

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS AZOPOLÍMEROS DE
INJERTO CON NARANJA DISPERSO 3 Y 13

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA
GERARDO ZAVALA MADRID

México, D. F.

2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. María del Pilar Carreón Castro
Suplente 1	Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
Suplente 2	Prof. Margarita Romero Ávila

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM y Departamento de Reología, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Asesora

Dra. María del Pilar Carreón Castro

Supervisor Técnico

Dr. Ernesto Rivera García

Sustentante

Gerardo Zavaleta Madrid

Agradecimientos

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro del Instituto de Ciencias Nucleares por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo, todas sus opiniones y el tiempo brindado para la realización de este proyecto.

Al Dr. Ernesto Rivera García del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo en el manejo del programa HyperChem y su valiosa contribución en los compuestos azo-benceno.

Al Proyecto PAPIIT IN 118808, responsable Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Al proyecto PAPIIT IN 101207, responsable el Dr. Ernesto Rivera García por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

A la M. en C. Yazmín A. Valdez Hernández por su valiosa colaboración en la interpretación de los resultados y en la búsqueda de bibliografía.

Al Sr. Salvador Ham del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo en la elaboración de las ampollitas de vidrio.

Al Fis. Francisco García, por su apoyo en la irradiación de las muestras en el irradiador Gamma-Beam 651 PT en el Instituto de Ciencias Nucleares.

Al I.Q. Esteban Fregoso Israel y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la elaboración de los análisis térmogravimétricos (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados a las muestras.

Al Sr. Carlos Flores Morales, del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de las imágenes mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

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 M. en Biblio. Magdalena Sierra, Coordinadora de la Unidad de Biblioteca del ICN y a la pas. en Biblio. María de la Luz Escamilla, por su valiosa ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Dedicatoria

A Dios, por la vida, por todas las bendiciones que me ha brindado a lo largo de los años.

A mis Padres, por el apoyo incondicional, consejos, por su preocupación en cada paso que doy y ser la base de una familia maravillosa, gracias por su ayuda y ser los pilares fundamentales de la persona quien soy. Los amo.

A mi hermana Verónica, por demostrarme que con determinación y esfuerzo, se pueden lograr las metas que tenemos en la vida. Gracias por tu cariño, por apoyarme siempre y estar al tanto de lo que hago, gracias por todo, te admiro y te quiero mucho Vero.

A mi hermano Ricardo, por ser no solo un hermano sino un gran amigo con el que he crecido y compartido momentos buenos y malos. Por enseñarme un punto de vista distinto, y aprender que a pesar de las diferencias que tenemos, los hermanos siempre están juntos. Gracias, Te quiero.

A mis amigos de la preparatoria Allié Sarmiento Torres, Gustavo Armendáriz Peña, Ricardo Trejo De Hita y Roberto Romero Arias, con los que he compartido momentos inolvidables y he comprobado que aunque se tome un camino distinto en la vida, los amigos siempre están cerca y el tiempo solo fortalece una verdadera amistad.

A mis amigos y compañeros de la facultad Pedro, Gaby, Mariana, Pepe, Hiro, Haru, Aarón, Adriana, Oscar, Karla, Akemi, Elio, Fabiola, Lore, Elizabeth, Daniel, Dorys, Hiromi, Angélica y todos con los que conviví en mi estancia en la facultad de química gracias por todas las experiencias, desvelos, momentos de angustia, y felicidad, Gracias por compartir conmigo una etapa tan hermosa en la vida, gracias.

A mis Amigos de Kenpo con los que he crecido y he adquirido un nuevo punto de vista, al Profesor Daniel que ha creado un grupo tan unido, a Don Rod y Samuel por permitirme entrar a su vida, a Vic y Ody que están cerca de mi, a pesar de estar lejos en distancia. A toda la familia Kenpo, Gracias.

A Gerardo, por tu gran apoyo, ser como otro hermano más en mi vida, gracias por tus consejos, por tu ejemplo y preocupación.

A ti Isela, que eres un gran apoyo, gracias por enseñarme a valorar lo que tengo y lo que soy. Te quiero.

Capítulo I: Introducción

1.1 Introducción (1)

1.2 Objetivos (3)

1.3 Hipótesis (3)

Capítulo II: Generalidades

2.1 El Azobenceno (4)

2.2 Colorantes Azoicos (5)

2.3 Los Azopolímeros (9)

2.3.1 Síntesis de azopolímeros (10)

2.3.2 Movimientos fotoinducidos (15)

2.3.2.1 Fotoisomerización trans-cis del azobenceno (16)

2.4 Química de radiaciones en los polímeros (20)

2.4.1 Fuentes de radiación GAMMA (20)

2.4.2 Interacción de la radiación ionizante con la materia (22)

2.4.3 Interacción de los rayos GAMMA con los polímeros (22)

2.4.4 Absorción de rayos GAMMA (24)

2.4.5 Espectro GAMMA (25)

2.5 Copolímeros (26)

2.5.1 Copolimerización (26)

2.5.2. Clasificación de los copolímeros (27)

2.5.3 Formación de los copolímeros de injerto por métodos convencionales (29)

2.5.4 Formación de copolímeros de injerto por radiación (31)

2.5.5 Mecanismo de copolimerización por radicales libres (36)

2.6 Microscopio de Fuerza Atómica (40)

Capítulo III: Desarrollo experimental

- 3.1 Materiales (46)
 - 3.1.1 Propiedades de los Colorantes (47)
- 3.2 Preparación de copolímeros de injerto de AC – g PE por el método directo (48)
 - 3.2.1 Preparación de la matriz polimérica (49)
 - 3.2.2 Purgado de las ampollas (50)
 - 3.2.3 Irradiación (51)
 - 3.2.4 Retiro del homopolímero (51)
 - 3.2.5 Injerto del colorante (51)
 - 3.2.6 Limpieza del injerto (52)
- 3.3 Diagramas de Síntesis
 - 3.3.1 Diagrama de Síntesis del CA-g-PE + ND3 (52)
 - 3.3.2 Diagrama de Síntesis del CA-g-PE + ND13 (53)

Capítulo IV: Caracterización y Resultados

- 4.1 Cálculo del Porcentaje de Injerto (54)
- 4.2 Modelado Molecular (58)
- 4.3 Propiedades Ópticas (60)
 - 4.2.1 Espectrofotometría UV visible (60)
 - 4.2.2 Espectro FTIR (62)
- 4.4 Microscopía de Fuerza Atómica AFM (67)
- 4.5 Análisis Térmico (72)
 - 4.5.1 TGA (72)
 - 4.5.2 DSC (74)

Capítulo V: Conclusiones (75)

Capítulo VI: Referencias (77)

Glosario I

CAPÍTULO VI**REFERENCIAS**

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
2. D.L. Pavia, GM. Lampman, G.S Kriz, R.G. Engel. "Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach" 1st edition, Saunders College Publishing, USA 1998.
3. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
4. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
5. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
6. 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.
7. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
8. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.
9. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
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 atómica y enlace químico*, Ed. REVERTÉ, España 1999.
13. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radioisotopos*, 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 Moël, *Ionizing radiation and polymers*, Elsevier Science B.V., Holanda 2001.

-
17. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietilenglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2004.
 18. R. Salazar Morales, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetilenglicol" *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 hexaetilenglicol" *Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo*, Facultad de Química UNAM, 2005.
 20. F. Lagurné-Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, 33, 6815.
 21. G. Iftime, F. Lagurné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.
 22. R. Camacho Bonilla, "Formación de Injerto de Dimetilaminaetilmetacrilato en Policarbonato de Bisfenol - A por medio de Radiación Ionizante" *Tesis para Obtener el Título de Químico*, Facultad de Química, UNAM 1999
 23. E. Romero Germán, "Formación y Caracterización de Películas de Langmuir-Bodgett de Nuevos Diacetilenos Contenidos en Polímeros de Tipo Ester" *Tesis Para Obtener el Título de Química*, Facultad de Química, UNAM 2005

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1: Introducción

El objetivo de este trabajo es la modificación superficial de películas de polietileno de baja densidad (PE), mediante la radiación ionizante, para la formación de un copolímero de injerto que contenga grupos acrilatos funcionalizados con diversos colorantes tipo -Azo, evaluando la cinética de injerto, así como caracterizar las películas obtenidas por diversos métodos térmicos: Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), espectroscópicos (FTIR y UV) y de microscopía (AFM).

Los derivados de azobenceno $\text{Ph} - \text{N} = \text{N} - \text{Ph}'$ (figura 1.1), también conocida como azocompuestos. El primer uso que se dio a los azocompuestos fue como colorantes y su fotoquímica ha sido estudiada desde los años 50's, debido a que poseen propiedades ópticas interesantes desde el punto de vista de aplicaciones. La presencia de grupos azobenceno, cuya orientación es fotocontrolable, permite generar dispositivos tales como circuitos fotónicos o guías de ondas. La información óptica se puede escribir, leer, borrar y volver a escribir sobre una película de azopolímeros.

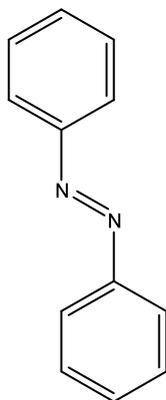


Figura 1.1: Estructura del azobenceno.

En este trabajo se describen los aspectos más importantes de los azobencenos dentro del contexto de los colorantes azoicos.

Se describen los azopolímeros, polímeros que contienen el grupo Azo "N=N" o bien al mismo grupo azobenceno ya sea en la cadena principal o como grupo pendiente. Los azopolímeros son ampliamente utilizados en óptica y fotónica debido a los movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos al ser irradiados con luz lineal polarizada.

Los compuestos estudiados con más detalle en la bibliografía, son los pertenecientes a la serie pnMAN. Y de manera ilustrativa, se describen someramente otros tipos de azopolímeros con diferentes estructuras.

El injerto por radiación ionizante es un método que puede lograr un gran alcance tecnológico para obtener materiales con nuevas propiedades, debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, éste método consiste en la formación de centros activos (radicales libres), tanto en la matriz polimérica como en el monómero adicionado por medio de radiación ionizante (rayos gamma), lo cual provoca la unión de la matriz polimérica y el monómero. Con esta unión se pueden mejorar las propiedades físicas y químicas iniciales de ambos, posteriormente se inmovilizan compuestos como cristales líquidos, cromóforos, o bien, compuestos para óptica no lineal.

El proceso de injerto se desea realizar únicamente en la superficie de la matriz polimérica; en este caso del polietileno; esto con el fin de que el polímero conserve sus propiedades mecánicas y térmicas. Una vez obtenido el copolímero de injerto, se funcionalizará con dos colorantes tipo Azo, se desea estudiar las propiedades de fotocromismo y termocromismo, así como su potencial aplicación para la fabricación de memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas.

Este tipo de investigación resulta interesante, debido a que la presencia de grupos azobenceno, cuya orientación es fotocontrolable, permite generar dispositivos tales como circuitos fotónicos o guías de onda. que y hasta el momento no se ha realizado la formación de copolímeros de injerto por radiación gamma en polietileno de baja densidad injertado con cloruro de

acrililoilo, funcionalizado con colorantes comerciales, en nuestro caso Naranja disperso 3 (ND3) y Naranja disperso 13 (ND13).

1.2 Objetivos

- Sintetizar los copolímeros de injerto en una matriz de polietileno (PE), con cloruro de acrililoilo, usando radiación gamma por el método directo, para los colorantes Naranja Disperso 3 (ND3) y Naranja Disperso 13 (ND13) a distintas dosis de radiación.
- Caracterizar los copolímeros de injerto obtenidos empleando las técnicas de análisis térmico termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), espectroscópicos Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y espectrofotometría UV-visible.
- Determinar la influencia de la dosis de radiación con respecto al porcentaje de injerto en los copolímeros obtenidos.
- Determinar las propiedades de superficie de los copolímeros de injerto por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Realizar un estudio de las propiedades fisicoquímicas teóricas empleando el programa Hyperchem con los métodos semiempíricos AM1 y PM3.

1.3 Hipótesis

Debe haber una mayor formación de injerto conforme aumenta la cantidad de dosis de radiación debido a que se aumenta el número de centros activos para generar el polímero precursor.

El colorante ND3 tiene sustituyentes amino – nitro y presentará una mayor cantidad de injerto en comparación con el colorante ND13.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES.

2.1 EL AZOBENCENO ¹

El azobenceno es una molécula química con la fórmula $C_{12}H_{10}N_2$. Se le denomina también difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno. Físicamente es un cristal amarillento. Tiene un peso molecular de 182.2 g/mol y está compuesto por carbono en un 79.09%, hidrógeno en un 5.53% y nitrógeno en un 15.38%. Posee un punto de fusión de 68°C a presión ambiente, una temperatura de ebullición de 293°C, una densidad de 1.1-1.2 g/cm³, una presión de vapor de 1 mmHg a 104°C y un punto flash de 476°C.¹

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzénico 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. Químicamente es combustible, incompatible con oxidantes fuertes y sensible a la luz. El azobenceno puede obtenerse también como un subproducto en la síntesis de la bencidina.¹

Además, presenta dos isómeros cis y trans. La fotoisomerización trans-cis del azobenceno se puede promover fotoquímicamente. La estructura del azobenceno se muestra en la figura 2.1

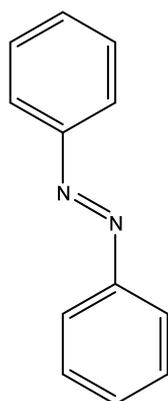


Figura 2.1. Estructura del azobenceno

2.2 COLORANTES AZOICOS.

Los colorantes han sido usados ampliamente en la historia de la humanidad. La fuente de los mismos va desde las raíces, las hojas o los frutos macerados. Algunos ejemplos de colorantes naturales son la henna y la alizarina o incluso algunos provenientes de procesos químicos sencillos, como el colorante índigo, colorante extraído de la fermentación de la planta *Indigofera tinctoria*.²

La “Rubia” es uno de los colorantes más antiguos que se conocen y a través de análisis químicos modernos se determinó la estructura de este colorante encontrado en la raíz de la planta “Rubia Tintorum”, la cual también se le nombró Alizarina (Figura 2.2), que es muy similar a otro colorante rojo también conocido desde la antigüedad llamado “Henna” (*Lawsonia lam*) responsable del cabello rubio artificial y aislado de la planta del mismo nombre. (Figura 2.3)

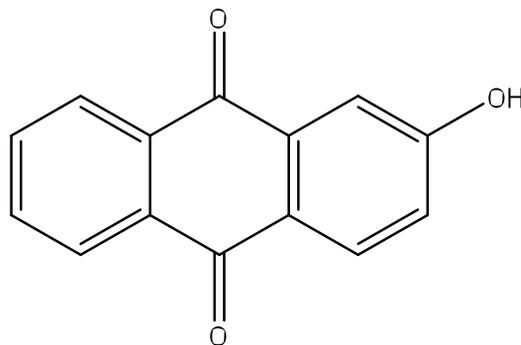


Figura 2.2 Estructura del colorante Alizarina

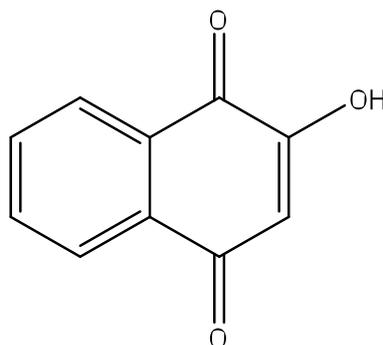


Figura 2.3 Estructura del colorante henna

2. Generalidades

Hasta antes de 1856 todos los colorantes provenían de fuentes naturales. De manera accidental, el químico inglés W. H. Perkin desarrolló el primer proceso de obtención industrial de colorantes en Inglaterra. Al no estar desarrollada ampliamente la química estructural, la química de reacciones se limitaba a las fórmulas condensadas de los compuestos. De esta manera, un proceso que se empleó para la obtención de quinina, produjo un precipitado rojizo con propiedades interesantes. Al hacer reaccionar este con sulfato de anilina en presencia de dicromato de potasio, Perkin obtuvo un precipitado color negro, el cual pudo ser extraído con etanol para dar un colorante morado muy útil en la industria textil, conocido como “mauve”, (figura 2.4).²

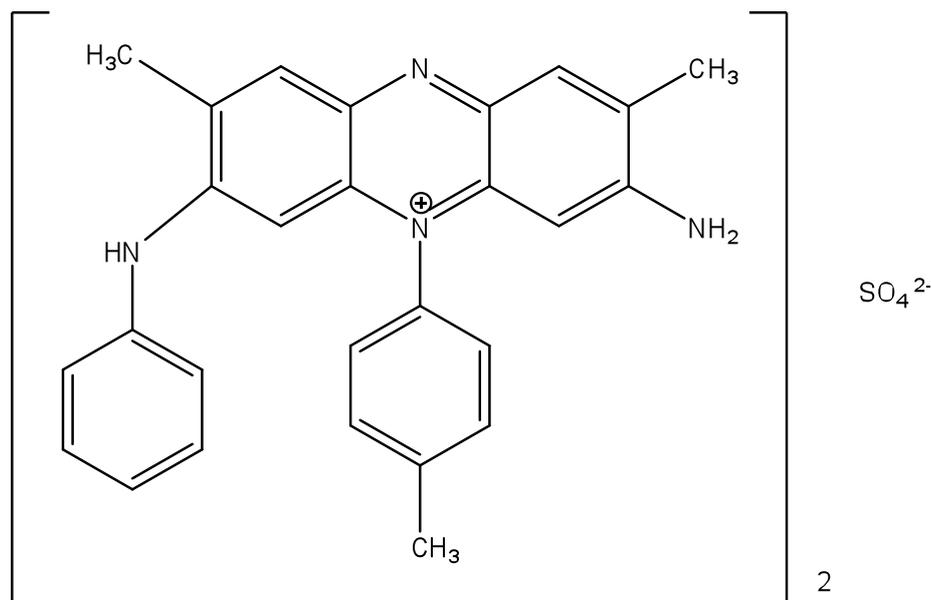
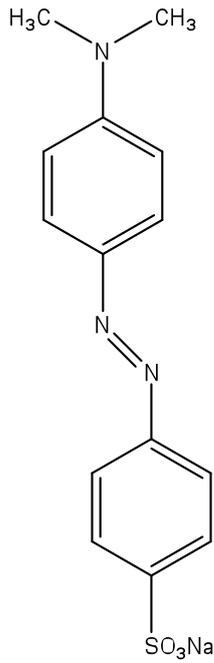
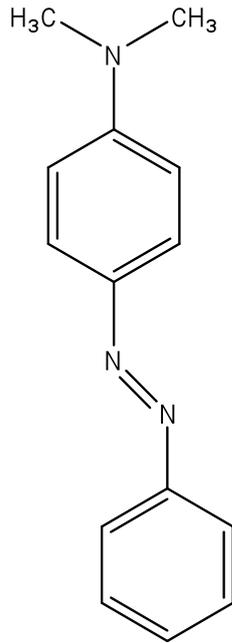


Figura 2.4 Estructura del “Mauve”

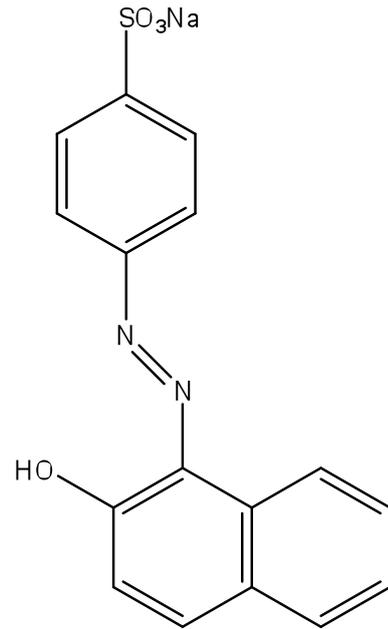
Para 1859, los colorantes trifenilmetílicos verde malaquita, pararosanilina y el cristal violeta habían sido descubiertos en Francia. Posteriormente, se sintetizaron los colorantes trifenilmetílicos tales como la alizarina sintética (1868), el índigo sintético (1879) y los colorantes azoicos, que fueron de gran trascendencia en la industria de los colorantes al ser manufacturados a partir de aminas aromáticas.²



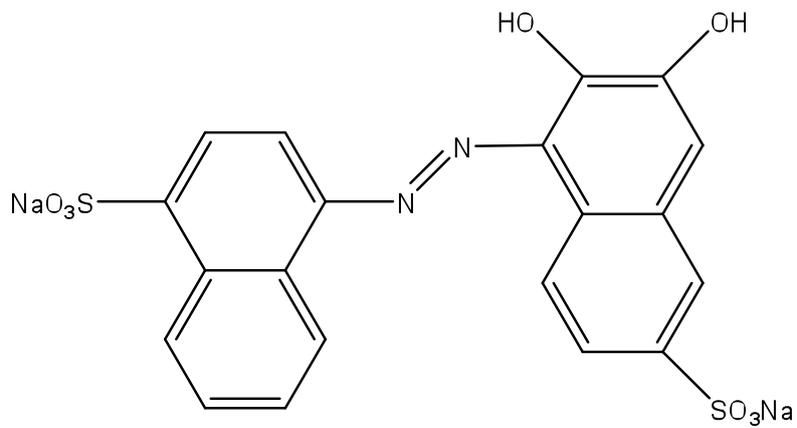
Colorante Anaranjado de Metilo



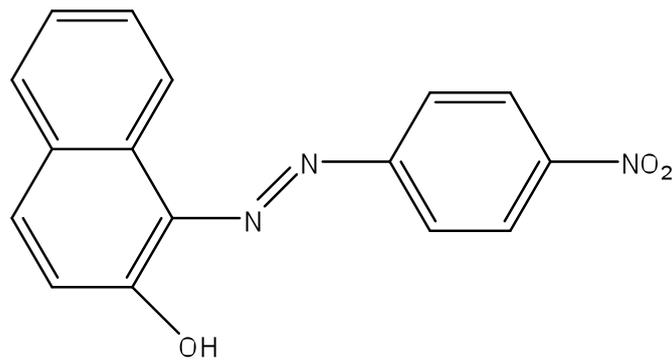
Colorante Amarillo Mantequilla



Colorante Naranja II



Colorante Rojo Amaranto

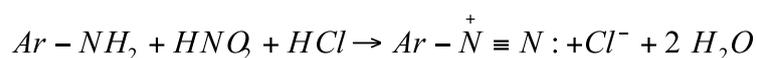


Colorante Rojo Para

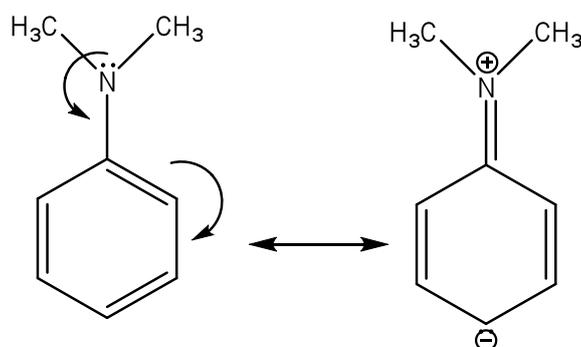
Figura 2.5 Algunos Colorantes azoicos más conocidos

El doble enlace nitrógeno-nitrógeno se conoce con el nombre de grupo Azo, el cual es un cromóforo fuerte, responsable del color brillante de estos compuestos. Los colorantes azoicos se sintetizan haciendo reaccionar un compuesto aromático altamente activado y una sal de diazonio.

