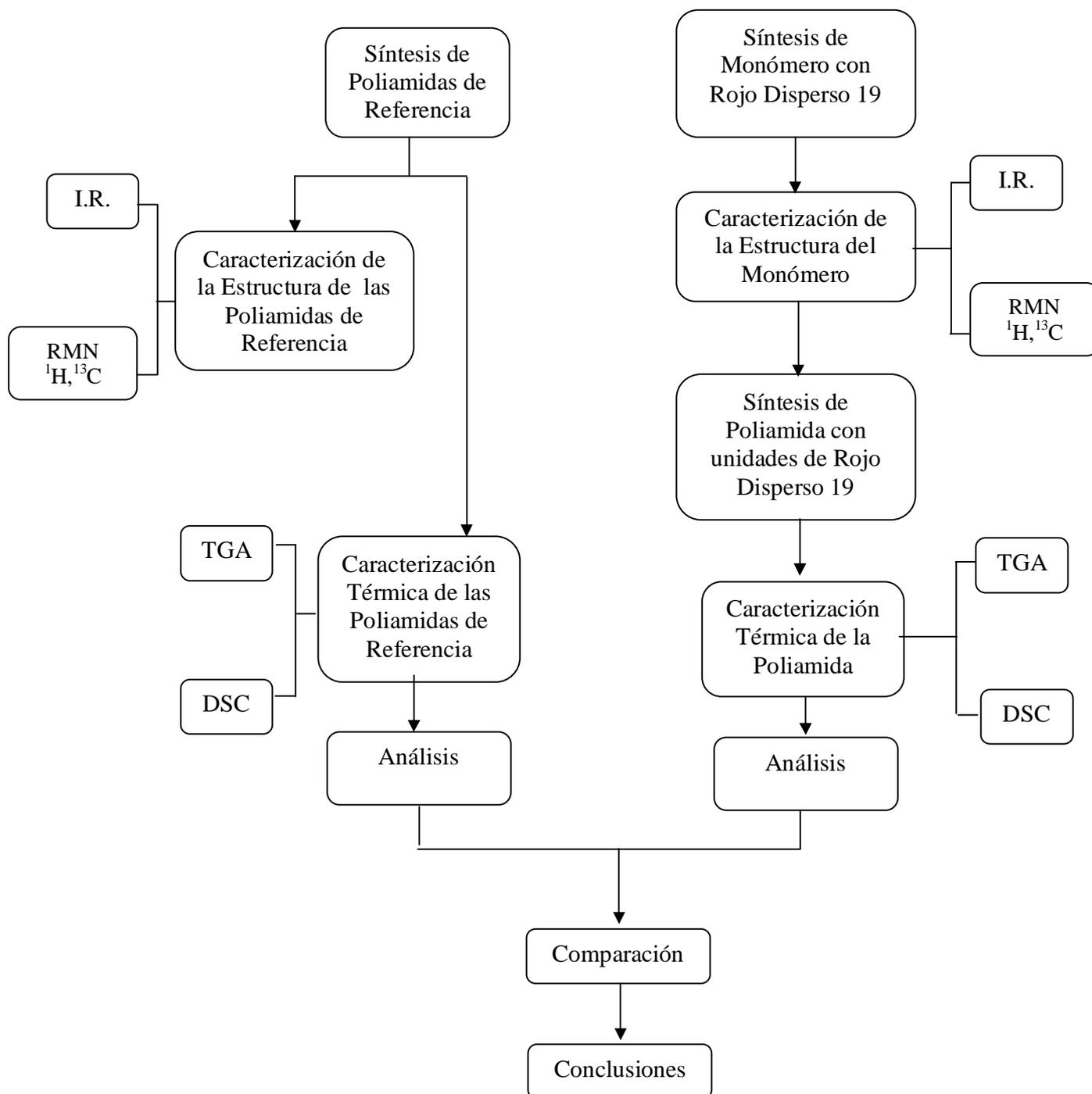
IR (CHCl_3 , solución): 1730 (s, COO-arom, éster aromático), 3080 (s, C-H aromático), 2922, 2956 (s, C-H alifático), 1510 (s, N=N), 1681 (s, CO-N, amida), 1453 (s, C=C aromático), 1587, 1600 (s, NO_2) cm^{-1} .



Poliamida con RD-19

Figura 15. Reacción propuesta para la obtención de la poliamida con RD19T

3.3 Estrategia de trabajo resumida



4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1 Síntesis y Caracterización de poliamidas

Las poliamidas sintetizadas con dicloruros de ácidos y cuatro diferentes diaminas (1,6 – Diaminohexano, 1,8 – Diaminooctano, 1,10 – Diaminododecano y el 1,12 – Diaminododecano fueron preparadas de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 16):

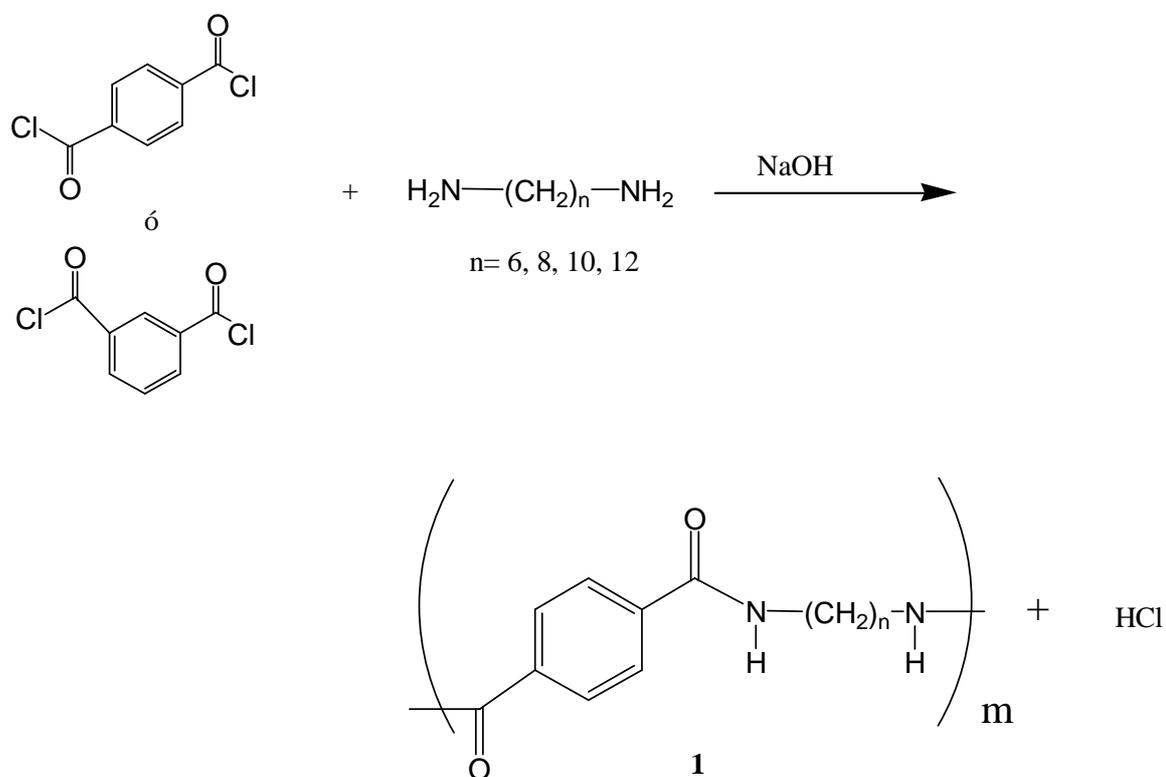


Figura 16. Ruta sintética para la obtención de poliamidas

Dicloruros de ácido (tereftálico o isoftálico) se hicieron reaccionar mediante una polimerización interfacial con diferentes diaminas lineales de 6, 8, 10 y 12 carbonos cada una. Los bicloruros de ácido fueron disueltos en cloroformo, mientras que las diaminas se disolvieron en agua para poder obtener las poliamidas correspondientes (1).

