



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE PELICULAS DE POLIMEROS
INJERTADAS CON ACRILATOS FUNCIONALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

NEFTALI CABRERA CRUZ

294480

ASESOR: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO



MEXICO, D. F.

2001.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA



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).

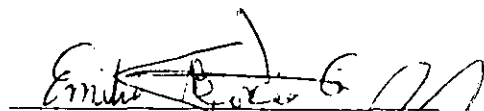
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. **J. MANUEL NAVARRETE TEJERO**
Vocal: Prof. **S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA**
Secretario: Prof. **EMILIO BUCIO CARRILLO**
1er. Suplente: Prof. **JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**
2o. Suplente: Prof. **ERNESTINA CERVERA FLORES**

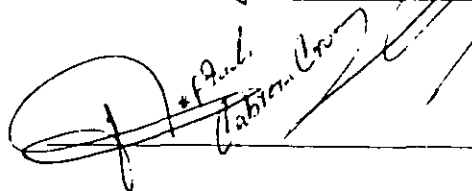
Sitio donde se desarrolló el tema: **LABORATORIO DE MACROMOLECULAS,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES,
UNAM.**

Asesor del tema: **Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO**



Emilio Bucio Carrillo

Sustentante: **NEFTALI CABRERA CRUZ**



*Neftali Cabrera Cruz

DEDICATORIAS

Padre Dios, el realizar esta carrera ha sido por gracia y voluntad tuya, te dedico mi vida y esta tesis.

A mi padre Ponciano Cabrera Ronquillo, gracias por brindarme la oportunidad de realizar esta carrera, gracias por tu amor, esfuerzo, apoyo y cuidados, esta tesis es para ti.

Padre, mis ojos han visto como dominas la ingeniería química, le pido a Dios me permita ser como tu, ser como el mejor Ingeniero Químico del mundo.

A mi madre Angelina Cruz Vásquez, gracias por tu amor y esfuerzo, apoyo y cuidados.

A mis hermanos Judith, Ponciano y Gelacio, gracias su apoyo y por estar conmigo.

A mis amigos José Fernando, Jesús, Leopoldo y Pablo, gracias por su amistad.

A quien haga uso de esta tesis.

Dios ha unido a dos seres, que aún creen en la magia del amor.

Ella, es apenas una flor en capullo, que comienza a abrir tiernamente sus pétalos.

Él, es el sol cuya luz ilumina con ternura sus pétalos entreabiertos.

Telma, dedico a ti mi amor, mi vida y esta tesis.

..... Contigo a mi lado, lo haré. Tu eres mi motivación :).

..... Si lo sé, tu me lo demuestras día con día :* .

TE AMO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por haberme abierto sus puertas y brindarme una maravillosa oportunidad de superación.

A la **Facultad de Química**, por ser el lugar donde lleve a cabo mi licenciatura.

Al **Instituto de Ciencias Nucleares**, por brindarme la oportunidad de ser su estudiante asociado y permitirme desarrollar la presente tesis.

A la **Dirección General de Asuntos para el Personal Académico (DGAPA)** de la UNAM, por su apoyo económico para el desarrollo del presente trabajo, con el proyecto IN100400 ICN.

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por permitirme trabajar en este proyecto.

Al Ing. Químico Gerardo Cedillo Valverde, por sus atenciones para conmigo.

Al Sr. Saúl Trujillo por su apoyo en el laboratorio de Macromoléculas del ICN.

A la M. en C. Susana Castillo por la organización de seminarios que han contribuido a mi preparación.

Al Fís. Francisco García y al M. En C. Epifanio Cruz por el apoyo en la irradiación de muestras.

Al Sr. Salvador Ham Lizardi por su colaboración en la fabricación de ampolletas.

A la Srita. Berta Milla Elizarraras por su apoyo al proporcionarme el material requerido para este trabajo.

A las Sritas. Ma. de la Luz Escamilla Moya y Ma. Magdalena Sierra Flores por su apoyo en cuanto a material bibliográfico.

A todo el personal del ICN.

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Emilio Bucio Carrillo y a la Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua, por la inigualable oportunidad de trabajar con ellos y más aun por todas las atenciones que tuvieron para conmigo.

Les estoy muy agradecido, ya que siempre estuvieron en la mejor disposición de enseñarme, motivarme y guiarme. A su lado he aprendido mucho.

GRACIAS

RESUMEN.

El objetivo de esta tesis es llevar a cabo la modificación superficial de películas de polipropileno (PP), la cual consistirá en producir grupos funcionales en la superficie de dichas películas. Los grupos funcionales a utilizar son compuestos cromóforos que presentan propiedades de óptica no lineal de segundo orden. De esta manera se convertirá un material barato en uno con alto valor y aplicación en el campo de la optoelectrónica.

La base de este trabajo, será el utilizar procesos de radiación, es decir, radiación ionizante, para llevar a cabo la síntesis de un copolímero de injerto con acrilatos funcionales. De esta manera se estudiará el injerto de cloruro de acrilato (CA) en películas de polipropileno (CA-g-PP) y su posterior esterificación con un compuesto cromóforo llamado rojo disperso 1, en cual contiene un grupo hidroxilo funcional.

Para ello se habrán de determinar las condiciones óptimas de preparación del copolímero derivado de acrilato injertado en polipropileno, por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis e intensidad de radiación, disolvente, método de injerto (irradiación directa e irradiación indirecta en presencia de vapor), concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.

Así mismo se evaluarán las condiciones óptimas para llevar a cabo la esterificación con rojo disperso 1, esto es: solvente, concentración de RD1, temperatura y tiempo de reacción.

Los copolímeros obtenidos serán caracterizados por las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

INDICE.