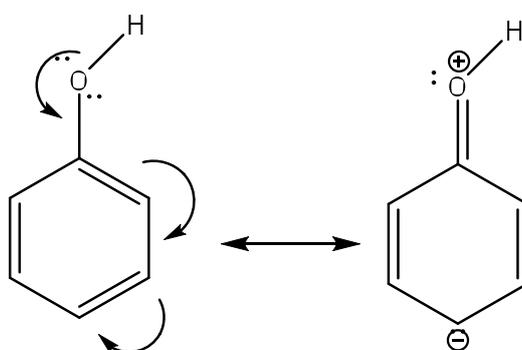
Para producir una sal de diazonio, se hace reaccionar una amina aromática con ácido nitroso, esta reacción se conoce como reacción de diazoación:



Dado que el grupo diazonio es deficiente en electrones puede actuar como un electrófilo, un compuesto aromático altamente activado puede reaccionar con él vía una reacción de copulación o acoplamiento para dar un azocompuesto. Los compuestos aromáticos más comúnmente empleados para este fin son fenoles, feniléteres y aminas aromáticas disustituidas (Figura 2.6)



Aminas



Fenoles

Figura 2.6 Compuestos aromáticos empleados en reacciones de copulación con sales de diazonio

Los colorantes azóicos constituyen la categoría más grande y más importante de colorantes sintéticos. En la formación del grupo azo ($N = N$) muchas combinaciones de aminas aromáticas y fenoles con sales de diazonio son posibles, lo que da origen a una amplia gama de colores abarcando amarillos, naranjas, rojos, cafés y azules.

La sal de diazonio, un intermediario electrofílico que reacciona fácilmente con un compuesto aromático altamente activado como una anilina o un fenol para dar un colorante azoico vía una reacción de copulación o acoplamiento.²

Los colorantes azoicos son los más numerosos y más importantes colorantes sintéticos. En la formación de estos compuestos existen muchas combinaciones posibles entre anilinas o fenoles con diferentes sales de diazonio, dando como resultado una gran gama de colorantes con distintas tonalidades que van desde los amarillo, naranja, rojo, marrón hasta azul y púrpura.²

2.3 LOS AZOPOLÍMEROS

Desde principios de siglo hasta los años 50, el azobenceno se utilizó exclusivamente como colorante, el azobenceno no sustituido tiene color amarillo. No obstante la fotoisomerización *trans-cis* de este compuesto y su incorporación a sistemas poliméricos permitieron la obtención de materiales con aplicaciones opto-electrónicas de vanguardia.³

El grupo Todorov demostró que al dispersar grupos azobenceno de alto momento dipolar en una matriz polimérica, estos se pueden irradiar en presencia de luz lineal polarizada, promoviendo la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno. Al mismo tiempo que ocurre dicha fotoisomerización, la posición de los grupos azobenceno cambia paulatinamente y si al final estos caen perpendiculares al eje de la luz polarizada, se vuelven inertes y dejan de moverse. Después de cierto tiempo de irradiación, se alcanza un estado estacionario donde todos los grupos azobenceno están orientados de manera perpendicular al eje de la luz lineal polarizada utilizada. Este fenómeno, que se conoce como fotoalineamiento produce dicroísmo y birrefringencia, dos fenómenos que son ópticamente medibles.³

Ringdorff y Wendorff's en Alemania observaron el mismo comportamiento en polímeros líquido-cristalinos con unidades de azobenceno. Dicho grupo de compuesto funge como mesógeno fotoactivo al ser excitado con luz lineal polarizada.³

A finales de los 80, K. Ichimura en Japón, para explicar este fenómeno introdujo el concepto de “comandante de superficies”. Este concepto propone que el azobenceno funge como unidad móvil debido a su fotoisomerización trans-cis continua, mientras que el resto del polímero se movía en concierto. Lo mismo se observó en películas del tipo Langmuir-Blodgett.⁴

En los últimos años, la investigación en el tema que nos ocupa, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones de los primeros trabajos efectuados: una por Natansohn⁵ que abarca toda la literatura hasta 1992, otra del grupo Tripathy⁶ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados de superficie y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁴ La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados de superficie publicada por Belaire y Nakatani.⁷ No obstante, la revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon⁸ que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.3.1 Síntesis de Azopolímeros⁹⁻¹⁰

Los azopolímeros son polímeros que contienen el grupo Azo “N=N” o bien al mismo grupo azobenceno ya sea en la cadena principal o como grupo pendiente. Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura.

Algunos de ellos contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad facilita su movimiento al ser irradiados.

La cadena flexible más usada es un poliacrilato o polimetacrilato, con unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor, con el fin de conferir a la molécula un alto momento bipolar (figura 2.7).

Existen diferentes unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor, algunas de las cuales se muestran en la siguiente figura con sus respectivos momentos bipolares calculados por el método AM1.

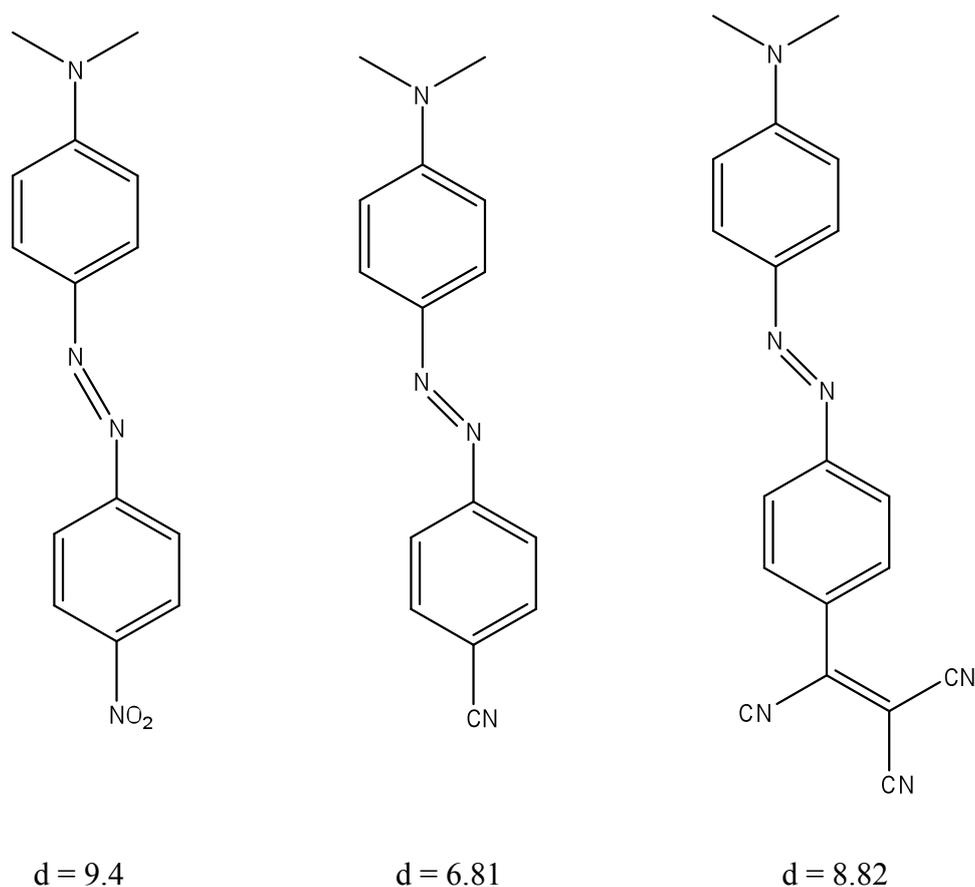


Figura 2.7 Azobencenos con grupos donador – aceptor

La unidad de azobenceno más utilizada es sustituida con los grupos amino – nitro ya que presenta un alto momento bipolar y a diferencia del grupo tricriano vinilo, el grupo nitro no es susceptible de polimerizarse⁸

Los primeros azopolímeros reportados poseían unidades de Rojo Disperso-1 que es un compuesto comercial y se muestra en la Figura 2.8.

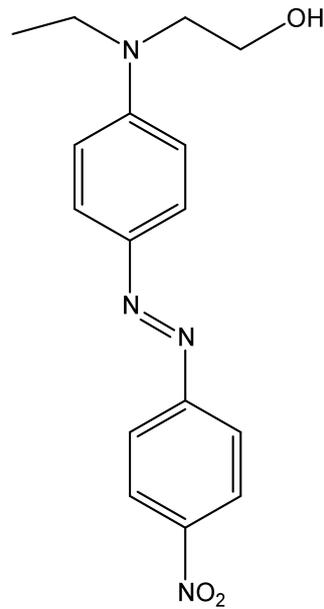


Figura 2.8. Estructura del Rojo Disperso-1

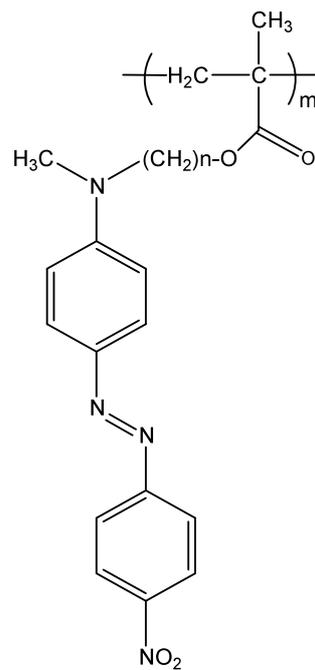


Figura 2.9. Estructura de un polímero de la serie pMAN.

No obstante investigaciones posteriores mostraron que el sustituir el grupo etilo por un grupo metilo permitía un mejor empaque de las unidades de

azobenceno, es decir, permiten una mayor cantidad de injerto. Así se desarrollo la serie pnMAN (Figura 2.9).

Donde *p* significa polímero, *n* indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, *M* significa metacrilato y *AN* indica que el polímero posee unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas.⁹⁻¹⁰⁻¹¹

1. El monómero 2MAN puede sintetizarse a partir de N-metilanilina
2. Ésta se hace reaccionar con 2-iodoetanol en presencia de Na₂CO₃ y DMF para dar el 2 – (N-metil-N-fenil) etanol.
3. Este compuesto se diazoa en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio en ácido acético al 50% para dar el 4'-nitro-1-(N-metil.N-(2-hidroxietil) azobenceno correspondiente.
4. Finalmente se hace reaccionar con cloruro de metacrililo en presencia de trietilamina en THF (Tetraidrofurano) para producir el monómero 2MAN (figura 2.10).
5. Dicho monómero se polimeriza utilizando AIBN (Azobisisobutyronitrile) como iniciador y THF anhidro como disolvente para dar el polímero correspondiente p2MAN (Figura 2.11)

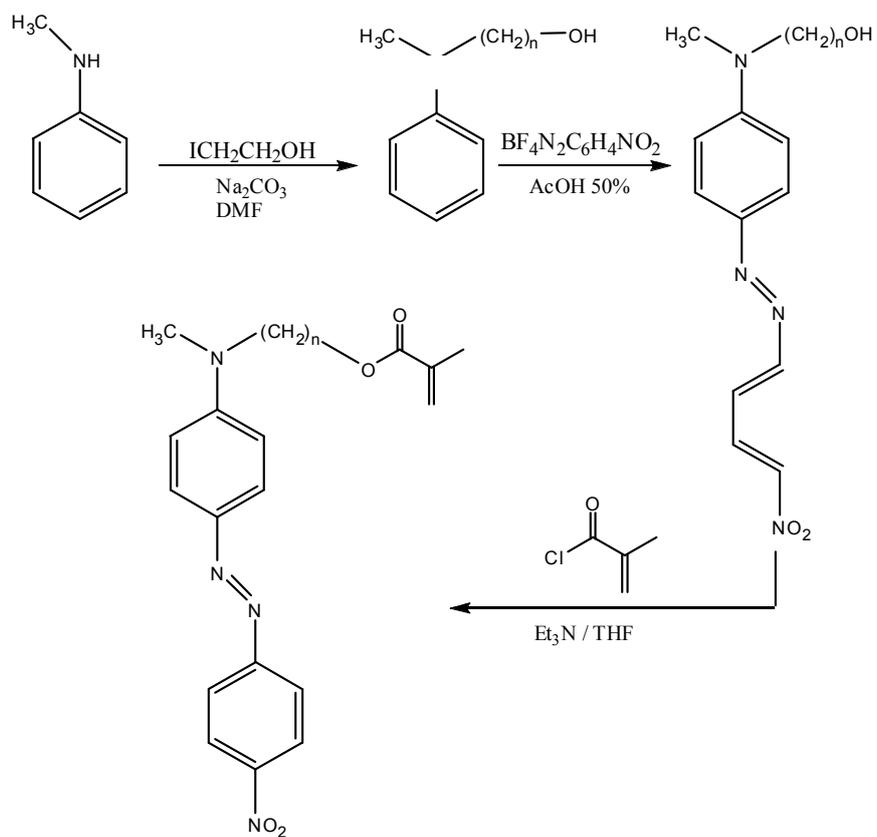


Figura 2.10. Síntesis de 2MAN

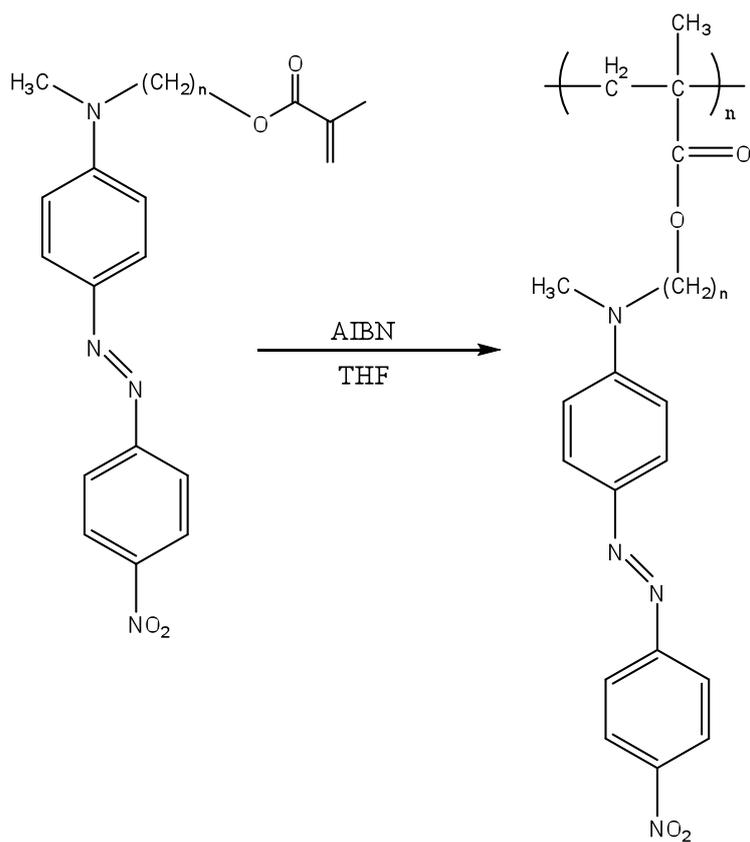


Figura 2.11: Síntesis de p2MAN

Por otro lado se pueden sintetizar azopolímeros lineales con masas moleculares elevadas por medio de acoplamiento oxidativo de diaminas aromáticas (Figura 2.12) usando catalizadores similares a los empleados en la preparación de polióxido de fenileno, o bien, por acoplamiento reductivo de compuestos nitrados (figura 2.13).

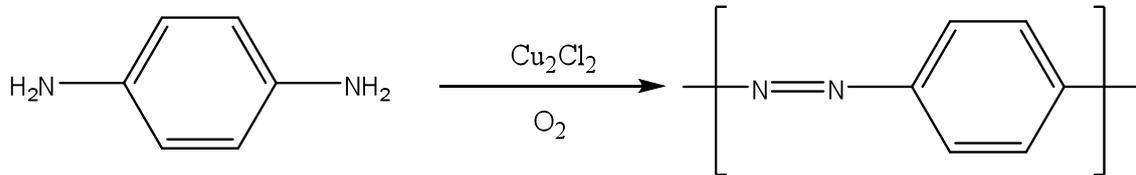


Figura 2.12. Acoplamiento de diaminas

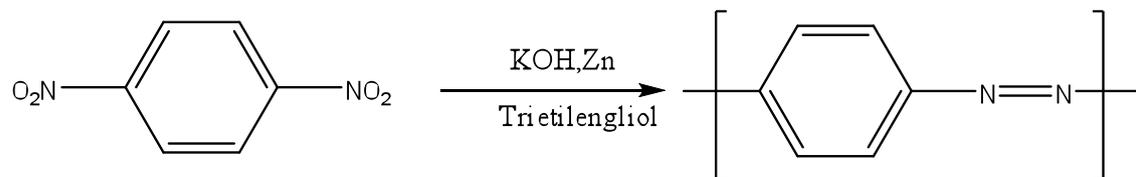


Figura 2.13: Acoplamiento de compuestos dinitrados

Dichos azopolímeros presentan múltiples limitaciones desde el punto de vista de aplicaciones opto-electrónicas si se les compara con los azopolímeros tipo peine, debido a las restricciones de flexibilidad que presentan ¹¹.

2.3.2 Movimientos Fotoinducidos ⁹⁻¹⁰

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz lineal polarizada dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la **fotoisomerización *trans-cis-trans*** continua de los grupos azobenceno que 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.

2.3.2.1 La Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico (que cambia de color al ser irradiado con la luz) ya que tiene dos isómeros el *trans* y el *cis*-azobenceno (Figura 2.14) que absorben a diferentes longitudes de onda.

La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas).³ Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos.

El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean irradiados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de los picosegundos.³

La ilustración esquemática de la fotoisomerización del *trans-cis* del azobenceno se muestra en la Figura 2.14 .

En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio de color no es notable dada la absorptividad más baja del isómero *cis*; segundo, porque 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.

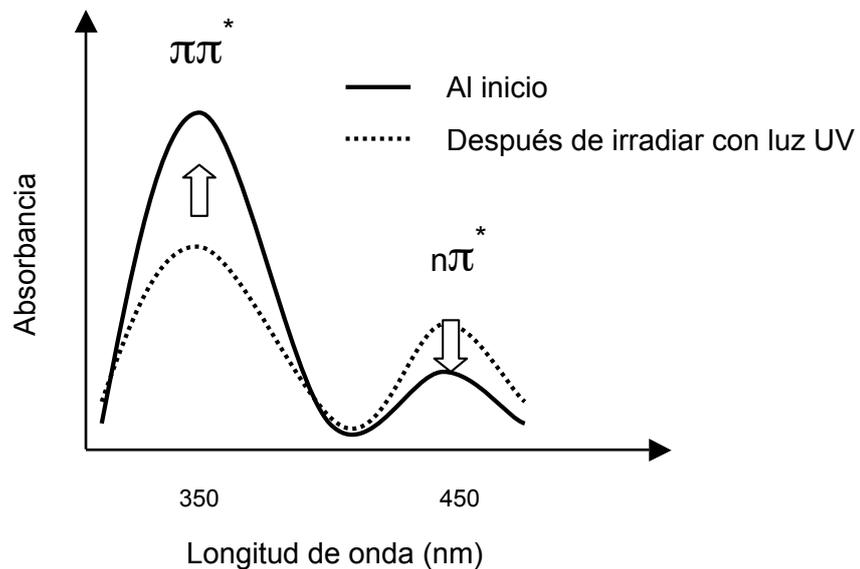


Figura 2.15: Espectro UV-vis típico de un polímero con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar.