Las poliamidas sintetizadas se caracterizaron por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y se intentó obtener Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RM). Los espectros FTIR de las poliamidas (Figura 17) mostraron bandas alrededor de 1676 y 1681 cm^{-1} correspondientes al enlace CO-NH de la amida. Además, se observaron dos bandas adicionales, una stretching alrededor de 1457 cm^{-1} y una “fuera de plano” alrededor de 838 cm^{-1} debidas a los enlaces C=C y =C-H presentes en los grupos aromáticos de la molécula.

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN no pudieron ser obtenidos ya que ninguna poliamida fue soluble en los disolventes que comúnmente se utilizan para utilizar esta técnica.

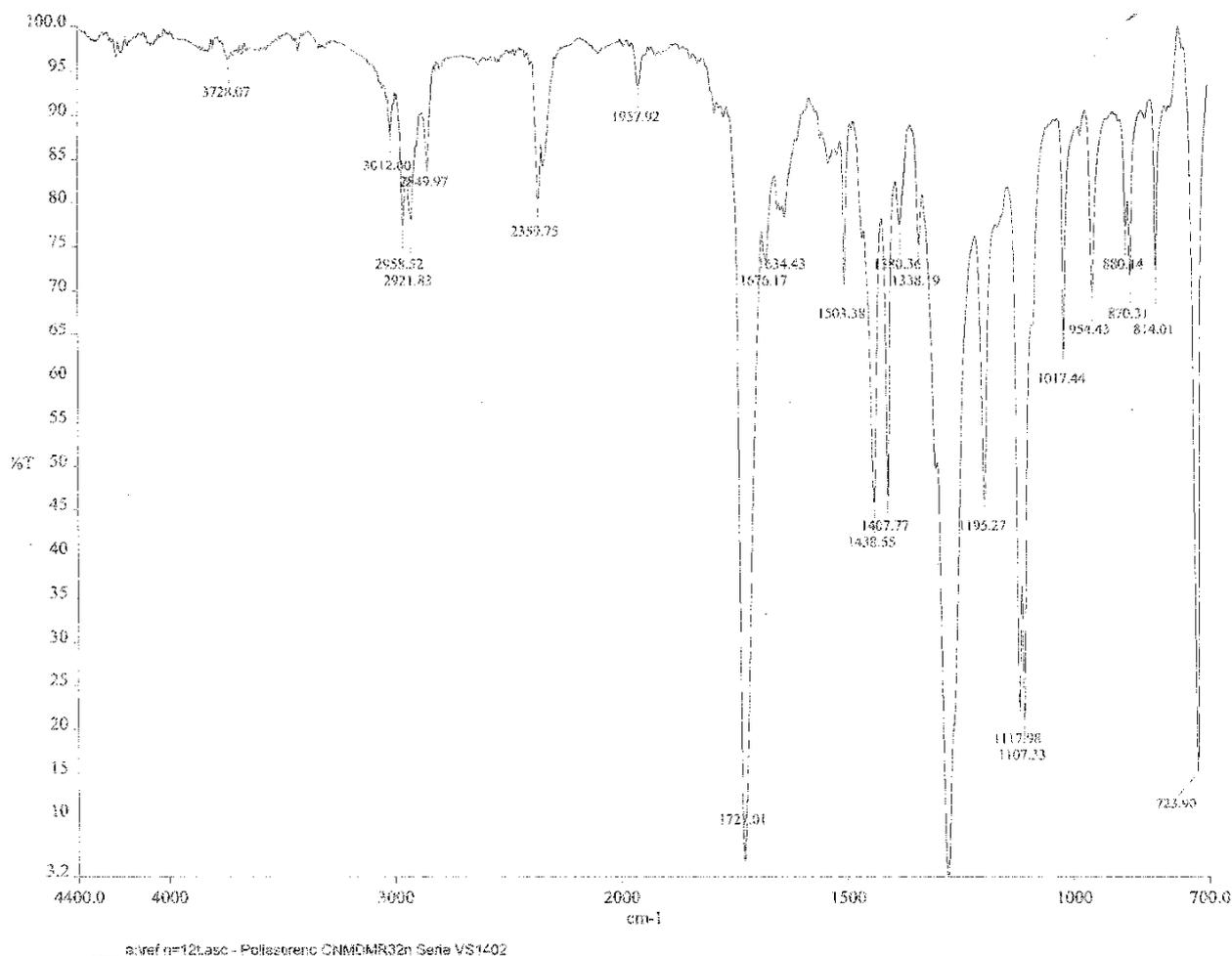


Figura 17. Espectro IR representativo de las poliamidas modelo

Las propiedades térmicas de las poliamidas con valores de $n= 6, 8, 10$ y 12 se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA); mientras que la temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), obteniendo los siguientes resultados (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades térmicas de las diferentes poliamidas modelo sintetizadas

Propiedades térmicas			
Poliamida	T_g (°C)	T₅ (°C)	T₁₀ (°C)
T,6	140.14 / 143.33 / 144.67	255.3	278.9
T,8	No se pudo obtener	261.8	287.9
T,10	5.98 / 8.79 / 18.71	256.7	287.3
T,12	161.59 / 163.19 / 164.84	155.4	184.9
I,6	110.83 / 114.42 / 117.99	243.8	258.2
I,8	96.08 / 98.95 / 102.73	247.5	277.6
I,10	83.19 / 85.64 / 88.71	220.1	261.9
I,12	72.55 / 75.43 / 77.71	250.5	286.9

Donde, **T** significa que la poliamida fue sintetizada con cloruro de tereftaloilo e **I** significa que fue sintetizada con cloruro de isoftaloilo. El número hace referencia a la cantidad de carbonos por los cuales está conformada la diamina empleada en la síntesis. Así, T,6 significa que la poliamida se sintetizó con ácido tereftálico y 1,6 diaminohexano.

De acuerdo con los resultados obtenidos por TGA y DSC, las poliamidas sintetizadas con cloruro de tereftaloilo no siguen una tendencia clara para los valores de T_g y se observa que en general las temperaturas T₅ y T₁₀ son cercanas o mayores a los 200°C. En cambio, para las poliamidas sintetizadas con el cloruro de isoftaloilo se observa que conforme aumenta el número de carbonos de la diamina usada, la T_g va disminuyendo. Las (T₅ y T₁₀) son mayores a los 220°C. Tomando en cuenta que la T₅ es reflejo de la estabilidad térmica de un material y

que en base a ello se determina la viabilidad del uso de este mismo en aplicaciones en las que la resistencia a la temperatura es un factor de importancia primordial, se puede decir que las poliamidas pueden encontrar aplicación en industrias del giro textil, automotriz (como partes del sistema de alimentación de aire de los motores y en los interiores del auto) y de recubrimientos; ya que difícilmente, los productos terminados de estas industrias pueden estar expuestos a temperaturas mayores a los 150°C. La Figura 18 ilustra la TGA de la primera poliamida registrada en la tabla 1; mientras que la Figura 19 ilustra el DSC de la poliamida I, 10.

