



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN FRONTAL DE MONÓMEROS VINÍLICOS  
CON LA INCORPORACIÓN DE CROMÓFOROS FOTOACTIVOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. EN C. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ



TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA

AÑO: 2011



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.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio E-102 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de la Universidad de Sassari en Cerdeña, Italia.

## **Agradecimientos:**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), número de becario 206006, por el apoyo económico brindado durante tres años y medio (agosto de 2008 a enero de 2011) para la realización de esta tesis y por el apoyo otorgado, a través de la beca mixta, para poder efectuar la estancia de investigación en la Universidad de Sassari en Cerdeña, Italia.

A Henkel Company S.A. de C.V. y al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) por haber financiado este proyecto de investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por haberme proporcionado la infraestructura necesaria para llevar a cabo este proyecto.

Al Dr. Ernesto Rivera García, del IIM de la UNAM, por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación, así como por su disposición para ayudarme en todo momento.

Al Dr. Alberto Mariani y su grupo de investigación, del Departamento de Química de la Universidad de Sassari, con quien realicé mi estancia de investigación. Le agradezco su ayuda, disposición y paciencia en todo momento para realizar este proyecto.

Al Dr. Omar G. Morales Saavedra del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, por su ayuda y orientación en la caracterización de óptica no lineal de las muestras obtenidas.

Al M. en C. Salvador López Morales y el I. Q. Gerardo Cedillo Valverde del IIM de la UNAM, por su ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez y al I. Q. Esteban Fregoso Israel, del IIM de la UNAM, por su asistencia técnica en la obtención de los espectros de infrarrojo (FTIR) y de UV-vis, así como en la caracterización térmica de las muestras, respectivamente.

## **Dedicatorias (Ringraziamenti):**

# ÍNDICE

<b>I. RESUMEN</b> .....	IX
<b>II. ABSTRACT</b> .....	XI
<b>III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN</b> .....	XIII
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	5
<b>2.1. POLIMERIZACIÓN FRONTAL (PF)</b> .....	6
2.1.1. Polimerización frontal térmica (PFT).....	6
2.1.2. Polimerización frontal fotoquímica (PFF).....	8
2.1.3. Polimerización frontal isotérmica (PFI).....	9
2.1.4 Breve historia de la polimerización frontal (PF).....	9
2.1.4.1. Trabajos iniciales en PF, durante los años 70 y 80.....	9
2.1.4.2. Desarrollo de la PF durante los años 90.....	12
2.1.4.3. PF a partir del año 2000 y perspectivas.....	14
2.1.5. Características de la PF.....	16
2.1.6. Aplicaciones de la PF.....	17
<b>2.2. AZOPOLÍMEROS</b> .....	18
2.2.1 El azobenceno.....	18
2.2.2 Clasificación de los azobencenos de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.....	18
2.2.3 Reseña histórica de los azopolímeros.....	21
2.2.4 Síntesis de azopolímeros.....	22
2.2.5 Movimientos fotoinducidos.....	24
2.2.5.1. Primer movimiento fotoinducido, la fotoisomerización trans-cis del azobenceno.....	25
2.2.5.2. Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento.....	28
2.2.5.3. Tercer movimiento fotoinducido: el movimiento de cantidades masivas de material polimérico.....	30
2.2.6. Aplicaciones del fotoalineamiento.....	33
2.2.7 Termo y fotocromismo en azopolímeros.....	37
2.2.8 El fenómeno de agregación.....	39
2.2.9. Agregados del azobenceno.....	41
<b>2.3. MATERIALES POLIMÉRICOS DISEÑADOS PARA APLICACIONES ÓPTICAS</b> .....	43

<b>2.4. PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL (NLO)</b> .....	45
2.4.1. Polarización lineal y no lineal.....	47
2.4.2. Efectos ópticos no lineales de segundo orden .....	51
2.4.3. Efectos ópticos no lineales de tercer orden .....	53
2.4.4 La ecuación unificada de efectos NLO en función del índice de refracción .....	56
2.4.5. Método Z-scan .....	62
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	67
OBJETIVO GENERAL .....	68
OBJETIVOS PARTICULARES.....	68
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	70
<b>4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MONÓMEROS E INICIADORES</b> .....	71
4.1.1. Diacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDA) .....	71
4.1.2. 2-fenoxietil acrilato (2-PEA).....	72
4.1.3. Diacrilato etoxilado del Bisfenol A (BPAEDA).....	72
4.1.4. Síntesis del monómero derivado del rojo disperso 1 (MDR-1).....	73
4.1.5. Síntesis del monómero derivado de la serie n-PEGMAN (4PEGMAN)....	74
4.1.6. Síntesis de los líquidos iónicos utilizados como iniciadores.....	76
4.1.6.1. Síntesis del persulfato de tetrabutyl fosfonio (TBPPS) .....	76
4.1.6.2. Síntesis del persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS).....	77
<b>4.2. PF DE LOS MONÓMEROS (PEGDA, 2-PEA y BPAEDA) Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATRICES POLIMÉRICAS OBTENIDAS</b> .....	77
<b>4.3. PF Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS PEGDA/MDR-1, 2-PEA/MDR-1, BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN</b> .....	80
<b>5. RESULTADOS</b> .....	82
<b>5.1 PF DEL DIACRILATO DE POLI(ETILENGLICOL) (PEGDA)</b> .....	84
5.1.1 Obtención del copolímero PEGDA/MDR-1 vía PF .....	87
5.1.2. Análisis térmico de los copolímeros PEGDA/MDR-1.....	89
5.1.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros PEGDA/MDR-1 .....	92
5.1.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros PEGDA/MDR-1.....	95
<b>5.2. PF DEL 2-FENOXIETIL ACRILATO (2-PEA)</b> .....	99
5.2.1. PF del copolímero 2-PEA/MDR-1 .....	103
5.2.2. Análisis térmico de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 .....	105
5.2.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 .....	107



5.2.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 .....	110
<b>5.3. PF DEL DIACRILATO ETOXILADO DEL BISFENOL A (BPAEDA).....</b>	<b>116</b>
5.3.1. PF de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN .....	117
5.3.2. Análisis térmico de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN .....	120
5.3.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN .....	122
5.3.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN .....	124
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>135</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>139</b>
<b>8. ANEXO .....</b>	<b>146</b>

## I. RESUMEN

Se sintetizaron tres nuevos copolímeros que contienen grupos azobenceno amino–nitro sustituidos a través de la técnica conocida como polimerización frontal (PF). Primero, el metacrilato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil) amino) etilo (MDR–1) se copolimerizó con el monómero diacrilato de polietilenglicol (PEGDA). El efecto de la cantidad del azomonómero incorporado dentro de la estructura del polímero se estudió y se relacionó con la velocidad de propagación del frente, la temperatura máxima de polimerización, la concentración del iniciador empleada y el porcentaje de conversión del monómero.

El segundo monómero, el 2–fenoxietil acrilato (2–PEA), se copolimerizó en presencia del mismo azobenceno (MDR–1). Para la polimerización se utilizaron dos líquidos iónicos como iniciadores: el persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) y el persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS). Aún cuando las concentraciones de estos iniciadores que se emplearon fueron muy pequeñas, en comparación con las usadas con otros iniciadores, tales como el peróxido de benzoilo (BPO) y el terbutilperoxi neodecanoato (Trigonox–23, T–23), estos compuestos iniciaron frentes de propagación estables que se caracterizaron por temperaturas máximas de polimerización relativamente bajas y buenas velocidades del frente. Además, estos iniciadores previnieron la formación de burbujas, lo que permitió la caracterización óptica de los polímeros obtenidos.

El último monómero, el diacrilato etoxilado del bisfenol A (BPAEDA), se copolimerizó en presencia de dos diferentes azomonómeros: el primero MDR-1 y el segundo el metacrilato de ((E)-2-(4-((4-nitrofenil) diazonil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ilo (4PEGMAN). Para copolimerizar este monómero se empleó el líquido iónico TETDPPS como iniciador. Este compuesto permitió la formación de frentes propagativos de polimerización estables que tuvieron buenas velocidades valores máximos de temperatura moderados, además de ser más eficiente pues se utiliza en menores cantidades respecto a otros iniciadores que se emplearon, tales como el peróxido de benzoílo (BPO), el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), el persulfato de aliquat® (APS) y el TBPPS.

Finalmente, todos los homopolímeros y copolímeros que se obtuvieron se caracterizaron a través de las siguientes técnicas: espectroscopia de infrarrojo (FTIR), el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, para estudiar las propiedades ópticas se empleó la espectroscopia de absorción en la región UV-vis. En el caso de los copolímeros, los espectros de absorción mostraron desplazamientos significativos en las bandas máximas de absorción respecto a los azomonómeros, debido a la presencia de agregados. Por último, las propiedades ópticas no lineales cúbicas (NLO) de los copolímeros PEGDA/MDR-1, 2-PEA/MDR-1, BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN se estudiaron mediante la técnica de Z-Scan. Los copolímeros con las concentraciones de azomonómeros más altas exhibieron una remarcable actividad NLO.

## II. ABSTRACT

Three novel copolymers containing amino–nitro substituted azobenzene groups were obtained by frontal polymerization (FP). First, (E)-2-(ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazanyl)phenyl)amino)ethyl methacrylate (MDR–1) was copolymerized with poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) using this polymerization technique. The effect of the amount of the incorporated azomonomer into the polymer matrix was studied in detail and correlated to the front velocity, maximum temperature, initiator concentration and monomer conversion.

The second monomer, 2–phenoxyethyl acrylate (2–PEA) was polymerized alone and in the presence of the MDR–1 comonomer. Two novel ionic liquids were used as initiators: tetrabutylphosphonium persulfate (TBPPS) and trihexyltetradecylphosphonium persulfate (TETDPPS). Even if their concentrations were lower than those used with benzoyl peroxide (BPO) and terbutylperoxy neodecanoate (Trigonox–23, T–23), these compounds gave rise to stable propagating polymerization fronts characterized by relatively low maximum temperatures and good velocities. Moreover, at variance to these latter, TBPPS and TETDPPS prevent bubble formation, thereby allowing the use of the obtained materials for optical applications.

The last monomer, bisphenol A ethoxylate diacrylate (BPAEDA), was polymerized alone and in the presence of two different azobenzene comonomers: the first azomonomer is the MDR–1 and the second one is ((E)-2-(4-((4-nitrophenyl)

diazenyl)phenyl)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-yl methacrylate (4PEGMAN). In this case an ionic liquid, trihexyltetradecylphosphonium persulfate (TETDPPS), was used as initiator. This compound produced stable propagating polymerization fronts with good velocities and moderate maximum temperature values. Moreover, this initiator prevented bubble formation and was found to be more efficient when it was used in lower amounts with respect to other initiators employed in FP, such as benzoyl peroxide (BPO), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), aliquat persulfate® (APS) and tetrabutylphosphonium persulfate (TBPPS).

All of the obtained polymers were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), and their thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Moreover, their optical properties were studied by absorption spectroscopy in the UV–vis region. Absorption spectra of the obtained copolymers exhibit significant shifts of the absorption bands with respect to the azomonomers, due to the presence of aggregates. Cubic nonlinear optical (NLO) properties of the PEGDA/MDR–1, 2–PEA/MDR–1, BPAEDA/MDR–1 and BPAEDA/4PEGMAN copolymers were studied by means of the Z–Scan technique. It has been proven that samples bearing higher azomonomer contents exhibited outstandingly high NLO-activity.

### III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Los resultados del presente trabajo de investigación se presentaron en los siguientes congresos:

#### Congresos Nacionales

1. Javier Illescas, Ernesto Rivera. **“Síntesis y caracterización de copolímeros de diacrilato de poli(etilenglicol), que contienen grupos azobenceno, obtenidos mediante polimerización frontal”**. QuimiUNAM 2011, Facultad de UNAM, México, D.F. del 16 al 18 de noviembre de 2011.

#### Congresos Internacionales

2. Javier Illescas, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Ernesto Rivera, Omar G. Morales-Saavedra, Antonio A. Rodríguez-Rosales, Valeria Alzari, Daniele Nuvoli, Sergio Scognamillo, Alberto Mariani. **“Synthesis and characterization of copolymers bearing azobenzene groups prepared by frontal polymerization”**. International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT 2011. Huatulco, Oaxaca, México, del 16 al 21 de Octubre de 2011.

3. Javier Illescas, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Ernesto Rivera. **“Frontal polymerization of a vinyl monomer using a novel initiator”**. International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT 2009. Huatulco, Oaxaca, México, del 22 al 26 de noviembre de 2009.

4. Javier Illescas, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Manuel Gutiérrez-Nava, Ernesto Rivera. **“Thermal frontal polymerization of 2-phenoxyethyl acrylate using Trigonox-23 as**

**initiator**". 42nd IUPAC Conference 2009. Glasgow, United Kingdom, del 2 al 7 de agosto de 2009.

### **Publicaciones Internacionales**

1. Javier Illescas, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Ernesto Rivera, Omar G. Morales-Saavedra, Antonio A. Rodríguez-Rosales, Valeria Alzari, Daniele Nuvoli, Sergio Scognamillo, Alberto Mariani. **"Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) diacrylate copolymers containing azobenzene groups prepared by frontal polymerization"**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2011, 49, 3291-3298.

2. Javier Illescas, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Ernesto Rivera, Omar G. Morales-Saavedra, Antonio A. Rodríguez-Rosales, Valeria Alzari, Daniele Nuvoli, Sergio Scognamillo, Alberto Mariani. **"Synthesis and optical characterization of photoactive poly(2-phenoxyethyl acrylate) copolymers containing azobenzene units, prepared by frontal polymerization, using novel ionic liquids as initiators"**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2012 (in press).

3. Javier Illescas, Jesús Ortíz-Palacios, Jair Esquivel-Guzmán, Yessica S. Ramírez-Fuentes, Ernesto Rivera, Omar G. Morales-Saavedra, Antonio A. Rodríguez-Rosales, Valeria Alzari, Daniele Nuvoli, Sergio Scognamillo, Alberto Mariani. **"Preparation and optical characterization of two photoactive poly(bisphenol A ethoxylate diacrylate) copolymers containing designed amino-nitro substituted azobenzene units, obtained via frontal polymerization, using novel ionic liquids as initiators"**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2012, (submitted).

# **1. INTRODUCCIÓN**



# INTRODUCCIÓN.

A partir de la segunda mitad del siglo XX, se desarrollaron diferentes e innovadoras técnicas en el área de polimerización. El objetivo principal de estas investigaciones era encontrar rutas sintéticas apropiadas que ofrecieran diferentes ventajas, tales como: 1) permitir un ahorro en el consumo de energía, 2) ser lo más eficientes posible, 3) presentar altos rendimientos en la conversión de monómero en polímero, 4) ser capaces de polimerizar monómeros que hasta ese entonces sólo se habían podido polimerizar con técnicas convencionales, y 5) permitir la obtención de polímeros con aplicaciones más específicas en otros campos de investigación, tales como óptica, fotónica y nanotecnología.

De manera más específica, estos esfuerzos estuvieron encaminados a buscar técnicas alternativas a la polimerización en masa, la cual presenta algunas desventajas tales como: 1) un alto consumo energético, 2) tiempos más largos de polimerización y 3) altos índices de polidispersidad en los polímeros obtenidos.

Entre algunas técnicas alternativas de polimerización, podemos mencionar: la polimerización en emulsión, la polimerización en solución, la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (RAFT) y la polimerización promovida con radiación gamma ( $\gamma$ ). Todas estas técnicas que surgieron como alternativas a la polimerización en masa presentan ventajas y desventajas. Sin embargo, investigaciones posteriores permitieron encontrar una técnica de polimerización

que ahorra energía, se realizaba en tiempos cortos de reacción y además garantizaba una mayor conversión del monómero en polímero.

La polimerización frontal (PF), que se desarrolló a principios de los años 70<sup>1,2</sup> cumple con algunas de las ventajas mencionadas anteriormente. Este tipo de polimerización se lleva a cabo cuando en uno sólo de los extremos de la celda de reacción, que contiene la mezcla monómero–iniciador, comienza la formación de un frente autopropagativo de polimerización, usando una fuente externa de energía, la cual puede ser térmica, fotoquímica, magnética, eléctrica, etc.

En un principio, los estudios realizados sobre PF estaban enfocados a los aspectos fisicoquímicos involucrados en el proceso de polimerización, tales como: a) la manera en la que se propagaba el frente, b) qué le sucedía al frente de polimerización con el burbujeo que se producía al aumentar la temperatura en la mezcla monómero–iniciador, c) de qué manera afectaba el tipo de iniciador a la velocidad de propagación del frente y a la temperatura máxima de polimerización, d) la estabilidad del frente de propagación dependiendo de la velocidad y la temperatura máxima alcanzadas, etc. Eventualmente, al recurrir a nuevos monómeros utilizando esta técnica, los polímeros que se obtenían podían emplearse para aplicaciones más específicas. Esto condujo al desarrollo de la PF como una técnica alternativa en la síntesis de materiales tales como hidrogeles para la liberación controlada de fármacos, polímeros para reparaciones *in situ*, y otros que se utilizan para la elaboración de membranas de separación.

Aunado a esto, un área de investigación muy prometedora es la síntesis de polímeros útiles en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, tales como los diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's) y dispositivos con aplicaciones en óptica no lineal (NLO). El estudio de las propiedades optoelectrónicas que se realiza en los polímeros obtenidos depende del cromóforo fotoactivo que se incorpora en la matriz polimérica. Desde los años 80, el desarrollo de estudios en el campo de la optoelectrónica, sobre todo el área de NLO, ha permitido una evolución acelerada en el diseño de sistemas poliméricos, muchos de ellos cristales líquidos a temperatura ambiente, explotables para esta aplicación.

Considerando la técnica de polimerización frontal (PF) como una alternativa para la polimerización de cromóforos, este proyecto de investigación presenta la PF de diferentes monómeros así como su copolimerización con un comonomero fotoactivo con el fin de obtener materiales con aplicaciones potenciales en el área de óptica y fotónica. Los homopolímeros y copolímeros que se obtuvieron se caracterizaron a través de diferentes técnicas, entre las que se incluyen espectroscopia FTIR, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y se estudiaron las de propiedades ópticas no lineales (NLO) de tercer orden (THG) mediante la técnica de Z-scan.

## **2. ANTECEDENTES**

## **2.1. POLIMERIZACIÓN FRONTAL (PF).**

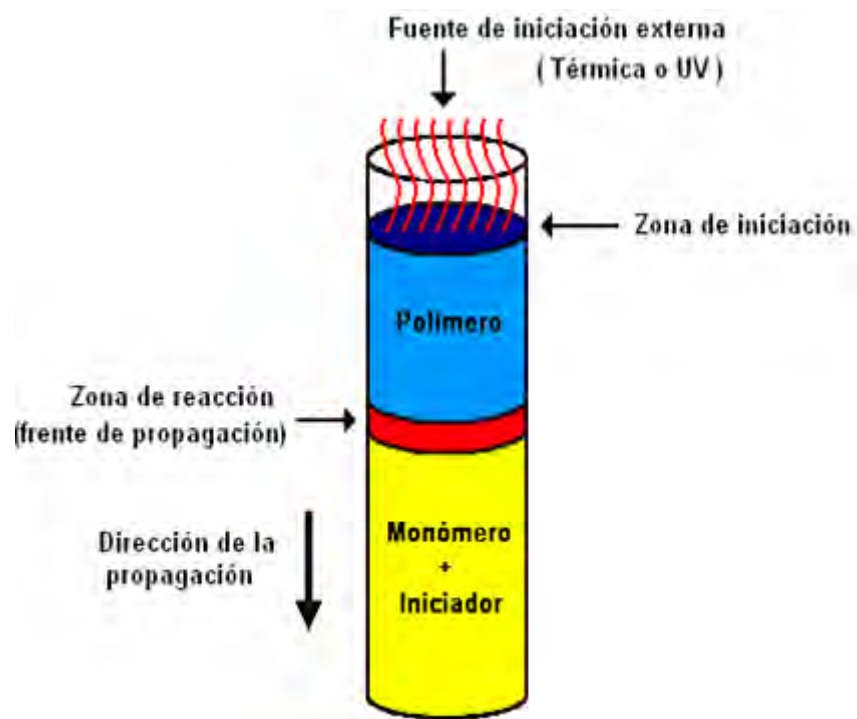
La polimerización frontal (PF) se define como un proceso en el cual, una mezcla monómero–iniciador se convierte en polímero mediante una reacción localizada, la cual es iniciada en uno de los extremos de la celda de reacción a través de un estímulo externo, ya sea térmico, fotoquímico, eléctrico, magnético, etc., el cual desencadena una onda de propagación que avanza vertical u horizontalmente dependiendo de la geometría del reactor.<sup>3</sup>

La PF se clasifica en tres categorías de acuerdo al tipo de estímulo externo que desencadena la polimerización:<sup>3</sup> a) polimerización frontal térmica (PFT), la cual utiliza energía en forma de calor como estímulo para propagar el frente de polimerización, b) polimerización frontal fotoquímica (PFF), en la cual la reacción y propagación del frente de polimerización son promovidos por medio de una fuente de luz UV y c) polimerización frontal isotérmica (PFI), en la cual se encuentra una zona de reacción localizada debida al efecto gel (o Trommsdorff)<sup>4,5</sup> que ocurre cuando el monómero y el iniciador se difunden dentro de una “semilla” (una muestra de polímero preformado) del polímero.

### **2.1.1. Polimerización frontal térmica (PFT).**

Este tipo de polimerización comienza cuando una fuente externa de calor entra en contacto con una disolución monómero–iniciador en la que éste último se disocia por efecto de elevación de la temperatura, alcanzando su energía de activación. En el lugar donde se aplica el estímulo térmico hay una rapidez de polimerización

mayor y el calor generado por la conversión de monómero en polímero se difunde a la región adyacente, provocando el aumento de la temperatura y la reactividad en esa región. El resultado es la aparición de una zona donde existe una reacción localizada que se propaga como una onda térmica, generalmente en forma descendente (Figura 2.1). Sin embargo, dependiendo de la geometría del recipiente de reacción, se puede iniciar la PFT de manera que el frente de polimerización se propague horizontalmente.



**Figura 2.1.** Esquema general de un proceso de polimerización frontal (PF).

Se puede decir que entre las condiciones más importantes para que se de una PFT, con un frente propagativo autocatalítico y estable, se encuentran:

- Una mezcla que contenga un monómero que polimerice a través de un proceso de radicales libres y un iniciador térmico,

- Generalmente, los frentes de propagación deben ser iniciados en la parte superior del recipiente de reacción para minimizar la convección. Este fenómeno, puede desestabilizar el frente de propagación y comenzar una polimerización en masa en lugar de una PFT.
- Por lo regular, cuando se calculan las velocidades de propagación del frente de polimerización éstas son constantes.

### **2.1.2. Polimerización frontal fotoquímica (PFF).**

Para el caso de este tipo de polimerización, el fotoiniciador juega un papel muy importante en los sistemas irradiados con luz UV al generar las especies reactivas, que pueden ser radicales o iones, los cuales iniciarán la polimerización de los monómeros.<sup>3</sup> Regulando su concentración se controlan directamente tanto la rapidez de polimerización como la penetración de la luz incidente y, con ello, la profundidad del proceso. Para ser eficiente, un fotoiniciador de tipo radicalario, debe cumplir con ciertos requisitos tales como:

- Una fuerte absorción de la radiación UV, como la emitida por las lámparas de mercurio.
- Una vida media corta de los estados excitados para evitar el “quenching” o desactivación de los radicales iniciadores al reaccionar con el oxígeno.
- Una fotólisis rápida y pérdida de color que generan los radicales libres.
- Una alta reactividad de los radicales libres que polimerizan al monómero.
- Una buena solubilidad del fotoiniciador en la mezcla monómero–iniciador.

### **2.1.3. Polimerización frontal isotérmica (PFI).**

Existe una tercera categoría de PF, que es la PFI.<sup>3</sup> Este tipo de PF difiere de la PFT en que el proceso se mantiene en un entorno isotérmico y el mecanismo requiere una “semilla de polímero” (una muestra de polímero preformado). En el fondo de un recipiente de reacción se encuentra la “semilla de polímero” en una disolución monómero–iniciador (“disolución monomérica”). Con el paso del tiempo ésta disolución se difunde en esta “semilla”, hinchando la capa superior de la misma y formando una zona viscosa (o gel). La polimerización ocurre tanto en la disolución monomérica como en esta región. No obstante, ocurre con una mayor velocidad en la zona de mayor viscosidad debido al llamado efecto gel (efecto Trommsdorff).<sup>4,5</sup> Mientras se produce polímero en la zona viscosa, continúa el proceso de difusión de la disolución monomérica hacia la nueva zona polimérica, produciendo su hinchamiento y más cantidad de polímero. El proceso continúa de manera autocatalítica hasta que la disolución se ha polimerizado tanto, es decir, se han producido cadenas de polímero con alto peso molecular, que ya no se puede difundir en el nuevo polímero formado.

### **2.1.4 Breve historia de la polimerización frontal (PF).**

#### **2.1.4.1. Trabajos iniciales en PF, durante los años 70 y 80.**

Los primeros trabajos que se realizaron sobre esta técnica de polimerización se llevaron a cabo en la ex-Unión Soviética.<sup>1,2</sup> Chechilo y Enykolopyan fueron los investigadores que estudiaron la PF, al polimerizar metacrilato de metilo, usando peróxido de benzoilo como iniciador y reactores metálicos a presión para estudiar



el efecto de esta variable sobre la velocidad de propagación. Al incrementar la presión, hasta 5,000 atm, observaron un aumento en la velocidad de polimerización. Sin embargo, como el reactor estaba cerrado a presión no pudieron observar de manera directa el frente de polimerización. Chechilo y Enykolopyan también reportaron la formación de gotas de polímero que descendían del frente de propagación y que eventualmente provocaban la inestabilidad del mismo y su posterior colapso.

Más adelante, Khanukaev y colaboradores<sup>6</sup> propusieron una teoría sobre el frente de polimerización en términos de su conversión y su velocidad de propagación en función de la temperatura inicial. Debido a que con una temperatura elevada en el frente el iniciador se puede descomponer antes de que haya reaccionado con todo el monómero, el resultado sería la degradación térmica y no la disociación en dos radicales libres. Como consecuencia se tendrían valores bajos de conversión de monómero en polímero y de la rapidez de propagación. Utilizando su teoría, se calcularon los porcentajes de conversión (46%) y de velocidad del frente ( $0.12 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) para un experimento con metacrilato de metilo, el mismo monómero empleado por Chechilo y Enykolopyan.

Para el caso de polimerizaciones en masa del monómero de metacrilato de metilo, al incrementar la viscosidad, la velocidad de terminación disminuye, lo cual causa una autoaceleración, que se conoce con el nombre de efecto gel, el cual tiene una importancia muy grande en lo que se refiere a la cinética de polimerización. Con

esta consideración, Davtyan y colaboradores<sup>7</sup> estudiaron la influencia del efecto gel en la cinética de la polimerización radicalaria del metacrilato de metilo en el frente de propagación. Al desarrollar un modelo de la velocidad del frente, encontraron que las constantes cinéticas para los experimentos a presión atmosférica no eran las adecuadas, debido a dos razones: los datos de velocidad del frente fueron obtenidos a presiones muy altas (5,000 atm) y el efecto gel tenía una influencia muy grande a valores de conversión elevados, es decir, ambos factores aumentaban la velocidad de propagación del frente.

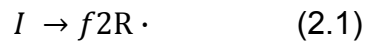
Por su parte, Begishev y colaboradores<sup>8</sup> realizaron estudios de los frentes de propagación en la polimerización aniónica de la  $\epsilon$ -caprolactama. Observaron que el frente no se propagaba con una velocidad constante porque ocurría una reacción a la temperatura inicial de propagación. Existían dos aspectos interesantes en este trabajo: primero, el polímero cristalizaba después de haber comenzado la propagación del frente; posteriormente un frente de cristalización seguía al frente principal de propagación. Segundo, un “punto caliente” se propagaba alrededor del frente mientras éste se propagaba a lo largo del tubo de reacción, lo que daba lugar a un patrón en forma de espiral en el producto final. El frente se propagaba con una velocidad promedio de  $0.5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  y estaba en función de la concentración del activador y el catalizador. Finalmente, en la ciudad de Chergonolovka se llevaron a cabo algunos estudios en los que se propagaban frentes de polimerización con complejos de metales de transición y acrilamida sin la necesidad de utilizar un iniciador.<sup>9</sup>

#### **2.1.4.2. Desarrollo de la PF durante los años 90.**

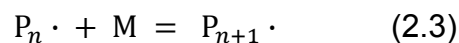
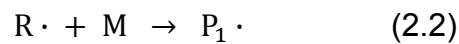
Estos años resultaron muy productivos, pues se retomaron algunas ideas de las primeras investigaciones y se complementaron con estudios cinéticos acerca de las diferentes maneras en que se propaga el frente de polimerización. Principalmente, los estudios realizados por John A. Pojman y colaboradores fueron importantes para esclarecer los fenómenos que se encuentran detrás de la propagación del frente de polimerización.<sup>10</sup> Entre otros, Pojman demostró la viabilidad de los frentes de propagación en disoluciones con iniciadores térmicos radicálicos y diferentes tipos de monómeros bajo condiciones de presión atmosférica, los cuales forman polímeros cuyos puntos de fusión son mayores que la temperatura de reacción del frente, como por ejemplo, la PF del dimetacrilato del trietilenglicol y la PF del ácido metacrílico.<sup>11</sup>

Además, Pojman y colaboradores realizaron un estudio importante para determinar las principales características de la polimerización frontal, las cuales se describen a continuación. A pesar de las diferencias significativas entre los parámetros de energía de activación y temperatura del frente, Pojman encontró que los parámetros adimensionales, como por ejemplo la relación monómero–iniciador, de los procesos de PF y la síntesis autopropagante a temperaturas elevadas están en el mismo intervalo de valores. Un gran número de reacciones vía radicales libres son altamente exotérmicas y capaces de soportar el régimen de la PF. Por ejemplo, si se considera el mecanismo de autocatálisis, que es una condición necesaria para la existencia de un frente, ocurre lo siguiente: una

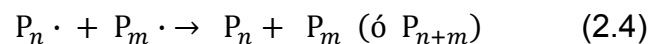
polimerización por radicales libres con un iniciador térmico puede ser representada normalmente por un mecanismo de 3 pasos. Primero, un iniciador inestable, por lo regular un peróxido o un azocompuesto, se descompone y produce radicales libres:



En donde  $f$  es la eficiencia, que dependerá del tipo de iniciador y del disolvente que se emplea. Un radical libre puede reaccionar con una molécula de monómero para iniciar el crecimiento de la cadena polimérica principal:



El paso de propagación (2.3) continúa hasta que una cadena creciente reacciona con otra cadena (o con un radical iniciador):



La mayor pérdida de calor durante la reacción de polimerización ocurre durante el paso de propagación. No obstante, la reacción de propagación (2.3) no tiene una energía de activación lo suficientemente alta para comenzar el régimen frontal. La autopropagación de la PF se lleva a cabo en el paso de descomposición del iniciador, ya que la concentración de radicales iniciadores es el principal factor que controla la rapidez total de polimerización, comparado con el efecto gel o la polimerización isotérmica, la cual también puede estar presente en el proceso de

PF. La suposición del estado estacionario en el modelo de polimerización proporciona una relación aproximada entre la energía de activación efectiva del proceso de polimerización y la energía de activación de la reacción de descomposición del iniciador:

$$E_{eff} = E_p + \left( \frac{E_i}{2} \right) - \left( \frac{E_t}{2} \right) \quad (2.5)$$

En donde  $E_p$  es la energía de activación del paso de propagación,  $E_i$  es la energía de activación de la descomposición del iniciador y  $E_t$  es la energía del paso de terminación.

El segundo término del lado derecho de la ecuación (2.5) depende del iniciador, el cual, por tener el valor más grande, determina en mayor medida la energía de activación efectiva. Debido a estas consideraciones, el iniciador juega un papel decisivo en el frente de propagación, ya que de su descomposición dependerán el perfil de temperatura obtenido y la velocidad de propagación del frente.

#### **2.1.4.3. PF a partir del año 2000 y perspectivas.**

Con la llegada del siglo XXI, el estudio de la PF se enfocó en las aplicaciones que se podrían dar a esta técnica. Destacan nuevamente los trabajos del grupo de J. Pojman, así como los de los grupos de investigación de A. Mariani y S. Chen.

Los trabajos del grupo de Pojman incluyen la formación de redes poliméricas interpenetradas simultáneas,<sup>12</sup> la polimerización del poli(diciclopentadieno),<sup>13</sup>

resinas epóxicas y su curado a través de la técnica de PF catiónica,<sup>14,15</sup> el uso de un iniciador microencapsulado<sup>16</sup> y la PF de diferentes monómeros acrílicos.<sup>17-19</sup>

Por otro lado, Chen y colaboradores llevaron a cabo la PF de vinil pirrolidona,<sup>20</sup> 2-hidroxietil acrilato,<sup>21</sup> N-metilol acrilamida,<sup>22</sup> redes de resinas epóxicas/poliuretano<sup>23</sup> y nanocompositos híbridos de poliuretano/nanosílica.<sup>24</sup> Entre sus trabajos más recientes, podemos citar la síntesis de hidrogeles de N-vinil imidazol, utilizados en la absorción de metales,<sup>25</sup> así como la preparación de geles anfífilicos con excelentes propiedades de hinchamiento en disolventes orgánicos y agua.<sup>26</sup>

Sin embargo, el grupo de A. Mariani figura entre los primeros que propuso diferentes aplicaciones novedosas para la PF. Entre sus primeros trabajos podemos citar los siguientes: PF de acrilatos diuretánicos,<sup>27</sup> poliuretanos,<sup>28,29</sup> nanocompositos con base polimérica/montmorillonita,<sup>30</sup> redes poliméricas interpenetrantes,<sup>31</sup> la consolidación de materiales porosos empleada en la restauración de monumentos antiguos<sup>32</sup> y la síntesis de hidrogeles con diferentes aplicaciones.<sup>33-36</sup> Entre sus trabajos más recientes y novedosos se encuentran: la síntesis de hidrogeles estímulo-responsivos que contienen grafito parcialmente exfoliado;<sup>37</sup> la preparación de resinas híbridas epóxicas orgánico/inorgánicas<sup>38</sup> y la demostración experimental de síntesis de materiales, que mediante el método clásico de polimerización sería imposible obtener, como por ejemplo, hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) que contienen nanocompósitos de grafeno.<sup>39</sup> A

diferencia de lo que ocurre en un método de polimerización clásico, durante la PF tiene lugar una rápida conversión de monómero en polímero, lo que evita que el grafeno se reagregue en hojas de grafito, por lo tanto se obtienen nanocompositos dispersos de manera uniforme. Otra aportación importante del grupo de A. Mariani es el trabajo que aquí se presenta, derivado de una colaboración con el grupo de investigación de E. Rivera: la PF de monómeros vinílicos con la incorporación de cromóforos fotoactivos con aplicaciones en NLO.<sup>40-42</sup> La perspectiva futura de este trabajo es el uso de la técnica de PF para la obtención de polímeros útiles en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos.

#### **2.1.5. Características de la PF.**

El principal criterio para que se lleve a cabo una PF es que el sistema debe tener una rapidez de reacción extremadamente baja con la temperatura de inicio, pero una rapidez muy alta con la temperatura de propagación. Es decir, la rapidez de producción de calor debe ser mucho mayor que la rapidez con la que se pierde. En otras palabras, el sistema debe reaccionar muy lentamente o incluso no reaccionar a temperatura ambiente, tener una gran liberación de calor durante la reacción y una energía de activación muy alta.

Las dos características principales de la PF son: 1) un gradiente de concentraciones definido y 2) un gradiente de temperaturas que se propaga a través del medio que no tiene agitación. No obstante, los sistemas también se pueden clasificar con base en los estados físicos de agregación de los reactivos y productos. Monómeros monofuncionales tales como el acrilato de benzoilo son

líquidos y al polimerizar se obtienen polímeros líquidos, por lo que este tipo de sistemas reciben el nombre de líquido/líquido. Por otra parte, monómeros multifuncionales tales como el 1,6-diacrilato de hexanodiol (HDDA) son líquidos, que al polimerizar generan polímeros sólidos termoestables, por lo que a estos sistemas se les conoce como líquido/sólido. Por último, algunos monómeros sólidos tales como la acrilamida y complejos con nitratos y metales de transición se pueden polimerizar de manera frontal en sistemas sólido/sólido.

#### **2.1.6. Aplicaciones de la PF.**

Esta técnica de polimerización se utiliza de la siguiente manera: en la síntesis de nuevos tipos de polímeros, como alternativa para la síntesis de polímeros ya existentes, en la síntesis de polímeros para la elaboración de diferentes tipos de dispositivos tales como OLED's, dispositivos NLO, guías de onda, dispositivos Mach Zender, rejillas de Bragg etc. Además se emplea para llevar a cabo la reparación de una pieza o la incorporación de un polímero *in situ*, en la síntesis de polímeros estímulo-sensibles (hidrogeles), para sintetizar nanocompositos, en la restauración de piezas arquitectónicas u obras de arte, y en la industria de la construcción como adhesivo.



## 2.2. AZOPOLÍMEROS.

### 2.2.1 El azobenceno.

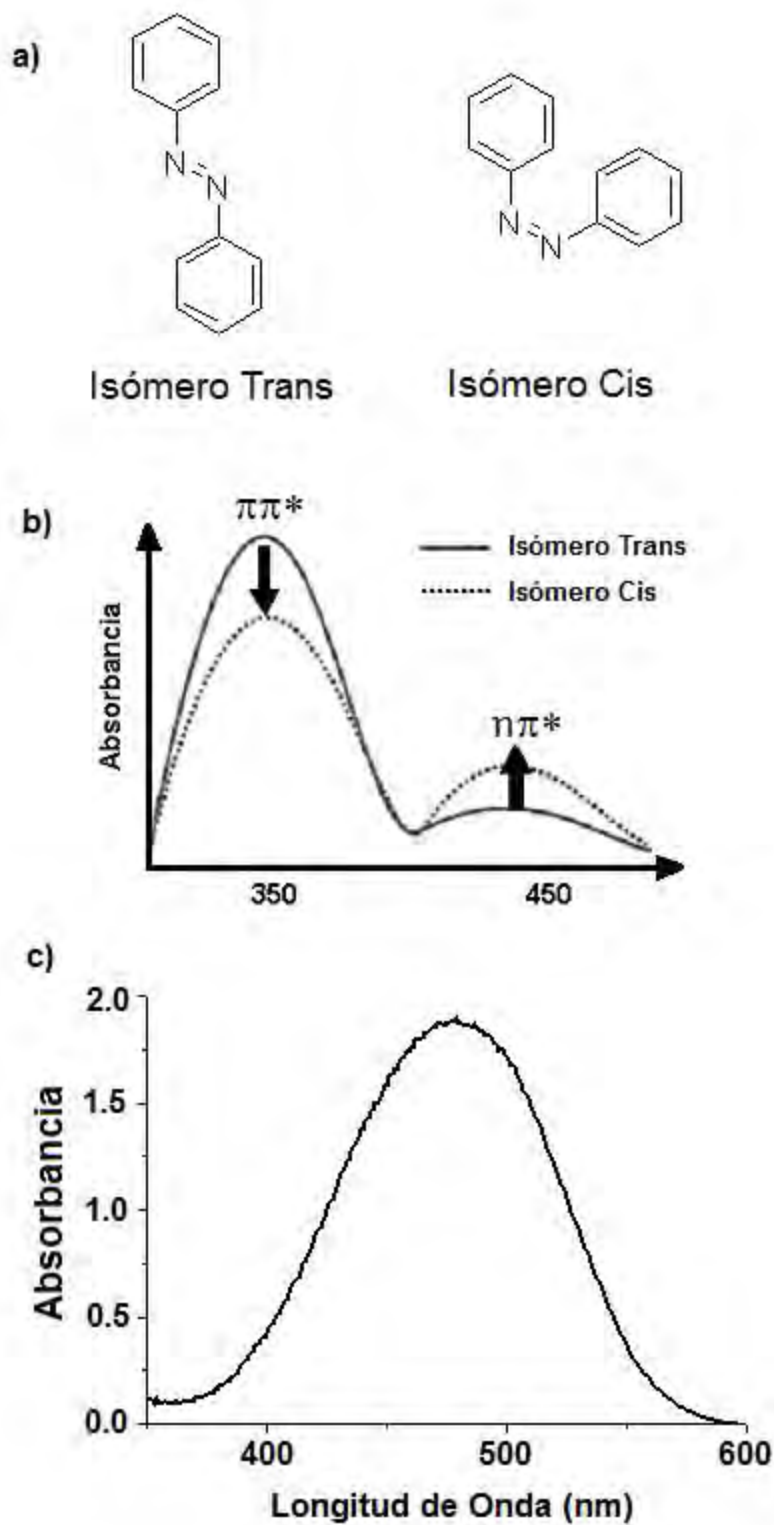
Los azobencenos son compuestos muy conocidos, los cuales han sido considerablemente estudiados durante varios años. Al principio fueron utilizados exclusivamente como colorantes; por ejemplo, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero, dependiendo de sus sustituyentes, puede adoptar tonalidades que van desde naranja hasta rojo-púrpura.

La fotoisomerización del azobenceno se conoce desde los años 50, y ha sido ampliamente revisada en la literatura.<sup>43</sup> Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias, las cuales han sido discutidas en revisiones recientes.<sup>44</sup>

### 2.2.2 Clasificación de los azobencenos de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.

Rau clasificó a los azobencenos en tres categorías con base en su comportamiento fotoquímico.<sup>43</sup> Los azobencenos no sustituidos o de bajo momento dipolar pertenecen al primer grupo, llamado simplemente "azobencenos". Los azocompuestos que pertenecen a este grupo se consideran moléculas fotocrómicas ya que presentan dos isómeros *cis* y *trans* (Figura 2.2a), cada uno de los cuales presenta dos bandas bien diferenciadas en su espectro de absorción, debidas a las transiciones  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  respectivamente. La banda  $\pi-\pi^*$  es más intensa para el isómero *trans*, mientras que la banda  $n-\pi^*$  es más intensa

para el isómero *cis*. La sobreposición de ambas bandas para este tipo de azobencenos tiende a ser muy pobre (Figura 2.2b). El tiempo de vida media del isómero *cis* es muy largo (de minutos cuando se expone a la luz, hasta de horas cuando se mantiene en la oscuridad). La segunda categoría se denomina “aminoazobencenos” y los azobencenos que pertenecen a esta categoría muestran una sobreposición considerable de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  pero aún es posible diferenciarlas. El tiempo de vida media del isómero *cis* para los “aminoazobencenos” es mucho más corto, del orden de algunos minutos. Por último, la tercera categoría se conoce con el nombre de “pseudostilbenos” y pertenecen a ella los azobencenos que contienen grupos electrodonadores y electroattractores. Para los “pseudostilbenos”, las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  están invertidas en la escala de energía y totalmente sobrepuestas, a tal grado que sólo se aprecia una banda en su espectro de absorción (Figura 2.2c). Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es muy corto, siendo de segundos a picosegundos. La velocidad de fotoisomerización de los azobencenos de este tipo es muy rápida y existe una conversión interna del isómero *trans* al *cis* de manera reversible y continua durante el tiempo que sean iluminados con luz linealmente polarizada en el rango del UV-visible.<sup>43</sup>



**Figura 2.2.** a) Isómeros del azobenceno, b) espectro UV-vis de un “azobenceno”, c) espectro UV-vis de un “pseudoestilbena”.

### 2.2.3 Reseña histórica de los azopolímeros.

A mediados de los 80's, Todorov y colaboradores descubrieron que cuando compuestos derivados del azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* en presencia de luz linealmente polarizada, y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero.<sup>45</sup> Algunos años después, los laboratorios Ringdorf y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros del tipo cristales líquidos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas.<sup>46</sup> Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón propusieron el concepto de "comandante de superficies" para explicar este comportamiento, en donde el azobenceno fungía como el "comandante" móvil mientras que el resto del polímero en las películas se alineaba con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio entre ambos isómeros ó "switching" era promovido por la iluminación.<sup>47</sup>

En 1991 Natansohn y colaboradores en Canadá, al igual que otros grupos de investigación, se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los

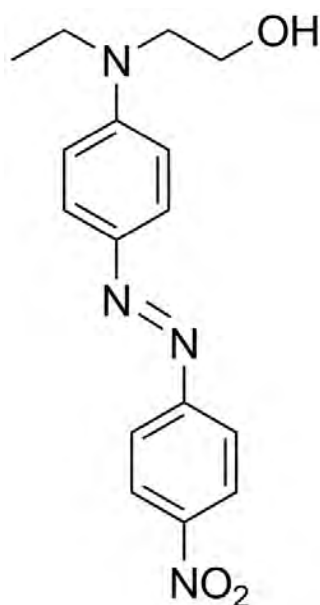
últimos 20 años, la actividad de investigación creció exponencialmente y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn que abarca toda la literatura hasta 1992,<sup>48</sup> una del grupo de Tripathy que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados en superficies<sup>49</sup> y una de Ichimura que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales líquidos.<sup>50</sup> La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados fotoinducidos en superficies, fue publicada por Delaire y Nakatani.<sup>51</sup> No obstante, la revisión más reciente y más completa hasta el año 2002 es la de Natansohn y Rochon que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.<sup>52</sup>

#### **2.2.4 Síntesis de azopolímeros.**

Muchos tipos de azopolímeros se han sintetizado, caracterizado y reportado en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal, y otros teniéndolo como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible. Estos últimos han demostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.