	Pág.
CAPITULO I	
Introducción	1
CAPITULO II	
Objetivos	4
CAPITULO III	
Generalidades	6
3.1 Polímeros	7
3.1.1 Introducción	7
3.1.2 Obtención	8
3.1.3 Reacciones de síntesis	9
3.1.4 Modificación de polímeros	29
3.1.5 Procesos de polimerización	35
3.1.6 Propiedades y características	38
3.1.7 Clasificaciones	40
3.1.8 Modificación superficial de polímeros	52
3.1.9 Polímeros funcionales	53
3.1.10 Métodos de caracterización de polímeros	54
3.2 Luz y óptica lineal	57
3.2.1 La naturaleza de la luz	57
3.2.2 Espectro electromagnético	58
3.2.3 Óptica lineal	68
3.3 Óptica no lineal de segundo orden	72
3.3.1 Momento dipolar permanente	72
3.3.2 Polarizabilidad	73
3.3.3 Hiperpolarizabilidad	75
3.3.4 Aplicaciones y dispositivos en óptica no lineal de segundo orden	77
3.3.5 Los cromóforos	80

3.3.6	Polímeros funcionalizados para ONL de segundo orden	82
3.3.7	Polímeros para ONL, orientados en un campo eléctrico	85
3.3.8	Polímeros para ONL, mediante orientación de superficies	102
3.4	Procesos de radiación	107
3.4.1	Antecedentes históricos	107
3.4.2	Radiactividad	108
3.4.3	Radiación ionizante	110
3.4.4	Unidades usadas en radiación	116
3.4.5	Dosimetría	118
3.4.6	Química de radiaciones	121
3.4.7	Química de radiaciones en polímeros	121
3.4.8	Injertos inducidos mediante radiación gamma	123

CAPITULO IV

Desarrollo experimental	132
4.1 Desarrollo experimental	133
4.1.1 Materiales	133
4.1.2 Descripción del equipo	134
4.1.3 Obtención de las películas de PP, injertadas con acrilatos funcionales	135

CAPITULO V

Resultados y discusiones	141
5.1 CA-g-PP, esterificado con metanol	142
5.2 CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1	144
5.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	156
5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	161

CAPITULO VI

Conclusiones	168
Bibliografía	171
Apéndice	176

INTRODUCCIÓN.

En esta era de las comunicaciones, el alcance de la tecnología electrónica y magnética a comenzado a ser insuficiente debido a la creciente demanda para transmitir, almacenar y procesar la información.

Actualmente, la investigación se ha enfocado a sistemas que dependen de la luz para estas funciones. Dos ejemplos representativos lo constituyen los cables de fibra óptica y la memoria óptica (Ej. Los discos compactos), los cuales representan grandes avances tecnológicos, y han reemplazado a los sistemas obsoletos en tan solo unos pocos años. Los beneficios de la tecnología óptica son evidentes.

Hoy en día, las telecomunicaciones mediante la fibra óptica son la base de una enorme industria que emplea a miles de personas y provee de productos y servicios a millones más. Conceptos futurísticos tales como la televisión interactiva y las videocomunicaciones han comenzado a tornarse en realidad.

Podemos decir, que nos encontramos en la transición de la era del electrón a la era del fotón.

Los fotones interactúan entre sí y con campos externos de una manera débil. Esta propiedad es una importante ventaja sobre los electrones, cuando consideramos circuitos de alta densidad y líneas de transmisión.

Sin embargo, aun existe la necesidad de manipular a los fotones, con la facilidad con que ahora se pueden manejar a los electrones.

El proyecto para controlar la luz en este sentido a conducido a desarrollar a una nueva área de la tecnología, llamada "fotónica" para enfatizar la analogía con la "electrónica". (Es importante diferenciar la fotónica, la cual usa fuentes de luz de poder relativamente bajas y donde los fotones se usan para transportar la información, de aplicaciones tales como el láser de perforación y corte, de inducción de fusiones nucleares y armas, los cuales utilizan una fuente de luz de poder mucho mayores y en donde los fotones solo son usados por su contenido energético).

Hasta el momento, se han desarrollado dispositivos híbridos que combinan las cualidades de la electrónica y la fotónica, las cuales dan origen al campo conocido como optoelectrónica.

En el campo de electrónica, se trabaja mucho con tecnología de materiales procesados en forma de películas delgadas y que poseen propiedades ópticas, conocidas como de óptica no lineal de segundo y tercer orden.

En las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden, se han empleado varios materiales inorgánicos cristalinos, entre ellos los más notables el LiNbO_3 y el KH_2PO_4 . Sin embargo, con estos materiales es difícil de procesar dispositivos en forma de películas delgadas.

En los últimos años, los investigadores han comenzado a reemplazar estos materiales con polímeros (plásticos).

En comparación con los cristales inorgánicos que son excelentes materiales usados normalmente en estas aplicaciones, aunque de naturaleza rígida y muy poco flexibles, los materiales plásticos son de fácil moldeo y de composición química sencilla, tal que esto favorece sus respectivas síntesis.

Los plásticos adquieren sus propiedades ópticas por medio del agregado de ciertas moléculas coloridas llamadas cromóforos. De esta manera se obtienen materiales (plásticos de especialidad) que combinan las propiedades de versatilidad de los plásticos con las propiedades ópticas deseables de los sólidos inorgánicos empleados que, sin embargo, son materiales rígidos.

En años recientes, se han desarrollado varios métodos para el tratamiento superficial y a su vez modificación de las propiedades físicas y químicas de los polímeros, sin afectar sus propiedades de bulto. Las técnicas de modificación convierten a los materiales poliméricos baratos en productos terminados con alto valor.

Dentro de las técnicas de modificación destacan los procesos de radiación, en los cuales se utiliza la radiación ionizante. Siendo el radioisótopo de cobalto-60, la principal fuente de dicha radiación.

En el presente trabajo, se modificará la superficie de películas de polipropileno, mediante radiación gamma, la cual permitirá injertar, es decir, unir de manera covalente cadenas de policloruro de acrililo, cuyo monómero constituyente (cloruro de acrililo) será polimerizado simultáneamente durante el sometimiento a irradiación, de esta manera se obtendrá el copolímero de injerto: CA-g-PP.

Existen trabajos previos⁽⁷⁵⁾, sobre la obtención de este copolímero de injerto mediante radiación ionizante, tomando como base estos trabajos, se optimizarán las condiciones para la obtención de dicho copolímero, el cual será modificado vía una reacción química para que este presente propiedades de óptica no lineal de segundo orden.

Este copolímero, se someterá a una reacción de esterificación, mediante la cual, se le unirá un compuesto cromóforo, llamado rojo disperso 1, el cual posee las propiedades de óptica no lineal deseadas.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es utilizar la radiación ionizante para llevar a cabo la modificación superficial de películas de polipropileno, mediante la formación de un copolímero de injerto que contenga grupos acrilatos funcionalizados con propiedades de óptica no lineal de segundo orden, para aplicaciones en optoelectrónica.

