



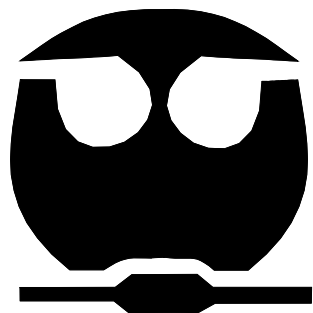
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE EN
PELÍCULAS DE AZO POLÍMEROS DE INJERTO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
JUAN HARUICHI WATANABE OSORIO



México, D. F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE EN PELÍCULAS DE AZO
POLÍMEROS DE INJERTO

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA
JUAN HARUICHI WATANABE OSORIO

México, D. F.

2007

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García
Suplente 1	Prof. María Guadalupe Lemus Barajas
Suplente 2	Prof. José Antonio Bautista Martínez

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Asesor

Dr. Ernesto Rivera García

Supervisor Técnico

Q.F.B. Araceli Yolanda Ordóñez Medrano

Sustentante

Juan Haruichi Watanabe Osorio

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Ernesto Rivera García del Instituto de Investigaciones en Materiales por todo el apoyo y la comprensión brindados para la elaboración de este proyecto. Así como por sus enseñanzas y asesoramiento en la utilización de HyperChem que permitieron darle un valor agregado a este proyecto.
- A la Q.F.B Araceli Ordoñez Medrano del Intituto de Investigaciones en Materiales por el tiempo, asesoramiento y apoyo brindado para la medición de las propiedades de superficie cuyos resultados fueron clave para la culminación de este proyecto.
- A la Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro, al Sr. Salvador Ham y al Fís. Francisco García del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo en la realización de las películas de azoplímero estudiadas en el presente trabajo.

ÍNDICE

I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II ANTECEDENTES	3
2.1 El Azobenceno.	3
2.2 Azopolímeros.	
2.2.1 Síntesis de Azopolímeros.	
2.2.2 Movimientos Fotoinducidos.	
2.2.2.1 Primer Movimiento Fotoinducido.	
2.2.2.2 Segundo Movimiento Fotoinducido.	
2.2.2.3 Tercer Movimiento Fotoinducido	
2.3 Azopolímeros de Injerto.	11
2.3.1 Síntesis de Azopolímeros de Injerto.	
2.3.2 Propiedades de los Azopolimeros de Injerto	
2.3.3 Formación de agregados	
2.4 Propiedades de Superficie.	22
2.4.1 Ángulo de Contacto.	
2.4.2 Medición del Ángulo de Contacto.	
III PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 Condiciones Generales.	
3.2 Metodología.	
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 Estructuras de los Azopolímeros Estudiados.	30
4.2 Efecto de la Temperatura en el Ángulo de Contacto.	31
4.3 Efecto de la Polaridad del Disolvente en el Ángulo de Contacto.	33
4.4 Efecto de la Irradiación con Luz en el Ángulo de Contacto.	33
4.5 Efecto del pH en el Ángulo de Contacto.	39

4.6. Fotocromismo en películas de AC-g-PE-RED-PEG	44
V CONCLUSIONES.	48
VI REFERENCIAS BIBILOGRÁFICAS.	49

Introducción y Objetivos 1

Los azopolímeros son materiales versátiles en óptica y fotónica debido a los tres movimientos fotoinducidos que se presentan en ellos, los cuales permiten la elaboración de dispositivos tales como guías de onda, circuitos fotónicos y acopladores de luz entre otros. Por otro lado estos materiales también han sido explotados debido a sus propiedades ópticas no lineales (NLO) debido a su estructura no centrosimétrica. Recientemente nuestro grupo de investigación reportó la síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros injertados en una matriz de polietileno, los cuales contenían colorantes azóicos con una cadena lateral de polietilenglicol. Estos materiales mostraron tener cierta afinidad con el agua, presentando cambios solvatocrómicos o de color al exponerlos al disolvente. Esto puede marcar la pauta para la futura elaboración de sensores de humedad.

En este trabajo, se sintetizaron una gama amplia de azopolímeros de injerto que contienen colorantes azóicos comerciales tales como rojo disperso 1, rojo disperso 13, rojo disperso 19, naranja disperso 3, naranja disperso 13 y amarillo disperso 7. Los azopolímeros, aunque presentaron menor afinidad con el agua, también presentan cambios de color al cambiar la polaridad del disolvente.

En el presente trabajo de tesis, se estudian las propiedades de superficie, principalmente el ángulo de contacto en una serie de películas de azopolímeros de injerto a base de polietileno, que contienen los colorantes rojo disperso 1 y rojo disperso 19. Se estudió la influencia de la temperatura, la polaridad del disolvente, la longitud de onda de la luz con que se irradió y el pH en las propiedades de superficie. Se hicieron también los mismos estudios para una serie de películas de azopolímeros de injerto, que contenían unidades de los

colorantes RED-PEG. Éstos colorantes al contener una cadena de polietilenglicol mostraron ser más sensibles a la polaridad del disolvente y a la variación del pH. Estos materiales podrían ser utilizados como sensores de pH como posible aplicación.

OBJETIVOS

- Determinar las propiedades de superficie de diversas películas de azopolímero de injerto, en específico el ángulo de contacto y la histéresis.
- Estudiar el efecto de la temperatura, polaridad del disolvente, longitud de onda de la luz radiante y pH en el ángulo de contacto de dichas películas.

Antecedentes 2

2.1 Azobenceno

En años recientes se despertó un gran interés por los colorantes azoicos debido a que las películas de polímero que contienen al grupo azobenceno prometían ser materiales capaces de almacenar datos electrónicos. El proceso de almacenamiento de datos radica en la reactividad fotoquímica del azobenceno y su capacidad para experimentar la fotoisomerización reversible *cis-trans*. En otras palabras, se debe a la posibilidad que tienen los cromóforos de azobenceno de cambiar de orientación al ser irradiados con luz lineal polarizada.

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. Este compuesto presenta un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Posee un punto de fusión de 68°C, una temperatura de ebullición de 293°C, una densidad de 1.1-1.2 g/cm³, una presión de vapor 1 mmHg a 104°C y un punto flash de 476°C.

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

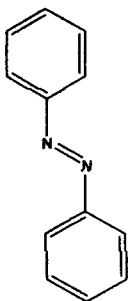


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 Azopolímeros

En la actualidad, el estudio de las propiedades ópticas de los azopolímeros, tanto cristales líquidos como amorfos, ha tomado gran importancia debido a las aplicaciones opto-electrónicas que presentan éstos al ser utilizadas en el campo del almacenamiento óptico. Estas propiedades opto-electrónicas se pueden controlar mediante su orientación, lo que permite que la información se pueda escribir, leer, borrar y volver a escribir al ser codificada por dicromismo circular y birrefringencia. El cambio inducido fotoquímica o eléctricamente presenta una alta estabilidad y los datos almacenados pueden ser leídos sin la presencia de alteraciones.

Los azopolímeros son materiales poliméricos que contienen en su estructura grupos fotocromáticos azobenceno. La isomerización *trans-cis-trans* de estos grupos permite que bajo irradiación con luz linealmente polarizada pueda conseguirse una orientación perpendicular del momento de transición de estas moléculas a la dirección de polarización de la luz. Esta es la base de las aplicaciones de estos materiales a la grabación de información óptica en películas de estos materiales. Cuando estos polímeros poseen propiedades líquido-cristalinas, la orientación, y las propiedades asociadas a los mismos, se ven reforzadas por tratamiento en fase cristal-líquido, en ausencia de iluminación.

En cuanto al azobenceno, al inicio su uso fue exclusivamente como colorante. 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 láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia en una película de azopolímero. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas. En la misma época, Ichimura y colaboradores de 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 *cis* azobenceno. El intercambio "switching" entre ambos isómeros era promovido por iluminación.³

En 1991 Natansohn y col. en Canadá, entre algunos otros grupos de investigación, se involucraron en este campo de estudio. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn⁵ que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo Tripathy⁶ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados de superficie y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁷ La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados de superficie fue publicada por Belaire y Nakatani.⁸ No obstante, la revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon⁹ que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.2.1 Síntesis de Azopolímeros⁴⁻⁵

Numerosos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura. Algunos azopolímeros contienen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida y un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas dada su flexibilidad que les confiere mayor libertad de movimiento. ¹⁰

La cadena principal flexible más común es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento bipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, entre las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu=9.02$ D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer azopolímero sintetizado de este tipo contenía unidades de Rojo Disperso-1 por ser éste un compuesto comercial. ¹⁰

Posteriormente se encontró que el reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. De esta manera, se desarrolló la serie de azopolímeros pnMAN (Figura 2), donde p significa polímero, n el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida. ¹⁰

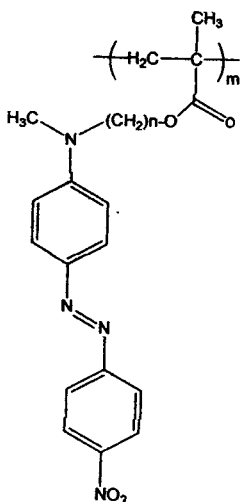


Figura 2. Estructura de un polímero de la serie pnMAN.

2.2.2 Movimientos Fotoinducidos⁹⁻¹⁰

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

2.2.2.1 Primer Movimiento Fotoinducido

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromático, es decir que cambia de color al ser irradiado por la luz. Esto es debido a la presencia de dos isómeros, el *trans* y el *cis*-azobenceno que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor máximo de absorción depende de los sustituyentes presentes en dichos isómeros.

En la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno (Figura 3), los isómeros *trans* y *cis* presentan dos bandas de absorción a 350 y 436 nm debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Para el isómero *trans* del azobenceno la banda de absorción a 350 nm es más intensa, mientras que para el isómero *cis*, la banda a 436 nm presenta mayor intensidad.

En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o la isomerización en reversa *cis-trans*, pero en la práctica esto no es posible ya que el isómero *cis* tiene menor estabilidad, sólo puede conservarse después de que termina la irradiación de

luz un par de horas antes de regresar a la forma *trans* que es más estable, por otro lado dada la baja absortividad del isómero *cis*, el cambio en color no es perceptible a simple vista.

Otra manera de isomerizar el *cis*-azobenceno a la forma *trans*, es térmicamente. La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta. Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen, 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 reversible y continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean irradiados con luz en el rango del UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de picosegundos.³

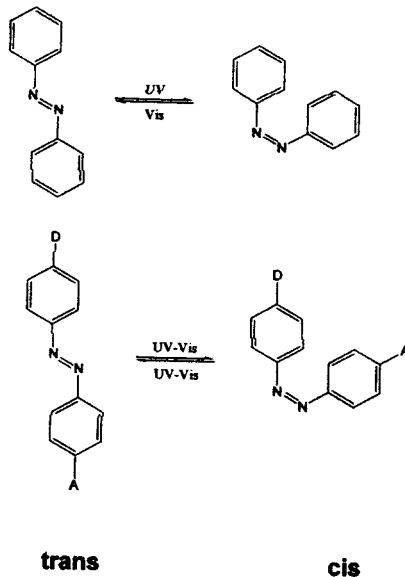


Figura 3. Estructura de los Isómeros del azobenceno.

2.2.2.2 Segundo Movimiento Fotoinducido

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 orientados al azar. Al iluminar la 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.

Si los grupos azobenceno no están orientados perpendicularmente al eje de polarización de la luz, se fotoisomerizarán *trans-cis* de manera continua y por lo tanto se moverán ligeramente en el proceso cambiando su posición paulatinamente, pero si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz, se volverán inertes a ésta y dejarán de moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares al eje de polarización de la luz crecerá continuamente hasta alcanzar un valor estacionario.

El fotoalineamiento de los grupos azobenceno (Figura 4) produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que se pueden medir. 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 microscopía de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) presentan una forma de estrella.

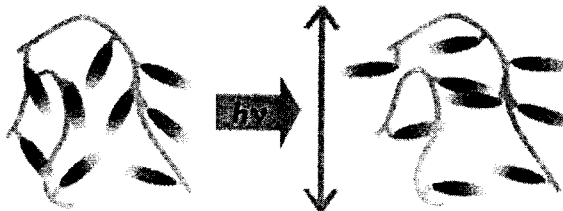


Figura 4. Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno perpendicularmente al eje de la luz lineal polarizada.

2.2.2.3 Tercer Movimiento Fotoinducido

El tercer movimiento fotoinducido se da a nivel macroscópico y se presenta cuando una película de azopolímero es irradiada con luz lineal polarizada modulada a diferentes intensidades y en diferentes zonas. Esto provoca que se active un movimiento de material polimérico tanto en las unidades de azobenceno, como en las cadenas poliméricas que se ven arrastradas por éstos.