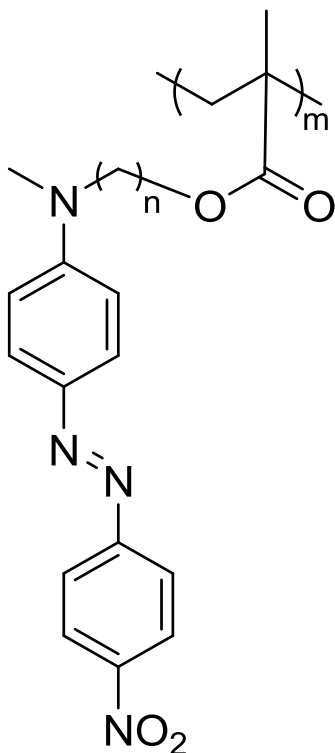
La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o un metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar ( $\mu$ ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo

momento dipolar es aproximadamente  $\mu = 9.02$  D, calculado por el método semiempírico PM3. El primer polímero de este tipo que se sintetizó incluía unidades de Rojo Disperso-1 (DR-1) (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Estructura del Rojo disperso-1 (DR-1).

Posteriormente, se encontró que reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno en el DR-1 por un grupo metilo permitía un mejor empaquetamiento entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 2.4, en donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.<sup>53</sup>



**Figura 2.4.** Estructura de los polímeros de la serie pnMAN.

### 2.2.5 Movimientos fotoinducidos.

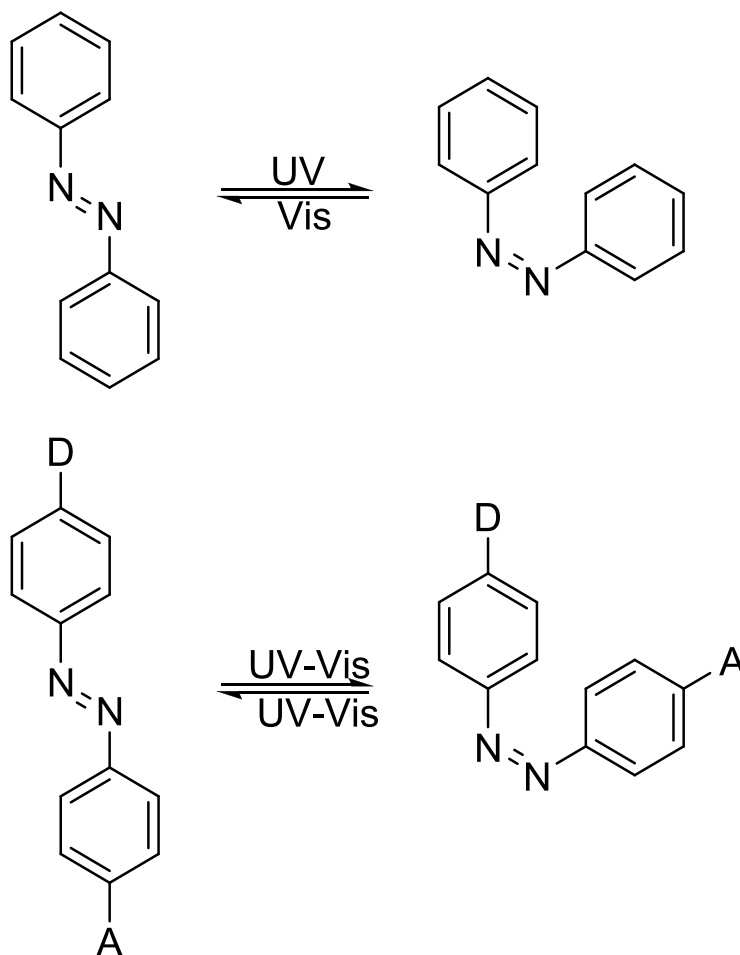
Los azopolímeros que contienen grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz linealmente polarizada, dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se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

### 2.2.5.1. Primer movimiento fotoinducido, la fotoisomerización *trans*–*cis* del azobenceno.

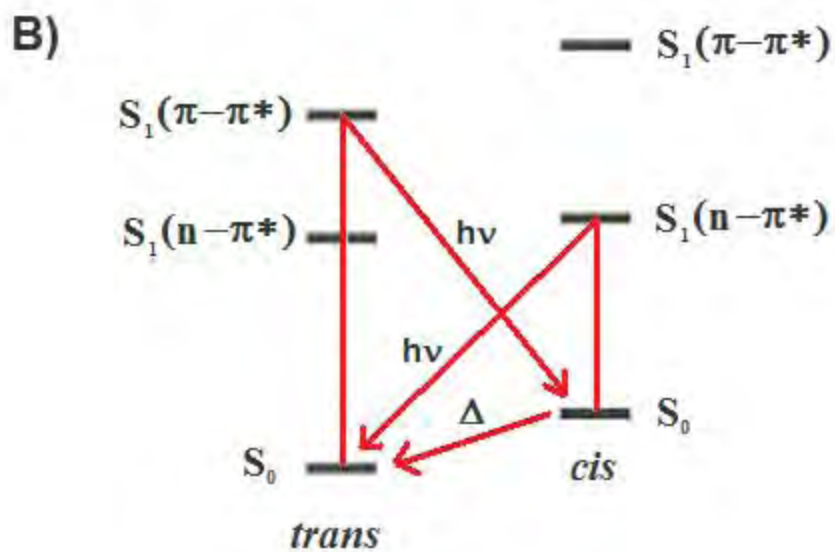
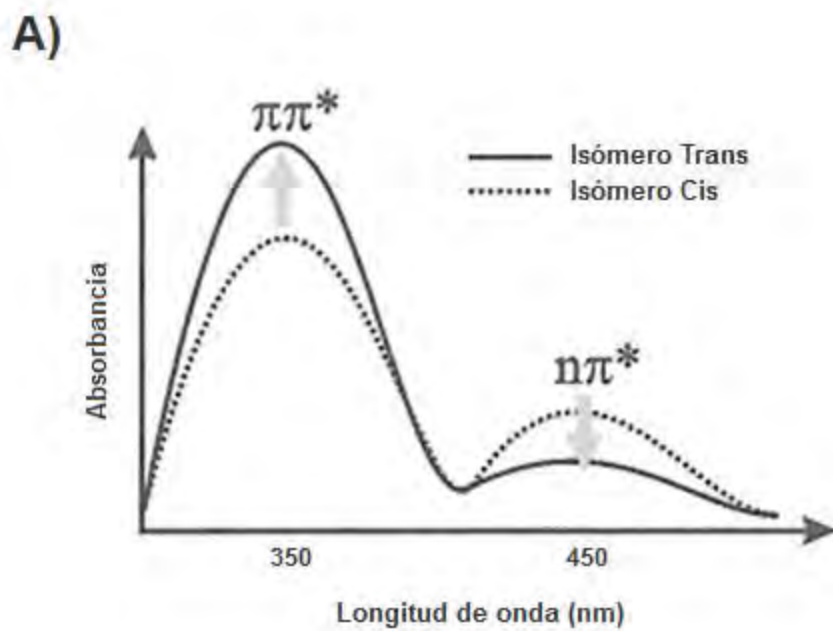
Como se mencionó con anterioridad, el azobenceno se puede considerar como un material fotocromico, ya que presenta dos isómeros *trans* y *cis* (Figura 2.5). El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una mayor intensidad de absorción en la banda a 350 nm debida a la transición  $\pi-\pi^*$  del grupo azo N=N y el isómero *cis* a 440 nm debida a la transición  $n-\pi^*$  del mismo (Figura 2.6a).<sup>43</sup> En teoría, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans*–*cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis*–*trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero, porque el cambio en el color no es notable dada la absorción más baja del isómero *cis* y segundo, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas (previamente citado en la página 19) antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*–azobenceno también puede isomerizarse térmicamente a la forma *trans* (Figura 2.6b) que es la termodinámicamente más estable. La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Como ya se mencionó, 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. Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador–aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans*–*cis*–*trans* por tanto tiempo como sean



iluminados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es extremadamente rápida, del orden de los picosegundos.



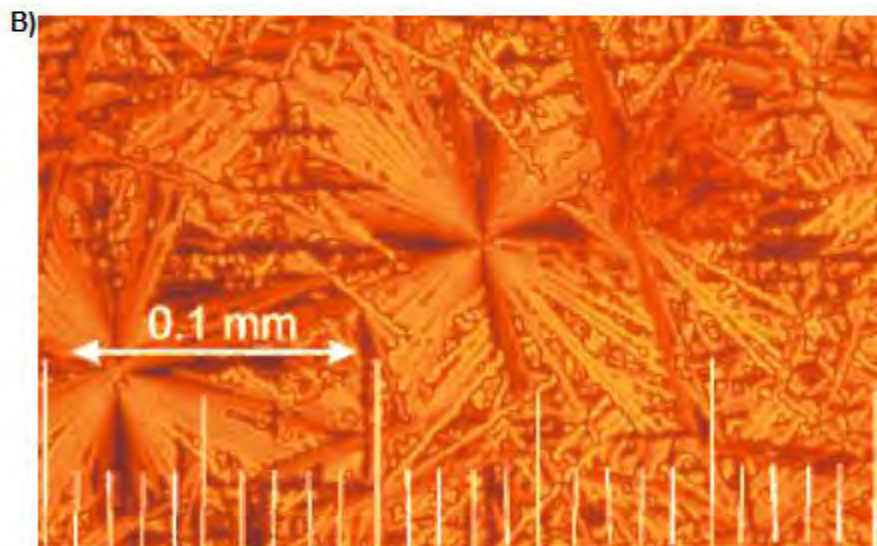
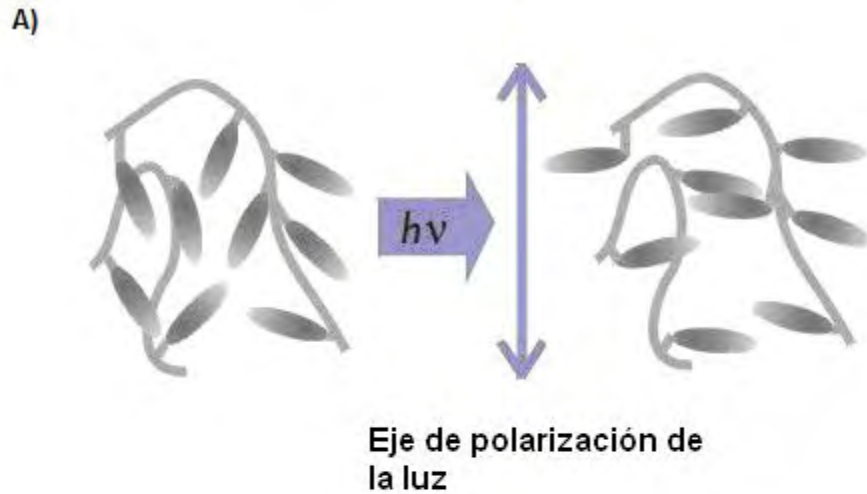
**Figura 2.5.** Fotoisomerización *trans*-*cis* del azobenceno.



**Figura 2.6.** A) Espectro UV-vis típico de un polímero con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar. B) Diagramas de energía para las diferentes transiciones.

### **2.2.5.2. Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento.**

En una película amorfa de azopolímero, que contiene unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador–aceptor y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. Es decir, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, si los grupos azobenceno que no están orientados perpendicularmente se fotoisomerizaran *trans–cis–trans* de manera continua, se moverán ligeramente en el proceso, cambiando su posición paulatinamente; y si al final del ciclo de fotoisomerización se alinean perpendiculares al eje de polarización de la luz, se volverán inertes a ésta dejando de moverse. La concentración de grupos azobenceno que se alinean perpendicularmente al eje de polarización de la luz crecerá de manera continua hasta alcanzar un valor estacionario (Figura 2.7a). Por lo tanto, al final el número de cromóforos azobenceno alineados perpendicularmente al eje de polarización de la luz habrá aumentado.



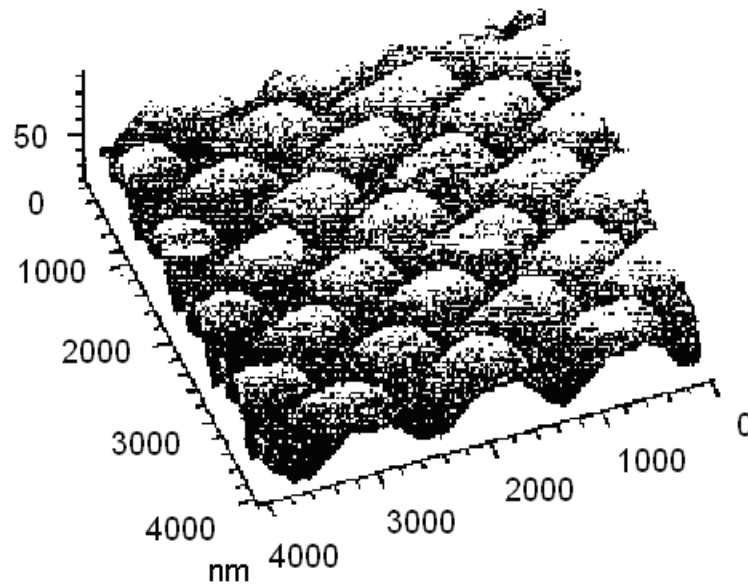
**Figura 2.7.** A) Esquema de la orientación de los grupos azobenceno de alto momento dipolar en una película de azopolímero, antes y después de ser irradiado con luz lineal polarizada. B) Fotografía, obtenida por microscopia de luz polarizada, de los dominios esmécticos en una película del polímero p4MAN después de ser irradiado con luz linealmente polarizada.<sup>53</sup>

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, que son fenómenos medibles. Por lo tanto, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz linealmente polarizada, se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos formados (estructura de cristal líquido donde los mesógenos están orientados en

dos dimensiones) presentan una apariencia similar a una estrella (Figura 2.7b). El aspecto más interesante de este fenómeno es que, al iluminar la muestra fotoalineada con luz circularmente polarizada, los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo del eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.

### **2.2.5.3. Tercer movimiento fotoinducido: el movimiento de cantidades masivas de material polimérico.**

Otro tipo de movimiento que es más sorprendente y ocurre a nivel masivo, se presenta al mismo tiempo que tiene lugar la fotoisomerización. Si la intensidad del láser de luz es modulada y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir, en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, la fotoisomerización puede estar acompañada de movimientos masivos de material polimérico. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. En este caso, las unidades de azobenceno son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, mientras que el resto del polímero se mueve concertadamente al ser arrastrado por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (Figura 2.8).

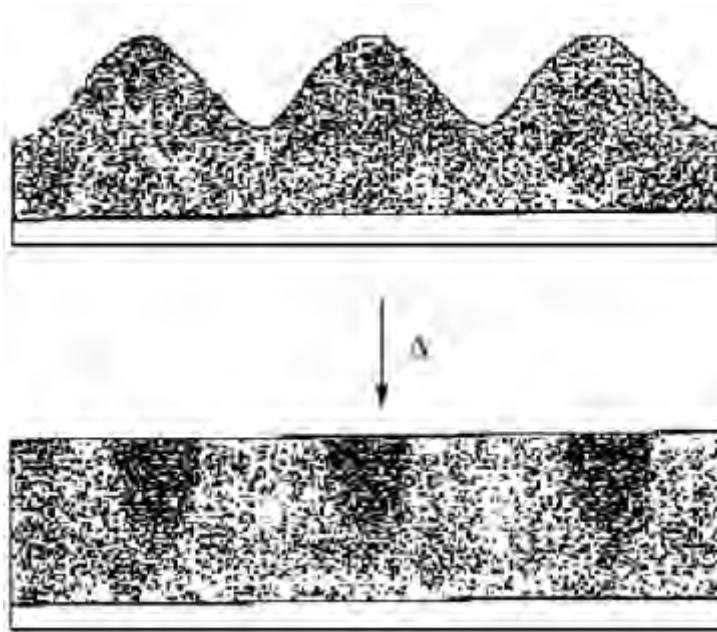


**Figura 2.8.** Ejemplo de un relieve grabado de superficie.

Dichos grabados no se pueden borrar ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales. La microscopia de fuerza atómica (MFA) demostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímeros que tienen un valor alto de  $T_g$  era profunda y del orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones.

Los estudios de relieves fotoinducidos están a la vanguardia a nivel mundial; por un lado porque el mecanismo de formación y control no está del todo esclarecido y por otro, por las múltiples aplicaciones posibles. En colaboración, Pietsch y Natansohn emplearon la técnica SAXS (small angle X-rays scattering) para monitorear la desaparición de los relieves grabados en una superficie, sujetando una muestra de azopolímero a un barrido de temperatura. Sorprendentemente se encontró que cuando la luz se usa *in situ* junto con calor, el relieve grabado de

superficie comienza a desaparecer, lo cual se confirmó por microscopia de fuerza atómica (MFA). En consecuencia, se forma un grabado de densidad de volumen o grabado enterrado por debajo de la superficie donde el relieve grabado de superficie estaba presente. El grabado de densidad tiene una eficiencia de difracción similar, pero no es visible por análisis de superficie. Esto significa que por debajo de la superficie de la película de un polímero, una fase densa se forma y alterna con una fase menos densa.<sup>54</sup> Esta periodicidad de la estructura enterrada es idéntica a la periodicidad de la deformación de superficie inducida por la luz. Es importante señalar que dicho grabado de densidad puede ser obtenido en una película de polímero derivado del rojo disperso-1, pero no se forma en una película similar de polímero sin la sustitución donador-aceptor en el grupo azobenceno. La explicación sugerida para este fenómeno es la formación de una fase de cristal líquido (la fase densa) donde los picos de la superficie rugosa existieron antes de calentar. La Figura 2.9 ilustra esquemáticamente la formación de un grabado de densidad enterrado.



**Figura 2.9.** Formación de un grabado de densidad enterrado.

### **2.2.6. Aplicaciones del fotoalineamiento.**

El fotoalineamiento ofrece varias aplicaciones en óptica y fotónica, entre las que destacan la posibilidad de trazar guías de onda o circuitos fotónicos en una película de azopolímero. En una película amorfa de azopolímero que contenga unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y una elevada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar la película con luz linealmente polarizada se promoverá el fotoalineamiento de las zonas irradiadas. La concentración de grupos azobenceno alineados crecerá gradualmente hasta que todos los grupos azobenceno estén perpendicularmente fotoalineados (Figura 3b).<sup>47</sup> Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz linealmente polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que



los dominios esmécticos formados presentan una apariencia similar a una estrella.<sup>46</sup> El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la película fotoalineada con luz circularmente polarizada, los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circularmente polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.<sup>47</sup> Este proceso se puede monitorear midiendo el ciclo de birrefringencia a medida que el fotoalineamiento se lleva a cabo, lo cual se ilustra en la Figura 2.10.

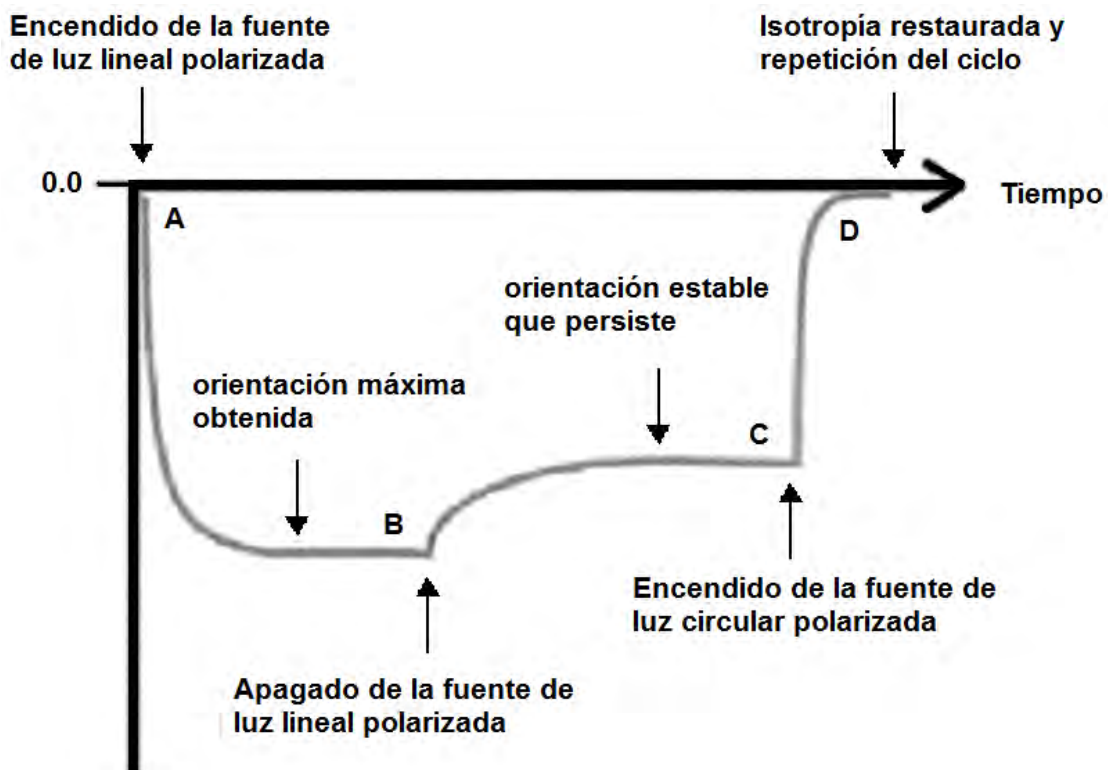
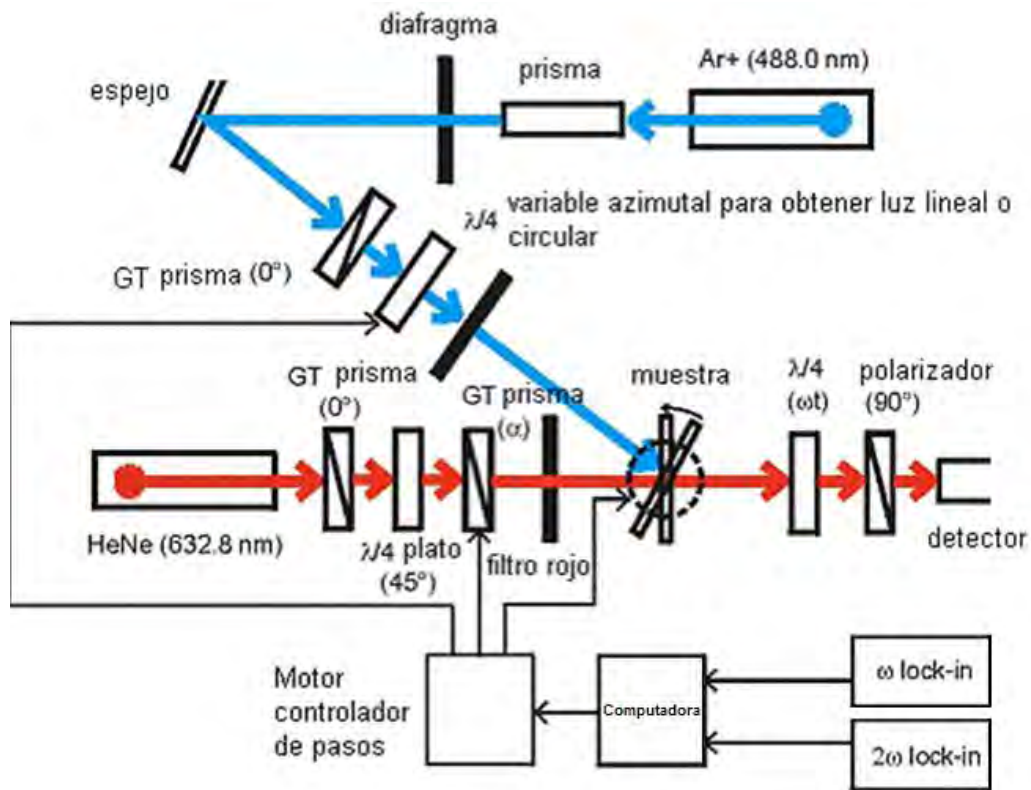


Figura 2.10. Medida de la birrefringencia en el azopolímero p4MAN.

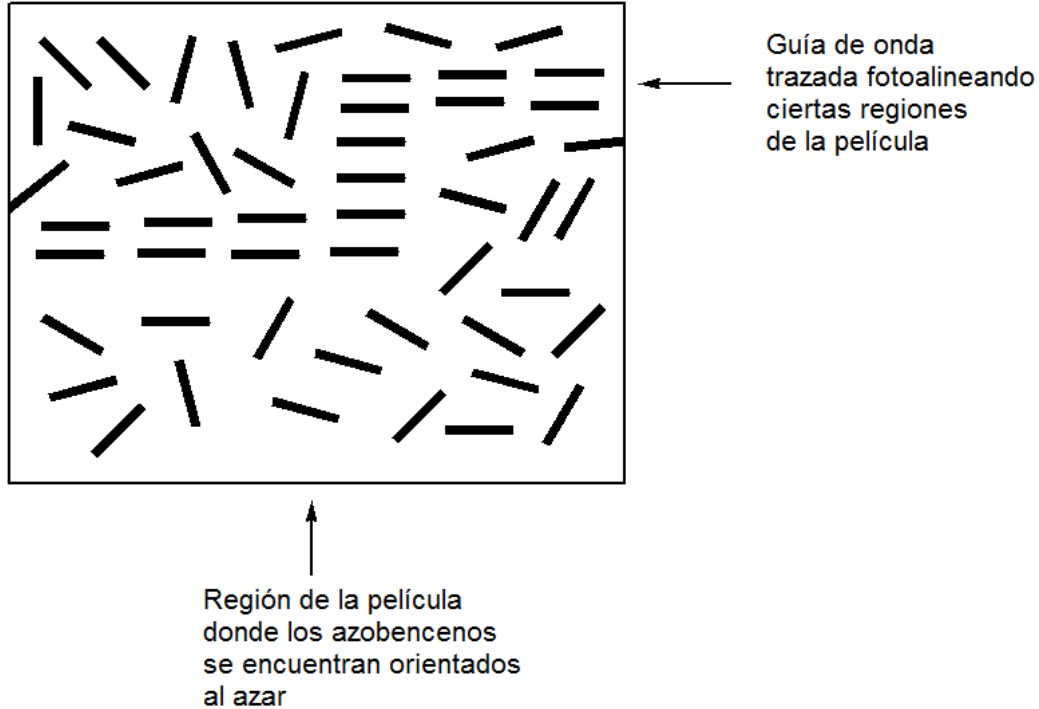
En un inicio se tiene una película con los grupos azobenceno distribuidos al azar que no presenta birrefringencia alguna (A). Al encender la fuente de luz

linealmente polarizada, los grupos azobenceno comienzan a moverse y a fotoalinearse hasta alcanzar un valor estacionario donde prácticamente todos los cromóforos están fotoalineados y la muestra presenta un valor máximo de birrefringencia (B). Al apagar la fuente de luz linealmente polarizada, algunos grupos azobenceno se relajan y se desalinean, perdiéndose alrededor de un 15 a 20% de la birrefringencia (C). Finalmente, se enciende una fuente de luz circularmente polarizada y los grupos azobenceno comienzan a moverse, borrándose el fotoalineamiento y disminuyendo la birrefringencia hasta extinguirla totalmente (D). Este ciclo se puede repetir varias veces. El equipo empleado para medir la birrefringencia se ilustra en la Figura 2.11. El dispositivo usa como fuente de excitación un láser de  $\text{Ar}^+$  ionizado, el cual opera a 488 nm y como detector un láser de He-Ne que opera a 632 nm. El fotoalineamiento también puede borrarse térmicamente, calentando la película del azopolímero por encima de la  $T_g$ .



**Figura 2.11.** Equipo para medir la birrefringencia.

Con la ayuda de un láser se pueden irradiar ciertas partes de una película de azopolímero con luz linealmente polarizada para inducir el fotoalineamiento, dejando otras partes intactas. Las zonas fotoalineadas presentarán un índice de refracción mayor que en las zonas donde los azobencenos están orientados al azar (Figura 2.12). Empleando este principio se pueden elaborar guías de onda en una película, trazando caminos continuos y creando así circuitos fotónicos, donde la luz viajará preferentemente en la trayectoria trazada.



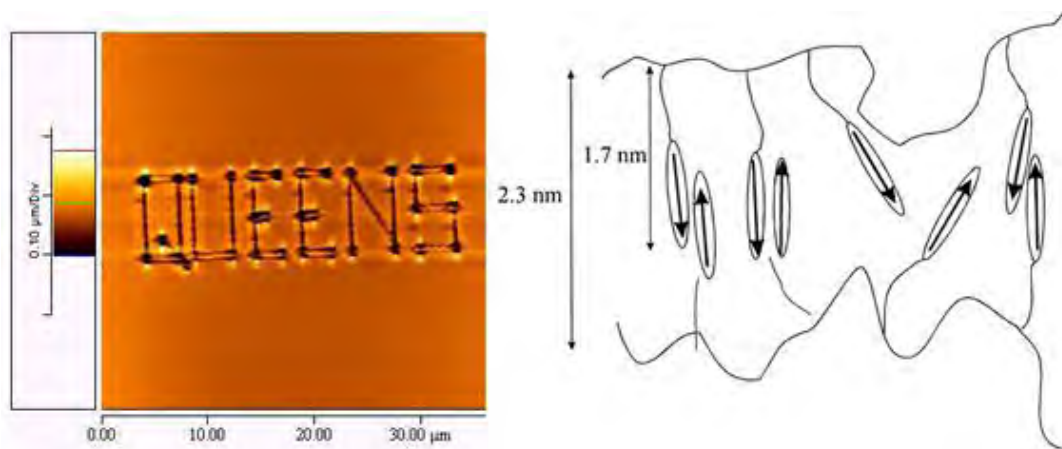
**Figura 2.12.** Zonas fotoalineadas en una guía de onda.

### 2.2.7 Termo y fotocromismo en azopolímeros.

La orientación fotoinducida en polímeros del tipo cristales líquidos fue reportada por primera vez en 1987.<sup>46</sup> Dado que estos materiales tienen una tendencia intrínseca a ordenarse, los niveles de birrefringencia fotoinducida pueden ser mucho más elevados que en los polímeros amorfos. Por supuesto, la desventaja obvia de tales materiales es que borrar la birrefringencia fotoinducida no es simple; por la misma razón es tan fácil obtener altos grados de ordenamiento.

Los polímeros de la serie pMAN poseen un estado vítreo, seguido por una región esméctica. Las temperaturas de transición (esmética–isotrópica y vítrea–esmética) dependen de la longitud del espaciador. Estos polímeros

muestran un comportamiento termocrómico y fotocromico, y ambos dependen de la longitud del espaciador.<sup>55</sup> El primero posee un espaciador hasta de nueve grupos metileno (Figura 2.4,  $n < 9$ ) y forma películas rojizas amorfas por la técnica de recubrimiento por giro. Los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por encima de la  $T_g$ . El segundo tipo posee espaciadores más largos de nueve grupos metileno (Figura 2.4,  $n > 9$ ), forman películas naranja por la técnica de recubrimiento por giro y sus colores cambian reversiblemente a rojo con calentamiento. En ambos casos, el color naranja es más estable, lo cual se atribuye a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azocromóforos sustituidos con grupos donador–aceptor (Figura 2.13).



**Figura 2.13.** Fotolitografía o almacenaje óptico de información en una película de azopolímero

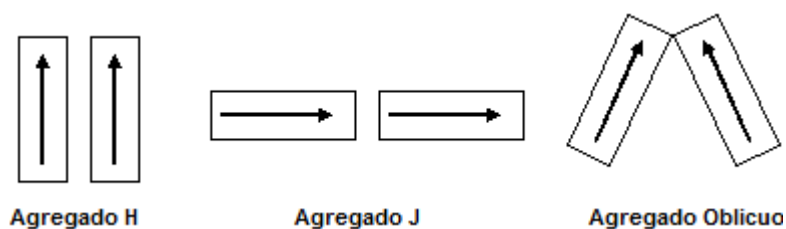
Cuando una película naranja de un polímero de espaciador más corto es irradiada con luz linealmente polarizada, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad. La explicación a este efecto fotocromico es la siguiente: en una película naranja, los cromóforos están en su mayoría apareados en una forma antiparalela (agregación tipo H). La luz

linealmente polarizada induce la isomerización y reorientación del grupo azobenceno, rompiendo así los pares. Los cromóforos aislados, que son el resultado de la iluminación, absorben preferentemente a longitudes de onda más altas, así el color de la película cambia de naranja a rojo (Figura 2.13). El cambio es muy específico y el contraste es lo suficientemente bueno para permitir el uso de un láser para escribir sobre estas películas de polímero.

### **2.2.8 El fenómeno de agregación.<sup>56</sup>**

El comportamiento y la estructura de los agregados moleculares facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares, ya que reducen los grados de libertad, especialmente en sistemas tipo  $\pi$ . Dichas interacciones controlan una gran diversidad de fenómenos biológicos como por ejemplo: los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, las interacciones base–base que estabilizan la doble estructura helicoidal del ADN, el empaquetamiento de moléculas aromáticas en cristales, la determinación de las estructuras cristalinas terciarias de proteínas y péptidos, la complejación de algunos sistemas “anfitrión–huésped”, así como el comportamiento de sistemas supramoleculares. Además, la agregación tiene un amplio potencial en aplicaciones tecnológicas, entre otras, los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico.<sup>57</sup>

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie. Sin embargo, a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un “complejo” que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado, debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y las manifestaciones que presentan en sus interacciones con los alrededores. Los colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.<sup>58,59</sup> Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen y son: tipo H, tipo J y oblicuos (Figura 2.14).

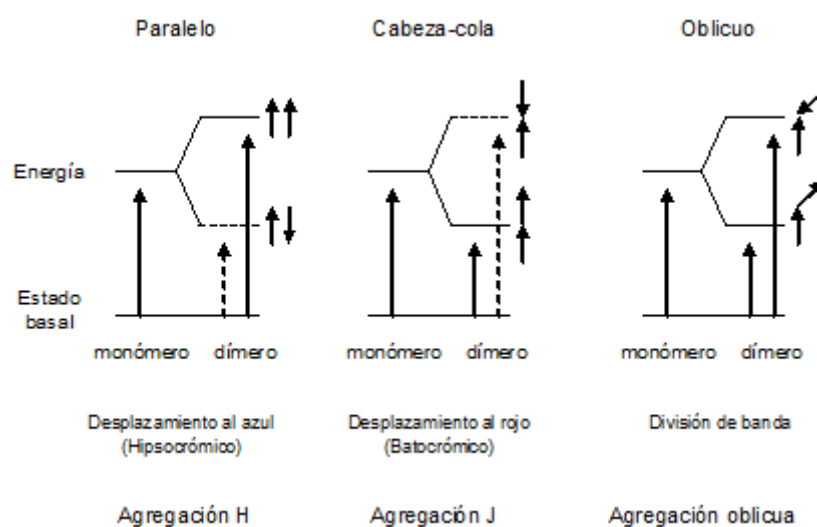


**Figura 2.14.** Estructuras geométricas para los arreglos de transiciones dipolares en agregados.

**2.2.8.1. Agregación tipo H.** Se presenta cuando los cromóforos, al pasar al estado excitado, se alinean paralelamente unos con otros. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de  $\lambda_{\max}$  hacia el azul también conocido como efecto hipsocrómico (Figura 2.15).

**2.2.8.2. Agregación tipo J.** Es en la cual los cromóforos, al pasar al estado excitado, se alinean en un arreglo cabeza–cola. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia el rojo, también conocido como efecto batocrómico (Figura 2.15).<sup>59</sup>

**2.2.8.3. Agregación oblicua.** Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua, ya sea de manera cabeza–cabeza o cabeza–cola, dando origen a una división simétrica de banda (Figura 2.15).



**Figura 2.15.** Diagramas de niveles de energía para los diferentes arreglos de bandas de excitón.

### 2.2.9. Agregados del azobenceno.

Una fracción de los azobencenos, como la mayoría de los sistemas  $\pi$ -conjugados, es sensible a los efectos del empaquetamiento y la agregación, así como a las interacciones cromóforo–cromóforo. La naturaleza de estas interacciones y el empaquetamiento de los cromóforos dependen de la estructura y de las



propiedades físicas de los mismos así como de su entorno. La proximidad de los cromóforos conduce a cambios en la energía de sus transiciones electrónicas. Los desplazamientos en los espectros, inducidos por la agregación, generalmente son cualitativos. Para el caso de un dímero que consiste de moléculas idénticas con transiciones paralelas del momento dipolar  $\mu_{ge}$ , la energía de ruptura está dada por la ecuación 2.6:

$$\Delta E = \frac{2|\mu_{ge}|^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.6)$$

donde  $r$  es la distancia centro-centro entre las moléculas y  $\theta$  es el ángulo de inclinación. Esta inclinación del ángulo determina si el acoplamiento excitónico, es decir, que tipo de geometría de los agregados se formará tal y como se reportó en el apartado 2.2.8, conduce a altas (dímeros tipo H) o a bajas (dímeros tipo J) transiciones energéticas comparadas con los cromóforos aislados. Cabe mencionar, que la transición del dímero tipo J al dímero tipo H se lleva a cabo a un valor de ángulo de  $54.7^\circ$ , en el cual la banda prohibida tiene un valor de cero, independientemente de la separación del cromóforo.

Además de las diferentes señales en el espectro, los agregados tipo H y los agregados tipo J tienen un impacto diferente en cuanto a la respuesta óptica de los diferentes sistemas. La formación de agregados H antiparalelos generalmente conlleva la extinción tanto de la fluorescencia como de la respuesta de óptica no lineal del sistema. Por su parte, los agregados J, exhiben fluorescencia con un rendimiento cuántico que por lo general es mayor al de las moléculas aisladas.

Algunas veces, debido a interacciones intermoleculares, las asociaciones cabeza–cola de los cromóforos también producen fenómenos de óptica no lineal. Desafortunadamente, la asociación que predomina entre moléculas planas, en particular aquellas moléculas del tipo donador–aceptor que son fuertemente dipolares, es la del tipo H.

Al mismo tiempo, las interacciones cromóforo–cromóforo presentan influencia en los efectos inductivos de la fotoisomerización en materiales que contengan azobencenos. La agregación oblicua prácticamente no se ha observado en colorantes azoicos y azopolímeros.

### **2.3. MATERIALES POLIMÉRICOS DISEÑADOS PARA APLICACIONES ÓPTICAS.**

Recientemente, ha aumentado la investigación sobre materiales poliméricos diseñados para aplicaciones ópticas, principalmente por el creciente interés de estudiar las propiedades ópticas de las moléculas orgánicas. En algunas ocasiones, la respuesta óptica del material se presenta a través de cromóforos sencillos; por otro lado, con la agregación de los cromóforos, este efecto se inhibe. Es por ello que el objetivo de la matriz polimérica no se reduce sólo a garantizar la formación de una película con excelentes propiedades térmicas y mecánicas, sino también a que prevenga la excesiva interacción de los cromóforos. Como se ha mencionado con anterioridad, la función de los cromóforos en la matriz dependerá de su fotocromismo, fotoluminiscencia o respuesta de óptica no lineal.

Naturalmente, para cada aplicación se requerirá un tipo de cromóforo diferente con una estructura determinada y con ciertas características que deben estar en relación directa con el tipo de matriz polimérica seleccionada, así como con el tipo de enlaces que forma con los cromóforos seleccionados.

La incorporación de cromóforos fotoactivos dentro de la matriz polimérica se realiza de diferentes formas. La más sencilla es la disolución de los cromóforos en la matriz polimérica para formar un sistema “anfitrión-huésped”. Con esta aproximación, en teoría, la concentración del cromóforo y la composición del sistema “anfitrión–huésped” se controla fácilmente. Sin embargo, existen algunas limitaciones de este tipo de sistemas como son: 1) la solubilidad de las moléculas dopantes, que está restringida por los efectos de agregación y la separación macroscópica de fases y 2) el alto grado de movilidad de los cromóforos dentro de la matriz polimérica, debido a la falta de interacciones entre el polímero y los cromóforos.

Para resolver los problemas de los sistemas “anfitrión–huésped”, las moléculas activas se han unido covalentemente a la cadena polimérica principal. Este tipo de polímeros funcionalizados permiten que exista una alta concentración de los cromóforos activos para que se incorporen homogéneamente dentro del polímero, sin que se presente el fenómeno de separación de fases. Esto deriva en una respuesta óptica muy alta y pérdidas ópticas muy bajas. Otra ventaja importante,

es que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es mucho más alta que en el caso de los sistemas “anfitrión–huésped”.

#### **2.4. PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL (NLO).<sup>60</sup>**

En los nuevos tipos de tecnologías fotónicas que se utilizan, como en las telecomunicaciones, sensores e información, la luz es utilizada como el acarreador de información. Un ejemplo son las guías de onda óptica, que son utilizadas para modular y transportar esta luz, entre las que se incluye la fibra óptica. Algunos materiales denominados “pasivos” se usan para transportar luz; sin embargo, sus características alteran las propiedades de este transporte. Es por esto que para modular las características de propagación de la luz, es necesario usar materiales de óptica no lineal (NLO) activos en los cuales las propiedades ópticas del material puedan modificarse mediante la aplicación de un campo eléctrico (como el asociado con la luz).

Los fenómenos de NLO incluyen un rango de interacciones que la luz puede tener con el material. Entre otros están: la suma y diferencia de la generación de frecuencias (incluyendo el duplicado y triplicado de frecuencias), el efecto electroóptico (EO), en el cual el índice de refracción del material depende del campo eléctrico, y los efectos de autoenfocamiento y desenfocamiento, para los cuales el índice de refracción del material dependerá de la intensidad de la luz. Estos efectos pueden ser utilizados para controlar la fase, el estado de polarización y la frecuencia de los haces de luz, con diversas aplicaciones como

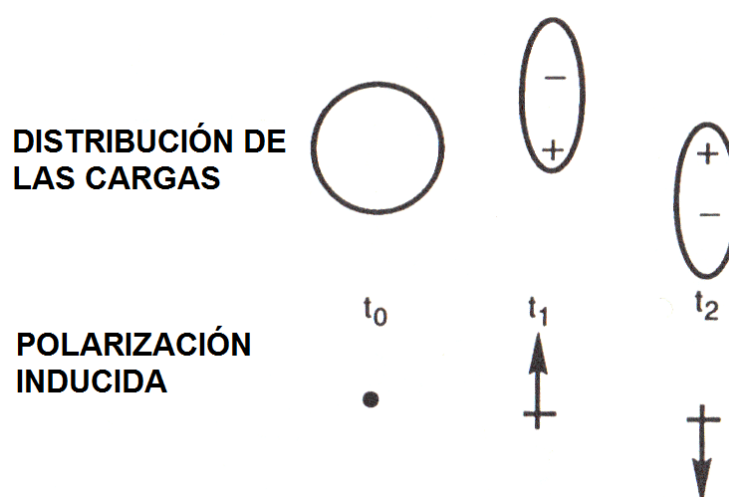
se mencionó previamente en fotónica y telecomunicaciones. Otro tipo de efecto en NLO es el de los procesos de absorción multifotón. Con estos procesos, se pueden crear estados excitados con un alto grado de confinamiento espacial en tres dimensiones. Finalmente, es importante destacar que los efectos de NLO tienen su origen en la interacción de la luz con los electrones deslocalizados, normalmente en el caso de materiales orgánicos, los que están asociados con sistemas  $\pi$ -conjugados.

En resumen, se puede decir que la óptica no lineal explica la manera en la que el campo electromagnético de la onda de la luz interactúa con los campos electromagnéticos de la materia y de otras ondas de luz. La interacción de la luz con un material óptico no lineal causará el cambio en las propiedades del material por lo que el siguiente fotón que llegue, “verá” un material diferente. Mientras la luz viaja a través del material, el campo eléctrico interactúa con otros campos eléctricos dentro del mismo. Estos campos internos están en función de la distribución de densidades electrónicas dependientes del tiempo en el material y los campos eléctricos de otras ondas de luz, como por ejemplo, si se utilizan dos o más fuentes de luz. En un material de óptica no lineal (NLO), pueden existir fuertes interacciones entre varios campos. Estas interacciones pueden cambiar la frecuencia, la fase, la polarización o la trayectoria de la luz incidente. El objetivo de los químicos en el campo de la NLO es desarrollar materiales que controlen estos cambios, lo que puede llevar a la modulación o combinación de fotones (mezcla de ondas). Además, es necesario sintonizar tanto la magnitud como el tiempo de

respuesta de los procesos ópticos. Para controlar este efecto, es necesario entender la manera en cómo la materia, y más específicamente la densidad de carga electrónica en la misma, interactúa con la luz.

### 2.4.1. Polarización lineal y no lineal.

Las propiedades de NLO están asociadas a la habilidad de un material de sufrir polarización no lineal bajo la influencia de campos eléctricos (sean estos campos estáticos u oscilantes asociados con la radiación electromagnética). Una manera de entender la polarización no lineal, es considerando primero, la polarización lineal de un material. La aplicación de un campo eléctrico ( $E$ ) a un sistema de cargas dará como resultado su separación. Tomando como ejemplo una molécula orgánica conjugada, esta separación de cargas se llevará a cabo principalmente dentro del sistema- $\pi$  más polarizable. Si sólo se considera la polarización lineal, el desplazamiento de la densidad electrónica lejos del núcleo produce una separación de cargas, un dipolo inducido de momento  $\mu$  (figura 2.16).