- Para ello, se encontrarán las condiciones óptimas de preparación del copolímero del derivado de acrilato injertado en polipropileno, por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis de radiación, disolvente, método de injerto (irradiación directa e irradiación indirecta en presencia de vapor), concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.
- Una vez sintetizado el copolímero de injerto, se esterificará con el compuesto cromóforo llamado rojo disperso ·1, el cual posee las propiedades de óptica no lineal de segundo orden requeridas. Para lo cual, se encontrarán las condiciones óptimas de esterificación, mediante el estudio de los siguientes parámetros: disolvente, concentración de cromóforo, temperatura y tiempo de reacción.
- Finalmente se llevara a cabo la caracterización del copolímero obtenido, mediante las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para verificar que en realidad se ha llegado a los resultados esperados.

CAPTULO

GENERALIDADES

GENERALIDADES.

3.1 POLÍMEROS⁽¹⁻¹³⁾.

3.1.1 Introducción.

En la actualidad⁽¹⁾ a cualquier lugar que dirijamos la mirada encontraremos polímeros, se encuentran en el hogar, oficina, industria, hospital, taller, etc., se puede afirmar que en todo lugar existen artículos formados a partir de polímeros. Desde el momento de nacer se encuentran en nuestro entorno utensilios quirúrgicos, sondas, jeringas, pañales y la cuna, posteriormente estamos en contacto con ellos dentro de la carreola, sillas, muebles, juguetes, biberones y recipientes para alimentos. Cuando crecemos, continúan muy cerca de nosotros en forma de mochilas, bolígrafos, plumones, juegos de geometría, así como en artículos de uso diario como los que empleamos en la cocina, los que se encuentran insertados en el automóvil para hacerlo más ligero y económico, así como en cualquier otro tipo de transporte, también los utilizamos en el deporte y en nuestra propia vestimenta.

Además de encontrarse presentes en la vida cotidiana, también colaboran en el desarrollo de la tecnología para el desarrollo de la humanidad al ser materiales con mayor resistencia y mejores propiedades que los materiales tradicionales, permitiendo el desarrollo de los viajes espaciales, el manejo de la información y cualquier otra parte de la ciencia.

De hecho, una aplicación importante de los polímeros se esta realizando dentro del campo de la optoelectrónica.

Este aprovechamiento de los polímeros inició de la misma manera que cuando se comenzó a utilizar el metal, la madera o el vidrio, buscando materiales mejores y más fáciles de transformar así como más económicos, sin embargo, a través del tiempo, el metal, la madera o el vidrio han sido sustituidos y los polímeros han permanecido en los productos originales, modificándose sólo con aditivos en determinado momento cambiando el tipo de polímero por otro con mejores propiedades.

La humanidad en la búsqueda de satisfacer necesidades de habitación, vestido, defensa y transporte utilizó materiales naturales como la piedra, piel de animales, y troncos de árboles, que con el tiempo transformaron y convirtieron en metales, madera, papel, vidrio y textiles.

Con el tiempo estos materiales no fueron suficientes y en la permanente preocupación por mejorar la calidad de los productos para disminuir costos de fabricación, haciéndolos más económicos y fáciles de adquirir por la población, finalmente se lograron descubrir los polímeros.

La industria de los polímeros es una industria joven que en este año (2001) cumple con 91 años de edad. Los primeros cincuenta años corresponden a la investigación y a la implementación de los descubrimientos realizados, los siguientes veinte años a la divulgación de la información y aprovechamiento de ellos y los últimos veintiún años en optimizar el uso de los mismos.

La investigación de estos materiales inicio desde 1830, cuando la investigación pura conduce a muchos científicos a la síntesis de materias primas, que después son aprovechadas en la, elaboración de diferentes polímeros. Desde 1830 a1990 se han descubierto mas de cien tipos de polímeros, agrupados en 25 familias básicas y más de 100 mil aplicaciones prácticas.

Con el desarrollo de aditivos y tecnologías de combinación entre polímeros de 1980 al año 2001 han surgido las mezclas y aleaciones, así como nuevas formulaciones de polímeros ya existentes.

En los últimos años se ha recurrido a la funcionalización de polímeros, con lo cual el campo de aplicación de estos y su grado de especialización se han incrementado de gran manera, sus aplicaciones van ahora de la mano de la vanguardia tecnológica, por ejemplo, los polímeros están incursionando en el área de la fotónica, siendo esta la tecnología del futuro para el transporte, almacenamiento e interpretación de la información.

3.1.2 OBTENCIÓN.

Materias primas.

La materia prima más importante para la fabricación de los polímeros (plásticos) es el petróleo, debido a que de él se derivan los productos que originan diferentes tipos de polímeros.

Otras materias primas que se emplean para este mismo fin, pero en menor proporción, son el carbón y el gas natural debido a que la proporción de materias primas que se pueden generar a partir de ellos es menor que las obtenidas a partir de petróleo.

El petróleo procesado y refinado genera diferentes fracciones pesadas y ligeras, de las cuales solo una parte de ellas es aprovechada para la fabricación de los plásticos como se muestra en la **figura 1**.

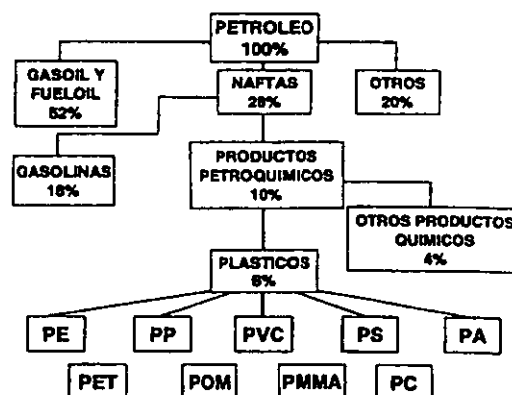


Figura 1 Obtención de plásticos a partir del petróleo.

En dicha figura se demuestra como aún cuando se aproveche el petróleo para la fabricación de un sinnúmero de plásticos solo el 6% del mismo es necesario para ello y el resto de él se puede continuar aprovechando para la fabricación de otro tipo de petroquímicos, naftas y gasolinas.

Es importante mencionar que también otras materias primas para la fabricación de plásticos son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtiene la celulosa, así como algunos productos químicos.

Todas estas materias primas como lo son el petróleo, el carbón, el gas natural, la madera y el algodón tienen en común tener en su estructura Carbono e Hidrógeno, así como también en ocasiones Oxígeno, Nitrógeno, Azufre o Cloro.