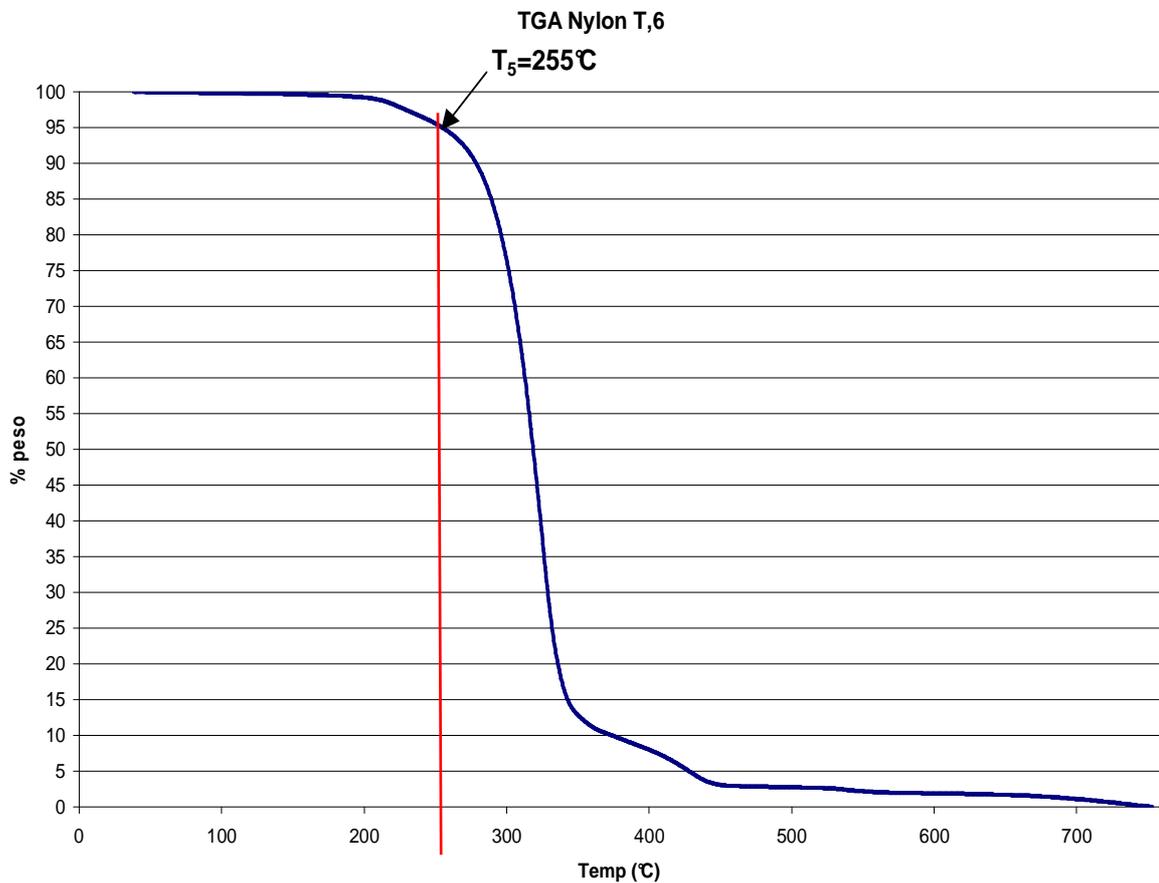


Figura 18. Análisis termogravimétrico de la poliamida T,6

Como resultado de los DSC realizados a estos polímeros, se puede observar que los que fueron sintetizados con cloruro de terftaloilo no presentaron ninguna tendencia identificable con el número de carbonos contenidos en la cadena alifática de la diamina utilizada. De hecho, el polímero sintetizado con el 1,8 diaminooctano y cloruro de terftaloilo (Figura 19) no presentó T_g , inclusive partiendo desde una temperatura de -100°C . Por otro lado, los polímeros sintetizados con el cloruro de isoftaloilo (Figura 20) tuvieron tendencia a presentar una T_g a menor temperatura conforme aumentaba el número de carbonos contenidos en la cadena alifática de la diamina utilizada. Esto se debe a que mientras más largo es el espaciador flexible, más móvil se vuelve la molécula.