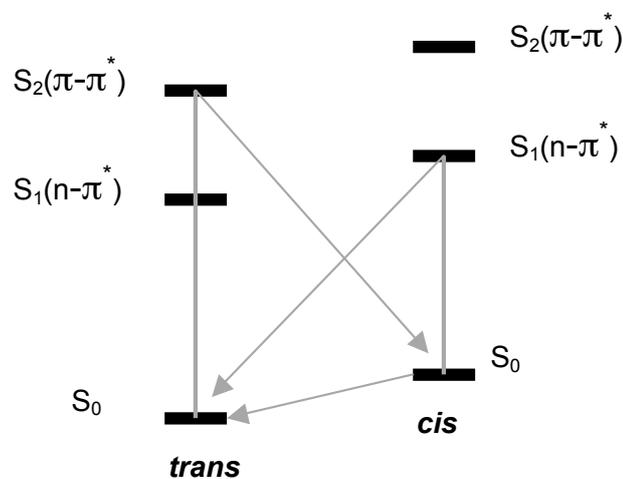


Figura 2.16: Diagrama de energía para la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico, en tres grupos.³ El primer grupo, “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 el segundo grupo, “aminoazobencenos”, existe una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es mucho más corto. El tercer grupo, “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 2.16) 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).

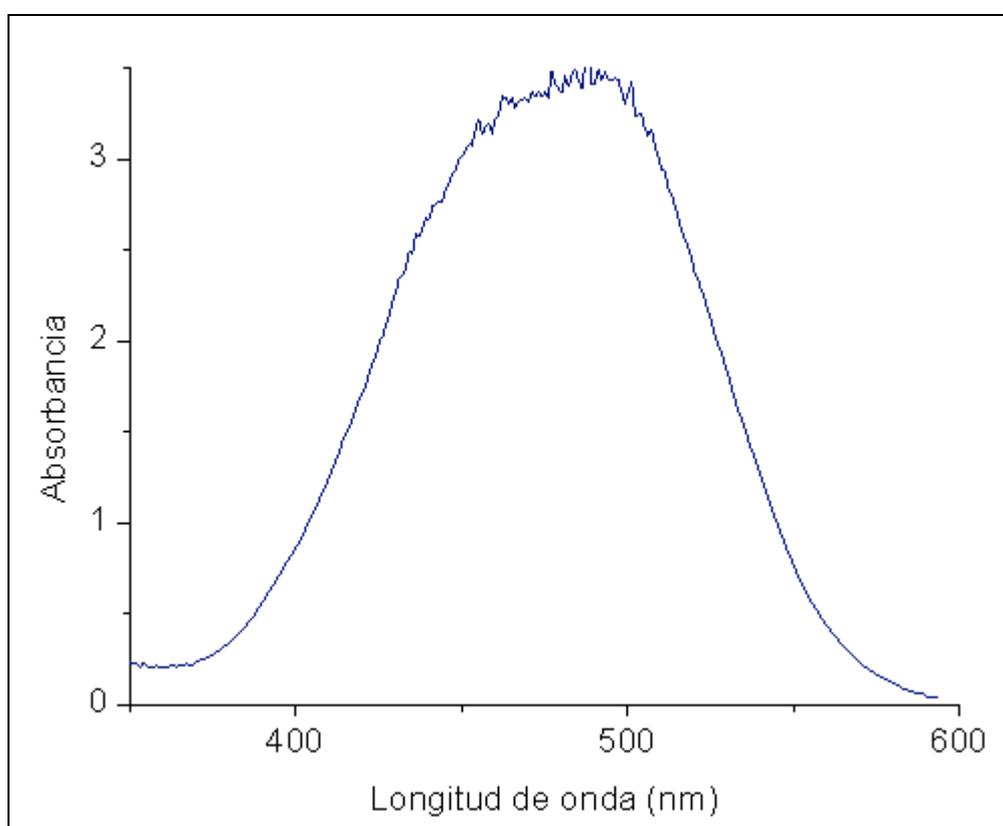


Figura 2.16: Espectro de absorción para un azobenceno del tipo pseudoestilbeno

2.4 QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS. ¹³⁻¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶

Dentro del proceso de síntesis es común que se fijen las condiciones de presión y temperatura que deben de imperar para que se lleve a cabo la reacción, también deben de considerarse los mecanismos que permitan que dicha reacción se lleve a cabo de manera rápida, por ejemplo, con el uso de catalizadores.

Sin embargo, al usar como medio de síntesis el proceso radioquímico dichas condiciones pasan a segundo término y a su vez el uso de radiación permite obtener energía necesaria para la síntesis, además de no importar realmente el estado de la muestra. Por último, no es necesaria la presencia de catalizadores.

2.4.1 Fuentes de radiación γ ¹⁴

Los radionúclidos comúnmente usados en aplicaciones médicas e industriales son tanto el ^{60}Co como el ^{137}Cs , aunque este último en menor medida. También estos son los radionúclidos que usa la química de radiaciones en las que se necesitan fuentes γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años con energías fotónicas de 1.33 a 1.17 MeV.

De manera similar, el ^{137}Cs presenta un tiempo de vida media de 30 años con energías fotónicas de 0.66 MeV. Para el trabajo realizado se utilizó un equipo GAMMABEAM 651PT el cual se describe en la figura 2.17

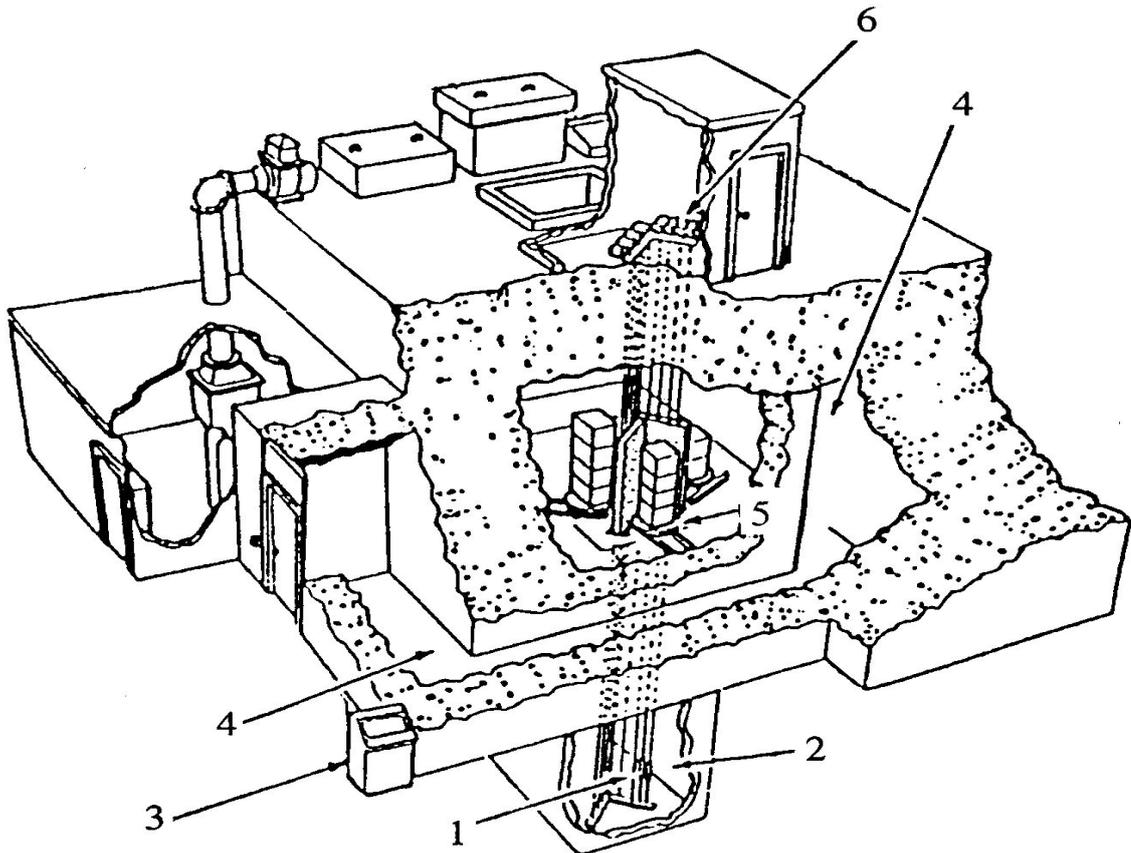


Figura 2.17: Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador GAMMABEAN 651PT.

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 2.10 m 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.

2.4.2 Interacción de la radiación ionizante con la materia.

Cuando la radiación incide sobre un material se producen una serie de fenómenos que dependen del tipo de radiación, ya sea fotones, electrones, neutrones, etc; y de la cantidad de energía disipada.

Si la energía de la radiación incidente es lo suficientemente elevada producirá ionización en el material, es decir la creación de iones positivos o negativos. Cuando se arranca un electrón de un átomo se dice que el átomo se encuentra ionizado.

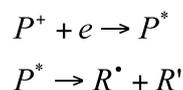
Otra manifestación de la radiación ionizante es conocida con el nombre de “excitación del átomo”. La excitación ocurre cuando un electrón salta a una órbita o nivel de energía superior, para después volver a su órbita original, emitiendo energía en el transcurso del proceso.

2.4.3 Interacción de los rayos γ con polímeros.¹⁴

Al pasar los rayos γ por los polímeros (P) forman iones por el efecto Compton.

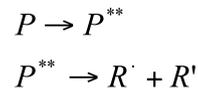


El electrón liberado induce ionizaciones secundarias generando gran cantidad de iones y electrones, perdiendo a la vez energía convirtiéndose en electrones térmicos llamados así porque mantienen un equilibrio térmico con el medio. Este electrón puede ser atrapado por uno de los iones formados generando una molécula excitada con una energía de 8-15 eV, superior a la de los enlaces covalentes del polímero (aprox. 3eV) formando radicales libres.



Si el electrón térmico no es capturado por los iones formados, entonces es solvatado por el disolvente, esta partícula es la de menor vida media generada durante la interacción.

Si la energía que recibe una molécula no es suficiente para formar un ion, entonces se forma una molécula excitada, generando los radicales libres (R) directamente.



La probabilidad de formación de la molécula P* y P** es más o menos la misma.

Debido al tiempo de vida media de las partículas formadas se considera que la copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres, esto se debe a que el tiempo de vida media de los radicales libres formados es mayor que el tiempo de vida media de los electrones térmicos.

El ^{60}Co , es el elemento frecuentemente utilizado en la generación de radiación gamma, su decaimiento se representa en la figura 2.18.

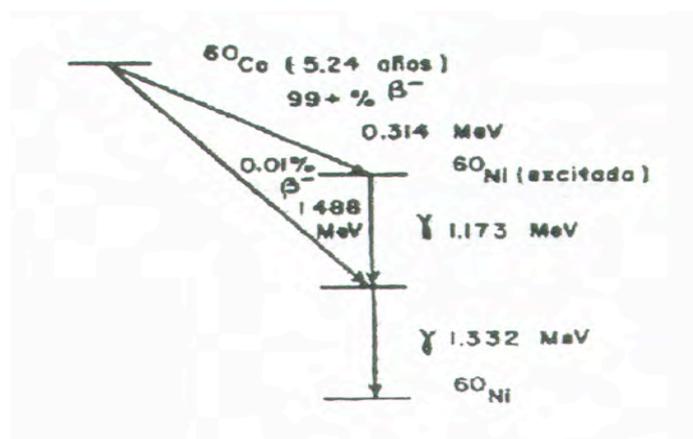


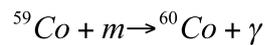
Figura 2.18: Decaimiento radioactivo del ^{60}Co

Ventajas de trabajar con ^{60}Co .

1.-Permite tener Intensidades casi constantes durante un periodo de tiempo determinado.

2.-Posee radiación de alta energía.

3.-Es relativamente facil de producir mediante la siguiente reacción.



Donde m es un neutrón

2.4.4 Absorción de rayos γ ¹⁴

Cuando un flujo de rayos γ pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente.

Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radioactivo. Los rayos γ son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor y un coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción lineal es una función de la energía de la radiación y de la densidad del medio absorbente. Si llamamos L_0 a la intensidad inicial de un flujo de rayos γ , medida en términos de cuentas por unidad de tiempo en un sistema de detección, X al espesor en centímetros de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector, y μ al coeficiente de absorción lineal de ese determinado material, tenemos que la intensidad L de rayos γ después de atravesar el material, estará dada por la ecuación 1.

$$L = L_0 e^{-\mu X}$$

Ecuación 1

Se llama espesor medio o capa hemirreductora al espesor del material absorbente requerido para absorber la mitad de los rayos γ incidentes. Cuando $L=L_0/2$, la relación entre el espesor medio $X_{1/2}$ y el coeficiente de absorción μ será igual a aquella entre la vida media y el coeficiente de decaimiento, como se muestra en la ecuación 2.

$$X_{1/2} = \frac{0.693}{\mu} \quad \text{Ecuacion 2}$$

Si el espesor X del material absorbente es expresado en unidades de espesor másico (g/cm^2) en vez de unidades de longitud, entonces el coeficiente de absorción μ tendrá también otro valor numérico al ser expresado en unidades diferentes.

En este caso cambia su nombre por el coeficiente de absorción másico, el cual puede ser obtenido, como se muestra en la ecuación 3 dividiendo el coeficiente de absorción lineal μ expresado en cm^{-1} por la densidad D del material absorbente expresado en g/cm^3

$$\mu \left(\text{absorción másico, } \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) = \frac{\mu(\text{absorción lineal, } \text{cm}^{-1})}{D \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \quad \text{Ecuación.3}$$

Espectro γ ¹⁴

Cuando los rayos γ son absorbidos por la materia, su energía es transferida al absorbedor, teniendo lugar el efecto fotoeléctrico, Compton y producción de pares, como hemos visto. Si los rayos γ son absorbidos por el detector adecuado, esta energía es transformada en pulsos de corriente cuya altura es proporcional a la energía del rayo absorbido.

Los dos tipos de detectores más usados para producir pulsos con radiación γ son conocidos como detectores de centelleo y detectores semiconductores.

Si los pulsos son aceptados o rechazados según su altura por un equipo electrónico adicional conectado al detector, son registrados sólo aquellos de un determinado tamaño.

En esta forma, registrando sucesivamente pulsos producidos por rayos γ de una energía dada, podremos trazar un diagrama de energía de las radiaciones contra actividad detectada, el cual mostrará picos en los lugares correspondientes a la energía característica de los rayos γ absorbidos por el detector. Estos picos son producidos por los rayos cuya energía total es absorbida, pero algunos otros ceden sólo una fracción de la misma y escapan del sistema.

Estas fracciones de energía absorbida son variables y producen pulsos más pequeños. Así, una región ancha y baja aparecerá antes del pico correspondiente a una energía del rayo γ totalmente absorbida. Un diagrama de este tipo es llamado un espectro γ .

2.5 COPOLÍMEROS¹⁷⁻¹⁸⁻¹⁹⁻²⁰⁻²¹⁻²²

2.5.1. Copolimerización.

Por copolimerización se entiende a la polimerización conjunta de dos o varios monómeros diferentes, por lo que la macromolécula del copolímero obtenido contiene como unidades estructurales los monómeros participantes.

De acuerdo con el tipo de monómeros presentes en el proceso de polimerización, se distinguen dos tipos de polímeros:

- Homopolímero. Es un polímero obtenido de un sólo tipo de monómero. La reacción para su obtención se lleva a cabo, a través del uso de agentes químicos llamados iniciadores.

- Copolímero. Un copolímero tiene diferentes propiedades de aquellas que presenta la mezcla de los dos homopolímeros. En muchos casos, estas mezclas ni siquiera son posibles por la incompatibilidad intrínseca de los homopolímeros. La flexibilidad de los homopolímeros amorfos, que poseen una elevada Tg, puede ser incrementada incluyendo un monómero disponible con menor Tg en la cadena polimérica por la técnica de copolimerización.

2.5.2. Clasificación de los Copolímeros.

- d) *Alternados*; cuando hay una ordenación regular de A y B en la cadena.

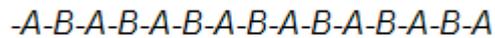


Figura 2.19: Copolímero alternado.

Los monómeros que se polimerizan por iones son factibles de formar este tipo de copolímero. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

- d) *Aleatorios*; las secuencias de A y B se ordenan de forma arbitraria.

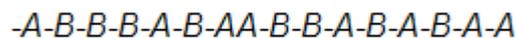


Figura 2.20: Copolímero aleatorio.

Se pueden formar cuando se tiene un proceso de copolimerización por radicales libres. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

c) *Bloque*; si se encuentran secuencias largas con la misma unidad de repetición en la cadena.

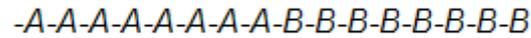


Figura 2.21: Copolímeros de bloque.

A diferencia de los anteriores el copolímero si presenta las mismas propiedades de los homopolímeros que lo constituyen.

d) *Injerto*; las extensiones de cadena con el segundo monómero son ramificaciones.

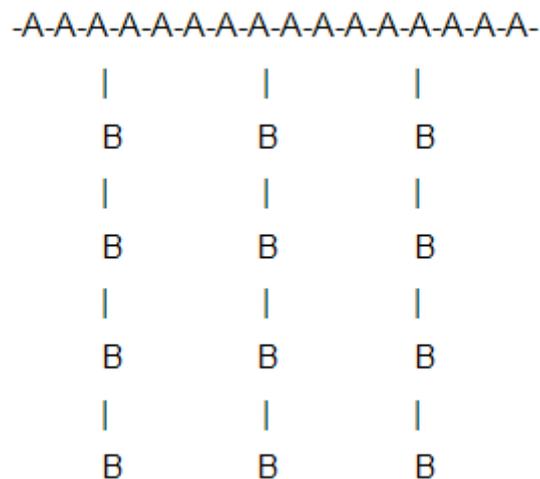


Figura 2.22: Copolímero de injerto.

Los polímeros resultantes sufren cambios en sus propiedades en función del porcentaje de monómero utilizado y su arreglo, siendo posible modificar en mayor o menor grado muchas propiedades como son: físicas, químicas y las correspondientes al proceso de transformación.

2.5.3. Formación de copolímeros de injerto por métodos convencionales.

Son también llamados copolímeros de Graft los copolímeros injertados y se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero -AAAAAAA- cadenas laterales de un homopolímero -BBBB-, de forma que se obtiene un polímero final como en la figura 2.22.

La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos, radioquímicos, o incluso mecánicos, para crear sobre una cadena macromolecular, lugares reactivos que serían utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.

Dentro de los copolímeros injertados existe cierta clasificación de acuerdo al mecanismo por el que fueron activadas las cadenas, derivando de este mecanismo su nombre siendo las siguientes:

- ◆ Transferencia de cadenas
- ◆ Fotoquímico
- ◆ Radioquímica
- ◆ Peróxidos
- ◆ Policondensación
- ◆ Poliadicción

- ◆ *Transferencia de cadenas*

El procedimiento consiste en poner en presencia de una macromolécula A, un iniciador R y un monómero vinílico B.

La especie radical macromolecular procede del desprendimiento de un átomo móvil o lábil, generalmente un átomo de hidrógeno o halógeno.

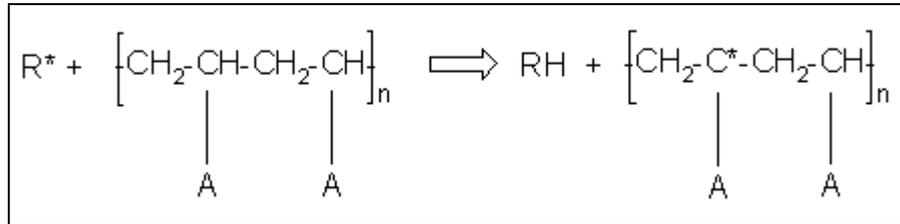


Figura 2.23: Transferencia de cadenas. Macromolécula A, un iniciador R y un monómero vinílico B

También se logra por desactivación de una cadena en crecimiento:

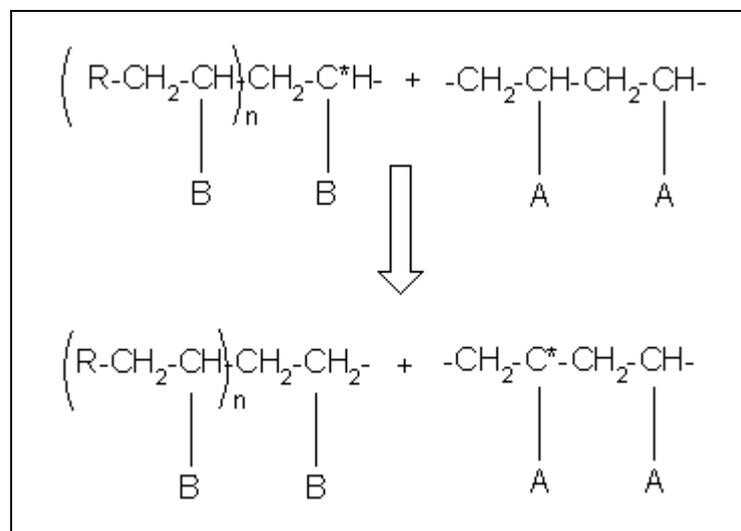


Figura 2.24: Desactivación de una cadena en crecimiento

◆ Fotoquímico

El método consiste en fijar sobre el homopolímero –AAAA–, átomos que puedan desprenderse fácilmente mediante una radiación ultravioleta de longitud de onda conveniente, dejando sobre la macromolécula, lugares que tengan carácter de radicales libres, sobre los cuales se pueda iniciar la polimerización del monómero B.