De estas materias primas se obtienen ciertos compuestos que son básicos para la fabricación de la mayoría de los plásticos como son: etileno, propileno, butadieno y benceno.

Sin embargo, en la actualidad se está desarrollando tecnología para obtener plásticos y fibras sintéticas partiendo del maíz en lugar de hidrocarburos que se obtengan del petróleo, considerando que también es una materia prima natural, pero con la ventaja de ser renovable.

Las compañías Cargill y Dow Chemical unieron esfuerzos y están realizando una inversión conjunta para la construcción de una planta en el estado de Nebraska en Estados Unidos, para la fabricación de un polímero denominado polilactida (PLA) a partir de maíz.

Estos desarrollos se realizan para evitar la dependencia total del petróleo como la materia única así como sus fluctuaciones en el precio, debido a que esto ocasiona que el costo de los materiales plásticos también aumente indiscriminadamente.

Es un hecho que la compañía Cargill ya utiliza maíz para la fabricación industrial de metanol, materia prima que sustituye a la gasolina y es por ello que se muestra factible la obtención de polímeros a partir de estas fuentes naturales.

Además, se realiza investigación para la fabricación de polímeros aprovechando el trigo, la remolacha y desechos agrícolas, así como otras materias primas vegetales.

3.1.3 REACCIONES DE SÍNTESIS.

Los polímeros son el resultado de la modificación de productos naturales o bien de reacciones de síntesis de materia primas más elementales.

Las reacciones de síntesis son reacciones químicas que se llevan a cabo con un catalizador, luz, calor o radiación, en las que los monómeros, es decir, las materias primas elementales se combinan para formar un polímero que puede ser diseñado por las reacciones iniciales del mismo y/o por reacciones posteriores con otros reactivos o estímulos como la luz, calor u otros medios.

Estas reacciones se pueden clasificar en:

- Polimerización por adición.
- Polimerización por condensación
- Copolimerización.

Además de este tipo de polimerizaciones, que son las más comunes y conocidas existen otro tipo de reacciones de polimerización, que en menor medida también son utilizadas en la fabricación de polímeros comerciales, como son:

- Polimerización por transferencia de grupos.
- Polimerización por apertura de anillos.
- Polimerización por acoplamiento oxidativo.

Finalmente existen reacciones de modificación, donde los polímeros previamente generados se pueden someter a diferentes reacciones químicas para obtener otras propiedades.

- Modificación de polímeros.
- Hidrólisis.
- Copolimerización.
- Sistemas multipolímeros.

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.

La polimerización por adición se conoce también como vinílica. Este método importante de polimerización industrial involucra la unión de moléculas insaturadas, denominadas monómeros, a través de enlaces múltiples. No hay diferencia esencial entre la posición relativa de los átomos en los monómeros que intervienen y la posición que ocupan en la unidad estructural del polímero final. Esta polimerización es una reacción en cadena. Los electrones π del doble enlace de una molécula de monómero se unen a los electrones π del doble enlace de otra molécula de monómero.

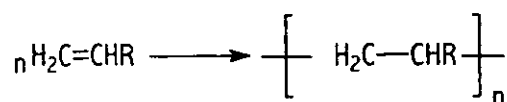
Los monómeros utilizados tienen un doble enlace o varios. Los compuestos insaturados más comunes que polimerizan a través de sus enlaces múltiples contienen dobles enlaces de carbono-carbono ($-C=C-$) y son derivados del etileno. El derivado más simple del etileno es el polietileno, el cual es una larga cadena de unidades repetitivas de etileno.

Sin embargo, en la polimerización por adición se puede emplear:

- Estructuras vinílicas.
- Estructuras de dienos.

Estructuras vinílicas.

La **tabla 1**, muestra la mayoría de los monómeros vinílicos utilizados en la fabricación de polímeros. La fórmula general de un monómero vinílico se escribe $CH_2=CHR$, donde R es Hidrógeno o algún otro radical químico (**Esquema 1**).



Esquema 1 Fórmula general del polímero vinílico.

Tabla 1 Monómeros vinílicos para la fabricación de polímeros.

ESTRUCTURA VINILICA	NOMBRE
$\text{CH}_2=\text{CHR}$	General
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propileno
$\text{CH}_2=\text{CHOH}$	Alcohol Vinílico
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	Acetato de Vinilo
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butirato de Vinilo
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$	Vinil Metil Eter
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$	Acrilato de Etilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} - \text{COOCH}_3 \end{array}$	Metacrilato de Metilo
$\text{CH}_2=\text{CO}_2$	Cloruro de Vinilideno
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	Fluoruro de Vinilo
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	Fluoruro de Vinilideno
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tetrafluoroetileno
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Acrilonitrilo
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	Acrilamida
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Estireno
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Vinil Tolueno

Estructuras de dienos.

Los dienos conjugados comprenden un segundo grupo de compuestos insaturados que polimerizan a través de sus enlaces múltiples.

Los dienos más comunes utilizados para la preparación de polímeros comercialmente son el butadieno, el cloropreno y el isopreno (**figura 2**).

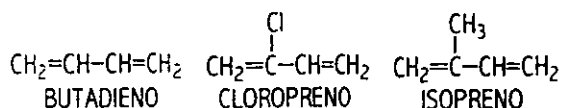


Figura 2 Dienos comerciales.

El proceso de iniciación de radicales libres anteriormente explicado puede ser utilizado para la polimerización de dienos; otros procesos utilizados son el iónico y el de coordinación los cuales se explicarán posteriormente.

Los dienos pueden generar polímeros que contienen varias unidades estructurales isoméricas. Cada una de las estructuras recién mostradas contienen dobles enlaces 1,2- y 3,4-, por lo que existe la posibilidad de que cada uno de ellos participe independientemente durante la polimerización originando unidades del tipo 1,2- y 3,4- respectivamente (**figura 3**).

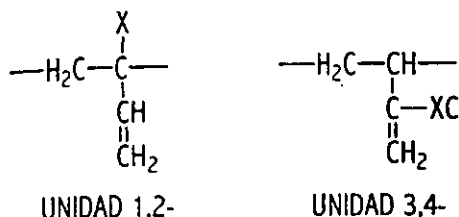


Figura 3 Estructuras de dienos isoméricas 1,2 y 3,4.