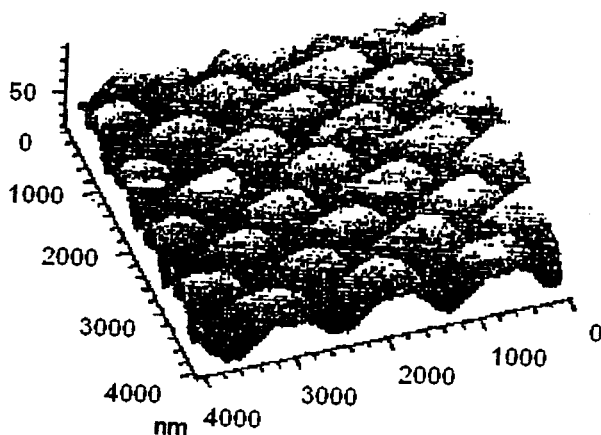


Figura 5. Relieve grabado de superficie fotoinducida.

Este movimiento genera un relieve grabado de superficie fotoinducido (Figura 5). Dichos relieves se pueden borrar térmicamente al calentar la muestra por encima de la T_g . No obstante, no se pueden borrar al ser irradiados con luz circular polarizada, pero es posible escribir uno sobre otro.

2.3 Azopolímeros de Injerto

2.3.1 Síntesis de Azopolímero de Injerto ¹²⁻¹³

En un trabajo previo realizado en nuestro grupo de investigación, se sintetizó una serie de nuevos azopolímeros de injerto con unidades de Rojo Disperso-1 (RD-1), Rojo Disperso-19 (RD-19) y colorantes de la serie RED-PEG de acuerdo a la siguiente secuencia sintética. (Figura 6)

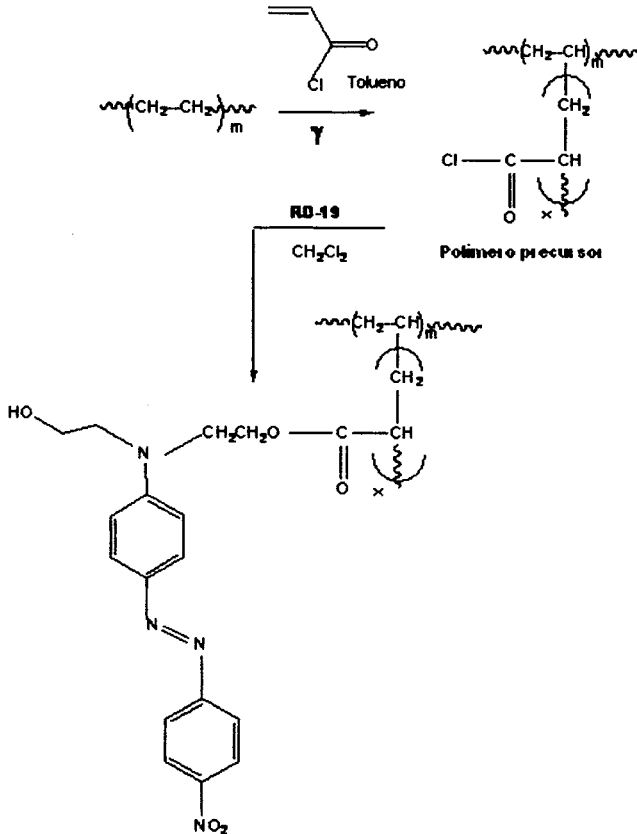


Figura 6. Síntesis de un azopolímero de injerto con unidades de RD-19

La síntesis se realizó utilizando una serie de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) que se irradiaron en presencia de cloruro de acrililo disuelto en tolueno con radiación gamma para dar lugar a un polímero precursor

injertado con ramificaciones de policloruro de aciloilo, (AC-g-PE). Dicho polímero precursor se hizo reaccionar con los distintos colorantes azoicos (Rojo Rojo Disperso-1 (RD-1), Disperso-19 (RD-19) y colorantes de la serie RED-PEG), por separado que se encontraban disueltos en dicloroetano para dar los azopolímeros de injerto esperados (AC-g-PE-RD-1, AC-g-PE-RD-19 y AC-g-PE-RED-PEG), vía una reacción de esterificación. Las películas de polietileno se irradiaron utilizando dosis de 1, 2, 4 y 5 kGy para dar los polímeros correspondientes.¹²

Como aspecto importante de la síntesis, se debe considerar la importancia de la dosis en el azopolímero de injerto resultante. En la Figura 7 se puede apreciar el porcentaje de RD-19 inmovilizado en el polímero precursor injertado con cloruro de aciloilo en polietileno (AC-g-PE) en función de la dosis de irradiación a una intensidad de 3 kGy/h, usando una concentración al 50 % de AC en tolueno y a una concentración de 2×10^{-4} M del RD-19. En esta gráfica observamos que se obtiene el máximo injerto del RD-19 a una dosis de 2 kGy, sin que se vea afectada por la homopolimerización del cloruro de aciloilo, por ello se trabajó a esta dosis de radiación, un caso similar se observó con el resto de los azopolímeros obtenidos.

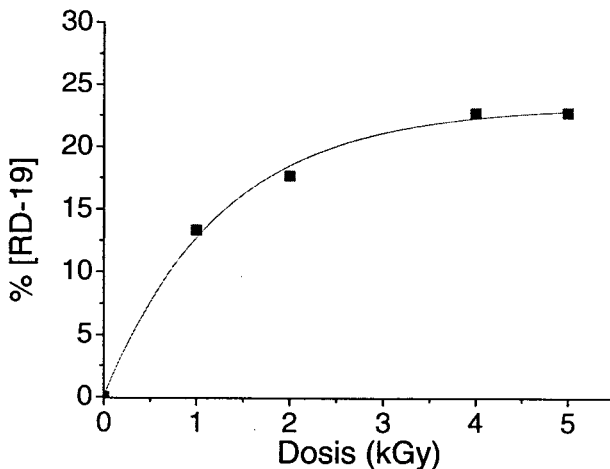
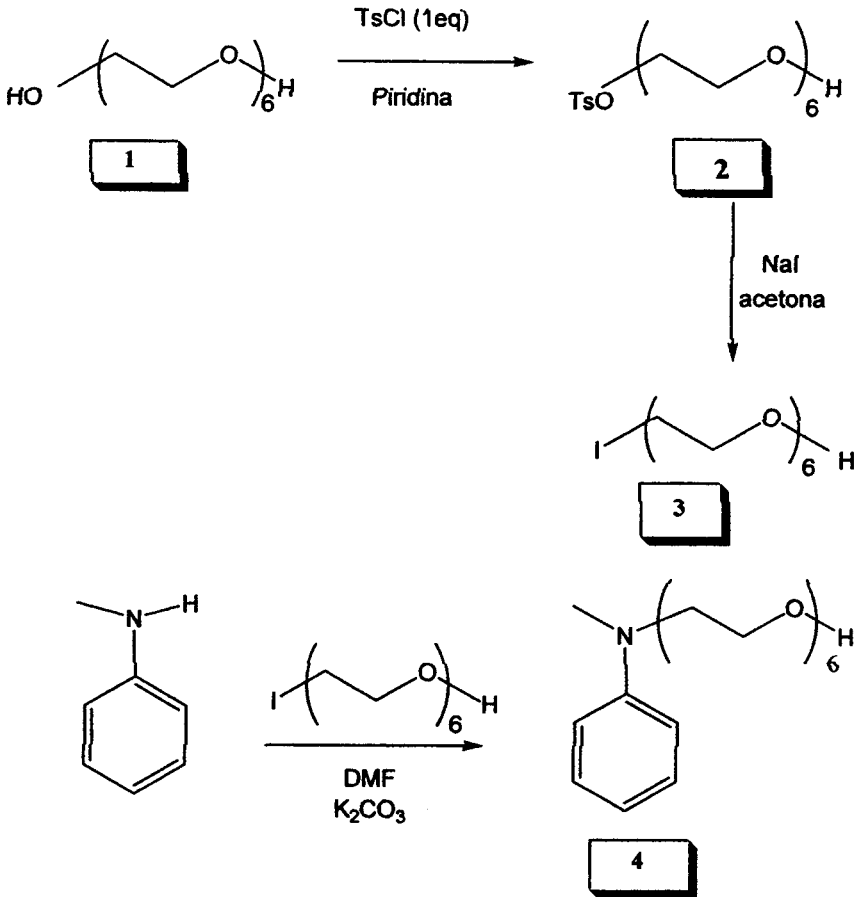


Figura 7. AC-g-PE-RD-19 en soluciones al 50 % de AC en tolueno
Esterificado con RD-19 a una intensidad de 3 kGy/h y una [RD-19] = 2 x 10⁻⁴ M

A diferencia de los colorantes RD-1 y RD-19, los colorantes de la serie RED-PEG no son comerciales y fueron sintetizados de acuerdo por nuestro grupo de investigación. La Figura 8 ilustra la síntesis del colorante RED-PEG-6:



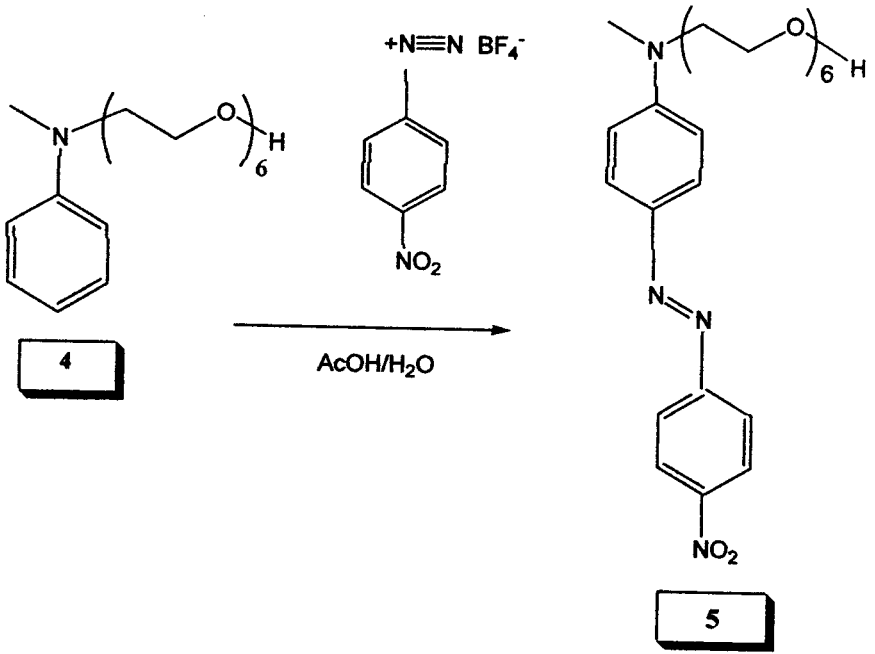


Figura 8. Síntesis del RED-PEG-6

El hexaetilénglico1., reactivo comercial de Aldrich se hizo reaccionar en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosionato correspondiente 2. El compuesto resultante de la reacción anterior se trató con NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente 3. Como el intermediario que se obtuvo es un agente alquilante altamente inestable, se efectuó la reacción de alquilación inmediatamente. La N-metilánilina se hizo reaccionar en presencia de 3 utilizando K₂CO₃ como base y DMF como disolvente para dar el amino alcohol correspondiente 4. Este compuesto se hizo reaccionar con tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio vía una reacción de copulación, para obtener el colorante deseado RED-PEG-6 5.

El colorante RED-PEG-6 se injerto en polietileno de baja densidad siguiendo la misma técnica previamente descrita para sintetizar los azopolímeros con RD-1 y RD-19.

2.3.2 Propiedades de los Azopolímeros de Injerto ¹²⁻¹³

Los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), mostraron que los diferentes polímeros injertados presentaron propiedades térmicas muy similares a las del polietileno sin injertar, siendo termoestables hasta aproximadamente 400°C y presentando un punto de fusión alrededor de los 111°C.

En el espectro de absorción UV- visible los polímeros injertados con RD-1 ¹³, RD-19 ¹² y colorantes RED-PEG mostraron una banda máxima de absorción alrededor de $\lambda = 480$ nm debida a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que la superficie de estos polímeros injertados presentaba aglomerados donde abunda el injerto con la presencia de colorante incorporado, generando una superficie irregular que difiere de la superficie del polietileno sin injertar, dado que éste último presenta una superficie más homogénea.