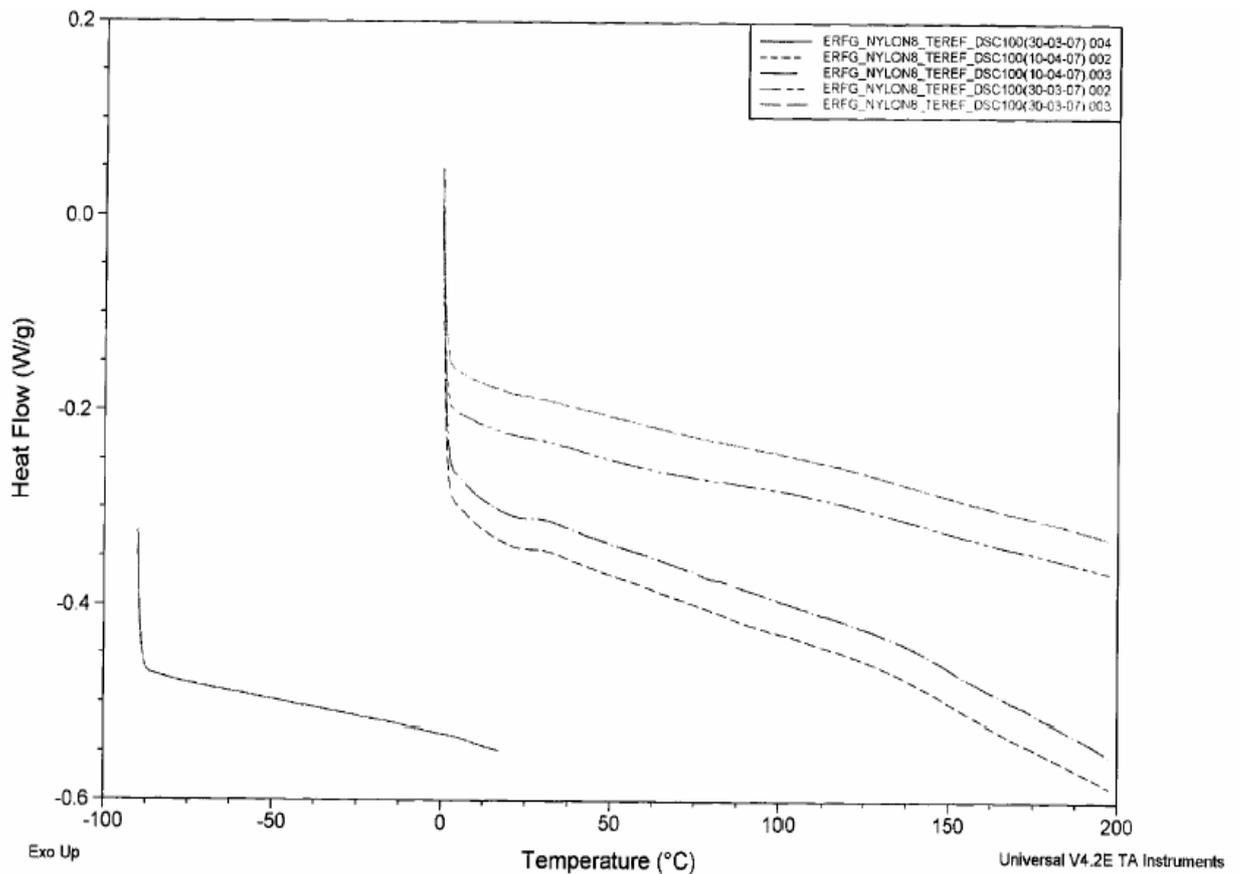


Figura 19. Calorimetría de barrido diferencial de la poliamida T,8

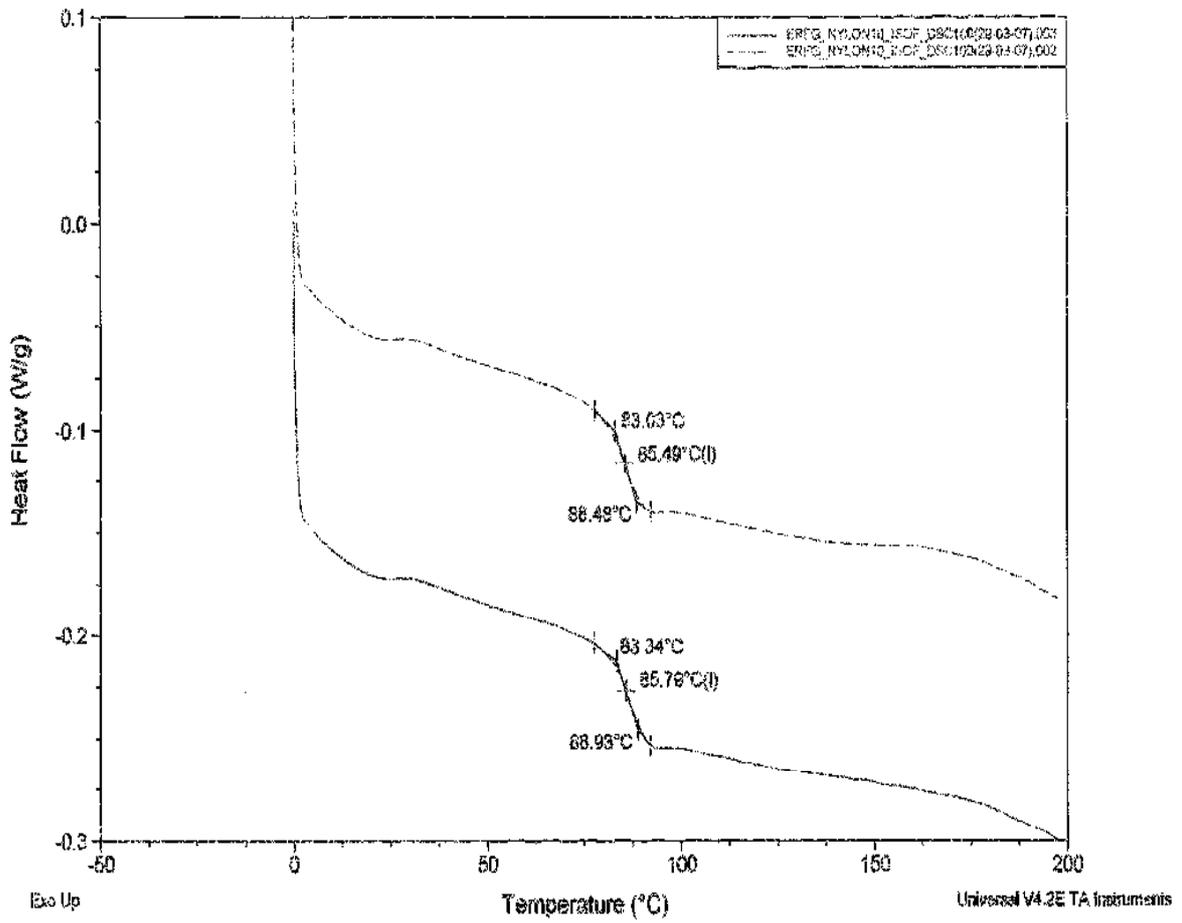
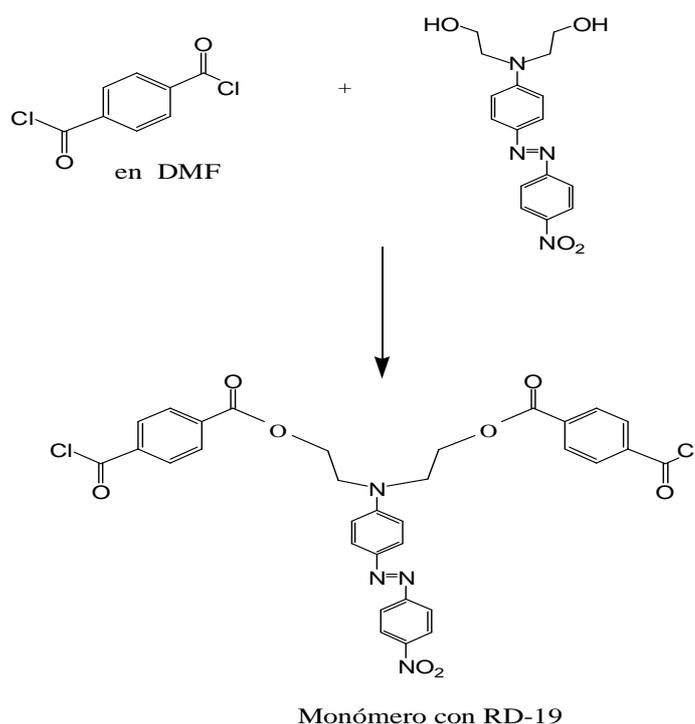


Figura 20. Calorimetría de barrido diferencial de la poliamida I,10

4.2 Síntesis y caracterización del monómero con rojo disperso 19.

La síntesis del monómero con RD-19 se llevo a cabo de acuerdo con la metodología previamente descrita en la sección 3.3 del presente trabajo (Figura 21).



L

Figura 21. Ruta sintética para la obtención del monómero con RD-19

El dicloruro de tereftaloilo se disolvió en DMF y se calentó a una temperatura de aproximadamente 80°C. Una vez que el cloruro estuvo totalmente disuelto en DMF se procedió a agregar en pequeñas cantidades el Rojo Disperso 19 (RD-19) hasta completar los 300 mg; esto se hizo con el fin de permitir que las moléculas

reaccionaran en la proporción adecuada, es decir, que cada molécula de RD-19 se pudiera encontrar con dos moléculas de dicloruro de tereftaloilo, y de esta manera obtener el monómero deseado. Una vez que se terminó de agregar el RD-19, la reacción se dejó por un lapso de dos horas y la mezcla de reacción se concentró a presión reducida para obtener un producto sólido. Este compuesto se purificó por cromatografía en columna; y después de varias pruebas se determinó usar una mezcla 80:20 de hexano: acetato de etilo como eluyente. La cantidad de monómero obtenido con este procedimiento fue de 228.7 mg, lo que representó un rendimiento de 38.34%.

En el espectro infrarrojo del monómero (Figura 22) se puede apreciar la presencia de una banda correspondiente al carbonilo del éster aromático a 1723 cm^{-1} , así como dos bandas adicionales a 1598 y 1510 cm^{-1} debidas al doble enlace C=C aromático y al grupo NO_2 respectivamente. Asimismo se observan bandas adicionales a 1452 (N=N), 1385 (C-O del éster) y 826 cm^{-1} (H-C=, aromático fuera de plano).