◆ *Radioquímica*

Las radiaciones ionizantes, como son los rayos X y rayos Gamma, así como las radiaciones neutrónicas se han utilizado recientemente para preparar copolímeros injertados. Las radiaciones de cobalto 60 son las que se emplean con más frecuencia.

◆ *Peróxidos*

El empleo de los peróxidos sirve para originar sobre una cadena macromolecular centros radicales que inician polimerizaciones vinílicas, creando cadenas laterales. Este tipo de reacciones se han utilizado para injertar cadenas de Poliestireno o de Polimetacrilato de Metilo sobre caucho natural. Los productos así obtenidos, denominados genéricamente “Heveaplus”, poseen propiedades auto reforzantes.

El mecanismo de injerto es del tipo radical. Inicialmente interfieren los radicales libres fenil u oxibenzil procedentes de la descomposición del peróxido de benzoilo.

◆ *Policondensación o por Poliadición*

El injerto de las cadenas poliamídicas sobre poliestireno se ha realizado haciendo reaccionar ácido adípico y hexametilendiamina sobre un copolímero de estireno y p-aminoestireno.

2.5.4 Formación de copolímeros de injerto por radiación.

- ◆ Método directo
- ◆ Método de preirradiación oxidativa y no oxidativa
- ◆ Método de peróxidos
- ◆ Reticulación entre dos polímeros

- ◆ *Método directo o mutuo.*

En esta técnica el monómero, (el cual puede ser gas o vapor, líquido, o una solución) es irradiada en contacto con el polímero en aire, o mejor, en una atmósfera inerte. El polímero es generalmente irradiado en contacto con un exceso de monómero, pero pueden tenerse diferentes variaciones, por ejemplo, podría impregnarse con el monómero antes de ser irradiado.

En la polimerización de injerto por radicales, la irradiación produce macrorradicales, P_B , en el polímero P_A y P_A inicia la polimerización del monómero (B), lo cual da el polímero de injerto P_A-P_B .

La irradiación también genera radicales $B\cdot$, lo cual inicia una polimerización dando como resultado el homopolímero, $-B-B-B-B-$; con un peso molecular bajo, formando radicales por radiólisis del polímero, esto también puede iniciar una homopolimerización.

En el caso del monómero sensible a la radiación, la homopolimerización procede de una razón importante de Injerto.

La homopolimerización es una de las principales desventajas del método directo, como el homopolímero generalmente es un subproducto indeseable, y en las diferentes técnicas usualmente reducen o eliminan la formación del homopolímero.

El injerto predomina si el rendimiento de los radicales del monómero es considerablemente más bajo que el rendimiento de la matriz polimérica, esto es, si $G(B\cdot) \ll G(P_A\cdot)$.

Un injerto también predomina si el polímero es tratado antes de ser irradiado, con una solución de monómero en una radiación sensible al disolvente. El metanol sirve como solvente cuando el estireno es injertado en el polietileno. El efecto del metanol es crear dobles enlaces, para formar átomos de hidrógeno y otros radicales que generan sitios activos en el polímero, pero eso

rehace que no se incremente la homopolimerización, y entren en la superficie capas de colorante al polímero injertado.

En algunos casos los alcoholes tienen influencia en el injerto, ya que causan un hinchamiento en el polímero.

Sin embargo, los alcoholes no tienen prácticamente un efecto cuando el monómero es injertado en el polímero que tiene una matriz polar.

Un tercer método para facilitar el injerto consiste en añadir un compuesto semejante a un ácido, una sal inorgánica, urea y un monómero funcional, así el grado de injerto de estireno en metanol en el polietileno, polipropileno es mayor.

La formación del homopolímero durante el injerto puede ser reducida añadiendo un inhibidor al monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero incapaz de penetrar en el polímero.

En el caso donde la energía de activación por la homopolimerización es mayor que la energía de activación por el injerto, la homopolimerización puede ser suprimida si el injerto es llevado a una temperatura suficientemente baja. Por ejemplo, ha sido demostrado que la homopolimerización no ocurre cuando la vinil fluoridina es injertado en politetrafluoroetileno si la irradiación es llevada a -78°C . En éste caso la energía de activación por la homopolimerización y el injerto es 25.5 12.6 KJ/mol, respectivamente. La diferencia en la energía de activación resulta porque el grado de la cadena terminal es diferente.

La terminación de la reacción de la cadena de homopolimerización es bimolecular (la razón de terminación es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis); mientras la terminación del proceso de injerto es unimolecular (proporcional a la razón de dosis); la terminación unimolecular es característica del injerto.

◆ *Método de Preirradiación oxidativa y no oxidativa*

En este método la matriz polimérica es irradiada en ausencia de aire y el monómero se encuentra en contacto con el polímero irradiado.

Injertando por éste medio, los macrorradicales son atrapados por el polímero irradiado y la homopolimerización no ocurre. Mientras la ausencia de la homopolimerización es una ventaja, la desventaja de éste método es la posible degradación de la matriz polimérica, con la dependencia significativa de la temperatura, la dependencia de la cristalinidad del polímero (la concentración de los macrorradicales atrapados, es generalmente mayor en la cristalinidad, que en los polímeros amorfos), y comparativamente existe una disminución del porcentaje % de injerto.

La segunda desventaja es debido a la concentración baja de radicales atrapados, lo cual resulta, por ejemplo, para la vinil fluoridina injertada en politetrafluoroetileno preirradiado a -196°C únicamente se obtiene un 6% de injerto.

La técnica de preirradiación puede ser usada para el injerto de monómeros en materiales inorgánicos injertados en polímeros.

Sin embargo el rendimiento de los radicales es bajo, mientras los enlaces entre el sustrato y el polímero injertado son débiles.

Varios métodos especiales, han sido propuestos para injertar monómeros en soportes inorgánicos.

En un procedimiento propuesto, los monómeros de acrílico y metacrílico son enlazados por medio de radiación gamma en sílica gel, en presencia de un agente complejo (ácido ortofosfórico), con valores de injerto entre 12-14 %.

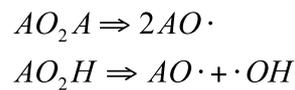
La formación de un complejo entre H_3PO_4 y el monómero estable hace que crezcan macrorradicales; el procedimiento también es efectivo en el caso de soportes poliméricos.

Un segundo método involucra la activación química de los materiales utilizados como soportes. Por ejemplo, metil-metacrilato puede ser injertado en sílica gel y tratado en vidrio con clorosilane y preirradiado.

◆ *Método de Peróxidos e hidroperóxidos*

Esta técnica también involucra preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno que también forma macrorradicales, los cuales son convertidos a peróxidos e hidroperóxidos.

Cuando la irradiación del polímero es subsecuente y se calienta en presencia del monómero (pero en ausencia de aire), el peróxido (AO_2A) e hidroperóxido se descomponen, dando radicales ($AO\cdot$) que sirven como sitios activos para la polimerización de injerto.



Los hidroperóxidos son más activos que el dialilperóxido, los cuales requieren una temperatura mayor para descomponerse.

Se ha comprobado que los injertos de alquilamida en una solución alcohólica a 80°C en polvo de polietileno, no ocurre si los hidroperóxidos son descompuestos por iodometrización (los peróxidos requieren una temperatura mayor a 80°C por disociación).

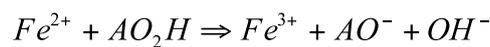
Los peróxidos e hidroperóxidos pueden también iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz ultravioleta.

Una ventaja del método de peróxidos es posiblemente el almacenar la irradiación del polímero por un tiempo considerable antes de injertar.

Por ejemplo, se encontró que la radiación inducida de los peróxidos en celulosa es estable, así los peróxidos pueden iniciar injertos después de varios años de irradiación.

La desventaja de las técnicas de peróxidos son los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), ya que inducen la homopolimerización del monómero.

Esto puede evitarse añadiendo un metal de transición que suprima la formación de radicales hidroxilo. Por ejemplo, añadiendo Fe(II), el cual reacciona con hidroperóxidos dando radicales alcoxi pero y radicales hidroxilo.



◆ *Método Cross-linking de 2 polímeros (reticulación entre 2 polímeros)*

Se realiza la irradiación de una mezcla o disolución de 2 polímeros, P_A y P_B, dando como resultado el aumento de cross linking, eso es, la formación del copolímero P_A-P_B.

2.5.5 Mecanismo de Copolimerización por radicales libres.

El injerto por radiación inducida puede proceder por radicalicales, iones, y por mecanismos que mezclan iones y radicales de una manera similar a la polimerización por bloques.

En general, la cinética de injerto vía un mecanismo de radicales, es similar a la cinética de polimerización por radicales con un monómero puro.

La razón de injerto puede ser proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis Ecuación 4.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p \left(\frac{c}{k_t} \right)^{0.5} [M] (D_M)^{0.5} \quad \text{Ecuación.4}$$

Donde k_p y k_t son; la constante de la razón de propagación y la constante de terminación de la reacción, respectivamente, c es una constante, $[M]$ es la concentración del monómero, y D_M es la absorción de la razón de dosis.

Por ejemplo, la fase vapor del injerto de metil-metacrilato en carbamida y el injerto de vinil acetato en aerosol de etileno. En el caso del ácido acrílico injertado en la película de polietileno sumergido en una solución del monómero, la razón es proporcional a una exponencial (razón de dosis)^{0.4}.

La desviación para la relación de la raíz cuadrada depende del crecimiento de las cadenas de ácido poliacrílico y se termina por la interacción de 2 macrorradicales primarios.

La desviación de la relación de la raíz cuadrada también se puede atribuir a la formación de una capa densa de monómero injertado, eso aísla el crecimiento de los macrorradicales, y la cadena que se une a la matriz polimérica tiene radicales relativamente inactivos, como otros procesos.

En el caso de la razón de injerto, ésta es proporcional a la (razón de dosis) ^{n} , donde n es cercano a la unidad. El ejemplo de este comportamiento es el injerto del ácido acrílico y el crilonitrilo en el copolímero de estireno-butadieno, por impregnación preliminar del polímero con el monómero, y el injerto de vinil fluoridina en politetrafluoroetileno por el método directo.

Los valores de n van desde 1.1 a 1.4 para un injerto directo de acrílico y ácidos metacrílicos, trimetil-propano trimetacrilato, tetra-etilen glicol dimetacrilato en películas de poli-vinil clorado.

En la polimerización de injerto donde el iniciador es la radiación, los monómeros se encuentran dentro de un soporte inorgánico y éstos generalmente se transportan al exterior, para que se realice el injerto por medio de una fase vapor.

El valor de n depende de la porosidad del soporte; siendo la unidad para el ácido acrílico injertado en caolín y para el acrilonitrilo injertado en una fibra porosa de sílica, cuando el acrilonitrilo es injertado en fibras de sílica no porosas corresponde un valor de $n= 0.5$. Eso aparece en sólidos con poros estrechos y la probabilidad de propagación de que 2 cadenas se encuentren es baja, la terminación de la cadena es unimolecular, posiblemente se deba a la interacción entre el crecimiento de la cadena y la superficie del poro. El valor de n también corresponde a la unidad para la polimerización de iniciación por radiación del metil metacrilato en sílica gel y para la polimerización de vinil acetato y metilmetacrilato adsorbido en aerosol.

Con la siguiente terminación fue atribuida la transferencia de la cadena a grupos hidroxilos en el aerosol, resultando la formación de radicales relativamente no reactivos.

Esta explicación es fundamentada por la observación de que $n= 0.5$ cuando el acetato de vinilo es polimerizado en aerosol metoxilado, lo cual no tiene grupos hidroxilos libres.

La razón de injerto es la suma de dos procesos, la polimerización dentro de un soporte sólido y en la superficie. En el caso de que se tenga un hinchamiento con el monómero, el injerto ocurre en todas las partes del sólido, mientras la polimerización superficial predomina en la fase vapor, cuando el injerto está en un soporte inorgánico.

La distribución de la polimerización de injerto por medio de películas de polímero irradiadas, es determinada por un factor adimensional α obteniendo la Ecuación 5.

$$\alpha = \frac{(k_p G(R) D^{0.5}) L}{(k_i^{0.5} d) L} \quad \text{Ecuación. 5}$$

Donde K_i y K_p son constantes de proporcionalidad para la iniciación y propagación de las cadenas, $G(R)$ es el rendimiento de los radicales de

iniciación, D es la razón de dosis, d es el coeficiente de difusión del monómero en la película polimérica, y L es el espesor de la película.

Los valores de $\alpha < 0.3$ indican que la polimerización de injerto es distribuida uniformemente en la película. Los valores intermedios de α de 0.3 a 3 corresponden a la formación de la polimerización de injerto en toda la película. Con valores grandes de α (cerca de 3) el injerto es limitado a la superficie y en ésta se forman capas.

Eso demuestra la Ecuación 2, la cual explica la distribución de la polimerización de injerto en la película, la cual puede ser controlada por variables como la razón de dosis; razón de dosis bajas da una distribución uniforme y razón de dosis altas dan distribuciones uniformes con injertos limitados en la superficie de la película.

En algunos casos la naturaleza de la matriz polimérica afecta la estructura de las capas de injerto. En particular, el injerto de la fase vapor puede generar cadenas de copolímero, en las cuales la distribución de las unidades monoméricas reproduce la alternativa de grupos funcionales presentes en la matriz polimérica. Este efecto es causado por los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica.

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.

También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza-cabeza y cola-cola.

En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable.

En el segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.

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 transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

2.6. Microscopio de Fuerza Atómica ²³

La Microscopía de fuerza atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales y de manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos, estudios de rugosidad superficial y rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas.

De esta manera la aplicabilidad de estas técnicas ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos. Estas técnicas están respaldadas por

numerosas investigaciones las cuales garantizan que la información obtenida es realmente confiable.

Así, se han llevado a cabo estudios sobre la interacción en el sistema punta-superficie y la influencia de la punta en las medidas de rugosidad.

Otros estudios han sido encaminados a determinar la geometría de la punta, a partir de los datos obtenidos de imágenes de superficies de calibración (superficies con morfología conocida).

Componentes del Microscopio de Fuerza Atómica

Para entender el funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica, primeramente se muestran a continuación los componentes principales.

Sistema de exploración: El componente más importante y el corazón del microscopio es el escáner. Dependiendo del diseño individual de cada equipo, la muestra puede ser movable o fija. Para conseguir la precisión deseada, es utilizado un escáner de tubo piezoeléctrico y puede ser controlado para proporcionar movimientos de ángstrom.

Tip o Punta: Otro componente clave en el sistema es la punta o el tip. Este puede estar estacionario o tener movimiento sobre la muestra.

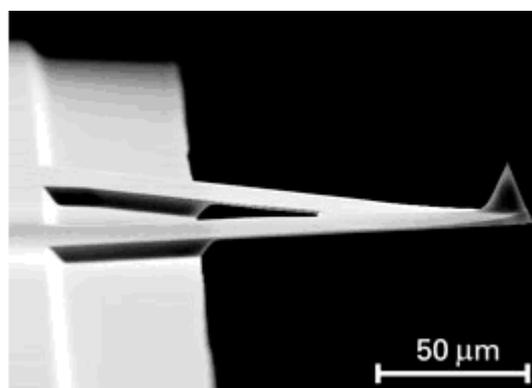


Figura 2.25: Ensamble Cantiveler-Punta

El ensamble cantilever-punta pueden ser fabricados con una amplia gama de propiedades designadas para una variedad de tecnologías de exploración.

Sensor de movimiento de la punta: Esta unidad detecta las fuerzas entre el tip - muestra , y le provee al sensor una fuerza constante.

Controlador electrónico: Esta unidad provee la comunicación entre la computadora, el sistema de escaneo y el sensor de movimiento del tip. Contiene un sistema de control de la retroalimentación para mantener constante la fuerza tip-muestra.

Aislante del ruido /vibraciones: Para alcanzar la más alta resolución, el equipo debe ser aislado de todo tipo de vibración, como vibraciones del suelo y las acústicas.

Procesador de datos: Finalmente, la exploración del tip no sería factible sin una computadora, ya que permite la exposición y análisis de los datos producidos, obteniéndose gráficos que nos den información topográfica de la superficie.

Principio de Funcionamiento del AFM

La intención de esta sección es describir la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) teniendo en cuenta la interacción punta-superficie y la manera como se reconstruyen las superficies por medio de líneas de perfil.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (las interacciones atractivas y repulsivas entre átomos de la superficie y los átomos de la punta) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal y cuya deflexión y/o torsión va a ser proporcional a la fuerza neta de interacción.

Se distinguen tres tipos de deformación del *cantilever* (figura 2.26)

- a. Flexión longitudinal
- b. Torsión longitudinal
- c. Torsión transversal

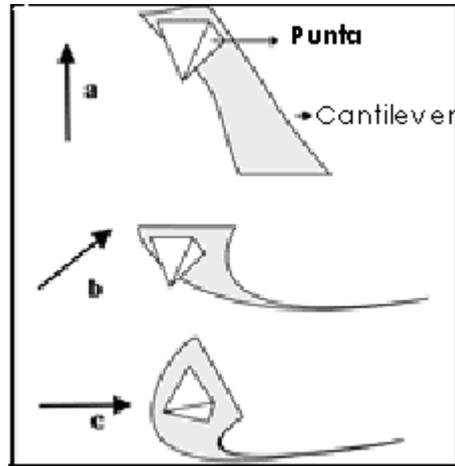


Figura 2.26: Deformaciones fundamentales del cantilever: a) flexión longitudinal, b) torsión longitudinal y c) torsión transversal.

Se asume, que cualquier deformación que sufre el *cantilever*, es el resultado de la combinación de estas tres deformaciones fundamentales.

Sistema de detección óptico para la deflexión del *cantilever*.

Este consta de un haz láser que incide sobre el *cantilever*, un espejo ajustable que dirige este haz sobre un arreglo de fotodetectores quienes a su vez darán información del desplazamiento del haz a medida que la punta barre la superficie.

Estos desplazamientos del haz amplifican los movimientos angulares de la punta y finalmente esta señal es traducida en términos de alturas.

La imagen de la superficie es generada a partir de la información de posición y altura respectiva (x , y , z). Las dos deformaciones longitudinales del *cantilever* resultan en un cambio direccional del haz del láser, mientras que la tercera se refleja en una inclinación en un eje perpendicular al primero. Esta combinación genera una imagen topográfica (tridimensional) de la superficie de la muestra.

2. Generalidades

La flexión longitudinal es la respuesta a las fuerzas de atracción y repulsión de las interacciones moleculares y atómicas normales a la superficie y en consecuencia el *cantilever* se flexiona en forma atractiva o repulsiva hacia la superficie de la muestra. Este tipo de respuesta del *cantilever* depende de la distancia entre los átomos interactuantes.

En el cabezote del microscopio se encuentra el sistema óptico de detección de la deflexión en el *cantilever* *Figura 2.27*.

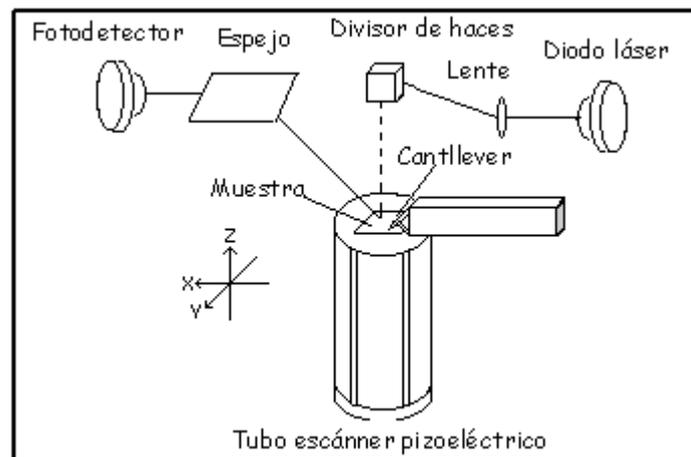


Figura 2.27: Partes del sistema óptico del Microscopio de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes.

Los microscopios de fuerza atómica analizan la superficie de la muestra con una punta muy aguda de un par de micras a lo largo y menor de 10 nm de diámetro, esta punta está localizada en el extremo de un cantilever de 100 a 200 micras de largo.

Las fuerzas entre la superficie de la muestra y la punta ocasionan que el cantilever se doble o se deflecte, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se barre sobre la muestra. De las deflexiones medidas del

cantíveler y mediante el uso de una computadora, se genera un mapa de la topografía superficial.

Normalmente en el AFM muchas fuerzas contribuyen a la deflexión del cantíveler, pero la que comúnmente se asocia es la fuerza interatómica de Van der Waals.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Se utilizaron películas de polietileno de baja densidad (LDPE), 62 % de cristalinidad. El proveedor de este material es PEMEX. Las películas utilizadas tienen un espesor promedio de 0.08 mm y se cortaron con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de largo, las cuales para poder ser utilizadas, se lavan previamente con metanol y se secan a vacío.

