



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS AZO-
POLIMEROS CON ESPACIADORES FLEXIBLES DE
DIETILENGLICOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARIA DEL CARMEN BECERRIL SOTO



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**



MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	M. en A. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García
1er. Suplente	M. en C. Margarita Romero Avila
2º. Suplente	Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM



Dr. Ernesto Rivera García
Asesor



María del Carmen Becerril Soto
Sustentante

Agradecimientos

Al Dr. Ernesto Rivera García

Por ser mi asesor y aceptarme en su grupo, por todo el tiempo empleado en mi, por la paciencia, por los conocimientos que me compartes y sobre todo por hacerme la estancia en el instituto agradable. Gracias por toda la ayuda y confianza que me diste.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro

Porque a pesar que tiene muchas ocupaciones siempre tuvo tiempo para mí y me enseñó las técnicas de injerto dentro de su laboratorio. Admiro su paciencia y cariño con el que se dirige a todos sus alumnos. Gracias por preocuparte de mi trabajo.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez

Por su amabilidad y por los estudios de las propiedades térmicas y ópticas de mis productos mediante TGA, DSC, espectroscopía IR y UV-Vis.

Al I.Q Gerardo Cedillo Valverde

Por la ayuda recibida para la elaboración de los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN, por su amistad.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos

Por el estudio de propiedades térmicas de mis polímeros mediante TGA y DSC.

Sr. Ham

Por ayudarme hacer las ampollas, enseñarme y compartirme sus conocimientos.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis por medio del proyecto PAPIIT IN-112203-3

Dedicatorias

A Dios mi Padre:

Gracias Padre hoy te quiero dar, pues no encuentro otras palabras en mi ser, por que a pesar que he sido un malagradecido, aun así no te has ido de mi lado, Gracias Padre por tu amor en una cruz, por amarme de tal forma, por mandar a Jesús; gracias por tu fuerza, tu amistad, por la maravillosa oportunidad de vivir, de tener una gran familia, por dejarme estudiar y encontrar amigos, porque nunca me haz dejado sola y menos en este proyecto tan importante para mi, Gracias Padre porque cuando me sentía derrotada, que no podía mas, ahí estabas Tú; tu que eres mi fortaleza que me anima, me impulsa, me invita a no darme por vencida. Gracias.

A mis Papas:

Estela y Félix por que siempre me han apoyado en el caminar de mi vida, en los momentos difíciles y alegres. Les quiero agradecer tanto AMOR que nos han dado a mí al igual que a mis hermanos, por la oportunidad que nos dieron de vivir, por que tuvieron a las agallas necesarias para salir adelante no importando los obstáculos a vencer ustedes siempre han salido triunfantes, por brindarnos la oportunidad de estudiar, Muchas Gracias por formar una familia con valores, por todas las enseñanzas, por impulsarme a perseguir mis sueños, por demostrarme que en la vida se alcanza el éxito trabajando, esforzándose, Gracias por corregirme, por cuidarme, por los desvelos, por todos los momentos que compartimos en familia, por que esos son los que me formaron como persona. **Los quiero mucho** y saben que conmigo cuentan.

A mi Abuelita:

Doña Amalia por adoptarme como una hija y darme todo su amor de madre. Gracias Abue por corregirme cuando me portaba mal, por consentirme, por que me sentía protegida por ti, por enseñarme amar y a perdonar, por que siempre te preocupabas

por el bienestar de toda nuestra familia, por enseñarme cosas de la vida, por que jugabas conmigo, por cuidarme cuando estaba enferma, por estar a mi lado toda mi niñez, adolescencia y juventud. **GRACIAS ABUE QUE DIOS TE BENDIGA.**

A mis Hermanos:

Félix y Nico por dejarme compartir con ellos tantos momentos **INOLVIDABLES** para mí, como jugar juntos, platicar, divertirnos, compartir sus amigos, viajar juntos, por las fiestas donde me llevaban y cuidaban, Gracias por la paciencia de Félix y la corrección de Nico. Gracias por que a través de ustedes he aprendido mucho con su ejemplo de vida, por el cariño que me tienen, por desvelarse a estudiar conmigo. No saben lo agradecida que estoy con Dios al haberme dejado nacer en esa familia donde soy la mas pequeña, la consentida, el centro de atención, donde se preocupan por mí, y quieren que logre grandes cosas a través de sus enseñanzas. Hay tantas cosas en las que tengo que agradecerles que no podría acabar, pero lo único que pueden estar seguros es que los **Quiero Mucho** y no cambiaría nada de lo hasta hoy vivido con ustedes.

A mi Novio:

José Alfredo Soto. (Salta) por todos los momentos que hemos compartido juntos estos años. Gracias porque a través de ti descubrí el amor, lo bello de sentirse amada, importante para ti. Ya que en el caminar de nuestro noviazgo hemos aprendido a perdonarnos, a conocernos, a corregirnos. Gracias por que en ti encontré el apoyo que siempre me haz brindado en los momentos difíciles, porque me escuchas y tratas de poner solución a mis problemas, por que siempre estas ahí cuando me siento mal ó estoy contenta, por la paciencia que me haz dado cuando me ayudas a estudiar. Sabes **te admiro** por que a pesar de todos los obstáculos que haz encontrado en tu caminar, no han logrado derrotarte ni como persona, ni en la escuela, ni en nada. Gracias por ser detallista, amable, por hacerme reír. **T AMO** Gracias Beni por el apoyo y la amistad que tenemos.

A mis Tíos y Primos:

Les quiero agradecer por la armonía que existe en la familia y sobre todo la unión que ha logrado sembrar un semilla en mi corazón de coraje para seguir adelante, por los momentos en que jugamos y nos divertimos, Mo, Vic, Adri, Mariana, Ale y Saby.

A mis hermanos en Cristo:

Mi comunidad (Luisa Soto, Jesús Quirarte, Virginia Domínguez, Alicia Cortés, por todos los que antes pertenecían a esta comunidad) les quiero agradecer por sus enseñanzas, su confianza, su amor, por escucharme, su paciencia que me han tenido, han sido parte importante en mi vida porque he aprendido mucho de ustedes, muchas gracias por acercarme a Cristo.

Carlos Moreno, Carlos Avelar, Gerardo Avelar, Adrián, Juan Carlos Duarte, José Luis Gordillo, Omar Vázquez, Jesús Muñoz, Martha Contreras, Toño e Irene, **por estar ahí** en el **tiempo y momento** preciso. Gracias por brindarme su amistad, por compartir juntos el caminar en Cristo, los momentos difíciles y los momentos intensos que me ayudaron a unir nuestra amistad hasta considerarlos hermanos. De cada uno de ustedes he aprendido algo que me ha ayudado a seguir fielmente a Dios, la entrega con la gente (Juan Carlos), pasión por la misión, la promoción de los valores a los niños (Toño, Irene, Martha, Jesús), la centralidad en Jesús, el estar preparado (José Luis y Adrián), la dedicación (Omar) y muchas otras cosas más. Gracias por Existir. A mis dos grandes amigas que quiero mucho Claudia Zavala y Martha Contreras

A mis amigos de la Facultad de Química:

A Jorge Dircio, Jazmín Chavez, Atahualpa Barrios, Cristian Martínez, Meneses, No podré olvidar que nos empezamos a conocer y tratar en la clase de Anaya, ya que aprendimos a trabajar en equipo, tolerarnos y aceptarnos, me acuerdo mucho de todas las tonterías que hacíamos durante el proyecto en mi casa, fueron muy divertidas, al igual cuando fuimos a la casa de Cristofer Robin, cuando rompimos la piñata, Gracias por todos los momentos que compartimos al estudiar juntos y

enseñándonos unos a otros. Gracias Dir por todas las veces que me inscribiste, y los favores realizados.

A el **GRUPAZO**: Lorena Rodríguez, Miguel Tinoco, Tonatihu García, Gloria por el gran apoyo y confianza recibida durante la estancia en el instituto, gracias por todos los momentos que compartimos me divertí muchísimo, espero seguir conservando su amistad siempre porque se que son unas grandes personas en las que puedo confiar.

A toda la gente que conocí durante toda la carrera muchas gracias por compartir momentos inolvidables para mi, como a mi gran amigo y confidente Jorge Donato (por todos los momentos que la pasamos riéndonos, jugando, platicando horas, por tu confianza, gracias por que te considero un gran amigo en el puedo confiar Te Quiero Mucho), Iván Roldan, Juan Padilla, Alfredo Herrera, Claudia Tuffer, Saraid Cerda, Gracias por brindarme su amistad y su cariño.

Los quiero mucho a cada uno de ustedes por que sin ustedes mi estancia dentro de la Universidad Nacional Autónoma Mexicana no hubiera sido un Éxito, GRACIAS.

A los profesores que me compartieron su conocimiento y el gusto del saber, que me motivaron a seguir adelante Teresita Labardini, Alejandro Anaya, José Chávez, Raymundo, Alfonso Duran; al laboratorista el Sr. Memo.

A los alumnos del Instituto de Ciencias Nucleares:

Por brindarme su amistad y apoyo durante el tiempo que compartimos.

A la **UNAM**:

Por adoptarme y ser parte de ella, por hacerme sentir el orgullo de traer los colores azul y oro en mi corazón. Por formarme como profesionista. Gracias.

SOY MAS QUE VENCEDOR EN CRISTO

Rom. 8, 37

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS AZO-POLÍMEROS CON ESPACIADORES FLEXIBLES DE DIETILÉNGLICOL

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II. ANTECEDENTES	3
2.1 Azobenceno	3
2.2 Cristales líquidos	4
2.2.1 Tipos de Cristales líquidos	5
2.2.2 Fases líquido cristalinas	7
2.2.3 Polímeros cristales líquidos	9
2.3 Azopolímeros	11
2.3.1 Síntesis de azopolímeros	12
2.3.2 Movimientos Fotoinducidos	14
2.3.2.1 Primer movimiento fotoinducido: Fotoisomerización <i>trans-cis</i> del azobenceno	
2.3.2.2 Segundo movimiento fotoinducido: Fotoalineamiento	
2.3.2.3 Tercer movimiento fotoinducido: Movimiento de cantidades masivas de cantidad	
2.3.3 Termo y Fotocromismo	22
2.3.4 Movimientos macroscópicos de objetos sobre una superficie de azo-polímero	24
2.4 Aplicaciones Fotónicas	25
2.5 Química de radiaciones en polímeros	26
2.5.1 Interacción de la radiación ionizante con la materia	30
2.5.1.1 Interacción de los rayos gamma con polímeros	
2.5.2 Interacción de la radiación α con la materia	34
2.5.3 Interacción de la radiación β con la materia	36

2.5.4 Interacción de la radiación gamma con la materia	37
2.5.4.1 Tipos de interacciones	
2.5.4.2 Absorción de rayos gamma	
2.5.4.3 Espectro gamma	
2.6 Métodos de copolimerización de injerto	42
2.6.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto	44
2.6.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres	
2.6.1.2 Injerto en fase gaseosa	
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Modelado Molecular	48
3.2 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG2OH	52
3.3 Síntesis y caracterización de los polímeros injertados con PEG2OH	56
3.4 Propiedades térmicas de los polímeros injertados	63
3.5 Propiedades ópticas de los polímeros injertados	67
IV. PARTE EXPERIMENTAL	69
4.1 Condiciones generales	69
4.2 Síntesis de la unidad de azobenceno	70
4.3 Síntesis de los polímeros injertados	76
4.3.1 Preparación de la matriz polimérica	77
4.3.2 Prueba de hinchamiento	77
4.3.3 Purgado de las ampollas	78
4.3.4 Procedimiento de injerto	79
V. CONCLUSIONES	80
VI. GLOSARIO	81
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	84

Introducción **1** y Objetivos

Los azo-polímeros que contienen unidades de azobenceno de alto momento dipolar, son materiales altamente versátiles en óptica y fotónica debido a los tres movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno que tienen lugar a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento que tienen lugar al nivel de microdominios y produce dicroísmo y birrefringencia. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido es el movimiento de cantidades masivas de material polimérico. Este campo de investigación de azopolímeros ha crecido notablemente en los últimos 15 años y sigue siendo un tema de gran interés para la comunidad científica. Los azopolímeros de la serie pnMAN, que contienen como espaciador flexible una cadena alifática, han mostrado ser muy prometedores por lo que su estructura ha servido como modelo para la preparación de otros azopolímeros análogos.

En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron una nueva serie de azopolímeros injertados que contienen una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida y un espaciador flexible de dietilenglicol. Estas unidades de azobenceno se incorporaron a matrices poliméricas de polietileno utilizando cloruro de acrililo como agente injertante y radiación gamma como promotor, variando la dosis y tiempo de irradiación en cada experimento. Las películas de azopolímero de injerto obtenidas por este método mostraron tener buena calidad óptica y se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo. Asimismo, se estudiaron sus propiedades térmicas por análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y sus propiedades ópticas por espectros copia UV-visible. También se realizaron pruebas de hinchamiento.

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

Objetivos:

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

2.1 EL AZOBENCENO

El azobenceno (**Figura 1**) es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas color amarillo. Dicho compuesto presenta un peso molecular de 182.22; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Posee un punto de fusión de $68^{\circ}C$, una temperatura de ebullición de $293^{\circ}C$, una densidad de $1.1-1.2\text{ g/cm}^3$, una presión de vapor 1 mmHg a $104^{\circ}C$ y un punto flash de $476^{\circ}C$.¹

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

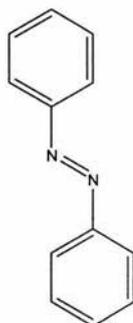


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 CRISTALES LÍQUIDOS

La diferencia entre los cristales y los líquidos, los dos estados condensados de la materia más comunes, es que en un cristal las moléculas están ordenadas y ocupan un sitio específico en el espacio. Además, en los cristales los centros de masa de las moléculas están localizados en un espacio definido de tres dimensiones mientras que en un líquido las moléculas se encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor en el que están confinadas. Existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia que presenta un grado de orden mayor al de los líquidos pero menor al de los cristales. Dicho estado se conoce como el estado líquido-cristalino y los compuestos que pertenecen a él se denominan cristales líquidos.²⁻³

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

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

Muchas veces es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas. Así pues, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de claros a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas a base de un cristal líquido son más nítidas, y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas tales como los diodos electroluminiscentes.²⁻³