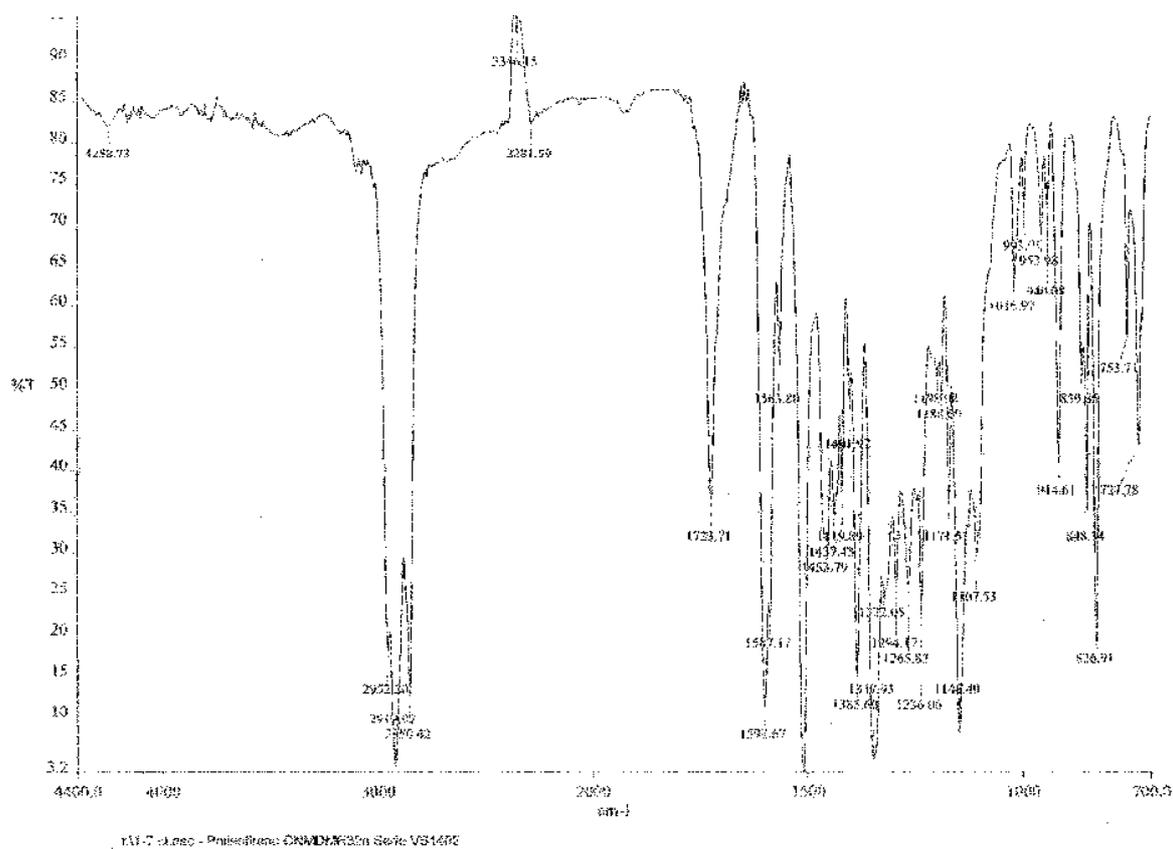


Figura 22. Espectro FTIR del monómero sintetizado.

El espectro $^1\text{H-RMN}$ del monómero se muestra en la Figura 23, y como se puede apreciar, el espectro $^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) de este compuesto presenta cuatro señales en la zona aromática a $\delta = 8.37$ (d, 2H, $J = 11.83$ Hz, $\text{H}^{2,3}$), 7.96 (d, 2H, $J = 11.78$ Hz, $\text{H}^{1,4}$), 7.87 (d, 2H, $J = 9.18$ Hz, $\text{H}^{5,6}$) y 6.99 ppm (d, 2H, $J = 9.29$ Hz, $\text{H}^{7,8}$). Asimismo se observan dos multipletes en la zona alifática debidos a los protones alifáticos presentes en el monómero 3.90 (t, 4H, $\text{H}^{17,18, 17',18'}$), 3.82 (t, 4H, $\text{H}^{19, 20, 19',20'}$) ppm.

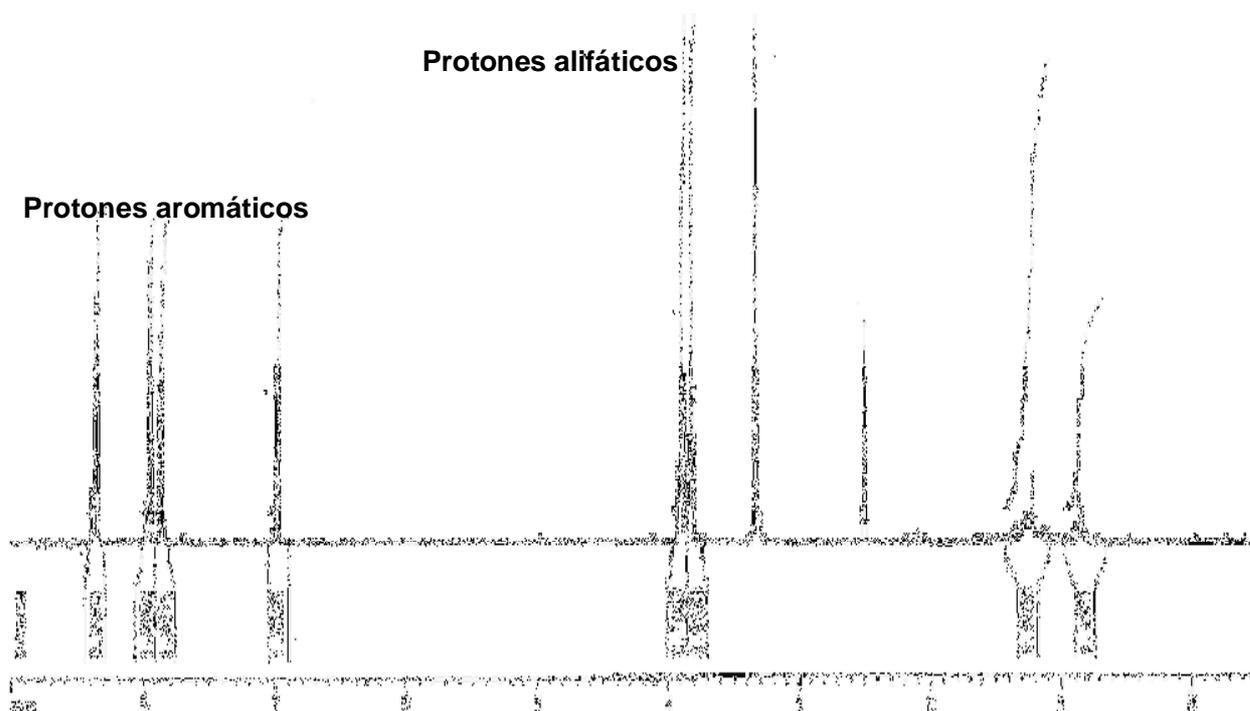


Figura 23. Espectro ^1H -RMN del monómero sintetizado

Las propiedades térmicas de este monómero se reportan en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades térmicas del monómero sintetizado.

Análisis Térmicos			
Compuesto	T _g (°C)	T ₅ (C)	T ₁₀ (C)
Monómero con R.D.19	No lo presentó	197.7	203.5

De acuerdo a la DSC (Figura 24), monómero sintetizado con RD-19, como la mayoría de los monómeros no presentó T_g, sin embargo, se pudo identificar su punto de fusión alrededor de los 157°C. Respecto a la estabilidad térmica, la TGA de este compuesto (Figura 25) presentó una T₅ a 197°C (temperatura a la que el compuesto pierde el 5% de su masa).