2.3.3 Formación de agregados ¹⁷⁻¹⁹

La estructura y comportamiento de los agregados moleculares ha sido y es objeto de importantes investigaciones. Este interés deriva del hecho que estas estructuras facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares reduciendo los grados de libertad. A un nivel más desarrollado, el interés por los agregados se debe a que éstos juegan un papel muy importante en la naturaleza, en relación a los procesos que intervienen con la vida misma tales como la captación de luz y los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, que son facilitados por especies agregadas. Además la agregación tiene un gran potencial en aplicaciones tecnológicas; por ejemplo, los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico. El conocimiento que se tiene en estas áreas es de gran ayuda en el desarrollo, diseño y explotación de

sistemas artificiales de agregados para el impulso de futuras aplicaciones tanto en la superconductividad como en la conversión de frecuencias ópticas además del procesamiento, transmisión y almacenamiento de información.

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie, pero a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un "complejo" que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y las manifestaciones que exhiben en sus interacciones con los alrededores. Los colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.

Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y pueden ser de tres tipos: tipo H, tipo J u oblicuos [Figura 9]. Es necesaria una introducción detallada de los diferentes tipos de interacciones electrónicas intermoleculares para poder explicar la formación de este tipo de estructuras.¹⁹

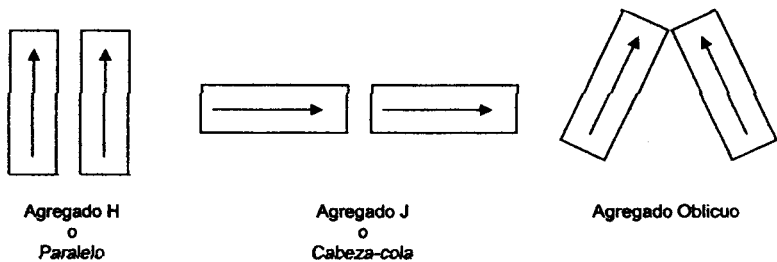


Figura 9. Estructuras geométricas para arreglos de transiciones dipolares.

El fenómeno de la transferencia de energía ha sido estudiado desde hace tiempo por diversas disciplinas, por lo que existen numerosos experimentos encaminados a demostrar la presencia de transferencia de energía de excitación. En el estado actual del desarrollo de la teoría de tales procesos, el objetivo no es solamente la demostración de dicha transferencia sino el establecimiento de los mecanismos que operan en ésta. La literatura está plagada de términos relativos a la transferencia de energía de excitación, entre éstos, los autores citan mecanismos de transferencia de energía, transferencia de excitón, transferencia de resonancia, transferencia dipolo-dipolo, resonancia inductiva, fotones virtuales, excitación difusa, entre otros.

El modelo del excitón para acoplamientos fuertes es el que se emplea a continuación y éste puede definirse como el manejo de la interacción resonante entre dos estados excitados resultado del acoplamiento en sistemas agregados. Este modelo depende de si el sistema consiste de iones o moléculas así como de la naturaleza de la interacción y la estructura del agregado. Se abordará únicamente la descripción de sistemas excitados ópticamente.

Un excitón puede describirse como la excitación en paquetes sobre una onda viajera, esto es, una cuasipartícula de activación en forma de una estructura ligada electrón-hueco, algo similar a la dualidad de la luz; así los excitones transversales son aquellos cuyo vector eléctrico perturba al sistema de manera perpendicular a la propagación del fotón. En general, el tratamiento puede ser usado tanto en sólidos cristalinos, agregados tales como láminas mono o multicapas y polímeros, así como en sistemas más simples como dímeros y trímeros. Dentro de éste modelo existen excitones longitudinales, atómicos y moleculares.

La aplicación de este modelo a problemas de geometría establecida como por ejemplo en cristales moleculares fue realizada por Davidov obteniendo como resultado característico una banda de excitón cuyo ancho depende directamente de la intensidad de oscilación de la transición electrónica

correspondiente e inversamente proporcional al cubo de la distancia a los centros intermoleculares y a una función geométrica de los dipolos de transición. Davidov propone para este modelo dos tipos de acoplamiento, uno fuerte y uno débil; el primero se caracteriza por generar desplazamientos y divisiones de banda, al cual nos enfocaremos [Figura 10].

La interacción intermolecular en agregados puede ser expresada en términos de potenciales coulombicos entre los electrones y los núcleos de las moléculas de un agregado, pero resulta de una complejidad matemática insuperable por lo que se transforma en una expansión multipolar. Aunque los estados electrónicamente excitados del tipo dipolo-eléctrico están permitidos, solamente el potencial intermolecular del tipo dipolo-dipolo se emplea como una aproximación en el modelo molecular del excitón; así entonces, se puede entender éste en términos de un modelo de tipo vectorial clásico.

Ciertos dímeros de moléculas de colorantes han sido estudiados empleando el modelo del excitón. La Figura 11 muestra los niveles de energía de las bandas de excitón para cada arreglo de las transiciones, las líneas continuas indican los estados permitidos mientras que las líneas discontinuas los no permitidos. Aunque podría pensarse que un arreglo antiparalelo esta permitido no es así, y como se explicará más adelante es debido a un desfazamiento de las longitudes de onda de las transiciones intermoleculares.

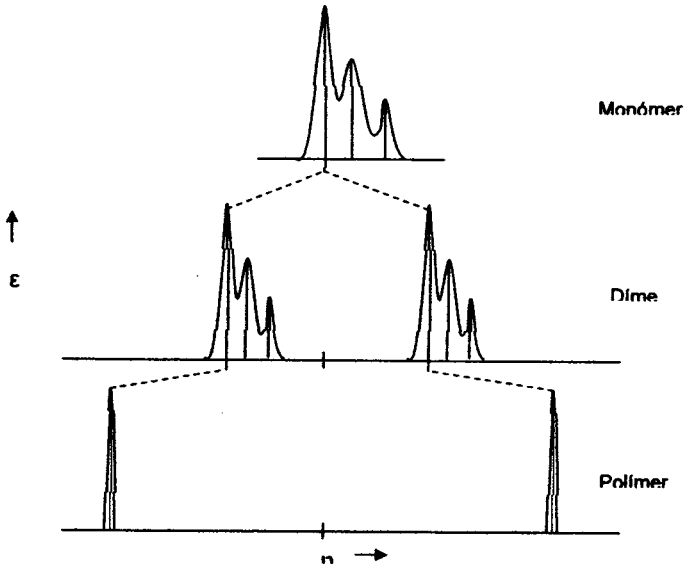


Figura 10. Efectos espectrales ocasionados por acoplamientos fuertes.

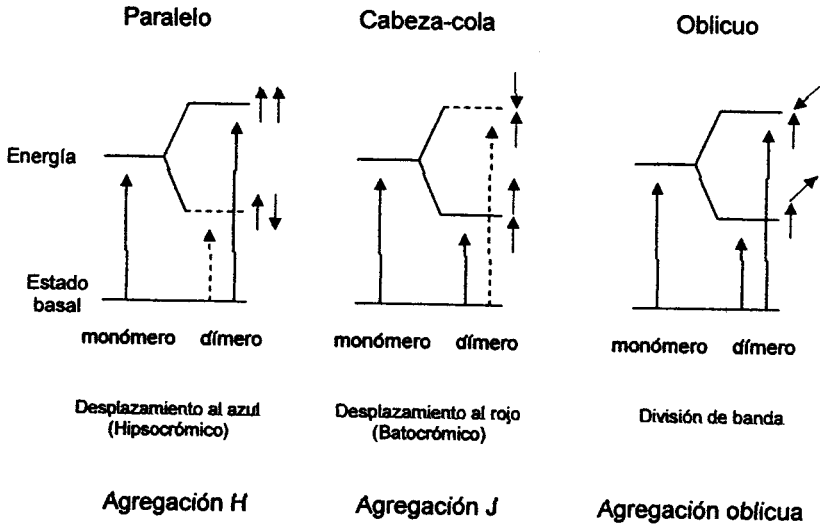


Figura 11. Diagramas de niveles de energía para arreglos de bandas de excitón.

Observando las figuras 9 y 11 se asume que el vector de polarización por la luz absorbida puede ser paralelo al eje largo o al eje corto de una molécula plana cuya representación es una placa rectangular extendida o bien oblicua. Para deducir la energía de los estados de excitación permitidos del dímero relativos al monómero debemos preguntarnos si las interacciones dipolo-dipolo son de repulsión o atracción. Así entonces, se toma la suma de los vectores de los dipolos de transición para los estados de excitones dados, esto naturalmente resulta ser que sólo los arreglos en fase de dipolos dados dan excitones permitidos, lo cual es obvio ya que la longitud de onda de la luz utilizada para la excitación de las moléculas es mucho más grande que las dimensiones de las moléculas ordinarias, y así las moléculas de un dímero intermolecular pueden estar simultáneamente en fase con la perturbación.

De acuerdo al esquema representado en la Figura 11, pueden ocurrir fundamentalmente tres tipos de agregación posibles:

Agregación tipo H. Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que el arreglo antiparalelo presenta una transición prohibida por lo que sólo el primer arreglo es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el azul o efecto hipsocrómico.¹⁹

Agregación tipo J. Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para pasar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el rojo o efecto batocrómico.¹⁸⁻¹⁹

Agregación oblicua. Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar ambas transiciones están permitidas esto da origen a una división de banda o "band splitting".¹⁹

2.4 Propiedades de Superficie²²⁻²⁴

En la superficie de los materiales existe un exceso de energía, denominado energía libre de superficie, esto es debido a que a diferencia de los átomos del interior del material, los de la superficie están sujetos a fuerzas de atracción con otros átomos en todas las direcciones por lo que su energía es mayor. Cuando una sustancia posee alta energía superficial, se dice que tiene alta capacidad adhesiva y por lo tanto es factible que atraiga otras moléculas.²²

La energía libre de superficie está relacionada con el concepto de humedecimiento de un líquido sobre un sólido, esto se puede comprobar por

medio del ángulo de contacto que es el que se forma cuando se pone una gota del líquido sobre el sólido en cuestión. Cuando el ángulo de contacto es pequeño, existe humedecimiento, por lo que se trata de un sólido de alta energía superficial. Cuando el ángulo de contacto medido es igual a 0° significa que el líquido moja espontáneamente la superficie del sólido debido a la alta energía de superficie del sólido. En contraste, a medida que el ángulo de contacto aumenta hay menor humedecimiento y por lo tanto menor energía superficial del sólido.

Existen dos tipos de ángulo de contacto, el mayor que es el llamado ángulo de avance o ascendente y el menor que se le conoce como ángulo de recesión o descendente. La diferencia numérica entre estos dos ángulos se conoce como histéresis del ángulo de contacto. La histéresis de ángulo de contacto es causada por la existencia de varios estados termodinámicos metaestables presentes en interfases sólido-líquido. Cada uno de estos estados es caracterizado por su ángulo de contacto.²²

Los estados termodinámicos metaestables se producen principalmente por la heterogeneidad química de la superficie, su aspereza o su tendencia a deformarse. Los cambios en la orientación de grupos funcionales pueden proporcionar la apariencia de histéresis, sólo si el orden en la escala de tiempo de los cambios de orientación es la misma que la escala de tiempo de los movimientos de las tres fases (sólido-líquido-gas). Si los cambios son rápidos o demasiado lentos no habrá diferencia entre los ángulos de avance y recesión.

La energía de superficie también se relaciona con el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie de un material. Se dice que una superficie es hidrofóbica si tiene en su estructura grupos no polares como el metileno, fenilo, entre otros, pero principalmente debido a la energía de superficie que tiene dicho sólido de entre 19-24 dinas/cm y cuando el ángulo de avance es mayor a 80° . Por otro lado en el caso de las superficies hidrofílicas, la energía de superficie es mayor a 35 dinas/cm y el ángulo de avance se encuentra

generalmente entre 40° y 80° con la presencia de grupos polares en la superficie.²³

2.4.1 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido, y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 80 grados, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie.²³

Hay dos tipos de ángulos de contacto, el ascendente o de avance y el descendente o de recesión; el primero siempre es mayor y la diferencia entre ambos se conoce como histéresis del ángulo de contacto. Este valor nos da una idea del carácter hidrofóbico o hidrofílico del material.

La histéresis del ángulo de contacto es causada por la existencia de varios estados termodinámicos metaestables presentes en interfases sólido-líquido. Estos distintos estados termodinámicos metaestables se presentan principalmente por la heterogeneidad de la superficie, la rugosidad o la tendencia a perder la forma. En el caso de los polímeros, la orientación de la molécula o sus grupos funcionales durante la medición pueden influir sobre el valor de la histéresis, esto solo ocurre cuando el orden en la escala de tiempo de los cambios de dicha orientación es la misma que la escala de tiempo de los movimientos de las tres fases (sólido-líquido-gas). Si los cambios son rápidos o muy lentos no se presentará diferencia entre los ángulos de avance y recesión.