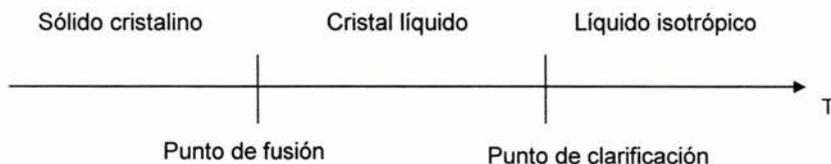


Figura 2. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura

2.2.1 Tipos de cristales líquidos

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

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

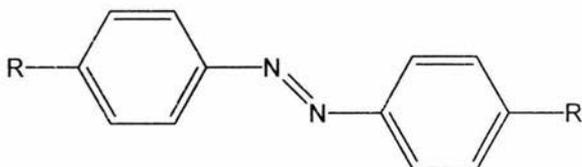


Figura 3. Molécula CL calamítica típica

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

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

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

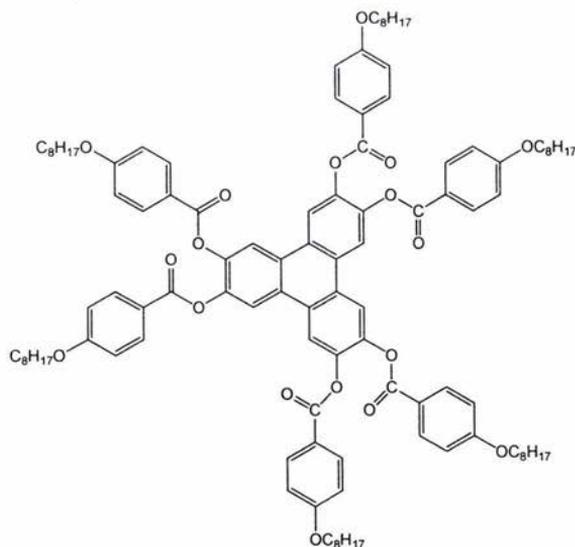


Figura 4. Molécula de CL discótico

2.2.2 Fases líquido cristalinas

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

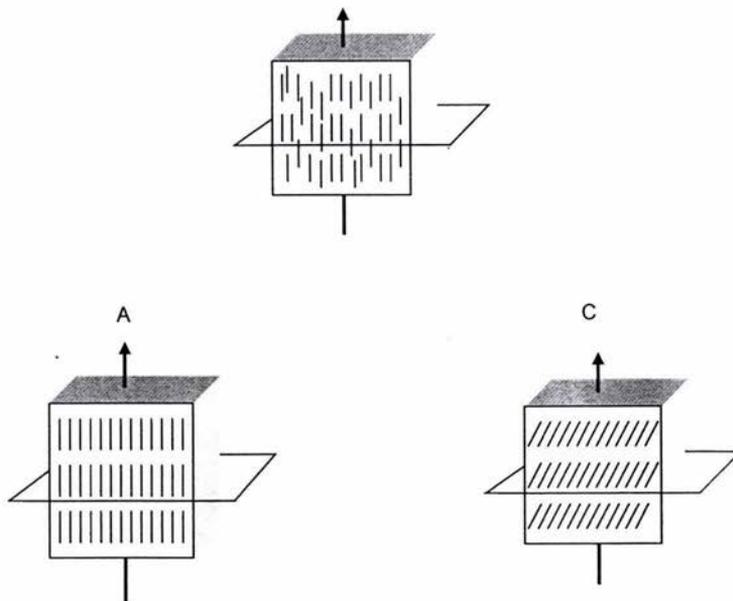


Figura 5. Fases nemática, esméctica A y esméctica C formadas por los CL

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

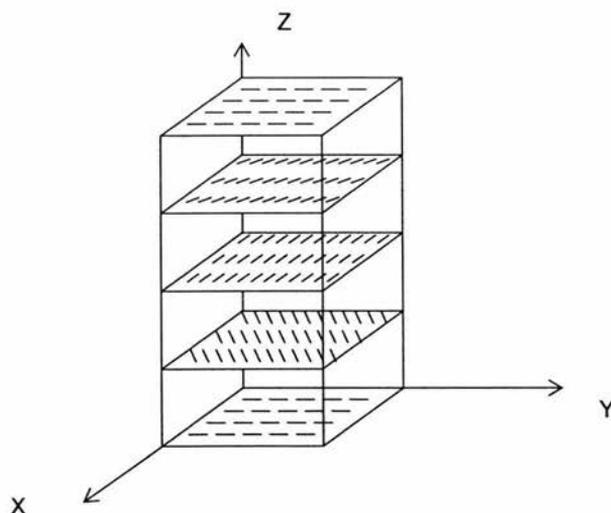


Figura 6. Fase colestérica de los cristales líquidos

2.2.3 Polímeros cristales líquidos

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

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

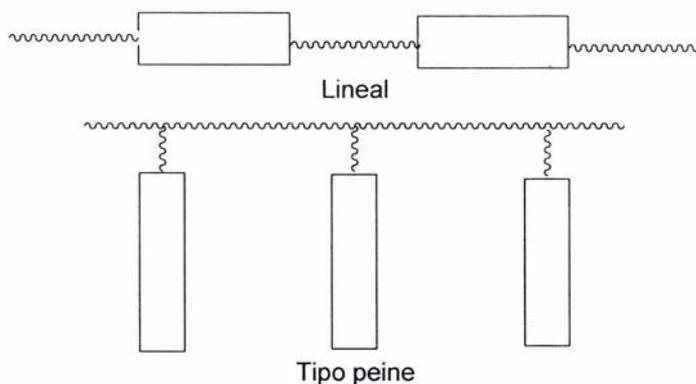


Figura 7. Estructuras típicas de los cristales líquidos

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

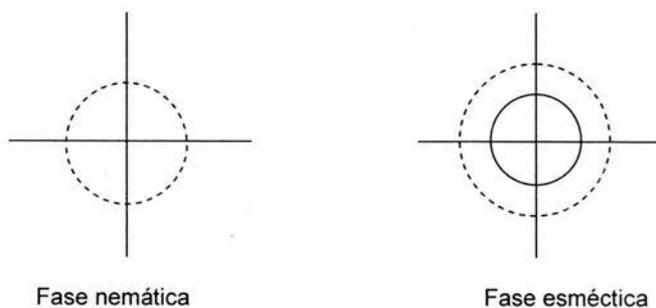


Figura 8. Patrones de difracción para los CL

2.3 AZOPOLÍMEROS

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

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

En 1991 Natansohn y col. en Canadá entre algunos otros grupos de investigación se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos 12 años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: uno de Natansohn ⁷ que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo Tripathy ⁸ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados en superficies y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁹ La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados fotoinducidos en superficies fue publicada por Belaire y Nakatani.¹⁰ La revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon¹¹ que aborda todos aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.3.1 Síntesis de azopolímeros ¹¹⁻¹²

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

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

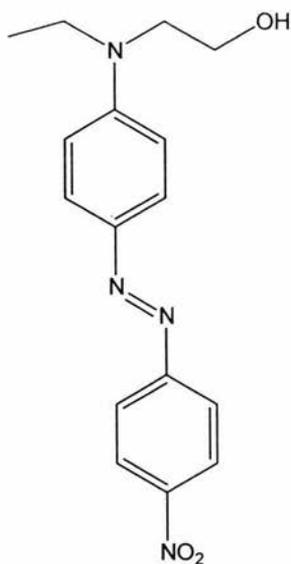


Figura 9. Estructura del Rojo Disperso-1

Posteriormente se encontró que reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrollaron la serie de polímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la **Figura 10**. Donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.¹²⁻¹³

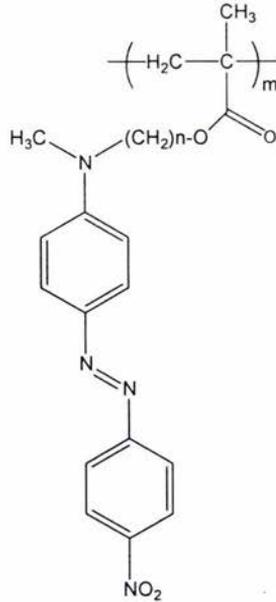


Figura 10. Estructura de un polímero de la serie pMAN

2.3.2 Movimientos fotoinducidos ¹¹⁻¹²

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

2.3.2.1 Primer movimiento fotoinducido: La fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

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

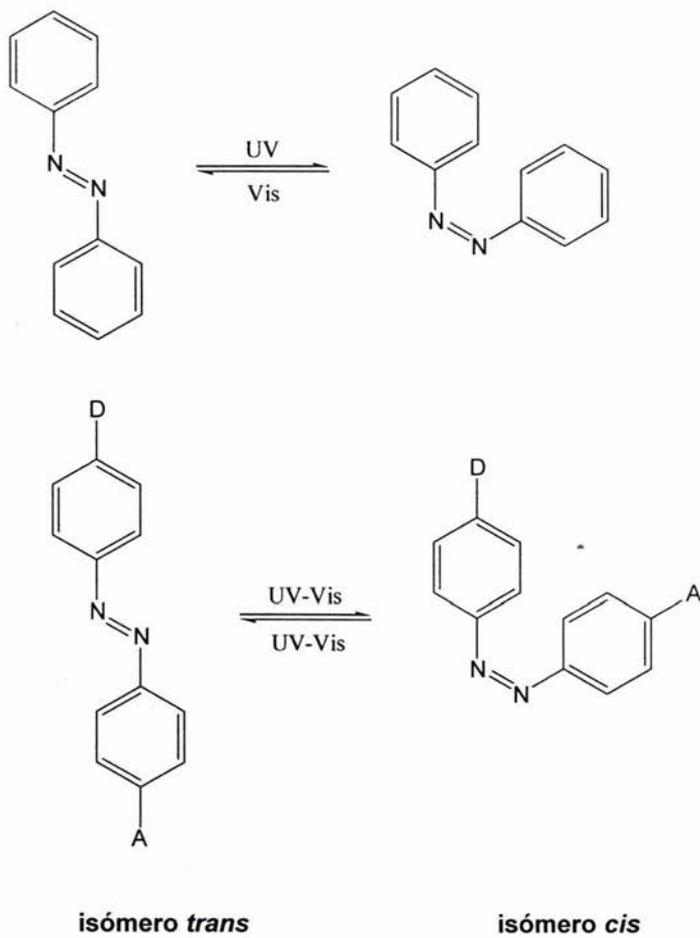


Figura 11. Estructura de los dos isómeros del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.⁵ El primer grupo, "azobencenos" presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ y el tiempo de vida media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En el segundo grupo, "aminoazobencenos", hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto. El tercer grupo, "pseudostilbenos", incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (**Figura 13**) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo (de segundos a picosegundos).

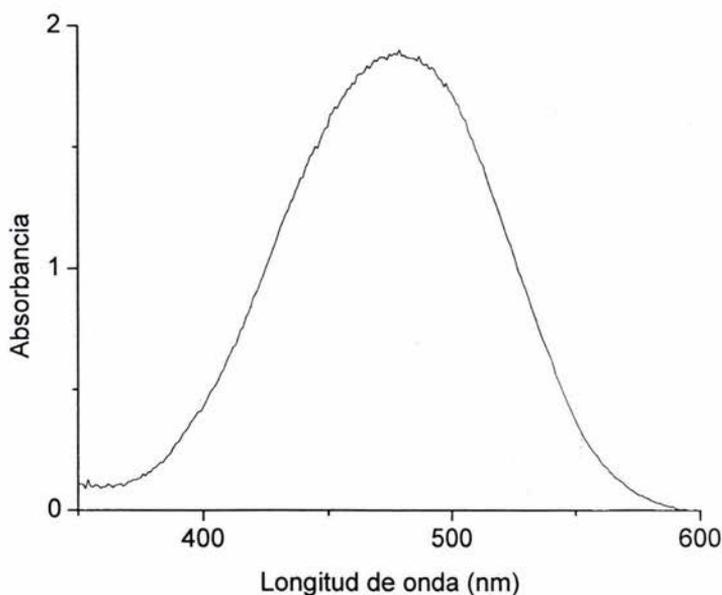


Figura 13. Diagrama de energía para un azobenceno del tipo pseudostilbeno

2.3.2.2 Segundo movimiento fotoinducido: Fotoalineamiento.¹¹⁻¹²

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

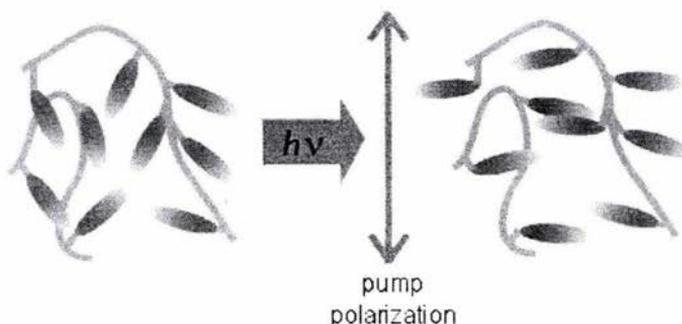


Figura 14. Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de manera perpendicular al eje de la luz lineal polarizada.

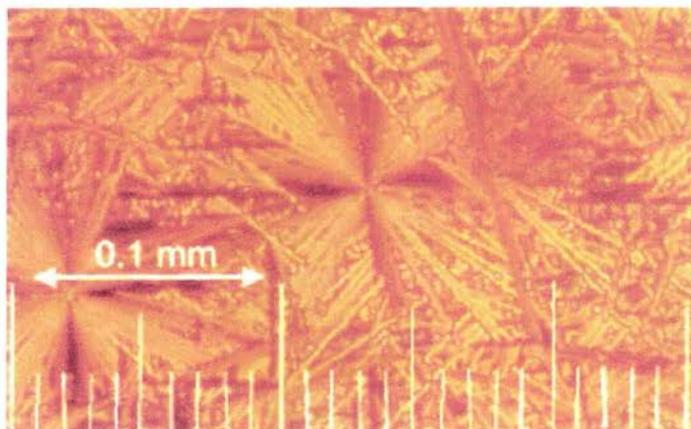


Figura 15. Muestra fotoalineada birrefringente.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos formados (estructura liquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) presentan una apariencia similar a una estrella (**Figura 15**).¹²

El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.

2.3.2.3 Tercer movimiento fotoinducido: Movimiento de cantidades masivas de material polimérico¹¹⁻¹²

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

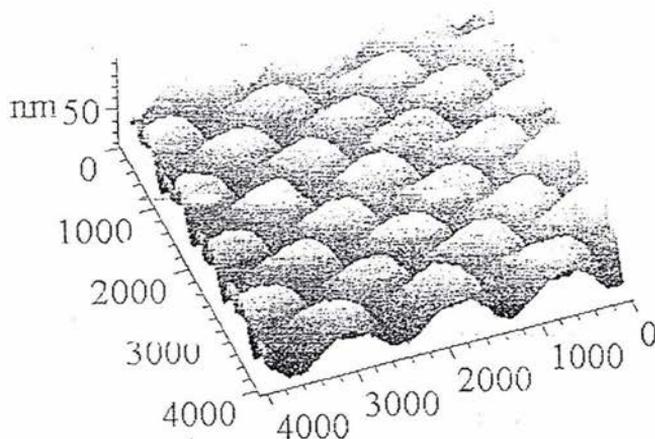


Figura 16. Relieve grabado de superficie fotoinducida.

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

2.3.3 Termo y fotocromismo

Natansohn y col. estudiaron sistemáticamente varios polímeros de cristales líquidos de la serie pnMAN, cuya fórmula general y síntesis ya fue discutida anteriormente. El compuesto modelo contiene un grupo etilo, ya que fue preparado a partir del colorante comercial Rojo disperso-1, y el polímero líquido-cristalino derivado, así como los otros miembros de esta serie, poseen un grupo metilo lo que permite un mejor empaque de los cromóforos azobencenos. Todos los polímeros de la serie pnMAN poseen un estado vítreo, seguido por una región esméctica. Las temperaturas de transición (vítreo-esméctica y esméctica-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador.

Estos polímeros muestran un comportamiento termocrómico y fotocromico¹¹⁻¹⁴ y ambos dependen de la longitud del espaciador, con dos tipos principales de polímeros. El primero posee un espaciador hasta de nueve grupos metileno y forma películas rojizas amorfas. Los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por encima de la T_g . Sin embargo, en la fase esméctica, la película se vuelve opaca y el color es de nuevo más rojo que naranja. El segundo tipo, posee espaciadores mayores de nueve grupos metileno, forman películas naranja 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 azobencenos substituidos con grupos donador-aceptor.¹⁵

Este cambio de color esta acompañado por un desplazamiento de la absorción en el espectro electrónico hacia el rojo.¹¹ Cuando una película naranja de un polimero de espaciador más corto es irradiada con luz lineal polarizada, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad.