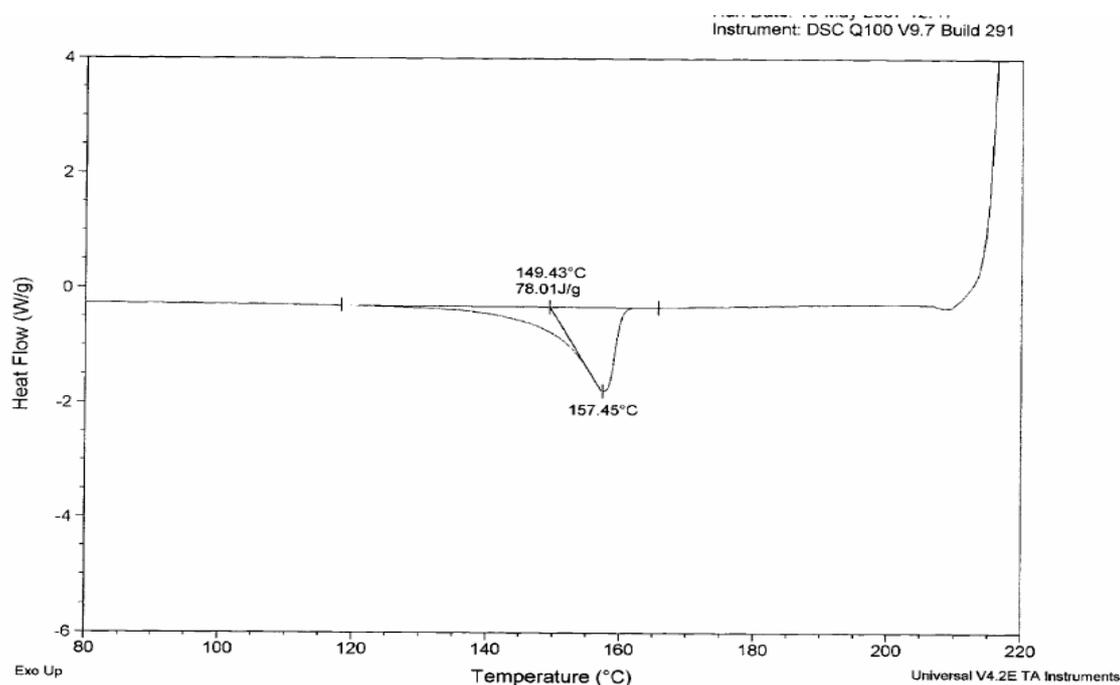


Figura 24. Calorimetría de Barrido Diferencial del monómero sintetizado

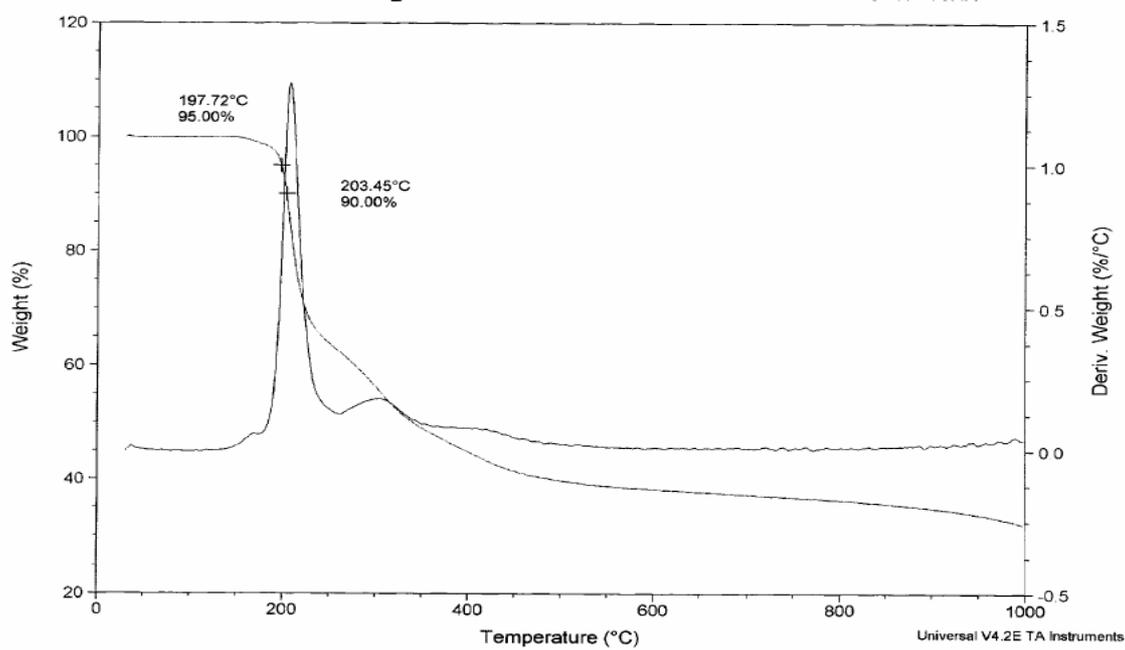


Figura 25. Análisis termogravimétrico del monómero sintetizado

4.3 Síntesis y caracterización de la poliamida con rojo disperso 19

El monómero con rojo disperso 19 al igual que la hexametildiamina fueron disueltos en diclorometano por separado; ambas soluciones fueron mezcladas y puestas en calentamiento y agitación constante por un lapso de 5 minutos. El producto una vez extraído y purificado presentó una apariencia de polvo color rojo brillante.