Existen dos maneras para medir un ángulo de contacto, de manera estática (ángulo de contacto estático) cuando, una gota de líquido que se coloca en una superficie sólida no absorbente, ésta alcanzará la condición de "equilibrio" cuando ocurra la situación de no hallarse más allá del expandido. La lectura del ángulo de contacto determinada en esta condición es el ángulo de contacto

"estático". Para líquidos de altas viscosidades es necesario esperar su expansión total para llegar a una condición estática.

El ángulo de contacto también se puede determinar de manera dinámica, principalmente en materiales absorbentes, cuando el líquido penetra en el sustrato, el ángulo de contacto cambiará continuamente como una función de tiempo. La balanza de Wilhelmy que trabaja bajo el principio de cambio de peso por flotación fue la técnica seleccionada para la experimentación.

2.4.2 Medición del ángulo de contacto dinámico ²³

El método de la placa de Wilhelmy se puede usar para determinar el ángulo de contacto que forma un líquido sobre un sólido dado. Los sólidos que son no porosos e idénticos en ambos lados y bordes, son los ideales para ser empleados en este método. Cuando el sólido no poroso se pesa y se pone sobre la superficie del líquido, el aumento en el peso (o fuerza) en el sólido es directamente proporcional al ángulo de contacto como lo muestra la ecuación de Wilhelmy:

$$\cos\theta = \frac{F}{l * \sigma}$$

Donde :

θ = ángulo de contacto.

F = Fuerza medida (Peso)

l = longitud superficial mojada.

σ = tensión superficial del líquido

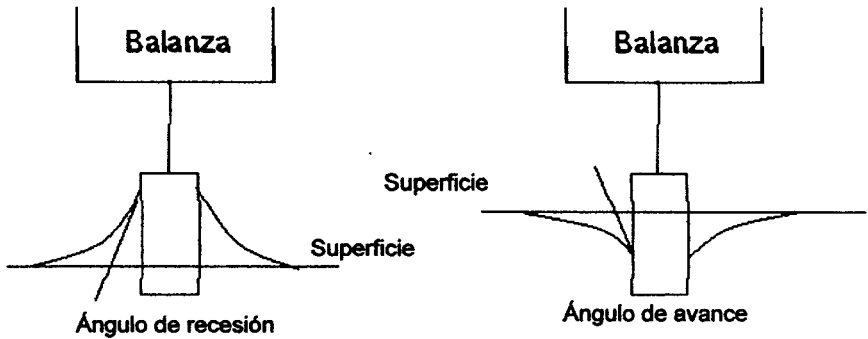


Figura 9. Determinación de ángulos de contacto dinámicos por medio de la balanza de Wilhelmy

La fuerza en el sólido puede medirse mientras el líquido está estacionario o mientras éste se mueve a lo largo de la muestra. La primera vez que el líquido se desplaza a lo largo de la superficie del sólido, se puede determinar un ángulo de contacto de avance. La fuerza en la muestra se mide a medida que es sumergida en el líquido para obtener un ángulo de contacto de avance dinámico. Cuando la muestra se saca del líquido, se obtiene un ángulo de contacto dinámico de recesión. Los ángulos de recesión son siempre menores o iguales a los de avance.²⁴

Parte Experimental

3

3.1 Condiciones Generales

Todos los disolventes utilizados en el presente trabajo, se compraron a Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. Las películas de azopolímeros de injerto con unidades de los colorantes Rojo Disperso-1 (DR-1), Rojo Disperso-19 (DR-19) y colorantes RED-PEG fueron previamente sintetizados en nuestro grupo de investigación, de acuerdo a la metodología reportada en la literatura.¹²⁻¹³

Para hacer las mediciones de ángulo de contacto de las distintas películas de azopolímeros se utilizó una Balanza de Wilhelmy KSV Sigma 70 que se encuentra en el Laboratorio de Superficies del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Los espectros de absorción de las películas se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300. 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.

3.2 Metodología

En los últimos años, se han empezado a estudiar las propiedades ópticas de los azopolímeros de injerto. Unas de las propiedades importantes que se tienen que considerar para darle aplicaciones más específicas a este tipo de materiales son precisamente las de superficie, ya que es importante asegurarse de que la superficie no reacciona o presenta cambios significativos en sus propiedades ópticas que se logran a través de la irradiación de luz polarizada, al someterse a distintos medios.

1) Primeramente, se analizó el efecto de la temperatura sobre el ángulo de contacto, para lo cual se hicieron mediciones de dicho ángulo en cada una de las distintas películas. Como líquido de referencia se utilizó agua destilada con $\text{pH} = 6.8$, las temperaturas de medición fueron: 20, 25, 30, 40 y 60°C para cada una de las muestras.

2) Por otra parte, se analizó el efecto de la iluminación con luz de diferentes longitudes de onda, con el fin de determinar si ésta influye en las propiedades de superficie de las películas. Se utilizaron filtros rojo, verde y azul para tal efecto variando a su vez la temperatura desde 20 hasta 60°C .

3) Posteriormente, se usaron distintas soluciones de referencia para analizar el comportamiento de las películas de azopolímeros en presencia de soluciones polares, ya que se sabe que el ángulo de contacto está íntimamente relacionado con la energía libre presente en la superficie, ya que se puede pensar que al haber cargas distintas interactuando entre la superficie de la película y la solución empleada. Para esto, se hicieron las mediciones correspondientes en etanol y cloroformo a distintas temperaturas (20, 25 y 40°C ; debido a la volatilidad de estos disolventes no se pudo trabajar a temperaturas más elevadas.

4) Por último, se emplearon soluciones acuosas a distinto pH para medir el ángulo de contacto. Dichas soluciones se prepararon disolviendo ácido acético o bien carbonato de calcio en agua para obtener dichas soluciones, con valores de pH desde 3 hasta 8. No se trabajó en medios altamente ácidos o altamente alcalinos, para evitar dañar la estructura de las películas y alterar los resultados. Para preparar las soluciones con los pH 's deseados, se prepararon diluyeron los ácidos y bases a las siguientes concentraciones.

Tabla 1. Concentración de ácido acético para soluciones utilizadas

C (M)	pH	mL
1×10^{-1}	3,4	5,7
1×10^{-2}	4,4	0,57
1×10^{-4}	6,4	0,0057

Para los experimentos de fotocromismo en películas de PE-AC-RED-PEG-6 se sumergieron las películas en agua durante 1, 3, 5 y 10 minutos y se monitoreo el cambio en el espectro de absorción así como el cambio en la coloración de la película.

Resultados y Discusión 4

4.1 Estructuras de los Azopolímeros Estudiados

En el presente trabajo de tesis, se estudiaron las propiedades de superficie de una serie de azopolímeros de injerto, a base de polietileno que contienen unidades de colorantes azoicos en su estructura. Los colorantes injertados en estos polímeros fueron el Rojo Disperso-1 (RD-1), Rojo Disperso-19 (RD-19) y los colorantes de la serie RED-PEG- n , que fueron previamente preparados en nuestro grupo de investigación.¹²⁻¹³ La estructura de estos colorantes se ilustra en la Figura 14.

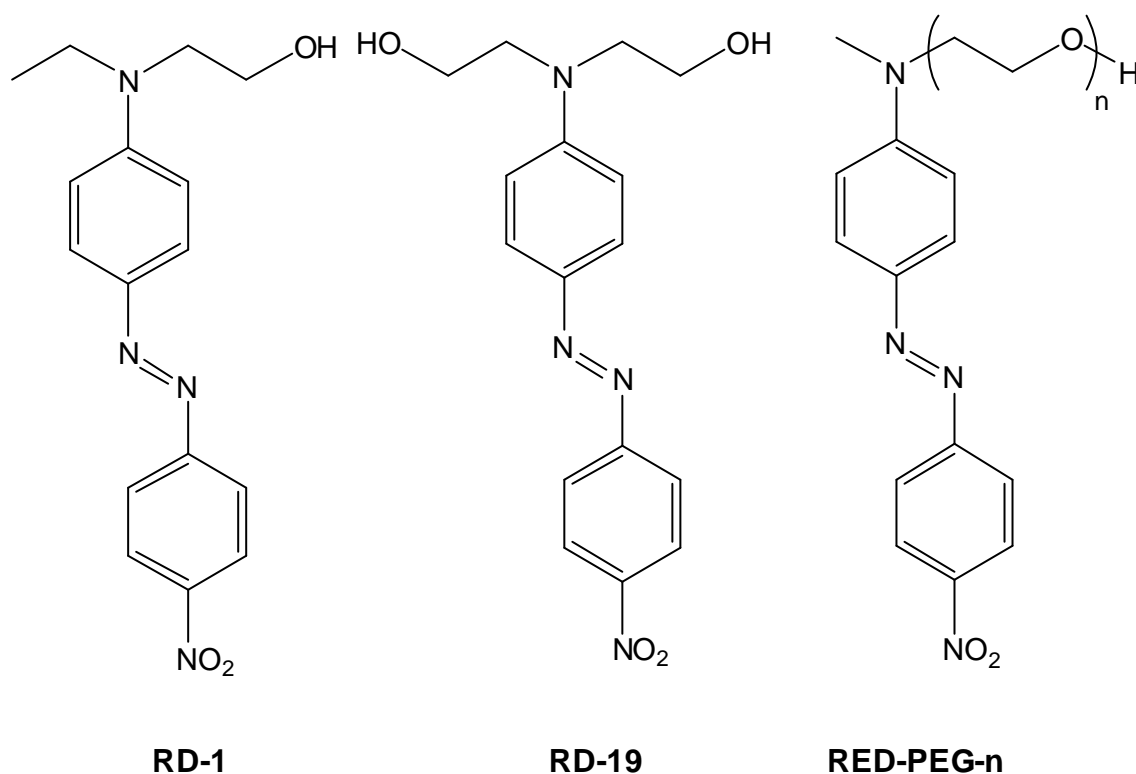


Fig. 14 Estructuras de los colorantes injertados. RED-PEG-2, $n = 2$, RED-PEG-3, $n = 3$, RED-PEG-4, $n = 4$, RED-PEG-6, $n = 6$

La síntesis de los azopolímeros de injerto se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente reportada en la literatura por nuestro grupo de investigación.¹²⁻¹⁴ Primeramente, laminillas de polietileno de baja densidad se sumergieron en una solución de cloruro de acrilóilo en tolueno y se irradiaron con radiación gamma a diferentes dosis entre 2 y 6 KGy para darnos un polímero precursor con ramificaciones de poli(cloruro de acrilóilo) (AC-g-PE). Dicho polímero precursor se hizo reaccionar en presencia de una solución del colorante azoico deseado en dicloroetano para dar el azopolímero de injerto correspondiente. La nomenclatura de estos polímeros se indica como sigue: por ejemplo en AC-g-PE-RD-1-4KGy AC indica que se injertó cloruro de acrilóilo, g indica la operación de injerto, PE indica que el injerto se realizó en polietileno, RD-1 indica que el colorante incorporado fue RD-1 y finalmente 4KGy indica la dosis de radiación empleada en el injerto. La Figura 15 muestra la estructura de un azopolímero que contiene unidades del colorante RD-19 (AC-g-PE-RD-19).

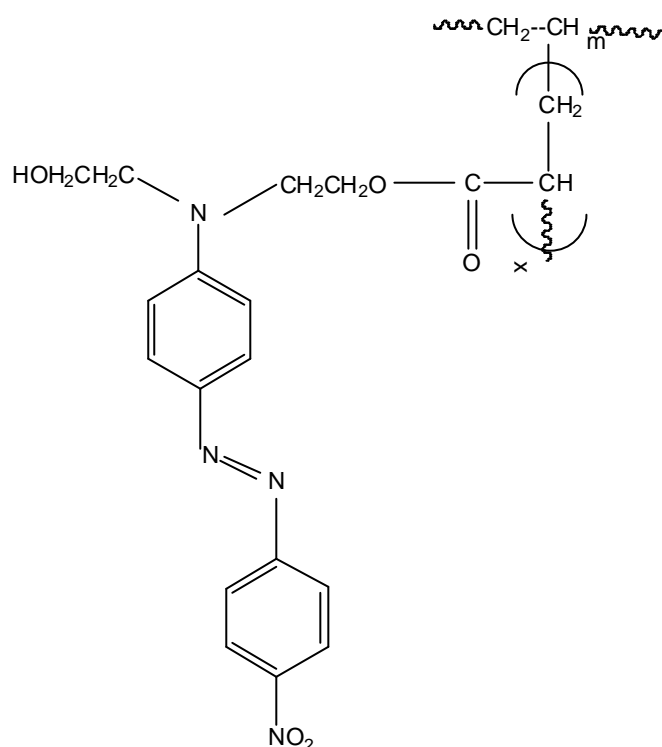


Fig. 15 Estructura de los Azopolímeros de Injerto

4.2 Efecto de la Temperatura en el Ángulo de Contacto

Se estudió el efecto de la temperatura en el ángulo de contacto, en laminillas de polietileno virgen, así como en laminillas de polietileno injertado con el colorante RD-1 (AC-g-PE-RD-1). Se puede observar, que al aumentar la temperatura las variaciones en el ángulo de contacto son poco significativas, esto indica que no hay un cambio en las propiedades de superficie de las laminillas. Por otro lado, al comparar los resultados obtenidos del polietileno virgen con los de las laminillas injertadas con distintas concentraciones de RD-1, se puede ver que cuando el índice de injerto de RD-1 es bajo, el ángulo de contacto disminuye, indicando una mayor hidrofiliidad. Aún así al aumentar la concentración de colorante azoico, el ángulo de contacto varía menos con respecto al de polietileno virgen. En todos los casos, se observa que a 25 ° C, hay una ligera disminución en el valor del ángulo de contacto como lo muestra la Figura 16, aún cuando dicha variación no representa cambios en las propiedades de superficie de las laminillas.