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

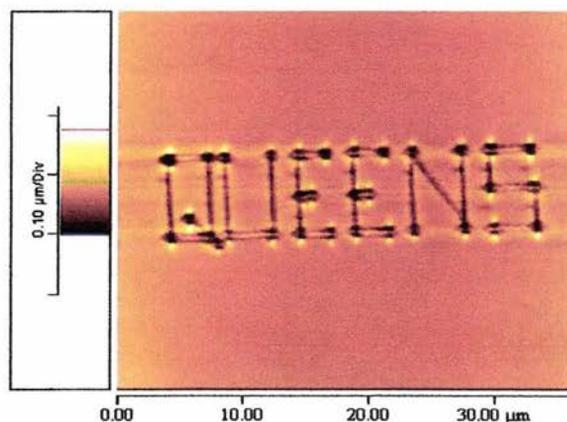


Figura 17. Fotolitografía

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

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

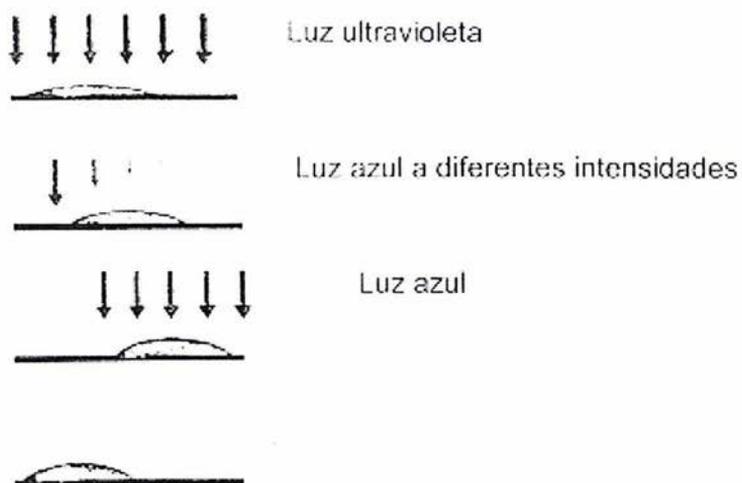


Figura 18. Movimiento de una gota de aceite sobre una película LB de calix(4)resorcinareno

2.4 APLICACIONES FOTÓNICAS

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

tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero, rotándola bajo exposición.¹⁷

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

2.5 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS¹⁸⁻¹⁹

Radiactividad

La radiactividad fue descubierta en 1896, por Henri Becquerel, como una consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Roentgen. Becquerel estaba trabajando con una sal de uranio, cuando encontró que ésta emitía radiaciones similares a los rayos X, con un considerable poder de penetración. El término actual: radiactividad, no apareció sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la peblendita, un mineral que contiene radio y uranio. Desde esta época, las radiaciones, los materiales que las emiten y sus aplicaciones han sido continuamente estudiadas, dando lugar a la creación de nuevas disciplinas científicas tales como la radioquímica, química de radiaciones, química nuclear,

física nuclear, ingeniería nuclear, física de neutrones, medicina nuclear, radiobiología y seguridad radiológica.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar al mismo tiempo un intercambio de energía. El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, se conoce como decaimiento radiactivo. Las radiaciones emitidas por un núcleo atómico son de cuatro especies principalmente: Partículas α , Partículas β , los neutrones y los rayos γ .

Las Partículas α consisten en dos neutrones asociados con dos protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio; tienen una masa de cuatro u.m.a (unidad de masa atómica) y dos cargas positivas. Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula α , pierde dos unidades de carga y cuatro unidades de masa. Así, este átomo se convierte en otro elemento con número atómico y número de masa menor.

Las Partículas β son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta su carga positiva en una unidad, al transformar un neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón se emite cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

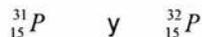
Los neutrones son partículas sin carga que tienen una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

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

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

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

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



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



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



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

De esta manera, existen tablas o cartas de núclidos o isótopos que muestran los isótopos naturales y artificiales, radiactivos e inertes, de la totalidad de los elementos químicos, las cuales al mismo tiempo proporcionan información sobre el porcentaje de abundancia de cada isótopo de los elementos en la naturaleza, su sección eficaz de captura neutrónica o probabilidad de reaccionar con neutrones para formar isótopos del mismo elemento. Además ofrecen información sobre los radioisótopos, las características de su decaimiento radiactivo y medios de obtención.

Relación entre radiactividad y número de masa

La radiactividad que existe en la naturaleza es producida principalmente por elementos muy pesados, con gran número de protones y neutrones que representan un gran número de masa. La relación:

$$\frac{N}{Z} = 1 \quad \text{para los elementos ligeros}$$

$$\frac{N}{Z} > 1 \quad \text{para los elementos pesados}$$

Cuando la relación natural N/Z se rompe se tiene un exceso de neutrones o protones, emitiéndose partículas β^- o β^+ respectivamente tendiéndose a restablecer el valor natural de N/Z .

2.5.1 Interacción de la radiación ionizante con la materia¹⁹

En un vacío perfecto, las radiaciones continuarían moviéndose indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía y acaban por ser absorbidas. La energía transferida a la materia origina diversos eventos de ionización con los átomos que la constituyen, según el tipo de radiación y cantidad de energía disipada, lo que hace posible la detección de las radiaciones.

2.5.1.1 Interacción de los rayos gamma con polímeros

Las radiaciones ionizantes se clasifican de forma general en dos tipos: radiación fotónica y radiación corpuscular. También se les conoce como radiaciones de alta energía.

Radiaciones fotónicas ó electromagnéticas

Se usan en la química de altas energías, incluyen a los rayos X y rayos γ . En la química de radiaciones en polímeros se usa generalmente radiación fotónica, con una energía de partícula entre $10^3 - 10^6$ eV. Esta radiación se puede caracterizar mediante la energía del fotón E (eV) y la longitud de onda λ (nm), mediante la ecuación de Planck:

$$E = hv = hc/\lambda$$

Donde:

h (constante de Planck) = 6.626×10^{-34} Js

c (velocidad de la luz) = 3×10^8 m/s

Radiación Corpuscular

Este tipo de radiación incluye flujos de partículas cargadas tales como electrones, protones, iones multicargados, y neutrones acelerados, así como isótopos radiactivos que emiten radiación corpuscular en forma de partículas α (núcleos de He) y partículas β (electrones).

Los tipos de radiación ionizante usadas en la química de radiaciones en polímeros son la radiación γ , y los electrones acelerados. Estos tipos de radiación causan esencialmente las mismas transformaciones en los sistemas poliméricos irradiados y las consecuencias de ese efecto no dependen de la naturaleza de la radiación.

En la evaluación del grado intensidad de radiación en química de radiaciones, se usan los conceptos de dosis (dosis de absorción y de explosión), e intensidad de dosis.

La dosis de Exposición de la radiación fotónica o simplemente la dosis exposición se mide en Roentgens (R). Un Roentgen es la cantidad de rayos X o radiación γ que pasa continuamente a través de 1 cm^3 de aire seco atmosférico a condiciones normales de presión y temperatura, generando 2.08×10^9 pares de iones.

$$1R = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

La dosis de absorción ionizante es la energía absorbida de la radiación ionizante por unidad de masa de material; la unidad se denomina Gray. Un Gray

(S.I) es la cantidad de radiación absorbida que disipa 1 J de energía por kg de material y es la unidad que se utiliza actualmente.

$$1 \text{ Gray} = 1 \text{ J/kg}$$

La intensidad de dosis de radiación ionizante absorbida es la velocidad a la cual la energía se transfiere a un material por medio de radiación. La unidad en el S.I es Gray/s

$$1 \text{ Gray/s} = 1 \text{ W/kg}$$

Fuentes de radiación ionizante

Las fuentes de radiación ionizante usadas en química de radiaciones en polímeros son las fuentes de radiación gamma y los aceleradores de electrones, para nuestro caso se utilizó una fuente de radiación gamma.

Fuentes de radiación γ

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



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

GAMMABEAM 651PT.

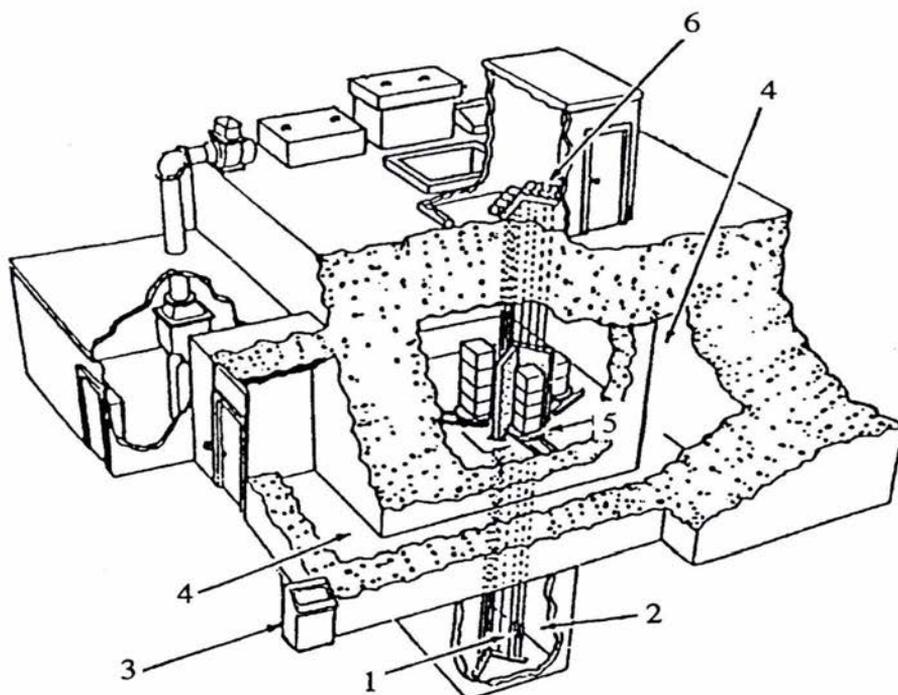


Figura 19. Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador Gammabeam 651PT.

1. Fuentes de cobalto-60
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10 m de espesor y piso falso de seguridad
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse
6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

2.5.2 Interacción de la radiación alfa con la materia

Ionización específica

Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón el cual es disparado del átomo en forma de un ión negativo. El átomo permanece como un ión positivo y forma un par de iones o par iónico. La ionización específica para cualquier radiación, se define como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado.

Las radiaciones pueden incidir también sobre el núcleo y de hecho este tipo de eventos produce las reacciones nucleares. No obstante, si consideramos que el diámetro de un átomo puede ser del orden de 10^{-8} cm, mientras que el diámetro de su núcleo es aproximadamente igual a 10^{-12} cm, o sea 10 mil veces menor en términos aproximados, podremos explicar por qué resulta mucho menos probable que un haz de radiaciones incida sobre el núcleo que sobre los electrones girando en órbitas alrededor suyo. La probabilidad de que un tipo de radiación determinado choque con un núcleo de propiedades definidas para producir una reacción nuclear característica, se establece usando los términos de una superficie transversal efectiva a la radiación, llamada sección eficaz, que se denomina σ .

Trayectoria de las partículas α

Dado que las partículas α provienen de la asociación de dos protones y dos neutrones, resultan extremadamente pesadas y grandes en relación a los otros tipos de radiación nuclear. Por tanto, cuando una partícula α incide sobre un electrón, lo despierta fuera del átomo sin que su trayectoria sea modificada. De

este modo, la trayectoria de las partículas α es muy corta debido a que por su tamaño y peso, su ionización específica es muy grande, o sea que disipan su energía en un gran número de colisiones durante un corto trayecto. Una gráfica de distancia recorrida por las partículas α contra ionización específica producida, se conoce como curva de Braga. Dicha curva muestra como se produce un máximo de ionización específica hacia el término de su trayectoria. A energías superiores a 1 MeV, la ionización específica resulta inversamente proporcional a la velocidad de la partícula. Para partículas α de diferentes energías, las curvas de Braga son casi idénticas sobre regiones correspondientes medidas a partir del final de su trayectoria.

El alcance o rango de las partículas α

El espesor de materia que las partículas α pueden atravesar antes de perder toda su energía se conoce como alcance o rango de las partículas. Así, el alcance o rango es función de la energía de las partículas. Una ecuación que expresa el alcance como una función de la energía para partículas α entre 4 y 7 MeV viajando en aire, es la siguiente:

$$A = 0.309 E^{3/2}$$

Donde:

A = alcance en cm para partículas α atravesando aire

E = energía de las partículas α en MeV

Espectro de las partículas α

Ya que todas las partículas α emitidas por un radioisótopo dado tienen la misma energía, serán paradas como un todo por un determinado espesor de materia y su espectro o distribución de energía mostrará un pico correspondiente

a su energía característica. O sea que si se traza una gráfica de energía *versus* actividad de partículas α emitidas por un radioisótopo determinado, se obtendrá un pico en el valor determinado de su energía.

2.5.3 Interacción de la radiación beta con la materia

Trayectoria de las partículas β^-

Las partículas β^- son mucho más pequeñas y ligeras que las partículas α y se mueven más rápidamente. En consecuencia, causan una ionización específica menor y su trayectoria resulta más larga.

El alcance o rango de las partículas β^-

A diferencia de las partículas α , no todas las partículas β^- emitidas por un radioisótopo determinado tienen la misma energía. Una partícula β^- puede tener una energía desde casi cero hasta un valor máximo determinado por la cantidad de energía disponible en la transformación nuclear. Por tanto, las partículas β^- emitidas por un núcleo específico radiactivo, tienen su propia energía máxima característica, es decir, que sólo las más energéticas podrán atravesar los mayores espesores de materia mientras las más débiles son absorbidas por él. Así, el alcance máximo y la energía máxima son valores característicos de las radiaciones β^- y representan su poder de penetración.

Radiación Bremsstrahlung

Cuando una partícula β^- cambia su trayectoria al pasar cerca de un núcleo, el cambio en velocidad y consecuente pérdida de energía da lugar a una radiación electromagnética llamada Bremsstrahlung, similar a los rayos X, la cual resulta más abundante cuando la radiación β^- atraviesa materiales de alto número atómico.

Radiación de aniquilación

Las partículas β^+ o positrones interactúan con los electrones, produciendo lo que se denomina radiación de aniquilación, que consiste en dos rayos γ de 0.51 MeV cada uno, que se producen cuando el positrón desaparece al mismo tiempo que el electrón con el cual interactúa.

2.5.4 Interacción de la radiación gamma con la materia

Los rayos γ son emitidos por el núcleo cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de menor energía, por la promoción de un electrón a una órbita interior. Como estos procesos ocurren entre dos niveles bien definidos de energía, las radiaciones resultantes poseen una dimensión energética específica. La energía de los rayos γ abarca un intervalo de keV a MeV mientras que la de los rayos X presenta valores desde casi cero hasta 50 keV. El modo de interacción de los rayos X y γ con la materia es el mismo en esencia, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos. La ionización específica promedio es 1/100 de aquella causada por las partículas β^- , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos X o γ resulta ionización secundaria. Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares.