El monómero utilizado es el cloruro de acrililo (AC), el cual se seca y destila a vacío para eliminar inhibidor, impurezas y principalmente humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical.

La estructura química del cloruro de acrililo es la siguiente:



Figura 3.1: Estructura química del cloruro de acrililo

El punto de ebullición es de 72-76 °C, la densidad es de 1.114g/cm³ y con una pureza de 96%.

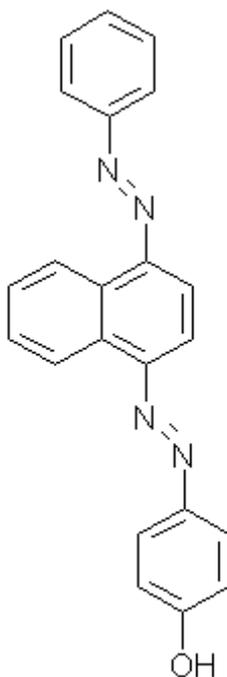
Para funcionalizar el injerto se emplearon los colorantes azoicos comerciales: el Naranja Disperso 13 (ND13) y el Naranja Disperso 3 (ND3).

3.1.1 Propiedades de los colorantes

ND13

- Nombre químico es 4-[4-(fenilazo)-1-naftilazo]fenol.
- Masa molecular es 352.39 g / mol.
- Longitud de onda de 427 nm y un punto de fusión de 149 a 153 ° C
- Fórmula semidesarrollada es: $C_6H_5N=NC_{10}H_5N=NC_6H_4OH$

Figura 3.2: Estructura química del colorante ND13



EI ND3

- Nombre químico es 4-(4-Nitrofenilazo)anilina
- Fórmula semidesarrollada es $O_2NC_6H_4N=NC_6H_4NH_2$
- Peso molecular es de 242.23 g / mol
- Longitud de onda es de 443 nm
- Punto de fusión es aproximadamente de 200° C

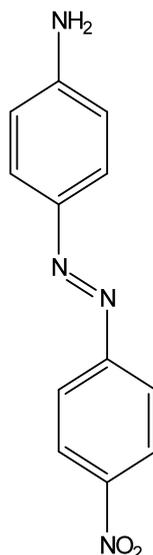


Figura 3.3: Estructura química del colorante ND3

Los disolventes utilizados son: dicloroetano, tolueno, y metanol, los cuales se secan con CaCl_2 , CaSO_4 , CaCl_2 y Na respectivamente, posteriormente se realiza una destilación simple. El proveedor de estos disolventes fue J. T. Baker.

Los copolímeros de injerto, se realizaron empleando el método directo, a una intensidad de 4.1 kGy/h, variando las dosis absorbidas tanto para el ND13 y ND3 colorantes.

Las dosis a las que se trabajó fueron 1, 2, 3, 4, 5 y 6 kGy, se realizó utilizando una fuente de rayos gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651PT).

Para caracterizar las películas se utilizaron métodos térmicos (DSC y TGA), y espectroscópicos (FTIR y UV-Visible) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

3.2 Preparación de los copolímeros de injerto de AC-g-PE por el método directo.

Los polímeros de injerto se obtuvieron haciendo reaccionar una matriz de polietileno comercial en presencia de cloruro de acrililo como agente

inertante, usando tolueno como disolvente y una fuente de radiación gamma como medio promotor.

El mecanismo de injerto procede vía la formación de radicales libres en la matriz de polietileno, los cuales una vez generados se pueden esterificar con las unidades de cloruro de acrililo formando ramificaciones en la cadena principal de polietileno. Las nuevas ramificaciones, que son segmentos de policloruro de acrililo, son muy reactivas en reacciones de sustitución nucleofílica.

El pre-polímero de injerto se hizo reaccionar sumergiéndolo en una solución de ND-13 o de ND-3 a concentraciones de 8×10^{-5} M, por separado, en 1,2-dicloroetano para funcionalizarlo. Éste polímero posteriormente se esterificó en presencia de este colorante para dar los azopolímeros deseados.

La formación de los copolímeros de injerto empleando el método directo, implica los siguientes pasos:

- Preparación de la matriz polimérica
- Purgado de ampollitas (desgasificación)
- Irradiación
- Retiro de homopolímero
- Injerto del colorante
- Limpieza del injerto

3.2.1 Preparación de la Matriz Polimérica

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

1. Cortar las películas de PE a un tamaño 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. Tomar con las pinzas cada película de PE 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 ampollitas.

3.2.2 Purgado de las ampollitas

Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas contenidas en el aire a través del proceso de desgasificación, el cual consiste en congelar con nitrógeno líquido el sistema película-solución y una posterior eliminación del aire residual, mediante una línea de vacío, este proceso se repite como mínimo cinco veces. Finalmente se sellan las ampollitas. El proceso de desgasificación es el paso inicial para la aplicación del método de irradiación para obtener el copolímero de injerto.

Para la preparación de las ampollitas de polietileno se utilizaron soluciones 50% v/v de cloruro de acrililo (AC) ^{(d&d) 1} 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 y después se agrega al AC en la ampollita.
2. Se introduce la ampollita al nitrógeno líquido hasta que se congele la solución 50-50 de tolueno - AC aproximadamente 5 minutos.
3. Abrir la llave de vacío y esperar hasta que cese el burbujeo dentro de las ampollitas.
4. Cerrar la llave de vacío y descongelar las ampollitas introduciendo las ampollitas en agua.
5. Repetir el procedimiento desde el paso 3 y repetirlo 5 veces.
6. Sellar las ampollitas con el soplete.

3.2.3 Irradiación

¹ d&d: Destilado y seco.

Irradiar en la fuente ^{60}Co Gamma-Beam 651PT (ver figura 2.17).

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

La intensidad de dosis es:

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

Para el ND-13 y el ND3 se utilizaron las dosis de radiación de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 kGy.

Las películas de PE se irradiaron dentro de una fuente de radiación γ de ^{60}Co en el GAMMA-BEAM 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN)

3.2.4 Retiro del homopolímero

- 1) Se abren las ampollas e inmediatamente se colocan en 1,2-dicloroetano ^{d&d} con agitación para retirar el monómero que no reaccionó.
- 2) Durante 3 días las películas se mantienen en agitación, una vez concluido este tiempo las películas de PE se lavan con 1,2-dicloroetano.

3.2.5 Injerto del colorante

Se preparan una solución con ND13 y otra con ND3 a una concentración de 8×10^{-5} M disueltos en dicloroetano Se sumergen las películas de PE en las disoluciones de ND13 y ND3 durante 12 horas con agitación constante.

3.2.6 Limpieza del injerto

- 1) Se lavan las películas tres veces con 1,2-dicloroetano.
- 2) Se colocan las películas ya injertadas en el desecador y se pesan para iniciar la caracterización.

3.3 Diagramas de Síntesis

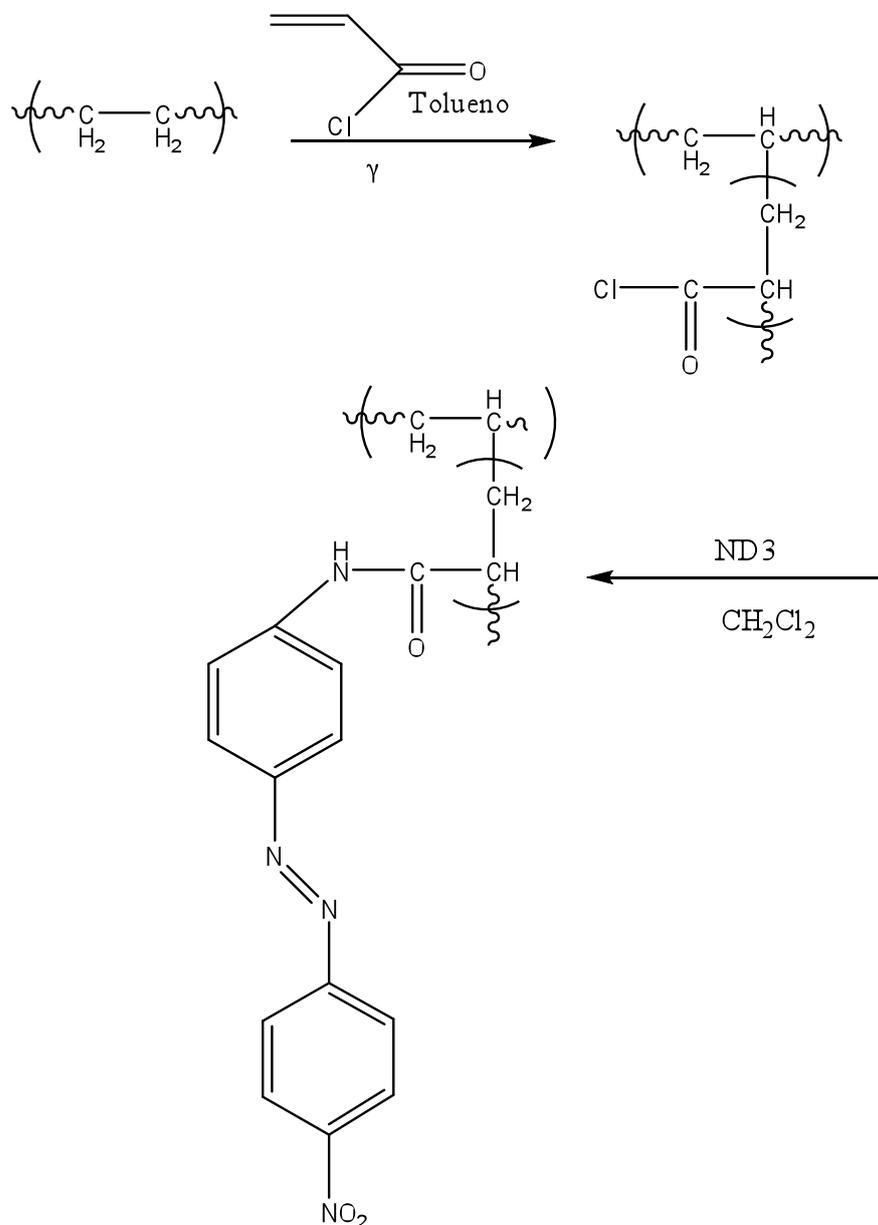


Figura 3.4: Diagrama de Síntesis del CA-g-PE + ND3.

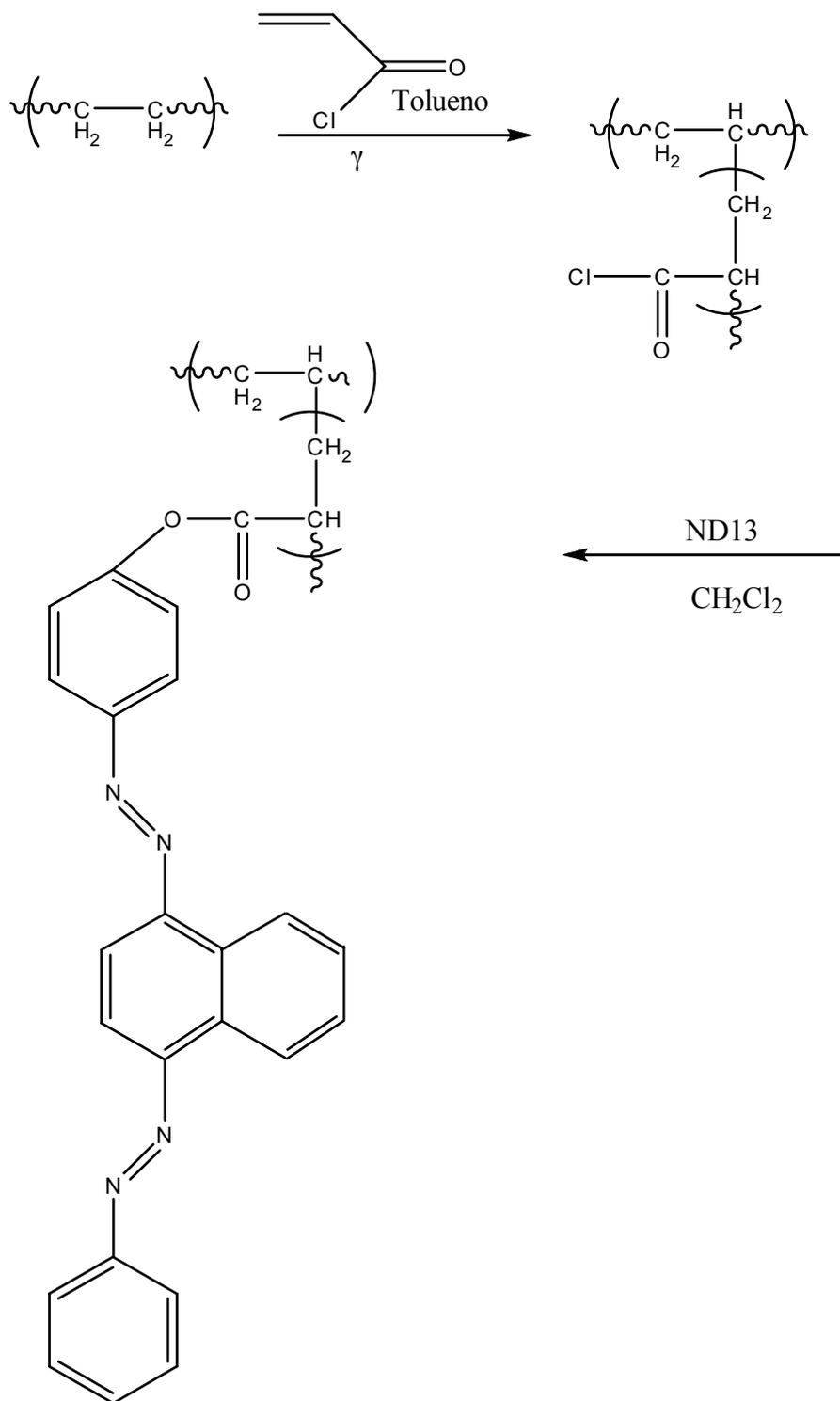


Figura 3.5: Diagrama de Síntesis del CA-g-PE + ND13.

CAPÍTULO IV**CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS****4.1 Cálculo del Por ciento de injerto**

El porcentaje de injerto (% Injerto) se calculó por medio de gravimetría, utilizando la siguiente ecuación:

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

donde: M_f = masa final

M_i = masa inicial

En la tabla 4.1 podemos ver el porcentaje de injerto en función de la dosis de radiación para el copolímero de injerto con ND13

Tabla 4.1 Por ciento de injerto en función de la dosis de radiación de CA-g-PE-ND13

Tabla 4.1.

Dosis de radiación (kGy)	% de injerto
1	1.16
2	2.63
3	4.05
4	4.51
5	5.1
6	4.9

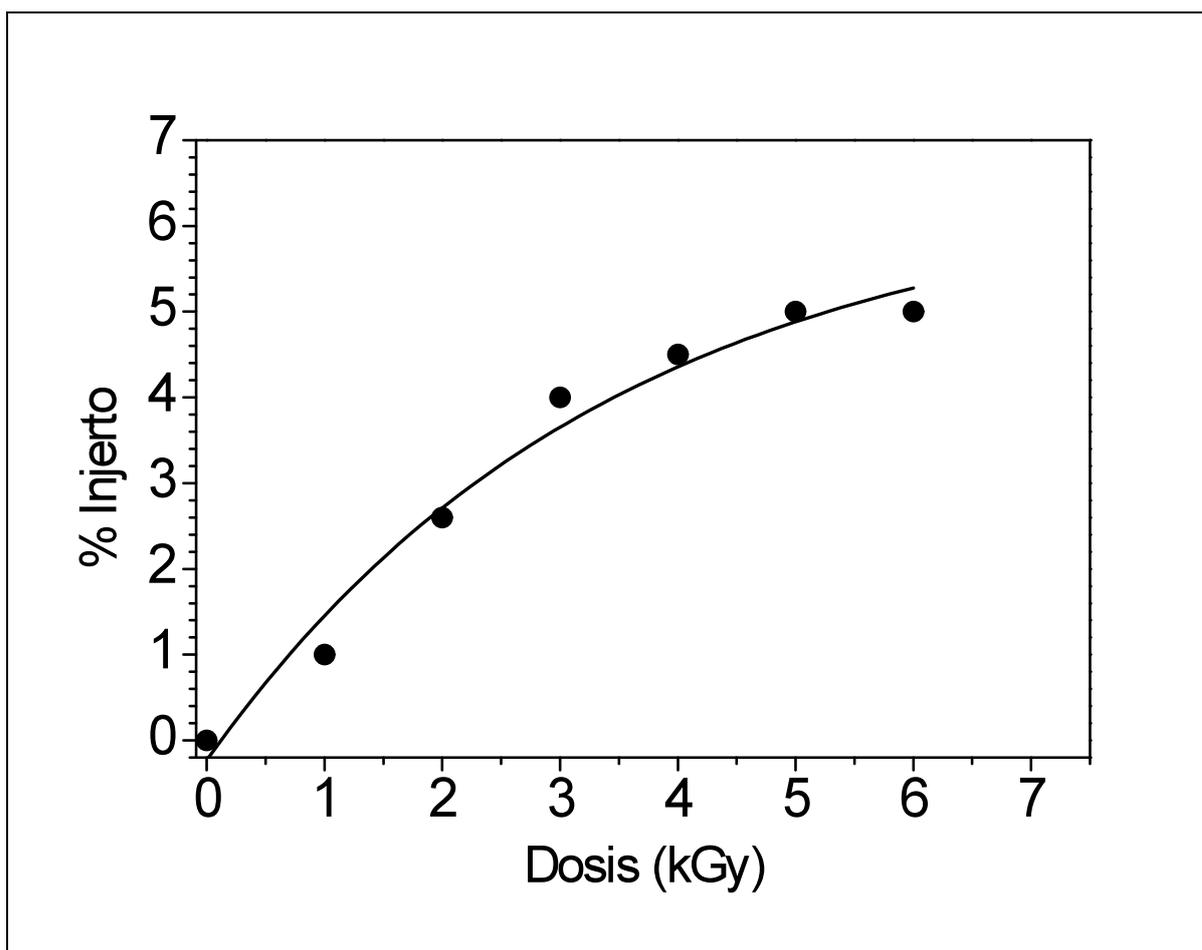


Figura 4.1: Gráfica del % de injerto en función de la dosis de radiación para el colorante ND13

En la figura 4.1 se observa la influencia que tiene el % de injerto con respecto a la dosis de radiación.

La cantidad de injerto es proporcional a la dosis de radiación en el intervalo de 0 a 6 kGy, después de 6 kGy deja de aumentar la cantidad de injerto, sin importar cuanto se aumente la dosis de radiación, esto es debido a que la cinética de injerto aumenta al inicio por la formación de radicales libres (sitios activos) en la matriz polimérica del PE, sin embargo, a esas condiciones experimentales de concentración del monómero, e intensidad de radiación, a una cierta dosis de radiación existe una saturación de los sitios activos por lo que el % de injerto ya no aumenta en función de la dosis, observándose una meseta en la gráfica.

Este comportamiento es típico en la formación de los copolímeros de injerto.

En esta gráfica observamos que en estas condiciones experimentales, a partir de 4 kGy obtenemos el máximo valor en el % de injerto.

En la tabla 4.2, podemos observar los valores obtenidos del % de injerto en función de la dosis de radiación para el copolímero de injerto ND3

Tabla 4.2 % de injerto en función de la dosis de radiación de CA-g-PE-ND3

Tabla 4.2

Dosis de radiación (kGy)	% de injerto
1	4.92
2	8.9
3	13.3
4	15.5
5	15.2
6	14.9

En la gráfica 4.2 podemos ver la tendencia que muestran los valores obtenidos. Al igual que en el caso anterior, también podemos ver una meseta a partir de 4 kGy.