Agua Destilada pH=6						
T (°C)	20	25	30	35	40	60
PE	102	97.06	97.16	96.7	96.16	95
AC-g-PE-RD-1-1KGy	79.6	79.6	90	82.78	84.8	81.8
AC-g-PE-RD-1-2KGy	102	95.9	107	103.44	105.18	101.7
AC-g-PE-RD-1-3KGy	104.5	98.1	100	102.32	98.4	103
AC-g-PE-RD-1-4KGy	105	91	115	104.66	108.4	93

Tabla2. Polímeros injertados AC-g-PE-RD-1: Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura

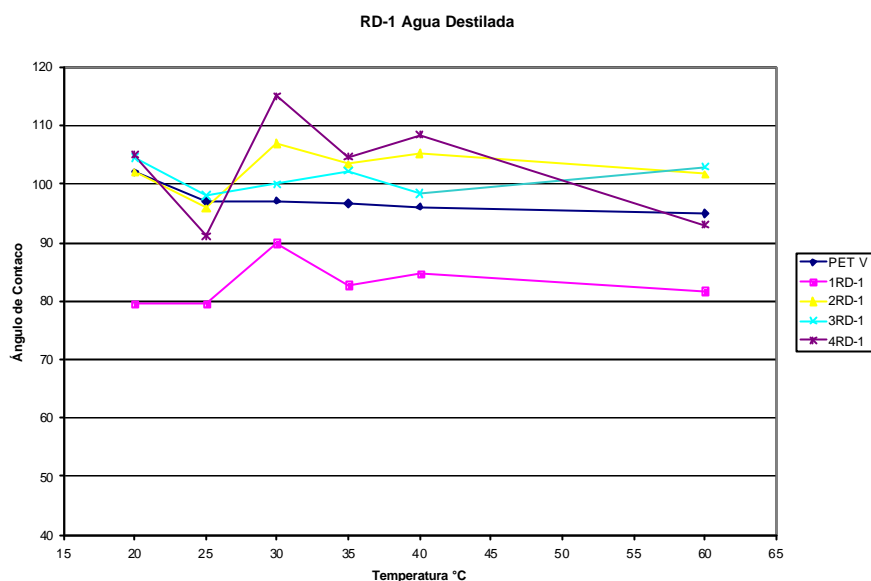


Fig. 16 Efecto de la Temperatura en el ángulo de contacto en laminillas de azopolímeros de injerto AC-g-PE-RD-1

En el caso de las laminillas de polietileno injertadas con RD-19 (AC-g-PE-RD-19) a distintos índices de injerto (Tabla 2), se puede observar que no existen cambios significativos en el ángulo de contacto al aumentar la cantidad del colorante injertado, lo que demuestra que las películas injertadas conservan el carácter hidrofóbico característico del polietileno virgen. De acuerdo a los resultados, no existe una variación significativa en el ángulo de contacto al aumentar la temperatura (Figura 17).

Agua Destilada pH=6						
T (°C)	20	25	30	35	40	60
PE	102	97.06	97.16	96.7	96.16	95
AC-g-PE-RD-19-1KGy	104	99.06	107	106.32	107.94	106.46
AC-g-PE-RD-19-2KGy	105	93.76	104.5	104	104.2	104.18
AC-g-PE-RD-19-3KGy	103	102	108.5	105.8	106.16	102.18
AC-g-PE-RD-19-4KGy	94	85	101.7	100	103.5	78

Tabla 3. Polímeros injertados AC-g-PE-RD-19. Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura.

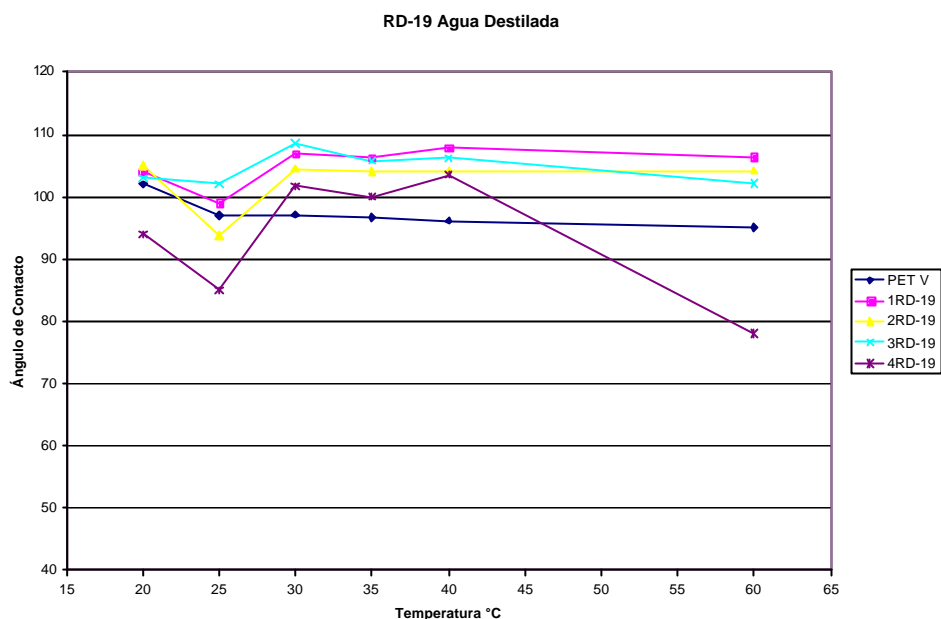


Fig.17 Efecto de la temperatura en el ángulo de contacto.
Polímero Injertado Ac-g-PE-RD-19

4.3 Efecto de la Polaridad del Disolvente en el Ángulo de Contacto

Cuando se emplearon disolventes orgánicos tales como etanol y cloroformo, se observó un ángulo de contacto de cero grados en las películas estudiadas, lo cual indica que la muestra se impregna o absorbe totalmente estos disolventes, sin darse una interacción meramente superficial. Esto indica una afinidad total entre estos materiales y los disolventes. No obstante, en agua se observaron ángulos de contacto mayores a 100 grados, lo que indica que estos azopolímeros de injerto presentan un carácter meramente hidrofóbico debido a la matriz de polietileno.

4.4 Efecto de la Irradiación con Luz en el Ángulo de Contacto

Se irradiaron las distintas películas de azopolímeros AC-g-PE-RD-1 y AC-g-PE-RD-19 en el rango del UV-vis a diferentes temperaturas, para este experimento se empleó luz roja (Tablas 3 y 4, Figuras 18 y 19), verde (Tablas 5 y 6, Figuras 20 y 21) y azul (tablas 7 y 8, Figuras 22 y 23). De acuerdo a los experimentos realizados, se puede observar que la irradiación con luz ya sea de alta (azul) o baja energía (rojo) no produce un cambio significativo en el ángulo de contacto,

lo que nos lleva a pensar que no se da ningún cambio estructural en el material debido a la fotoisomerización reversible continua *trans-cis-trans* del azobenceno y movimientos subsecuentes.

Agua Destilada pH=6 Luz Roja				
T (°C)	20	30	40	60
PE	96.84	102.62	94.92	98.24
AC-g-PE-RD-1-1KGy	85.48	83.02	87.36	80.98
AC-g-PE-RD-1-2KGy	103.74	104.22	100.76	95.16
AC-g-PE-RD-1-3KGy	100.96	102.32	103.3	NA
AC-g-PE-RD-1-4KGy	102.9	102.42	103.4	106.22

Tabla 4. Efecto de la Irradiación con Luz Roja en el ángulo de contacto. Polímeros injertados AC-g-PE- RD-1

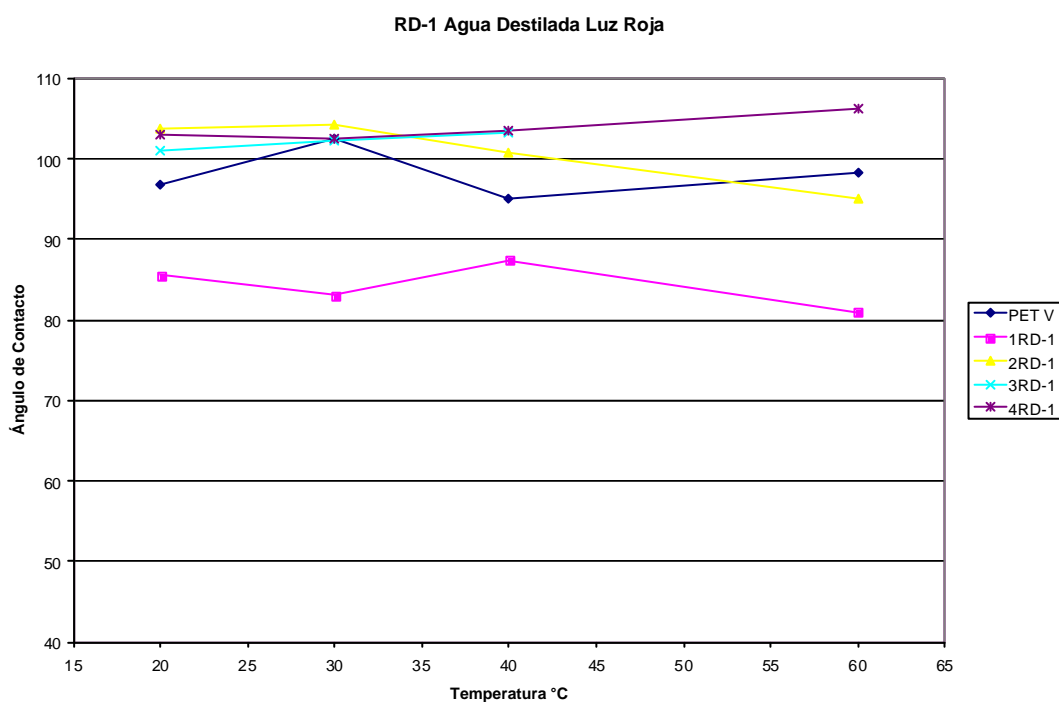


Fig.18 Efecto de la irradiación con luz roja en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE-RD-1

Agua Destilada pH=6 Luz Roja				
T (°C)	20	30	40	60
PE	96.84	102.62	94.92	98.24
AC-g-PE-RD-19-1KGy	98.76	103.62	98.52	96.2
AC-g-PE-RD-19-2KGy	100.12	101.62	96.6	94.8
AC-g-PE-RD-19-3KGy	105.18	105.56	100.37	NA
AC-g-PE-RD-19-4KGy	104.44	105.84	105.84	NA

Tabla 5. Efecto de la Irradiación con Luz Roja en el ángulo de contacto. Polímeros injertados AC-g-PE-RD-19