**Fig 2.16.** Esquema que muestra la polarización de un material en función del tiempo.

Para pequeños campos el desplazamiento de la carga desde la posición de equilibrio es proporcional a la fuerza del campo aplicado:

$$(\text{polarización})_i = \mu_i = \alpha_{ij} \cdot E_j \quad (2.7)$$

donde  $i$  y  $j$  se refieren a las componentes en la estructura molecular. La constante de proporcionalidad  $\alpha_{ij}$ , es el componente más importante de la polarizabilidad lineal  $\alpha$ , que es un tensor de segundo orden. Por ejemplo, el componente del momento dipolo inducido en la dirección  $x$  por un campo eléctrico orientado a lo largo de la misma dirección estará determinado por  $\alpha_{xx}$ ; por su parte, la componente inducida a lo largo del eje  $y$  estará determinado por  $\alpha_{yy}$  y así sucesivamente. En un material compuesto de estas moléculas, la polarización lineal por unidad de volumen estará dada por la ecuación:

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (2.8)$$

donde  $\chi_{ij}$  es el tensor de la susceptibilidad lineal del material y, en ausencia de interacciones intermoleculares significativas, está relacionado a la suma de todas las polarizabilidades,  $\alpha_{ij}$ . Este tensor de susceptibilidad  $\chi_{ij}$  es una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de polarización de un material dieléctrico como respuesta a un campo eléctrico aplicado. Mientras más grande sea esta susceptibilidad eléctrica, es mayor la habilidad del material para polarizarse en respuesta al campo aplicado, lo que conlleva a la reducción del campo eléctrico total dentro del material. Las ecuaciones (2.7) y (2.8) son aproximaciones razonables con valores pequeños de campo eléctrico. No

obstante, de manera general, la polarización no es una función lineal del campo por lo que las no-linealidades adquieren mayor importancia al incrementar la intensidad de los campos, tales como el de los asociados con la luz láser. Inclusive, poder observar los efectos de NLO ha sido auspiciado en gran medida por la disponibilidad de los láseres. La dependencia no lineal del momento dipolo respecto al campo eléctrico puede expresarse a través de una serie de Taylor, como se indica a continuación:

$$\mu_i(E) = \mu_i(0) + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_0 E_j + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_0 E_j E_k + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_i \partial E_k \partial E_l} \right|_0 E_j E_k E_l + \dots \quad (2.9)$$

en donde los subíndices 0 indican los valores de las diferenciales en un valor de  $E = 0$ . Los subíndices  $i, j, \dots$  se refieren a los componentes en la estructura molecular. El primer término de la ecuación,  $\mu_i(0)$ , es el componente  $i$  del momento dipolar de la molécula en ausencia de cualquier campo eléctrico. El segundo término es la polarización lineal, que equivale al momento dipolo inducido de manera lineal de la ecuación (2.7); por último, los términos restantes describen la polarización no lineal. El valor de la primera diferencial del momento dipolo con respecto al campo eléctrico es la polarizabilidad lineal  $\alpha$ . La primera hiperpolarizabilidad  $\beta$ , es un tensor de tercer grado, que se equipara al momento dipolo evaluado para la segunda diferencial con respecto al campo; mientras que la segunda hiperpolarizabilidad  $\gamma$ , es un tensor de cuarto grado y puede definirse al momento de evaluar la tercera diferencial. Por todo esto, la ecuación (2.9) se puede reescribir de la siguiente manera:



$$\mu_i(E) = \mu_i(0) + \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2!}\beta_{ijk}E_jE_k + \frac{1}{3!}\gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (2.10)$$

Sin embargo, existen diferentes definiciones para  $\beta$  y  $\gamma$  (e hiperpolarizabilidades más altas) y muchos de los estudios que se han hecho no explican cual es la convención que debe seguirse. Por lo tanto, se debe tener mucho cuidado al comparar los valores de los estudios que se realicen.

La densidad de polarización no lineal está dada por una expresión análoga a la ecuación (2.10):

$$P_i(E) = P_i(0) + \chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l \dots \quad (2.11)$$

donde  $\chi^{(n)}$  son las susceptibilidades lineal ( $n = 1$ ) y no lineales ( $n > 1$ ) y  $P(0)$  es la densidad estática intrínseca del momento dipolo de la muestra.

De la ecuación (2.11) se puede ver que  $P(E) = P(0) + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots$  y  $P(-E) = P(0) - \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 - \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots$ . En un material centrosimétrico,  $P(E)$  es necesariamente igual a  $P(-E)$  y como resultado,  $P(0)$ ,  $\chi^{(2)}$ , y otros efectos pares deben ser cero. Se puede decir que para que los efectos de segundo orden se puedan observar en una molécula o material, ésta debe ser no-centrosimétrica. Sin embargo, estos requerimientos no aplican en procesos de orden impar tales como los efectos de tercer orden.

### 2.4.2. Efectos ópticos no lineales de segundo orden.

Los efectos de NLO de segundo orden son considerados como la interacción de electrones polarizables del material NLO con dos campos eléctricos,  $E_1$  y  $E_2$ . Estos campos, pueden tener diferentes polarizaciones y oscilan con frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  respectivamente. Por ejemplo, si se considera la interacción del material con 2 haces láser de frecuencias diferentes, el término de segundo orden de la ecuación (2.11) se convierte en:

$$\chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k = \chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) \quad (2.12)$$

que por trigonometría es equivalente a:

$$\chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (2.13)$$

Por consiguiente, es posible deducir que cuando 2 haces de luz de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  interactúan en un material NLO, la polarización no lineal ocurre tanto en la suma ( $\omega_1 + \omega_2$ ) como en la diferencia ( $\omega_1 - \omega_2$ ) de frecuencias. Esta polarización oscilante puede considerarse como un dipolo oscilante clásico que emite radiación a sus frecuencias oscilantes. Este proceso es llamado la suma (o diferencia) de generación de frecuencias (SGF). Para el caso especial donde  $\omega_1 = \omega_2$ , la suma es  $2\omega_1$ , el segundo armónico de  $\omega_1$ , y la diferencia es un campo eléctrico de corriente directa (C.D.). La suma y diferencia de generación en este caso son conocidas como armónico de segunda generación (SHG) y rectificación óptica (RO), respectivamente. El SHG es una forma mezclada de 3 ondas, ya que dos fotones con frecuencia  $\omega$  se combinan para generar un fotón sencillo con frecuencia  $2\omega$ .

Como el dipolo oscilante vuelve a emitir en todas sus frecuencias de polarización, se puede observar la luz tanto en  $\omega$  como en  $2\omega$ . De manera similar, esta idea se puede ampliar a términos de tercer y mayor orden de no linealidad. Por analogía, los procesos de tercer orden involucran interacciones de 3 campos en una molécula para producir un cuarto campo (mezcla de 4 ondas).

En otro caso especial, uno de los campos en la ecuación (2.13) es un campo eléctrico de corriente directa (c.d.),  $E_2$ , aplicado al material para el cual  $\omega_2 = 0$ . La frecuencia óptica de polarización derivada de la susceptibilidad de segundo orden es:

$$P_{opt}^{(2)} = \chi^{(2)} E_1 E_2 (\cos \omega_1 t) \quad (2.14)$$

y la polarización óptica total (ignorando  $\chi^{(3)}$  y los términos de mayor grado) es:

$$P_{opt} = \chi^{(1)} E_1 (\cos \omega_1 t) + \chi^{(2)} E_1 E_2 (\cos \omega_1 t) = (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E_2) E_1 (\cos \omega_1 t) \quad (2.15)$$

Por tanto, el campo aplicado  $E_2$ , cambia la susceptibilidad lineal efectiva, es decir, la dependencia de la polarización con el campo eléctrico  $E_1$ . Ya que la susceptibilidad lineal está relacionada con el índice de refracción, el índice de refracción del material también cambia por la aplicación de un campo eléctrico. Este efecto es conocido como el efecto electroóptico lineal (EL) o efecto de Pockels y puede ser utilizado para modular la polarización o la fase de la luz cambiando el voltaje aplicado.

### 2.4.3. Efectos ópticos no lineales de tercer orden.

Tal como los efectos de segundo orden involucran la interacción de dos campos eléctricos con los electrones del material, los efectos de tercer orden involucran tres campos,  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ . Para el caso especial en donde estos 3 campos tengan la misma frecuencia y  $\chi^{(2)}$  sea cero (lo cual es obligatorio en el caso de materiales centrosimétricos), se tiene que:

$$P_{opt} = \chi^{(1)}E \cos \omega t + \chi^{(3)}E^3 \cos^3(\omega t) \quad (2.16)$$

y al usar identidades trigonométricas se obtiene la ecuación:

$$\cos^3(\omega t) = \frac{3}{4}\cos(\omega t) + \frac{1}{4}\cos(3\omega t) \quad (2.17)$$

que puede ser reescrita como:

$$P_{opt} = \chi^{(1)}E \cos(\omega t) + \chi^{(3)}E^3 \frac{3}{4}\cos(\omega t) + \chi^{(3)}E^3 \frac{1}{4}\cos(3\omega t) \dots \quad (2.18)$$

o también,

$$P_{opt} = \left( \chi^{(1)} + \frac{3\chi^{(3)}E^2}{4} \right) E \cos(\omega t) + \frac{\chi^{(3)}E^3}{4} \cos(3\omega t) \quad (2.19)$$

Por todo esto, la interacción de la luz con las moléculas NLO de tercer orden crea un componente de polarización en su tercer armónico. Además, existe un componente en el estado fundamental y el término  $[\chi^{(1)} + (3\chi^{(3)}E^2)/4]$  en la ecuación (2.19) es equivalente al que es responsable del efecto electroóptico lineal. Paralelamente, se puede demostrar que la aplicación de un campo eléctrico

intenso o un voltaje puede también inducir un cambio en el índice de refracción en un material de propiedades NLO de tercer orden. El signo de  $\chi^{(3)}$  determinará si la contribución de tercer orden al índice de refracción tiene signo positivo o negativo. Para el caso de que  $\chi^{(3)}$  sea positivo, el incremento en intensidad producirá un aumento en el índice de refracción, teniendo como consecuencia una reducción en la velocidad de la luz. A este material se le conocerá con el nombre de autoenfocado, debido a las diferencias en intensidad (y como consecuencia en la velocidad de la luz) entre el centro y la periferia del haz del láser propagante en el material, lo que conducirá a la distorsión de los frentes de onda de manera tal que estos vectores de onda converjan al foco. En cambio, los materiales que presenten un valor de  $\chi^{(3)}$  negativo serán autodesenfocados.

Es importante mencionar que tanto  $\gamma$  como  $\chi^{(3)}$  son cantidades complejas que dependen de la frecuencia. Algunas propiedades tales como el autodesenfoco dependen de la parte real del índice de refracción, el cual a su vez, depende por turnos de la parte real de la susceptibilidad  $\text{Re}(\chi^{(3)})$ , mientras que la triplicación de la frecuencia depende del módulo de susceptibilidad  $|\chi^{(3)}|$ . Uno de los factores que puede dar origen a las contribuciones imaginarias positivas de la hiperpolarizabilidad y susceptibilidad  $\text{Im}(\gamma)$  e  $\text{Im}(\chi^{(3)})$  respectivamente, es la absorción de 2 fotones (2AF) a la frecuencia en cuestión. La energía del estado excitado formado es igual a la suma de las energías de los 2 fotones absorbidos.

Es interesante mencionar que por muchos años la 2AF fue considerada como un efecto parasitario en la óptica no lineal. Sin embargo, la 2AF presenta muchas ventajas cuando se desea excitar moléculas con un alto grado de confinamiento espacial en 3 dimensiones y/o en medios que son fuertemente absorbentes en la longitud de onda apropiada del fotón. La habilidad de la 2AF para excitar moléculas con esta resolución espacial en 3 dimensiones, se debe a que es proporcional al cuadrado de la intensidad de la luz a una longitud de onda relevante; mientras que la absorción de un fotón (1AF) es proporcional a la intensidad. La intensidad,  $I$ , del haz del láser decrece con el cuadrado de la distancia,  $z$ , respecto al foco. Es debido a que el número de estados excitados formados por la 2AF es proporcional a  $z^{-4}$ , mientras que el número de estados excitados formados por la 1AF es proporcional a  $z^{-2}$ . Esta fuerte dependencia de la distancia de la 2AF significa que la excitación puede ser confinada a un volumen de  $\lambda^3$ , en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz de excitación. La dependencia de  $I^2$  y  $z^{-4}$  de la 2AF significa también que un material puede ser esencialmente transparente desde el foco del haz del láser y por ello, la excitación se puede llevar a cabo en una parte muy profunda del material. Incluso, ya que la energía requerida para la 2AF es más baja que la energía requerida para la 1AF (casi tan baja como la mitad de su valor), en muchos casos los fotones son menos propensos a ser absorbidos por los cromóforos de otro fotón presente.

#### 2.4.4 La ecuación unificada de efectos NLO en función del índice de refracción.

Existe otra ecuación muy empleada para describir los efectos ópticos no lineales, en función del índice de refracción, que es una propiedad más fácil de medir,. Esta ecuación es más usada por los químicos que trabajan en este campo de investigación.

Suponiendo un material que presenta un comportamiento óptico lineal, su polarizabilidad en función del campo eléctrico aplicado estaría descrito por:

a) Polarizabilidad lineal:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E \quad (2.20)$$

Donde P es la polarizabilidad, E es el campo eléctrico de una onda electromagnética y  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad lineal ligada a la estructura del material

Por otro lado, tenemos dos parámetros que también intervienen en el fenómeno, la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) del medio y el índice de refracción ( $n_2$ ), los cuales se definen a continuación:

b) Constante dieléctrica:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (2.21)$$

y

$$n_2^2 = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (2.22)$$

En donde  $n_2$  es el Índice de refracción y  $\omega$  es la frecuencia del campo electromagnético. Además debemos tomar en cuenta que:

$$v = \frac{c}{n_2} \quad (2.23)$$

Y de esta ecuación se sabe que  $v$  representa a la velocidad de la luz,  $c$  a la velocidad de la luz en el vacío y  $n_2$  es el Índice de refracción.

En el caso de que existan efectos no lineales NLO en un material, los cuales son más visibles al aumentar la intensidad del campo eléctrico, la polarizabilidad para estos materiales NLO se expresa mediante la siguiente ecuación base:

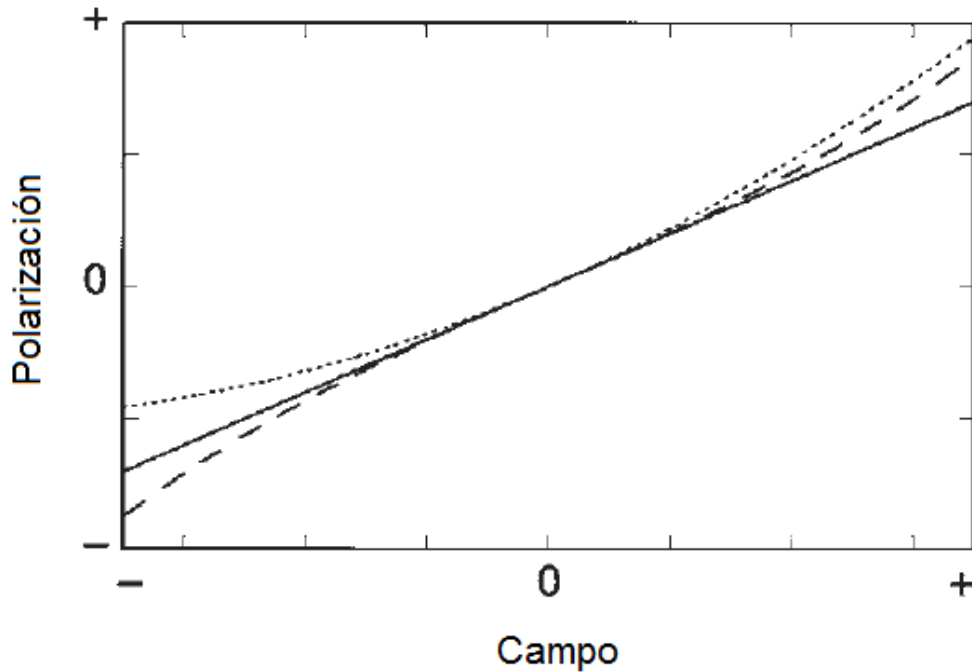
$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE \quad (2.24)$$

$$P = \chi_{eff} \cdot E \quad (2.25)$$

De donde se sabe que  $\chi^{(2)}$  es la susceptibilidad de segundo orden,  $\chi^{(3)}$  es la susceptibilidad de tercer orden y  $\chi_{eff}$  es la susceptibilidad eficiente.

Las susceptibilidades dependen exclusivamente de la estructura del material. No obstante, para aumentar la polarizabilidad, se debe aumentar la intensidad del campo eléctrico (E), lo que aumenta la  $\chi_{eff}$  al usar un material con  $\chi^{(2)}$  ó  $\chi^{(3)}$  más elevados, ver figura 2.17.





**Fig 2.17.** Gráfica de la variación de la polarización en función del campo eléctrico (E).

Materiales con óptica lineal (línea continua,  $\chi^{(1)} \neq 0$ ,  $\chi^{(2)} = 0$ ,  $\chi^{(3)} = 0$ ).

Materiales con polarizabilidad lineal y cuadrática (línea punteada,  $\chi^{(1)} \neq 0$ ,  $\chi^{(2)} \neq 0$ ,  $\chi^{(3)} = 0$ ).

Materiales con polarizabilidad lineal y cúbica (línea discontinua,  $\chi^{(1)} \neq 0$ ,  $\chi^{(2)} = 0$ ,  $\chi^{(3)} \neq 0$ ).

Suponiendo una onda unidimensional (1-D) con una frecuencia  $\omega$ , se tiene:

$$\alpha = \omega t - kz \quad (2.26)$$

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.27)$$

y

$$E = E_0 \cos \alpha \quad (2.28)$$

En donde  $E_0$  representa a la intensidad máxima del campo eléctrico,  $t$  al tiempo y  $kz$  al ángulo de desfase.

Si se sustituye la ecuación (2.28) en la ecuación (2.24) tenemos que :

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos \alpha + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2 \alpha + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3 \alpha \quad (2.29)$$

Si se utilizan identidades trigonométricas, la ecuación (2.29) se puede escribir como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos \alpha + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 (\cos 2\alpha + 1) + \chi^{(3)} E_0^3 \left( \frac{1}{4} \cos 3\alpha \right) \quad (2.30)$$

Por otro lado, el campo eléctrico (E) puede expresarse como:

$$E = E(0) + E(\omega) \quad (2.31)$$

Que en la ecuación, E(0) representa al campo eléctrico de corriente directa (C.D.) y E( $\omega$ ) al campo eléctrico oscilado a una frecuencia  $\omega$ .

Si se sustituye la ecuación (2.28) en la ecuación (2.31) se tiene que:

$$E = E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.32)$$

Al sustituir la ecuación (2.32) en la ecuación base de efectos NLO (2.24) se llega a la siguiente ecuación:

$$P = \chi^{(1)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)] + \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^3 \quad (2.33)$$

Si se consideran sólo los términos que oscilan a una frecuencia  $\omega$  tenemos que la expresión se simplifica a:

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + 2\chi^{(2)} E(0) E_0 \cos(\omega t - kz) + 3\chi^{(3)} E(0)^2 E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t - kz) \quad (2.34)$$

O bien:

$$P(\omega) = \chi_{eff} E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.35)$$

En cuanto al índice de refracción, esta propiedad se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n_2^2 = 1 + 4\pi\chi_{eff} \quad (2.36)$$

Si dividimos la ecuación (2.34) entre  $E_0 \cos(\omega t - kz)$  y la sustituimos en la ecuación (2.36), tenemos que:

$$n_2^2 = 1 + 4\pi \left( \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E_0 + 3\chi^{(3)}E_0^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2 \right) \quad (2.37)$$

Dado que para materiales ópticos lineales, el índice de refracción esta dado por:

$$n_0^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (2.38)$$

Si se consideran solamente los efectos no lineales, restamos la ecuación (2.38) de la (2.37), y llegamos a la ecuación:

$$n_2^2 - n_0^2 = 8\pi\chi^{(2)}E(0) + 12\pi\chi^{(3)}E^2(0) + 3\pi\chi^{(3)}E_0^2 \quad (2.39)$$

Si se factoriza  $n_2^2 - n_0^2$  se tiene:

$$n_2^2 - n_0^2 = (n_2 - n_0)(n_2 + n_0) \quad (2.40)$$

Suponiendo que el valor de n es similar a  $n_0$  podemos asumir:

$$n_2 + n_0 = 2n_0 \quad (2.41)$$

Si se sustituye el término de la izquierda de la ecuación (2.39) por los resultados de las ecuaciones (2.40) y (2.41) tenemos que:

$$(n_2 - n_0)(2n_0) = 8\pi\chi^{(2)}E(0) + 12\pi\chi^{(3)}E^2(0) + 3\pi\chi^3E_0^2 \quad (2.42)$$

Despejando  $n_2$ , que está en función de  $\omega$  en la ecuación (2.42) se llega a la ecuación final:

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0}\mathbf{E}(\mathbf{0}) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0}\mathbf{E}^2(\mathbf{0}) + \frac{3\pi\chi^{(3)}E_0^2}{2n_0} \quad (2.43)$$

La ecuación (2.43) describe el índice de refracción no lineal obtenido  $n_2$  en función de: las susceptibilidades no lineales del material  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$ ; el campo eléctrico aplicado  $E(0)$ , la intensidad máxima de campo eléctrico  $E_0$ , y el índice de refracción lineal  $n_0$ .

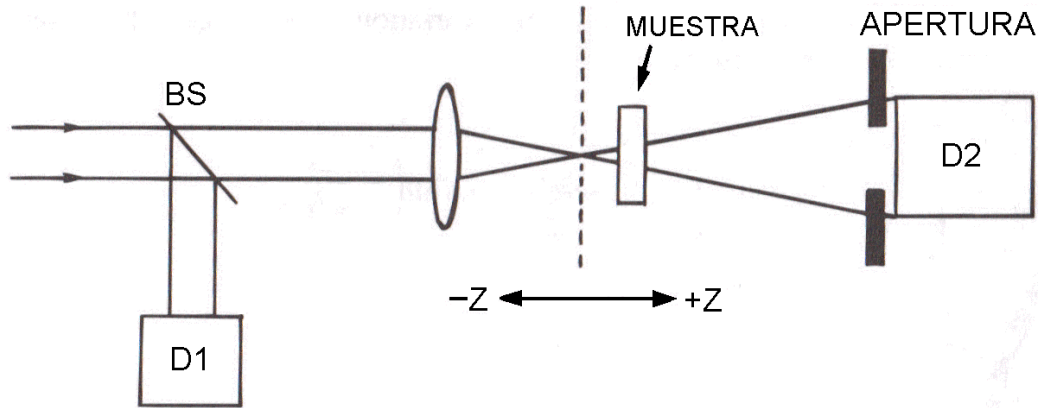
Cabe señalar que la ecuación (2.43) contiene 4 términos. En el caso de un material óptico lineal la ecuación se trunca hasta el primer término llegando a la igualdad  $n_2 = n_0$ , lo cual es de esperarse. En el caso de un material con propiedades ópticas no lineales de segundo orden la ecuación se truncaría hasta el segundo término, conocido como efecto electroóptico no lineal, el cual involucra  $\chi^{(2)}$ . Finalmente si el material presenta efectos ópticos no lineales de tercer orden la ecuación se truncaría hasta el tercer término, el cual se conoce como efecto electroóptico cuadrático. No obstante cuando un material con propiedades NLO de tercera orden presenta valores muy altos de  $\chi^{(3)}$ , aparece un efecto adicional

expresado por el cuarto término de la ecuación, conocido como efecto electroóptico de Kerr.

Si nos basamos en esta ecuación, podemos apreciar que un material que presenta efectos ópticos no lineales de tercer orden, necesariamente presenta también efectos NLO de segundo y primer orden. Además no debemos olvidar que a mayor intensidad de campo eléctrico  $E(0)$ , se observará un mayor efecto no lineal en el material.

#### **2.4.5. Método Z–scan.**

Este método experimental consiste en la medición de manera precisa del índice de refracción no lineal ( $n_2$ ) y el coeficiente de absorción no lineal de diferentes materiales a través de un haz de láser.<sup>61,62</sup> El signo y la magnitud del índice de refracción no lineal son determinados a través de la curva de transmitancia (Z–scan). El  $n_2$  se evalúa de una relación lineal entre los cambios de transmitancia observados y la distorsión de fase inducida. Las medidas de  $n_2$  para diferentes valores de longitud de onda se llevan a cabo en  $CS_2$  o en otros materiales. En la figura 2.18 se representa el aparato Z–scan utilizando un haz de láser.



**Figura 2.18.** Aparato experimental Z-scan utilizado en la medición de óptica no lineal. La transmitancia de un medio no lineal se mide a través de la apertura finita localizada en el campo lejano como una función de la posición de la muestra ( $z$ ).

Cuando la muestra se mueve hacia el foco (en el lado  $z$  negativo respecto al foco) la radiación aumenta, dando como resultado un efecto negativo en la lente, la cual tiende a colimar el haz del láser. Como consecuencia, la transmitancia de apertura incrementa su valor. Por otro lado, cuando la muestra se mueve lejos del foco (en el lado  $z$  positivo respecto al foco) el efecto negativo de la lente tiende a aumentar la difracción y el valor de transmitancia alcanza su valor lineal original para el lado  $+z$  más grande. La disminución de transmitancia ocurre a  $-z$  mientras que el aumento de transmitancia ocurre del lado  $+z$ . Se puede decir que el signo del índice de refracción no lineal ( $n_2$ ) se determina a través de esta técnica. La no linealidad cúbica expresada en términos del índice de refracción no lineal en unidades electrostáticas (esu) está dada por la ecuación:

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \Delta n \quad (2.44)$$

En donde  $n_0$  es el índice de refracción no lineal y  $E$  es el campo eléctrico. Para un haz de láser en la dirección  $+z$ , la magnitud de  $E$  puede ser escrita como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)} \quad (2.45)$$

Donde  $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$  es el valor del radio del haz del láser en la posición  $z$ ,  $R(z) = z[1 + z^2/z_0^2]$  es valor del radio de curvatura del frente de onda en la posición  $z$ ,  $k = 2\pi/\lambda$  es el valor del vector de onda, y  $\lambda$  es el valor de la longitud de onda del láser.  $E_0(t)$  se refiere al valor de la radiación del campo eléctrico en el foco y  $e^{-i\phi(z,t)}$  contiene todas las variaciones de fase radiales uniformes. La variación radial de la radiación incidente en una posición dada de la muestra ( $z$ ) puede ser descrita de la siguiente manera:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, r, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (2.46)$$

Con:

$$\Delta\phi(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \quad (2.47)$$

El cambio de fase en el eje, en el punto focal, está definido como:

$$\Delta\phi(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff} \quad (2.48)$$

Y:

$$L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha \quad (2.49)$$

En donde  $L$  es la longitud de la muestra,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $\Delta\phi$  es la fase de la muestra en la superficie de salida y  $\Delta n_0(t)$  es el cambio axial instantáneo del índice no lineal, en el punto focal ( $z = 0$ ), y que está dado por:

$$\langle\Delta n_0\rangle \approx \frac{dn}{dT} \frac{F_0\alpha}{2\rho C_v} \quad (2.50)$$

En donde  $F_0$  es la fluencia,  $C_v$  es el calor específico,  $\rho$  es la densidad y  $1/2$  es el promedio del factor de fluencia.

Las susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden tienen una parte real y una imaginaria  $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_i^{(3)}$ . En la absorción de 2 fotones, la parte imaginaria está relacionada con  $\beta$  a través de la siguiente expresión:

$$\chi_i^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.51)$$

Mientras que la parte real está relacionada con  $\gamma$  mediante:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma \quad (2.52)$$

El índice de refracción no lineal ( $n_2$ ) que depende de la intensidad y el coeficiente de absorción de 2 fotones ( $\beta$ ) está relacionado con la parte real e imaginaria de  $\chi^{(3)}$  con la siguiente ecuación:

$$n_2(m^2/W) = \frac{3}{4\epsilon_0 c n_0^2} \text{Re} \chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, -\omega) \quad (2.53)$$

Y:

$$\beta(m/W) = \frac{3\omega}{2\epsilon_0 c^2 n_0^2} \text{Im} \chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, -\omega) \quad (2.54)$$

En donde  $n_0$  y  $c$  son los índices de refracción lineal y la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente. La conversión del  $n_2$  en unidades del sistema MKS (esu, unidad electrostática) está dada por la ecuación:

$$n_2(esu) = \left(\frac{cn_0}{40\pi}\right) n_2 \quad (2.55)$$



Es importante mencionar que esta técnica tiene muchas ventajas si se compara con otros métodos, ya que la configuración óptica es muy sencilla y da la información del signo y las magnitudes de las partes real e imaginaria de la respuesta no lineal de la muestra. Además, ofrece la ventaja de evaluar separadamente el índice de refracción no lineal y la absorción no lineal a través de una segunda Z-Scan con la apertura removida.

### **3. OBJETIVOS**

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

En el presente trabajo de investigación, el objetivo consistió en la síntesis de diferentes matrices poliméricas mediante la técnica de polimerización frontal (PF), así como el estudio de sus propiedades térmicas y ópticas, para la posterior incorporación de diferentes cromóforos fotoactivos, lo que permitió la obtención de copolímeros con propiedades ópticas potenciales, útiles para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

Asimismo, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar nuevas series de polímeros y copolímeros vinílicos, incorporando cromóforos fotoactivos derivados del azobenceno, tales como el metacrilato del rojo disperso-1 (MDR-1) y el azomonómero 4-PEGMAN, a través del método de polimerización frontal térmica (PFT).
- Establecer las cantidades necesarias y los tipos de iniciadores que intervienen en el proceso de PF, para cada uno de los monómeros que se van a polimerizar.
- Realizar un estudio de las principales variables que participan en la propagación del frente y la influencia de éstas en las propiedades de los polímeros y copolímeros obtenidos.

- Caracterizar las muestras obtenidas a través de las técnicas espectroscópicas y térmicas correspondientes.
- Estudiar en detalle las propiedades ópticas no lineales (NLO), de tercera generación armónica (THG), de los copolímeros fotoactivos obtenidos, mediante la técnica de Z-scan con el fin de evaluar su potencialidad para futuras aplicaciones optoelectrónicas.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MONÓMEROS E INICIADORES.**

En este apartado se presentan las estructuras de los monómeros que se utilizaron para preparar las matrices poliméricas (Figura 4.1). Además, se incluye la síntesis de los cromóforos fotoactivos derivados de los colorantes azoicos DR-1 y RED-PEG-4 (Figura 4.2). Por último, se describe la síntesis de los líquidos iónicos, persulfato de tetrabutil fosfonio (TBPPS) y persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS), utilizados como iniciadores en la PF de los monómeros.

##### **4.1.1. Diacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDA).**

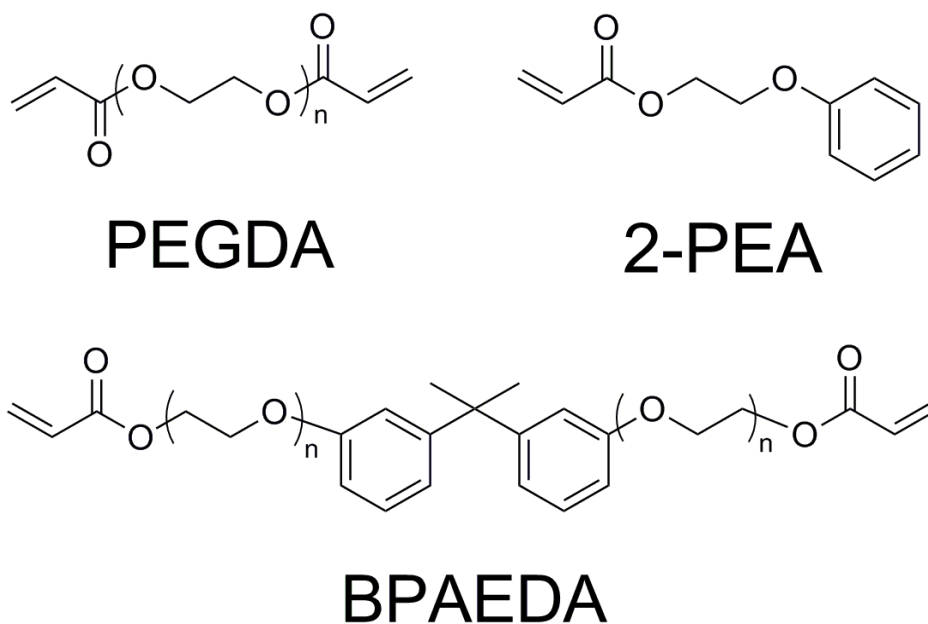
El PEGDA se compró a Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee, USA. Es un monómero que ha sido utilizado principalmente en la síntesis de biomateriales, así como en la preparación de membranas de separación de proteínas. Además, se ha empleado como adsorbente de iones metálicos en diferentes tipos de soluciones y, recientemente, en aplicaciones relacionadas con la liberación controlada de fármacos. La importancia de este monómero está en su uso para la síntesis de hidrogeles capaces de responder a estímulos externos tales como cambios en el pH o en la temperatura. Entre algunas de sus propiedades físicas podemos mencionar que se trata de un líquido viscoso, incoloro, de olor característico, de peso molecular promedio  $M_n \approx 575$ , y densidad  $d = 1.12 \text{ g/mL}$  a temperatura ambiente ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

#### **4.1.2. 2-fenoxietil acrilato (2-PEA).**

El 2-PEA, también llamado acrilato de etilenglicol fenil éter, fue comprado a Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee, USA. Este monómero, que es primordialmente hidrofóbico, presenta algunas propiedades de solubilidad y humectación en aplicaciones de adhesión y transporte de pigmentos. Por otro lado, es capaz de formar copolímeros con ácidos acrílicos y metacrílicos y sus sales correspondientes. Además, puede reaccionar con acrilamidas, acrilésteres, acetato de vinilo y estireno. Es utilizado principalmente en la elaboración de recubrimientos para vidrios, metales, papel, plástico, madera y pisos de cloruro de polivinilo (PVC). Algunas de sus propiedades físicas son: líquido viscoso incoloro y de olor característico, peso molecular 192.21 g/mol y densidad  $d = 1.104$  g/mL a temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

#### **4.1.3. Diacrilato etoxilado del Bisfenol A (BPAEDA).**

El BPAEDA se adquirió en Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee, USA. Este monómero pertenece a un grupo de monómeros que imparten resistencia química flexibilidad, adhesión, poco hinchamiento, resistencia a la abrasión y resistencia al impacto; también, se emplea en la formulación de diferentes películas. Además, presenta una buena solubilidad en varios disolventes orgánicos. Algunas propiedades físicas de este monómero son: líquido viscoso, incoloro e inodoro, de peso molecular  $M_n \approx 512$  g/mol y una densidad  $d = 1.14$  g/mL a temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 4.1.** Estructura de los monómeros PEGDA, 2-PEA y BPAEDA.

#### 4.1.4. Síntesis del monómero derivado del rojo disperso 1 (MDR-1).

Este monómero, cuyo nombre es metacrilato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etilo, nombrado en este trabajo MDR-1, fue sintetizado a partir del colorante azoico Rojo disperso-1 (producto comercial de Aldrich), de acuerdo al método descrito por el grupo de A. Natansohn.<sup>63,64</sup>

Para esto, una cantidad preestablecida del colorante Rojo disperso 1 (DR-1, 0.717 g, 2.28 mmol) se disolvió en tetrahidrofurano (THF, 15 mL). Después, con la ayuda de una jeringa, se agregó lentamente trietilamina (0.336 g, 3.32 mmol). En ese momento la mezcla se enfrió en un baño de hielo y posteriormente se agregó, gota a gota por medio de un embudo de adición, cloruro de metacrilato (0.288 g, 2.76 mmol) previamente disuelto en THF (15 mL). La reacción se dejó con agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto obtenido fue



extraído con cloroformo, secado con sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) y concentrado a presión reducida. El producto bruto fue purificado mediante cromatografía en columna en sílica gel, utilizando como eluente una mezcla de hexano-cloroformo 7:3. El monómero puro MDR-1, (Figura 4.2), fue obtenido como un sólido de color rojo oscuro con un rendimiento del 75%. La estructura se confirmó mediante espectroscopia FTIR y  $^1\text{H}$ -RMN. Las señales observadas concuerdan con las reportadas en la literatura para este compuesto.<sup>63,64</sup>

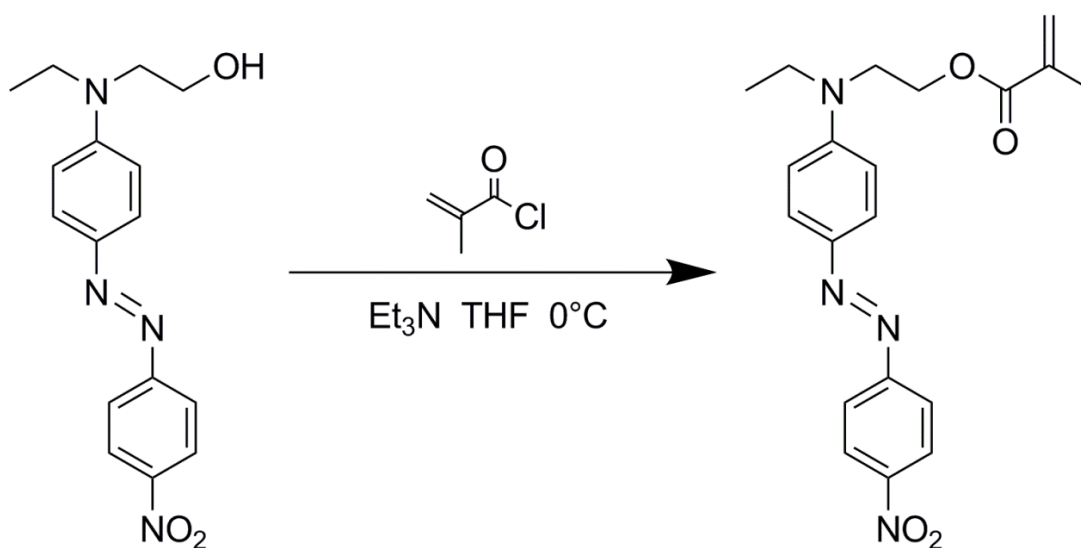
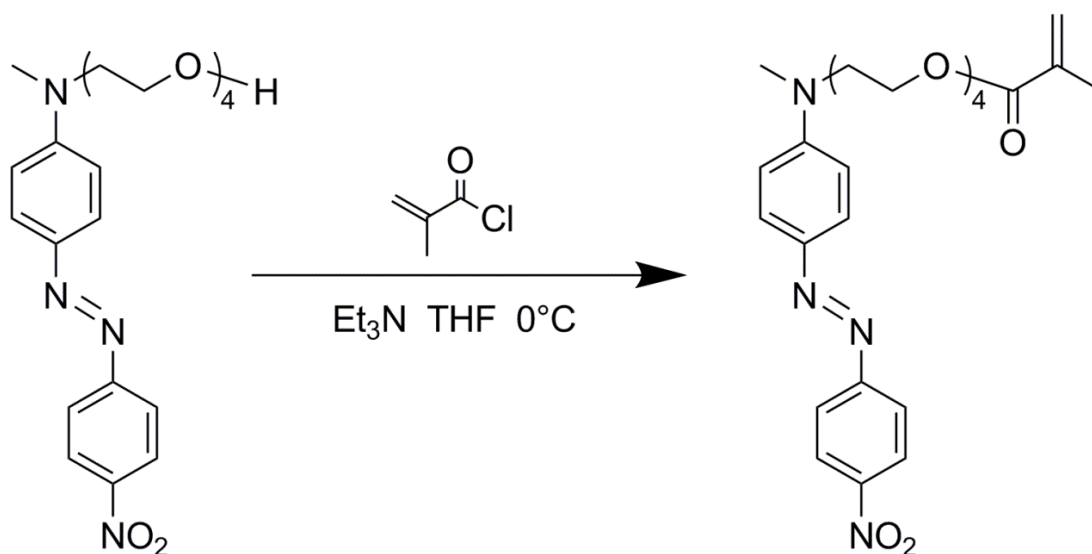


Figura 4.2. Condiciones de reacción para obtener el monómero MDR-1.

#### 4.1.5. Síntesis del monómero derivado de la serie n-PEGMAN (4PEGMAN).

Este monómero (nombrado en este trabajo 4PEGMAN), cuyo nombre de la IUPAC es metacrilato de (E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ilo, se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-4. La síntesis de este monómero se llevó a cabo de acuerdo a la metodología previamente descrita en la literatura.<sup>55</sup>

El colorante RED-PEG-4 (0.985 g, 2.28 mmol) fue disuelto en tetrahidrofurano (THF, 15 mL) bajo atmósfera de argón. Posteriormente, a esta solución con la ayuda de una jeringa se agregó trietilamina (0.336 g, 3.32 mmol). La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se agregó gota a gota una solución de cloruro de metacrililoilo (0.288 g, 2.76 mmol) disuelto en THF (15 mL) por medio de un embudo de adición. La reacción se dejó con agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, el producto resultante se extrajo con cloroformo, se secó con sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) y se concentró a presión reducida. Después, el producto bruto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, utilizando como eluente una mezcla hexano-cloroformo 7:3. El monómero deseado, el 4PEGMAN puro (Figura 4.3), se obtuvo como un sólido rojo con un rendimiento del 82%. La estructura de este compuesto fue confirmada mediante las técnicas espectroscópicas de FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN. Las señales corresponden perfectamente con las previamente reportadas en la literatura para este compuesto.<sup>55</sup>



**Figura 4.3.** Condiciones de reacción para obtener el monómero 4-PEGMAN.

#### 4.1.6. Síntesis de los líquidos iónicos utilizados como iniciadores.

Dado que no todas las matrices poliméricas mantienen un frente de propagación estable y frecuentemente las piezas obtenidas presentan porosidad excesiva, debido al burbujeo causado por los iniciadores que se utilizan en la PF, el grupo de A. Mariani desarrolló un nuevo grupo de iniciadores que previenen el burbujeo, los cuales pertenecen a la categoría de los líquidos iónicos.<sup>65</sup> El procedimiento de síntesis de los líquidos iónicos está reportado en la literatura y es el siguiente:

##### 4.1.6.1. Síntesis del persulfato de tetrabutil fosfonio (TBPPS).

En un embudo de separación, una cantidad determinada de cloruro de tetrabutil fosfonio (TBPPCl, 1.8 g, 6.1 mmol) se disolvieron en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), se introdujeron y se mezclaron con una solución acuosa (30 mL) de persulfato de amonio (AmPS, 5 g, 21.9 mmol). Después de 5 minutos bajo agitación rigurosa, la fase orgánica se separó y se lavó 3 veces con agua destilada. Finalmente, se secó

con sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) y la solución resultante se concentró a presión reducida. El producto final, el persulfato de tetrabutyl fosfonio (TBPPS), tiene un peso molecular de 710 g/mol, se obtuvo como un sólido cristalino blanco con un rendimiento del 95% y un punto de fusión de 82 °C.

#### **4.1.6.2. Síntesis del persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS).**

En un embudo de separación, una cantidad establecida de cloruro de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPCl, 1.8 g, 3.5 mmol) disueltos en éter etílico (20 mL) se introdujeron y se mezclaron con una solución acuosa (30 mL) que contenía persulfato de amonio (AmPS, 5 g, 21.9 mmol). La reacción se dejó por espacio de 5 minutos con agitación constante, luego la fase orgánica se separó y se lavó 3 veces con agua destilada. Posteriormente, se secó con sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) y la solución resultante se concentró a presión reducida. El producto final, el persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS), que tiene un peso molecular de 1159 g/mol, se obtuvo como un líquido viscoso incoloro con un rendimiento del 95%.

#### **4.2. PF DE LOS MONÓMEROS (PEGDA, 2-PEA y BPAEDA) Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATRICES POLIMÉRICAS OBTENIDAS.**

En un reactor, un tubo de ensaye de vidrio de 16 cm de longitud y 16 mm de diámetro interno, se mezclaron cantidades apropiadas de los monómeros PEGDA, 2-PEA o BPAEDA: 10 g, 17.5, 52 y 19.5 mmol respectivamente, con su correspondiente iniciador BPO, TBPPS o TETDPPS: 0.1, 0.035 y 0.022 mmol respectivamente, hasta que éste se disolvió totalmente en el monómero.