2.5.4.1 Tipos de interacciones

Efecto Fotoeléctrico

En el efecto fotoeléctrico, el fotón interactúa con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es expulsado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a}$$

Donde:

- E_{e^-} = Energía del fotoelectrón
- E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido
- $E_{e.a}$ = Energía de amarre del electrón lanzado

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea de superiores niveles de energía, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones en ambos niveles. Pero en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger.

Efecto Compton

Cuando un rayo γ posee una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor

longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicarles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación.

$$E_{g_2} = E_{g_1} - E_{e.a}$$

Donde:

E_{g_2} = Energía del rayo dispersado

E_{g_1} = Energía del rayo incidente

$E_{e.a}$ = Energía de amarre del electrón lanzado

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.

Producción de pares

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce dos partículas β , una negativa y otra positiva. Como dos masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \times 0.51 = 1.02$ MeV). Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora dos rayos γ de 0.50 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton.

Debe tomarse en cuenta, que la emisión e interacción de las radiaciones con la materia están en relación muy estrecha. Frecuentemente en vez de emitir un rayo γ , el núcleo interacciona con sus capas electrónicas externas y causa el emisión de un electrón con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del rayo γ y la energía de amarre del electrón. Este proceso se denomina conversión interna y estos electrones se conocen como electrones por conversión. Al mismo tiempo, puede tener lugar la emisión de rayo X cuando la vacante es ocupada por otro electrón de una capa exterior de mayor energía, o en su lugar producirse la emisión de electrones Auger por un mecanismo similar a la conversión interna.

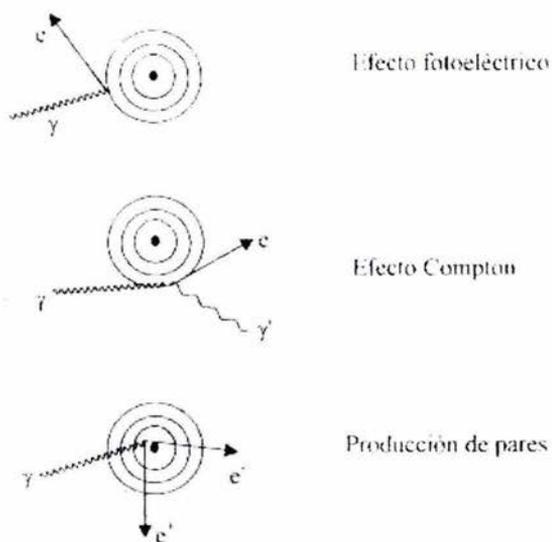


Figura 20. Interacción de la radiación con la materia

2.5.4.2. Absorción de rayos gamma

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

absorbente. Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos γ son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción lineal es una función de la energía de la radiación y de la densidad del medio absorbente. Si llamamos I_0 a la intensidad inicial de un flujo de rayos γ , medida en términos de cuentas por unidad de tiempo en un sistema de detección, X al espesor en (cm) de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector, y μ al coeficiente de absorción lineal de ese determinado material, tendremos que la intensidad I de rayos γ después de atravesar el material, estará dada por la expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Se llama espesor medio o capa hemirreductora al espesor de materia absorbente requerido para absorber la mitad de los rayos γ incidentes. Cuando $I = I_0/2$, la relación entre el espesor medio $X_{1/2}$ y el coeficiente de absorción μ será igual a aquella entre la vida medio y el coeficiente de decaimiento.

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

2.5.4.3. Espectro gamma

Cuando los rayos γ son absorbidos por la materia, su energía es transferida al absorbedor tienen lugar los efectos fotoeléctrico, Compton y producción de pares. Si los rayos γ son absorbidos por el detector adecuado, esta energía se transforma en pulsos de corriente, cuya altura es proporcional a la energía del rayo absorbido. Los dos tipos de detectores más usados para producir estos pulsos con radiación γ se conocen como detectores de centello y detectores semiconductores. Si los pulsos son aceptados o rechazados según

su altura por un equipo electrónico adicional conectado al detector, se registran sólo aquellos de un determinado tamaño. En esta forma, al registrar sucesivamente pulsos producidos por rayos γ de una energía dada, podremos trazar un diagrama de energía de las radiaciones contra actividad detectada, el cual mostrará picos en los lugares correspondientes a la energía característica de los rayos γ y absorbidos por el detector. Estos picos son producidos por los rayos cuya energía total es absorbida, pero algunos otros ceden sólo una fracción de la misma y escapan del sistema. Estas fracciones de energía absorbida son variables y producen pulsos más pequeños. Así una región ancha y baja aparecerá antes del pico correspondiente a una energía del rayo γ y totalmente absorbida. Un diagrama de este tipo se conoce como espectro γ .

2.6 MÉTODOS DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO

Método directo:

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

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

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

Método de preirradiación sin aire

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

Método de preirradiación en aire:

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

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

2.6.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto

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

2.6.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres

En el caso del método directo, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia (**Figura 21**):

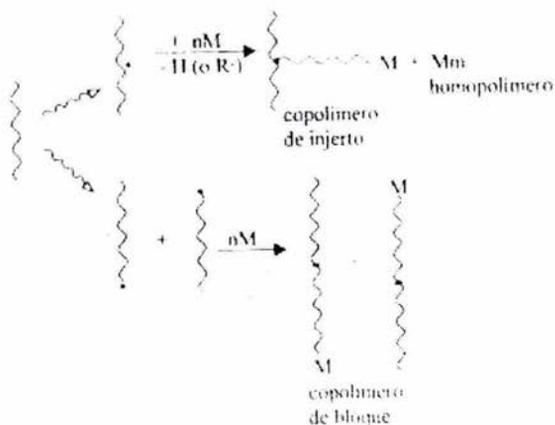
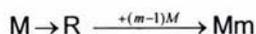


Figura 21. Mecanismo de injerto vía radicales libres

Generalmente, es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros bloque ya que se necesitan dosis más altas para la degradación que para la

extracción de hidrógenos de la cadena principal y se emplean pequeñas dosis de absorción para injertar.

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



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

Si el sustrato sufre irradiación previa en presencia de aire, el injerto procede sobre los radicales generados durante la irradiación del polímero (**Figura 22**). En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.

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

Como se muestra en la (**Figura 22a**) la película de polímero se hincha en una solución de monómero. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo el volumen de la película, el sistema se expone al proceso de radiación. Las cadenas se injertan del monómero sobre el polímero dando un el copolímero de injerto. No obstante, simultáneamente se forma un homopolímero en la solución.

La (Figura 22b) muestra el injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o una solución de éste y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto se forma sólo en la capa superficial mientras que la parte interior permanece intacta. El espesor de la capa injertada se puede controlar mediante el tiempo de hinchamiento preliminar o la intensidad de dosis.

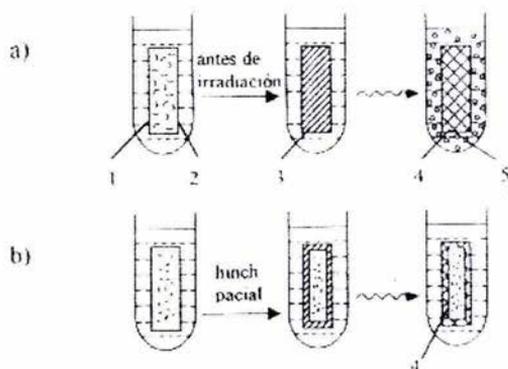


Figura 22. Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero

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

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado.

Esto se puede lograr usando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento.

2.6.1.2 Injerto en fase gaseosa

El injerto en fase gaseosa se puede llevar a cabo tanto por el método directo como por el de preirradiación. En este caso, la alta selectividad del injerto está asegurada y la formación de homopolímero se reduce al mínimo ya que la masa del monómero gaseoso es pequeña, y la energía se absorbe principalmente por el sustrato sólido. Una de las ventajas del injerto en fase gaseosa es la posibilidad de retención de la estructura morfológica del sustrato ya que el proceso se desarrolla principalmente en la superficie. La eficiencia del injerto se determina por la existencia de enlaces químicos entre el sustrato y las cadenas injertadas.

Resultados y Discusión

3.1 Modelado Molecular

Se realizaron estudios de modelado molecular y se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas para el azo-colorante RED-PEG2OH, utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 1):

Tabla 1. Propiedades de RED-PEG2OH calculadas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3

RED-PEG2OH		
METODO		
PROPIEDAD	AM1	PM3
μ (D)	9.16	7.286
Energía Total (Kcal/mol)	-105069.9	-95506.7
Energía (Kcal/mol)	-4620.29	-4641.359
Calor de Formación (Kcal/mol)	17.11615	-3.95307
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-673630.4	-658704.5
Energía Nuclear (Kcal/mol)	568560.5	563198.3
HOMO (eV)	-8.44	-8.80
LUMO (eV)	-1.44	-1.576

La **Figura 23** muestra la geometría optimizada del colorante RED-PEG2OH. Como puede apreciarse, la unidad de azobenceno se alinea en la medida de lo posible a la planaridad y la cadena lateral de polietilenglicol esta dispuesta en dirección opuesta al grupo mesogénico.

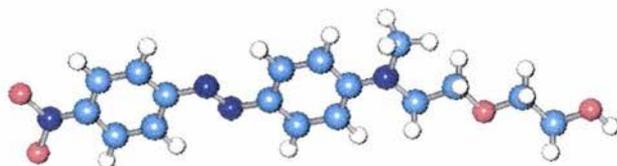
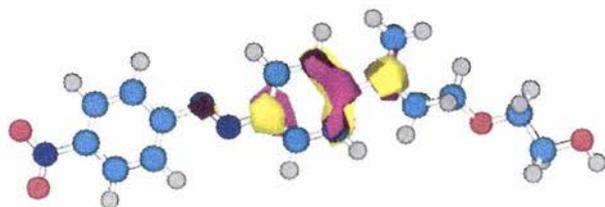


Figura 23. Geometría optimizada para RED-PEG2OH

La **Figura 24** muestra el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécula en cuestión. Como se puede ver, en el HOMO la mayor densidad electrónica (orbitales amarillo-violeta) se encuentra concentrada en el fenilo que contiene el grupo amino y este orbital posee un valor de energía de -8.8 eV. En contraste, en el LUMO la menor densidad electrónica (orbitales amarillo-violeta) se encuentra localizada en el anillo bencénico que contiene al grupo nitró y este posee un valor de energía de -1.57 eV.

HOMO



LUMO

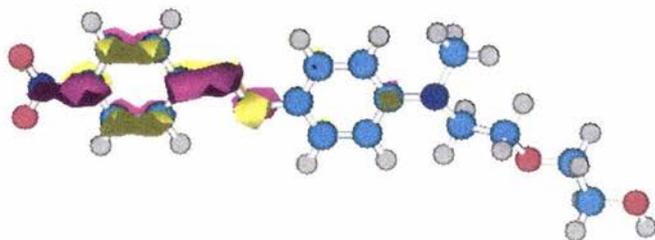


Figura 24. Representación de los orbitales HOMO y LUMO de RED-PEG2OH

Finalmente, se optimizó la geometría para un dímero modelo a fin de elucidar cómo estarían dispuestas las unidades de azobenceno vecinas en el interior de un polímero (**Figura 25**). Como se puede apreciar, estas tienden a alejarse en la medida de lo posible para evitar interacciones estéricas. Además las distancias entre los azobencenos son mayores de 5 Å, lo cual nos indica que no es posible que existan interacciones intramoleculares a corta distancia entre éstos. No obstante, es posible que tengan lugar interacciones intermoleculares entre las unidades de azobenceno, así como interacciones intramoleculares a larga distancia por repliegue de la cadena polimérica en si misma, aunque éstas son menos probables.

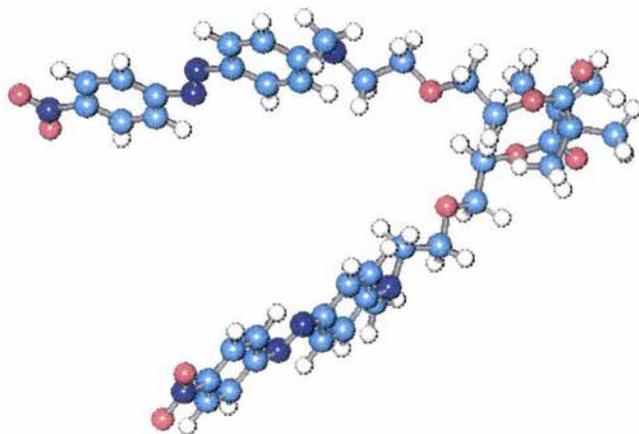
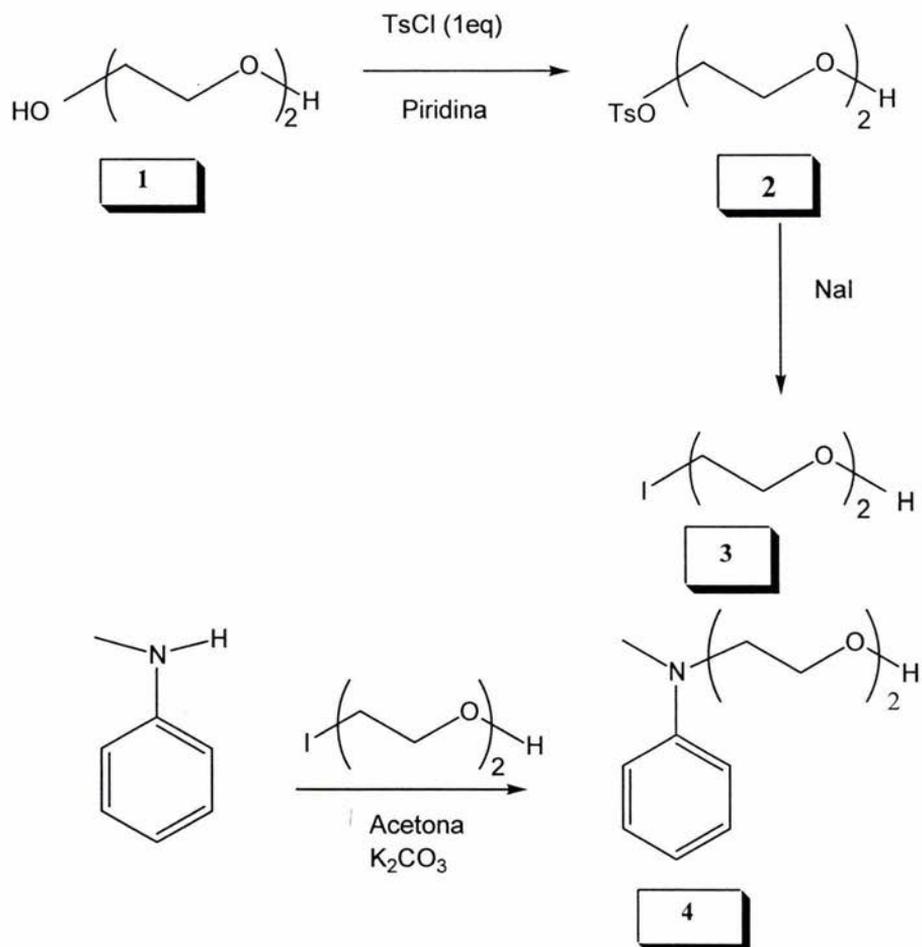


Figura 25. Simulación de un dímero de acrilato de RED-PEG2OH

3.2 Síntesis y caracterización del colorante RED-PEG2OH

El colorante RED-PEG2OH se sintetizó a partir de dietilenglicol, de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (**Figura 26**):