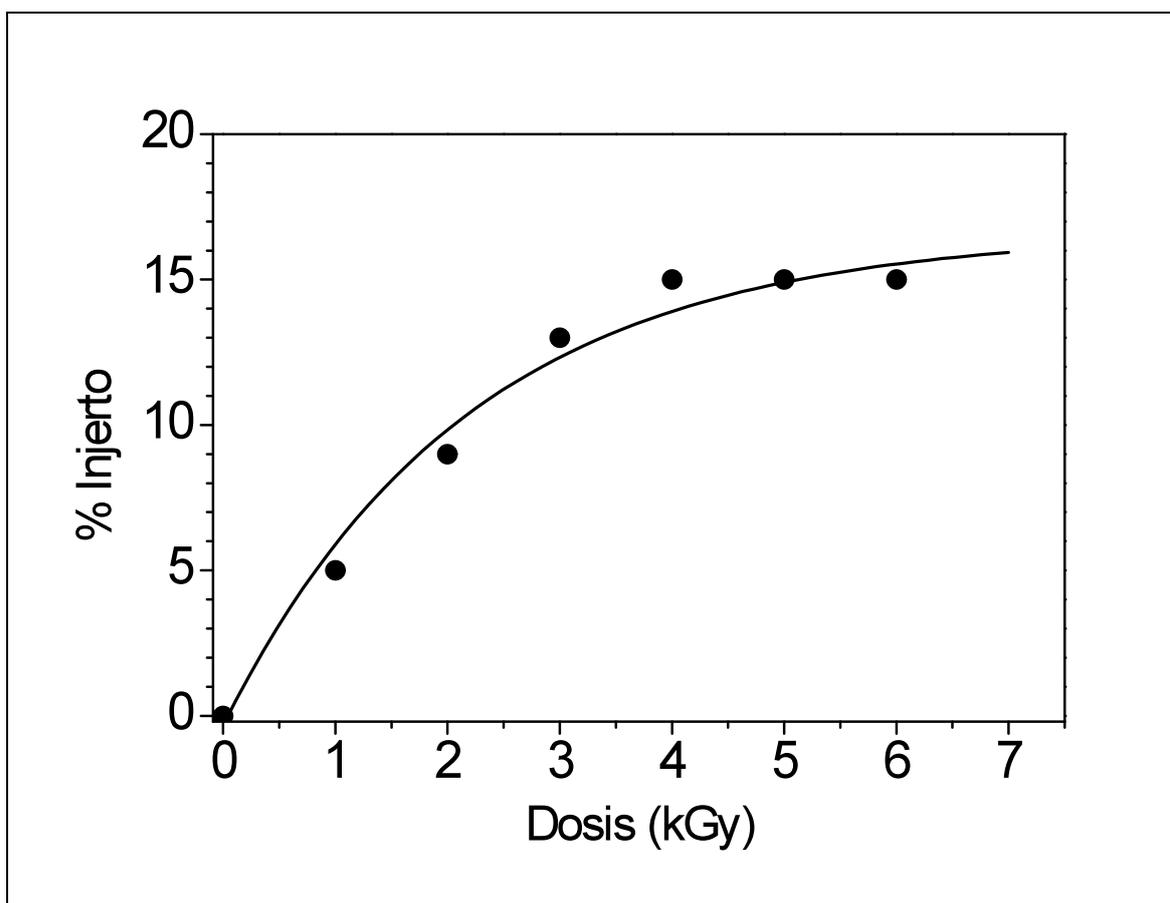


Figura 4.2: Gráfica del % de injerto en función de la dosis de radiación para el colorante ND3

En la figura 4.2 podemos ver que hay una relación del injerto con respecto a la dosis de radiación. La cantidad de injerto aumenta conforme se incrementa la dosis de radiación.

Con las figuras 4.1 y 4.2 se observa que la cantidad de injerto aumenta con la dosis de radiación y que además a partir de la dosis de radiación de 4 kGy la cantidad de injerto deja de aumentar.

La formación de radicales libres por radiación gamma, deja de aumentar a partir de los 4 kGy, tanto para los injertos del colorante ND13 como para el colorante ND3. Si se aumenta la dosis de radiación no aumenta la cantidad de injerto, y se debe a que hay una saturación de los radicales libres y debido a ello no hay una mayor cantidad de injerto.

La cantidad de injerto no sólo depende de la dosis de radiación, también depende del colorante. Así se puede ver, que para el ND-3 el % de injerto aumentó hasta 14.9 a la dosis de radiación de 6 kGy y para el ND-13 el % de injerto es de 4.9 a la misma dosis de radiación, esto se debe a la influencia de la estructura química y al mayor momento dipolar del ND-3, por sus componentes amino – nitro sustituidos.

4.2 Modelado molecular

Modelado Molecular con el programa Hyperchem para obtener la geometría optimizada de los colorantes puros, así como el de los injertos con los métodos semi-empíricos AM1 y PM3 para obtener las propiedades teóricas de los colorantes.

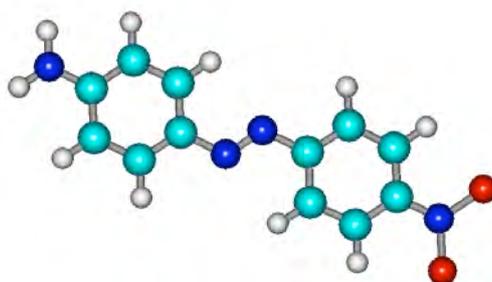


Figura 4.3: Optimización de la estructura del colorante ND3 por el programa Hyperchem.

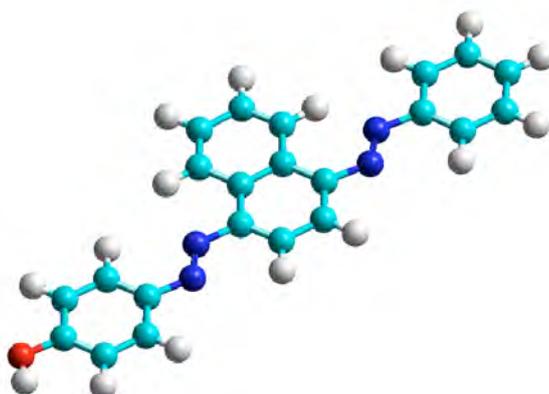


Figura 4.4: Optimización de la estructura del colorante ND13 por el programa Hyperchem.

Tabla 4.3: Método semi-empírico PM3.

	ND3	ND13
Energía total [kcal/mol]	-64739.67	-87435.75
Energía de enlace [kcal/mol]	-3060.035	-4969.012
Calor de formación [kcal/mol]	82.78247	135.7589
Energía electrónica [kcal/mol]	-384471.81	-662660.44
Energía nuclear [kcal/mol]	319732.1	575224.68
Momento dipolar [D]	8.877	1.106
HOMO [eV]	-8.4688	-8.59
LUMO [eV]	-1.469	-1.39

Tabla 4.4: Método semi-empírico AM1

	ND3	ND13
Energía total [kcal/mol]	-72353.25	-96406.94
Energía de enlace [kcal/mol]	-3041.486	-4946.56
Calor de formación [kcal/mol]	101.3319	158.2135
Energía electrónica [kcal/mol]	-396259.9	-677083.03
Energía nuclear [kcal/mol]	323906.68	580676.56
Momento dipolar [D]	9.107	1.149
HOMO [eV]	-8.5966	-8.43
LUMO [eV]	-1.4373	-1.41

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran las propiedades calculadas con los métodos semi-empíricos AM1 y PM3.

Una propiedad importante para comparar el ND 3 y el ND13 es el momento dipolar, el ND-3 tiene un momento dipolar de 8.877 [D] mientras que el ND-13 es de 1.316 [D] para el método semi-empírico PM3 y para el método semi-empírico AM1 el momento dipolar es 9.107 [D] (ND-3) y 1.377 [D] (ND-13).

La causa de la notable diferencia entre el ND-3 y el ND-13 es debido a que el ND-3 es un colorante amino-nitro sustituido, mientras que el colorante ND-13 tiene un sustituyente OH.

4.3 Propiedades Ópticas

4.3.1 Espectroscopía UV Visible (UV-Vis)

Una vez obtenidos los copolímeros de injerto, se evaluaron las propiedades ópticas para evaluar la presencia de los cromóforos empleando la espectroscopía UV-Visible.

En la figura 4.5 observamos el espectro de absorción para los copolímeros de injerto obtenidos con ND3, y en la figura 4.6 para ND13

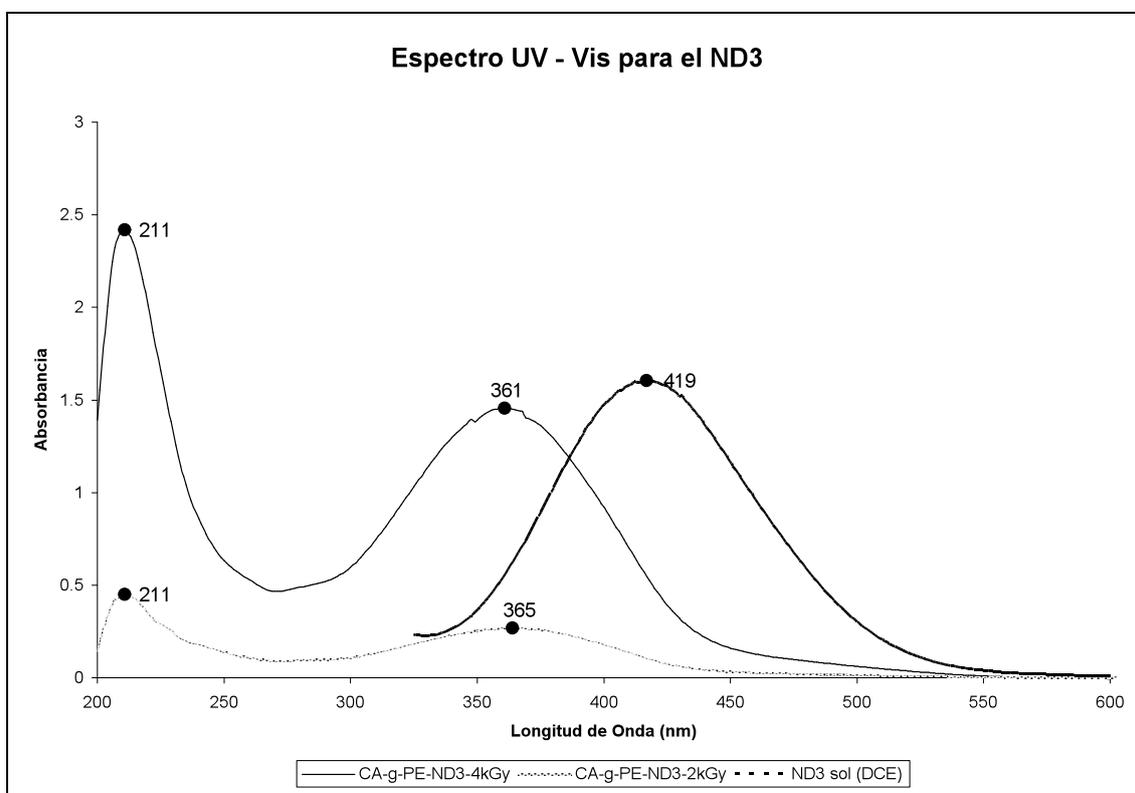


Figura 4.5: Espectro UV- Vis de los copolímeros de injerto con ND3 en comparación con el colorante en disolución.

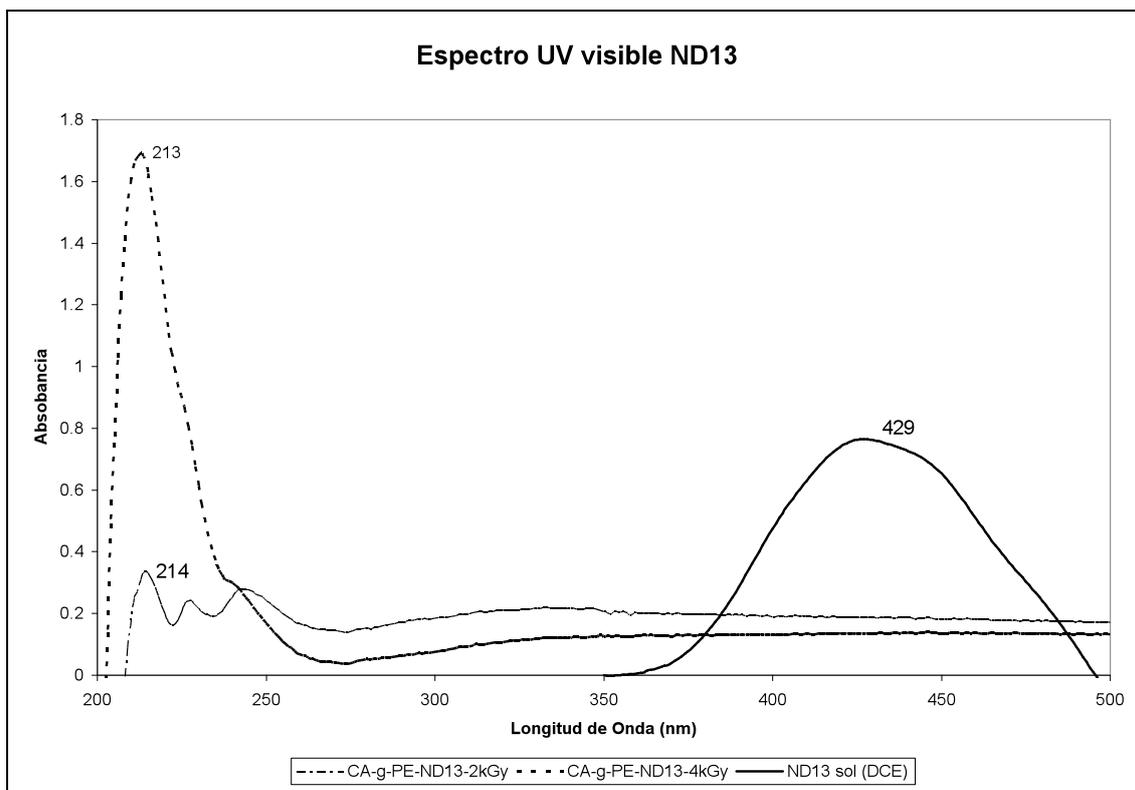


Figura 4.6: Espectro UV- Vis de los copolímeros de injerto con ND13 en comparación con el colorante en disolución.

En ambos casos, de los cambios observados por espectroscopía UV-Vis se observa un desplazamiento hipsocrómico, comparado con la disolución del colorante, lo cual evidencia la formación de agregados-H (cara a cara, face to face). Hunter y Sanders propusieron que las repulsiones π - π son las interacciones dominantes en la geometría cara-a-cara.

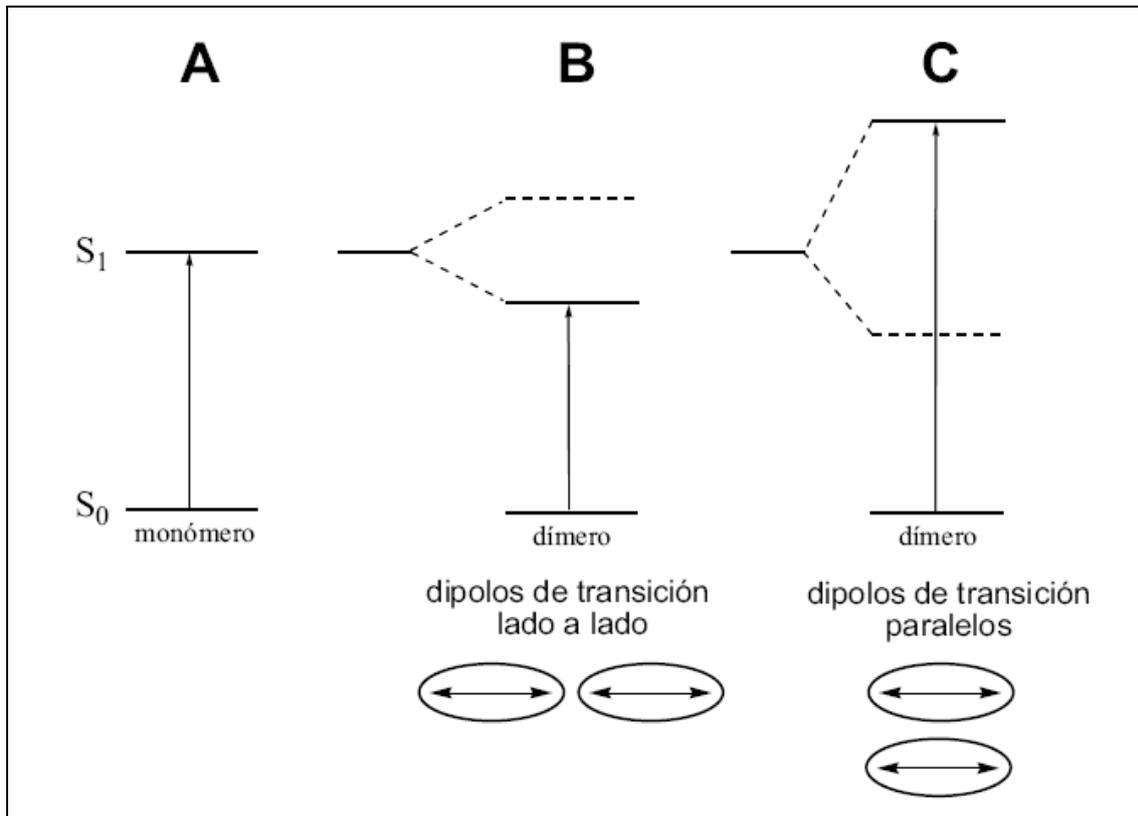


Figura 4.7: Representación esquemática del acoplamiento excitónico

4.3.2 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con la transformada de Fourier (FTIR) Perkin- Elmer Paragon 500, usando una celda de reflectancia total atenuada (ATR) para sólidos (ICN)

Espectro FTIR del PE

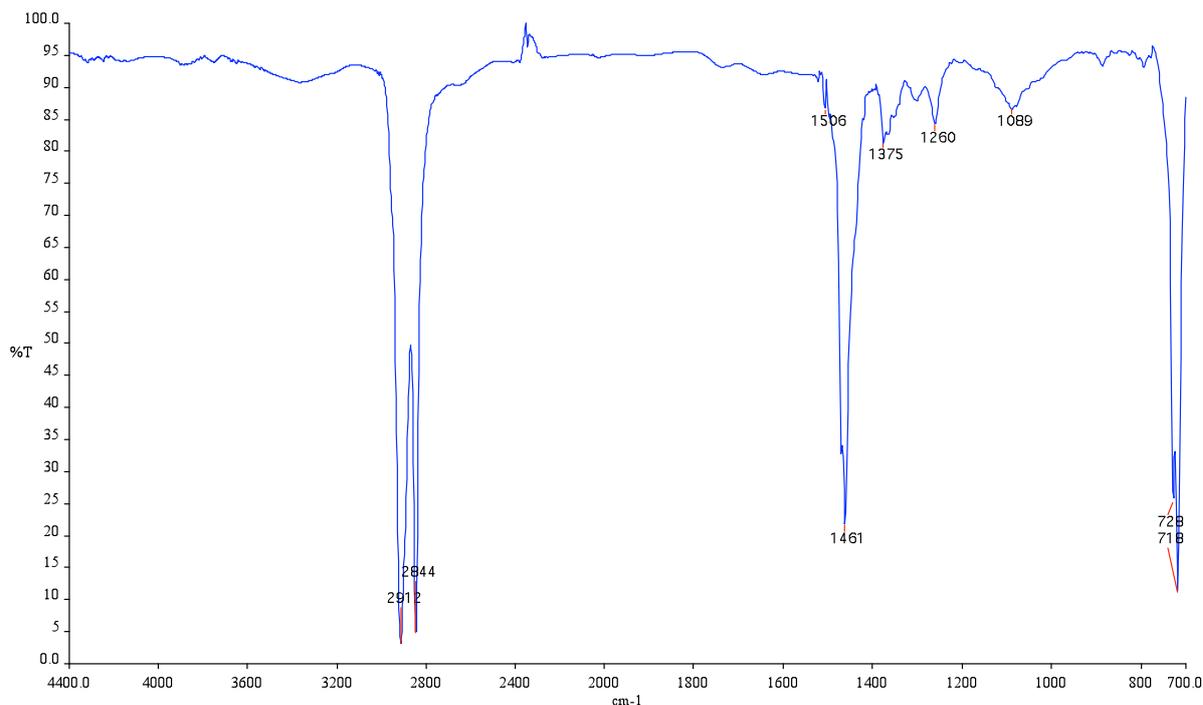


Figura 4.8: Espectro FTIR-ATR para el polietileno puro

En el espectro de FTIR-ATR del PE (figura 4.8) se pueden observar las bandas con una longitud de onda de 2912 cm^{-1} que corresponde a CH saturados.

A la longitud de onda de 1461 cm^{-1} las bandas corresponden a grupos metilo CH_2

Los grupos de CH_3 se encuentran a un número de onda de 1375 cm^{-1} .

Por último al número de onda de 718 cm^{-1} encontramos las cadenas de carbonos del PE.

Espectro FTIR-ATR del CA-g-PE + ND13

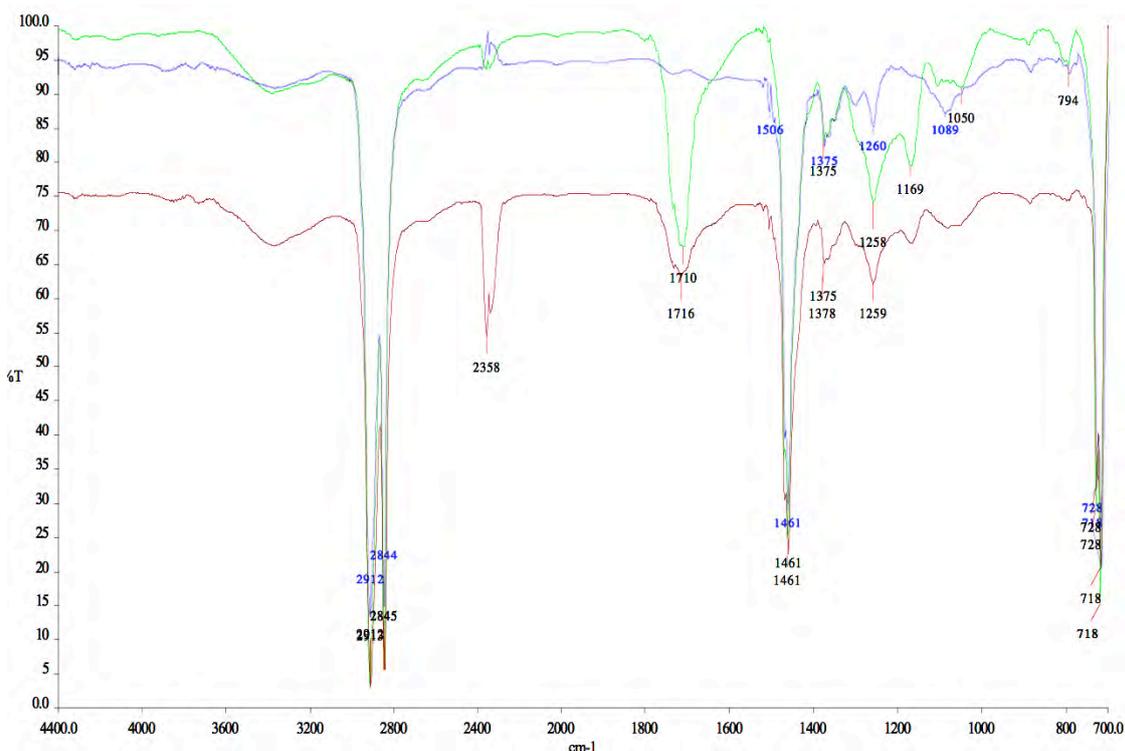


Figura 4.9: Espectro FTIR-ATR de polietileno puro (línea azul) y de los injertos CA-g-PE+ND13 para las dosis de 2kGy (línea roja) y 4kGy línea verde).