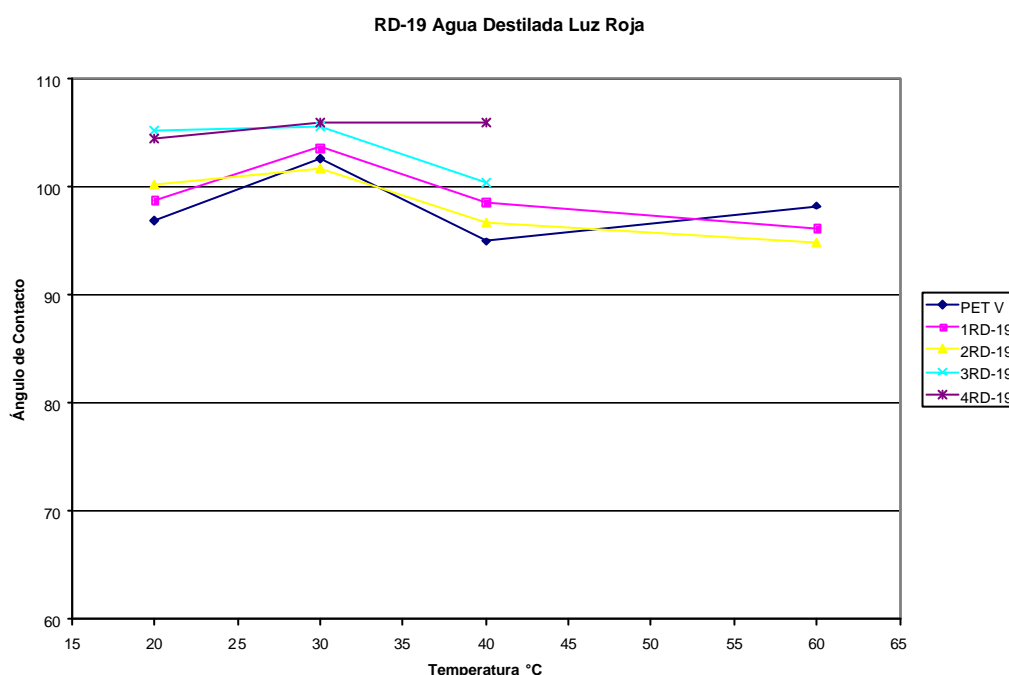


Fig.19 Efecto de la irradiación con luz roja en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-gPE-RD-19

Agua Destilada pH=6 Luz Verde					
T (°C)	20	25	30	40	60
PE	110.96	101.2	105.5	103.84	98.5
AC-g-PE-RD-1-1KGy	87.84	86.36	81.6	82.66	79.8
AC-g-PE-RD-1-2KGy	105.98	110.84	107.14	107.36	103.14
AC-g-PE-RD-1-3KGy	108.16	105.24	105.48	102.62	NA
AC-g-PE-RD-1-4KGy	117.06	105.84	105.4	110.48	100.56

Tabla6. Efecto de la Irradiación con Luz Verde en el ángulo de contacto. Polímero injertado AC-g-PE-RD-1

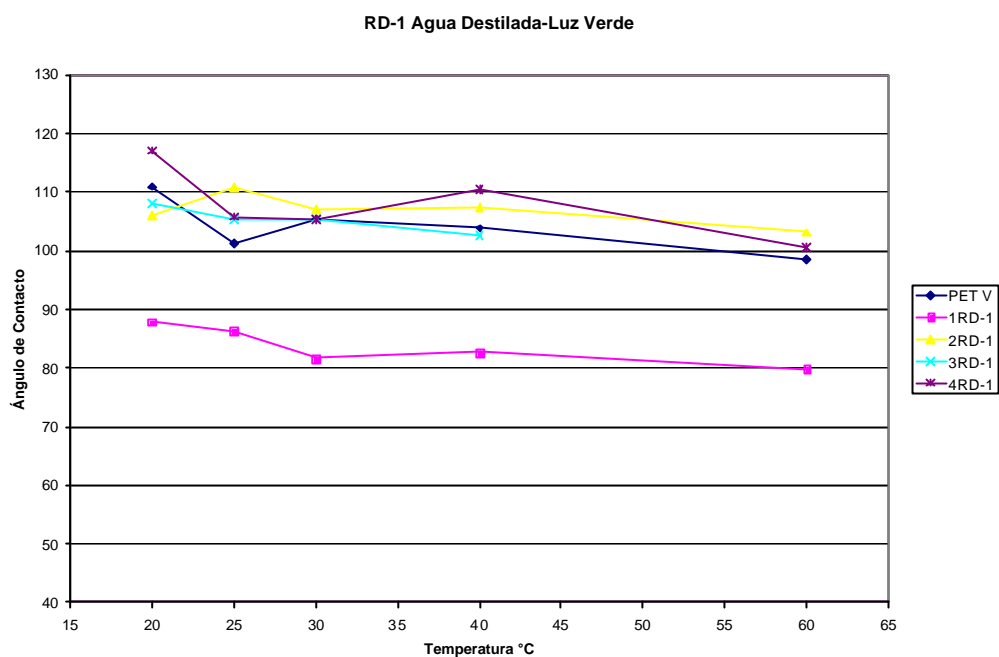


Fig.20 Efecto de la irradiación con luz verde en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE- RD-1

Agua Destilada pH=6 Luz Verde					
T (°C)	20	25	30	40	60
PE	110.96	101.2	105.5	103.84	98.5
AC-g-PE-RD-19-1KGy	110.36	94.2	100.82	103.54	99.72
AC-g-PE-RD-19-2KGy	104.2	104.12	97.04	102.22	94.96
AC-g-PE-RD-19-3KGy	105.4	104.7	103.24	101.34	106.16
AC-g-PE-RD-19-4KGy	102.6	104.16	102.41	101.5	99.9

Tabla7. Efecto de la Irradiación con Luz Verde en el ángulo de contacto. Polímero injertado con RD-19

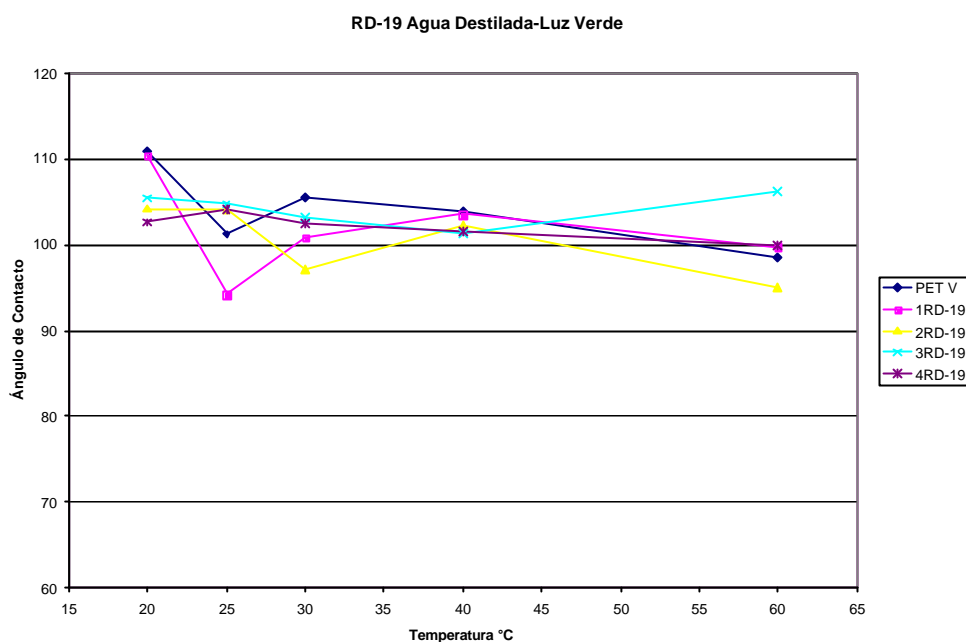


Fig.21 Efecto de la irradiación con luz verde en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE- RD-19

Agua Destilada pH=6 Luz Azul				
T (°C)	20	30	40	60
PE	103.18	101.78	89.86	96.56
AC-g-PE-RD-19-1KGy	104.36	100.46	97.76	94.94
AC-g-PE-RD-19-2KGy	100.74	101.5	98.96	97.68
AC-g-PE-RD-19-3KGy	101.26	108.18	102.72	96.16
AC-g-PE-RD-19-4KGy	98.7	102.76	105.2	98.3

Tabla 8. Efecto de la Irradiación con Luz Azul en el ángulo de contacto. Polímero injertado AC-g-PE- RD-19

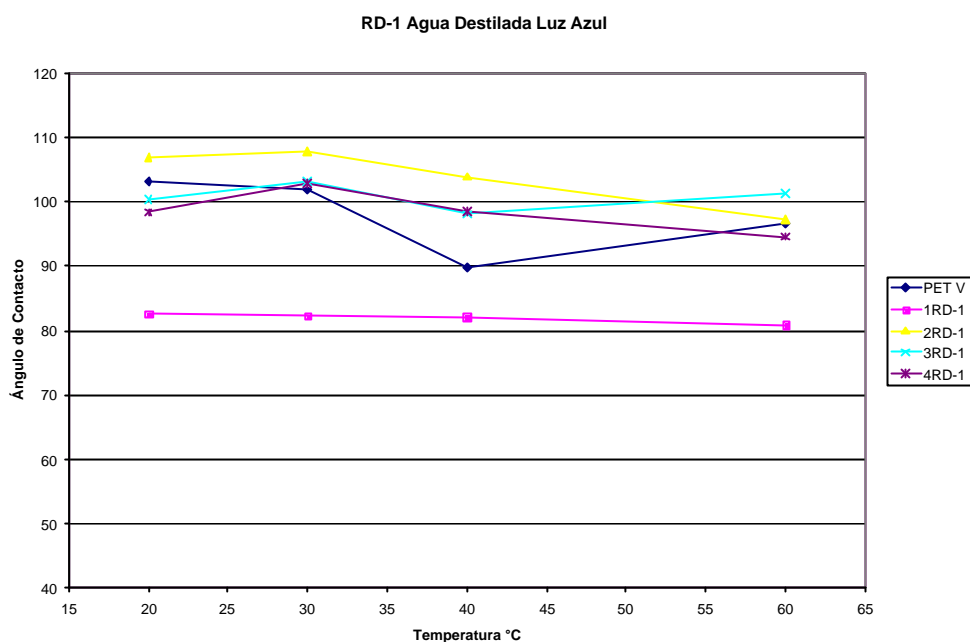


Fig.22 Efecto de la irradiación con luz azul en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE-RD-1

Agua Destilada pH=6 Luz Azul				
T (°C)	20	30	40	60
PE	103.18	101.78	89.86	96.56
AC-g-PE-RD-1-1KGy	82.62	82.32	82.18	80.9
AC-g-PE-RD-1-2KGy	106.98	107.88	103.9	97.24
AC-g-PE-RD-1-3KGy	100.4	103.14	98.05	101.36
AC-g-PE-RD-1-4KGy	98.36	102.88	98.5	94.58

Tabla 9. Efecto de la Irradiación con Luz Azul en el ángulo de contacto. Polímero injertado AC-g-PE- RD-1

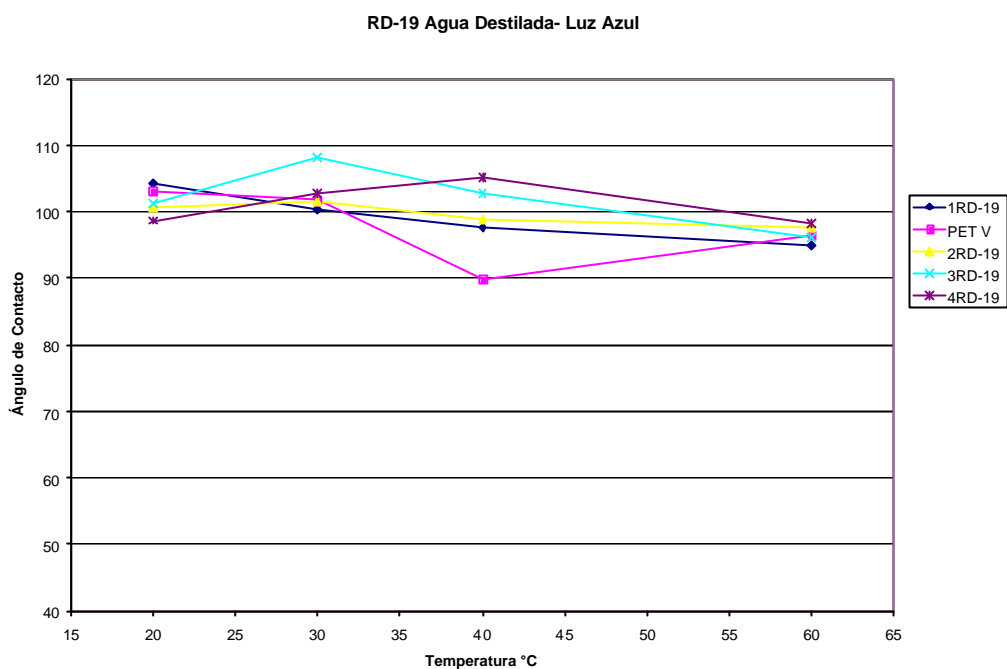


Fig.23 Efecto de la irradiación con luz azul en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE- RD-19

4.5 Efecto del pH en el Ángulo de Contacto

Se estudió el efecto del pH en el ángulo de contacto de las películas injertadas, empleando soluciones de ácido acético a diferentes concentraciones, así como soluciones de bicarbonato de sodio para alcanzar pH básicos. Se seleccionaron el ácido acético y el bicarbonato de sodio por ser un ácido y una base débiles respectivamente. Con esto se evitaba el riesgo de rebasar los pH requeridos. Las propiedades del ácido acético se muestran en la tabla 9.