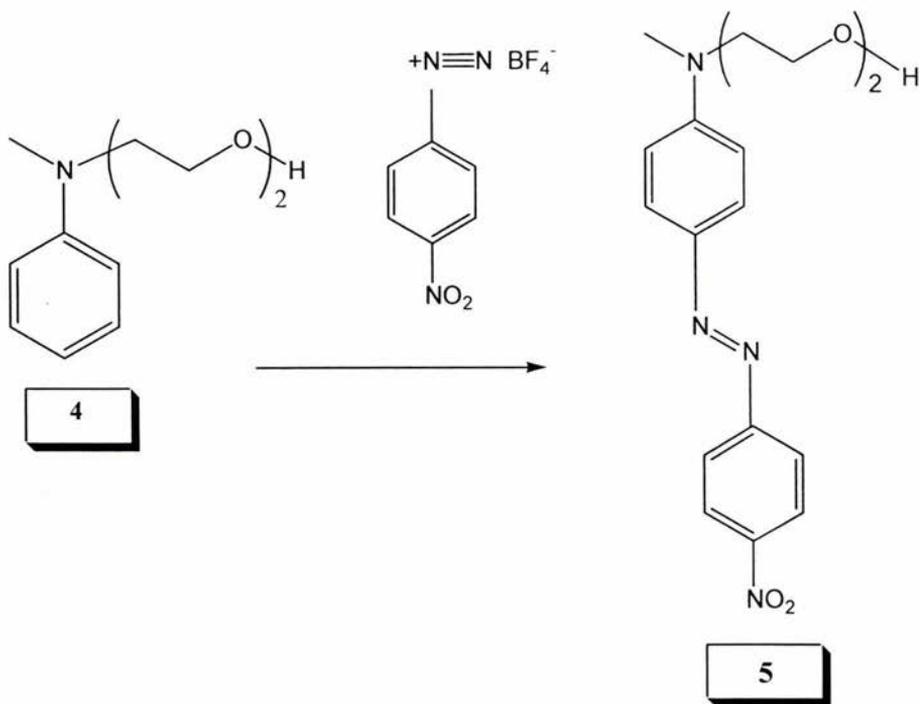
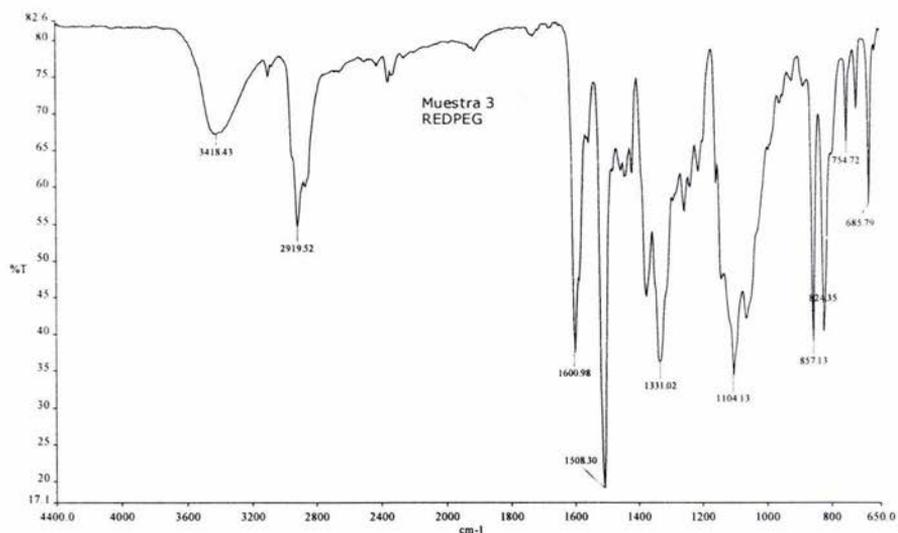


Figura 26

Se hizo reaccionar dietilenglicol, reactivo comercial de Aldrich en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosionato correspondiente **2**. Este compuesto se trato en presencia de NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **3**. Dado que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, se debe llevar acabo inmediatamente la reacción de alquilación. Así, N-metilnilina se hizo reaccionar en presencia de **3** utilizando Na_2CO_3 como base para dar el amino alcohol correspondiente **4**. Finalmente este compuesto se hizo reaccionar con tetrafloroborato de 4-nitro bencendiazonio vía una reacción de copulación, para dar el colorante deseado RED-PEG2OH (**5**).

RED-PEG2OH se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo (IR) y de resonancia magnetica nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). El espectro IR de este compuesto (**Figura 27**) mostró una banda a 3459 cm^{-1} debida al grupo OH, seguida

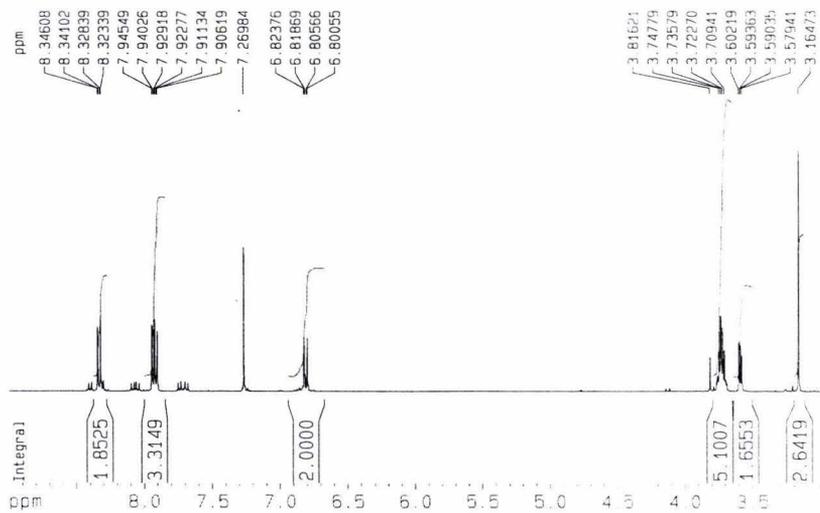
de una banda a 2923 cm^{-1} debida al grupo metilo unido a la amina, y a los metilenos presentes en la cadena lateral de dietilenglicol. Asimismo, se observaron dos señales a 1602 y 1513 cm^{-1} debidas a los grupos N-CH_3 y NO_2 presentes en la molécula. Se observaron también dos bandas a 1430 y 1100 cm^{-1} debidas al grupo azo (N=N) y a los grupos éter presentes en la molécula (O-CH_2). También, se observaron tres bandas a 1338 , 958 y 822 cm^{-1} , la primera debida a los enlaces C=C de los grupos fenilo, y las últimas debidas a los enlaces $=\text{C-H}$ de los mismos.



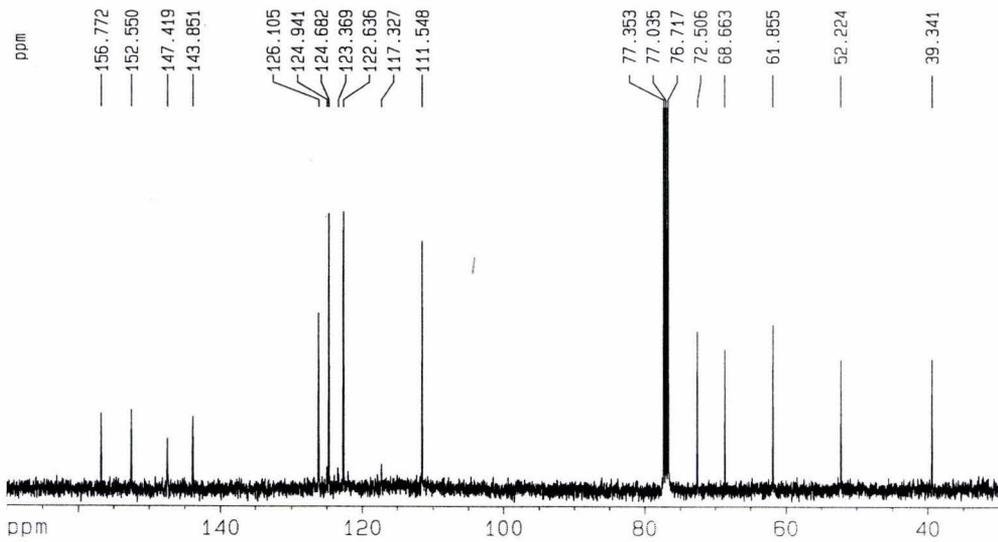
(Figura 27)

El espectro $^1\text{H-RMN}$ de este colorante (Figura 28) mostró en la zona aromática un doblete a 8.33 ppm debido a los dos protones aromáticos orto al grupo nitro, seguido de dos dobletes a 7.94 , 7.91 ppm debidos a los cuatro hidrógenos orto al grupo azo y un doblete a 6.81 ppm debido a los dos protones orto al grupo amino. Además se observaron 2 tripletes a 3.73 y 3.59 ppm debidos a los metilenos (OCH_2) de la cadena de dietilenglicol y un singulete a 3.16 ppm debido al metilo unido al grupo amino (NCH_3). El espectro $^{13}\text{C-RMN}$ (Figura 29) de este compuesto mostró ocho señales en la zona aromática entre 156.77 y 111.54 . Debidas a los ocho tipos

de carbonos aromáticas presentes en la unidad de azobenceno. Así mismo se observaron cinco señales en la zona alifática a 72.50, 68.56, 63.85, 52.22 y 39.34 debidas a los metilenos presentes en la cadena lateral de dietilenglicol y al metilo unido al grupo amino ($N-CH_3$).



(Figura 28)



(Figura 29)

3.3 Síntesis y caracterización de los polímeros injertados con RED-PEG2OH

Los polímeros de injerto se obtuvieron haciendo reaccionar polietileno comercial en presencia de cloruro de acrililo, utilizando tolueno como disolvente y radiación gamma como medio promotor. El mecanismo de injerto procede via la formación de radicales libres en la matriz de polietileno, los cuales una vez formados pueden incorporar unidades de cloruro de acrililo formando ramificaciones en la cadena principal de polietileno. Las nuevas ramificaciones, que son segmentos de poli(cloruro de acrililo) son muy reactivas hacia las reacciones de sustitución nucleofílica. Así, el prepolímero de injerto obtenido se hizo reaccionar sumergiéndolo en una solución de RED-PEG2OH en cloruro de metileno para funcionalizarlo. El prepolímero de injerto se esterificó con facilidad en presencia de este colorante para darnos el azopolímero deseado. Este proceso se ilustra en la **Figura 30**.

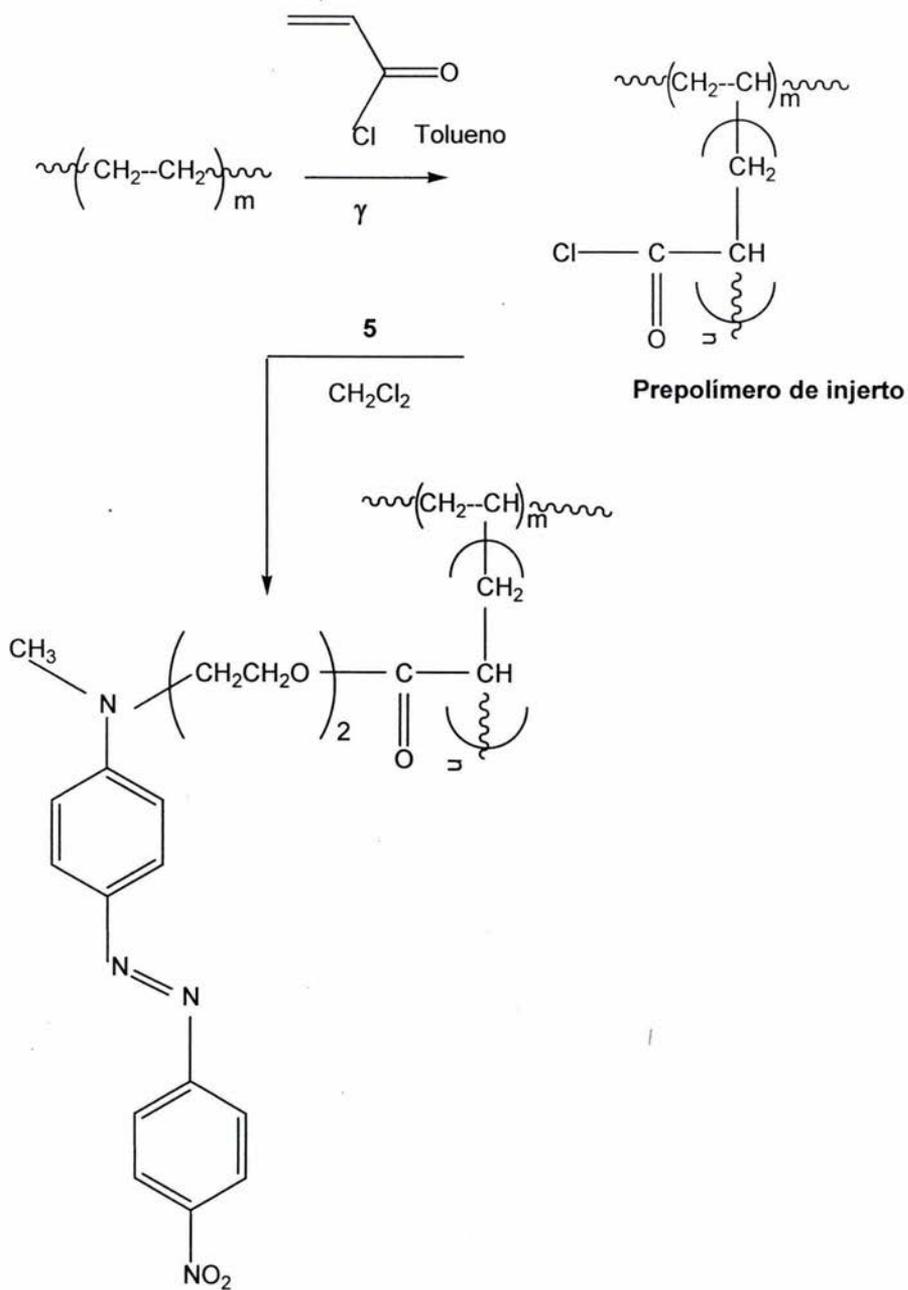


Figura 30

Antes de llevar a cabo el proceso de injerto se realizó una prueba de hinchamiento a la matriz de polietileno en tolueno y se observó que esta mostraba un incremento gradual, alcanzando un valor estacionario del 60% al cabo de 240 min (Figura 31 y Tabla 2).

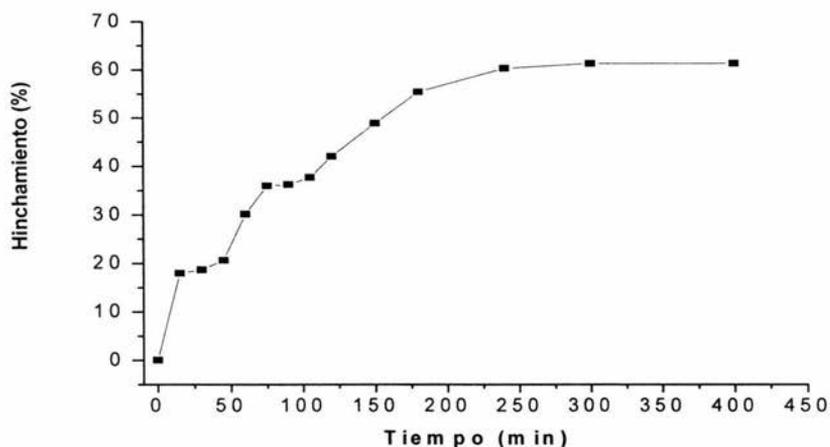


Figura 31.