En el caso de los dienos simétricos como el butadieno, estas dos unidades son idénticas. Una posibilidad adicional, es la que de ambos enlaces participen en la polimerización a través de reacciones conjugadas, formando unidades del tipo 1,4-. Que genera a los respectivos isómeros cis, donde los grupos principales se encuentran ubicados del mismo lado del doble enlace y trans, donde los grupos principales se encuentran ubicados del lado contrario respecto del doble enlace (**figura 4**).

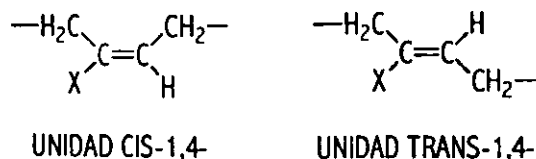


Figura 4 Estructuras de dienos isoméricas cis y trans.

Generalmente el polímero obtenido a partir de un dieno conjugado contiene más de una de las unidades estructurales mostradas.

La relativa frecuencia con que cada una de ellas se presenta está gobernada por la naturaleza del iniciador, las condiciones experimentales y la estructura del dieno. Finalmente cualquiera de los métodos de polimerización por adición puede ser utilizado para la polimerización de los dienos conjugados.

La polimerización por adición se puede llevar a cabo en tres formas:

- Radicales libres.
- Iónica.
- Coordinación.

Polimerización por adición vía radicales libres.

La polimerización por adición vía radicales libres, es un proceso que consta de cuatro tipos de reacciones, las cuales ocurren a diferentes velocidades:

- Reacción de iniciación.
- Reacción de propagación.
- Reacción de transferencia de cadena.
- Reacción de terminación.

Reacción de iniciación.

Consiste en la formación de especies activas, las cuales son capaces de iniciar la polimerización de los monómeros vinílicos que de otra manera no serían reactivos. Las especies reactivas pueden ser de tres tipos diferentes: Radicales libres, aniones o cationes. La iniciación por radicales libres, por ser la más común, es la que se discute en este punto.

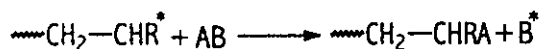
El proceso de iniciación de radicales libres puede ser inhibido por sustancias como el oxígeno. Este reacciona preferentemente con los radicales libres formando peróxidos e hidroperóxidos y no se forma polímero, o, en el mejor de los casos, solo se forman cadenas oligoméricas. Para monómeros que son muy sensibles a esta situación, por ejemplo estireno y metilmetacrilato, la reacción de iniciación es realizada en atmósfera libre de oxígeno, usualmente de nitrógeno.

En la reacción por radicales libres, la reacción de iniciación puede ser llevada a cabo por calor, luz (iniciación por luz ultravioleta o por haz de electrones), o bien mediante radiación ionizante. Sin embargo, más comúnmente se realiza por la adición de un iniciador, un material que, por la acción de calor u otro estímulo, se descompone en radicales libres.

Un radical libre es una molécula orgánica que contiene átomos con electrones desapareados.

La iniciación de la polimerización es una secuencia de dos pasos. El primer paso es la disociación del iniciador (**Esquema 2**).

Esta, a menudo origina la formación de polímero de cadena de menor tamaño, es decir, menor peso molecular, debido a que el proceso implica la formación de nuevas especies de radicales libres las cuales pueden tener menor reactividad.



Esquema 5 Ecuación general de la transferencia de cadena. Donde AB puede ser solvente, monómero, polímero o un modificador que se adiciona.

Los mercaptanos tales como el Dodecilmercaptano ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) y los solventes clorados, tales como el cloroformo, son agentes de transferencia usualmente empleados. Dependiendo de su reactividad, el nuevo radical libre formado (B^*) puede o no iniciar el crecimiento de otra cadena polimérica. Los agentes de transferencia de cadena son usados con frecuencia para limitar el peso molecular del polímero formado.

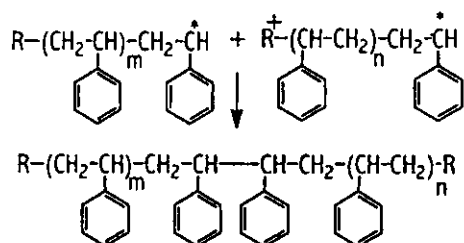
Reacciones de terminación.

Durante esta etapa, la polimerización se completa cuando el crecimiento de las largas cadenas de radical se desactivan completamente. Esto puede ocurrir por diferentes vías:

- Adición.
- Dismutación.

La adición, también conocida por acoplamiento o por combinación, consiste en la unión de dos cadenas largas de polímero radical.

Los electrones dispares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente, **ejemplo 1**.



Ejemplo 1 Reacción de adición (acoplamiento o combinación).

La iniciación de la polimerización iónica normalmente involucra la transferencia de un ión o un electrón hacia o desde el monómero, con la consecuente formación de un par iónico. El contra-ión de este par se mantiene cercano al extremo de la cadena creciente durante el tiempo de vida que este tenga, particularmente en medios de reacción de constante dieléctrica baja.

Algunas estructuras posibles, como pares iónicos enlazados o en contacto, pares iónicos solvatados o separados por el solvente y de manera extrema, iones libres, pueden ser distinguidos algunas veces de manera experimental, o incluso, pueden convivir en equilibrio.

En contraste con la polimerización vía radicales libres, en la terminación de una polimerización iónica nunca se presenta la reacción entre dos cadenas crecientes, sino que normalmente se presenta la reacción unimolecular de una molécula con su contra-ión, o una reacción de transferencia que genera especies demasiado débiles o poco reactivas como para propagarse. Un agente que retarda la polimerización vía radicales libres, como el oxígeno a menudo tiene muy poca influencia en la polimerización aniónica.

Sin embargo, impurezas que neutralizan el catalizador, inhiben la reacción, de forma que muchos compuestos aromáticos, heterocíclicos, olefínicos o acetilénicos retardan o terminan la polimerización iónica.

Además de las diferencias anteriores, la polimerización iónica puede ser distinguida de la polimerización vía radicales libres por las velocidades de reacción tan extremadamente altas y las bajas temperaturas de reacción utilizadas, que son usualmente por debajo de 0 °C.

La polimerización aniónica de ciertos dienos por metales alcalinos en polvo finamente dividido, es conocida desde principios de este siglo, aunque el mecanismo se explica posteriormente.