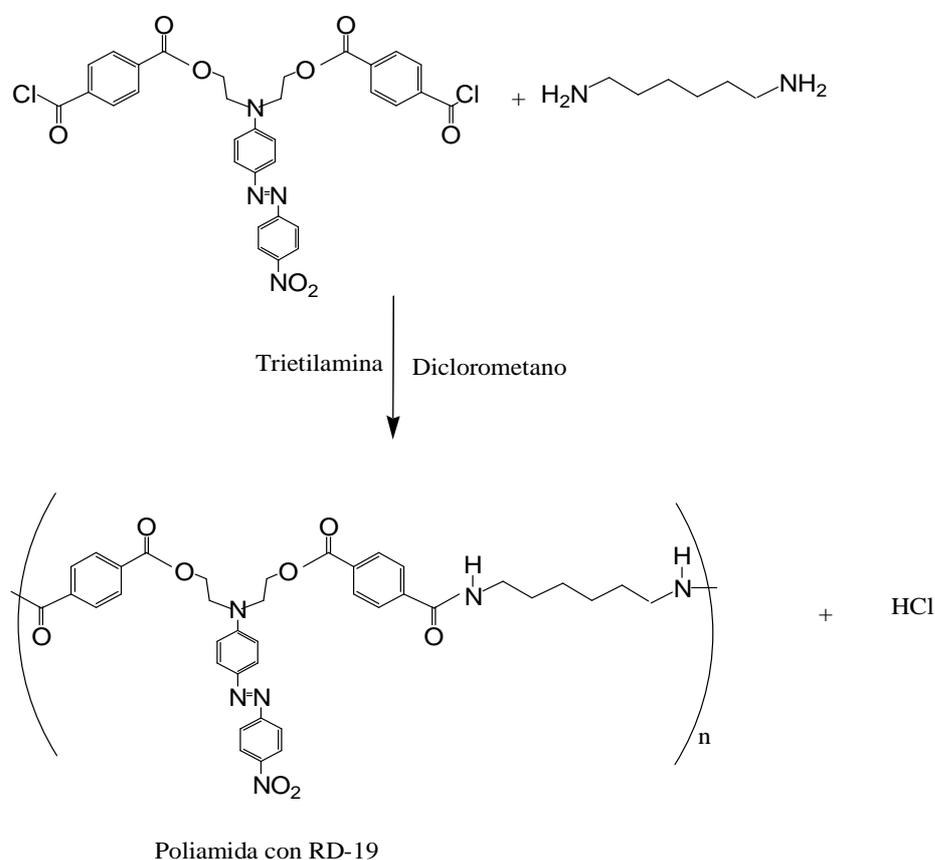


Figura 26. Ruta sintética para la obtención de la poliamida con RD-19

En el espectro infrarrojo de este polímero (Figura 27) se puede observar una banda a 1681 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de la amida. De igual manera, la banda de 1510 hace referencia al azobenceno de nuestro polímero y que por consiguiente puede ser llamado azopolímero, mientras que con las bandas de 1587 y 1600 se identifica al NO_2 y con 1453 a los doble enlaces $\text{C}=\text{C}$ presentes en el polímeros.

En la tabla 3 se presentan las propiedades térmicas que presentó el nuevo azopolímero.

Tabla 3

Análisis Térmicos			
Compuesto	T _g (C)	T ₅ (C)	T ₁₀ (C)
Poliamida con RD-19	121.53 / 122.03 / 123.21	210.9	240.5

De acuerdo con los resultados obtenidos en la TGA (Figura 28), la poliamida con unidades de RD-19 presenta valores de T₅ y T₁₀ mayores que los del que monómero, esto, debido en parte a la presencia de las cadenas alifáticas de la diamina que fueron agregadas al polímero. Respecto a las poliamidas que no contienen RD-19, el nuevo azopolímero presenta temperaturas similares T₅ y T₁₀ en cuanto a la estabilidad térmica se refiere.

En la DSC de este polímero (Figura 29), a diferencia del monómero que lo precede se puede observar la aparición de la T_g en un intervalo que va desde los 121 hasta los 123°C .