Tabla 10. Propiedades del ácido acético

Ácido Acético	
4,8	pKa
60,05	PM
1,05	Densidad Relativa

Se prepararon una serie de soluciones de ácido acético variando la concentración de éste para obtener una gama amplia de valores de pH. Las concentraciones de las soluciones empleadas y sus respectivos pH se muestran en la tabla 10.

Tabla 11. Concentración de ácido acético para soluciones utilizadas

C (M)	pH	mL
1×10^{-1}	3,4	5,7
1×10^{-2}	4,4	0,57
1×10^{-4}	6,4	0,0057
	8.4	0.1 g NaHCO ₃

Se midieron los ángulos de contacto a diferentes pH para la película de polietileno sin injertar y una serie de películas injertadas con RD-1 a diferentes dosis. Por ejemplo, AC-g-PE-2RD1 indica que el polímero posee una matriz de polietileno (PE), el número 2 indica que se utilizó una dosis de radiación de 2 KGy y RD1 indica que el colorante utilizado fue Rojo Disperso 1. Como se puede apreciar a pH ácido (pH=3.1) y pH ligeramente alcalinos (pH = 8) se observa una ligera disminución en el ángulo de contacto de las películas, es decir se vuelven más hidrofílicas. A pH intermedios y cercanos a la neutralidad (pH = 6.8) se observó un ligero aumento en el ángulo de contacto. Los distintos valores de ángulo de contacto a temperatura ambiente para las películas injertadas con RD-1 a diferentes pH se muestran en la tabla 11 y el efecto del pH en el ángulo de contacto se ilustra en la Figura 24.

Tabla 12. Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímeros injertados AC-g-PE-RD-1

pH	Temperatura 25C				
	PE	AC-g-PE-RD1-1KGy	AC-g-PE-RD1-2KGy	AC-g-PE-RD1-3KGy	AC-g-PE-RD1-4KGy
3.1	99.86	84.38	95.62	98.7	100.84
4.4	101.84	82.12	91.96	97.36	101.36
6.8	101.48	97.75	106.16	105.92	105.3
8	81.74	82.52	89.52	92.82	94.1

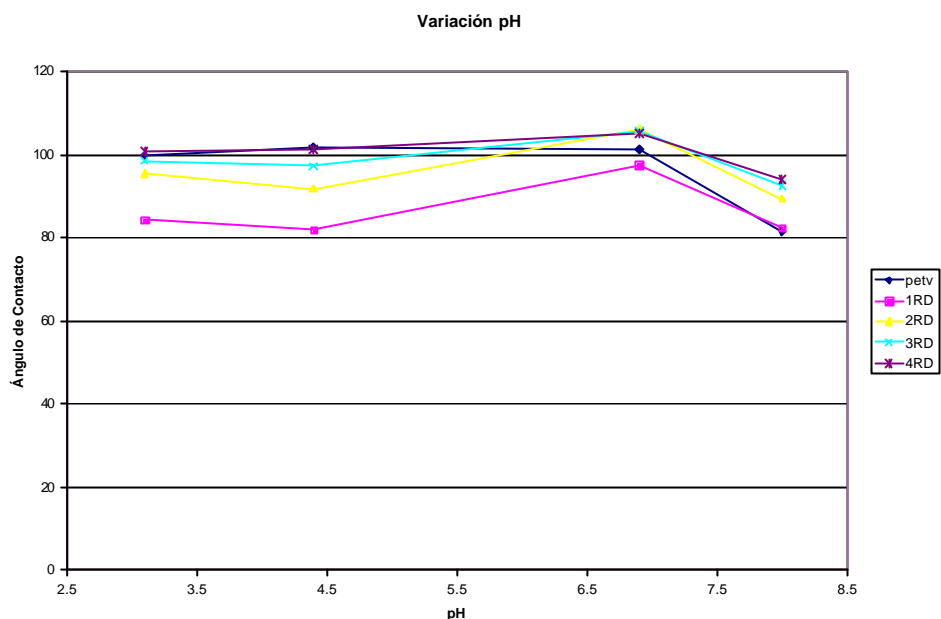


Fig.24 Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE-RD-1

Los polímeros injertados AC-g-PE-RD-19 mostraron un comportamiento muy similar. Por ejemplo AC-g-PE-2RD19 mostró un ángulo de contacto de 92.52° a pH = 3.4; el ángulo de contacto aumentó ligeramente a 93.6° a pH = 4.4 y alcanzó un valor máximo de 106.68° a pH = 6.8. Asimismo se observó una disminución en el ángulo de contacto cuando se pasó a pH básico. Este mismo polímero mostró un valor de ángulo de contacto de 82.5°, significativamente más bajo que a pH neutro. Los resultados obtenidos para la serie de polímeros injertados AC-gPE- RD-19 se muestran en la tabla 12 y la Figura 25.

Tabla 13. Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímeros injertados con RD-19

Temperatura 25C					
pH	PE	AC-g-PE-RD19-1KGy	AC-g-PE-RD19-2KGy	AC-g-PE-RD19-3KGy	AC-g-PE-RD19-4KGy
3.4	99.86	104.68	92.52	99.52	99.14
4.4	101.84	103.36	93.6	100	100
6.8	101.48	105.28	106.68	102.93	95
8	81.74	92.42	82.5	77.58	91.13

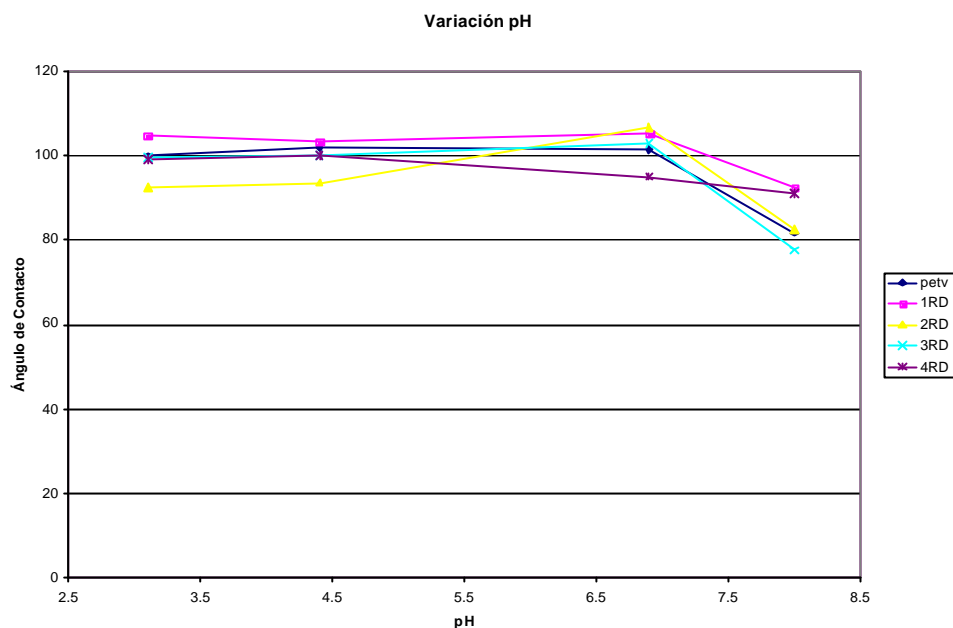


Fig.25 Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímero Injertado con RD-19

De la misma manera, se estudió el efecto del pH en el ángulo de contacto para la serie de polímeros injertados con los colorantes AC-g-PE-RED-PEG-n. La particularidad de estos polímeros es que poseen unidades de azobenceno con segmentos de polietilenglicol en su estructura (Figura 14). Dichos segmentos al poseer átomos de oxígeno, son capaces de formar puentes de hidrógeno y modificar significativamente las propiedades de superficie de las películas. El efecto del ángulo de contacto en los polímeros injertados, con los colorantes RED-PEG, se muestran en la tabla 13 y la Figura 26. El cambio estructural de las películas en presencia de iones H⁺, se ilustra en la Figura 27

Tabla 13. Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímeros injertados AC-g-PE-RED-PEG

pH	Temperatura 25°C	
	AC-g-PE-RED-PEG-4-4KGy	AC-g-PE-RED-PEG-6-4KGy
3,1	93,32	89,4
4,4	89,28	81,76
6,9	95,28	87
8	84,4	75,02

- Variación de color (amarillo)

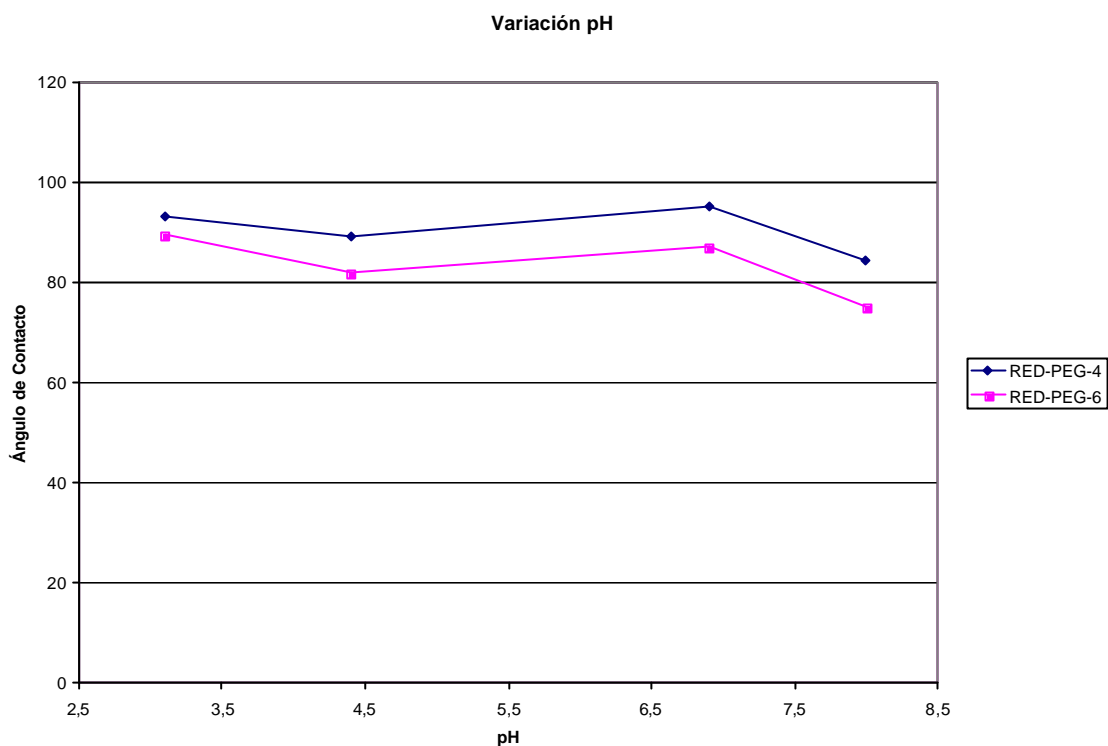


Fig.26 Efecto del pH en el ángulo de contacto. Polímero Injertado AC-g-PE-RED-PEG

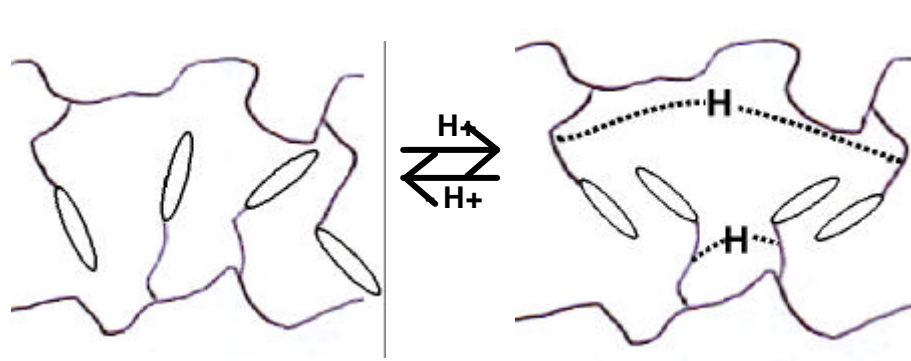


Fig.27 Modificación de las propiedades de superficie en películas injertadas con RED-PEG en presencia de iones H^+

Como se puede apreciar, de acuerdo a los resultados anteriores, a menor pH, es decir a mayor acidez se da una disminución apreciable en el ángulo de contacto. La muestra se vuelve más hidrofílica ya que la presencia de los iones H^+ permite la formación de puentes de hidrógeno entre los oxígenos presentes en los espaciadores flexibles del polímero. En pH neutro el ángulo de contacto

aumenta lo cual indica que estos polímeros se vuelven menos hidrofílicos. No obstante en medio básico el ángulo de contacto disminuye nuevamente lo cual indica un aumento en la hidrofiliidad de estos materiales.