Posteriormente, el tubo de ensaye se calentó en una zona localizada del reactor (en nuestro caso, en la parte superior del tubo de ensaye hasta donde llega el nivel de la solución monómero–iniciador) con la ayuda de la punta caliente de un cautín, hasta que se observó la formación de un frente propagativo de polimerización. La liberación de calor durante el proceso de conversión de la mezcla monómero–iniciador en polímero fue la responsable de la formación de un frente de propagación, cuya posición fue visible a través de las paredes de vidrio del tubo. Los valores de la velocidad de propagación de este frente ( $\pm 0.05 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ), que se midió en función del tiempo, y la temperatura máxima de polimerización ( $\pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se determinaron de acuerdo al siguiente procedimiento: a) velocidad del frente. Cuando comenzó la polimerización se esperó a que el frente de propagación fuera estable. Una vez que se alcanzó esta condición, con la ayuda de un cronómetro, se marcó el tubo en un intervalo de tiempo determinado (en nuestro caso, cada minuto). Después, con una regla se miden las distancias entre cada marca y se saca el promedio el cual fue la relación entre la distancia recorrida por el frente tomada cada minuto, es decir, la velocidad de propagación del frente. b) Temperatura máxima de polimerización. Un termopar tipo K, conectado a un termómetro digital (Delta Ohm 9416), se introdujo dentro de la disolución monómero–iniciador, aproximadamente a 2 cm del extremo inferior del tubo. Durante el experimento la temperatura fue constante, lo que es una característica de la PF, hasta que el frente de propagación atravesó el punto donde se situó el termopar e indicó un aumento de la temperatura debido a la exotermicidad provocada por la polimerización. Además, se deben tener en

consideración los siguientes aspectos: 1) Todos los polímeros obtenidos en este estudio resultaron ser insolubles debido a su entrecruzamiento y 2) Es muy importante tener precaución al realizar los experimentos de PF, ya que una concentración muy alta del iniciador puede causar la explosión del tubo de ensaye.

La caracterización térmica se realizó con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), las cuales se llevaron a cabo en un calorímetro marca TA Instruments, modelo Q100 Waters. Para cada muestra se llevaron a cabo 2 corridas de calentamiento desde  $-80$  hasta  $300$  °C, empleando una velocidad de  $10$  °C·min<sup>-1</sup> bajo atmósfera inerte. La conversión de monómero en polímero se determinó a partir de la primera corrida de calentamiento, mientras que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó a partir de la segunda corrida.

El análisis termogravimétrico (TGA), se realizó en una termobalanza TA Instruments, modelo TGA 2050, bajo atmósfera inerte desde  $25$  hasta  $500$  °C, con una velocidad de calentamiento de  $10$  °C·min<sup>-1</sup>.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los monómeros y polímeros en pastilla de KBr se obtuvieron en un espectrómetro modelo JASCOFT 480, realizando 16 barridos con una resolución de  $4$  cm<sup>-1</sup>. Los espectros UV-vis de los polímeros se registraron en un espectrofotómetro modelo Hitachi U-2010, empleando celdas de cuarzo de  $1$  cm de espesor.

Finalmente, debido a la estructura amorfa de los polímeros derivados del PEGDA, del 2-PEA y del BPAEDA, los sistemas se estudiaron como medios activos para efectos cúbicos  $\chi^{(3)}$ -NLO de óptica no lineal, tales como índice de refracción no lineal y medidas de absorción mediante la técnica de Z-scan. El montaje experimental de la técnica de Z-scan se implementó utilizando un láser no polarizado de He-Ne con una potencia de 35 mW, operando a una longitud de onda de 632.8 nm. Su energía se monitoreó cuidadosamente y se mantuvo constante durante los experimentos. El plano de polarización del láser de He-Ne se ajustó y controló a través de un polarizador lineal montado en un controlador rotacional. El láser polarizado se enfocó en la muestra a través de lentes positivos ( $f = 5$  cm), de tal manera que la potencia de la densidad de la luz fue de aproximadamente  $8.53 \times 10^6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , alcanzando a la muestra estudiada en el punto focal. Por último, las muestras se montaron en una plataforma motorizada traslacional, para llevar a cabo los experimentos Z-scan dentro del rango focal óptico. Todas las señales de NLO capturadas de los fotodetectores se midieron con un osciloscopio digital, modelo Tektronix TDS 744A y todos los sistemas de movimiento se automatizaron a través de un programa de control LabView.

#### **4.3. PF Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS PEGDA/MDR-1, 2-PEA/MDR-1, BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN.**

De la misma manera que se sintetizaron las matrices poliméricas, en un tubo de ensayo de vidrio de 16 cm de longitud y 16 mm de diámetro interno, se mezclaron cantidades apropiadas del monómero PEGDA, 2-PEA o BPAEDA: 10 g, 17.5, 52 y

19.5 mmol respectivamente, el comonomero fotoactivo MDR-1 o 4-PEGMAN: 0.11 y 0.042 mmol respectivamente y iniciador BPO, TBPPS o TETDPPS: 0.1, 0.035 y 0.022 mmol respectivamente, hasta que el comonomero fotoactivo y el iniciador se disolvieron totalmente en el monómero. Una vez que el comonomero fotoactivo y el iniciador estuvieron totalmente disueltos, el tubo de ensaye se calentó en una zona específica, situada en el extremo superior del tubo, donde estaba el nivel de la solución, hasta que se observó la formación de un frente propagativo de polimerización a través de las paredes del tubo de vidrio. La liberación de calor durante el proceso de conversión de la mezcla monómero-iniciador en polímero fue la responsable de la formación del frente de propagación, el cual se autosostuvo y autopropagó a lo largo del tubo.

La caracterización de los copolímeros obtenidos, los cálculos de los valores de la velocidad de propagación ( $\pm 0.05$  cm) y la temperatura máxima ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) del frente se realizaron de acuerdo a la misma metodología descrita en el apartado 4.2. Para finalizar, al igual que en el caso de la polimerización de las matrices sin el comonomero azoico, es importante tener precaución al realizar estos experimentos, ya que al utilizar concentraciones muy altas de iniciador puede ocurrir una explosión del tubo de ensaye.



## **5. RESULTADOS**

Los resultados que se muestran en el presente trabajo de tesis se dividen en tres partes o secciones. En la primera parte se presentan los resultados de la polimerización frontal (PF) del diacrilato de poli(etilenglicol) (PEGDA), utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador; además de la incorporación del azomonómero: metacrilato de (E)-2-(Etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etilo (MDR-1), que es un derivado del Rojo disperso-1. Asimismo, se discuten los resultados de la caracterización de los polímeros obtenidos, mediante análisis térmico (DSC, TGA), espectroscopias FTIR, UV-vis y estudios de propiedades ópticas no lineales (NLO) mediante la técnica de Z-scan.

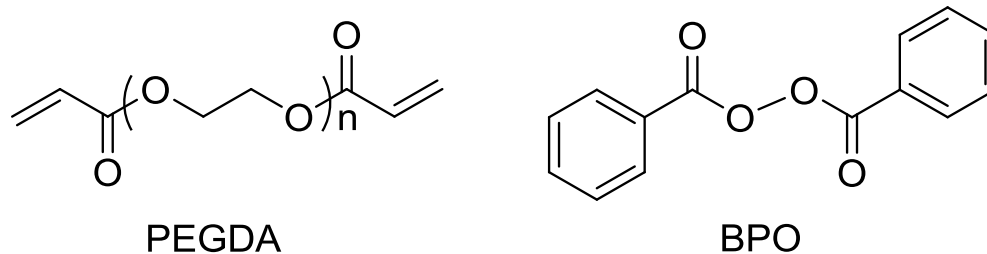
En la segunda parte, se incluyen los resultados de la PF del 2-fenoxietil acrilato (2-PEA) y con la incorporación del mismo azomonómero: metacrilato de (E)-2-(Etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etilo (MDR-1). En este estudio se realizó un análisis de los tipos de iniciador que se seleccionaron para la polimerización de este monómero, así como su justificación. También se presentan los resultados de la caracterización de los polímeros obtenidos, empleando las mismas técnicas que en la sección anterior.

La tercera parte aborda los resultados de la PF de un tercer monómero, el diacrilato etoxilado del bisfenol A (BPAEDA), el cual se copolimerizó por separado, en presencia de dos tipos diferentes de azo-monómeros: el metacrilato de (E)-2-(Etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etilo (MDR-1) y el metacrilato de (E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ilo (4PEGMAN), que es

derivado del colorante RED-PEG-4.<sup>55</sup> Para la polimerización de este monómero se utilizó un iniciador del tipo líquido iónico, persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS). Se discuten los resultados obtenidos, así como la caracterización, previamente mencionada y los estudios de propiedades ópticas no lineales. Finalmente, como productos de este proyecto de investigación se publicaron tres artículos en la revista “Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry”, de los cuales se incluyen dos en esta tesis (ver apéndice) y otro está en proceso de publicación.

### **5.1 PF DEL DIACRILATO DE POLI(ETILENGLICOL) (PEGDA).**

El primer paso fue la polimerización frontal (PF) del PEGDA. Para ello, fue necesario determinar el tipo y la cantidad de iniciador capaz de autopropagar un frente de polimerización estable con las siguientes características: a) que no se extinga, b) que no provoque que el reactor (en este caso el tubo de ensaye) estalle debido a la alta concentración del mismo en la mezcla y c) que no produzca burbujas durante la polimerización. La elección del iniciador es una de las variables más importantes en la PF puesto que de ésta dependerán las propiedades térmicas y ópticas del polímero obtenido. Para este monómero, el iniciador que se seleccionó fue el peróxido de benzoilo (BPO), que es uno de los iniciadores más utilizados en la polimerización por radicales libres. En la Figura 5.1 se muestra la estructura del BPO, así como la del monómero PEGDA.



**Figura 5.1.** Estructuras del monómero PEGDA e iniciador BPO.

Una vez determinado el iniciador se varió su concentración para polimerizar el PEGDA. Los valores experimentales obtenidos se presentan en la Tabla 5.1. Con la concentración del iniciador BPO, se determinaron tanto la velocidad del frente de propagación ( $V_f$ ) como la temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de polimerización. Como era de esperarse, estos valores aumentan si la concentración de iniciador aumenta y disminuyen si la concentración disminuye. Esto se debe a que a mayor concentración de iniciador hay más formación de radicales libres lo que acelera el proceso de polimerización. Sin embargo, es bien sabido que con una mayor cantidad de radicales iniciadores las cadenas de polímero serán más cortas, puesto que hay una mayor cantidad de sitios reactivos lo que provoca que la distribución de los pesos moleculares sea más amplia. Esto conduce a la formación de polímeros de bajo peso molecular (en algunos casos oligómeros) y valores de polidispersidad más altos.

**Tabla 5.1.** Resultados de  $V_f$  y  $T_{max}$  en la PF del PEGDA, variando la concentración de iniciador BPO.

Muestra	PEGDA (mmol)	BPO (mol-%)	$V_f$ (cm·min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)
1	17.5	0.6	0.68	150
2	17.5	1.2	1.00	158
3	17.5	2.4	1.32	161
4	17.5	4.7	1.40	158
5	17.5	7.1	1.90	168
6	17.5	12.1	<b>ND</b>	<b>ND</b>

**ND.** No se determinó. Debido a la elevada concentración de iniciador BPO, el tubo explotó y no fue posible determinar la  $V_f$  ni la  $T_{max}$ .

En cuanto a los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y conversión de monómero en polímero se refiere, éstos se obtuvieron mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (ver apartado 4.2, de la parte experimental). Los resultados se encuentran reportados en la Tabla 5.2. Se puede observar que los datos se encuentran entre -20 y -26 °C, que para el caso de aplicaciones de NLO, no resultaron ser del todo buenos, debido a que se necesitan polímeros con valores altos de  $T_g$ . Esto se hace para evitar que cuando se incorporan los cromóforos, éstos sufran una desorientación a causa de la temperatura del haz del láser:

**Tabla 5.2.** Valores de  $T_g$  y conversión en la PF del PEGDA, variando la concentración de iniciador BPO..

Muestra	PEGDA (mmol)	BPO (mol-%)	$T_g$ (°C)	Conversión (%)
1	17.5	0.6	-21	98
2	17.5	1.2	-24	94
3	17.5	2.4	-20	85
4	17.5	4.7	-25	95
5	17.5	7.1	-26	84
6	17.5	12.1	<b>ND</b>	<b>ND</b>

### 5.1.1 Obtención del copolímero PEGDA/MDR-1 vía PF.

La copolimerización del PEGDA con el comonomero azoico MDR-1 se llevó a cabo de la siguiente manera: de la tabla 5.1 se determinó la concentración de iniciador BPO necesaria para polimerizar la matriz de PEGDA. Originalmente se seleccionó la concentración de BPO de 0.6 mol-%, sin embargo se observó que no propagaba ni autosostenía frentes de polimerización cuando la concentración de MDR-1 era muy elevada, debido a la baja reactividad del iniciador en presencia del azomonómero. Sin embargo, al aumentar la concentración de BPO a 2.4 mol-%, esta cantidad si permitió la copolimerización con una mayor concentración de MDR-1. Con la concentración de iniciador establecida se varió la cantidad del comonomero azoico MDR-1 en la disolución hasta determinar el intervalo de concentraciones mínima y máxima con los que se pudieron obtener frentes de propagación estables y capaces de autosostenerse. Pues es bien sabido que los azomonómeros presentan una menor reactividad al ser polimerizados en

presencia de iniciadores radicalarios tales como el BPO.<sup>66</sup> Los resultados se presentan en la tabla 5.3.

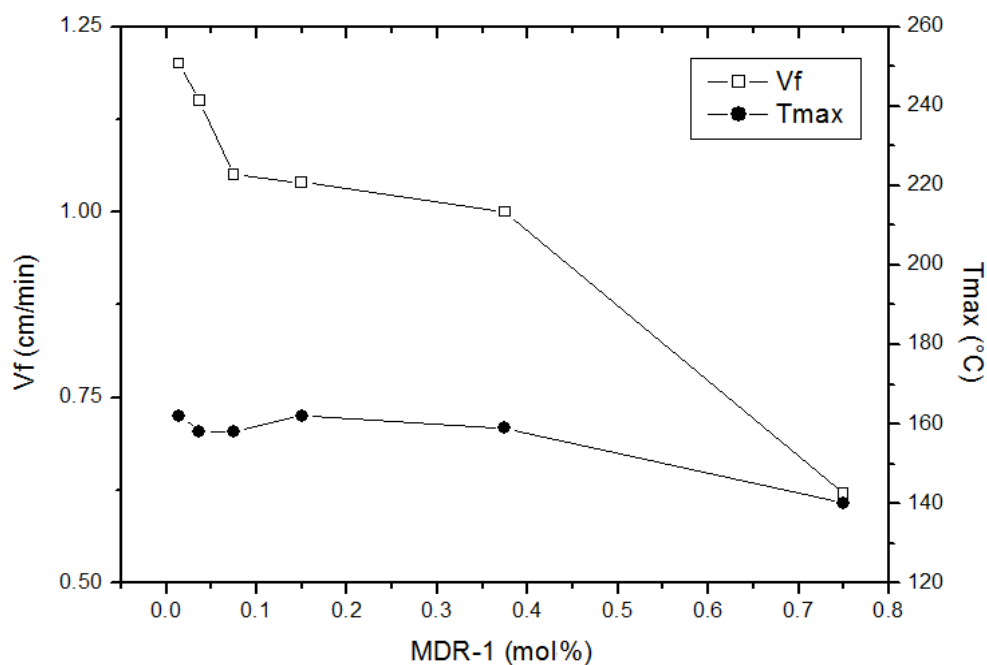
**Tabla 5.3.** Valores de  $V_f$ ,  $T_{max}$  y conversión en la PF del copolímero PEGDA/MDR-1, variando la concentración del MDR-1. [BPO = 2.4 mol-%].

Muestra	PEGDA (mmol)	MDR-1 (mol-%)	$V_f$ (cm·min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	Conversión (%)
1-M	17.5	0	1.32	161	85
2-M	17.5	0.015	1.20	162	88
3-M	17.5	0.037	1.15	158	83
4-M	17.5	0.075	1.05	158	95
5-M	17.5	0.15	1.04	162	90
6-M	17.5	0.38	1.00	159	91
7-M	17.5	0.75	0.62	140	90
8-M	17.5	1.51	<b>NP</b>	<b>NP</b>	<b>NP</b>

**NP.** No se propagó. Debido a la alta concentración del comonomero MDR-1, el frente no se autopropagó y no fue posible calcular la  $V_f$  ni la  $T_{max}$ .

En la Figura 5.2 se presenta la gráfica de la velocidad del frente de propagación y temperatura máxima en función de la concentración del azomonómero MDR-1. Como era de esperarse, al incrementar la concentración del azomonómero, los valores de la velocidad de propagación del frente y la temperatura máxima de polimerización disminuyen hasta que el frente de propagación se inhibe por completo. Tochina y colaboradores estudiaron la disminución de reactividad de los azomonómeros con iniciadores radicalarios y explican que ésta disminución se puede deber a la formación de un complejo entre el azocompuesto y el radical

peróxido y a la posible regeneración del azocompuesto en las reacciones subsecuentes del complejo.<sup>66</sup>



**Figura 5.2.**  $V_f$  y  $T_{max}$  en la PF del copolímero PEGDA/MDR-1, en función de la concentración de MDR-1. [BPO = 2.4 mol-%].

### 5.1.2. Análisis térmico de los copolímeros PEGDA/MDR-1.

La conversión porcentual cuantitativa de los copolímeros se determinó a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La fórmula empleada para este cálculo es:

$$Conversión (\%) = \left[ 1 - \left( \frac{\Delta H_r}{\Delta H_t} \right) \right] \times 100 \quad (5.1)$$

Tomando como ejemplo de cálculo el termograma de la figura 5.3,  $\Delta H_t$  representa la entalpía total de polimerización de una muestra que se polimerizó en el equipo

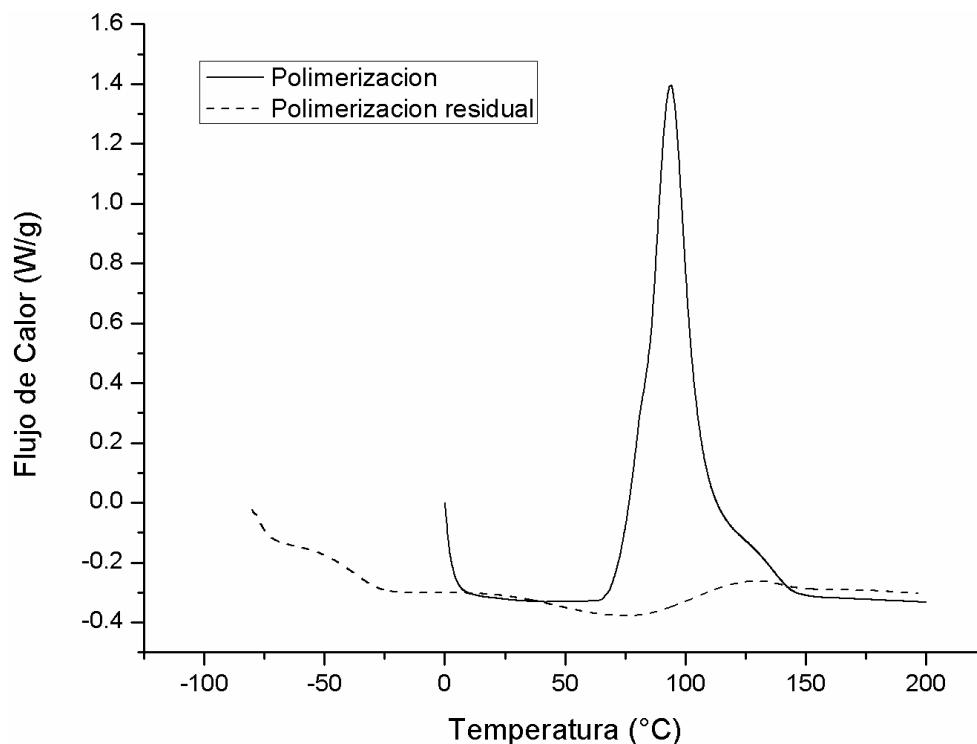


de DSC y cuyo valor fue de  $\Delta H_t = 240.1 \text{ J/g}$ , que en este caso corresponde al área bajo la curva de la exoterma en línea continua.

Por otra parte,  $\Delta H_r = 24.81 \text{ J/g}$  y representa a la entalpía residual de polimerización, la cual se determinó a partir del primer calentamiento de una muestra obtenida a través de PF, y corresponde al área bajo la curva de la exoterma en línea punteada.

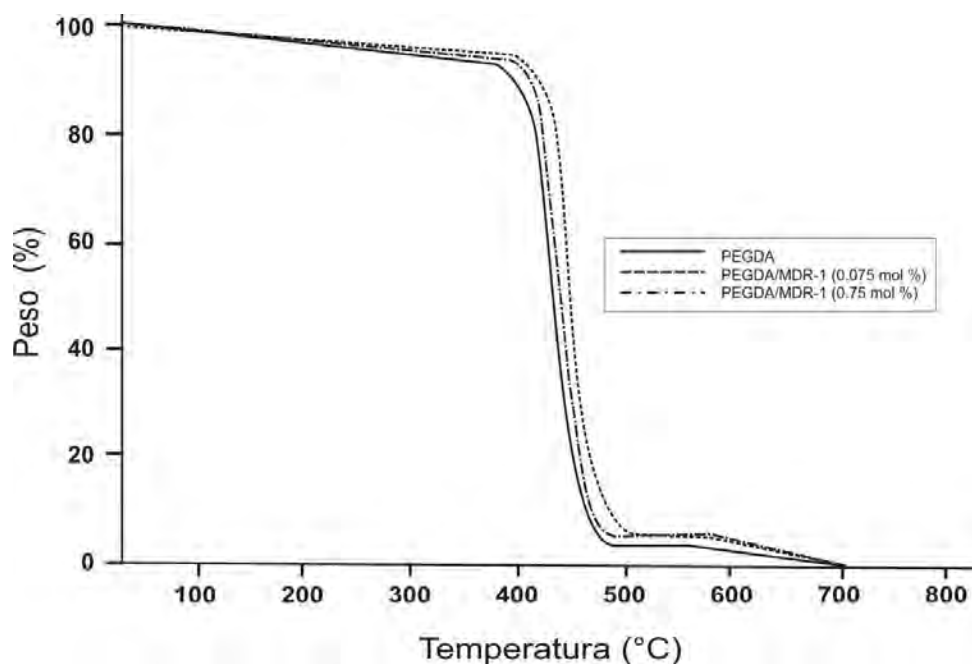
Aplicando la ecuación (5.1) el valor de conversión para este caso fue de:

% Conversión = 90%



**Figura 5.3.** Termograma DSC con la que se determinó la conversión del copolímero PEGDA/MDR-1 [BPO=2.4 mol%].

La estabilidad térmica de los copolímeros se obtuvo mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras sintetizadas vía la PF. De manera representativa en el termograma de la Figura 5.4 se muestra el análisis realizado a la matriz de p(PEGDA) y a dos copolímeros con diferente contenido de MDR-1 en su estructura. Como ya se demostró previamente, las polimerizaciones ocurren con pequeñas concentraciones del azomonómero MDR-1, es por ello que las curvas obtenidas son muy similares tanto para los copolímeros como para la matriz de p(PEGDA). Inclusive, la incorporación de este azomonómero no afecta significativamente la estabilidad térmica de la matriz de p(PEGDA), aunque la cantidad del azomonómero se haya incrementado hasta 0.75% mol.



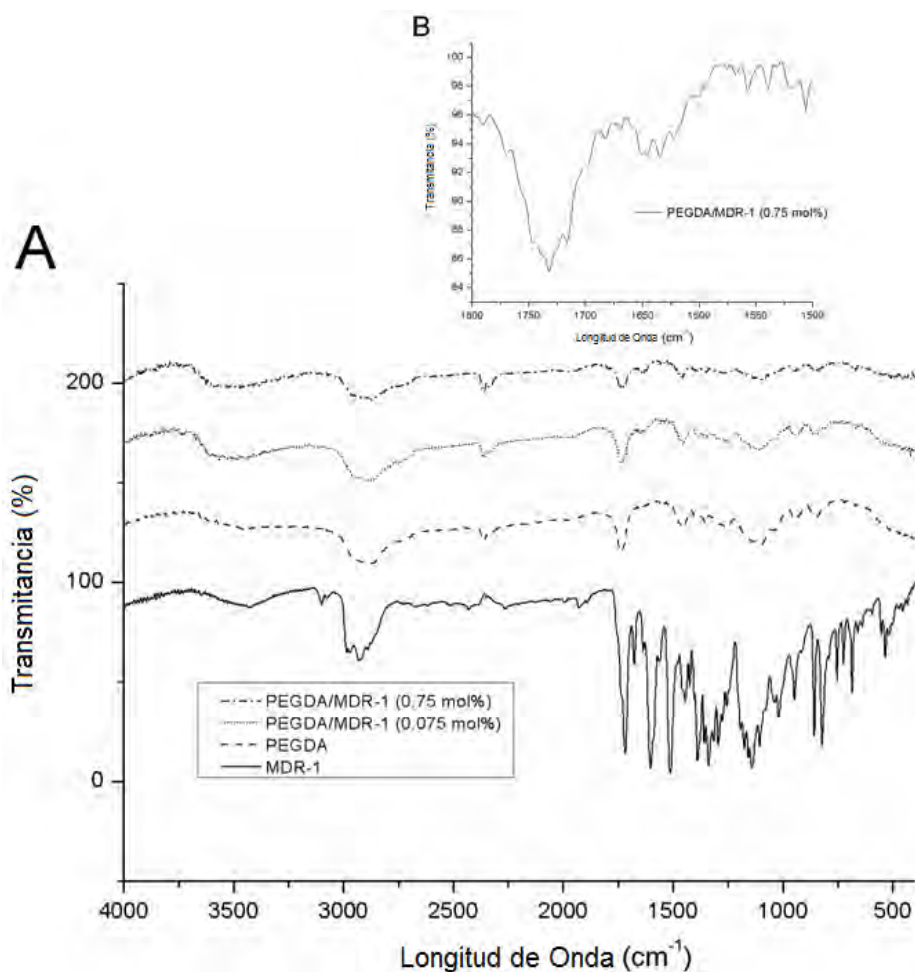
**Figura 5.4.** Termograma de TGA para determinar la estabilidad térmica de la matriz de p(PEGDA) y los copolímeros PEGDA/MDR-1 [0.075 y 0.75% mol].

### 5.1.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros PEGDA/MDR-1.

Los espectros de infrarrojo (FTIR) del monómero MDR-1, de la matriz de PEGDA y de los copolímeros PEGDA/MDR-1 se pueden observar en la Figura 5.5. Las bandas características del monómero MDR-1 son: IR (KBr):  $\nu = 3090$  (s, C-H aromático y vinílico), 2961 (s, CH<sub>2</sub>), 2924 (s, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>), 1727 (s, C=O), 1603 (s, C=C aromático), 1516 (s, NO<sub>2</sub>), 1447 (s, N=N), 1378, 1337 (s, C-O del éster), 1261 (s, C-N), 1099 (s, O-CH<sub>2</sub>), 856 (fuera del plano, =CH<sub>2</sub> vinílico), 802 (fuera del plano, =C-H aromático) cm<sup>-1</sup>.

Por otro lado, el espectro FTIR del polímero p(PEGDA) exhibe las bandas características en los valores de  $\nu = 2896$  (s, CH<sub>2</sub>), 1743 (s, C=O), 1267 (s, C-O éster) y 1116 (s, O-CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.

En el caso de los espectros FTIR de los copolímeros PEGDA/MDR-1, al analizar el espectro del copolímero con 0.75 %-mol de MDR-1 se puede observar una serie de bandas a 2910 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1741 (s, C=O), 1652 (s, C=C aromático), 1268 (s, C-O éster) y 1112 (s, O-CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. Debido a que la concentración de MDR-1 es muy baja respecto a la de la matriz p(PEGDA), la visualización de las bandas amino (R<sub>2</sub>N), nitro (NO<sub>2</sub>) y azo (N=N) es muy complicada. Sin embargo, la presencia de la banda a 1652 cm<sup>-1</sup>, debida a los anillos fenilo de las unidades del azobenceno, la cual no está presente en el espectro FTIR de la matriz polimérica de p(PEGDA), confirma la incorporación del azomonómero MDR-1 en la estructura del copolímero.



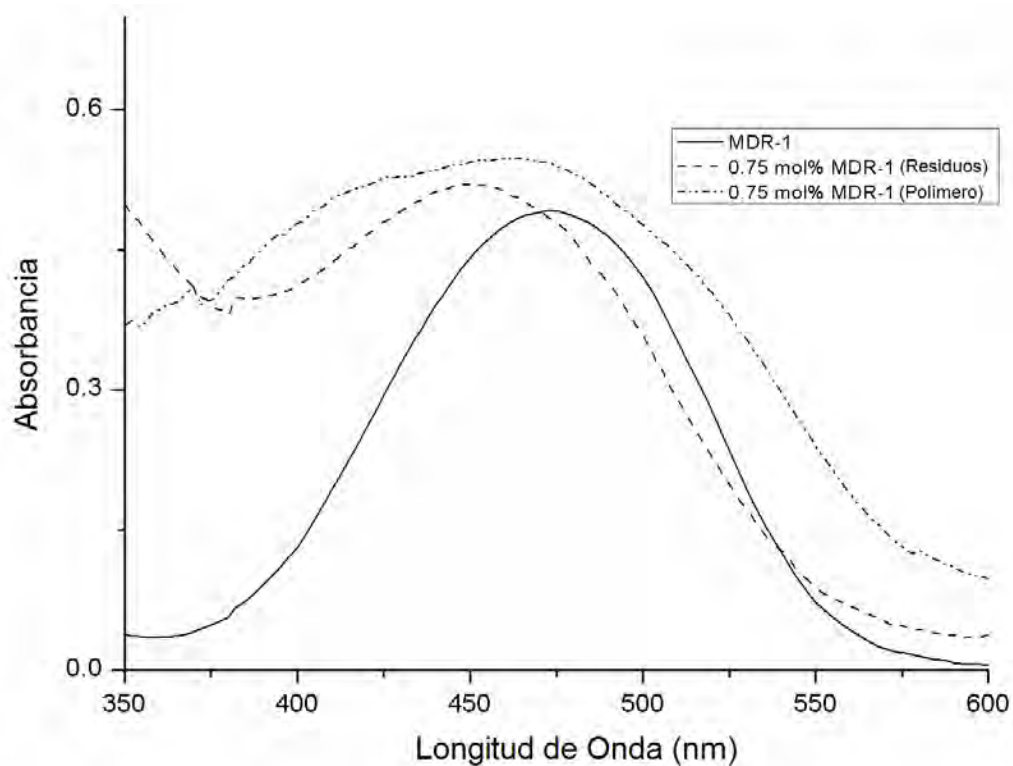
**Figura 5.5. a)** Análisis FTIR de la matriz de p(PEGDA) y los copolímeros con diferentes concentraciones de MDR-1 [0.075 y 0.75 %-mol]. **b)** Para un mejor análisis, se incluye una amplificación del espectro FTIR del copolímero PEGDA/MDR-1 [0.75 % mol].

En cuanto a las propiedades ópticas de los copolímeros, estas se estudiaron mediante la espectroscopia UV-vis. Todos los polímeros exhibieron una banda de absorción máxima entre 450 y 470 nm, cuya intensidad aumentó con el contenido del azobenceno.

Para efectos de este trabajo, se hizo una comparación entre los espectros de absorción del copolímero de PEGDA/MDR-1 [0.75 % mol], con el monómero MDR-1 y los oligómeros solubles que se aislaron en la extracción soxhlet. Como

puede observarse en la Figura 5.6, el espectro de absorción del monómero MDR-1 en una solución de  $\text{CHCl}_3$  muestra una banda de absorción máxima bien definida a  $\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$ , como otros azobencenos amino-nitro sustituidos que pertenecen a la categoría de pseudoestilbenos de acuerdo a la clasificación de Rau.<sup>43</sup> De manera análoga, el oligómero presenta una banda bien definida a  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$ , la cual está desplazada hipsocrómicamente 21 nm respecto al monómero correspondiente. Es debido a este efecto que se demuestra la presencia de agregados-H, los cuales son interacciones paralelas entre los grupos azobenceno en el oligómero.

Por otro lado, el copolímero con 0.75 % mol exhibe una banda de absorción muy ensanchada y centrada a  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ; es decir, 13 nm desplazada hacia el azul cuando se compara con el monómero. Sin embargo, la presencia de una banda adicional a 415 nm y la de un hombro discreto a 510 nm demuestra la presencia de agregados-H y trazas de agregados-J respectivamente.<sup>56,67</sup> Es bien sabido que los polímeros que contienen azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor tienden a formar pares antiparalelos para alcanzar una cierta neutralidad y estabilidad. Este comportamiento ha sido reportado previamente en otros azopolímeros.<sup>67</sup> En conclusión, de acuerdo a los espectros UV-vis de la Figura 5.6, el copolímero PEGDA/MDR-1 (0.75 % mol) muestra la presencia de agregación H, la cual no se detectó en el caso del monómero MDR-1, lo que es una prueba de la incorporación del cromóforo azobenceno en la matriz de p(PEGDA).

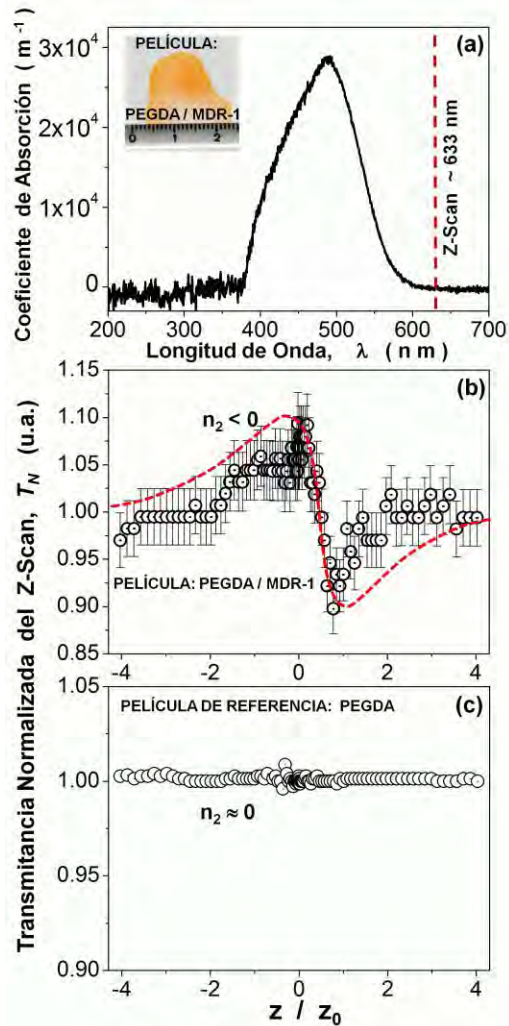


**Figura 5.6.** Espectros UV del azomonómero MDR-1 y del copolímero PEGDA/MDR-1 con la más alta concentración de azomonómero [0.75 % mol] [BPO = 2.4 % mol].

#### 5.1.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros PEGDA/MDR-1.

Respecto a las propiedades ópticas no lineales de los copolímeros obtenidos y dada su naturaleza amorfa, se seleccionó la muestra PEGDA/MDR-1 con la mayor concentración del monómero azoico (0.75 % mol) para su caracterización cúbica de NLO. El espesor de la película, la cual se preparó entre 2 vidrios, fue de aproximadamente 27  $\mu\text{m}$ . La Figura 5.7(a) muestra los coeficientes de absorción no lineales evaluados en el rango del visible para estas muestras. Incluso, la ley de Lambert-Beer se aplica para estas películas semitransparentes, lo que permite una interpretación adecuada de los datos y hace de este copolímero un candidato potencial en aplicaciones ópticas. De esta misma figura, es posible concluir que el

valor máximo de absorción se encuentra entre 400 y 580 nm, lo que indica una conjugación adicional de los electrones- $\pi$  deslocalizados. Esta hipótesis se estudió a través de experimentos de NLO empleando la técnica de Z-scan. En el marco de esta teoría, la excitación del haz del láser disponible para estos experimentos ( $\lambda_{Z\text{-Scan}} = 632.8$  nm) también está representada en esta misma figura con una línea vertical punteada. A este valor de longitud de onda ocurre el mínimo de absorción, lo que permite las caracterizaciones NLO no resonantes de la muestra y es un parámetro muy importante cuando se trabaja con materiales orgánicos que presentan un valor bajo de  $T_g$ . De hecho, se evaluó un coeficiente de absorción lineal del orden aproximado de  $\alpha_0 = 59.13$  m<sup>-1</sup> para este copolímero, en el intervalo de  $\lambda_{Z\text{-Scan}}$  estudiado. Este valor obtenido es muy útil para determinar la refracción no lineal y los coeficientes de absorción de acuerdo a la técnica de Z-scan. Además, se determinó el índice de refracción lineal de este copolímero, cuyo valor aproximado fue de  $n_0 = 1.5738$ , mayor que el del aire que es de  $n_0 = 1.00$ .



**Figura 5.7.** Medidas lineales y de NLO obtenidas para la matriz de p(PEGDA) y el copolímero PEGDA/MDR-1 [MDR-1 = 0.75 % mol] en película. **a)** Coeficientes de absorción de la película del copolímero PEGDA/MDR-1 evaluado en el espectro del visible; **b)** Datos de Z-scan y ajuste teórico, línea punteada, obtenidos para la película del copolímero PEGDA/MDR-1 y **c)** datos de Z-scan obtenidos para la matriz de p(PEGDA) con las mismas condiciones experimentales.

Las medidas de Z-scan para la película del copolímero PEGDA/MDR-1 se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los efectos no lineales de esta muestra se describen en la Figura 5.7(b/c). Se realizó un ajuste teórico para evaluar tanto las propiedades no lineales de absorción como las refractivas de la muestra. La respuesta NLO del copolímero se caracterizó por una variación en los planos de entrada de la polarización del sistema del láser He-Ne para estudiar las asimetrías



microscópicas del material o las anisotropías a través de la estructura de la muestra. En términos generales, ya que todas las medidas de NLO se llevaron a cabo con diferentes estados de polarización del láser (desde 0 hasta 90°: polarización s hasta polarización p respectivamente) y las curvas obtenidas son muy similares en cada muestra, las estructuras en la película no exhiben un comportamiento anisotrópico significativo, lo que confirma su naturaleza amorfa. Esto es debido a que solo los cristales líquidos presentan anisotropía. Como en el copolímero hay pocas estructuras mesogénicas, podemos deducir que no se trata de un cristal líquido. Por otra parte, la curva Z-scan de la muestra de referencia de la matriz de p(PEGDA), la cual es altamente transparente y se representa en la Figura 5.7(c), muestra una insignificante refracción y absorción no lineales si se compara con la curva obtenida para la muestra del copolímero, sometida a la misma potencia del láser.

El ajuste teórico de los datos de transmisión Z-scan obtenidos (línea continua) también se aprecian en la Figura 5.7(b). Dicho ajuste permitió evaluar un coeficiente de refracción NLO negativo cuyo valor es  $\gamma = -2.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  ó el índice de refracción  $n_2 = -8.057 \times 10^{-4} \text{ esu}$  (esu = unidades electrostáticas) y un coeficiente de absorción NLO de valor  $\beta = +8.69 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ . Los valores obtenidos para la relación  $\gamma/n_2$  son varios órdenes de magnitud mayores que los observados en sustratos de vidrio o en el material de referencia más comúnmente utilizado: el CS<sub>2</sub>, cuyo valor es  $+1.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$  (Z-scan a un valor de  $\lambda = 10.6$

$\mu\text{m}$ ), lo que sirve como parámetro para estimar los valores de las propiedades NLO obtenidas para estos copolímeros.

## **5.2. PF DEL 2-FENOXIETIL ACRILATO (2-PEA).**

En esta parte del proyecto de investigación se llevó a cabo la PF del monómero 2-fenoxietil acrilato (2-PEA, Figura 4.1). El primer objetivo fue determinar el tipo de iniciador para polimerizar este monómero, puesto que al utilizar BPO se obtenía una pieza con burbujas y porosa además de un frente de propagación inestable; por lo que se buscaron otros iniciadores como alternativas para resolver estos problemas. Las pruebas preliminares se realizaron con BPO, además de utilizar terbutil peroxineodecanoato (Trigonox-23, Tx-23) y los líquidos iónicos: persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) y persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS) Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4.

Como se puede observar en los resultados de esta tabla, la cantidad de líquidos iónicos que se necesita es más pequeña comparada con los otros iniciadores. Además, con el BPO y el Tx-23, las muestras obtenidas presentaban defectos estructurales o el frente de propagación no fue capaz de autosostenerse. Por estas razones se eligieron estos iniciadores, con los cuales durante esta etapa del proyecto, se hizo un estudio comparativo para determinar lo siguiente: a) cuál de los dos podría ser un mejor iniciador, b) estimar la mínima cantidad necesaria del mejor iniciador, c) qué iniciador era capaz de autosostener un frente de propagación, y d) qué iniciador proporcionaba las mejores propiedades térmicas,

ópticas y NLO a los polímeros y copolímeros obtenidos, entendiendo este punto como la obtención de muestras sin la presencia de defectos estructurales que impidan, sobretodo, la caracterización óptica de los materiales (burbujas, frente de propagación que se extinga, etc).

**Tabla 5.4.** Valores de conversión en la PF del monómero 2-PEA utilizando diferentes iniciadores.

Iniciador	Concentración (mol-%)	2-PEA (mmol)	Conversión (%)
BPO	0.79	52	<b>ND</b>
Tx-23	1.29	52	<b>ND</b>
TBPPS	0.068	52	98
TETDPPS	0.04	52	90

En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de la polimerización del 2-PEA con ambos líquidos iónicos (TBPPS y TETDPPS). Cuando se utiliza el iniciador TBPPS, el porcentaje de conversión de monómero en polímero disminuye al aumentar la concentración del iniciador y los valores de la velocidad del frente y la temperatura máxima alcanzada aumentan. Además, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) permanece prácticamente constante con valores entre 12 y 14 °C.

En contraste, cuando se utiliza TETDPPS como iniciador, la concentración que se utiliza es menor que en el caso precedente. Asimismo, el porcentaje de conversión aumenta y los valores de  $T_g$  disminuyen unos cuantos grados centígrados (3 °C en promedio), comparados con el caso anterior, lo que posiblemente se debe a un efecto plastificante provisto por este iniciador.

Para obtener más datos relativos a la eficiencia de polimerización de ambos iniciadores, también se llevó a cabo la PF del PEGDA con estos dos líquidos iónicos. Los resultados (Tabla 5.6) confirmaron la misma tendencia que para el caso de la polimerización del 2-PEA: a) se requirieron menores cantidades de iniciador, b) el frente fue capaz de autosostenerse y c) no hubo formación de burbujas durante el proceso de polimerización. Del mismo modo, los valores de  $V_f$  y  $T_{max}$  aumentaron al incrementar la concentración del iniciador. Esto puede deberse a que al tener los líquidos iónicos altos pesos moleculares se utilizan menores cantidades. Al ser menor la concentración requerida, la cantidad de radicales iniciadores disminuye y con ello la conversión de monómero en polímero aumenta, lo que conduce a un incremento en la magnitud de las variables antes mencionadas ( $V_f$  y  $T_{max}$ ).

**Tabla 5.5.** Resultados de la PF del 2-PEA variando la concentración de los líquidos iónicos TBPPS y TETDPPS utilizados como iniciadores.

Muestra	2-PEA (mmol)	Iniciador (%-mol)	$V_f$ ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conversión (%)
<b>TBPPS</b>						
1-B	52	0.068	0.74	152	14	98
2-B	52	0.135	1.19	175	13	97
3-B	52	0.27	1.65	184	13	96
4-B	52	0.54	2.27	195	12	94
5-B	52	0.81	2.75	200	12	92
<b>TETDPPS</b>						
1-E	52	0.04	0.54	142	7	90
2-E	52	0.08	0.97	166	10	95
3-E	52	0.16	1.27	178	12	96
4-E	52	0.32	1.63	188	12	99
5-E	52	0.41	1.98	191	9	99

**Tabla 5.6.** Resultados de la PF del PEGDA variando la concentración de los líquidos iónicos TBPPS y TETDPPS utilizados como iniciadores.

Muestra	PEGDA (mmol)	Iniciador (%-mol)	$V_f$ (cm·min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversión (%)
<b>TBPPS</b>						
P-1	17.5	0.2	0.44	125	-28	97
P-2	17.5	0.4	0.75	144	-27	78
P-3	17.5	0.8	1.16	155	-21	94
P-4	17.5	1.6	1.3	157	-20	96
P-5	17.5	2.4	1	150	-29	88
<b>TETDPPS</b>						
P-6	17.5	0.5	0.46	133	-29	94
P-7	17.5	1	0.72	141	-28	88
P-8	17.5	1.5	0.87	149	-25	88
P-9	17.5	2.5	1.12	154	-27	88

### 5.2.1. PF del copolímero 2-PEA/MDR-1.

En la Tabla 5.7 se muestran los resultados de la PF del copolímero 2-PEA/MDR-1 utilizando ambos líquidos iónicos. Como era de esperarse, la velocidad del frente de propagación, la temperatura máxima, la temperatura de transición vítrea y la conversión disminuyen al aumentar la concentración del azomonómero MDR-1. Como ya se ha comentado previamente, esto se puede deber a la menor reactividad de los monómeros azoicos con iniciadores utilizados en la polimerización radicalaria.<sup>66</sup> En cuanto a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), cuando se utiliza TBPPS como iniciador su valor disminuye debido al posible efecto plastificante del MDR-1. Incluso, cuando se utiliza el líquido iónico

TETDPPS, la  $T_g$  tiene un valor mucho menor (debido a los efectos del propio iniciador y del monómero MDR-1). Finalmente, la conversión también disminuye; sin embargo, para el caso del TETDPPS los valores de conversión se mantienen prácticamente constantes, aún cuando aumente la concentración del azomonómero MDR-1. Estos resultados son indicios de que el TETDPPS podría funcionar de manera más eficiente como iniciador radicalario, en comparación con el TBPPS.