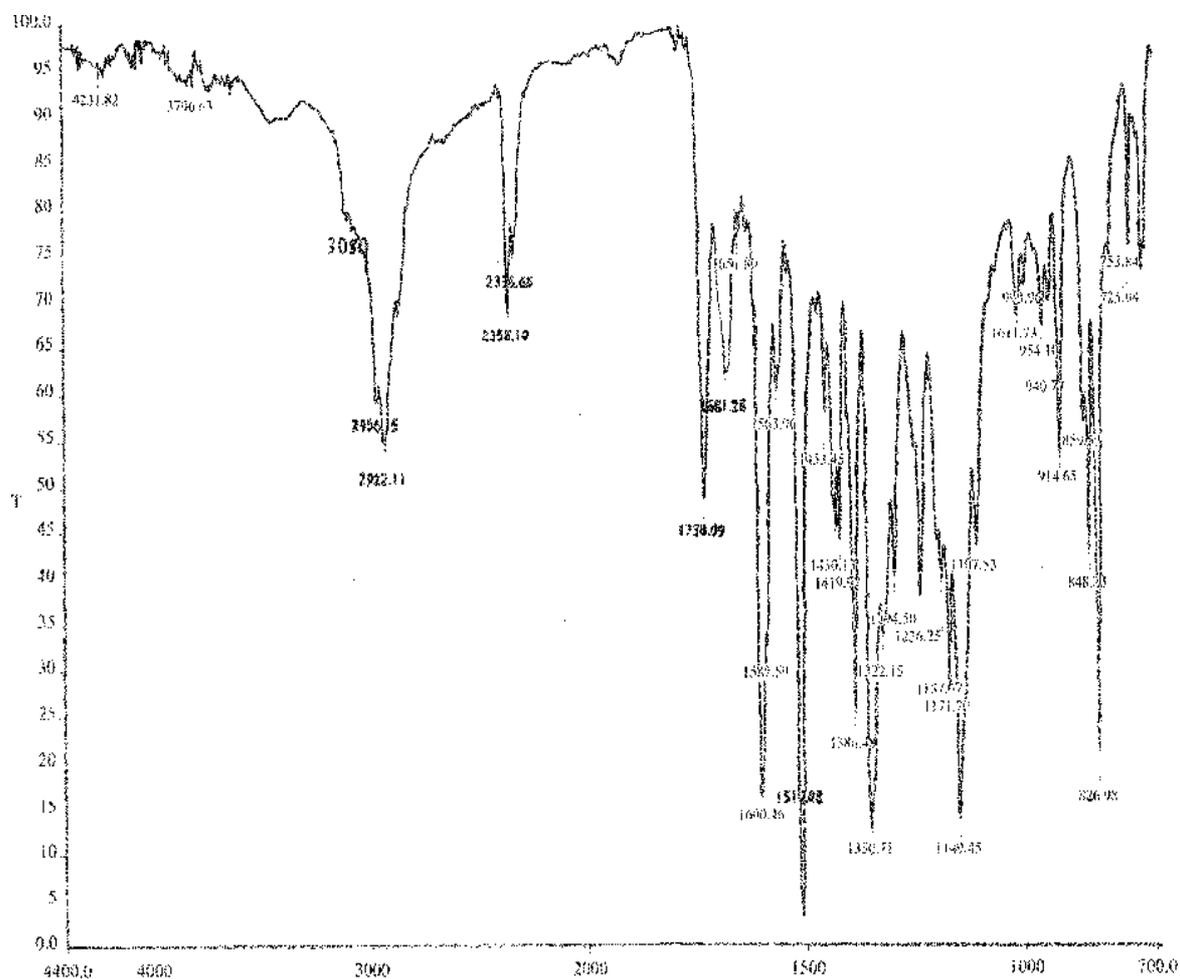


Figura 27. Espectro FTIR de la polimaida con RD-19

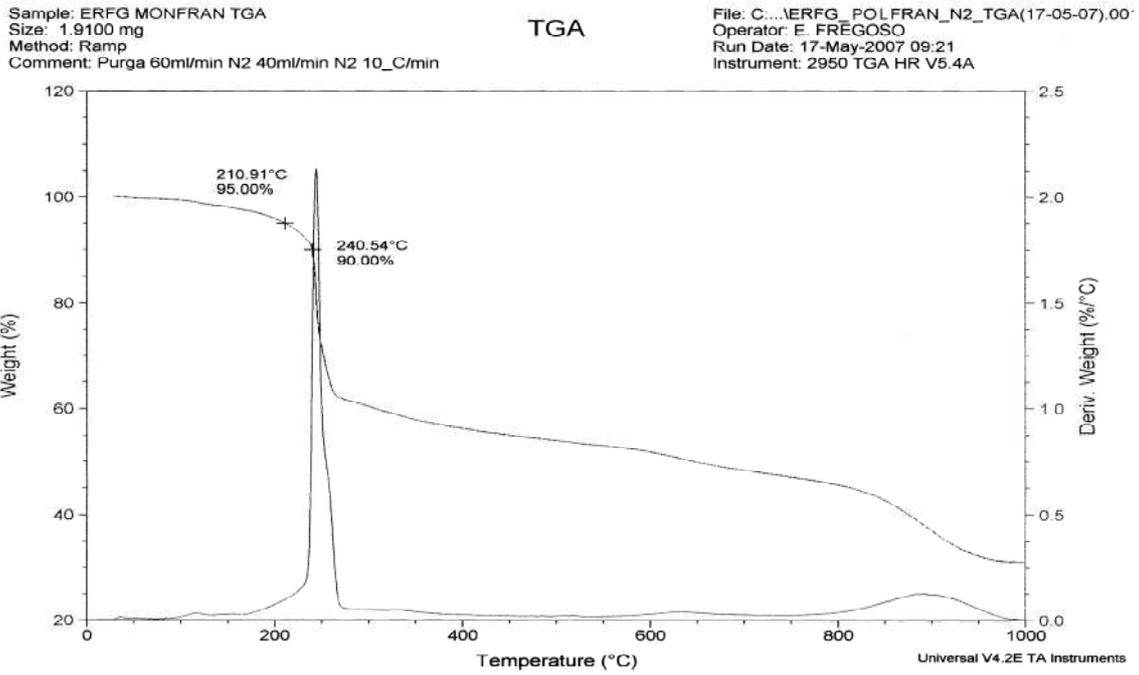


Figura 28. Análisis termogravimétrico de la poliamida con RD-19

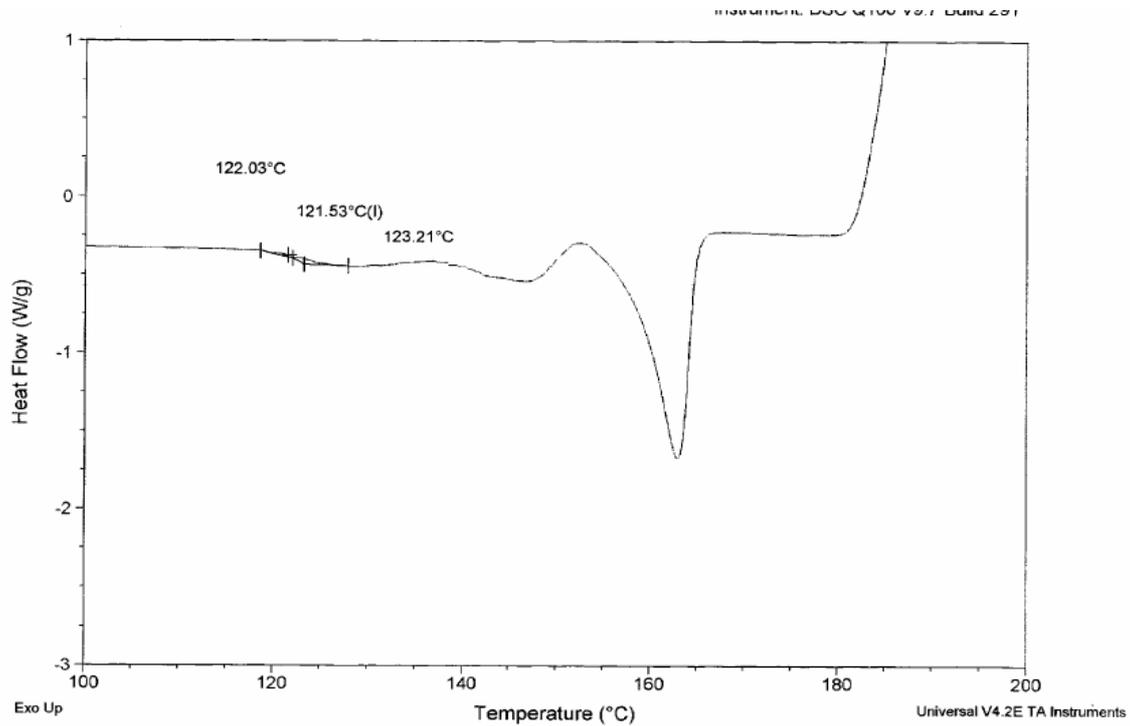


Figura 29. Calorimetría de barrido diferencial de la poliamida con RD-19

5. CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron una serie de poliamidas modelo procedentes de dos diferentes dicloruros de ácidos (cloruro de tereftaloilo y cloruro de isoftaloilo) que se hicieron reaccionar con diaminas de 6, 8,10 y 12 metilenos respectivamente. Todos los polímeros obtenidos presentaron un color blanco.
- Se estudiaron las propiedades térmicas de los polímeros modelo mediante TGA y DSC, los cuales mostraron una alta termoestabilidad y, en algunos casos, se observó una temperatura de transición vítrea.
- Se sintetizó un monómero con unidades de rojo disperso 19 mediante una esterificación entre el cloruro del diácido y el azocompuesto mencionado. Con la obtención de este monómero fue posible producir una poliamida mediante una polimerización de condensación con una hexametildiamina. Dicho material obtenido presentó una resistencia térmica parecida a las poliamidas que no contenían rojo disperso 19, una transición vítrea y una coloración rojo intenso. Dicha coloración es característica de los compuestos que contienen el grupo azobenceno en su estructura.
- La poliamida con unidades RD-19 presenta un valor de T_g mayor ($T_g = 122.03^\circ\text{C}$) al de las poliamidas modelo que usaron dicloruro de isoftaloilo y en comparación con la poliamida modelo T,6, su T_g es un poco menor. La T_5 y T_{10} de la poliamida con RD-19 ($T_{10} = 24.05^\circ\text{C}$) en general son menores que todas las poliamidas sin RD-19 sintetizadas.

6. Glosario

TGA	Thermogravimetric Análisis (Análisis Termogravimétrico)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría de Barrido Diferencial)
RMN H	Resonancia Magnética Nuclear Protónica
IR	Infrarrojo
R.D.19	Rojo Disperso 19
pnMAN	Serie de polímeros donde, p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida
Birrefringencia	Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio en cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.
DMF	Dimetilformamida

Bibliografía

1. M.I. Kohan, *Nylon Plastics*, Wiley-Interscience, New York, 1973
2. www.plastunivers.com/tecnica/hemeroteca/ArticuloCompleto.asp?ID=3856
3. Gerard Colby Zilg. 1974, *Du Pont: Behind the Nylon Curtain*. Prentice-Hall. EUA.
4. Shaul M. Aharoni. 2001, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. Wiley Ed. EUA.
5. Zollinger, H., 1961. *Azo and Diazo Chemistry*, New York, NY: Wiley, p.1
6. Engel, P.S. 1980. "Mechanism of the Thermal and Photochemical Decomposition of Azoalkanes", *Chem. Rev.* 80:99.
7. Patei, S., ed. 1975. *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Part I & II, New York, NY: Wiley.
8. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
9. 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.
10. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* 2001, 79, 1093.
11. G. S. Kumar, "Azo Functional Polymers, Functional Group Approach in Macromolecular Design", Technomic Publishing Co., USA, 1992.
12. E. Rivera, M. Belleté, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* 2003, 81, 1076.
13. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* 2003, 36, 2680.
14. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4139.
15. Cassidy, P.E. 1980. *Thermally Stable Polymers*, New York, NY:Marcel Dekker Inc
16. Hergenrother, P.M. In *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*. New York. Wiley & Sons, 7:639. 1985
17. H.W. Thompson, P. Torkington (1945). *Trans Faraday Soc.* 41, 246.
18. J.R. Nielsen. 1964. *J Polymer Sci.* 7, 19.
19. R.Zbinden. 1964. *Infrared Spectroscopy of High Polymers*. Academic Press, Inc., New York.
20. Nathan J. 1970. *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*. Limusa. México.
21. Shaul M. Aharoni. 2001, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. Wiley Ed. EUA.