4.6 Fotocromismo en películas de AC-g-PE-RED-PEG

Los espectros de absorción de los polímeros injertados con los colorantes RD-1 y RD-19 (AC-g-PE-RD-1 y AC-g-PE-RD-19 respectivamente) se ilustran en la Figura 28. Como se puede apreciar ambos polímeros presentan un máximo de absorción 471 y 473 nm respectivamente. No se observan ningún hombro o banda adicional que indique la presencia de agregados.

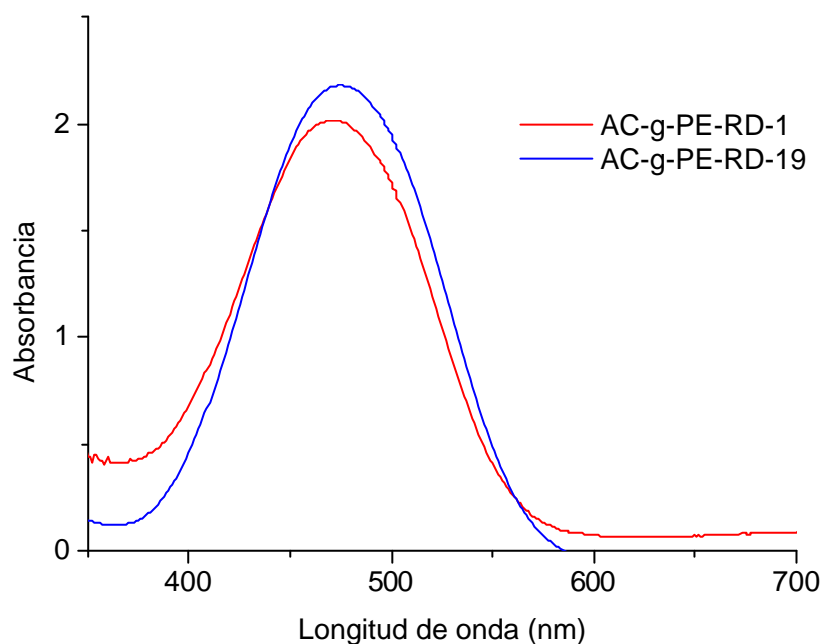


Fig.28 Espectros de Absorción de los Polímeros Injertados con RD-1 y RD-19

En diversos azopolímeros previamente reportados en la literatura, se observó que los grupos azobenceno tienden a asociarse de manera antiparalela formando agregados tipo H.¹⁹ Cuando los cromóforos de azobenceno forman agregados H las películas adoptan una tonalidad entre naranja y rojo tenue. No obstante cuando estos agregados se disocian, las películas adoptan tonalidades que van de rojo oscuro a púrpura. La Figura 29 muestra como se

aparean los grupos azobenceno formando agregados H en una película de azopolímero.

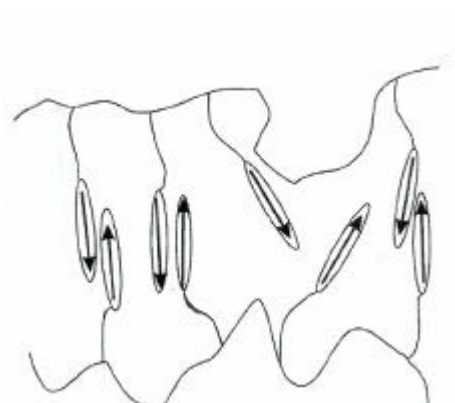


Fig 29. Formación de agregados en películas de azopolímeros.

Los espectros de absorción de los azopolímeros injertados con los colorantes RED-PEG-n se muestran en la Figura 30. Como se puede apreciar los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-3-4KGy y AC-g-PE-RED-PEG-4-4KGy, presentan un máximo de absorción alrededor de 487 nm. No se observa ningún hombro o banda adicional que muestre la presencia de agregados. En contraste, los polímeros AC-g-PE-RED-PEG-2-4KGy y AC-g-PE-RED-PEG-6-4KGy presentan máximo de absorción alrededor de 516 nm y se observa un hombro adicional a 547 nm, el cual muestra la presencia de agregados J en estos polímeros.

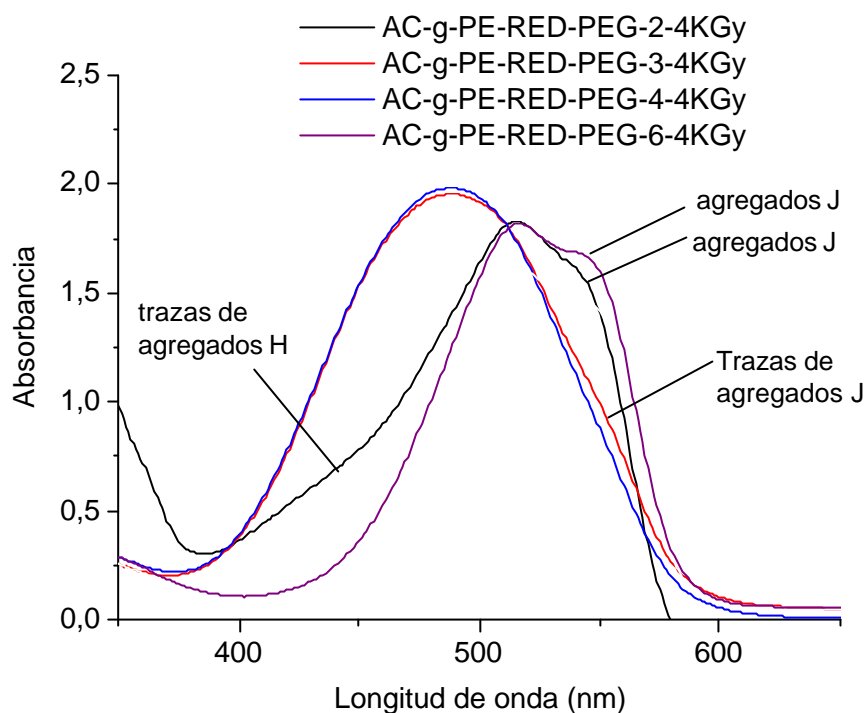


Fig.30 Espectros de Absorción de los Polímeros Injertados AC-g-PE- RED-PEG

Se realizó un estudio de solvatocromismo con una película AC-g-PE-RED-PEG-6-4KGy, al exponerla a vapor de agua a diferentes tiempos. Se monitoreó el cambio en el espectro de absorción de esta película, el cual se muestra en la Figura 31. Como se puede observar en un inicio el espectro de absorción de esta película muestra un máximo de absorción seguido de un hombro a 547 nm. Al ir absorbiendo vapor de agua este hombro desaparece paulatinamente hasta desaparecer por completo al cabo de 10 min. Esto se debe a que al penetrar el agua entre los espaciadores flexibles de polietilenglicol causa un alejamiento entre las unidades de azobenceno, disociando los agregados. Este cambio también se puede ver a simple vista ya que la película cambia de color rosa mexicano a naranja. Este fenómeno puede ser utilizado para la futura elaboración de sensores de humedad.

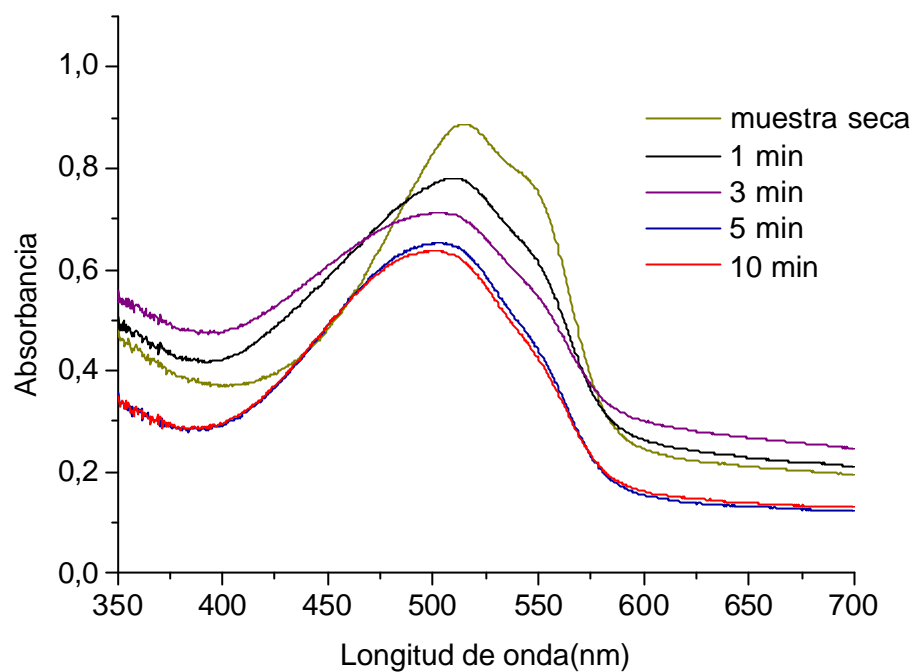


Fig.31 Espectros de Absorción de los Polímeros Injertados AC-g-PE-RED-PEG-6-4KGy después de ser expuestos a vapor de agua.

Conclusiones **5**

- Se lograron determinar exitosamente las propiedades de superficie de las películas de azopolímeros de injerto bajo distintas condiciones, permitiendo estudiar así los efectos de la temperatura, el pH, la polaridad del disolvente y la irradiación con luz a distintas longitudes de onda sobre dichas propiedades.
- Las propiedades de las películas de azopolímeros de injerto no varían considerablemente al aumentar la temperatura, esto es de gran importancia pues permite que su uso en sensores de humedad, sin que se vean afectadas por la sensibilidad a cambios de temperatura.
- En el caso de la irradiación con luz, se observó que aún al iluminar con luz de distinta longitud de onda, el ángulo de contacto no sufrió de cambios significativos con respecto a los resultados obtenidos sin iluminación.
- En el caso de las variaciones de pH, los resultados obtenidos mostraron que las películas de los azopolímeros tienden a presentar una mayor interacción molecular a nivel superficial, al estar en medios ácidos o básicos. Los ángulos de contacto obtenidos a $\text{pH} < 7$ son menores, debido a la formación de puentes de hidrógeno. En el caso de $\text{pH} > 7$, el ángulo de contacto también disminuye lo que muestra que la hidrofiliidad de los polímeros aumenta al estar en medio básico.
- Las películas del polímero AC-g-PE-RED-PEG-6 mostraron cambios solvatocrómicos al ser sumergidas en agua cambiando de color violeta a amarillo. Este se debe a la disociación de los agregados J presentes en estos polímeros, al penetrar el disolvente en ellos.

Referencias Bibliográficas

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey **1996**.
2. H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, **1990**, Vol. 2, p. 119.
3. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
4. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
5. 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.
6. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
7. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.
8. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
9. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G.Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076
10. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, 36, 2680.
11. Casabo Jaume, *Estructura atómica y enlace químico*, Ed. REVERTÉ, España **1999**.

12. G. Lee Flores, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de rojo disperso-19" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, **2007**.
13. C. Montero López, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de rojo disperso-1" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, **2007**.
14. M.P. Stevens, *Polymer Chemistry An Introduction*, Third Edition, Oxford University Press, USA **1999**.
15. L. Rodríguez Sandoval, "Estudio de la Agregación y Formación de complejos de transferencia de carga Intramoleculares en cristales Líquidos de azobenceno que contienen una cadena lateral de polietilenglicol en solución por 'H-RMN 2d-NOESY'" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, **2004**.
16. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietilenglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, **2004**.
17. J. Schmelzer, G. Röpke, R. Mahnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, Wiley-VCH, Weinheim FRG **1999** p. 1-8
18. T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1/e, World Scientific, Singapore **1996**, p. 1-3, 67-95, 95-110.
19. M. Kansha, *Radiation Research*, **1963**,20,55-75.

20. F. Lagugné-Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, 33, 6815.
21. G. Iftime, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.
22. Pashley R.M., Karaman M.E., Applied colloid and surface chemistry, John Wiley & Sons Ltd 1^o ed, **2004** West Sussex, pp 13-42.
- 23.** J. Ancona León, “Estudio de Copolimerización del BIS-GMA con BIS-GMA sillado y caracterización de los polímeros resultantes“. *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales*, IIM, **2006**
24. Shaw. D.J., Introducción a la química de superficies en coloides, Alambra 2^o ed, **1977** Madrid pp 136-155