En la figura 4.9 se observan los espectros FTIR-ATR de los copolímeros de injerto con ND13 (líneas roja y verde), comparándolas con la línea azul que le corresponde al PE. Se observa la modificación que tienen las películas de PE después de haber realizado el injerto, lo que permite corroborar que el injerto se llevó a cabo de manera exitosa.

Tanto la línea verde como la línea roja son injertos del colorante ND13, la diferencia entre ambas líneas es la dosis de radiación aplicada a cada una de ellas.

La línea verde corresponde a una dosis de radiación de 4 kGy y la línea roja corresponde a la dosis de radiación de 2 kGy.

A 3300 cm^{-1} se observa el grupo OH, a los 2912 cm^{-1} están los CH insaturados y a los 2845 cm^{-1} los CH saturados del PE.

Entre 2000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} se encuentran los sobretonos del anillo aromático.

A 1710 cm^{-1} y 1716 cm^{-1} absorbe el grupo carbonilo del policloruro de acrililo.

A la longitud de onda de 1461 cm^{-1} se observan los grupos CH_2 del PE.

El grupo azo aparece en 1375 cm^{-1} .

A 1159 cm^{-1} se encuentra el grupo C-O.

Alrededor de 729 cm^{-1} están las cadenas de carbonos del PE.

Espectro FTIR del CA-g-PE + ND3

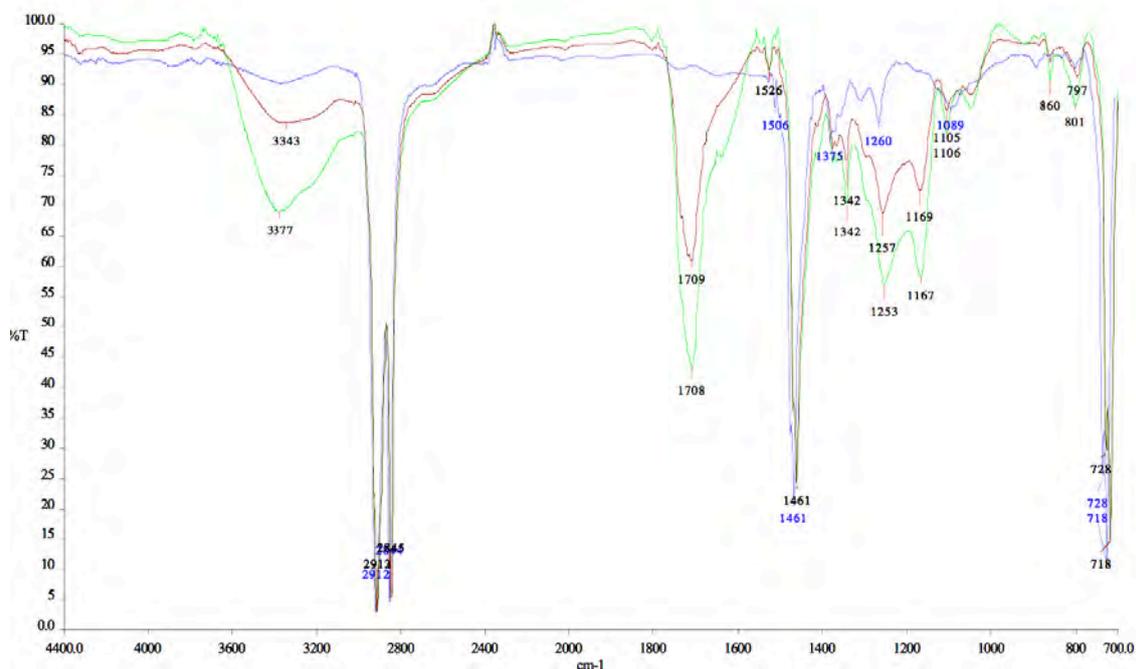


Figura 4.10: Espectro FTIR del CA-g-PE de polietileno puro (línea azul) y de los injertos CA-g-PE+ND3 para las dosis de 2kGy (línea verde) y 4kGy (línea roja).

De la misma forma que en el espectro anterior, se realizó la caracterización de los injertos de ND3 sobre PE a una dosis de radiación de 2 y 4 kGy.

La línea roja corresponde a la dosis de 4 kGy, la línea verde corresponde a la dosis de 2 kGy y la línea azul le corresponde al PE sin injerto (figura 4.10).

Para la dosis de 4 kGy se observa una banda a la longitud de onda 3343 (cm^{-1}), que corresponde al grupo amino NH y de la misma manera al número de 3377 (cm^{-1}) para la dosis de 2 kGy.

Al número de onda 2912 cm^{-1} aparecen los CH insaturados del PE, tanto para la dosis de 4 como para la de 2 kGy, y se puede comprobar con la misma longitud de onda que presenta la anda del PE sin injertar.

Al número de onda de 2845, aparecen los carbonos saturados del PE en las tres líneas para los injertos como para el PE sin injertar.

El grupo carbonilo está al número de onda de 1709 cm^{-1} para la dosis de 4kGy y a 1708 cm^{-1} para la dosis de 2kGy.

La banda correspondiente al grupo nitro se observa al número de onda de 1640 cm^{-1} para la dosis de 2kGy pero no se observa a la dosis de 4 kGy.

Los grupos metilos CH_2 se encuentran al número de onda de 1461 cm^{-1} para las tres líneas.

El grupo azo se observa para ambas dosis al número de onda de 1423 cm^{-1} .

El grupo nitro se vuelve ver al número de onda de 1253 cm^{-1} .

Las cadenas de carbonos del polietileno están al número de onda 1718 cm^{-1} para la dosis de 4kGy y al número de onda de 1728 cm^{-1} para la dosis de 2kGy.

4.4 Análisis superficial por AFM

Se realizaron los análisis de la superficie de los copolímeros por Microscopía de Fuerza Atómica.

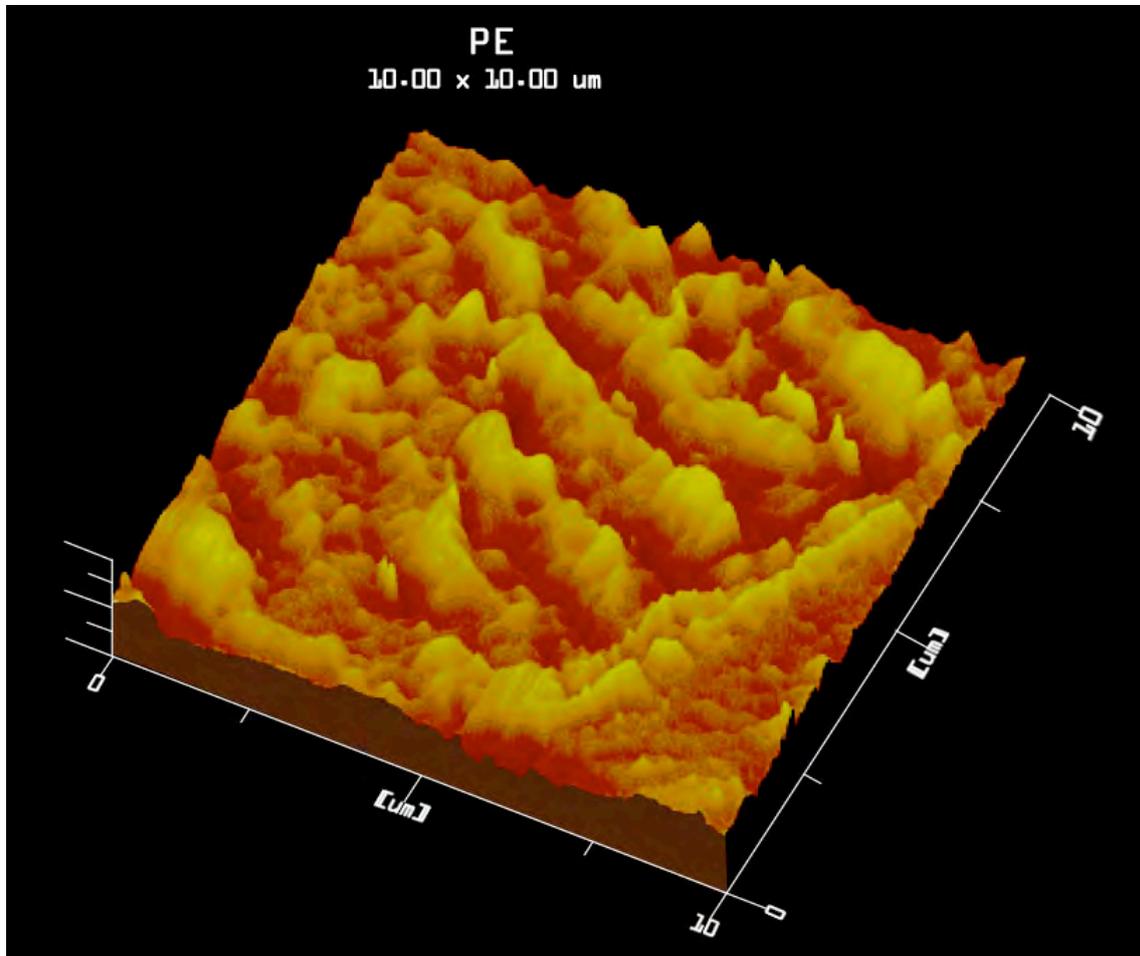


Figura 4.11: Imagen del AFM a 10 micras para el polietileno puro.

La imagen 4.11 corresponde a PE sin injertar a una escala de 10 micras. Se observa la rugosidad de la superficie y por lo tanto hay poca homogeneidad de la película de PE, esto se debe a que el PE tiene una superficie irregular.

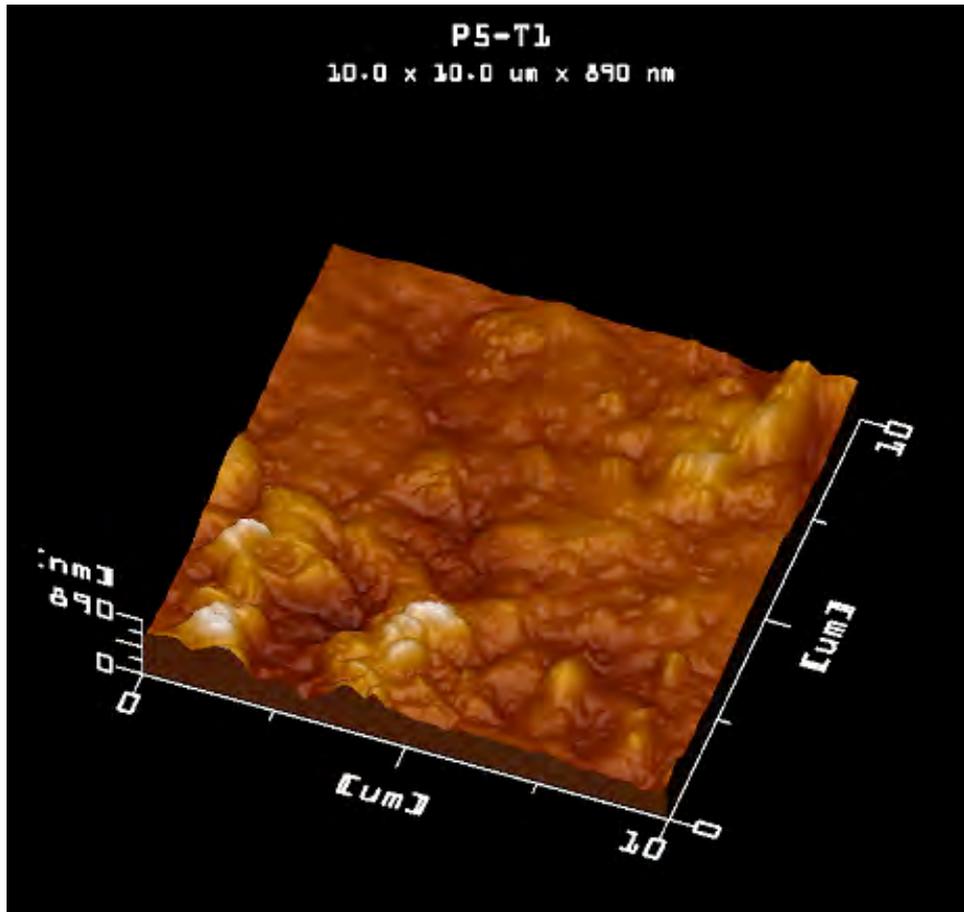


Figura 4.12: Imagen del AFM para el injerto CA-g-PE+ND13-2kGy.

En la figura 4.12 se ve la morfología obtenida por AFM del injerto de CA-g-PE + ND13 a una dosis de radiación de 2 kGy.

Se observa que a diferencia de la morfología del PE sin injertar, en esta imagen, el injerto presenta una mayor homogeneidad.

De esta manera se puede comprobar que el injerto se llevó a cabo.

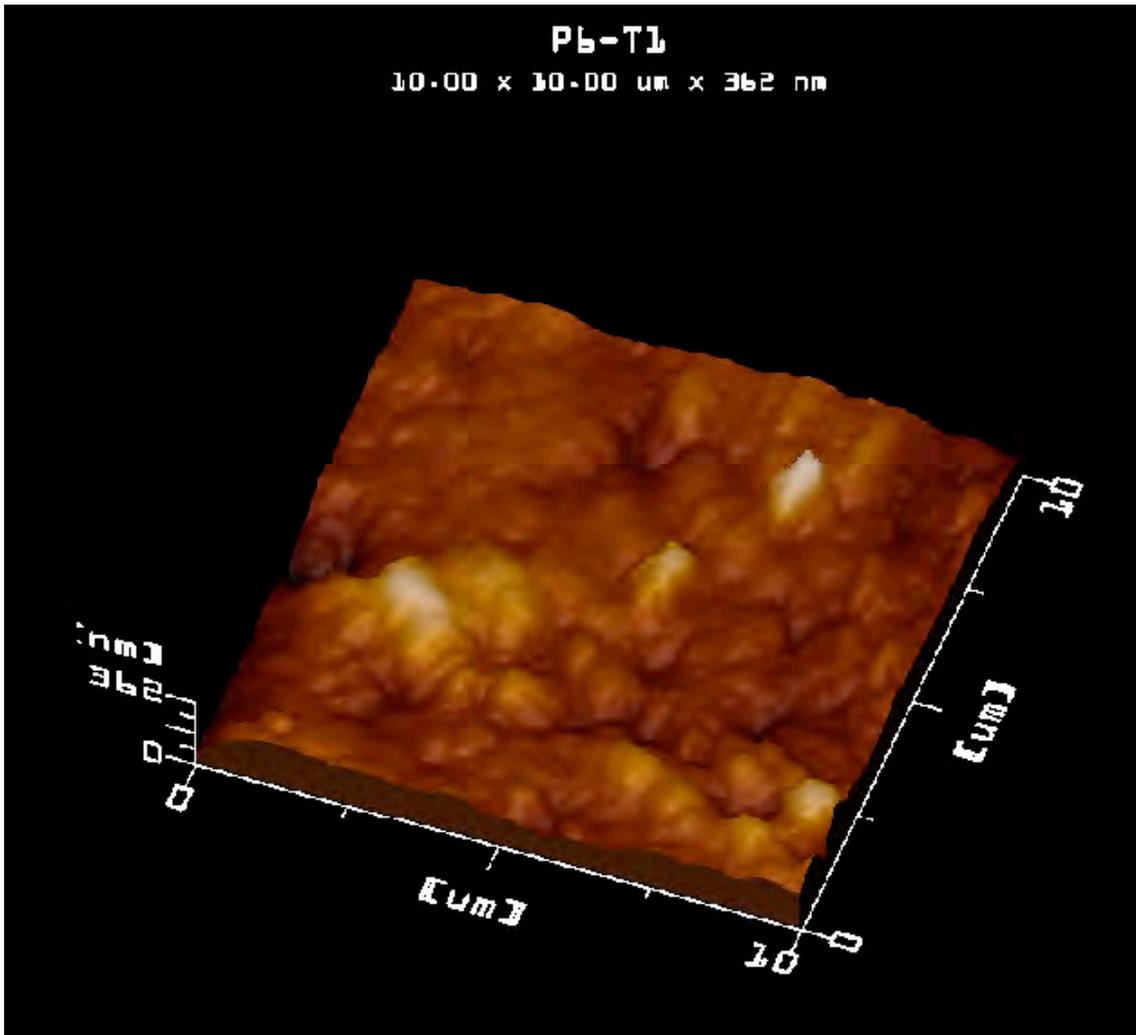


Figura 4.13: Imagen del AFM para el injerto CA-g-PE+ND13-4kGy.

En la figura 4.13, se ve una mayor homogeneidad en la superficie del copolímero de injerto con ND13 a 4 kGy, en comparación de la figura 4.12, también se observa una mayor uniformidad en la superficie, por lo que la rugosidad de ésta disminuye al aumentar el % de injerto.

La diferencia de rugosidad cambia conforme cambia la dosis de radiación, es congruente con los resultados obtenidos del injerto conforme aumenta la dosis de radiación.

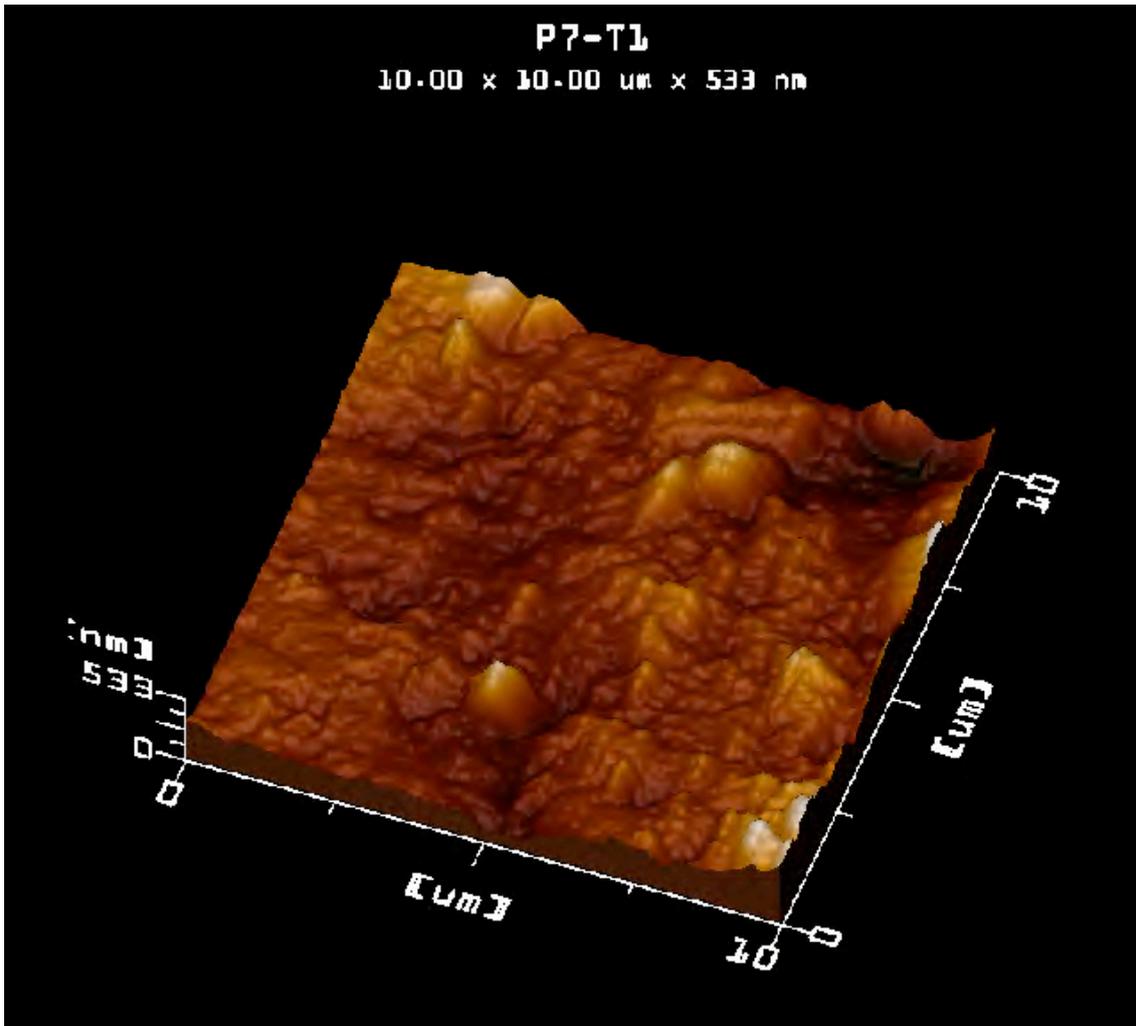


Figura 4.14: Imagen del AFM para el injerto CA-g-PE+ND3-2kGy.