**Tabla 5.7.** Resultados de la PF del copolímero 2-PEA/MDR-1 variando la concentración de MDR-1 [TBPPS = 0.068 %-mol, TETDPPS = 0.04 % mol].

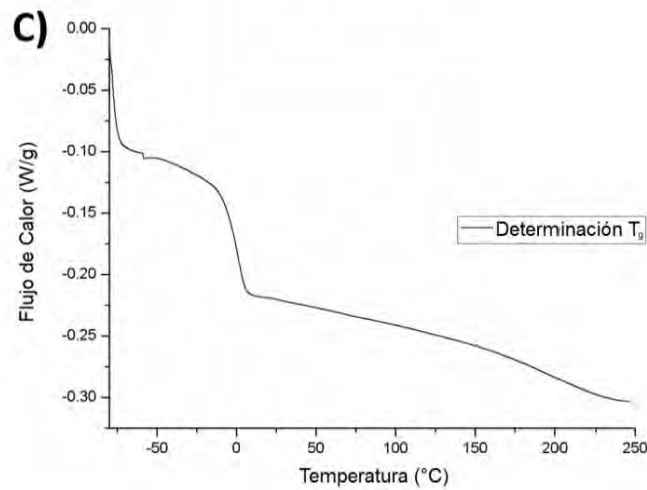
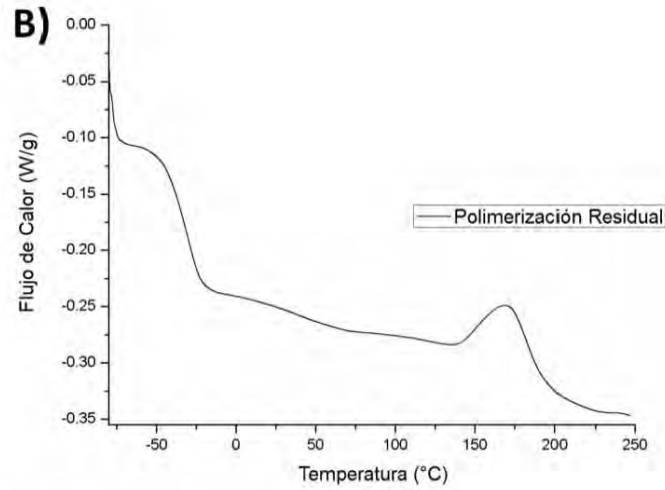
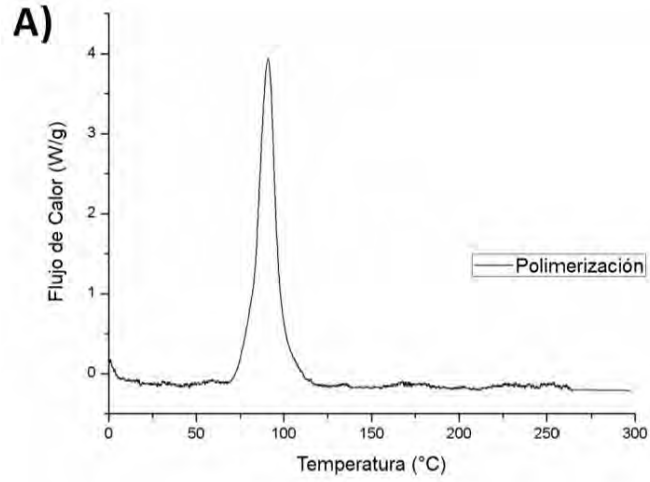
Muestra	2-PEA (mmol)	MDR-1 (%-mol)	$V_f$ ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conversión (%)
<b>TBPPS</b>						
1-BM	52	0	0.74	152	14	96
2-BM	52	0.005	0.78	154	10	96
3-BM	52	0.013	0.72	151	9	93
4-BM	52	0.025	0.73	149	10	95
5-BM	52	0.05	0.58	144	3	88
6-BM	52	0.13	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<b>TETDPPS</b>						
1-EM	52	0	0.54	142	7	90
2-EM	52	0.005	0.69	154	12	96
3-EM	52	0.013	0.62	147	0	94
4-EM	52	0.025	0.58	143	1	95
5-EM	52	0.05	0.59	141	0	94
6-EM	52	0.13	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>

### **5.2.2. Análisis térmico de los copolímeros 2-PEA/MDR-1.**

Las propiedades térmicas de los copolímeros fueron evaluadas a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 5.8 se ejemplifica el cálculo de los valores de conversión, los cuales son cuantitativos y se determinaron, de la misma forma que para el caso de los copolímeros de PEGDA/MDR-1 (ver apartado 5.1.2), a través de la ecuación 5.1.

El valor de conversión para el copolímero 2-PEA/MDR-1 con el mayor contenido de azomonómero MDR-1 (0.5 %-mol) en su estructura fue de 94%. Este se determinó a partir de la primera corrida de calentamiento de la muestra del copolímero en la DSC. El valor de  $T_g$  se observó a 0 °C y se determinó del segundo calentamiento de este copolímero en la DSC. Este valor de  $T_g$  hace muestra que el azomonómero confiere características plastificantes al copolímero, como se demostró en los resultados de la Tabla 5.5.



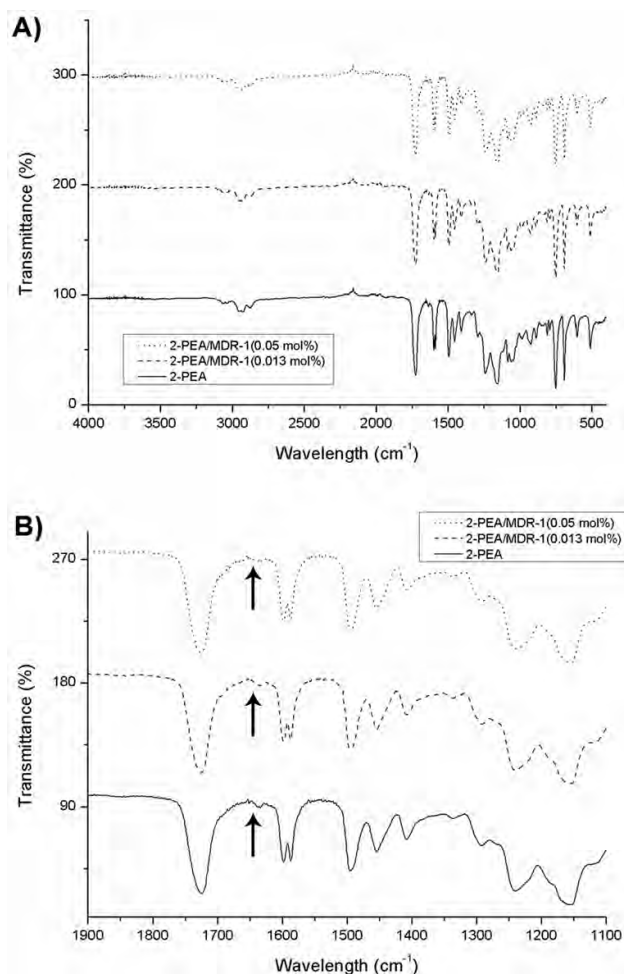


**Figura 5.8.** Termogramas de: **a)** polimerización del copolímero 2-PEA/MDR-1 (0.05 %-mol,  $\Delta H_f$ ); **b)** polimerización residual del copolímero ( $\Delta H_f$ ) y **c)**  $T_g$  del copolímero obtenido empleando TETDPPS [0.5 %-mol].

### 5.2.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros 2-PEA/MDR-1.

El espectro FTIR del monómero azoico MDR-1 y los copolímeros obtenidos se muestran en la Figura 5.9. Como ya se ha mencionado, las bandas del monómero MDR-1 se encuentran descritas en el apartado 5.1.3. Por su parte, las bandas más importantes en el espectro FTIR de la matriz de p(2-PEA) son:  $\nu = 2896$  (s, CH<sub>2</sub>), 1743 (s, C=O), 1267 (s, C-O éster) y 1116 (s, O-CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.

Para el caso de los espectros de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 con diferentes contenidos del monómero azoico, se tomó como referencia el copolímero con una concentración de MDR-1 = 0.5 % mol. En el espectro se pueden observar las bandas características en los siguientes valores de longitud de onda:  $\nu = 2910$  (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1741 (s, C=O), 1652 (s, C=C aromático), 1268 (s, C-O éster) y 1112 (s, O-CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. Ya que el contenido de MDR-1 en los copolímeros es muy bajo respecto a la matriz de p(2-PEA), es muy difícil visualizar las bandas correspondientes a los grupos azo (N=N), nitro (NO<sub>2</sub>) y amino (R<sub>2</sub>N). Sin embargo, la banda que se encuentra en 1652 cm<sup>-1</sup>, debida a los anillos fenilo de la matriz y las unidades del azobenceno y que es más intensa y amplia que en el espectro del p(2-PEA), sirve como confirmación de la incorporación del monómero MDR-1 en la estructura del copolímero.



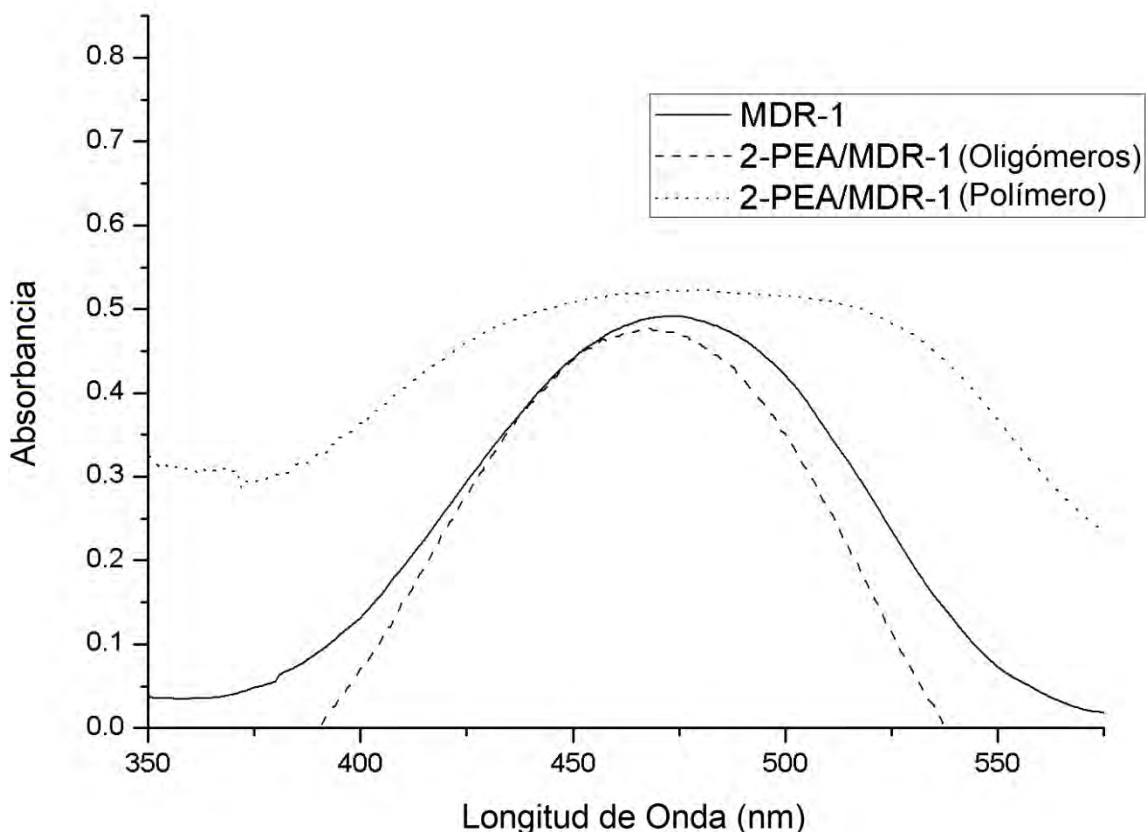
**Figura 5.9.** Análisis FTIR del polímero p(2-PEA) y los copolímeros con diferentes concentraciones de MDR-1 (0.013 y 0.05 %-mol). [TETDPPS = 0.5 %-mol].

En el caso de las propiedades ópticas de estos copolímeros, se hizo un análisis mediante espectroscopía UV-vis para el copolímero con la concentración más alta de MDR-1 (0.05 % mol). Los resultados se muestran en la Figura 5.10, en los cuales se aprecia que el copolímero exhibe un valor máximo de absorción alrededor de 470–480 nm.

Además, en esta figura se incluyen los espectros de absorción del monómero MDR-1 y los oligómeros solubles recolectados durante la extracción soxhlet. Para

el espectro del monómero azoico MDR-1 en solución de  $\text{CHCl}_3$ , se puede apreciar una banda máxima de absorción bien definida a  $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$ , como ocurre con otros azobencenos amino-nitro sustituidos. Análogamente, los oligómeros exhiben este valor máximo de absorción a  $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ , el cual sufre un desplazamiento hipsocrómico de 4 nm respecto al obtenido para el monómero MDR-1, lo que confirma la ausencia de monómero remanente durante el proceso de PF. Este sutil desplazamiento hacia el azul puede deberse a la presencia de agregados-H entre los grupos azobenceno en el oligómero.

Por otro lado, el copolímero con 0.05 % mol exhibe una banda de absorción ensanchada, que está centrada en un valor de  $\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$ , la cual tiene 10 nm de desplazamiento batocrómico en comparación con el monómero MDR-1. Asimismo, la presencia de dos hombros, uno a 432 nm y otro a 510 nm revelan la presencia de agregados-H (interacciones anti-paralelas) y trazas de agregados-J (interacciones cabeza-cola) respectivamente, los cuales no fueron observados en el espectro del monómero MDR-1.



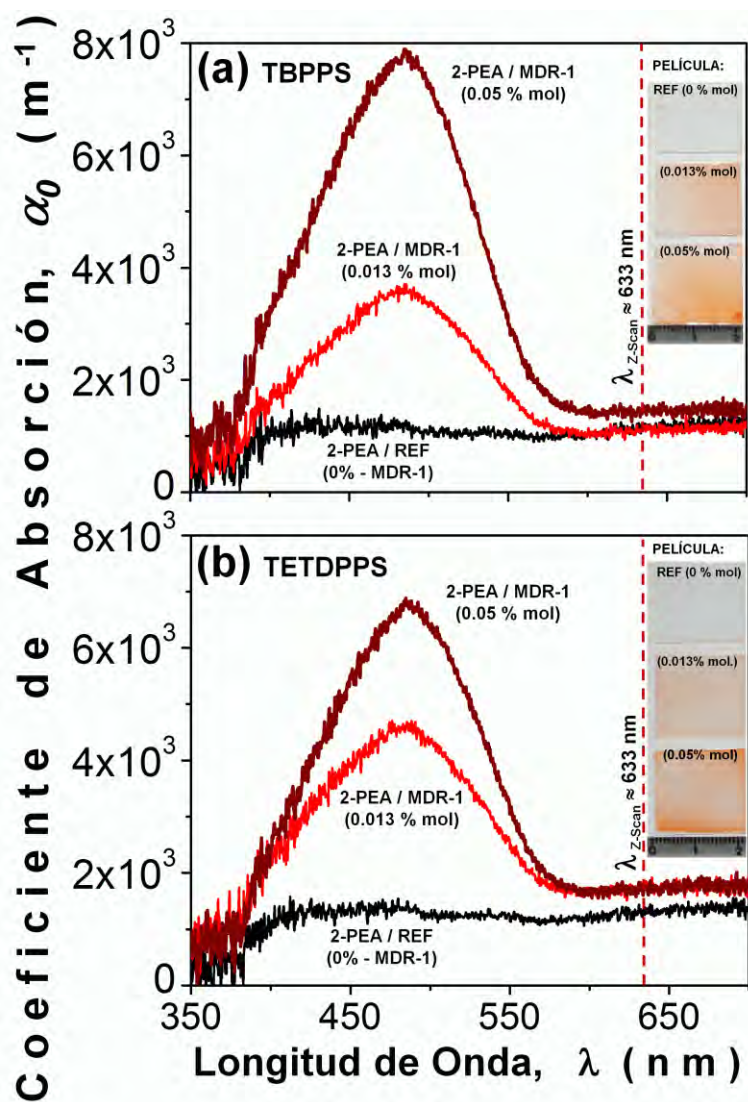
**Figura 5.10.** Espectros UV-vis del azomonómero MDR-1, los oligómeros solubles y el copolímero 2-PEA/MDR-1. [MDR-1 = 0.05 % mol], [TETDPPS = 0.5 % mol].

#### 5.2.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros 2-PEA/MDR-1.

Los coeficientes de absorción lineal de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 con diferentes concentraciones de monómero azoico (0.013 % mol y 0.05 % mol) fueron evaluados en la región del visible y se muestran en la Figura 5.11. El espesor de las películas, preparadas entre 2 vidrios, estuvo en el orden de los 80  $\mu\text{m}$  (ver los valores en la Tabla 5.8); es por esto que la ley de Lambert-Beer se aplica, ya que se trata de un sistema semitransparente que permite un correcto análisis de los datos. En esta misma figura, se puede observar que el mayor valor de absorción de los copolímeros ocurre entre 380 y 580 nm; mientras que la matriz

de p(2-PEA) no exhibe un valor de absorción significativo. Estos resultados confirman la incorporación de las unidades de MDR-1, utilizando ambos líquidos iónicos como iniciadores. A este hecho, se añade la conjugación de los electrones- $\pi$  deslocalizados debida a la alta concentración del azomonómero en los copolímeros. Con base en esta suposición se realizaron los experimentos de NLO empleando la técnica de Z-scan.

Para estos experimentos, la línea de excitación láser disponible tuvo un valor de  $\lambda_{Z\text{-Scan}} = 632.8$  nm, la cual se observa en la Figura 5.11 (línea vertical punteada). A esta longitud de onda tienen lugar las condiciones de más baja absorción; de hecho, los coeficientes de absorción lineal que se obtuvieron estuvieron en el orden de  $\alpha_0 = 1200\text{--}1800$  m<sup>-1</sup> (Tabla 5.8). Estos valores fueron muy útiles al momento de determinar los coeficientes no lineales de absorción y refracción mediante la técnica de Z-scan.



**Figura 5.11.** Comparación de los coeficientes de absorción lineal para la película de p(2-PEA) y los copolímeros 2-PEA/MDR-1 preparados con diferentes concentraciones de azomonómero (0.013 y 0.05 % mol): **a)** copolímero con iniciador TBPPS y **b)** copolímero con iniciador TETDPPS.

**Tabla 5.8.** Parámetros estructurales, lineales y cúbicos de NLO para las películas de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 con los iniciadores TBPPS y TETDPPS de acuerdo a las técnicas de UV-vis y Z-Scan (medidas realizadas a  $\lambda_{Z-Scan} = 632.8$  nm,  $S \approx 21\%$  y un intervalo de Rayleigh  $\approx 3.1$  mm).

Muestra	Concentración del Copolímero (%-mol)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Coefficiente de Absorción Lineal $\alpha_0$ @ $\lambda = 632.8$ nm	$\Delta\phi_0/\Delta\Psi_0$	Índice de Refracción NLO $\gamma / n_2$ $\times 10^{-10}$ [ $\text{m}^2 \text{W}^{-1}$ ] / $\times 10^{-3}$ [esu]	Coefficiente de Absorción NLO $\beta$ (TPA or SA) [ $\times 10^{-4} \text{mW}^{-1}$ ]
p(2-PEA) / RF (TBPPS)	100 : 0	84	1,240.7	- 1.12 / - 0.02	- 3.39 / - 1.27	- 1.20 (SA)
2-PEA / MDR-1 / LF (TBPPS)	100 : 0.05	82	1,541.7	- 1.50 / - 0.16	- 4.65 / - 1.74	- 9.84 (SA)
2-PEA / RF (TETDPPS)	100 : 0	90	1,250.6	- 0.98 / - 0.02	- 2.66 / - 1.01	- 1.11 (SA)
2-PEA / MDR-1 / LF (TETDPPS)	100 : 0.05	88	1,836.3	- 1.05 / 0.0	- 3.45 / - 1.30	0.0

Para las medidas de NLO a través de la técnica Z-scan, se utilizaron las películas de los copolímeros así como la de la matriz de p(2-PEA). Se realizó un ajuste teórico para evaluar las propiedades refractivas y de absorción no lineales de las muestras (Figura 5.12/a-f). La respuesta NLO de las muestras fue caracterizada en varios planos de entrada de la polarización del sistema del láser He-Ne para estudiar las asimetrías microscópicas del material o las anisotropías en la estructura de las muestras. Es muy importante destacar que las medidas se realizaron en diferentes puntos de las muestras para corroborar los resultados experimentales. De manera general, ya que todas las medidas de NLO se llevaron



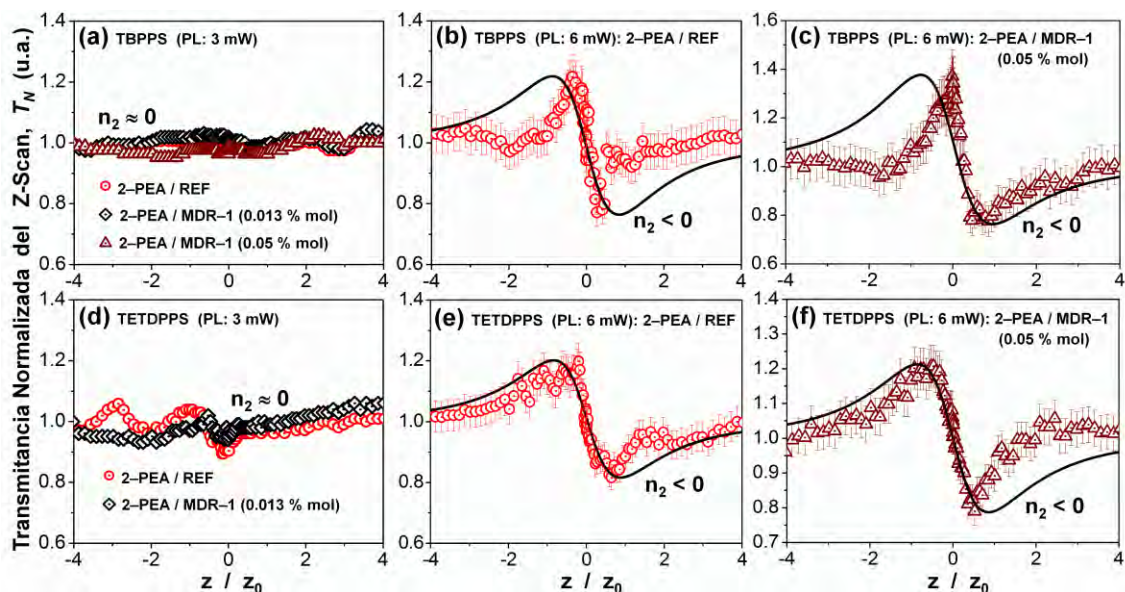
a cabo con diferentes estados de polarización del láser (desde 0 hasta 90° en polarizaciones *s* y *p* respectivamente) y las curvas obtenidas son muy similares para cada muestra. Las estructuras de las películas no reflejan un comportamiento anisotrópico significativo, lo que confirma la naturaleza amorfa de las películas.

Además, ya que todas las muestras presentan una  $T_g$  relativamente baja (alrededor de 10 °C), las curvas de Z-scan y los efectos de NLO relacionados sólo se pudieron obtener con valores bajos de intensidad del umbral del haz del láser; además, las medidas Z-scan de la matriz de p(2-PEA) y de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 presentaron un valor despreciable de los efectos no lineales de absorción y refracción con potencias del láser por debajo de 6 mW ( $n_2 = 0$ , véase Figuras 5.12/a y 5.12/d). Con una potencia del láser aproximada de 6 mW, las propiedades cúbicas de NLO son más evidentes. Tomando en cuenta la teoría desarrollada por Sheik-Bahae et al. y Liu et al.,<sup>68-73</sup> la respuesta refractiva no lineal de las muestras estudiadas se puede determinar mediante la distancia pico-valle en las curvas de transmitancia. Es por ello que en las películas de referencia del p(2-PEA) se observa que las propiedades refractivas de NLO son negativas y no se pueden despreciar para esta potencia del láser ( $n_2 < 0$ , ver las Figuras 5.12/b y 5.12/e). Al mismo tiempo, los copolímeros 2-PEA/MDR-1 (0.05 %-mol, ver las Figuras 5.12/c y 5.12/f) presentan coeficientes refractivos de NLO más fuertes (ver Tabla 5.8). Dado que los vidrios empleados para hacer las películas no contribuyen a los efectos de NLO, se supone que el incremento de

esta respuesta se debe a una exitosa incorporación del monómero MDR-1 en la matriz de p(2-PEA).

Como ya se había discutido anteriormente, el proceso de polimerización es más eficiente cuando se emplea TETDPPS y este hecho también fue comprobado con las medidas de NLO y sus correspondientes ajustes teóricos lineales, los cuales tuvieron una mejor correlación con los datos experimentales, cuyo resultado es la formación de una película más estable y homogénea. El ajuste teórico permitió evaluar coeficientes refractivos NLO con valores negativos en el rango de  $\gamma = -4.65 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (o  $n_2 = -1.74 \times 10^{-3}$  esu) y coeficientes de absorción NLO de  $\beta = -9.84 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$  (que corresponden a la película de 2-PEA/MDR-1 con TBPPS como iniciador y la concentración más alta de MDR-1 (0.05 % mol). Al igual que en el caso de la copolimerización de PEGDA/MDR-1, los valores obtenidos para la relación  $\gamma/n_2$  son mayores que los observados en sustratos de vidrio o en el material de referencia más utilizado, el CS<sub>2</sub>:  $+1.2 \times 10^{-11}$  esu (Z-scan a un valor de  $\lambda = 10.6 \text{ } \mu\text{m}$ ), lo que sirve como parámetro para estimar los valores de las propiedades NLO obtenidas para estos copolímeros.

Finalmente, el signo negativo de los coeficientes  $\beta$  indica la naturaleza del fenómeno de absorción NLO de las muestras, expresado a través de efectos de absorción muy fuertes.



**Figura 5.12.** Datos experimentales Z-scan (línea punteada) y ajuste teórico (línea continua) obtenidos a diferentes potencias del láser ( $P = 3$  y  $6$  mW a  $\lambda_{Z\text{-scan}} = 632.8$  nm) y a diferentes concentraciones del azomonómero MDR-1 para las películas de los copolímeros 2-PEA/MDR-1 preparados con TBPPS y TETDPPS, así como la película del polímero p(2-PEA): **a-c)** películas preparadas con TBPPS y **d-f)** películas preparadas con TETDPPS. Se considera un error experimental menor al 6% para los datos de Z-scan (barras de error).

### 5.3. PF DEL DIACRILATO ETOXILADO DEL BISFENOL A (BPAEDA).

Por último, en esta parte del proyecto tuvo lugar la PF del monómero diacrilato etoxilado del bisfenol A (BPAEDA, ver Figura 4.1). Para este monómero, el tipo de iniciador seleccionado fue el líquido iónico persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS), ya que al realizar las pruebas anteriores, fue el que promovió frentes de polimerización más estables, capaces de auto-sostenerse, además de que la cantidad que se utilizó fue menor en comparación con otros iniciadores que se probaron. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Valores de  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$  y conversión (%) para la PF del BPAEDA, variando la concentración de iniciador TETDPPS.

Muestra	BPAEDA (mmol)	Iniciador (%-mol)	$V_f$ ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{max}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conversión (%)
001	19.5	0.33	0.6	128	51	92
002	19.5	0.44	0.7	134	51	84
003	19.5	0.65	1.0	140	45	85
004	19.5	0.87	1.1	142	42	89
005	19.5	1.10	1.3	147	44	94

De los resultados presentados en esta tabla, se puede observar que un aumento en la concentración de iniciador TETDPPS incrementa la velocidad de propagación del frente, así como también la temperatura máxima alcanzada. Inclusive, el valor de la conversión cuantitativa de monómero en polímero se calculó y tiene un valor entre 84 y 94%. Por último, el valor de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se encontró en el intervalo entre 42 y 51 $^{\circ}\text{C}$ , teniendo en consideración que los valores mínimos se obtuvieron cuando se incrementó la concentración del iniciador lo que hace suponer del posible efecto plastificante de este líquido iónico.

### 5.3.1. PF de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN.

Por otra parte, en la Tabla 5.10 se muestran los resultados de la PF del copolímero BPAEDA/MDR-1, usando el mismo líquido iónico (TETDPPS) como iniciador. Los valores de velocidad de propagación del frente ( $V_f$ ) oscilan entre 0.9 y 1.3  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , sin embargo, al aumentar la concentración del azomonómero

tienden a disminuir. Al mismo tiempo, la temperatura máxima del frente ( $T_{max}$ ) también muestra el mismo comportamiento que la  $V_f$ , es decir, existe un incremento hasta alcanzar un valor de 145 °C, el cual disminuye al aumentar la concentración del azomonómero hasta 141 °C. Respecto al grado de conversión, la incorporación del cromóforo ayuda a elevar su valor cuantitativo hasta 97%. Por último, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) no cambia importantes a pesar de la presencia del MDR-1 en la estructura del p(BPAEDA), manteniendo su valor en el intervalo entre 47 y 51°C.

**Tabla 5.10.** Valores de  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$  y conversión (%) de los copolímeros obtenidos en la PF del BPAEDA/MDR-1, usando TETDPPS [0.44 % mol].

<b>Muestra</b>	<b>BPAEDA (mmol)</b>	<b>MDR-1 (%-mol)</b>	<b><math>V_f</math> (cm·min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>
001-M	19.5	0	0.7	134	51	84
002-M	19.5	0.014	1.2	145	53	92
003-M	19.5	0.034	1.3	148	49	88
004-M	19.5	0.077	1.1	145	47	97
005-M	19.5	0.10	1.1	145	51	93
006-M	19.5	0.13	0.9	142	49	93
007-M	19.5	0.33	0.9	141	47	91

En la Tabla 5.11 están descritos los resultados de la PF del copolímero BPAEDA/4PEGMAN preparados con el iniciador TETDPPS. A pesar del incremento en la concentración de este azomonómero en la estructura del p(BPAEDA), los valores de  $V_f$  son casi constantes y cercanos a 1 cm·min<sup>-1</sup>.

Aunado a este resultado, se encuentra el valor de  $T_{max}$ , que aumentó de 134 °C hasta 140 °C. Como sucede en los casos de la homopolimerización del p(BPAEDA) como en el copolímero BPAEDA/MDR-1, los valores de los porcentajes de conversión cuantitativos no se ven afectados y son independientes de la concentración del cromóforo 4PEGMAN. Éstos se encuentran en el intervalo entre 84 y 93 °C y se determinaron de la misma manera que en el caso de la copolimerización de PEGDA con el comonómero MDR-1 (ver apartado 5.1.2). Por último, los valores de  $T_g$  si muestran una notable disminución, en comparación con los copolímeros obtenidos con el comonómero azoico MDR-1. Este efecto puede atribuirse a las cadenas de tetra(etilenglicol) presentes en el 4PEGMAN, las cuales ayudan a elevar la flexibilidad y provocan un efecto plastificante en el copolímero.

**Tabla 5.11.** Valores de  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$  y conversión de los copolímeros obtenidos en la PF del BPAEDA/4PEGMAN, empleando TETDPPS [0.44 % mol].

Muestra	BPAEDA (mmol)	4PEGMAN (%-mol)	$V_f$ ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversión (%)
001-PG	19.5	0	0.7	134	51	84
002-PG	19.5	0.010	0.95	139	52	89
003-PG	19.5	0.026	0.85	136	49	93
004-PG	19.5	0.050	0.96	139	46	93
005-PG	19.5	0.080	0.97	140	34	89
006-PG	19.5	0.10	1.00	141	39	85
007-PG	19.5	0.26	0.88	138	43	85

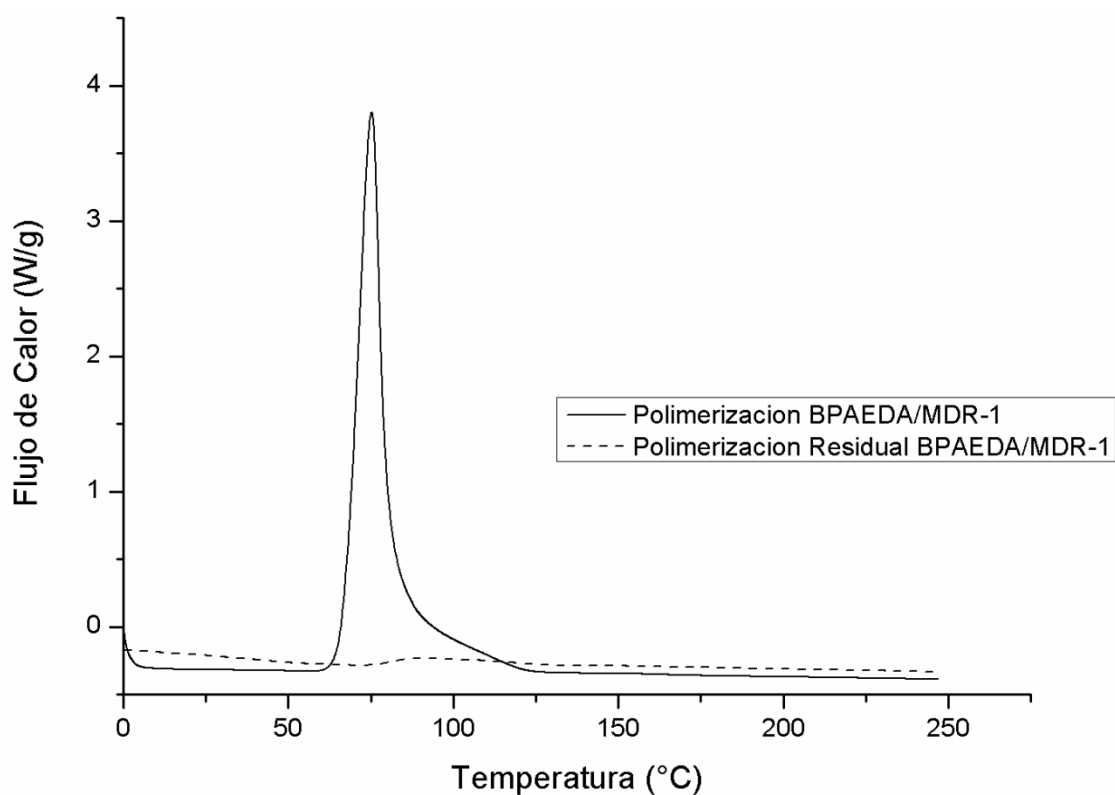
### **5.3.2. Análisis térmico de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN.**

Las propiedades térmicas de los copolímeros fueron evaluadas a través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 5.13 se ejemplifica el cálculo de los valores del porcentaje de conversión, los cuales fueron cuantitativos y se determinaron a través de la ecuación 5.1.

El valor de conversión para el copolímero BPAEDA/MDR-1 con el mayor contenido de azomonómero en su estructura (MDR-1, 0.33 % mol) fue determinada en 91%, como se indica en la Tabla 5.10. Además, el valor de  $T_g$  se obtuvo a 47 °C, con el segundo calentamiento de este copolímero. Cuando se incorporó este azomonómero, la  $T_g$  no tiene un cambio apreciable. Sin embargo, un análisis detallado de estos datos indicó un ligero aumento en la transición vítrea de los copolímeros con el azomonómero MDR-1 en su estructura. Esto se puede deber a un posible efecto antiplastificante probablemente por la rigidez de la estructura del cromóforo que se copolimerizó.

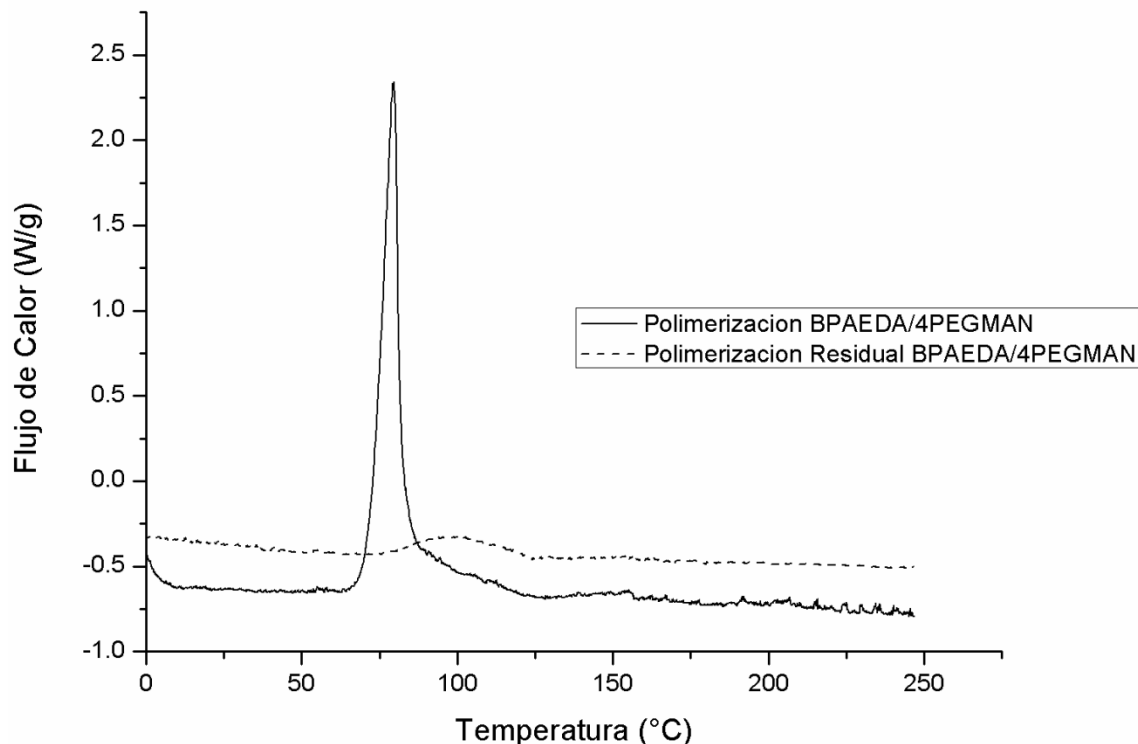
En cuanto al copolímero BPAEDA/4PEGMAN (Figura 5.14), con la mayor concentración de azomonómero que se copolimerizó, 4PEGMAN 0.26 %-mol, la  $T_g$  tiene un valor de 43 °C y la conversión alcanza un 85%. Se puede inferir que el 4PEGMAN propició un efecto plastificante al copolímero, pues redujo la transición vítrea de la matriz de p(BPAEDA) al incorporarse a su estructura. Como ya se indicó, esto puede deberse a las cadenas de tetraetilenglicol presentes en este

azomonómero. Aunque se alcanzaron valores mayores de conversión, en términos generales éstos se lograron cuando la concentración del 4PEGMAN no fue tan elevada. Como ya se ha indicado en las copolimerizaciones anteriores, puede deberse a la alta concentración del azomonómero 4PEGMAN, el cual al igual que el MDR-1, tiene una menor reactividad en la polimerización radicalaria comparada con la del monómero base (BPAEDA).<sup>66</sup>



**Figura 5.13.** Termogramas para determinar la conversión del copolímero BPAEDA/MDR-1 (0.33 % mol) empleando TETDPPS [0.44 % mol].



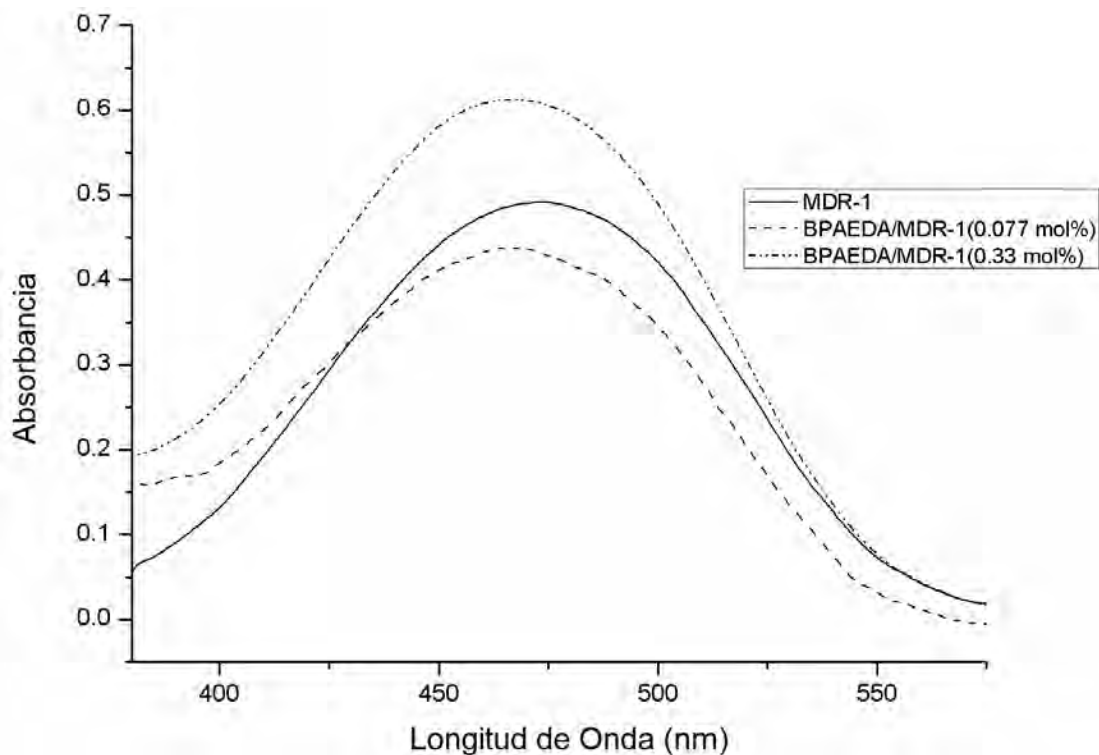


**Figura 5.14.** Termogramas para determinar la conversión del copolímero BPAEDA/4PEGMAN (0.26 % mol), usando TETDPPS [0.44 % mol].

### 5.3.3. Análisis espectroscópico de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN.

Las propiedades ópticas de los copolímeros fueron evaluadas mediante espectroscopia UV-vis y los espectros de absorción preparados con los diferentes azomonómeros se pueden apreciar en las Figuras 5.15 y 5.16, respectivamente. En el caso de los copolímeros que tienen incorporados unidades de azomonómero MDR-1, todos exhibieron una banda máxima de absorción alrededor de 463–468 nm, la cual tiene un desplazamiento hipsocrómico de 6–10 nm respecto a la absorción del MDR-1 en solución de  $\text{CHCl}_3$  ( $\lambda_{\text{max}} = 472\text{--}474$  nm). Este efecto hipsocrómico revela la presencia de algunas trazas de agregados-H entre los grupos azobenceno en la estructura del copolímero. Estos resultados confirmaron

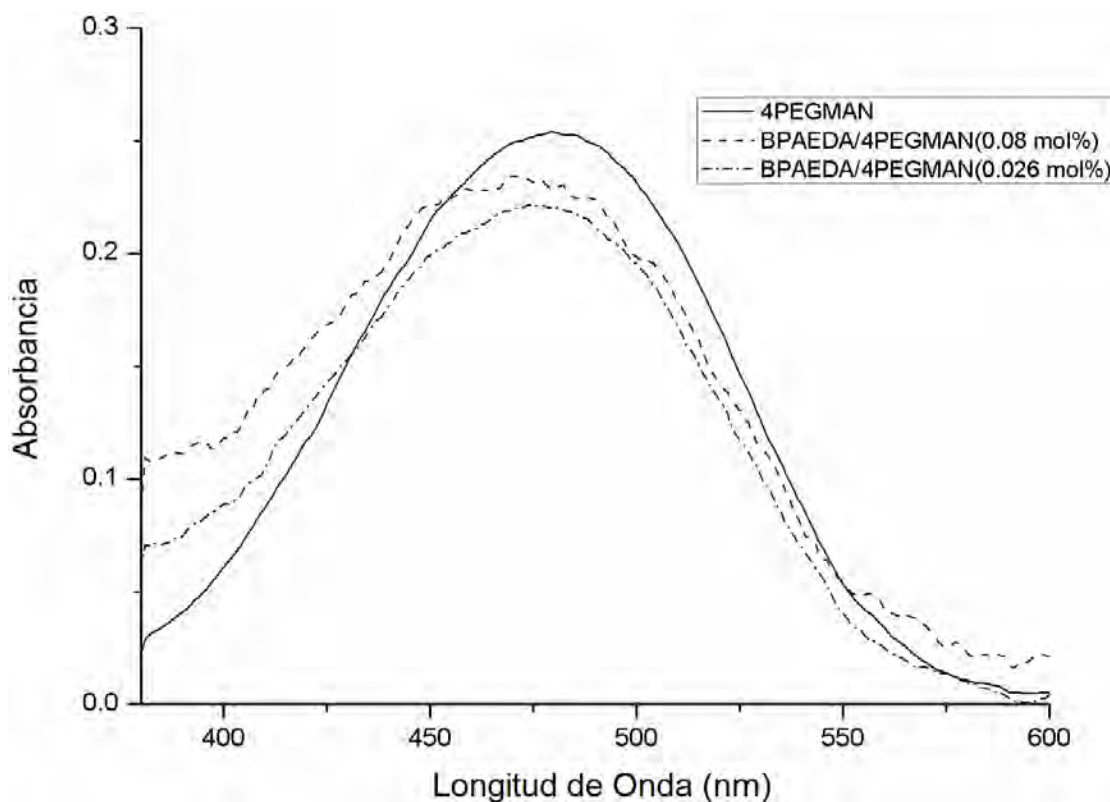
la incorporación del azomonómero MDR-1 en la estructura de la matriz de p(BPAEDA).