Tabla 2

Tiempo (min)	Peso PE	%hinchamiento
0	0.0412	0
15	0.0486	17.96
30	0.0489	18.69
45	0.0497	20.63
60	0.0536	30.10
75	0.056	35.92
90	0.0561	36.17
105	0.0567	37.62
120	0.0585	41.99
150	0.0613	48.79
180	0.064	55.34
240	0.066	60.19
300	0.0664	61.17
400	0.0664	61.17

Se registró el espectro IR del polietileno de alta densidad (HDPE) como materia prima utilizado en los injertos, para utilizarlo como patrón de comparación y éste se mostró una banda bending bien definida a 2912 cm^{-1} , que es característica de los metilenos (CH_2) presentes en el polímero (**Figura 32**).

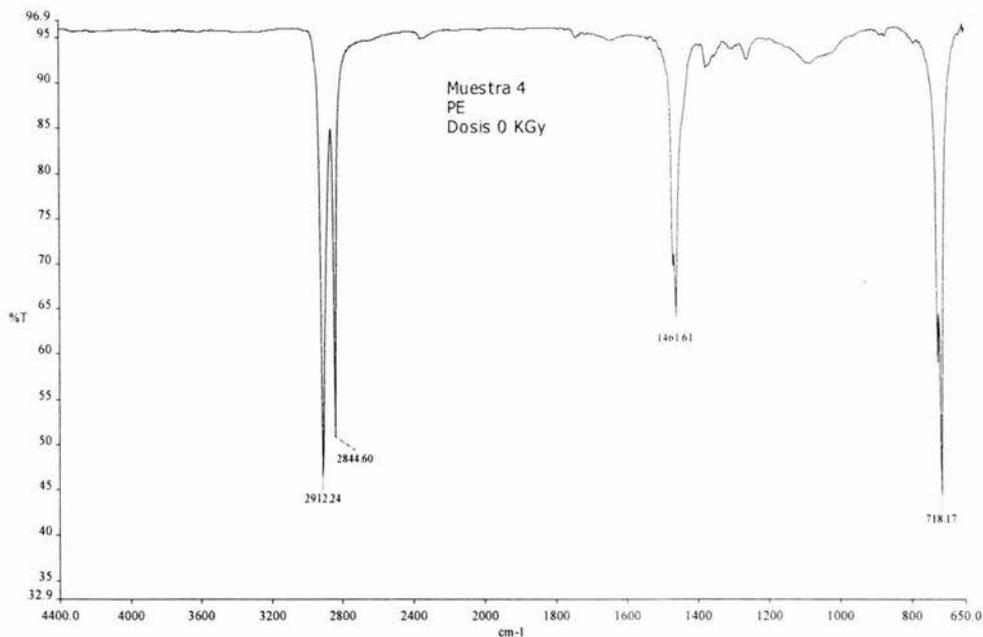


Figura 32

El espectro IR del RED-PEG2OH mostró las bandas características de los grupos funcionales presentes en este colorante y fue previamente discutido en la sección anterior.

El espectro IR del azopolímero de injerto obtenido empleando una dosis de 1.5 KGy (ACPE-RED-PEG-1.5) mostró una banda stretching a 2912, 2845 cm^{-1} debida a los metilenos (CH_2) presentes en el polímero. Además se observaron dos bandas a 1717 y 1460 debidas a los grupos carbonilo del éster y a las unidades de azobenceno respectivamente. Finalmente se observaron dos bandas a 1300 y 1166

cm^{-1} , la primera debida a los enlaces C=C de los grupos fenilo y la ultima debida al enlace C-O de los esteres presentes en la molécula. Esta última banda es la prueba de que las unidades de colorante con un OH terminal se incorporaron al polímero vía una reacción de esterificación con los segmentos de poli(cloruro de acrililo) (**Figura 33**).

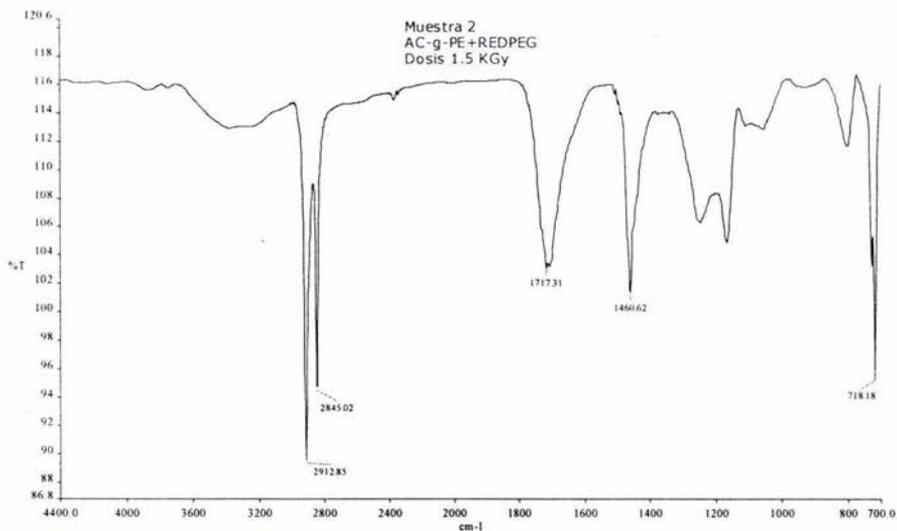


Figura 33

El azopolímero de injerto obtenido, pero esta vez con una dosis de 3 KGy (ACPE-RED-PEG-3) (**Figura 34**) mostró un espectro IR muy similar con las mismas bandas. No obstante la proporción de las bandas que aparecen a 2913 cm^{-1} (B1) y a 1706 cm^{-1} (B2) que aparecen en este último, B1/B2, presenta un valor cercano a uno. Mientras que la proporción de bandas B1/B2 observada en ACPE-RED-PEG-1.5 es alrededor de 0.5, lo cual indica una menor contenido de colorante azoico en este último.

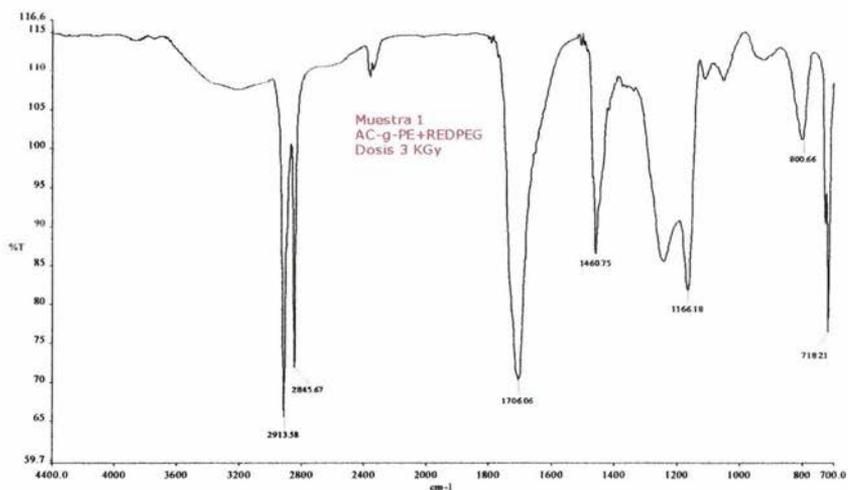


Figura 34

La **Figura 35** muestra los espectros IR de la matriz de PE sin injertar (azul), RED-PEG2OH (rojo) y el azopolímero de injerto (ACPE-RED-PEG-3) (verde).

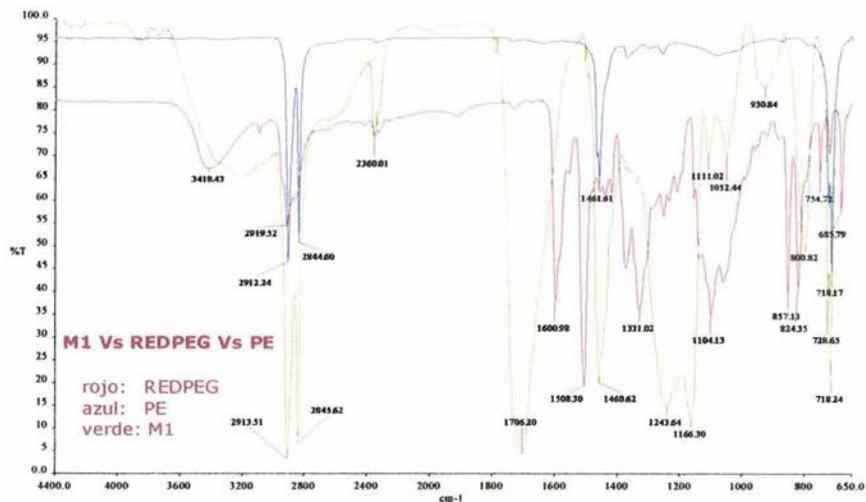


Figura 35

Como puede apreciarse, el azopolímero de injerto presenta la mayoría de las bandas características del PE utilizado como material de partida y de RED-PEG2-OH, sólo que la banda observada a 3418 cm^{-1} debida al grupo OH desaparece debido a la esterificación del mismo. Además, la banda que aparece en el espectro IR de RED-PEG2OH a 1600 cm^{-1} . En el azo-polímero injertado se ve enmascarada por la banda debida a la banda del grupo carbonilo que aparece a 1706 cm^{-1} .

La banda que aparece a 1508 cm^{-1} en el espectro IR de RED-PEG2-OH debida al grupo NO_2 , aparece a 1460 cm^{-1} en el espectro del azopolímero de injerto. Este desplazamiento puede deberse a fenómenos de agregación en el polímero.

Comparando los resultados obtenidos para ACPE-RED-PEG-3 y ACPE-RED-PEG-1.5 observamos lo siguiente:

Tabla 3. Resultados del injerto

ACPE-RED-PEG-3

Peso inicial: 0.0428 g

Peso final injerto: 0.0568 g

% Hinchamiento: 32.71 %

ACPE-RED-PEG-1.5

Peso inicial: 0.0393 g

Peso final injerto: 0.0514 g

%Hinchamiento: 30.78%

ACPE-RED-PEG-3 presento un mayor incremento de masa que ACPE-RED-PEG-1.5 al incorporar en ambos casos 0.04g de RED-PEG2OH. Además se observó un mayor grado de hinchamiento en el primer caso. La **Figura 36** muestra una fotografía de las películas de azo-polímeros de injerto seguidas de una película de polietileno puro.

Muestra #1
AC-g-PE+REDPEG
I = 3.73 KGy/h
Dosis = 3 Kgy
t = 48.3 min

Muestra # 2
AC-g-PE+REDPEG
I = 3.72 Kgy/h
Dosis = 1.5 Kgy
t = 24.2 min

Muestra # 3
PE
I = 0Kgy/h
Dosis = 0 Kgy

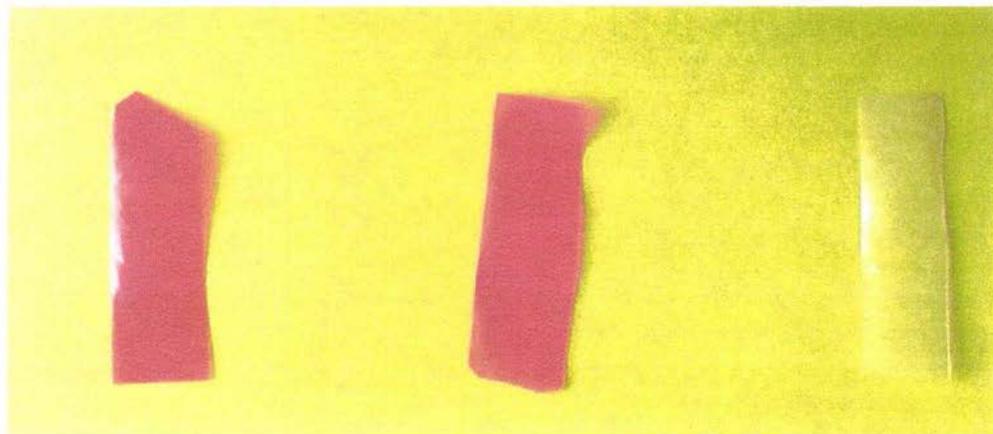


Figura 36

3.4 Propiedades Térmicas de los polímeros Injertados

Se determinaron las propiedades térmicas de los azo-polímeros de injerto mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 25 a 600°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de 20 a 200 °C. El TGA del polietileno sin injertar (PE) (Figura 37 1) mostró ser altamente estable a temperaturas menores a 400 °C. Dicho polímero presentó una buena estabilidad térmica con un valor de T_{10} (temperatura a la cual el polímero pierde 10% de su peso) de 443 °C. El TGA del polímero de injerto ACPE-RED-PEG-1.5 (Figura 38) mostró que este compuesto comienza degradarse a partir de 200 °C y posee un valor de T_{10} de 397°C, es decir, es menos termoestable que el polietileno precursor, por lo que se puede apreciar que la incorporación de cadenas laterales de acrilato y unidades del colorante azoico REG-PEG2OH disminuyen la termoestabilidad del polímero. Unidades similares de azobenceno

previamente sintetizadas en nuestro grupo de investigación presentaban valores de T_{10} entre 250 y 300°C. Es bien sabido que varios azobencenos sufren degradación térmica por encima de esta temperatura.

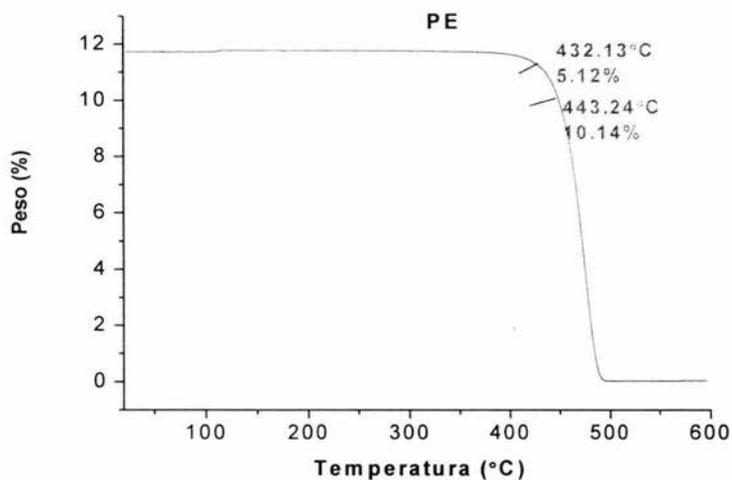


Figura 37

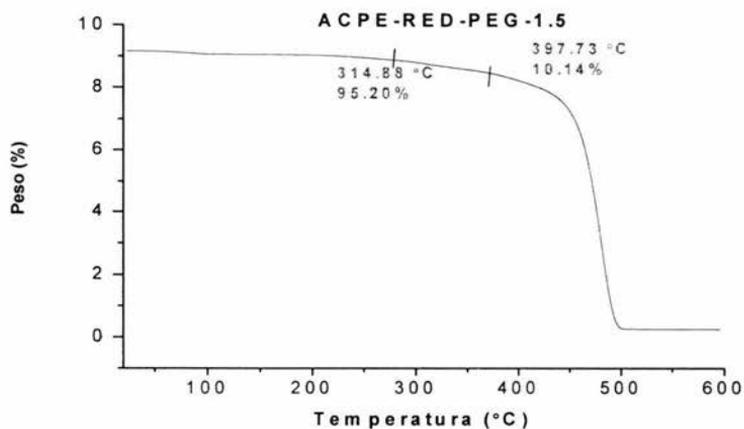


Figura 38

El TGA del azopolímero de injerto ACPE-PEG-RED-3 (**Figura 39**) mostró una estabilidad térmica menor que su análogo ACPE-PEG-RED-1.5, el cual presenta un valor de T_{10} de 332°C, es decir, 60°C menor que el de su precursor ACPE-PEG-RED-3. Esto revela claramente que a mayor contenido del azobenceno RED-PEG2OH, el polímero se degrada más fácilmente. El PE utilizado como materia prima y los azo-polímeros de injerto obtenidos presentan una degradación drástica entre 450 y 500°C.