La imagen denominada P7 - T1 (figura 4.14) corresponde al CA-g-PE-ND3 + 2kGy a una escala de 10 x 10 micras, donde se observa una gran cantidad de grumos, se distingue una superficie rugosa, pero a comparación del PE, tiene una superficie más homogénea.

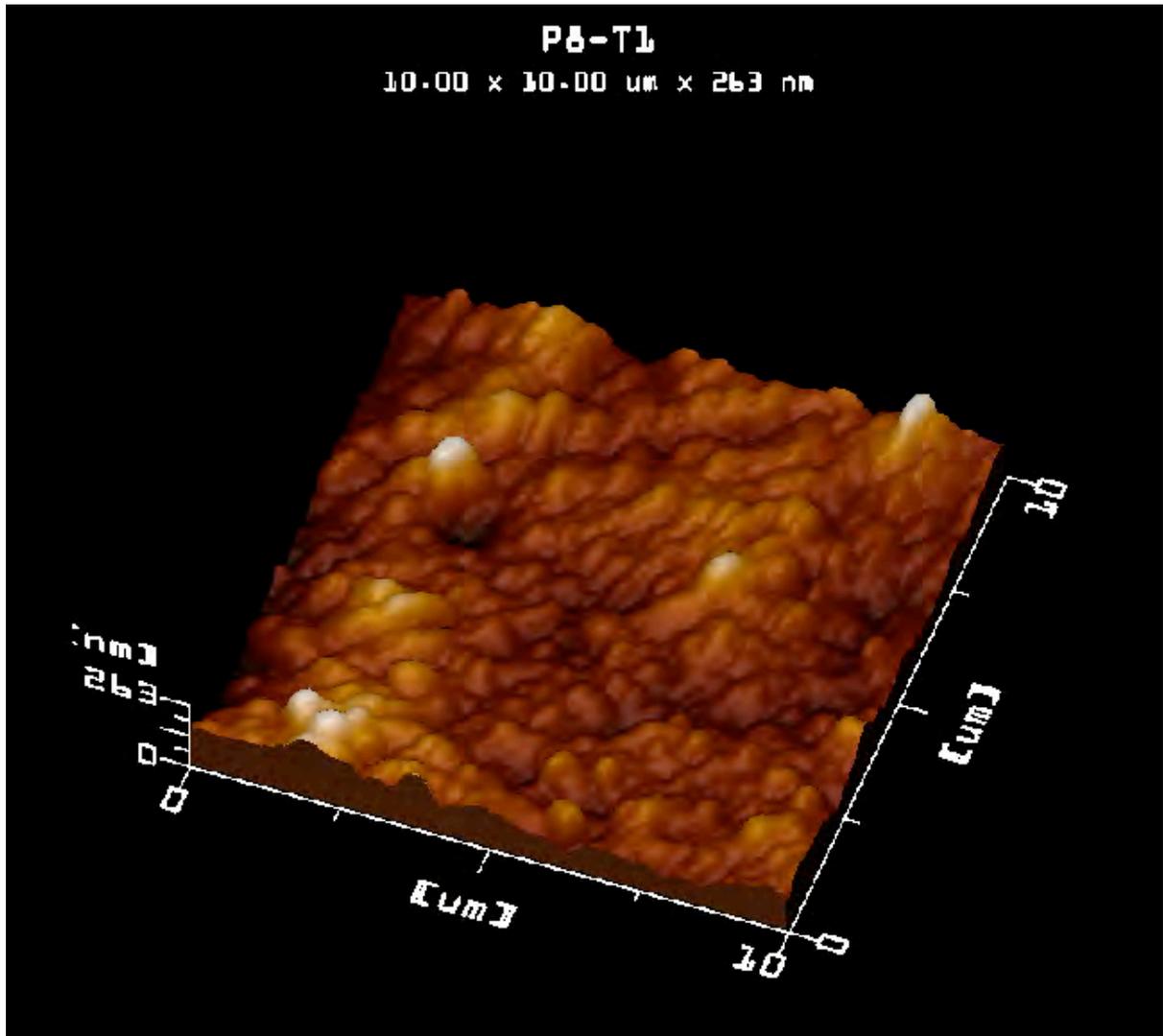


Figura 4.15: Imagen del AFM para el injerto CA-g-PE+ND3-4kGy.

La figura 4.15 se encuentra a la escala de 10 micras y corresponde al injerto CA-g-PE + ND3 – 4 kGy, donde se ve que hay una mayor formación de uniformidad y una superficie más homogénea a comparación de la figura 4.14

La formación de una mayor homogeneidad respecto a la figura 4.14 se debe a que hay una mayor cantidad de polímero injertado, como se muestra en la tabla 4.2, debido a la dosis de radiación.

Se observa también que entre las imágenes del ND-13 y el ND3 hay una diferencia considerable en la homogeneidad de la superficie.

4.5 Análisis térmico

Se hicieron las pruebas de DSC y TGA donde se estudiaron las propiedades térmicas a los polímeros para saber si el polímero injertado tiene las mismas propiedades que el PE puro.

La **Termogravimetría** (TGA por sus siglas en inglés) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

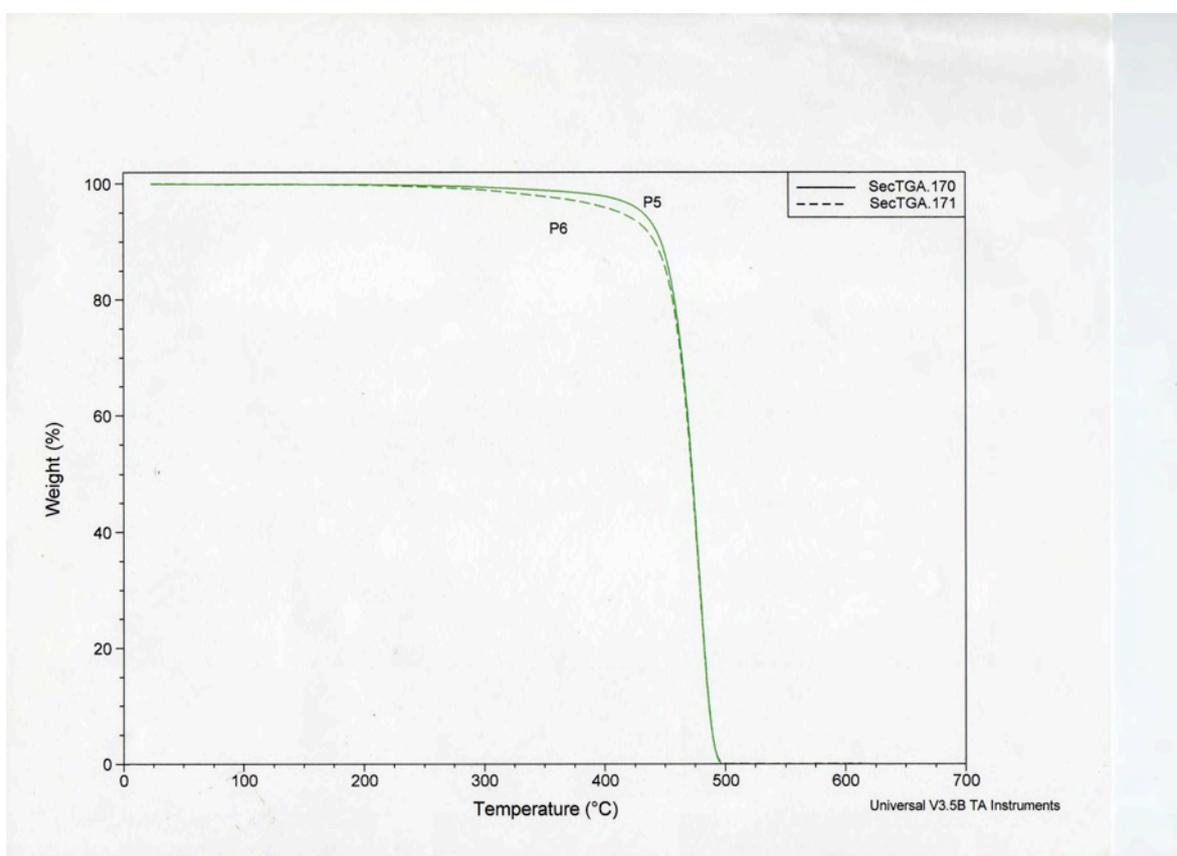


Figura 4.16: Análisis TGA para los injertos del colorante ND13, P5 corresponde a la dosis de 2kGy y P6 corresponde a la dosis de 4kGy.

El injerto CA-g-PE-ND13-2kGy (figura 4.16) presenta una T_5 (temperatura donde hay una disminución de masa de 5 %) de 400° C mientras que el injerto CA-g-ND13-4kGy su T_5 es de 425 ° C, mientras que la T_{10} (temperatura donde hay una disminución de masa de 10 %) para ambos injertos es de 445° C

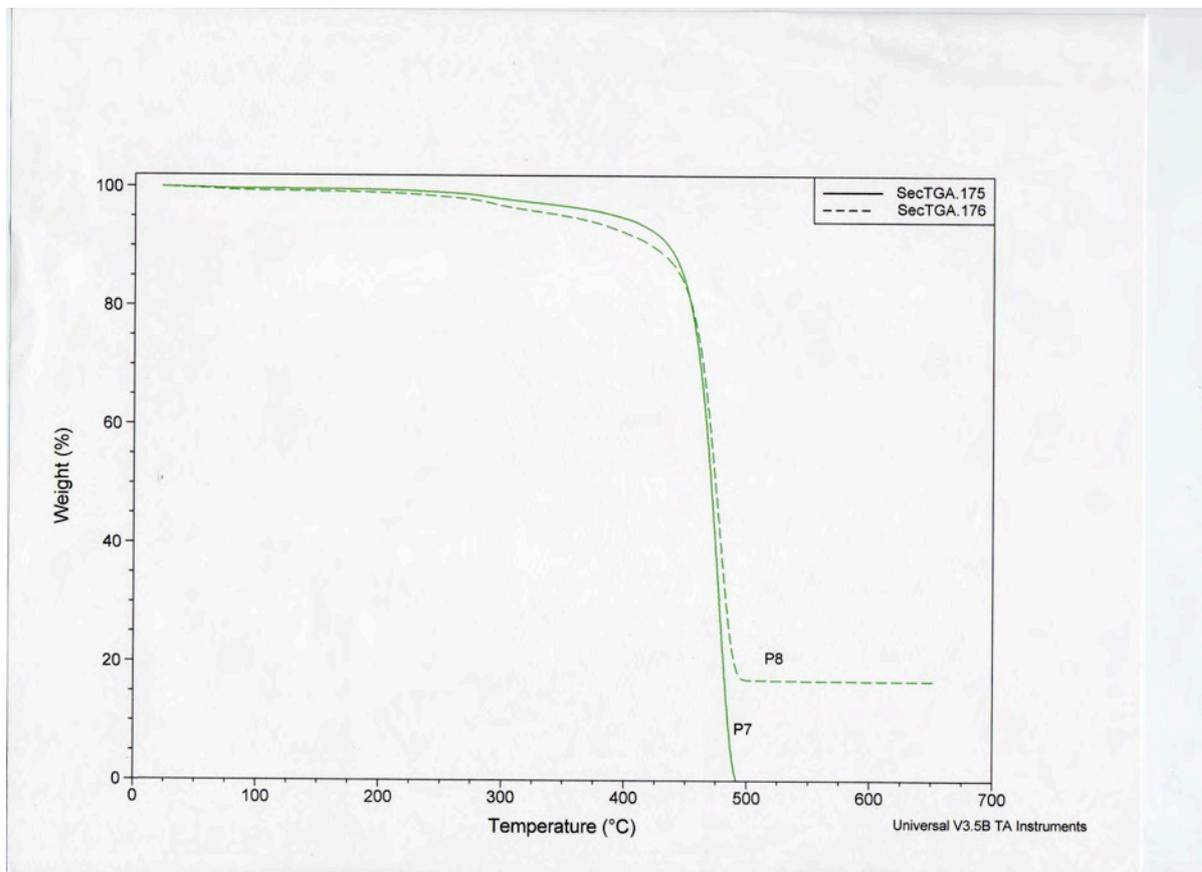


Figura 4.17 Análisis TGA para los injertos del colorante ND 3. P7 corresponde a la dosis de 2kGy y P8 a la dosis de 4kGy.

Al realizar el análisis de TGA para los injertos de ND 3, se aprecia que la T_5 es de 330 ° C para el injerto AC-g-PE-ND3-2 kGy y el injerto AC-g-PE-ND3-4kGy presentó una T_5 de 380° C.

Para la T_{10} , muestran una misma temperatura que es de 440 ° C.

Con este análisis podemos comprobar que las propiedades del PE no se ven muy afectadas al realizar los copolímeros de injerto.

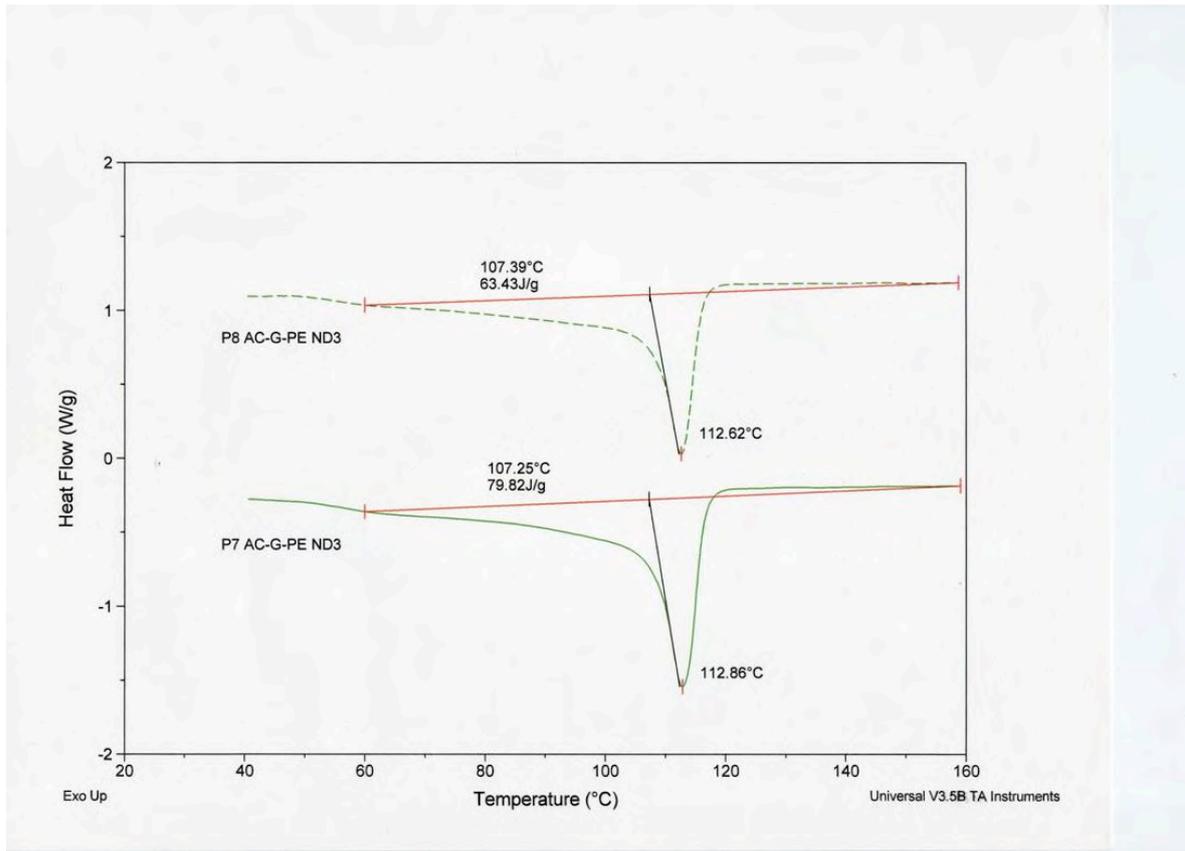


Figura 4.18: Prueba DSC para los injertos del colorante ND3.

En la prueba de DSC, se puede observar que para los injertos del ND 3 (figura 4.18) se ve que el PE no fue modificado en sus propiedades mecánicas, el punto de fusión obtenido de fue 112.86 °C para el AC-g-PE-ND3-2kGy y 112.62 °C para el AC-g-PE-ND3-4kGy, a comparación de los 110 ° C a los que funde el PE.

Se comprobó que las propiedades térmicas del polímero injertado no tienen diferencias considerables respecto al PE puro, por lo que se cumple el objetivo de modificar las propiedades ópticas del PE con el copolímero, manteniendo las propiedades térmicas y mecánicas del PE.

CAPITULO V:

CONCLUSIONES

El injerto por radiación es el método en perspectiva para obtener materiales con nuevas propiedades. El proceso de injerto involucra la formación de centros activos en un polímero inicial, debido a su irradiación, seguida por la polimerización del monómero adicionado (o monómeros), sobre esos centros con la formación de cadenas injertadas. Esta introducción del nuevo polímero (o polímeros) en la matriz polimérica inicial, puede introducir algunas propiedades químicas y físicas del polímero modificado. Recientemente ha cobrado gran importancia el obtener copolímeros de injerto en donde se tenga una matriz polimérica transparente, hidrofóbica y con buenas propiedades mecánicas, injertada con un monómero funcional hidrofílico para posteriormente utilizar esta matriz para inmovilizar compuestos como cristales líquidos, cromóforos o bien compuestos para óptica no lineal, entre otros.

Los objetivos del proyecto se alcanzaron considerando que:

La síntesis de los copolímeros de injerto se llevó a cabo exitosamente tanto para el colorante ND13 como para el ND3.

La dosis de radiación influye en la cantidad de colorante injertado, debido a que la radiación gamma estimula centros activos que generan el polímero precursor y permiten una mayor cantidad de % de injerto a dosis bajas de radiación (hasta de 6 kGy).

Se realizó la caracterización de los injertos por los métodos UV- Vis, FTIR, AFM, TGA y DSC.

Por FTIR se confirmó que el injerto contiene unidades de los azobenceno.

Se comprobó que la formación de los injertos no modifican las propiedades térmicas ni mecánicas del polietileno puro, de acuerdo al análisis térmico que se realizó.

El análisis superficial por AFM muestra una modificación considerable de la superficie del PE puro, comparando con los copolímeros de injerto a dosis de radiación mayores, se obtienen mayores porcentos de injerto y debido a esto hay una mayor homogeneidad en los copolímeros de injerto del colorante ND3 respecto al colorante ND13 para la misma dosis de radiación.

La posibilidad de obtener nuevos materiales, empleando los polímeros ya existentes, los cuales una vez funcionalizados, son matrices útiles para inmovilizar distintos compuestos, abre nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales.

CAPÍTULO VI**REFERENCIAS**

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
2. D.L. Pavia, GM. Lampman, G.S Kriz, R.G. Engel. "Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach" 1st edition, Saunders College Publishing, USA 1998.
3. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
4. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
5. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
6. 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.
7. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
8. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.
9. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
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 atómica y enlace químico*, Ed. REVERTÉ, España 1999.
13. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radioisotopos*, 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 Moël, *Ionizing radiation and polymers*, Elsevier Science B.V., Holanda 2001.

-
17. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietilenglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2004.
 18. R. Salazar Morales, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetilenglicol" *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 hexaetilenglicol" *Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo*, Facultad de Química UNAM, 2005.
 20. F. Lagurné-Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, 33, 6815.
 21. G. Iftime, F. Lagurné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.
 22. R. Camacho Bonilla, "Formación de Injerto de Dimetilaminaetilmetacrilato en Policarbonato de Bisfenol - A por medio de Radiación Ionizante" *Tesis para Obtener el Título de Químico*, Facultad de Química, UNAM 1999
 23. E. Romero Germán, "Formación y Caracterización de Películas de Langmuir-Bodgett de Nuevos Diacetilenos Contenidos en Polímeros de Tipo Ester" *Tesis Para Obtener el Título de Química*, Facultad de Química, UNAM 2005

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.

Dicroísmo

Formación de dos halos de color al estudiar la refracción del material.

Fotocromismo

Cambio en el color o en el espectro de absorción de un material al irradiarlo con luz.

HOMO

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

LUMO

Primer nivel desocupado de menor energía. LUMO significa en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Mesógeno

Grupos rígidos presentes en el cristal líquido.

Microdominios

Regiones microscópicas presentes en la película.

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.

Termocromismo

Cambio en el color o en el espectro de absorción de un material al variar la temperatura.