En 1830, se señala ya la posibilidad de polimerizar el etileno a bajas presiones con organolitio. En 1936, Scott demuestra que el complejo formado por el sodio y el naftaleno en tetrahidrofurano inicia la polimerización del 1,2-dihidronafteno. Pero es sobre todo Szwarc quien, en 1956, logró explicar de una manera lógica los mecanismos de la polimerización aniónica. Al mismo tiempo se desarrolló la polimerización del isopreno con litio para producir un elastómero semejante al hule natural.

Desde entonces a la fecha, la polimerización aniónica constituye un método para la obtención de polímeros monodispersos y de copolímeros en bloque e injertados.

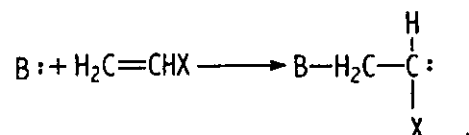
Iniciación.

Este mecanismo no es de naturaleza puramente iónica sino que también participa el fenómeno de coordinación. La iniciación en la polimerización iónica puede presentarse en dos formas:

- Por medio de bases.
- Por transferencia electrónica.

Por medio de bases.

Consiste en el ataque directo de una base de Lewis sobre un doble enlace del monómero, formándose un carbanión que, a su vez, sigue la polimerización al reaccionar con más monómero (**Esquema 6**).



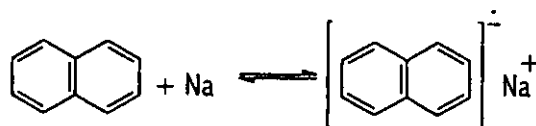
Esquema 6 Polimerización aniónica por medio de bases.

En este caso, la fuerza básica necesaria para la iniciación de una reacción de polimerización aniónica depende esencialmente de la reactividad propia del monómero. Pero también influyen la temperatura, la polaridad del disolvente y la naturaleza del ión asociado, llamado a menudo contra-ion.

Por transferencia electrónica.

En este caso, se forma un anión radical, separada o simultáneamente una polimerización por radical o aniónica. Un ejemplo clásico de esta técnica, es la polimerización del butadieno por medio de la acción del sodio metálico. Ocurre la formación de un radical anión, que generalmente dimeriza enseguida por recombinación radical y origina un dianión, el cual propicia la polimerización, obteniéndose entonces moléculas con dos extremidades aniónicas asociadas a dos iones metálicos.

A menudo se lleva a cabo la transferencia por formación de un "intermedio" altamente reactivo (**Esquema 7**), de entre los cuales, los más usados, son los productos de adición de metales alcalinos con los hidrocarburos policíclicos como el naftaleno o el bifenilo.



Esquema 7 Formación de un intermedio reactivo en la transferencia electrónica.

Estos productos, generalmente fuertemente coloreados, resultan de la captura del electrón periférico del metal alcalino por parte del hidrocarburo.

Propagación.

Las polimerizaciones aniónicas son frecuentemente afectadas por la naturaleza del enlace carbono-metal alcalino. Las constantes de velocidad dependen a la vez del ión metálico asociado y de la naturaleza del disolvente cuya constante dieléctrica es responsable de la disociación iónica y cuya polaridad es responsable de los fenómenos de solvatación. Por otra parte, el proceso de propagación está influido por la temperatura y por la estructura del monómero.

Terminación.

Desde un punto de vista estricto, una reacción de terminación consiste en la destrucción de un centro activo. Generalmente no hay reacción de terminación durante una polimerización aniónica normal y los polímeros quedan activos o "vivos". Sin embargo, estas reacciones son susceptibles de ser desactivadas por impurezas, como pueden ser las sustancias donadoras de protones, como el agua, alcoholes, ácidos o tioles, siendo también agentes desactivadores el oxígeno y el gas carbónico.

Por último, también puede terminar la reacción por reacciones internas entre grupos funcionales del monómero y los centros reactivos o por transferencia de carga sobre el disolvente de la reacción.

Cationica.

Ya en 1886, Berthelot reportó la polimerización del estireno por la acción del ácido sulfúrico. Otros estudios importantes se efectuaron con catalizadores friedel kraft en 1925 y en 1930 por staundinger y se realizaron trabajos sistemáticos mucho antes de los de la polimerización aniónica, aunque los resultados actuales son menos avanzados, debido a las dificultades teóricas para interpretar la gran variedad de resultados obtenidos.

El isobutileno o isobuteno puede ser polimerizado fácilmente en forma catiónica utilizando catalizadores tipo ácido de Lewis, es decir aceptores de electrones tales como: BF_3 , AlCl_3 , SnCl_5 , FeCl_3 . La polimerización se desarrolla en pocos segundos a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y es extremadamente exotérmica, produciendo un polímero con peso molecular en el orden de varios millones y completamente lineal.

Polimerización por adición vía coordinación.

Las olefinas por ejemplo polipropileno y los dienos como el butadieno o isopreno, pueden ser polimerizados utilizando sistemas de catalizadores de coordinación desarrollados por Ziegler y Natta. Estos catalizadores son típicamente combinaciones de tetracloruro de titanio (TiCl_4) y compuestos de alquil aluminio, tales como el trietil aluminio (C_2H_5)₃Al.

Estos catalizadores se coordinan al monómero y en un proceso por pasos, se propagan y producen polímeros de alto peso molecular. Las especies iniciales son un complejo metal-alquilo y los monómeros se propagan insertándose uno tras otro en el enlace carbono-titanio polarizado.

Los polímeros formados por esta técnica son estereoespecíficos así como cristalinos. En el caso del polipropileno, un caso de estereoespecificidad, es la obtención del polipropileno isotáctico, en el cual la orientación espacial de la estructura del polímero es tal que los metilos laterales de la cadena polimérica presentan una configuración idéntica y repetitiva a lo largo de la misma.

En la polimerización por adición, muchos monómeros son capaces de polimerizar por más de un mecanismo. La polaridad del monómero y la fuerza ácido-básica del ion formado gobiernan la tendencia que tenga dicho monómero a formar polímeros por un mecanismo determinado.

POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN.

La reacción de condensación se caracteriza porque en el esqueleto principal del polímero que se sintetiza se encuentran otros tipos de átomos diferentes al carbono, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno; además en número de átomos en la unidad repetitiva es menor que el encontrado en los monómeros precursores debido a que durante la reacción, algunas moléculas, como agua, alcohol o amoníaco, se forman como subproductos.