**Figura 5.15.** Espectros UV del azomonómero MDR-1 y de los copolímeros BPAEDA/MDR-1, [MDR-1 = 0.07 y 0.33 %-mol]. [TETDPPS = 0.44 % mol].

Por otro lado, el azomonómero 4PEGMAN tiene una banda máxima de absorción en solución de  $\text{CHCl}_3$  a  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm. Al analizar los copolímeros, todos muestran una banda máxima de absorción en  $\text{CHCl}_3$  alrededor de  $\lambda_{\text{max}} = 472\text{--}474$  nm. De la misma forma que ocurre en la copolimerización del azomonómero MDR-1, este efecto hipsocrómico se debe a la presencia de agregados-H que se presentan entre los grupos azobenceno en este copolímero.

Puesto que ambos azomonómeros (MDR-1 y 4PEGMAN) pertenecen a la categoría de los “pseudostilbenos” de acuerdo a la clasificación hecha por Rau, ambos exhiben una sobreposición total de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ . Es por esto, que esta banda máxima de absorción debida al desplazamiento hipsocrómico, puede observarse en los espectros.



**Figura 5.16.** Espectros UV-vis del azomonómero 4PEGMAN y de los copolímeros BPAEDA/4PEGMAN, empleando 4PEGMAN [0.08 y 0.26 % mol] y TETDPPS [0.44 % mol].

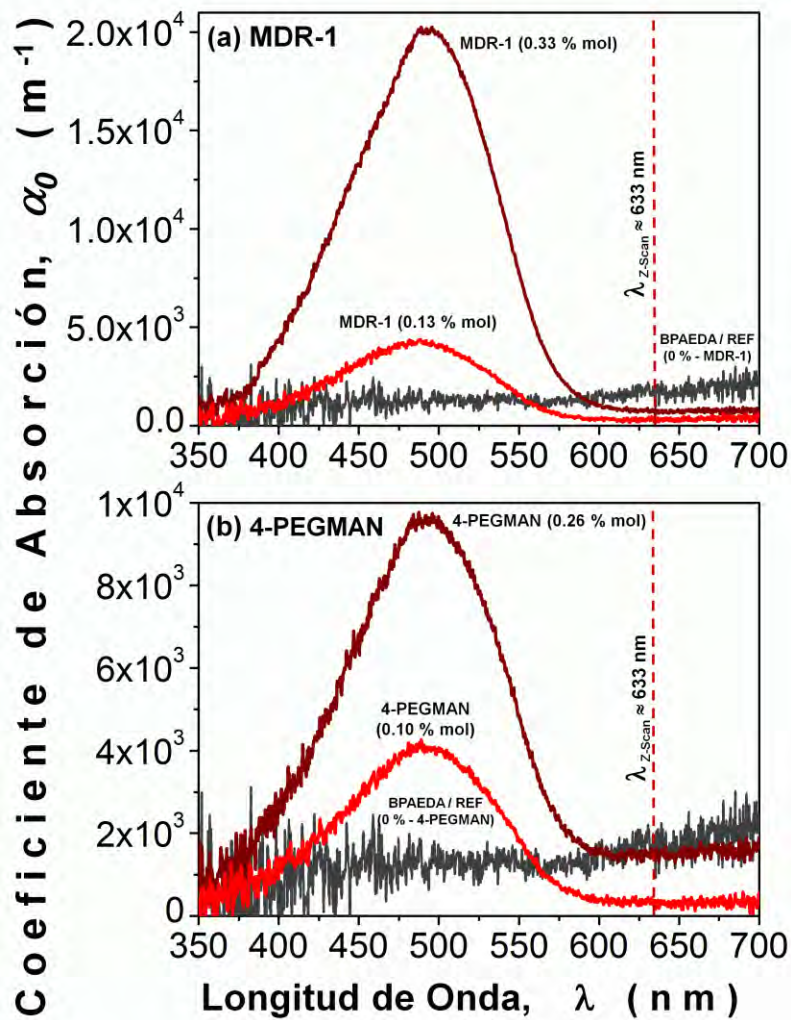
#### **5.3.4. Propiedades ópticas no lineales (NLO) de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN.**

Los coeficientes de absorción lineal, evaluados en el rango del visible para los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN con los contenidos de

cromóforo en 0.33 y 0.26 %-mol respectivamente, se pueden apreciar en la Figura 5.17/a–b. El espesor de las películas de los copolímeros, que se analizaron y se prepararon entre 2 vidrios, estuvo entre 60 y 80  $\mu\text{m}$ . Para este caso, como fue en las muestras con las otras matrices poliméricas p(PEGDA) y p(2–PEA), la ley de Lambert–Beer se cumple, puesto que se trata de estructuras semitransparentes en película y que permiten una correcta interpretación de los resultados, además de un análisis adecuado de los datos; lo que hace también a estos copolímeros candidatos convenientes para algunas aplicaciones ópticas, debido a la ya mencionada transparencia en longitudes de onda ópticas. De esta misma figura, es evidente que las mejores propiedades de absorción para las películas de ambos copolímeros se encuentran entre 400–580 nm.

Si se comparan estos datos con los de la película de la matriz de p(BPAEDA), se puede observar que no se tiene un valor significativo de absorción en este mismo intervalo espectroscópico. Por tanto, se puede inferir que al no presentar absorción, se llevó a cabo la incorporación de ambos co–monómeros (MDR–1 o 4PEGMAN) utilizando TETDPPS como iniciador. Más aún, las propiedades de absorción de estos copolímeros indican una conjugación adicional de los electrones– $\pi$  deslocalizados, provista por el alto contenido de los azomonómeros del tipo donador–aceptor dentro de estos sistemas. Como también es posible observar en la Figura 5.17/a–b, en líneas verticales punteadas, la excitación del láser disponible que se implementó en los experimentos Z–scan fue de  $\lambda_{\text{Z-Scan}} = 632.8$  nm. En este valor de longitud de onda, los copolímeros exhiben las

condiciones de absorción más bajas, lo que permite caracterizaciones NLO cúbicas no resonantes en las películas, lo cual es un parámetro muy importante cuando se trabaja con materiales orgánicos que tienen valores de  $T_g$  de moderados a bajos. De hecho, valores de coeficientes de absorción lineal relativamente bajos (en el orden de  $\alpha_0 \approx 800-1500 \text{ m}^{-1}$ ) fueron evaluados para las películas de los copolímeros al valor de  $\lambda_{\text{Z-Scan}} = 632.8 \text{ nm}$ . (ver Tabla 5.12). Estos valores fueron muy útiles para determinar tanto el índice de refracción no lineal como los coeficientes de absorción, de acuerdo a la técnica experimental de Z-scan.



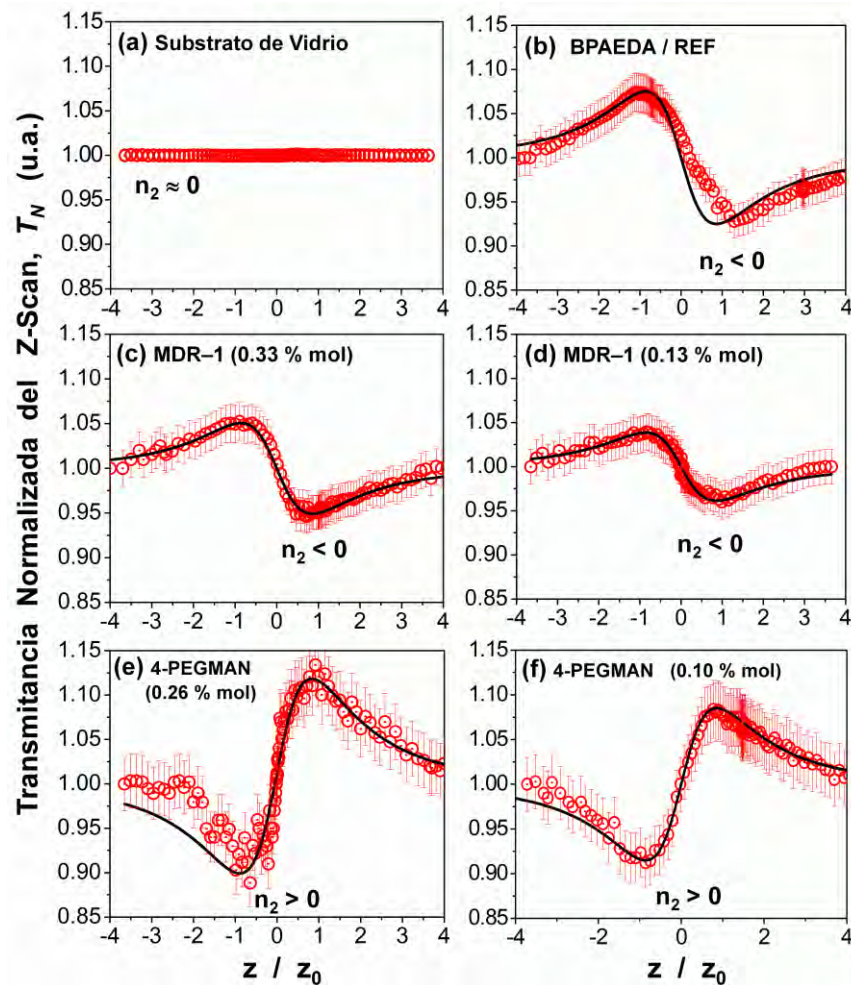
**Figura 5.17/a–b.** Comparación de los coeficientes de absorción lineal para las películas de p(BPAEDA) y las de los copolímeros BPAEDA/MDR–1 y BPAEDA/4PEGMAN, obtenidos empleando TETDPPS [0.44 %-mol] y diferentes concentraciones de los azomonómeros: **a)** MDR–1 [0.13 y 0.33 %-mol] y **b)** 4PEGMAN [0.10 y 0.26 %-mol].

**Tabla 5.12.** Parámetros estructurales, lineales y cúbicos de NLO para las películas de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN con la mayor concentración de los azomonómeros (MDR-1 = 0.33 %-mol y 4PEGMAN = 0.26 % mol) de acuerdo a las técnicas de UV-vis y Z-Scan ( $\lambda_{Z-Scan} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $S \approx 19\%$ , intervalo de Rayleigh  $z_0 \approx 3.1 \text{ mm}$  y potencia del láser  $\sim 6.3 \text{ mW}$ ).

Muestra	Concentración del Copolímero (%-mol)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Coefficiente de Absorción Lineal $\alpha_0$ @ $\lambda = 632.8 \text{ nm}$	$\Delta\phi_0/\Delta\Psi_0$	Índice de Refracción NLO $\gamma/n_2$ $\times 10^{-10} [\text{m}^2 \text{W}^{-1}]$ / $\times 10^{-3} [\text{esu}]$	Coefficiente de Absorción NLO $\beta$ (TPA o SA) $[\times 10^{-4} \text{ mW}^{-1}]$
p(BPAEDA)/RF	100 : 0	18.13	1,577.7	- 1.37 / 0.00	- 1.80 / - 6.7	0.0
BPAEDA / MDR-1 / LF	100 : 0.33	76.25	792.5	- 0.19 / 0.00	- 0.20 / - 0.71	0.0
BPAEDA / 4PEGMAN / LF	100 : 0.26	58.75	1,681.9	+ 0.54 / - 0.02	+ 0.83 / + 3.14	- 0.62 (SA)

En lo que concierne a las medidas de NLO a través de Z-scan, éstas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en las películas de la matriz de p(BPAEDA) y los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN. Los efectos no locales observados en las muestras se muestran en la Figura 5.18/a-f. Se llevó a cabo un riguroso ajuste lineal, con el objetivo de evaluar simultáneamente tanto las propiedades de absorción como de refracción de los copolímeros. La respuesta de NLO de las películas estudiadas estuvo caracterizada por la variación en los planos de entrada de la polarización del haz del láser para explorar las anisotropías o asimetrías microscópicas del material a través de la estructura de la película; las medidas también se hicieron en diferentes zonas de las muestras para verificar de manera rigurosa los resultados experimentales. En general, ya

que todas las medidas de NLO se llevaron a cabo con diferentes estados de polarización (desde 0 hasta 90° correspondientes a la polarización *s* y *p* respectivamente) y las curvas son muy similares en cada muestra, las películas no exhiben un comportamiento anisotrópico significativo, lo que confirma su naturaleza amorfa. Por otro lado, ya que las muestras estudiadas tuvieron un valor moderado de  $T_g$  alrededor de 45 °C, las curvas de Z-scan y los efectos de NLO relacionados se obtuvieron con intensidades del láser relativamente bajas.



**Figura 5.18a/f.** Datos experimentales Z-scan (línea punteada) y ajuste teórico (línea continua) obtenidos a  $\lambda_{Z\text{-scan}} = 632.8 \text{ nm}$  para: **a)** los sustratos de vidrio, **b)** la película de referencia de p(BPAEDA), **c-d)** películas de los copolímeros BPAEDA/MDR-1, (MDR-1 = 0.33 y 0.13 % mol, respectivamente) y **e-f)** películas de los copolímeros BPAEDA/4PEGMAN, (4PEGMAN = 0.26 y 0.10 % mol, respectivamente). Se considera un error experimental menor al 3% para los datos de Z-scan (barras de error).



De la teoría desarrollada por Sheik-Bahae et al. y Liu et al.,<sup>68-73</sup> se puede observar que la respuesta refractiva no lineal de las muestras que se estudiaron se determinaron a través de la distancia pico-valle de las curvas de transmitancia Z-scan. Por tanto, se obtiene de manera inmediata que el sustrato de vidrio, el cual sirvió como cubierta de la película, no presenta un efecto refractivo no lineal (ver curva plana Z-scan cuyo valor de coeficiente refractivo NLO,  $n_2 \approx 0$ , Figura 5.18/a). Por otra parte, la película transparente de referencia de que es la matriz de p(BPAEDA), claramente exhibe una actividad refractiva de NLO negativa (curva de transmitancia Z-scan pico-valle:  $n_2 < 0$ , Figura 5.18/b). Por último, las películas de los copolímeros BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN, también exhiben curvas experimentales Z-scan que anticipan unas propiedades refractivas NLO muy interesantes. En el caso de la película del copolímero BPAEDA/4PEGMAN se detectó un comportamiento invertido al detectado. Dado que la cubierta de vidrio de los sustratos, implementada para empaquetar las películas de los copolímeros, no contribuye para los efectos de NLO con la potencia del láser escogida ( $\sim 1.16 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ), se puede suponer que el cambio de la respuesta refractiva de NLO de las muestras marcadas se debe principalmente al p(BPAEDA) y a su subsecuente copolimerización con los azomonómeros MDR-1 y 4PEGMAN los cuales son NLO activos.

De manera particular, en el caso de las películas del copolímero BPAEDA/MDR-1 (Figuras 5.18/c y 5.18/d), preparadas con diferentes concentraciones de MDR-1 (0.33 y 0.13 % mol respectivamente), muestran la misma tendencia de NLO como

en el caso de la película de la matriz de p(BPAEDA) (con un valor  $n_2 < 0$ ). Inclusive, la película del copolímero BPAEDA/MDR-1 también tiene valores negativos en las propiedades refractivas NLO lo que es indicativo de la fuerte dependencia del comportamiento NLO que tiene con la matriz de p(BPAEDA). Por el contrario, las películas del copolímero BPAEDA/4PEGMAN preparadas con diferentes concentraciones del azomonómero 4PEGMAN (0.26 y 0.10 %-mol) tienen diferentes propiedades NLO (Figuras 5.18/3 y 5.18/f respectivamente). En este caso, los datos experimentales de NLO tienen curvas de transmitancia Z-scan valle-pico invertidas, indicando las propiedades NLO refractivas ( $n_2 > 0$ ) de valores positivos y de fuerte señal. Este cambio de signo del índice de refracción NLO también indica que la actividad de NLO de las películas del copolímero BPAEDA/4PEGMAN dependen principalmente de las propiedades NLO intrínsecas de las unidades del 4PEGMAN y no de las unidades de la matriz del p(BPAEDA); es decir, la actividad NLO positiva de las unidades de 4PEGMAN es lo suficientemente alta que cambia el efecto de la matriz de p(BPAEDA). Incluso, de acuerdo a los resultados estructurales obtenidos a través del modelado molecular, el monómero 4PEGMAN tiene un momento dipolar más fuerte ( $\mu_{4PEGMAN} \approx 9.4$  D) que el obtenido para el MDR-1 ( $\mu_{MDR-1} \approx 6.8$  D). Es por esto que se espera una mayor respuesta de NLO para las películas del copolímero BPAEDA/4PEGMAN, ya que el comportamiento de NLO de los compuestos orgánicos, de manera general, es inherente a sus propiedades de transferencia de carga.

Los ajustes teóricos respectivos obtenidos para los datos de transmisión Z-scan (líneas sólidas) también se pueden observar en la Figura 5.18/a-f. De acuerdo a algunos estudios teóricos, la transmitancia Z-scan normalizada ( $T_N$ ) se puede determinar como una función de la posición adimensional de la muestra ( $x = z/z_0$ ), en donde  $z_0$  es el intervalo de Rayleigh y  $z$  es la posición Z-scan de la muestra. Por tanto, los ajustes teóricos se llevaron a cabo de acuerdo a la siguiente ecuación (en la que se consideran tanto los efectos de absorción como los de refracción no lineales):<sup>73</sup>

$$T_N \approx 1 + [4x/(1+x^2)(9+x^2)]\Delta\Phi - [2(x^2+3)/(1+x^2)(9+x^2)]\Delta\Psi \quad (5.2)$$

En la ecuación 5.2, el primer término representa un factor de normalización, el segundo término está relacionado a los efectos refractivos de NLO, mientras que el tercer término está asociado con los fenómenos de absorción NLO. Es por ello que los parámetros de ajuste indican los cambios de fase inducidos  $\Delta\Phi$  o  $\Delta\Psi$  respectivamente. Para el primer caso, el cambio de fase está dado por la relación:  $\Delta\Phi = 2\pi\gamma I_0 L_{eff}/\lambda$ ,<sup>73</sup> de la cual se puede obtener el índice de refracción NLO ( $n_2$  o el coeficiente  $\gamma$ ). Para el caso posterior, el cambio de fase es provocado por los fenómenos de absorción NLO y está dado por la relación:  $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}/2$ ,<sup>73</sup> lo cual permite evaluar la absorción NLO (coeficiente  $\beta$ ), ya sea por la absorción NLO debida a dos fotones (o multifotón) o por la absorción NLO saturable. En estas ecuaciones,  $\lambda$  es la longitud de onda del laser,  $I_0$  es la intensidad del haz de entrada (en el punto focal:  $z = 0$ ) y  $L_{eff}$  es el espesor efectivo de la película que

está definido por la relación:  $L_{eff} = [1 - (e^{-\alpha_0 L_s})](\alpha_0)^{-1}$ , en donde  $\alpha_0$  representa el coeficiente de absorción lineal.

Todas estas ecuaciones fueron bien definidas y han sido probadas en algunos trabajos anteriores relacionados con la técnica de Z-Scan.<sup>68-73</sup> Las restricciones teóricas impuestas por estas fórmulas para aplicar tales expresiones en condiciones óptimas ( $|\Delta\Phi_0| < \pi$ ,  $S \approx 20\%$ , etc.) no siempre se satisfacen en estos resultados, debido a los cambios de fase y las no linealidades obtenidas en los experimentos. Sin embargo, en la mayoría de los casos (principalmente en los cuales las curvas estuvieron bien definidas para valores entre  $\gamma > 0$  o  $\gamma < 0$ ) los datos experimentales casi siempre satisfacen estas condiciones y pueden ser ajustados convenientemente de acuerdo a estas expresiones teóricas. No obstante, para propósitos de comparación y consistencia con la estimación de los valores de  $\gamma$  y  $\beta$ , se supuso que pudieran ser aplicados y se utilizaron para ajustar los resultados experimentales. Los ajustes teóricos permitieron evaluar un valor de coeficiente de refracción NLO alto, en el orden de  $\gamma = -1.80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (ó  $n_2 = -6.70 \times 10^{-3} \text{ esu}$ ) para la matriz de p(BPAEDA) y un valor de  $\gamma = +0.83 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (or  $n_2 = +3.14 \times 10^{-3} \text{ esu}$ ) en el caso de la película del copolímero BPAEDA/4PEGMAN (con la mayor concentración del azomonómero 4PEGMAN, 0.26 %-mol. Ver Tabla 5.12). Al igual que en las copolimerizaciones anteriores, los valores conseguidos para la relación  $\gamma/n_2$  son mayores que los obtenidos en el caso de sustratos típicos de vidrio o el  $\text{CS}_2$ , cuyo valor es  $+1.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$  (Z-Scan a una  $\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Por otra parte, ya que los datos experimentales de Z-scan muestran unas curvas de transmitancia pico-valle muy simétricas y bien definidas, los efectos de absorción NLO no son los que se esperan.<sup>73</sup> De hecho, de acuerdo a los ajustes teóricos, sólo un pequeño coeficiente de absorción NLO de  $\beta \approx -0.62 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{W}^{-1}$  fue estimado para la película del copolímero BPAEDA/4PEGMAN con la mayor concentración del monómero azoico (0.26 % mol). El signo del coeficiente  $\beta$  indica la naturaleza del fenómeno de absorción NLO que ocurre en esta muestra. De hecho, el signo negativo indica que algunos efectos moderados de absorción saturable se llevan a cabo dentro de las películas del copolímero BPAEDA/4PEGMAN.<sup>68-72</sup> Este resultado indica que propiedades del material son convenientes para evitar efectos fototérmicos no deseados, tales como la fotodegradación y la reorientación molecular durante los experimentos Z-scan, debidos a la prolongada irradiación del láser con corriente alterna y a los valores bajos de  $T_g$  de las muestras.

## **6. CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

- En el presente trabajo de tesis se reporta por primera vez la polimerización frontal (PF) de azomonómeros copolimerizados con diferentes matrices poliméricas. El (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etil metacrilato (MDR-1) se copolimerizó con el diacrilato del poli(etilen glicol) (PEGDA). Se incorporó con éxito hasta 0.75 % mol del MDR-1 respecto a la matriz de p(PEGDA). La mayor concentración del azomonómero fue satisfactoria para conferir a los copolímeros propiedades ópticas no lineales (NLO) apreciables.
- La banda de absorción máxima en el copolímero a 460 nm, sufre un desplazamiento hipsocrómico respecto a la banda de absorción máxima del monómero MDR-1 que fue de 473 nm, lo cual se debe a la incorporación del MDR-1 en la matriz de p(PEGDA).
- Los valores de los índices de refracción NLO ( $n_2$ ) fueron altos, comparados con los materiales de referencia para estas caracterizaciones, y del orden de  $10^{-4}$  esu (unidades electrostáticas). La actividad NLO se debe principalmente al azomonómero MDR-1, ya que la matriz de p(PEGDA) no demostró ningún tipo de respuesta NLO bajo las mismas condiciones experimentales.
- Se llevó a cabo la PF del 2-fenoxietil acrilato (2-PEA) con el azomonómero MDR-1. Se encontró que los líquidos iónicos persulfato de tetrabutil fosfonio (TBPPS) y persulfato de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPS) fueron los

mejores iniciadores para la PF de este monómero. Los mejores resultados se encontraron con el TETDPPS, ya que se utilizó en menor cantidad y la velocidad de propagación del frente así como la temperatura máxima obtenida fueron significativamente menores.

- En los espectros de UV-vis en estado sólido, se observó un ensanchamiento en las bandas máximas de absorción; incluso, la aparición de hombros con desplazamientos batocrómicos e hipsocrómicos debidos a la presencia de agregados J y H, respectivamente.
- La cantidad máxima del azomonómero MDR-1 que se logró copolimerizar fue de 0.05 % mol respecto a la matriz del p(2-PEA). Con esta concentración, se determinaron las propiedades NLO (a través de la técnica Z-scan) en las películas de estos copolímeros y se obtuvieron valores de índices de refracción ( $n_2$ ) no-lineal negativos en el orden de  $10^{-3}$  esu, a pesar de los valores bajos de  $T_g$ , entre 0 y 15 °C, que presentan estos copolímeros.
- Cuando los copolímeros se prepararon utilizando el iniciador TETDPPS, el comportamiento NLO fue más estable que cuando se utilizó TBPPS. Los ajustes teóricos tuvieron una mejor correlación respecto a los datos experimentales obtenidos, lo que indica una mejor incorporación del azomonómero en el copolímero 2-PEA/MDR-1.



- Se llevó a cabo la PF del diacrilato etoxilado del bisfenol A (BPAEDA) con dos diferentes tipos de azomonómeros: el metacrilato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)amino)etilo (MDR-1) y el metacrilato de (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazonil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ilo (4PEGMAN). Se realizó el estudio del tipo de iniciador, lo que condujo a la elección del líquido iónico TETDPPS.
- Los espectros UV-vis de estos copolímeros exhibieron un desplazamiento hipsocrómico con un valor máximo de absorción para los copolímeros BPAEDA/MDR-1 entre 463-468 nm y para los de BPAEDA/4PEGMAN entre 472-474 nm, lo que confirma la incorporación de ambos azomonómeros en la matriz de p(BPAEDA).
- Se determinaron las propiedades NLO de tercer orden (THG) de los copolímeros obtenidos BPAEDA/MDR-1 y BPAEDA/4PEGMAN con el método Z-scan. La matriz de referencia p(BPAEDA) exhibe una actividad refractiva intrínseca y no despreciable de NLO. Los copolímeros BPAEDA/4PEGMAN cambiaron el signo de la no linealidad para obtener un índice de refracción NLO ( $n_2$ ) positivo en el orden de  $3.14 \times 10^{-3}$  esu.
- A futuro se realizarán estudios complementarios de estos copolímeros (incluidas las aplicaciones NLO de segundo orden, SHG).

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

1. Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. Dokl Akad Nauk SSSR 1972, 204, 1180–1181.
2. Chechilo, N. M.; Enikolopyan, N. S. Dokl Phys Chem 1976, 230, 840–843.
3. Pojman, J. A.; Miyata, Q. T. C. In Nonlinear Dynamics with Polymers. Fundamentals, Methods and Applications. Pojman, J. A., Miyata, Q. T. C., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Singapore, 2010. Chapters 4-5, pp 45-90.
4. Trommsdorff, E.; Köhle, H.; Lagally, P. Makromol Chem 1948, 1, 169-198.
5. Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. Nature (London) 1942, 150, 336-337.
6. Khanukaev, B. B.; Kozhushner, M. A.; Enikolopyan, N. S. Combust Explos Shock Waves 1974, 10, 562–568.
7. Davtyan, S. P.; Surkov, N. F.; Rozenber, N. A.; Enikolopyan, N. S. Dokl Phys Chem 1977, 232, 64–67.
8. Begishev, V. P.; Volpert, V. A.; Davtyan, S. P.; Malkin, A. Y. Dokl Phys Chem 1985, 279, 1075–1077.
9. Savostyanov, V. S.; Kritskaya, D. A.; Ponomarev, A. N.; Pomogailo, A. D.; J Polym Sci Part A: Polym Chem 1994, 32, 1201–1212.
10. Pojman, J. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. J Chem Soc Faraday Trans 1996, 92, 2825–2837.
11. Pojman, J. A.; Willis, J.; Fortenberry, D.; Ilyashenko, V.; Khan, A. M. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1995, 33, 643–652.
12. Pojman, J. A.; Elcan, W.; Khan, A. M.; Mathias, L. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1997, 35, 227–230.

- 13.** Mariani, A.; Fiori, S.; Chekanov, Y.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 34, 6539–6541.
- 14.** Chekanov, Y.; Arrington, D.; Brust, G.; Pojman, J. A. *J App Polym Sci* 1997, 66, 1209–1216.
- 15.** Scognamillo, S.; Bounds, C.; Luger, M.; Mariani, A.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2000–2005.
- 16.** McFarland, B.; Popwell, S., Pojman, J. A. *Macromolecules* 2006, 39, 53–63.
- 17.** Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2005, 38, 5506–5512.
- 18.** Nason, C.; Pojman, J. A.; Hoyle, C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 8091–8096.
- 19.** Fortenberry, D. I.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000, 38, 1129–1135.
- 20.** Cai, X.; Chen, S.; Chen, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 2177–2185.
- 21.** Hu, T.; Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 873–881.
- 22.** Chen, L.; Hu, T.; Yu, H.; Chen, S.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4322–4330.
- 23.** Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Hu, T. *Chem Mater* 2006, 18, 2159–2163.
- 24.** Chen, S.; Sui, J.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 1670–1680.
- 25.** Tu, J.; Zhou, J.; Wang, C.; Zhang, Q.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4005–4012.
- 26.** Tu, J.; Chen, L.; Fang, Y.; Wang, C.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 823–831.

- 27.** Mariani, A.; Fiori, S.; Bidali, S.; Alzari, V.; Malucelli, G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 3344–3352.
- 28.** Mariani, A.; Bidali, S.; Fiori, S.; Malucelli, G.; Sanna, E. *e-Polymers* 2003, 044, 1–9.
- 29.** Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *Macromolecules* 2003, 36, 2674–2679.
- 30.** Mariani, A.; Bidali, S.; Caria, G.; Monticelli, O.; Russo, S.; Kenny, J. M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4514–4521.
- 31.** Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *e-Polymers* 2002, 029, 1–10.
- 32.** Mariani, A.; Bidali, S.; Cappelletti, P.; Caria, G.; Colella, A.; Brunetti, A.; Alzari, V. *e-Polymers* 2009, 064, 1–12.
- 33.** Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2486–2490.
- 34.** Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2672–2677.
- 35.** Gavini, E.; Mariani, A.; Rasso, G.; Bidali, S.; Spada, G.; Bonferoni, M. C.; Giunchedi, P. *Eur Polym J* 2009, 45, 690–699.
- 36.** Caria, G.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2009, 47, 1422–1428.
- 37.** Alzari, V.; Mariani, A.; Monticelli, O.; Valentini, L.; Nuvoli, D.; Piccinini, M.; Scognamillo, S.; Bittolo Bon, S.; Illescas, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 5375–5381.
- 38.** Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4721–4725.

- 39.** Alzari, A.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Piccinini, M.; Gioffredi, E.; Malucelli, G.; Marceddu, S.; Sechi, M.; Sanna, V.; Mariani, A. *J Mater Chem* 2011, 21, 8727–8733.
- 40.** Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2011, 49, 3291–3298.
- 41.** Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, DOI: 10.1002/pola.25837.
- 42.** Illescas, J.; Ortíz-Palacios, J.; Esquivel-Guzmán, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* (submitted).
- 43.** Photochemistry of Azobenzenes, in: *Photochemistry and Photophysics Vol II*. Rau, H.; Rabek J. F. Ed.; CRC Press Inc.; Boca Raton, FL 1990, 119.
- 44.** Kumar, G. S. Neckers, D. C. *Chem Rev* 1989, 89, 1915–1925.
- 45.** Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. *Appl Opt* 1984, 23, 4309–4315.
- 46.** Eich, M.; Wendorff, J.; Reck, B.; Ringsdorf, H. *Makromol Chem* 1987, 8, 59–63.
- 47.** Ichimura, K.; Suzuki, Y.; Seki, T.; Horoki, A.; Aoki, K. *Langmuir* 1988, 4, 1214–1216.
- 48.** Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem Mater* 1993, 5, 403–411.
- 49.** Viswanathan, N. K.; Kim, D. Y.; Bian, S.; Williams, J.; Liu, W.; Li, L.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. *J Mater Chem* 1999, 9, 1941–1948.
- 50.** Ichimura, K. *Chem Rev* 2000, 100, 1847–1874.
- 51.** Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem Rev* 2000, 100, 1817–1846.
- 52.** Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem Rev* 2002, 102, 4139–4176.

- 53.** Freiberg, S.; Lagugné-Labarthe, F.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules* 2003, 36, 2680–2688.
- 54.** Pietsch, U.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Adv Mater* 2000, 12, 1129–1132.
- 55.** Rivera, E.; Carreón-Castro, M. P.; Salazar, R.; Huerta, G.; Becerril, C.; Rivera, L. *Polymer* 2007, 48, 3420–3428.
- 56.** Kasha, M. *Radiat Res* 1963, 20, 55–71.
- 57.** *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. De Jeu, W. H. Gordon & Breach Science Publishers Ltd., London 1980, p. 1–15.
- 58.** *Aggregation Phenomena in Complex Systems*. Schmelzer, J.; Röpke, G.; Mahnke, R. 1/e, Wiley-VCH, Weinheim FRG 1999, p. 1–8.
- 59.** *J-Aggregates*, Kobayashi, T. 1/e, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1996, p. 1–3, 67–110.
- 60.** *Functional Organic Materials. Synthesis, strategies and applications*. Müller, T. J. J.; Bunz, U. H. F. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007, p. 393–431.
- 61.** *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. Nalwa, H. S.; Miyata, S. CRC Press, Inc., USA 1997.
- 62.** *Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives*. Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D. ACS Symposium Series 455. USA 1991.
- 63.** Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl Phys Lett* 1992, 60, 4–5.
- 64.** Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules* 1992, 25, 2268–2273.
- 65.** Mariani, A.; Nuvoli, D.; Alzari, V.; Pini, M. *Macromolecules* 2008, 41, 5191–5196.
- 66.** Tochina, E. M.; Postinkov, L. M.; Shylapintokh, V. Ya.; Gritskov, A. M.; Belousova, G. A.; Bryuske, Ya. E. *Inst Chem Phys Acad Sci USSR* 1969, 4, 744–749.

- 67.** Iftime, G.; Lagugné-Labarthe, F.; Natansohn, A.; Rochon, P. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 12646–12650.
- 68.** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W. *Opt Lett* 1989, 14, 955-957.
- 69.** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Hagan, D. J.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *Opt Eng* 1991, 30/8, 1228-1235.
- 70.** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *IEEE J Quant Electron* 1990, 26, 760-769.
- 71.** Xia, T.; Hagan, D. J.; Sheik-Bahae, M.; Van Stryland, E. W. *Opt Lett* 1994, 19, 317-319.
- 72.** *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S. Miyata, S., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997.
- 73.** Liu, X.; Guo, S.; Wang, H.; Hou, L. *Opt comm* 2001, 197, 431-437.



## **8. ANEXO**

**(Publicaciones producto de este trabajo de investigación)**

# Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol) Diacrylate Copolymers Containing Azobenzene Groups Prepared by Frontal Polymerization

JAVIER ILLESCAS,<sup>1,2</sup> YESSICA S. RAMIREZ-FUENTES,<sup>1</sup> ERNESTO RIVERA,<sup>1</sup> OMAR G. MORALES-SAAVEDRA,<sup>3</sup> ANTONIO A. RODRÍGUEZ-ROSALES,<sup>3</sup> VALERIA ALZARI,<sup>2</sup> DANIELE NUVOLE,<sup>2</sup> SERGIO SCOGNAMILLO,<sup>2</sup> ALBERTO MARIANI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito exterior S/N. Ciudad Universitaria C.P. 04510 México D.F.

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, and local INSTM Unit, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italy

<sup>3</sup>Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior S/N. Ciudad Universitaria C.P. 04510 México D.F.

Received 7 April 2011; accepted 7 May 2011

DOI: 10.1002/pola.24765

Published online 23 May 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

**ABSTRACT:** A novel polymer matrix containing amino–nitro substituted azobenzene groups was obtained by frontal polymerization. (E)-2-(Ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethyl methacrylate (MDR-1) was copolymerized with poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) using this easy and fast polymerization technique. The effect of the amount of the incorporated azo-monomer into the polymer matrix was studied in detail and correlated to front velocity, maximum temperature, initiator concentration, and monomer conversion. The obtained materials were characterized by infrared spectroscopy (Fourier transform infrared), and their thermal properties were studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Moreover, the optical properties of the polymers were studied by absorption

spectroscopy in the UV–Vis region. Absorption spectra of the copolymers exhibit a significant blue shift of the absorption bands with respect to the azo-monomer, due to the presence of H-aggregates. Cubic nonlinear optical (NLO) characterizations of the PEGDA/MDR-1 copolymers were performed according to the Z-Scan technique. It has been proven that samples with higher MDR-1 content (0.75 mol %) exhibited outstandingly high NLO-activity with negative NLO-refractive coefficients in the promising range of  $n_2 = -8.057 \times 10^{-4}$  esu. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 49: 3291–3298, 2011

**KEYWORDS:** azo polymers; frontal polymerization; nonlinear optical; poly(ethylene glycol) diacrylate; radical polymerization

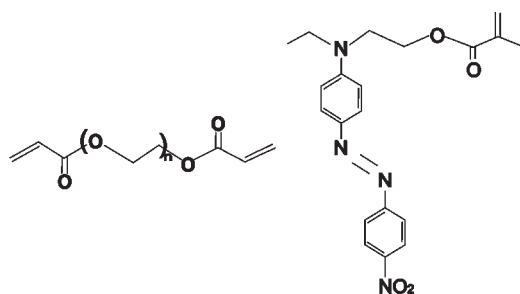
**INTRODUCTION** In the last 20 years, frontal polymerization (FP) has attracted the attention of the scientific community. In general, it begins with a localized reaction ignited by an external heating or UV-light source. FP was carried out for the first time in 1972 by Chechilo et al.,<sup>1</sup> who polymerized methyl methacrylate (MMA) using benzoyl peroxide (BPO) as initiator. They studied the effects of pressure and initiator concentration over the propagating front speed. Since this early work, FP has evolved in such a way that many research groups have gotten involved in this field. Davtyan et al.<sup>2</sup> published a first review about FP covering all the literature up to 1984 and studied the gel effect on the frontal radical polymerization of MMA.<sup>3</sup> Later, Pojman et al.<sup>4</sup> got implicated in this research field and published a review covering the most important trends in FP up to 1996. Among other aspects, they investigated the formation of simultaneous-interpenetrating polymer networks,<sup>5</sup> the influence of the reactor geometry and the spin modes in FP,<sup>6</sup> the use of a microencapsulated initiator,<sup>7,8</sup> the FP of various acrylic monomers,<sup>9–13</sup> urethane-acryl-

ates,<sup>14</sup> poly(dicyclopentadiene),<sup>15</sup> epoxy resins, and more recently, their frontal cationic curing.<sup>16,17</sup> Finally, some ionic liquids were also studied.<sup>18</sup> Our research group has used FP to obtain unsaturated polyester/styrene resins,<sup>19</sup> diurethane acrylates,<sup>20</sup> and polyurethanes,<sup>21,22</sup> polymer-based nanocomposites with montmorillonite,<sup>23</sup> and polyhedral oligomeric silsesquioxanes,<sup>24</sup> interpenetrating polymer networks,<sup>25</sup> the consolidation of porous materials,<sup>26–29</sup> and different kinds of hydrogels.<sup>30–33</sup> Recently, we proposed FP as a novel method to obtain stimuli responsive hydrogels containing partially exfoliated graphite<sup>34</sup> and for the preparation of hybrid inorganic/organic epoxy resins.<sup>35</sup>

Chen and coworkers have worked on this field using FP for the polymerization of vinylpyrrolidone,<sup>36</sup> 2-hydroxyethyl acrylate,<sup>37</sup> *N*-methylolacrylamide,<sup>38</sup> epoxy resin/polyurethane networks,<sup>39</sup> polyurethane-nanosilica hybrid nanocomposites<sup>40</sup> and quantum dot polymer nanocomposites.<sup>41</sup> Lately, they have also synthesized hydrogels of *N*-vinylimidazole for adsorption of metals<sup>42</sup> and amphiphilic gels.<sup>43</sup> Crivello and

Correspondence to: E. Rivera (E-mail: riverage@iim.unam.mx) or A. Mariani (E-mail: mariani@uniss.it)

*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 3291–3298 (2011) © 2011 Wiley Periodicals, Inc.



**FIGURE 1** Structures of PEGDA (left) and MDR-1 (right).

coworkers reported a new strategy to monitor propagating fronts in the photo-initiated cationic FPs, focusing their research mainly on epoxide monomers.<sup>44–47</sup>

In a very recent article, we demonstrated that FP can be a technique exploitable to obtain materials that cannot be prepared by the classical method, i.e., graphene-containing nanocomposite hydrogels of poly(*N*-isopropylacrylamide) were synthesized. At variance to what happened during the classical polymerization occurrence, because of the fast monomer into polymer conversion, graphene did not reaggregate to graphite flakes, thus allowing obtaining a homogeneously dispersed nanocomposite.<sup>48</sup>

Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA; Fig. 1) is a monomer that has been primarily used in biomaterials science for the elaboration of phase-separation membranes for proteins, as adsorbent of metallic ions in different kinds of solutions or in drug delivery applications. Particularly, this monomer has been of tremendous interest because of its suitability to prepare hydrogels able to respond to external stimuli such as pH or temperature changes.<sup>49,50</sup>

On the other side, azopolymers have been considered as highly versatile materials due to the photo-induced motions which occur on them, when they are irradiated with laser polarized light.<sup>51</sup> Besides, these polymers exhibit nonlinear optical (NLO)-properties of second and third order; for instance, second harmonic generation (SHG) and third harmonic generation, which make them attractive prospects for the elaboration of optoelectronic devices.<sup>52</sup> Several reviews covering most of the implications of azobenzene in polymer structures have been published.<sup>51–56</sup> In the last years, various azo-polymers bearing amino-nitro substituted azobenzene units have been synthesized and characterized.<sup>57,58</sup> In general, they exhibit absorption maximum wavelengths close to those reported for similar push-pull azo-compounds.<sup>59,60</sup> In these materials, both J- and H-type aggregations have been observed in cast films.<sup>58,61</sup> This phenomenon can be exploited for optical applications such as optical storage and photolithography.

In this article, we report the FP of PEGDA, using BPO as initiator. In addition, we have incorporated (E)-2-(ethyl 4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenylamino)ethyl methacrylate (named here MDR-1) as a model comonomer. FP was chosen in that it is much easier and faster if compared with the classical routes. The polymers were characterized by Fourier

transform infrared (FTIR) spectroscopy; their thermal properties were determined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and their optical properties were studied by absorption spectroscopy in the UV-Vis range. Finally, the cubic NLO-characterizations of the PEGDA/MDR-1 copolymers were performed according to the Z-Scan technique.

## RESULTS AND DISCUSSION

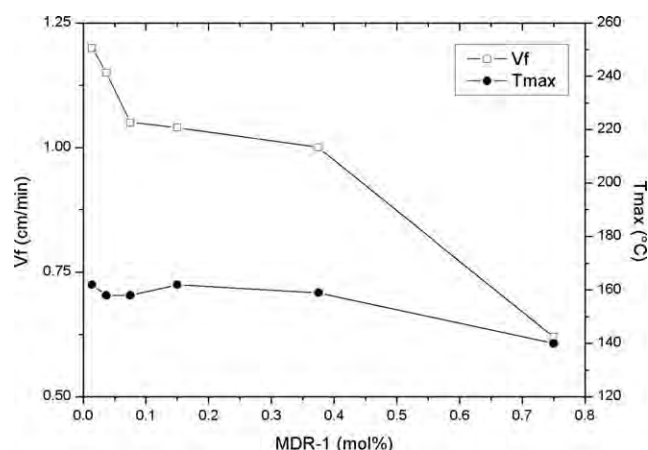
The results of the FP of PEGDA performed under various reaction conditions are summarized in Table 1. The data refer to BPO concentrations  $\geq 0.6$  mol %, which is the minimum value that allows the front to self-sustain. It was found that at higher BPO concentrations a faster  $V_f$  is observed, ranging from  $0.68 \text{ cm min}^{-1}$  for 0.6 mol % BPO to  $1.90 \text{ cm min}^{-1}$ , when the initiator concentration was 7.1 mol %. In the same range,  $T_{\text{max}}$  slightly increases from 150 to 168 °C.

To obtain a polymer material having possible relevance for future NLO applications, various copolymers of PEGDA and MDR-1 were prepared. It is very well known that azo-polymers bearing a noncentrosymmetric molecular structure, as well as electron-donor and electron-acceptor groups, may exhibit NLO properties such as SHG<sup>52</sup> when ordered in macroscopic polar structures (for instance in electrically poled or Z-type Langmuir-Blodgett films). In this respect, a concentration of MDR-1 that does not exceed 1.2 mol % was considered adequate. A series of preliminary runs were performed to determine the initiator concentration range that allows the front to self sustain for a MDR-1 content up to 1.2 mol %. Because of the moderate reactivity of azo-monomers such as MDR-1 toward polymerization,<sup>62</sup> the minimum amount of BPO necessary for the FP to occur was higher than that used for the homopolymerization of PEGDA (i.e., 2.4 instead of 0.6 mol %). Figure 2 shows the data obtained by increasing the MDR-1 content up to 0.75 mol %, keeping the BPO concentration equal to 2.4 mol %. As it can be seen, both  $V_f$  and  $T_{\text{max}}$  decrease as the concentration of MDR-1 augments, thus confirming the aforementioned moderate reactivity of the azo-monomer. Specifically,  $V_f$  goes from  $1.32$  to  $0.62 \text{ cm min}^{-1}$  as the MDR-1 concentration increases from 0 to 0.75 mol %. As well,  $T_{\text{max}}$  decreases from 161 to 140 °C in the same range of concentrations.