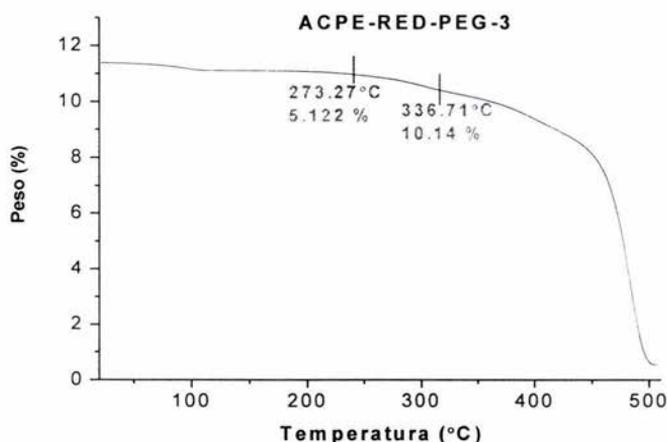


Figura 39. TGA de ACPE-RED-PEG-3

La calorimetría de barrido diferencial de RED-PEG2OH (**Figura 40**) mostró un punto de fusión a 108°C. En contraste, los azo-polímeros de injerto obtenidos ACPE-RED-PEG-1.5 (**Figura 41**) y ACPE-RED-PEG-3 (**Figura 42**) mostraron puntos de fusión a 111.84 y 112.11 °C respectivamente. En este caso, el contenido de grupos azobenceno en el polímero no contribuye a modificar significativamente el punto de fusión del mismo. De hecho el punto de fusión del PE de partida es muy similar (111°C).

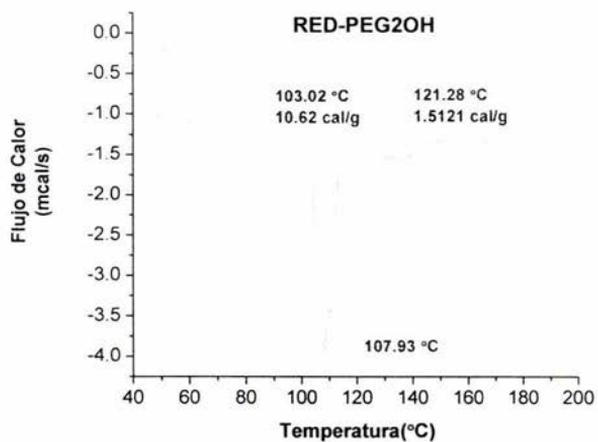


Figura 40

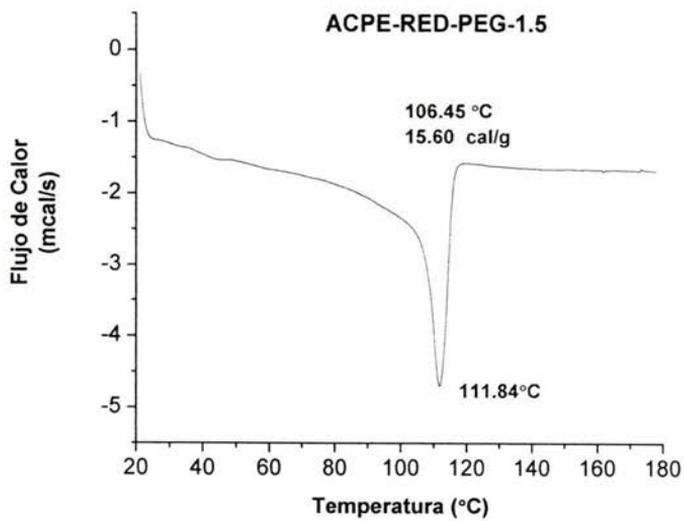


Figura 41

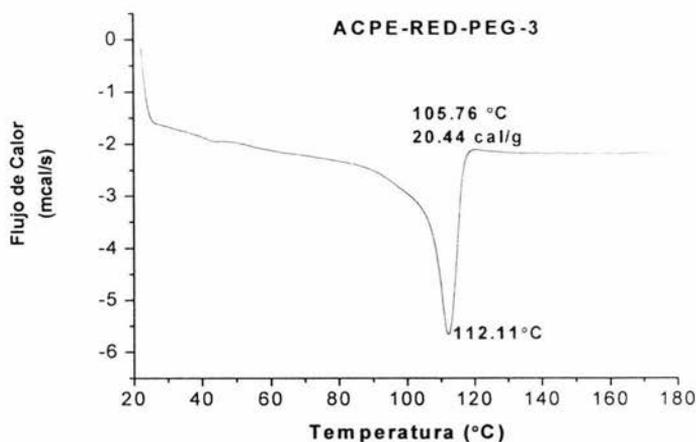


Figura 42

3.5 Propiedades ópticas de los polímeros injertados

Se determinaron las propiedades ópticas de los azo-polímeros de injerto obtenidos, por espectroscopía de absorción en la región del UV-visible comprendida entre 300 y 600 nm. Los espectros de absorción de ambos polímeros ACPE-RED-PEG-1.5 y ACPE-RED-PEG-3 (**Figura 43**) mostraron 2 bandas a 324 nm y 515 nm, seguidas de un hombro a 540 nm. La primera banda a 324 nm proviene de los grupos fenilo presentes en las unidades de azobenceno, y se debe a la transición $\pi-\pi^*$ que tiene lugar en ellos. La segunda banda a 515 nm, proviene del grupo azo del mismo cromóforo. Es bien sabido que en azobencenos amino-nitro sustituidos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ se sobreponen.²⁻³ Cabe señalar que también se observa un hombro a 540 nm, el cual se encuentra 25 nm desplazado hacia el rojo, con respecto al máximo de absorción ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm). Esto revela la existencia de agregados tipo J en los polímeros ya que en estos los cromóforos azobenceno pueden presentar interacciones intermoleculares de manera cabeza-cabeza.²⁻³ Este arreglo se ve favorecido por las restricciones de movimiento y efectos estéricos presentes en los polímeros.

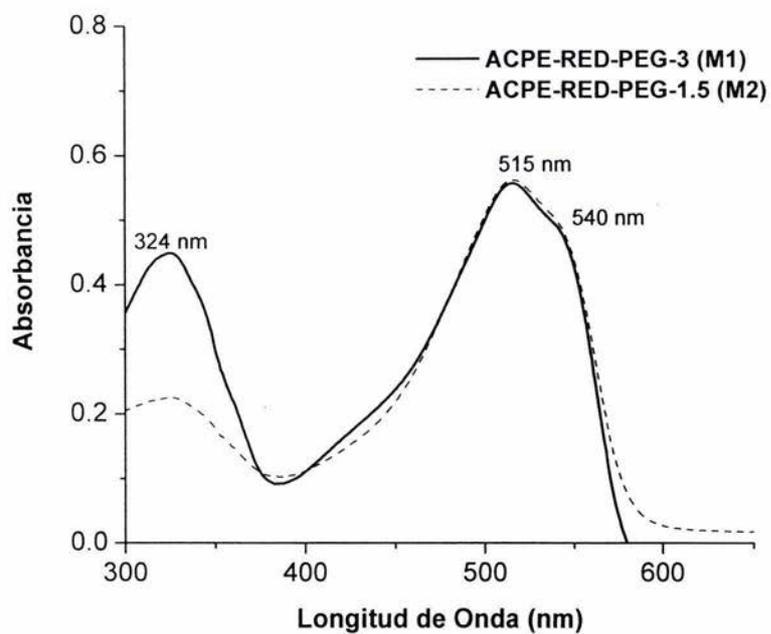


Figura 43

Parte 4 Experimental

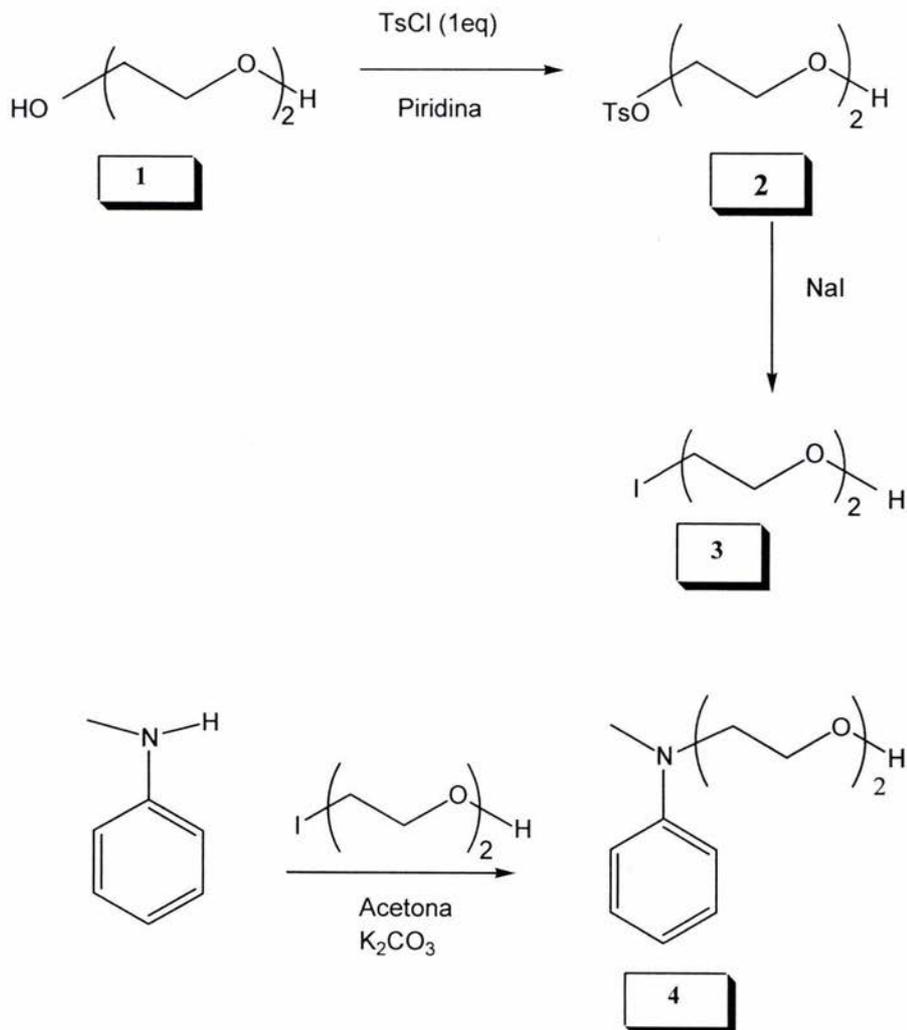
4.1 CONDICIONES GENERALES

Los solventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y casi todos se utilizaron como se recibieron. La N-metilaniлина se purificó por destilación a presión reducida antes de usarse. El colorante obtenido se disolvió en CHCl_3 calidad espectro marca Aldrich para espectroscopia UV-vis. Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos y polímeros tales como la estabilidad térmica (T_{10}), la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 25 a 600°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC), de 20 a 200°C. Los espectros de absorción de los azocompuestos se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor, y para los polímeros en película sobre una placa de cuarzo.

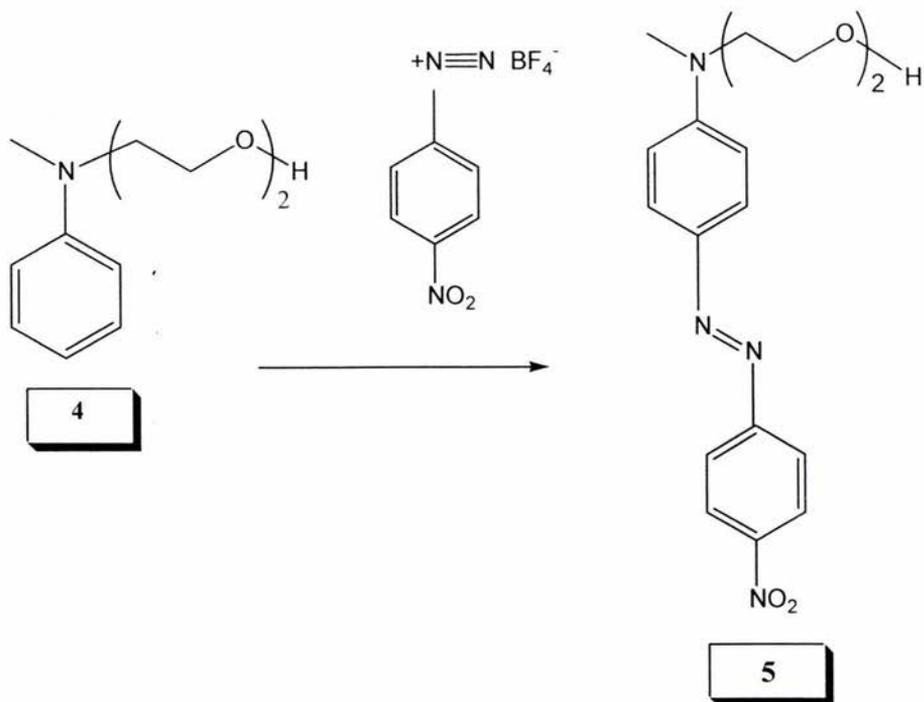
El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, usando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

4.2 SÍNTESIS DE LA UNIDAD DE AZOBENCENO

La unidad de azobenceno utilizada en la síntesis de nuestros polímeros injertados **RED-PEG2OH** se sintetizó a partir de *N*-metilanilina de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (**Esquema 1**):



Esquema 1a

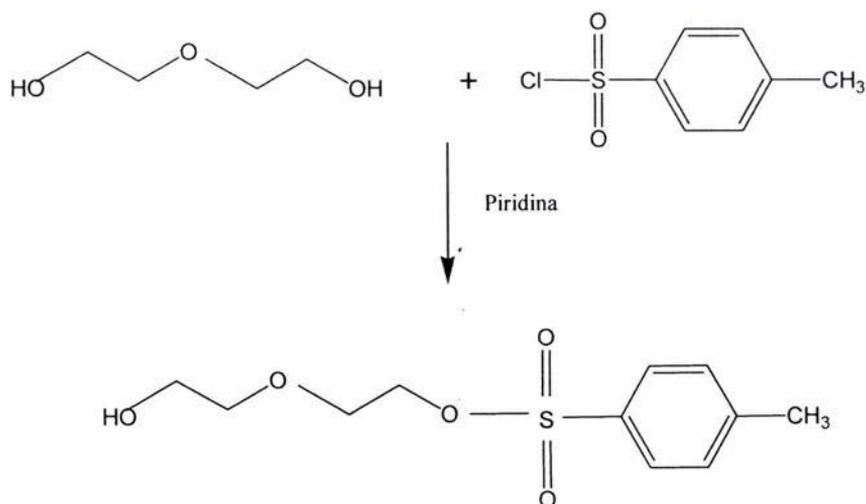


Esquema 1b

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

DEG-Ts (2).