En este tipo de polimerización, la reacción se realiza por pasos entre pares de grupos funcionales asociados con dos diferentes moléculas o compuestos. Necesariamente entonces, todas las moléculas reactivas deben tener por lo menos dos grupos funcionales reactivos.

Se produce entonces una secuencia de reacciones de acoplamiento y se forma la cadena polimérica: las unidades estructurales del polímero contendrán entonces grupos en los cuales, el arreglo de los átomos no es el mismo que se encuentra en los monómeros iniciales.

Esta polimerización se puede realizar en dos formas:

- Con generación de subproductos.
- Sin generación de subproductos.

Con generación de subproductos.

En la polimerización por condensación, prevalecen las siguientes consideraciones:

- Pares de reactivos en los cuales cada constituyente tiene una funcionalidad de uno, por lo tanto, solo pueden formar moléculas pequeñas o poliméricas.

- Cuando cada constituyente es bifuncional, solo se forman polímeros de cadena lineal, estos polímeros son solubles y termoplásticos, no importa cuan largas lleguen a ser las cadenas formadas.
- Los pares de reactivos en los cuales al menos una pareja es bifuncional y la otra trifuncional, generan polímeros altamente ramificados, los cuales forman finalmente, redes tridimensionales, que convierten al polímero en un material termoestable, el cual no funde y es insoluble en la mayoría de solventes.

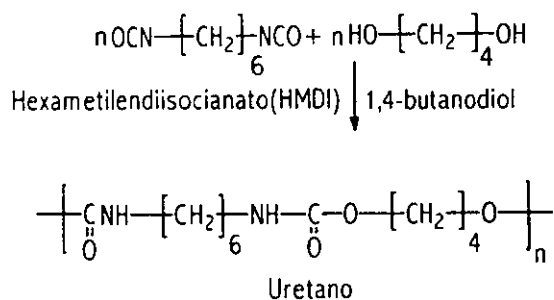
Por la técnica de polimerización por condensación se obtienen, entre otros, poliésteres, polímeros alquídicos, poliamidas, policarbonatos, polímeros fenólicos, así como las melaminas y las ureas, polisulfuros y poliimidias.

Desde el punto de vista de avance de la reacción, una diferencia fundamental entre las reacciones de polimerización por adición y por condensación, consiste en que si se interrumpe la reacción de poliadición, además de las moléculas de monómero que no han reaccionado, también se encuentran moléculas que ya han alcanzado su grado de polimerización definitivo. Por el contrario si se interrumpe una reacción de policondensación, se detecta la presencia de macromoléculas, cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de la reacción. Prácticamente, todas las moléculas puestas en juego participan en la reacción de policondensación desde su principio y el peso molecular de las macromoléculas podría alcanzar teóricamente un valor extremadamente grande, en función únicamente de la duración de la reacción y del desplazamiento de los equilibrios de eliminación, por ejemplo del agua formada.

Sin generación de subproductos.

Este tipo de polimerización es un caso especial de la polimerización por condensación en la cual, no se eliminan moléculas como subproductos durante la reacción. Los monómeros reaccionan unos con otros a través de la transferencia de átomos u otras partes activas de un monómero a otro, enlazándolos dentro de la cadena polimérica. Por esta razón, también se denomina como polimerización por transposición. En algunas ocasiones también se considera que este tipo de polimerización es un tipo de poliadición. De ahí que los polímeros fabricados mediante este mecanismo de reacción se denominen poliaductos, porque además de realizarse una especie de poliadición, quedan enlaces reactivos que generan puentes y convierten al polímero en un termofijo, el cual posee entrecruzamientos y no queda en forma lineal como sucede con una poliadición común donde se generan termoplásticos.

El ejemplo clásico de este tipo de polimerización, es la reacción de materiales polihidroxílicos con diisocianatos para formar poliuretanos, también llamados uretanos (**Esquema 8**). En forma de pasos un átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del poliol se transfiere o transpone al nitrógeno del grupo isocianato NCO, originándose el polímero de uretano, por una funcionalidad 2-2.



Esquema 8 Formación de poliuretano, sin generación de subproductos.

Las reacciones para formar uretanos pueden proceder sin la necesidad de catálisis; sin embargo, la velocidad de reacción puede ser acelerada por el uso de cantidades catalíticas de amibas terciarias o compuestos organometálicos de estaño.

POLIMERIZACIÓN POR COPOLIMERIZACIÓN.

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

La copolimerización entre dos monómeros ha sido objeto de muchos estudios, mientras que las mezclas de tres o más compuestos polimerizables, provocan grandes dificultades de cálculo, debido al número de variables, sin embargo, también se producen técnicamente terpolímeros, a partir de tres monómeros.

Un copolímero tiene diferentes propiedades de aquellas que presenta una mezcla de dos homopolímeros.

En muchos casos, estas mezclas ni siquiera son posibles por la incompatibilidad intrínseca de los homopolímeros, por ejemplo, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) si es factible en cambio la unión entre polietileno y acetato de polivinilo no es posible realizarla.

La flexibilidad de los homopolímeros amorfos, que poseen una elevada Tg, puede ser incrementada incluyendo un monómero disponible con menor Tg en la cadena polimérica por la técnica de copolimerización.

Por ejemplo, el copolímero de acetato de vinilo (75%) y acrilato de etilo (25%), es mucho más flexible que el homopolímero de acetato de vinilo. Esta técnica es conocida también como plastificación interna.

Algunos polímeros vinílicos tienen una pobre adherencia a diferentes superficies cuando son aplicados como homopolímeros, por ejemplo el PVC. Esta propiedad puede ser mejorada por copolimerización con pequeñas cantidades de monómeros que tengan grupos polares, por ejemplo carboxilo (-COOH), o hidroxilo (OH).

El anhídrido maleico ha sido muy útil para este propósito, es por ello que la introducción de pequeñas cantidades como el 1% molar en el polímero de PVC origina una mejoría en lo referente a la adherencia de este polímero a superficies metálicas.

Los pares de monómeros para copolimerizar deber ser escogidos con mucho cuidado con la finalidad de lograr el diseño propio en el copolímero. El anhídrido maleico prácticamente no homopolimeriza, pero copolimeriza fácilmente con estireno y cloruro de vinilo.