All samples were characterized by DSC and TGA. In particular, by DSC, it was found that conversions were almost

**TABLE 1**  $V_f$ ,  $T_{\text{max}}$ , Conversion, and  $T_g$  for the FP of PEGDA, Varying the Initiator Concentration

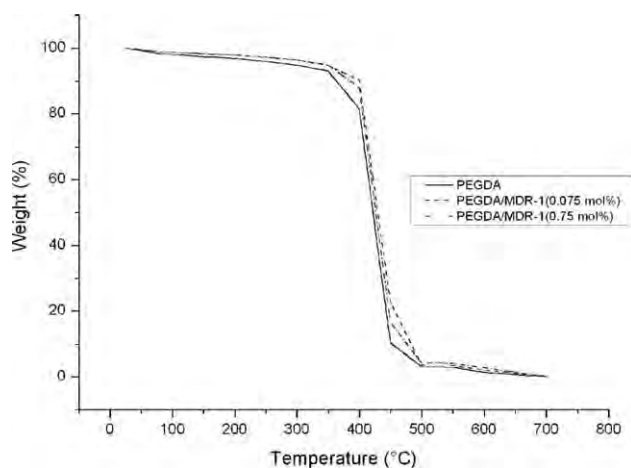
Sample	BPO (mol %)	$V_f$ (cm min <sup>-1</sup> )	$T_{\text{max}}$ (°C)	Conversion (%)	$T_g$ (°C)
1	0.6	0.68	150	98	-21
2	1.2	1.00	158	94	-24
3	2.4	1.32	161	85	-20
4	4.7	1.40	158	95	-25
5	7.1	1.90	168	84	-26



**FIGURE 2**  $V_f$  and  $T_{max}$  for the frontal copolymerization of MDR-1 with PEGDA [BPO: 2.4 mol %] as functions of the MDR-1 concentration.

quantitative, and  $T_g$  values were always between  $-26$  and  $-20$  °C, thereby suggesting that neither BPO nor MDR-1 concentrations affect these parameters in a remarkable way (Table 1).

Figure 3 shows the TGA of the PEGDA matrix and of two copolymers with different MDR-1 content. Actually, since the polymerizations occur only with low MDR-1 concentrations, the TGA curves of the obtained copolymers are very similar to that of PEGDA. Indeed, the incorporation of MDR-1 does not affect significantly the thermal stability of the PEGDA matrix, even though the amount of the azo-monomer was increased up to 0.75 mol %. In fact, PEGDA matrix shows a  $T_{10}$  value of 363 °C, slightly lower than that observed for the copolymer ( $T_{10} = 385$  °C), which can be attributed to a plasticizing effect of MDR-1. All polymers exhibited good thermal stability showing drastic degradation between 400 and 500 °C.

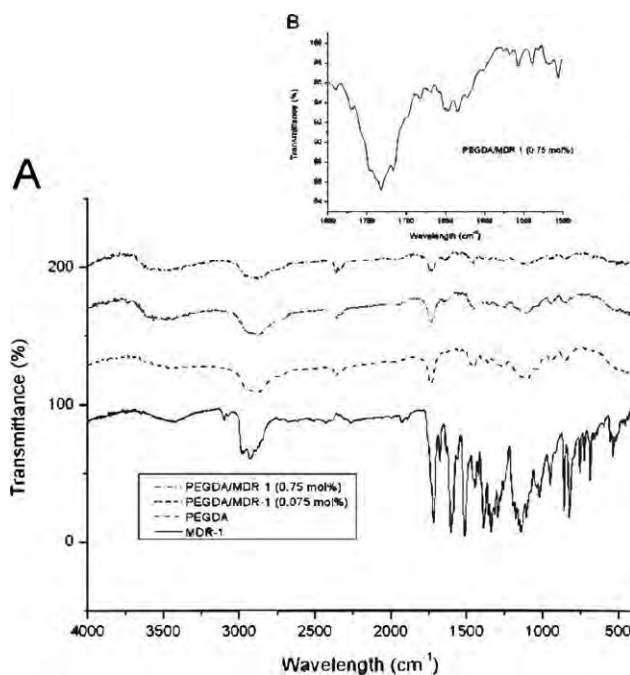


**FIGURE 3** TGA of PEGDA polymer matrix and the copolymers with different MDR-1 concentrations [0.075 and 0.75 mol %] [BPO: 2.4 mol %].

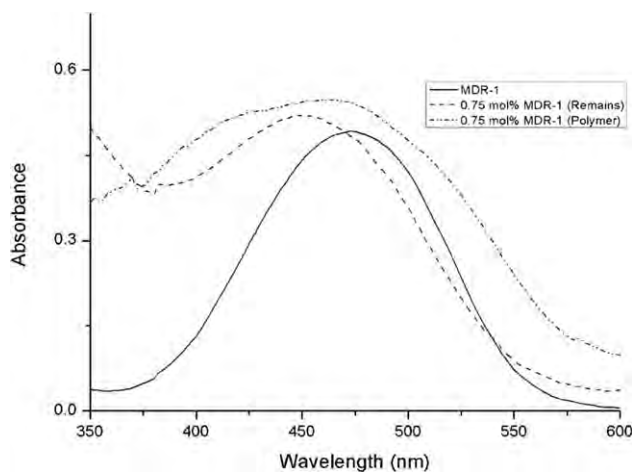
The FTIR-spectra of MDR-1 monomer and the polymers are shown in Figure 4. The characteristic bands of the MDR-1 are indicated in the experimental section. The FTIR spectrum of the PEGDA matrix exhibits characteristic bands at  $\nu = 2896$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 1743 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1267 (s,  $\text{C}-\text{O}$  ester), and 1116 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Moreover, the FTIR spectra of MDR-1/PEGDA copolymers with different azobenzene contents were recorded. If we analyze the spectrum of the MDR-1/PEGDA 0.75 mol % copolymer, we can observe a series of bands at 2910 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1741 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1652 (s,  $\text{C}=\text{C}$  aromatic), 1268 (s,  $\text{C}-\text{O}$  ester), and 1112 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Since the content of MDR-1 is very low with respect to the polymer matrix, it is very difficult to visualize the bands corresponding to the amino ( $\text{R}_2\text{N}$ ), nitro ( $\text{NO}_2$ ), and azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) groups. However, the presence of the band at 1652  $\text{cm}^{-1}$ , due to the phenyl rings of the azobenzene moieties, which is not present in the FTIR spectrum of the polymer matrix, confirms that the azobenzene chromophore has been incorporated in this copolymer.

The optical properties of the polymers were studied by UV-Vis spectroscopy and the absorption spectra of the copolymers bearing different MDR-1 contents are shown in Figure 5. As it could be expected, all polymers exhibited a maximum absorption band around 450–470 nm, whose intensity increases with the azobenzene content. To get a deeper insight in the optical properties of the polymers, we compared the absorption spectrum of the PEGDA/MDR-1 (0.75



**FIGURE 4** (a) FTIR analysis of PEGDA polymer matrix and the copolymers with different MDR-1 concentrations [0.075 and 0.75 mol %] [BPO: 2.4 mol %]. (b) For better analysis, an amplification of the FTIR spectrum of PEGDA/MDR1 0.75% is also included.



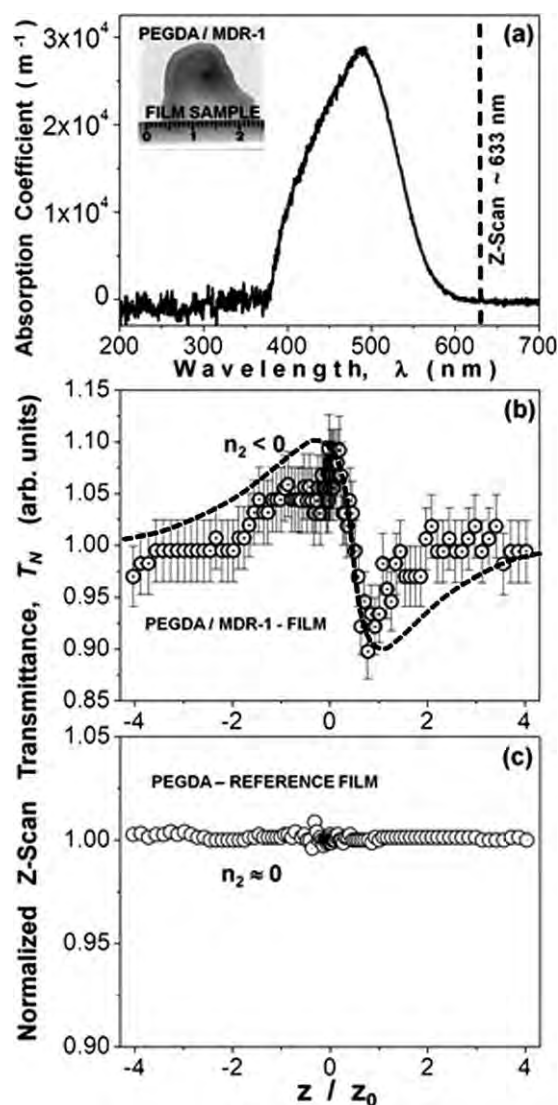
**FIGURE 5** UV spectra of the azo-monomer (MDR-1) and of copolymer PEGDA/MDR-1 with the highest azo-monomer concentration [0.75 mol %] [BPO: 2.4 mol %].

mol %) with those of the MDR-1 monomer and the oligomer isolated during the soxhlet extraction. As we can see, the absorption spectrum of the MDR-1 monomer in  $\text{CHCl}_3$  solution shows a well defined maximum absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 473$  nm as other amino-nitro substituted azobenzenes, belonging to the pseudostilbenes category according to Rau's classification.<sup>60</sup> This kind of azobenzenes exhibits a total overlap of the  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$  bands, which are inverted in the energy scale.<sup>56</sup> Similarly, the oligomer exhibited a well defined band at  $\lambda_{\text{max}} = 452$  nm, which is 21 nm blue shifted with respect to the corresponding monomer. This hypsochromic effect reveals the presence of H-aggregates (parallel interactions) between the azobenzene groups in the oligomer. Further,  $^1\text{H}$  NMR experiments (not shown) confirmed that such oligomers possess relatively high azobenzene content.

On the other hand, the PEGDA/MDR-1 (0.75 mol %) copolymer exhibited a broad absorption band centered at  $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm, which is 13 nm blue shifted when compared with that of the monomer. However, the presence of an additional blue shifted band at 415 nm as well as the presence of a discrete shoulder at 510 nm, reveals the presence of H-aggregates and traces of J-aggregates, respectively. It is very well known that polymers bearing donor-acceptor substituted azobenzenes tend to form antiparallel pairs to reach certain neutrality and stability. This behavior was previously reported in the literature for other azo-polymers.<sup>63</sup> According to the UV-Vis spectra shown in Figure 5, the PEGDA/MDR-1 (0.75 mol %) copolymer shows the presence of H-aggregation, which was not observed for the MDR-1 monomer.

Regarding the NLO properties and given the amorphous nature of the obtained materials, the PEGDA/MDR-1 copolymer sample with highest MDR-1 content (0.75 mol %) was selected for cubic NLO-characterization. The thickness of the studied sample (sandwiched PEGDA/MDR-1 film prepared within two glass slices) was  $\sim 27$   $\mu\text{m}$ . Figure 6(a) shows the

linear absorption coefficients evaluated within the visible range for this sample. Indeed, the Lambert-Beer law applies for such semitransparent film allowing an adequate data analysis and making this copolymer a potential candidate for some optical applications due to its appropriate transparency. It is evident from Figure 6(a) that the highest absorptive properties occur within the 400–580 nm spectral range, which may indicate additional conjugation of delocalized  $\pi$ -electrons provided by the higher content of MDR-1



**FIGURE 6** Linear and NLO measurements obtained for the pristine PEGDA hosting matrix and the PEGDA/MDR-1 copolymer sample with higher MDR-1 content (0.75 mol %; prepared film samples): (a) Absorption coefficients of the PEGDA/MDR-1 copolymer film evaluated within the visible range, (b) closed aperture Z-Scan data and theoretical fitting (dashed line) obtained at  $\lambda_{\text{Z-Scan}} = 632.8$  nm for the PEGDA/MDR-1 film sample (an estimated experimental error below 5% is also considered for the Z-Scan data: error bars), and (c) closed aperture Z-Scan data obtained for a pristine PEGDA reference sample under similar experimental conditions.

chromophores within this sample. This suggestion was explored by means of NLO Z-Scan experiments as explained below. Under this framework, the available laser excitation line for Z-Scan experiments ( $\lambda_{\text{Z-Scan}} = 632.8 \text{ nm}$ ) is also depicted in this figure (vertical dashed line). At this wavelength, lowest absorption conditions occur, allowing nonresonant NLO-characterizations of the sample which is a critical point when working with low  $T_g$ -based organic materials. In fact, a small linear absorption coefficient in the order of  $\alpha_0 \approx 59.13 \text{ m}^{-1}$  was evaluated for the studied copolymer at  $\lambda_{\text{Z-Scan}}$ . This value is very useful for the determination of the nonlinear refraction and absorption coefficients according to the Z-Scan technique. Additionally, the linear refractive index of this material was estimated to be  $n_0 \approx 1.5738$ .

Z-Scan measurements were performed at room conditions on the PEGDA/MDR-1 prepared film. The observed nonlocal effect of this sample is shown in Figure 6(b). A rigorous theoretical fitting was performed to evaluate both the nonlinear absorptive and refractive properties of this sample. The NLO-response of the developed copolymer was characterized by varying the polarization input planes of the He-Ne laser system to explore microscopic material asymmetries or anisotropies throughout the sample structure. In general, since all NLO-measurements were systematically performed with different laser input polarization states (from 0 to 90°: *s*-polarization to *p*-polarization, respectively) and the obtained curves are quite similar in each sample, the film structures do not seem to show any significant anisotropic behavior, thus confirming their amorphous nature. On the other hand, the Z-Scan curve for a pristine, highly transparent, PEGDA reference sample [Fig. 6(c)] exhibits negligible nonlinear refraction and absorption when compared with the curves obtained for the PEGDA/MDR-1 system at the same laser power regime. Taking into account the theory developed by Sheik-Bahae and coworkers and Liu et al.,<sup>64–69</sup> it is observed from our measurements that the nonlinear refractive response of the studied sample can be unambiguously determined by a typical peak-to-valley transmittance curve. Hence, one can immediately observe that the PEGDA/MDR-1 copolymer sample (0.75 mol % MDR-1) exhibits a negative NLO-refraction coefficient ( $\gamma < 0$ ).

The respective theoretical fit (TF) to the obtained Z-Scan transmission data (solid lines) are also shown in Figure 6(b). To perform the TF according to previous theoretical studies, the normalized Z-Scan transmittance  $T_N$  can be determined as a function of the dimensionless sample position ( $x = z/z_0$ ), where  $z_0$  is the Rayleigh range and  $z$  is the Z-Scan sample position. Hence, the TF was obtained according to the following equation, considering both nonlinear refraction and absorption effects.<sup>69</sup>

$$T_N \approx 1 + [4x/(1+x^2)(9+x^2)]\Delta\Phi - [2(x^2+3)/(1+x^2)(9+x^2)]\Delta\Psi. \quad (1)$$

Here, the first term is related to NLO-refractive effects, whereas the second one is associated to NLO-absorptive phenomena. Indeed, as the obtained Z-Scan data [Fig. 6(b)]

clearly exhibit a peak-to-valley transmittance asymmetry, NLO absorption effects are expected.<sup>69</sup> The fitting parameters are in this case the induced phase shifts  $\Delta\Phi$  or  $\Delta\Psi$ , respectively. In the former case, the phase shift is given by  $\Delta\Phi = 2\pi\gamma I_0 L_{\text{eff}}/\lambda$ ,<sup>67</sup> from which the NLO refractive index ( $\gamma$ -coefficient) can be obtained. In the latter case, the phase shift is provoked by the NLO-absorption and is given by  $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ ,<sup>65</sup> allowing the evaluation of the NLO absorption ( $\beta$ -coefficient), either due to two photon (or multiphoton) absorption and/or saturable absorption. In these equations,  $\lambda$  is the laser wavelength,  $I_0$  is the input beam intensity (at focal spot:  $z = 0$ ), and  $L_{\text{eff}}$  is the effective thickness of the film sample, defined as  $L_{\text{eff}} = [1 - (e^{-\alpha_0 L_s})](\alpha_0)^{-1}$ , where  $\alpha_0$  represents the linear absorption coefficient. All these equations are well established and have been proven in early Z-Scan works.<sup>64–69</sup> The theoretical restrictions imposed by these formulas to apply such expressions at optimal conditions ( $|\Delta\Phi_0| < \pi$ ,  $S \approx 20\%$ , etc.) are not always fully satisfied in our experimental result due to the large phase shifts and huge nonlinearities. Nevertheless, in most cases (mainly in the case of well defined  $\gamma > 0$  or  $\gamma < 0$  curves); our results nearly satisfy these conditions and can be conveniently fitted according to these theoretical formulas. Thus, for comparison purposes and to be consistent with the estimation of the  $\gamma$ -values and  $\beta$ -values, we assumed their applicability and used them in our experimental results. The TF allowed us to evaluate a positive NLO-refractive coefficient of  $\gamma = -2.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  (or  $n_2 = -8.057 \times 10^{-4} \text{ esu}$ ) and a NLO absorption coefficient of  $\beta = +8.69 \times 10^{-5} \text{ m W}^{-1}$ . The obtained  $\gamma/n_2$ -values are very large, many orders of magnitude larger than those observed for typical glass substrates or for the classical CS<sub>2</sub> standard reference material:  $+1.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$  (Z-Scan at  $\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$ ) or  $6.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$  (degenerate four wave mixing at  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).<sup>64–68</sup> On the other hand, the positive sign obtained for the  $\beta$ -coefficient reveals the nature of the NLO absorptive phenomena of our sample, indicating strong multiphoton absorption effects.<sup>64–69</sup> This fact indicates the onset of thermal effects during Z-Scan experiments due to long cw-laser irradiation and low  $T_g$ -values of the samples. Indeed, Z-Scan experiments were performed at extremely low laser energy conditions ( $\sim 3 \text{ mW}$ ) to avoid photodegradation effects on the sample, which started at power regimens in the order of  $\sim 5 \text{ mW}$ .

## EXPERIMENTAL

### Materials

PEGDA ( $M_n \cong 575$ ,  $d = 1.12 \text{ g mL}^{-1}$ ), triethylamine (TEA, formula weight (FW) = 101.19, bp = 88.8 °C,  $d = 0.726 \text{ g mL}^{-1}$ ), and Disperse Red-1 dye (DR-1, FW = 314.34, mp = 160–162 °C) were purchased from Sigma-Aldrich. BPO (FW = 242.23, mp = 102–105 °C) and methacryloyl chloride (MAcC, FW = 104.53, bp = 95–96 °C,  $d = 1.07 \text{ g mL}^{-1}$ ) were purchased from Fluka. All reagents were used as received, without further purification.

### Synthesis of MDR-1

DR-1 (0.72 g, 2.28 mmol) was dissolved in freshly distilled THF (12 mL) under argon atmosphere; then TEA (0.33 g,

3.32 mmol) was added to the solution with a syringe. The mixture was cooled in an ice bath and MAcC (0.29 g, 2.76 mmol), dissolved in THF, (4 mL) and was added drop wise by means of an addition funnel. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting product was extracted with chloroform, dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , and concentrated at reduced pressure. Then, the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel, using an appropriate mixture hexane–chloroform as eluent. Pure MDR-1 monomer (Fig. 1) was obtained as a dark red solid with good yield (75%). The structure of MDR-1 was confirmed by FTIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopies and the observed signals correspond to those previously reported in the literature.<sup>70,71</sup>

IR (KBr):  $\nu = 3090$  (s, C–H aromatic and vinylic), 2961 (s,  $\text{CH}_2$ ), 2924 (s,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$ ), 1727 (s, C=O), 1603 (s, C=C aromatic), 1516 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1447 (s, N=N), 1378, 1337 (s, C–O of the ester), 1261 (s, C–N), 1099 (s, O– $\text{CH}_2$ ), 856 (out of plane, = $\text{CH}_2$  vinylic), 802 (out of plane, =C–H aromatic)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.33$  (d, 2H,  $J = 9.06$  Hz,  $\text{H}^4$ ); 7.93 (d, 2H,  $J = 9.06$  Hz,  $\text{H}^3$ ); 7.91 (d, 2H,  $J = 8.81$  Hz,  $\text{H}^2$ ); 6.83 (d, 2H,  $J = 9.32$  Hz,  $\text{H}^1$ ); 6.12 (s, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $J_1 = 1.76$ ); 5.60 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J_1 = 1.51$ ); 4.38 (t, 2H,  $J_1 = 6.29$  Hz,  $J_2 = 6.29$  Hz, COO– $\text{CH}_2$ ); 3.74 (t, 2H,  $J_1 = 6.29$  Hz,  $J_2 = 6.29$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 3.56 (t, 2H,  $J_1 = 7.05$  Hz,  $J_2 = 7.05$   $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  of methacrylate); 1.27 (t, 3H,  $J_1 = 7.05$  Hz,  $J_2 = 7.05$ ,  $\text{NCH}_2\text{—CH}_3$ ) ppm.

### FP Experiments

In a glass test tube (16 cm length, 16 mm inner diameter), suitable amounts of PEGDA, MDR-1, and BPO were mixed until all BPO was completely dissolved (Table 1). Caution: FP experiments carried out with more than 7.1 mol % BPO resulted in test tube explosion!

The test tubes containing the mixture were locally heated at the top level of the solution, using a soldering iron as heating source, until the formation of a propagating front was observed. The heat released during the conversion of the monomer into polymer was responsible for the formation of a hot polymerization front, able to self-sustain, and propagate throughout the whole tube. Front velocity ( $\pm 0.05$   $\text{cm min}^{-1}$ ) and front maximum temperature ( $\pm 15$   $^\circ\text{C}$ ) were recorded.

### Characterization

Temperature profiles were measured using a K-type thermocouple placed into the monomer mixture at 2 cm ( $\pm 0.5$  cm) from the bottom of the tube. It was connected to a digital thermometer (Delta Ohm 9416) for temperature reading and recording. The position of the front, easily visible through the glass walls of the tube, was measured as a function of the time.

DSC measurements were conducted in a DSC Q100 Waters TA Instrument. For each sample, two consecutive scans were carried out from  $-80$  to  $+300$   $^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10$   $^\circ\text{C min}^{-1}$ , under argon atmosphere. Monomer conversion

was determined from the first thermal scan, whereas  $T_g$  values were determined from the second scan (Table 1). TGA measurements were performed using a TA Instrument thermobalance TGA 2050, under air flow, from  $25$  to  $500$   $^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10$   $^\circ\text{C min}^{-1}$ .

FTIR spectra of the samples in KBr pressed pellets were recorded in a Fourier transform infrared spectroscope (JASCOFT 480 spectrometer), carrying out 16 scans at a resolution of  $4$   $\text{cm}^{-1}$ . UV-Vis spectra of the polymers were carried out in a Hitachi U-2010 spectrometer (1 cm quartz cell). The MDR-1 concentration of all samples was calculated by absorption spectroscopy and the extinction coefficient for this monomer was estimated to be  $46,700$   $\text{M cm}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ .

Finally, due to the amorphous structure of the resulting PEGDA/MDR-1 copolymers, these systems were also studied as active media for cubic  $\chi^{(3)}$ -NLO effects such as nonlinear refraction and absorption via Z-Scan measurements.<sup>72</sup> The experimental Z-Scan set-up was implemented using an unpolarized laser beam from a 35-mW He-Ne laser system working at 632.8 nm (THORLABS, HRR170-1). Its energy was carefully monitored and kept constant during long Z-Scan measurements. The spatial mode of the laser beam was close to Gaussian  $\text{TEM}_{00}$ . The polarization plane of the He-Ne laser beam was adjusted and controlled by means of a linear polarizer mounted on a rotation stage. The polarized laser beam was focused on the sample by means of a positive lens ( $f = 5$  cm), so that a light power density of approximately  $8.53 \times 10^6$   $\text{W m}^{-2}$  reached the studied sample at the focal spot. At last, the samples were mounted on a motorized translation stage (25 mm length travel in steps of  $2$   $\mu\text{m}$ ) to perform Z-Scan experiments within the optical focal range. A large area Si-photodetector (EOT ET-2040) was located at  $\sim 0.96$  m from the focusing lens, after a 2.5-mm diameter (20% transmittance) diaphragm-aperture. All NLO-signals captured from photodetectors were measured with a digital oscilloscope (Tektronix TDS, 744A), and all motion systems and set-up management were automated via a LabView control program.

### CONCLUSIONS

For the first time, the frontal copolymerization of an azo-monomer was carried out. MDR-1 was copolymerized with PEGDA. The influence of the amounts of MDR-1 and initiator was studied to determine the optimum concentration range in which FP can occur. Azo-polymers containing up to 0.75 mol % of MDR-1 were successfully obtained. Such concentration is good enough to confer their interesting NLO properties. The UV-Vis spectra of the polymers exhibit a significant blue shift of the absorption bands with respect to MDR-1 monomer, due to the formation of H-aggregates. Outstanding cubic NLO effects were measured in the PEGDA/MDR-1 copolymer sample with higher MDR-1 content (0.75 mol %) via the Z-Scan technique, where high NLO-refractive coefficients in the order of  $10^{-4}$  esu were found. This remarkable NLO activity was mainly due to the MDR-1 azo-compound as the reference PEGDA sample did not exhibit any NLO-response at same experimental conditions, acting only as an

adequate mechanical hosting matrix. In addition, the NLO-absorptive response of the studied material was established as a multiphoton process. However, more NLO investigations should be performed in these materials to further understand the electronic and thermal contributions to the cubic nonlinearities. Additionally, complementary studies on the MDR-1 chromophore loading in these kinds of PEGDA-based copolymers and other systems should also be performed order to improve both the NLO-response and thermal properties for stable NLO-applications (including quadratic NLO-effects for eclectically poled film samples). Some of these experiments are currently underway and will be presented in a future work.

We thank Miguel Angel Canseco and Gerardo Cedillo for their assistance with absorption and NMR spectroscopies, respectively. Javier Illescas and Yessica S. Ramirez-Fuentes are grateful to CONACyT for scholarship. We also thank Henkel Co., the Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF), and the Italian Ministry of University and Scientific Research for financial support.

## REFERENCES AND NOTES

- Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1972, 204, 1180–1181.
- Davtyan, S. P.; Zhirkov, P. V.; Vol'fson, S. A. *Russ Chem Rev* 1984, 53, 150–163.
- Davtyan, S. P.; Surkov, N. F.; Rozenberg, B. A.; Enikolopyan, N. S. *Dokl Phys Chem* 1977, 32, 64–67.
- Pojman, J. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996, 92, 2825–2837.
- Pojman, J. A.; Elclan, W.; Khan, A. M.; Mathias, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1997, 35, 227–230.
- Pojman, J. A.; Masere, J.; Pettre, E.; Rustici, M.; Volpert, V. *Chaos* 2002, 12, 56–65.
- McFarland, B.; Popwell, S.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2006, 39, 53–63.
- McFarland, B.; Popwell, S.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2004, 37, 6670–6672.
- Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2005, 38, 5506–5512.
- Pojman, J. A. *J Am Chem Soc* 1991, 113, 6284–6286.
- Khan, A. M.; Pojman, J. A. *Trends Polym Sci* 1996, 4, 253–257.
- Fortenberry, D. I.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000, 38, 1129–1135.
- Nason, C.; Pojman, J. A.; Hoyle, C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 8091–8096.
- Pojman, J. A.; Chen, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 3018–3024.
- Mariani, A.; Fiori, S.; Chekanov, Y.; Pojman, J. A. *Macromolecules* 2001, 34, 6539–6541.
- Chekanov, Y.; Arrington, D.; Brust, G.; Pojman, J. A. *J App Polym Sci* 1997, 66, 1209–1216.
- Scognamillo, S.; Bounds, C.; Luger, M.; Mariani, A.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2000–2005.
- Jimenez, Z.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 2745–2754.
- Fiori, S.; Malucelli, G.; Mariani, A.; Ricco, L.; Casazza, E. *e-Polymers* 2002, 057, 1–10.
- Mariani, A.; Fiori, S.; Bidali, S.; Alzari, V.; Malucelli, G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 3344–3351.
- Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *Macromolecules* 2003, 36, 2674–2679.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Fiori, S.; Malucelli, G.; Sanna, E. *e-Polymers* 2003, 044, 1–9.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Caria, G.; Monticelli, O.; Russo, S.; Kenny, J. M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 2204–2212.
- Mariani, A.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Pojman, J. A.; Caria, G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4514–4521.
- Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *e-Polymers* 2002, 029, 1–10.
- Mariani, A.; Fiori, S.; Pedemonte, E.; Pincin, S.; Princi, E.; Vicini, S. *ACS Polym Prepr* 2002, 43, 869–870.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Cappelletti, P.; Caria, G.; Colella, A.; Brunetti, A.; Alzari, V. *e-Polymers* 2009, 064, 1–12.
- Brunetti, A.; Princi, E.; Vicini, S.; Pincin, S.; Bidali, S.; Mariani, A. *Nucl Instrum Meth B* 2004, 222, 235–241.
- Vicini, S.; Mariani, A.; Princi, E.; Bidali, S.; Pincin, S.; Fiori, S.; Pedemonte, E.; Brunetti, A. *Polym Adv Technol* 2005, 16, 293–298.
- Caria, G.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2009, 47, 1422–1428.
- Gavini, E.; Mariani, A.; Rasso, G.; Bidali, S.; Spada, G.; Bonferoni, M. C.; Giunchedi, P. *Eur Polym J* 2009, 45, 690–699.
- Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2672–2677.
- Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2486–2490.
- Alzari, V.; Mariani, A.; Monticelli, O.; Valentini, L.; Nuvoli, D.; Piccinini, M.; Scognamillo, S.; Bittolo Bon, S.; Illescas, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 5375–5381.
- Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4721–4725.
- Cai, X.; Chen, S.; Chen, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 2177–2185.
- Hu, T.; Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 873–881.
- Chen, L.; Hu, T.; Yu, H.; Chen, S.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4322–4330.
- Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Hu, T. *Chem Mater* 2006, 18, 2159–2163.
- Chen, S.; Sui, J.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 1670–1680.
- Fang, Y.; Chen, L.; Wang, C. F.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 2170–2177.



- 42** Tu, J.; Zhou, J.; Wang, C.; Zhang, Q.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4005–4012.
- 43** Tu, J.; Chen, L.; Fang, Y.; Wang, C.; Chen, S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 823–831.
- 44** Falk, B.; Vallinas, S. M.; Crivello, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2003, 41, 579–596.
- 45** Bulut, U.; Crivello, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 3205–3220.
- 46** Crivello, J.; Lee, J. L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1989, 27, 3951–3968.
- 47** Crivello, J.; Bulut, U. *Design Monom Polym* 2005, 8, 517–531.
- 48** Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Piccinini, M.; Gioffredi, E.; Malucelli, G.; Marceddu, S.; Sechi, M.; Sanna, V.; Mariani, A. *J Mater Chem*, in press (doi: 10.1039/c1jm11076d).
- 49** Cruise, G. M.; Scharp, D. S.; Hubbell, J. A. *Biomaterials* 1998, 19, 1287–1294.
- 50** Mellott, M. B.; Searcy, K.; Pishko, M. V. *Biomaterials* 2001, 22, 929–941.
- 51** Hu, X.; Zheng, P. J.; Zhao, X. Y.; Li, L.; Tam, K. C.; Gan, L. H. *Polymer* 2004, 45, 6219–6225.
- 52** Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem Rev* 2000, 100, 1817–1846.
- 53** Takashima, Y.; Nakayama, T.; Miyauchi, M.; Kawaguchi, Y. *Chem Lett* 2004, 33, 890–891.
- 54** Ikeda, T.; Ooya, T.; Yui, N. *Polym J.* 1999, 31, 658–663.
- 55** Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Zhang, L. P.; Chen, B. *Acc Chem Res* 2003, 36, 39–47.
- 56** Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem Rev* 2002, 102, 4139–4175.
- 57** Freiberg, S.; Lagugné-Labarthe, F.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules* 2003, 36, 2680–2688.
- 58** Rivera, E.; Carreón-Castro, M. P.; Salazar, R.; Huerta, G.; Becerril, C.; Rivera, L. *Polymer* 2007, 48, 3420–3428.
- 59** Meng, X.; Natansohn, A.; Rochon, P.; Barrett, C. *Macromolecules* 1996, 26, 946–952.
- 60** Shin, D. M.; Schanze, K. S.; Whitten, D. G. *J Am Chem Soc* 1989, 111, 8494–8501.
- 61** Kasha, M. *Radiat Res* 1963, 20, 55–71.
- 62** Tochina, E. M.; Postinkov, L. M.; Shylapintokh, V. Ya.; Gritskov, A. M.; Belousova, G. A.; Bryuske, Ya. E. *Inst Chem Phys Acad Sci USSR* 1969, 4, 818.
- 63** Iftime, G.; Lagugné-Labarthe, F.; Natansohn, A.; Rochon, P. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 12646–12650.
- 64** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W. *Opt Lett* 1989, 14, 955–957.
- 65** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Hagan, D. J.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *Opt Eng* 1991, 30, 1228–1235.
- 66** Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *IEEE J Quant Electron* 1990, 26, 760–769.
- 67** Xia, T.; Hagan, D. J.; Sheik-Bahae, M.; Van Stryland, E. W. *Opt Lett* 1994, 19, 317–319.
- 68** *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S.; Miyata, S., Eds.; CRS Press: Boca Raton, FL, 1997.
- 69** Liu, X.; Guo, S.; Wang, H.; Hou, L. *Opt Comm* 2001, 197, 431–437.
- 70** Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl Phys Lett* 1992, 60, 4–5.
- 71** Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules* 1992, 25, 2268–2273.
- 72** Rodríguez-Rosales, A. A.; Morales-Saavedra, O. G.; Román, C. J.; Ortega-Martínez, R. *Opt Mat* 2008, 31, 350–360.

# Synthesis and Optical Characterization of Photoactive Poly(2-phenoxyethyl acrylate) Copolymers Containing Azobenzene Units, Prepared by Frontal Polymerization Using Novel Ionic Liquids as Initiators

Javier Illescas,<sup>1,2</sup> Yessica S. Ramirez-Fuentes,<sup>1</sup> Ernesto Rivera,<sup>1</sup> Omar G. Morales-Saavedra,<sup>3</sup> Antonio A. Rodríguez-Rosales,<sup>3</sup> Valeria Alzari,<sup>2</sup> Daniele Nuvoli,<sup>2</sup> Sergio Scognamillo,<sup>2</sup> Alberto Mariani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, and Local INSTM Unit, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italy

<sup>3</sup>Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F

Correspondence to: E. Rivera (E-mail: riverage@iim.unam.mx) or A. Mariani (E-mail: mariani@uniss.it)

Received 26 August 2011; accepted 5 November 2011; published online

DOI: 10.1002/pola.25837

**ABSTRACT:** 2-Phenoxyethyl acrylate (2-PEA) was polymerized alone and in the presence of an azobenzene comonomer derived from Disperse Red-1, *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline (MDR-1), by using the frontal polymerization technique. Two novel ionic liquids, recently synthesized by us, were used as initiators: tetrabutylphosphonium persulfate (TBPPS) and trihexyltetradecylphosphonium persulfate (TETDPPS). Even if their concentrations were smaller than those found when benzoyl peroxide and *tert*-butylperoxy neodecanoate were used, these compounds gave rise to stable propagating polymerization fronts characterized by relatively low maximum temperatures and good velocities. Moreover, at variance to these latter, TBPPS and TETDPPS prevent bubble formation, thus allowing the use of the obtained materials in optical applications. The obtained polymers

were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), their thermal properties were determined by differential scanning calorimetry, and their optical properties were studied by absorption spectroscopy in the UV–vis region. Finally, the nonlinear optical (NLO) properties of the 2-PEA/MDR-1 copolymers obtained with TBPPS and TETDPPS were performed according to the Z-Scan technique with prepared film samples. It has been proven that samples with higher MDR-1 content (0.05 mol %) exhibited outstanding cubic NLO activity with negative NLO refractive coefficients around  $n_2 = -1.7 \times 10^{-3}$  esu. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 000: 000–000, 2011

**KEYWORDS:** azo polymers; frontal polymerization; NLO; poly(2-phenoxyethyl acrylate); radical polymerization

**INTRODUCTION** Frontal polymerization (FP) is a relatively easy technique that converts a mixture of monomer and initiator into polymer by means of an external stimulus, mainly thermal or photochemical.<sup>1–5</sup> This procedure offers some advantages compared with other polymerization methods and can also be applied in “green chemistry.” Among these advantages, we can mention that: (a) no solvent is needed in the polymerization mixture, (b) because of the high temperatures reached by the fronts, FP generally guarantees reaction rates that are much larger than those found by using the classical polymerization techniques, and (c) there is a low energy consumption because the external energy source is applied only for the short time needed to ignite the polymerization reaction itself, whereas in a classical polymerization the energy source has to be maintained during the whole process.

Nowadays, FP has been used in many research fields and was first reported in 1972 by Chechilo et al. who carried out the polymerization of methyl methacrylate under high pressure conditions.<sup>1</sup> Since then, a considerable amount of research in this field has been developed. Our group used FP to synthesize hydrogels,<sup>6–9</sup> polymer-based nanocomposites,<sup>10</sup> unsaturated polyester/styrene resins,<sup>11,12</sup> nanocomposites containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes,<sup>13</sup> interpenetrating polymer networks,<sup>14</sup> diurethane acrylates,<sup>15</sup> for the consolidation of tuff,<sup>16</sup> and to obtain polyurethanes.<sup>17,18</sup> In our most recent articles, we used FP to copolymerize successfully an azo monomer with an acrylic monomer,<sup>19</sup> to obtain stimuli-responsive hydrogels containing partially exfoliated graphite,<sup>20</sup> and to synthesize thermoresponsive super water absorbent hydrogels,<sup>21</sup> hybrid inorganic/organic epoxy resins.<sup>22</sup>

Pojman et al. studied the nonlinear behavior of the front,<sup>23–26</sup> the use of a microencapsulated initiator,<sup>27,28</sup> and the influence of the reactor geometry and the spin modes in the FP.<sup>29</sup> They reported the FP of poly(dicyclopentadiene),<sup>30</sup> simultaneous-interpenetrating polymer networks,<sup>31</sup> epoxy resins,<sup>32</sup> different acrylic monomers,<sup>5,33–36</sup> urethane-acrylates,<sup>37</sup> and ionic liquids.<sup>38</sup>

Chen et al. used the FP technique for the polymerization of *N*-methylolacrylamide,<sup>39</sup> vinylpyrrolidone,<sup>40</sup> polyurethane-nanosilica hybrid nanocomposites,<sup>41</sup> 2-hydroxyethyl acrylate,<sup>42</sup> quantum dot polymer nanocomposites,<sup>43</sup> and epoxy resin/polyurethane networks.<sup>44</sup> In their recent articles, FP was used as a method for the obtention of colloidal crystal-loaded hydrogels<sup>45</sup> and fluorescent material-containing nanocomposites.<sup>46</sup> Moreover, they have reported a new class of FP, plasma-ignited FP for the preparation of hydrogels.<sup>47</sup> Other important studies in this research field have been done by Ivanov and Decker about the kinetic studies of the photoinitiated FP<sup>48</sup> and by Volpert and coworkers about the impact of the front velocity on frontal copolymerization.<sup>49</sup>

In a recent article, we demonstrated that the FP can be a technique exploitable to obtain materials that cannot be prepared by the classical method, namely, graphene-containing nanocomposite hydrogels of poly(*N*-isopropylacrylamide) were synthesized. At variance to what happened during the classical polymerization occurrence, because of the fast monomer into polymer conversion, graphene did not reaggregate to graphite flakes, thus allowing obtaining a homogeneously dispersed nanocomposite.<sup>50</sup>

Among the different kinds of monomers that might be able to undergo an FP process, a significant number of them were prepared for specific applications. However, not all the monomers can be polymerized using this technique. It depends on large measure on the physical and chemical properties of the monomer as well as on the selected initiator. The selected initiator is one of the most critical factors to be considered, because a huge amount of energy (heat), produced during the process, could cause bubble formation or monomer degradation as a result of the excessively high temperature reached by the front.

Recently, we reported the copolymerization of an azo monomer derived from Disperse Red-1 (DR-1), *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline (MDR-1), with poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) via FP.<sup>19</sup> Small amounts of this azo monomer provided outstanding optical properties to the obtained copolymer, because it changes its morphology and the orientation of the azobenzene groups after irradiation with UV light.

In this work, the feasibility of the FP of ethylene glycol phenyl ether acrylate (named also 2-phenoxyethyl acrylate, 2-PEA) was investigated. This is a hydrophobic monomer which confers solubility and wetting properties for adhesion or pigment carrying applications. 2-PEA monomer can form copolymers with acrylic or methacrylic acids and their salts, amides, esters, vinyl acetate, and styrene. In addition, their copolymers show excellent abrasion and resistance to polar

solvents. Moreover, 2-PEA is mainly used in the elaboration of coatings for glass, metal, paper, plastic, wood, and PVC floor.<sup>51,52</sup>

Azo polymers have been considered as highly versatile materials because of the photoinduced motions that occur on them when they are irradiated with laser polarized light.<sup>53</sup> Many applications of azo polymers include waveguides, photolithography, and optical storage. Besides, these polymers exhibit nonlinear optical (NLO) properties of second- and third-harmonic generations, which make them attractive prospects for the elaboration of several optoelectronic devices.

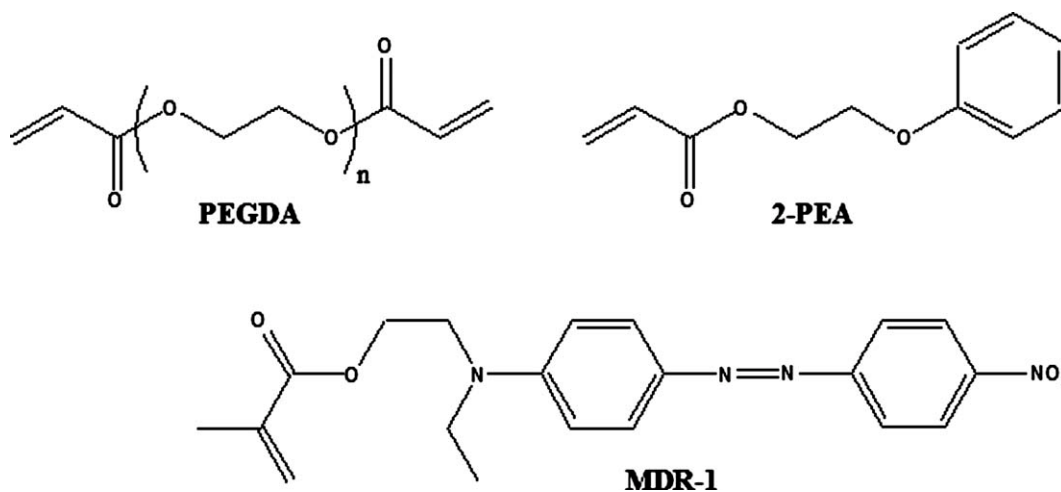
Several reviews covering most of the implications of azobenzene in polymer structures have been published.<sup>53–56</sup> Rivera et al. have synthesized and characterized various azo polymers bearing amino-nitro-substituted azobenzene units.<sup>57–60</sup> In general, they exhibit maxima absorption wavelengths close to those reported for similar push-pull azo compounds.<sup>61,62</sup> In these materials, both H- and J-type aggregations have been observed in cast films.<sup>58</sup> This phenomenon can be used for optoelectronic and photonic applications, particularly photolithography and optical storage.

However, azo monomers usually exhibit slightly lower reactivity toward polymerization than acrylic and methacrylic monomers without azobenzene. It was previously reported that very often the homopolymerization of azo monomers gives polymers with medium to low molecular weights.<sup>63</sup> In some cases, when a radical initiator decomposes during the polymerization process a certain amount of undesirable gaseous by-products is produced. This is inconvenient for FP applications, because bubbled or porous materials, useless for most practical applications, can be obtained. Therefore, the choice of an appropriate initiator has to be seriously taken into account to avoid this problem. On the basis of a previous work by Pojman and coworkers,<sup>64</sup> Mariani et al. have reported the synthesis of two efficient ionic liquid radical initiators useful for this purpose, namely tetrabutylphosphonium persulfate (TBPPS) and trihexyltetradecylphosphonium persulfate (TETDPPS).<sup>65</sup>

Ionic liquids are organic or inorganic-organic salts, which are liquid at relatively low temperatures. Some of their most important characteristics can be listed as follows: (a) they are composed of poorly coordinating ions, (b) they are neither flammable nor explosive, (c) they are nonvolatile, and (d) they are compatible with most of the organic and inorganic compounds.

For these reasons, in this work, the FP technique has been used to copolymerize 2-PEA (which gave rise to the polymer matrix) with MDR-1 using TBPPS and TETDPPS as initiators. To compare the obtained results, besides 2-PEA, we used another matrix previously studied by us,<sup>19</sup> PEGDA, with the same ionic liquids. The structures of MDR-1, PEGDA, and 2-PEA are illustrated in Scheme 1.