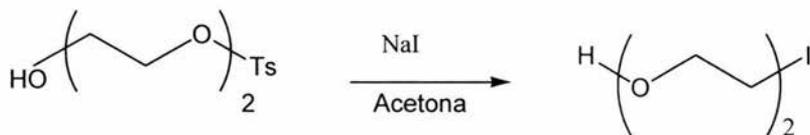
A una mezcla de dietilenglicol (DEG) con $\rho = 1.118$ (15.918 g, 150 mmol) en 150 ml de piridina, enfriada con baño de hielo y sal, se agregó cloruro de tosilo (19.065 g, 100 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. Se dejó en refrigeración de un día a otro. La mezcla de reacción se vertió en una solución de HCl en H₂O, 1:2 (500 ml), se extrajo con CHCl₃ y se lavó con agua. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. DEG-Ts (2) se obtuvo como un líquido transparente (23.4g, 81.2 mmol). Rendimiento 60% (**Esquema 2**).



Esquema 2

DEG-I (3)

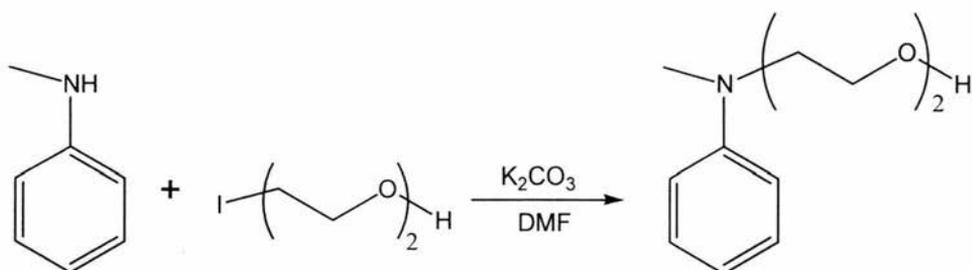
A una solución de **DEG-Ts (2)** (21.175 g, 81.2 mmol) en 98 ml de acetona, se adicionó NaI (26.078 g, 173 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al cabo de este tiempo, la solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. Se obtuvo DEG-I bajo la forma de producto crudo (48.50g) como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa, por lo que no se pudo caracterizar. (**Esquema 3**).



Esquema 3

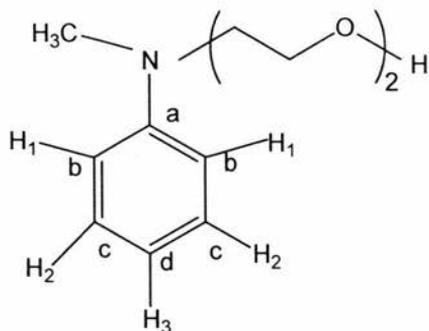
N-DEG-N-Metilanilina (4)

A una solución de N-metilanilina (22.27 g, 79.5 mmol) y K_2CO_3 con (29.33 g, 81 mmol) en DMF (314.4ml), se adicionó una solución de **DEG-I (3)** (48.500 g, 79.6mmol) en 20 ml de DMF y la mezcla se calentó con agitación a 70 °C por 24 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con $MgSO_4$ anhidro y se concentró a vacío. El producto crudo se purificó por cromatografía flash en columna, primero eluyendo con acetato de etilo: hexano 1:1 para remover la materia prima remanente luego con acetato de etilo 100%; y por último con una mezcla $CHCl_3$: MeOH 10:1. La N-DEG-N-Metilanilina (**4**) se obtuvo como un líquido anaranjado (28.95g, 148mmol). Rendimiento 70% (**Esquema 4**).



Esquema 4

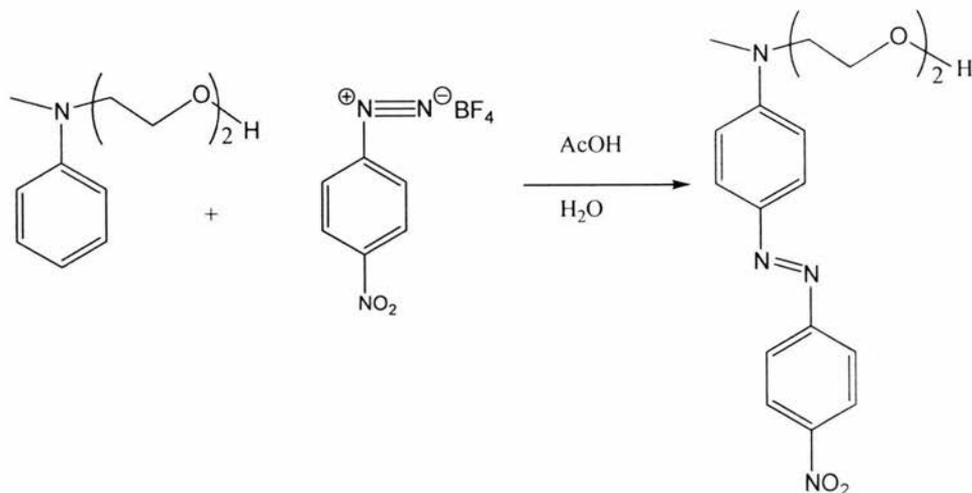
IR (película): 3408 (s, OH), 2959 (b, CH_2 y CH_3), 1724, 1602 (s, CH_2-N), 1506 (s, C=C aromático), 1503, 1318, 1263, 1118 (s, O- CH_2), 1070, 750, 693 cm^{-1} (=C-H aromático, fuera de plano). ^1H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) ver (**esquema 5**): δ = 7.27 (d, J =, 2H, H^2); 6.76 (d, J =, 3H, H^1 y H^3), 3.69 (m, 4H, OCH_2); 3.56 (s, 4H, N- CH_2 y CH_2-OH) y 2.99 (s, 3H, CH_3-N), 2.9 (1H, OH) ppm. $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 100 MHz) ver (**esquema 5**): δ = 149.44 (1C, C^a), 129.24 (2C, C^c), 116.70 (1C, C^d), 112.55 (2C, C^b), 72.53, 68.59 (2C, OCH_2), 61.71 (1C, CH_2-OH), 52.60 (1C, N- CH_2), 38.91 (1C, N- CH_3) ppm.



Esquema 5

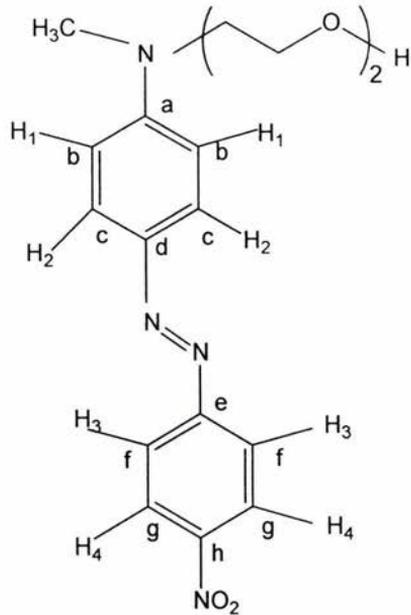
RED-DEG (5)

A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobencediazonio (6.075 g, 3.58 mmol) en ácido acético al 50% (80 ml), se agregó gota a gota una solución de N-DEG-N-Metilanilina (**4**) (5 g, 25.64 mmol) en ácido acético al 50% (8 ml) manteniendo la temperatura alrededor de 0°C. Una vez que la adición se completó, la mezcla de reacción se dejó durante una hora con agitación vigorosa a esta temperatura y luego a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo RED-DEG se obtuvo como un líquido viscoso rojo púrpura intenso (8 g, 23.25 mmol). Rendimiento 91% (**Esquema 6**).



Esquema 6

IR (KBr, pastilla): 3459 (s, O-H), 2923 (b, CH₂ y CH₃), 1602 (N-CH₃), 1513 (s, NO₂), 1465 (s, C=C aromático), 1430 (s, N=N), 1338 (s, C=C aromático), 1100 (s, O-CH₂), 958, 822 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (**ver esquema 7**): δ = 8.33 (d, J= 9.07 Hz, 2H, H⁴); 7.94 (d, J= 6.52 Hz, 2H, H³); 7.91 (d, 2H, J= 6.63 Hz, H²), 6.81 (d, 2H, J= 9.28 Hz, H¹), 3.72 (m, 6H, todos los OCH₂); 3.59 (s, 2H, N-CH₂) y 3.16 (s, 3H, CH₃-N) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) (**ver esquema 7**): δ = 156.77 (1C, C^e), 152.55 (1C, C^a), 147.41 (1C, C^h), 143.85 (1C, C^d), 126.10 (2C, C^c), 124.94 (2C, C^g), 122.63 (2C, C^f), 111.54 (2C, C^b), 72.50 . 68.66 (2C, OCH₂) 61.85 (1C, CH₂OH) , 52.22 (1C, N-CH₂) , 39.34 (1C, CH₃-N) ppm.



Esquema 7

4.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS

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

Abreviaturas importantes:

PE	(Polietileno)
LDPE	(Polietileno de baja densidad)
AC	(Cloruro de acrilóilo)
*	(destilado y seco)

4.3.1 Preparación de la matriz polimérica

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

AC-g-PE

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

# Tubo	Peso (g)
1	0.0428
2	0.0393

4.3.2 Prueba de Hinchamiento

Metodología para realizar una prueba de hinchamiento en tolueno destilado y seco a temperatura ambiente

1. Pesar una película de PE lavado y seco (Pi).
2. En un frasco con tapa, agregar tolueno* hasta cubrir la película de PE
3. Agregar la película al frasco
4. Pesar la película cada
 - a) 15 minutos por 2 horas (Px)
 - b) 30 minutos por 1 hora
 - c) 1 hora
 - d) Hasta 24 h

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{P_x - P_i}{P_i} \times 100$$

Donde:

Px = Peso final

Pi = Peso inicial

4.3.3 Purgado de las ampollitas

Se utilizaron soluciones de AC* en tolueno* en proporción 50/50. Asimismo, se utilizó por ampollita 8 ml, 4ml de AC, 4 ml de tolueno y se encendió la bomba de vacío 30 min, antes de comenzar a trabajar. Todo el trabajo se realiza en la campana con extracción.

Metodología

1. Introducir primero el tolueno en la ampollita.
2. Introducir el AC en la ampollita.
3. Introducir N₂ líquido en Dewar hasta congelar el líquido de la ampollita durante 5 min.
4. Abrir la llave de vacío y esperar hasta que deje de burbujear durante 10 min.
5. Cerrar la llave de vacío y descongelar las ampollitas en un vaso de precipitados con agua.
6. Hacer el mismo procedimiento desde el paso 3, repetirlo 5 veces.
7. Sellar las ampollitas con el soplete.
8. Irradiar en la fuente ⁶⁰Co (Fuente Gamma-Beam 651PT).

GAMMA-BEAM 651PT

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

La razón de dosis es:

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

4.3.4 Procedimiento de Injerto

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

Características	Muestra 1	Muestra 2
Dosis (KGy)	3	1.5
Tiempo (min)	48.3	24.2
Intensidad (KGy/h)	3.73	3.72

2. Se abren las ampollitas en la campana e inmediatamente se colocaron en dicloroetano destilado con agitación.
3. Después de 3 días de agitación, las películas de PE se lavaron nuevamente en diclorometano limpio.
4. Se determinó la cantidad en gramos que se necesitan disolver del colorante RED-PEG2OH en diclorometano para injertar las películas de PE. Se necesitó 0.0407 g de RED-PEG2OH, los cuales se disolvieron en 30 ml de diclorometano destilado.
5. Las películas de PE se sumergieron en la disolución hecha previamente durante 12 horas con agitación constante
6. Se lavaron las películas ya injertadas en diclorometano destilado y seco tres veces.
7. Se secan en el desecador las películas injertadas para continuar con su caracterización.

Conclusiones

- a) Se sintetizaron dos nuevos azo-polímeros con un espaciador flexible de dietilenglicol. El colorante RED-PEG2OH, se injertó a una matriz polimérica de polietileno utilizando cloruro de aciloilo como agente injertante y radiación gamma como promotor. RED-PEG2OH se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$).
- b) RED-PEG2OH se injertó a una matriz de polietileno obteniéndose el polímero ACPE-RED-PEG-1.5 con una dosis de 1.5KGy y el polímero ACPE-RED-PEG-3 con una dosis de 3KGy. Se encontró que a mayor dosis y tiempo de irradiación el porcentaje de injerto es mayor.
- c) Ambos polímeros ACPE-RED-PEG-1.5 y ACPE-RED-PEG-3 se caracterizaron por espectroscopía IR, $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$.
- d) Se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros mediante TGA y DSC. ACPE-RED-PEG-1.5 y ACPE-RED-PEG-3 mostraron valores de punto de fusión a 111.84 y 112.11°C respectivamente. ACPE-RED-PEG-1.5 mostró mayor termoestabilidad que su análogo ACPE-RED-PEG-3, lo cual demostró que a mayor contenido de colorante azoico menor es la estabilidad térmica del azopolímero.
- e) Se evaluaron las propiedades ópticas de ACPE-RED-PEG-1.5 y ACPE-RED-PEG-3 por espectroscopía de absorción en la región de UV-visible. Ambos polímeros mostraron un máximo de absorción a 515 nm debido al cromóforo azobenceno. Además se observó un hombro a 540 nm, el cual demostró la existencia de agregados J en película para ambos polímeros.

AIBN 2,2'-Azobisisobutironitrilo CAS: [78-67-1]

AM1 **AUSTIN MODEL 1**

La química computacional estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos *ab initio*.

Cada uno de estos métodos no sólo optimiza la geometría de los sistemas químicos, proporcionan también sus niveles energéticos buscando los mínimos.

El método **AM1** fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin, es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.

Anisotropía Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogénico.

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

“Casting”	Técnica de preparación de películas que consiste en depositar una solución de un polímero sobre un sustrato plano dejando evaporar el disolvente.
Esméctico	Fase líquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en dos dimensiones.
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbital”. Orbital desocupado mas bajo.
Isotropía	Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”. Orbital desocupado más bajo.
meso-	Significa 'medio' o 'intermedio'.
Nemático	Fase líquido-cristalina donde se encuentran los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en una dimensión.
PM3	<p>PARAMETRIC METHOD NUMBER 3</p> <p>Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del AM1, la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas.</p>

pnMAN

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

Referencias Bibliográficas

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

-
11. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
 12. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004**, *2*, 23.
 13. S. Freiberg, F. Lagugn -Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680.
 14. F. Lagugn -Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. P zolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6815.
 15. G. Iftime, F. Lagugn -Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12646.
 16. K. Ichimura, S. K. Oh, M. Nakawa. *Science*. **2000**, *288*, 1624.
 17. A. Natansohn, P. Rochon. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1387
 18. R. J. Woods, A. K. Pikaev. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. A Wiley-Interscience Publication.
 19. M. Navarrete, L. Cabrera. *Introducci n al Estudio de los Radiois topos*. Caps. 1 y 2.