The main scopes of this work are as follows: (1) to demonstrate that with the use of ionic liquids an amount of



SCHEME 1 Structure of the used monomers.

initiator that is lower than that usually used in FP is required; (2) to copolymerize 2-PEA in the presence of an azo comonomer (MDR-1) to obtain samples with NLO response; and (3) to compare the efficiency of both ionic liquids (TBPPS and TETDPPS) in the FP of 2-PEA in the presence of MDR-1.

For this purpose, we carried out our experiments using different monomer/initiator ratios. Similarly, for the incorporation of MDR-1, we varied its concentration until the front was not able to propagate. For both sets of results, we determined the velocity of the front and its maximum temperature. The obtained polymer samples were characterized by FTIR spectroscopy, and their thermal properties were measured by differential scanning calorimetry (DSC). Moreover, the optical properties of these materials were studied by absorption spectroscopy in the solid state in the UV-vis range. Finally, the cubic NLO characterizations of the 2-PEA/MDR-1 amorphous copolymers, obtained with TBPPS and TETDPPS as initiators, were performed according to the Z-Scan technique in prepared film samples.

## RESULTS AND DISCUSSION

Some preliminary FP experiments of 2-PEA were carried out with various initiators, and the results are summarized in Table 1, in which the minimum concentrations necessary for the front to self-sustain are reported. Even if benzoyl peroxide (BPO) and terbutylperoxy neodecanoate (Trigonox-23, T-23) gave rise to polymerization fronts, these latter were characterized by a large amount of bubbles because of the formation of volatile compounds as a result of both their degradation and high front temperature (ca. 190 °C). Because one of the final goals of this work was that of obtaining materials to be used in NLO applications, the presence of small bubbles embedded into the polymer matrix should be completely avoided. For such a reason, further studies on the use of the above mentioned initiators were abandoned.

The use of the ionic liquids TBPPS and TETDPPS as radical initiators allowed obtaining completely bubble-free polymer materials. Besides, to start the FP, they were required in a concentration that is much lower than that used with typical initiators. It is also worth mentioning that the maximum temperatures reached by using TETDPPS and TBPPS were significantly lower than those found with BPO and T-23 (142–152 °C). As a consequence, front velocities were almost halved (0.54–0.74 instead of 1.10–1.65 cm min<sup>-1</sup>) but remaining within ranges that are still very interesting for practical optical applications such as NLO. It should be highlighted that with these last initiators the resulting polymers were completely transparent and did not contain any bubbles. Furthermore, conversions were always almost quantitative, leading to values ranging from 90 to 99% (Table 2).

Although with both ionic liquids the FP has been successfully achieved, there were significant differences in the results (Table 2). In detail, in the case of TBPPS, the conversion percentage diminished when the initiator content increased. As it was mentioned above, front velocity and maximum temperature values show an increase. Moreover, the glass transition temperature ( $T_g$ ) remained almost constant between 12 and 14 °C. TETDPPS initiator was required in lower quantity than TBPPS to promote the formation of a propagating front.

TABLE 1  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$ , and Conversion for the FP of 2-PEA Using Various Initiators

Initiator	mol %	$V_f$ (cm min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversion (%)
BPO	0.79	1.10	193	ND	ND
T-23	1.29	1.65	189	ND	ND
TBPPS	0.068	0.74	152	14	98
TETDPPS	0.04	0.54	142	7	90

Only minimum concentrations allowing fronts to self-sustain are reported.

ND, not determined.

**TABLE 2**  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$ , and Conversion for the FP of 2-PEA Varying TBPPS or TETDPPS Initiator Concentration

Sample	Initiator (mol %)	$V_f$ (cm min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversion (%)
TBPPS					
B01	0.068	0.74	152	14	98
B02	0.14	1.19	175	13	97
B03	0.27	1.65	184	13	96
B04	0.54	2.27	195	12	94
B05	0.81	2.75	200	12	92
TETDPPS					
E01	0.04	0.54	142	7	90
E02	0.08	0.97	166	10	95
E03	0.16	1.27	178	12	96
E04	0.32	1.63	188	12	99
E05	0.41	1.98	191	9	99

However, the most significant difference in efficiency between both initiators was the conversion; in particular, in the case of TETDPPS, this value increased within its concentration. Finally, it is worth to point out that this initiator exhibited an apparent antiplasticizer effect if compared with TBPPS. Indeed, the  $T_g$  values of the samples obtained with TETDPPS are generally a few degrees lower than those found for the samples prepared by using TBPPS.

To get further evidence about the efficiency of TBPPS and TETDPPS as initiators, we performed the FP of PEGDA, a monomer previously polymerized by us.<sup>19</sup> The results are summarized in Table 3. In this case, the obtained results confirmed the same trends found in the FP of 2-PEA; lower amounts of initiators were required and no bubble formation was observed during the FP process. In addition, front velocity and maximum temperature values increased as the initiator concentration increased.

The results for the copolymerization of 2-PEA with MDR-1, using TBPPS and TETDPPS, are shown in Table 4. As expected, front velocities, maximum temperatures, glass transition temperatures, and conversions diminished as the MDR-1 increased, which might be attributed to the slightly lower reactivity of the azo monomer toward radical polymerization. Indeed, there was a decrease in the conversion when TBPPS was used as initiator as the azo comonomer content was increased.

In contrast, TETDPPS gave practically an almost constant conversion value at different MDR-1 concentrations. These results suggest that TETDPPS is an initiator more efficient than TBPPS for the FP of 2-PEA. For such a reason, the characterization data here reported only refer to the copolymers prepared by using TETDPPS.

The thermal properties of the obtained polymers were evaluated by DSC. As it was previously mentioned, the conversion was almost quantitative and was determined by the following equation:

**TABLE 3**  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$ , and Conversion for the FP of PEGDA Varying TBPPS or TETDPPS Initiator Concentration

Sample	Initiator (mol %)	$V_f$ (cm min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversion (%)
TBPPS					
001	0.2	0.44	125	-28	97
002	0.4	0.75	144	-27	78
003	0.8	1.16	155	-21	94
004	1.6	1.30	157	-20	96
005	2.4	1.00	150	-29	88
TETDPPS					
006	0.5	0.46	133	-29	94
007	1.0	0.72	141	-28	88
008	1.5	0.87	149	-25	88
009	2.5	1.12	154	-27	88

$$(\%) = [1 - (\Delta H_r / \Delta H_t)] \cdot 100,$$

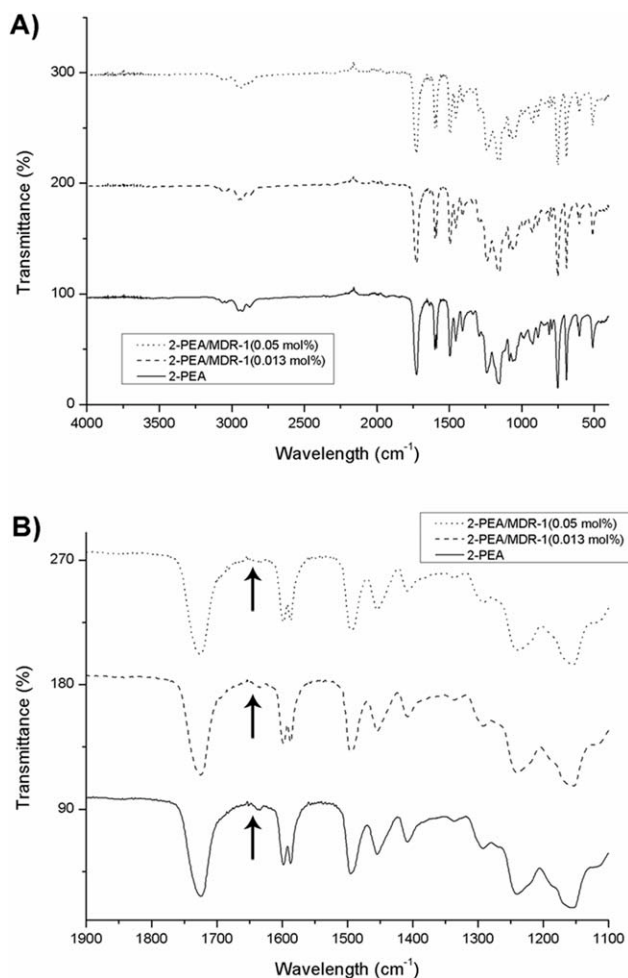
where  $\Delta H_r$  (residual) is the peak area obtained for the residual polymerization occurred during the first thermal scan, and  $\Delta H_t$  (total) is the area under the curve when the polymerization was carried out in the DSC instrument. The conversion value for the copolymer of 2-PEA/MDR-1 with the highest azo monomer content (0.05 mol %) was estimated to be 94%. Moreover, a  $T_g$  value of 0 °C was found out from the second thermal scan of this copolymer.

The FTIR spectra of MDR-1 monomer and the polymers are shown in Figure 1. The characteristic bands of the MDR-1

**TABLE 4**  $V_f$ ,  $T_{max}$ ,  $T_g$ , and Conversion for the FP of 2-PEA with MDR-1 and TBPPS (0.068 mol %) or TETDPPS (0.04 mol %) as Initiator

Sample	MDR-1 (mol %)	$V_f$ (cm min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	Conversion (%)
TBPPS (0.068 mol %)					
BM01	0	0.74	152	14	96
BM02	0.005	0.78	154	10	96
BM03	0.013	0.72	151	9	93
BM04	0.025	0.73	149	10	95
BM05	0.050	0.58	144	3	88
BM06	0.130	ND	ND	ND	ND
TETDPPS (0.04 mol %)					
EM01	0	0.54	142	7	90
EM02	0.005	0.69	154	12	96
EM03	0.013	0.62	147	0	94
EM04	0.025	0.58	143	1	95
EM05	0.050	0.59	141	0	94
EM06	0.130	ND	ND	ND	ND

ND: Not determined because the polymerization process produces bubbled samples.



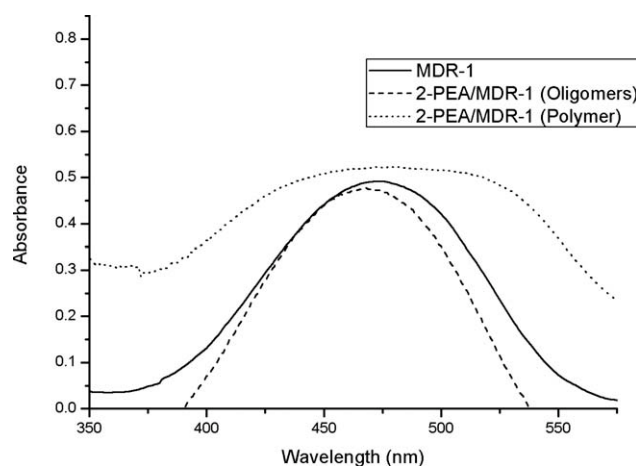
**FIGURE 1** (a) FTIR analysis of 2-PEA polymer matrix and the copolymers with different MDR-1 concentrations (0.013 and 0.05 mol %; TETDPPS = 0.5 mol %). (b) For better analysis, an amplification of the FTIR spectra of the 2-PEA/MDR-1 copolymers is also included.

are indicated in the Experimental section. As we can see, the FTIR spectrum of the 2-PEA matrix exhibits a series of bands at  $\nu = 2,896$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 1,743 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1,267 (s,  $\text{C}-\text{O}$  ester), and 1,116 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

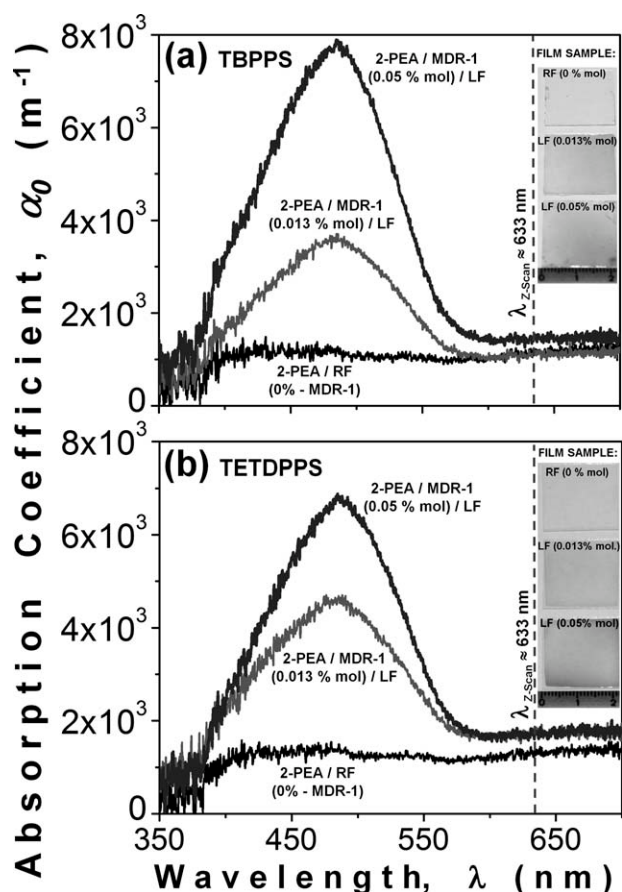
The FTIR spectra of 2-PEA/MDR-1 copolymers with different azobenzene contents were recorded. If we analyze the spectrum of the 2-PEA/MDR-1 (0.05 mol % MDR-1 concentration) copolymer, we can observe a series of bands at 2,910 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1,741 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1,652 (s,  $\text{C}=\text{C}$  aromatic), 1,268 (s,  $\text{C}-\text{O}$  ester), and 1,120 (s,  $\text{O}-\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Because the MDR-1 content is very low with respect to that of 2-PEA in the copolymers, it is very difficult to visualize the bands corresponding to the amino ( $\text{R}_2\text{N}$ ), nitro ( $\text{NO}_2$ ), and azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) groups. However, the presence of a broadening of the band at 1,625  $\text{cm}^{-1}$ , due to the phenyl rings of the azobenzene moieties, which was not observed in the FTIR spectrum of the 2-PEA polymer, confirms that the azobenzene monomer was successfully incorporated into the copolymer.

The optical properties of the obtained polymers with TETDPPS as initiator were studied by UV-vis spectroscopy, and the absorption spectra of the copolymer bearing the highest MDR-1 content (0.05 mol %) are shown in Figure 2. As it could be expected, all copolymers (not shown) exhibited a maximum absorption band around 470–480 nm, whose intensity increases within the azobenzene content. To get a deeper insight in the optical properties of the polymers, we compared the absorption spectrum of the 2-PEA/MDR-1 (0.05 mol %) with those of the MDR-1 monomer and the oligomer isolated during the Soxhlet extraction. As we can see, the absorption spectrum of the MDR-1 monomer in  $\text{CHCl}_3$  solution shows a well-defined maximum absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 472$  nm as other amino-nitro-substituted azobenzenes do. This kind of azobenzene, which belong to the “pseudostilbenes” category, exhibits a total overlap of the  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$  bands, which are inverted in the energy scale.<sup>57</sup> Similarly, the oligomer exhibited a well-defined band at  $\lambda_{\text{max}} = 468$  nm, which is 4-nm blue shifted with respect to that of MDR-1, confirming the absence of remaining monomer during the FP process. This slight hypsochromic effect may be due to the slight presence of H-aggregation between the azobenzene groups in the oligomer. Further  $^1\text{H}$  NMR experiments confirmed that such oligomer possesses relatively high azobenzene content.

On the other hand, the 2-PEA/MDR-1 (0.05 mol %) copolymer exhibited a broad absorption band centered at  $\lambda_{\text{max}} = 482$  nm, which is 10-nm red shifted compared with that of MDR-1. However, the presence of an additional blue shifted shoulder at 432 nm, as well as the presence of a red shifted shoulder at 510 nm, reveals the presence of H-aggregates (antiparallel interactions) and traces of J-aggregates (head to tail interactions), respectively. It is very well known that polymers bearing donor-acceptor-substituted azobenzenes tend to form antiparallel pairs to reach certain neutrality and stability. This behavior was previously reported in the literature for other azo polymers.<sup>63</sup> According to the UV-vis spectra shown in Figure 2, the 2-PEA/MDR-1 (0.05 mol %)



**FIGURE 2** UV-vis spectra of the azo monomer MDR-1, the soluble oligomers, and the copolymer 2-PEA/MDR-1 with the highest azo monomer concentration (0.05 mol %; TETDPPS = 0.5 mol %).



**FIGURE 3** Comparative linear absorption coefficients obtained for the pristine 2-PEA reference films (RFs) and the 2-PEA/MDR-1 copolymer film samples (labeled films: LFs) prepared at different MDR-1 chromophore concentrations: (a) 2-PEA/MDR-1 copolymer film samples prepared with the TBPPS ionic liquid initiator and (b) 2-PEA/MDR-1 copolymer film samples prepared with the TETDPPS ionic liquid initiator.

copolymer shows the presence of H- and J-aggregates, which were not observed for the MDR-1 monomer.

Moreover, the linear absorption coefficients evaluated within the visible range for the 2-PEA/MDR-1 copolymer film sam-

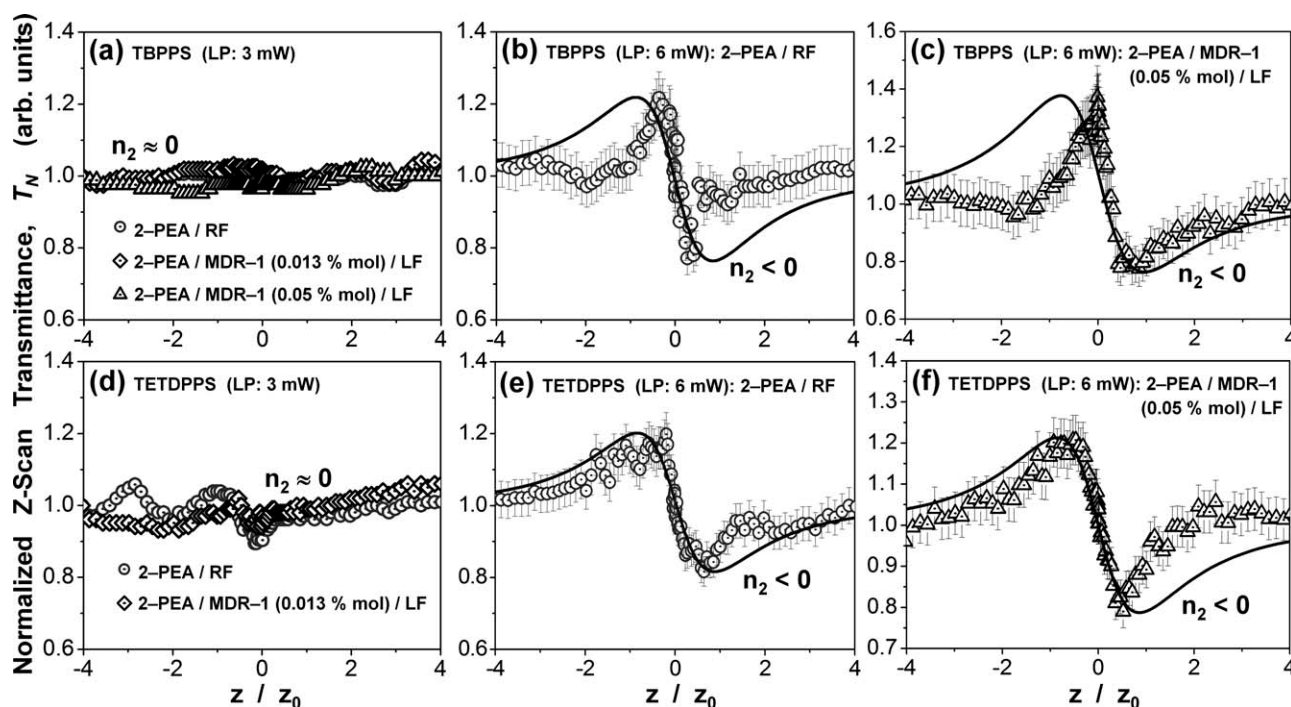
ples with different MDR-1 chromophore contents (0.013 and 0.05 mol %) are shown in Figure 3. The thickness of the studied samples (sandwiched 2-PEA/MDR-1-labeled films prepared within two glass slices) was on the order of  $\sim 80 \mu\text{m}$  (see values in Table 5). Thus, the Lambert-Beer law applies for such semitransparent film structures, allowing an adequate data analysis and making these copolymers potential candidates for some optical applications because of its appropriate transparency at optical wavelengths. From Figure 3, it is evident that the highest absorption of the samples occurs within the 380–580 nm spectral range in both 2-PEA/MDR-1 copolymers (the corresponding 2-PEA reference films do not exhibit significant absorption within the same spectral range). This fact confirms again the successful incorporation of the MDR-1 units into the 2-PEA polymeric matrix using the TBPPS and TETDPPS initiators. This fact points to additional conjugation of delocalized  $\pi$ -electrons provided by the higher content of azobenzene chromophores contained within these copolymer systems. This assumption will be explored by means of cubic NLO Z-Scan experiments as explained below. Under this framework, the available laser excitation line for Z-Scan experiments ( $\lambda_{\text{Z-Scan}} = 632.8 \text{ nm}$ ) is also depicted in this figure (vertical dashed line). At this wavelength, lowest absorption conditions occur, allowing nonresonant NLO characterizations of the developed film samples, which are a critical point when working with low  $T_g$ -based organic materials. In fact, relatively small linear absorption coefficients in the order of  $\alpha_0 \approx 1200\text{--}1800 \text{ m}^{-1}$  (see values in Table 5) were evaluated for the studied copolymer films at  $\lambda_{\text{Z-Scan}}$ . These values are very useful for the determination of the nonlinear refraction and absorption coefficients according to the Z-Scan technique, as explained below.

Finally, the NLO Z-Scan measurements were performed at room conditions on the same 2-PEA/MDR-1 film samples (measurements include the reference 2-PEA-based films to monitor the NLO activity of the polymer matrix). The observed nonlocal effect of these samples is shown in Figure 4. A rigorous theoretical fitting was performed to simultaneously evaluate both the nonlinear absorptive and refractive properties of the studied copolymers. The NLO response of

**TABLE 5** Structural, Linear, and Cubic NLO Parameters of the TBPPS- and TETDPPS-Based 2-PEA/MDR-1 Copolymer Films Measured According to UV-Vis Spectroscopy and the Z-Scan Technique

Film Sample (Ionic Liquid Initiator)	2-PEA:MDR-1 Concentration (mol %)	Film Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Linear Absorption Coefficient: $\alpha_0$ at $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\Delta\phi_0/\Delta\psi_0$	NLO—Refractive Index: $\gamma/n_2$ Z-Scan at $\lambda = 632.8 \text{ nm} \times 10^{-10}$ ( $\text{m}^2 \text{ W}^{-1}$ )/ $\times 10^{-3}$ esu	NLO—Absorption Coefficient: $\beta$ (TPA or SA) ( $\times 10^{-4} \text{ m W}^{-1}$ )
2-PEA/RF (TBPPS)	100:0.00	84	1240.70	−1.12/−0.02	−3.39/−1.27	−1.20 (SA)
2-PEA/MDR-1/LF (TBPPS)	100:0.05	82	1541.70	−1.50/−0.16	−4.65/−1.74	−9.84 (SA)
2-PEA/RF (TETDPPS)	100:0.00	90	1250.60	−0.98/−0.02	−2.66/−1.01	−1.11 (SA)
2-PEA/MDR-1/LF (TETDPPS)	100:0.05	88	1836.30	−1.05/0.00	−3.45/−1.30	0.00

Closed aperture Z-Scan measurements, at  $\lambda_{\text{Z-Scan}} \approx 633 \text{ nm}$ ,  $S \approx 21\%$ , Rayleigh range:  $z_0 \approx 3.1 \text{ mm}$ .



**FIGURE 4** Closed aperture Z-Scan data (scattered points) and theoretical fitting (continuous lines) obtained at different laser powers (LP: 3 and 6 mW, at  $\lambda_{Z\text{-Scan}} = 632.8$  nm) and at different MDR-1 chromophore content for the TBPPS- and TETDPPS-based 2-PEA/MDR-1 copolymer/labelled films (LFs) and corresponding 2-PEA reference films (RFs): (a–c) TBPPS-based film samples and (d–f) TETDPPS-based film samples. An estimated experimental error below 6% is also considered for the Z-Scan data (error bars).

the developed films was characterized by varying the polarization input planes of the He-Ne laser system to explore microscopic material asymmetries or anisotropies throughout the sample structure (measurements were also performed on several regions of the specimens to verify the experimental results). In general, because all NLO measurements were systematically performed with different laser input polarization states (from  $0^\circ$  to  $90^\circ$ : s- and p-polarization, respectively) and the obtained curves are quite similar in each sample, the film structures do not seem to show any significant anisotropic behavior, thus confirming their amorphous nature. On the other hand, because all the studied samples have relatively low glass transition temperature values ( $T_g$  around  $10^\circ\text{C}$ ), the Z-Scan curves and related NLO effects were only obtained at low laser intensity threshold values. Indeed, Z-Scan measurements performed on the highly transparent 2-PEA reference films and on the corresponding 2-PEA/MDR-1 film samples (labelled films: LFs) exhibit negligible nonlinear refraction and absorption effects for laser powers below 6 mW [ $n_2 \approx 0$ , see Fig. 4(a,d)]. At a LP  $\approx$  6 mW, the cubic NLO properties of the samples become evident. Taking into account the theory developed by Sheik-Bahae et al. and Liu et al.,<sup>66–70</sup> it is observed from our measurements that the nonlinear refractive response of the studied samples can be unambiguously determined by typical peak-to-valley transmittance curves. Hence, one can immediately observe that the pristine 2-PEA reference films exhibit non-negligible negative NLO refractive properties at this laser power regime [ $n_2 < 0$ , see Fig. 4(b,e)]. Furthermore,

the corresponding 2-PEA/MDR-1 films [at higher MDR-1 content: 0.05 mol %, see Fig. 4(c,f)] exhibit stronger NLO refractive coefficients (see Table 5). Given that the glass slices implemented to sandwich the copolymer films do not contribute to the NLO effects at the implemented low laser powers (Z-Scan curves not shown here for clearness in the curves), it is indeed assumed that the increase of the NLO response of the samples is promoted by a successful copolymerization of the NLO-active MDR-1 comonomer with the 2-PEA matrix comonomer. As previously discussed, the copolymerization process is more efficient when implementing the TETDPPS ionic liquid initiator to form the 2-PEA/MDR-1 copolymers; this fact was also sensitively detected via NLO measurements as the corresponding theoretical fits (TFs) are better correlated to the experimental data, indicating a more stable and homogeneous copolymer film sample.

The respective TFs to the obtained Z-Scan transmission data (solid lines) are also shown in Figure 4(a–f). To perform the TFs according to previous theoretical studies, the normalized Z-Scan transmittance  $T_N$  can be determined as a function of the dimensionless sample position ( $x = z/z_0$ ), where  $z_0$  is the Rayleigh range and  $z$  is the Z-Scan sample position (laboratory reference frame). Hence, the TFs were obtained according to the following equation, considering both nonlinear refraction and absorption effects.<sup>66</sup>

$$T_N \approx 1 + \left[ \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2+3)}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\Psi \right] \quad (1)$$



Here, the second term is related to NLO refractive effects, whereas the third one is associated with NLO absorptive phenomena (the first term is a normalization factor). Indeed, because the obtained Z-Scan data clearly exhibit a peak-to-valley transmittance asymmetry, NLO absorption effects are also expected.<sup>66</sup> The fitting parameters are, in this case, the induced phase shifts  $\Delta\Phi$  or  $\Delta\Psi$ , respectively. In the former case, the phase shift is given by:  $\Delta\Phi = 2\pi\gamma I_0 L_{\text{eff}}/\lambda$ ,<sup>66</sup> from which the NLO refractive index ( $n_2$ - or  $\gamma$ -coefficient) can be obtained. In the latter case, the phase shift is provoked by the NLO absorptive phenomena and is given by  $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ ,<sup>66</sup> allowing the evaluation of the NLO absorption ( $\beta$ -coefficient), either due to two photon (or multiphoton) absorption and/or saturable absorption. In these equations,  $\lambda$  is the laser wavelength,  $I_0$  is the input beam intensity (at focal spot:  $z = 0$ ), and  $L_{\text{eff}}$  is the effective thickness of the film sample, defined as:  $L_{\text{eff}} = [1 - (e^{-\alpha_0 L_s})](\alpha_0)^{-1}$ , where  $\alpha_0$  represents the linear absorption coefficient. All these equations are well established and have been proven in early Z-Scan works.<sup>66-71</sup> The theoretical restrictions imposed by these formulas to apply such expressions at optimal conditions ( $|\Delta\Phi_0| < \pi$ ,  $S \approx 20\%$ , etc.) are not always fully satisfied in our experimental result because of the large phase shifts and huge nonlinearities obtained in our experiments. Nevertheless, in most cases (mainly in the case of well-defined  $\gamma > 0$  or  $\gamma < 0$  curves), our results nearly satisfy these conditions and can be conveniently fitted according to these theoretical formulas. Thus, for comparison purposes and to be consistent with the estimation of the  $\gamma$ - and  $\beta$ -values, we assumed their applicability and used them in our experimental results. The TFs allowed us to evaluate largest negative NLO refractive coefficients in the order of  $\gamma = -4.65 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  (or  $n_2 = -1.74 \times 10^{-3}$  esu) and a NLO absorption coefficient of  $\beta = -9.84 \times 10^{-4} \text{ m W}^{-1}$  (corresponding to the 2-PEA/MDR-1 film sample developed with the TBPPS ionic liquid initiator at higher MDR-1 content: 0.05 mol %). The obtained  $\gamma/n_2$ -values are very large, many orders of magnitude larger than those observed for typical glass substrates or for the classical CS<sub>2</sub> standard reference material:  $+1.2 \times 10^{-11}$  esu (Z-Scan at  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) or  $6.8 \times 10^{-13}$  esu (DFWM at  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).<sup>67-71</sup> On the other hand, the negative sign obtained for the  $\beta$ -coefficients reveals the nature of the NLO absorptive phenomena of the samples, indicating strong saturable absorption (SA) effects.<sup>67-71</sup> This fact indicates convenient material properties to avoid undesired photothermal effects during Z-Scan experiments due to long continuous-wave laser irradiation and low  $T_g$  values of the samples. Indeed, Z-Scan experiments were performed at extremely low laser energy ( $\sim 3$  and  $6 \text{ mW}$ ) to avoid photodegradation and reorientation effects on the sample, which inevitably started at laser power regimens in the order of around  $10 \text{ mW}$ .

## EXPERIMENTAL

### Materials

PEGDA ( $M_n \cong 575$ ,  $d = 1.12 \text{ g mL}^{-1}$ ), 2-PEA (FW = 192.2,  $d = 1.103 \text{ g mL}^{-1}$ ), triethylamine (FW = 101.19, bp = 88.8 °C,

$d = 0.726 \text{ g mL}^{-1}$ ), and DR-1 dye (FW = 314.34, mp = 160–162 °C) were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrabutylphosphonium chloride (FW = 294.89, mp = 62–66 °C), trihexyltetradecylphosphonium chloride (FW = 519.31,  $d = 0.895 \text{ g mL}^{-1}$ ), BPO (FW = 242.23, mp = 102–105 °C), and methacryloyl chloride (FW = 104.53, bp = 95–96 °C,  $d = 1.07 \text{ g mL}^{-1}$ ) were purchased from Fluka. T-23 (FW = 244.4,  $d = 0.916 \text{ g mL}^{-1}$ ) was purchased from Akzo-Nobel. All reagents used in the polymer synthesis were used as received, without further purification.

The azo monomer derived from Disperse-Red 1 (MDR-1) and the ionic liquids TBPPS and TETDPPS were synthesized according to the procedures previously described in the literature.<sup>19,65</sup>

### FP Experiments

FP runs were performed as follows: in a glass test tube (16-cm length, 16-mm diameter), a suitable amount of monomer (2-PEA or PEGDA), azo comonomer (MDR-1), and initiator (BPO or T-23 or TBPPS or TETDPPS) were placed without any solvent and mixed until all the initiator was completely dissolved.

The tubes containing the mixture were locally heated at the top level of the solution, using the tip of a soldering iron as the external heating source, until the formation of a propagating front was observed. The heat released during the conversion of the monomer into polymer was responsible for the formation of a hot front, able to self-sustain the polymerization process and the propagation throughout the whole tube. The polymerization was very fast and it took only a few minutes to be performed. Front velocity ( $\pm 0.05 \text{ cm min}^{-1}$ ) and front maximum temperature ( $\pm 10 \text{ °C}$ ) were recorded.

### Characterization

Temperature profiles were measured using a K-type thermocouple placed in the monomer–initiator mixture above 2 cm ( $\pm 0.5 \text{ cm}$ ) from the bottom of the tube. This thermocouple was connected to a digital thermometer (Delta Ohm 9416), which was used for temperature reading. The position of the front, easily visible through the glass walls of the tube, was measured as a function of the time.

Once the polymerizations were accomplished, the obtained samples were removed from tubes and analyzed by DSC to determine the conversion percentage. DSC measurements were conducted in a DSC Q100 Waters TA Instrument. For each sample, two consecutive scans were carried out under argon atmosphere from  $-80$  to  $300 \text{ °C}$  with a heating rate of  $10 \text{ °C min}^{-1}$ ; monomer conversion was determined from the first thermal scan, whereas  $T_g$  values were obtained from the second scan.

FTIR spectra of the samples were recorded in a Fourier transform infrared spectrometer (JASCOFT 480) in KBr pressed pellets. For each sample, 16 scans were recorded at a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

The UV-vis spectra of the azo monomer (CHCl<sub>3</sub> solution, 1-cm quartz cell) and the copolymers (solid state) were recorded in a Hitachi U-2010 spectrometer. This technique was useful to determine the MDR-1 content in all polymer samples. The extinction coefficient of the MDR-1 in CHCl<sub>3</sub> solution was estimated to be 46,700 M cm<sup>-1</sup>.

At last, the resulting 2-PEA/MDR-1 copolymers were also studied in film samples as active media for cubic  $\chi^{(3)}$ -NLO effects such as nonlinear refraction and nonlinear absorption via the Z-Scan technique.<sup>72</sup> The experimental Z-Scan setup was implemented using an unpolarized laser beam from a 35-mW He-Ne laser system working at 632.8 nm (THORLABS, HRR170-1). Its energy was carefully monitored and kept constant during long Z-Scan measurements. The spatial mode of the laser beam was close to Gaussian TEM<sub>00</sub>. The polarization plane of the He-Ne laser beam was adjusted and controlled by means of a linear polarizer mounted on a rotation stage. The polarized laser beam was focused on the sample by means of a positive lens ( $f = 5$  cm), so that a light power density of  $\sim 8.53 \times 10^6$  W m<sup>-2</sup> reached the studied samples at the focal spot. At last, film samples were mounted on a motorized translation stage (25-mm length travel in steps of 2  $\mu$ m) to perform Z-Scan experiments within the focal range. A large area Si-photodetector (EOT ET-2040) was located at  $\sim 0.96$  m from the focusing lens, after a 2.5-mm diameter (20% transmittance) diaphragm aperture. All NLO signals captured from photodetectors were measured with a digital oscilloscope (Tektronix TDS, 744A), and all motion systems and Z-Scan setup management were automated via a LabView control program.

## CONCLUSIONS

In this work, the frontal copolymerization of (E)-2-(ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethyl methacrylate (MDR-1) with 2-PEA was carried out. The influence of the MDR-1 content and the type and amount of initiator were studied to determine the optimum concentration range in which FP can occur. The best results for the polymerization of 2-PEA were obtained with the ionic liquid TETDPPS. Indeed, even though with both TBPPS and TETDPPS homogeneous polymer samples (not bubbled) were obtained, a higher quantity of initiator was required when TBPPS was used. Moreover, with this latter, the maximum reached temperature was significantly higher. Azo polymers containing up to 0.05 mol % of MDR-1 were successfully prepared. Such concentration is good enough to confer them outstanding NLO properties. The UV-vis spectra of the obtained polymers exhibit a significant broadening of the absorption bands with blue- and red-shifted shoulders, because of the presence of H- and J-aggregates. Outstanding cubic NLO effects were measured via the Z-Scan technique in the developed 2-PEA/MDR-1 copolymer film samples with higher MDR-1 content (0.05 mol %), where negative NLO refractive coefficients in the order of 10<sup>-3</sup> esu were found. The 2-PEA/MDR-1 films (obtained with TETDPPS) exhibited a more stable NLO behavior because the respective theoretical fittings were better correlated to the experimental data, indicating

an optimal azobenzene incorporation into 2-PEA/MDR-1, when TETDPPS ionic liquid was used as initiator. In addition, the NLO absorptive response of these materials was established as a saturable absorption process, protecting the samples, at least to some extent, from photodegradation effects in spite of their low  $T_g$  values. However, more NLO studies should be performed on these materials to further understand the electronic and thermal contributions to the cubic nonlinearities. Additionally, complementary studies on the MDR-1 loading in these copolymers and other systems should also be performed to improve both the NLO response and thermal properties for stable NLO applications (including quadratic NLO effects in prepared electrically poled film samples).

The authors thank Miguel Angel Canseco and Gerardo Cedillo for their assistance with absorption and NMR spectroscopies, respectively. Javier Illescas and Yessica S. Ramirez-Fuentes are grateful to CONACyT for scholarship. They also thank Henkel Co., Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF), and the Italian Ministry of University and Scientific Research for financial support.

## REFERENCES AND NOTES

- Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1972**, *204*, 1180–1181.
- Chechilo, N. M.; Enikolopyan, N. S. *Dokl. Phys. Chem.* **1976**, *230*, 840–843.
- Davtyan, S. P.; Surkov, N. F.; Rozenberg, B. A.; Enikolopyan, N. S. *Dokl. Phys. Chem.* **1977**, *32*, 64–67.
- Davtyan, S. P.; Zhirkov, P. V.; Vol'fson, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 150–163.
- Pojman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6284–6286.
- Caria, G.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1422–1428.
- Gavini, E.; Mariani, A.; Rassa, G.; Bidali, S.; Spada, G.; Bonferoni, M. C.; Giunchedi, P. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 690–699.
- Alzari, V.; Monticelli, O.; Nuvoli, D.; Kenny, J. M.; Mariani, A. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2672–2677.
- Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2486–2490.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Caria, G.; Monticelli, O.; Russo, S.; Kenny, J. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2204–2212.
- Fiori, S.; Mariani, A.; Bidali, S.; Malucelli, G. *e-Polymers* **2004**, *001*, 1–12.
- Fiori, S.; Malucelli, G.; Mariani, A.; Ricco, L.; Casazza, E. *e-Polymers* **2002**, *057*, 1–10.
- Mariani, A.; Alzari, V.; Monticelli, O.; Pojman, J. A.; Caria, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4514–4521.
- Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *e-Polymers* **2002**, *029*, 1–10.
- Mariani, A.; Fiori, S.; Bidali, S.; Alzari, V.; Malucelli, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3344–3352.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Cappelletti, P.; Caria, G.; Colella, A.; Brunetti, A.; Alzari, V. *e-Polymers* **2009**, *064*, 1–12.
- Mariani, A.; Bidali, S.; Fiori, S.; Malucelli, G.; Sanna, E. *e-Polymers* **2003**, *044*, 1–9.
- Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2674–2679.

- 19 Illescas, J.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Rivera, E.; Morales-Saavedra, O. G.; Rodríguez-Rosales, A. A.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Mariani, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3291–3298.
- 20 Alzari, V.; Mariani, A.; Monticelli, O.; Valentini, L.; Nuvoli, D.; Piccinini, M.; Scognamillo, S.; Bittolo Bon, S.; Illescas, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5375–5381.
- 21 Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Illescas, J.; Marceddu, S.; Mariani, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1228–1234.
- 22 Scognamillo, S.; Alzari, V.; Nuvoli, D.; Mariani, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4721–4725.
- 23 Pojman, J. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2824–2836.
- 24 Ilyashenko, V. M.; Pojman, J. A. *Chaos* **1998**, *8*, 285–289.
- 25 Nagy, I. P.; Pojman, J. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3299–3304.
- 26 Epstein, I. R.; Pojman, J. A. *Chaos* **1999**, *9*, 255–259.
- 27 McFarland, B.; Popwell, S.; Pojman, J. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 53–63.
- 28 McFarland, B.; Popwell, S.; Pojman, J. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6670–6672.
- 29 Pojman, J. A.; Masere, J.; Petteo, E.; Rustici, M.; Volpert, V. *Chaos* **2002**, *12*, 56–65.
- 30 Mariani, A.; Fiori, S.; Chekanov, Y.; Pojman, J. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6539–6541.
- 31 Pojman, J. A.; Elcan, W.; Khan, A. M.; Mathias, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 227–230.
- 32 Chekanov, Y.; Arrington, D.; Brust, G.; Pojman, J. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1209–1216.
- 33 Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5506–5512.
- 34 Khan, A. M.; Pojman, J. A. *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 253–257.
- 35 Fortenberry, D. I.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1129–1135.
- 36 Nason, C.; Pojman, J. A.; Hoyle, C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 8091–8096.
- 37 Pojman, J. A.; Chen, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3018–3024.
- 38 Jimenez, Z.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2745–2754.
- 39 Chen, L.; Hu, T.; Yu, H.; Chen, S.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4322–4330.
- 40 Cai, X.; Chen, S.; Chen, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2177–2185.
- 41 Chen, S.; Sui, J.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1670–1680.
- 42 Hu, T.; Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 873–881.
- 43 Fang, Y.; Chen, L.; Wang, C. F.; Chen, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2170–2177.
- 44 Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Hu, T. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2159–2163.
- 45 Liu, S. S.; Yu, Z. Y.; Fang, Y.; Yin, S. N.; Wang, C. F.; Chen, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3121–3128.
- 46 Guo, X.; Wang, C. F.; Fang, Y.; Chen, L.; Chen, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1124–1129.
- 47 Zhou, J.; Shao, H.; Tu, J.; Fang, Y.; Guo, X.; Wang, C. F.; Chen, L.; Chen, S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5653–5659.
- 48 Ivanov, V. V.; Decker, C. *Polym. Int.* **2001**, *50*, 113–118.
- 49 Perry, M. F.; Volpert, V. A.; Lewis, L. L.; Nichols, H. A.; Pojman, J. A. *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 276–286.
- 50 Alzari, A.; Nuvoli, D.; Scognamillo, S.; Piccinini, M.; Giofredi, E.; Malucelli, G.; Marceddu, S.; Sechi, M.; Sanna, V.; Mariani, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8727–8733.
- 51 Bitkina, A. V.; Malkova, L. A.; Panchenko, S. V. *Labor Med. Ind. Ecol.* **1994**, *7*, 37–38.
- 52 Van Miller, J. P.; Garman, R. H.; Hermansky, S. J.; Mirsalis, J. C.; Frederick, C. B. *Reg. Toxicol. Pharmacol.* **2003**, *37*, 54–65.
- 53 Hu, X.; Zheng, P. J.; Zhao, X. Y.; Li, L.; Tam, K. C.; Gan, L. H. *Polymer* **2004**, *45*, 6219–6225.
- 54 Ikeda, T.; Ooya, T.; Yui, N. *Polym. J.* **1999**, *31*, 658–663.
- 55 Takashima, Y.; Nakayama, T.; Miyauchi, M.; Kawaguchi, Y. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 890–891.
- 56 Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Zhang, L. P.; Chen, B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 39–47.
- 57 Rivera, E.; Belletête, M.; Natansohn, A.; Durocher, G. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1076–1082.
- 58 Rivera, E.; Carreón-Castro, M. P.; Salazar, R.; Huerta, G.; Becerril, C.; Rivera, L. *Polymer* **2007**, *48*, 3420–3428.
- 59 Rivera, E.; Carreón-Castro, M. P.; Buendía, I.; Cedillo, G. *Dyes Pigments* **2006**, *68*, 217–226.
- 60 Rivera, E.; Carreón-Castro, M. P.; Rodríguez, L.; Cedillo, G.; Fomine, S.; Morales-Saavedra, O. G. *Dyes Pigments* **2007**, *74*, 396–403.
- 61 Meng, X.; Natansohn, A.; Barrett, C.; Rochon, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 946–952.
- 62 Kasha, M. *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55–71.
- 63 Freiberg, S.; Lagugné-Labarthe, F.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680–2688.
- 64 Masere, J.; Chekanov, Y.; Warren, J. R.; Stewart, F.; Al-Kaysi, R.; Rasmussen, J. K.; Pojman, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3984–3990.
- 65 Mariani, A.; Nuvoli, D.; Alzari, V.; Pini, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5191–5196.
- 66 Liu, X.; Guo, S.; Wang, H.; Hou, L. *Opt. Commun.* **2001**, *197*, 431–437.
- 67 Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W. *Opt. Lett.* **1989**, *14*, 955–957.
- 68 Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Hagan, D. J.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *Opt. Eng.* **1991**, *30/8*, 1228–1235.
- 69 Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *IEEE J. Quant. Electron.* **1990**, *26*, 760–769.
- 70 Xia, T.; Hagan, D. J.; Sheik-Bahae, M.; Van Stryland, E. W. *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 317–319.
- 71 Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers; Nalwa, H. S.; Miyata, S., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1997**.
- 72 Rodríguez-Rosales, A. A.; Morales-Saavedra, O. G.; Román, C. J.; Ortega-Martínez, R. *Opt. Mater.* **2008**, *31*, 350–360.