El isobutileno y el ácido fumárico también son difíciles de homopolimerizar pero originan fácilmente copolímeros de alto peso molecular en la proporción monomérica 1:1.

Se sabe que los monómeros varían en su tendencia a formar homopolímeros comparada con su tendencia a formar copolímeros con otros monómeros. Las relaciones de reactividad de los monómeros r_1 y r_2 se definen como las relaciones de las constantes de velocidad para un monómero radical al cual se le adiciona el mismo monómero radical en comparación a cuando se le adiciona otro monómero radical.

Por lo tanto un valor de r_1 mayor que 1 significa que el radical M_1^* prefiere adicionarse a otro radical M_1^* , mientras que un valor de r_1 menor de 1 significa que prefiere adicionarse a M_2^* . En forma práctica, por ejemplo, en un sistema estireno (M_1) y metilmetacrilato (M_2), los valores para las relaciones son $r_1 = 0.52$ y $r_2 = 0.46$, lo que significa que cada radical se adiciona al otro monómero aproximadamente al doble de la velocidad con la que se adiciona a si mismo.

El caso ideal de copolimerización se presenta cuando hay solo una diferencia pequeña en las relaciones de reactividad de los dos monómeros involucrados en la reacción y en este caso, se obtiene un copolímero alterno.

Los copolímeros pueden ser:

- De bloque.
- Injertados.

Copolímeros de bloque.

Los copolímeros con una larga secuencia de unidades monoméricas son de gran interés industrial. Estos tienen propiedades que son diferentes a los homopolímeros así como a los copolímeros aleatorios.

Un copolímero de bloque consiste de cadenas de unidades monoméricas de A enlazadas a cadenas de unidades monoméricas enlazadas de B. Se han descrito varios métodos para la preparación de estos polímeros.

Los copoliésteres pueden ser sintetizados preparando, primeramente, dos poliésteres de diferente tipo, ambos con una funcionalidad terminal; Posteriormente se mezclan y se dejan reaccionar para que la polimerización continúe.

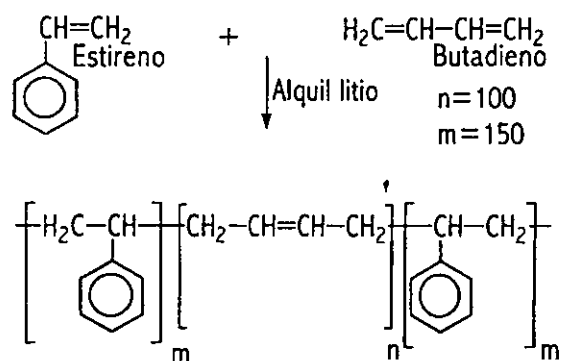
Los copolímeros de bloque también pueden producirse por técnicas de radicales libres, usando agentes de transferencia de cadena como el tetrabromuro de carbono.

Los grupos terminales reactivos en las cadenas de polímero recortadas, de las dos diferentes especies de polímeros, pueden ser activadas por la ruptura del enlace C-Br en forma térmica o por radiación ultravioleta, con el resultante acoplamiento de las cadenas poliméricas.

La técnica más importante para producir copolímeros de bloque es la polimerización aniónica, la cual origina el mejor control de la longitud como de la pureza de cada bloque.

En este método, el primer paso es la polimerización de un monómero solo, permitiendo que la reacción continúe hasta que se agota la existencia del mismo, pero conservándose los grupos terminales reactivos. A este polímero "vivo" que constituye el primer bloque, se le adiciona el segundo monómero, el cual polimeriza para formar un segundo bloque ya acoplado al primero.

Cuando el segundo monómero se agota, un tercer monómero puede ser adicionado y así sucesivamente. A continuación se muestra la formación de estos polímeros de bloque a partir de estireno y butadieno:



Esquema 9 Formación de polímeros de bloque a partir de estireno y butadieno.

Otra familia de copolímeros de bloque de gran importancia es la de bloques de óxido de etileno y propileno, los cuales son ampliamente utilizados en la química de formulación de uretanos.

Copolímeros Injertados.

Son también llamados copolímeros de Graft, los copolímeros injertados se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero –AAAAA– cadenas laterales de un homopolímero –BBBB–, de forma que se obtiene un polímero final del siguiente tipo:



Figura 5 Copolímero de injerto.

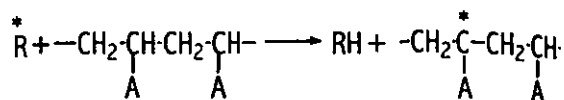
La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos, radioquímicos, o incluso mecánicos, para crear sobre una cadena macromolecular, lugares reactivos que serían utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.

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

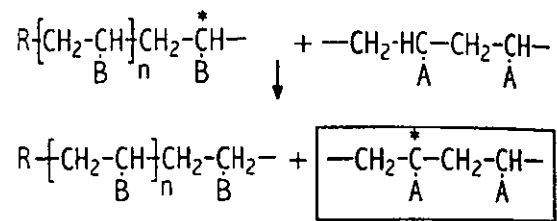
- Transferencia de cadenas.
- Fotoquímico.
- Mediante procesos de radiación.
- Peróxidos.
- Policondensación.
- Poliadicción.

Por transferencia de cadenas.

El procedimiento consiste en poner en presencia de una macromolécula A, un iniciador R y un monómero vinílico B. La especie radical macromolecular procede del desprendimiento de un átomo móvil generalmente de un átomo de hidrógeno o halógeno:



También se logra por desactivación de una cadena en crecimiento:



En moléculas de materiales como el hule en presencia de un monómero vinílico, la acción mecánica rompe las cadenas poliisoprénicas haciendo aparecer extremos radicales que, por transferencia sobre otras cadenas inician el injerto.

Fotoquímico.

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

Mediante procesos de radiación.

Las radiaciones ionizantes como lo son los rayos gamma y los aceleradores de electrones, se han utilizado recientemente para preparar copolímeros injertados. Las radiaciones de cobalto 60 son las que se emplean con más frecuencia (ver procesos de radiación).

Peróxidos.

El empleo de los peróxidos sirve para originar sobre una cadena macromolecular centros radicales que inician polimerizaciones vinílicas, creando cadenas laterales. Este tipo de reacciones se han utilizado para injertar cadenas de poliestireno o de polimetacrilato de metilo sobre caucho natural.

Los productos así obtenidos, denominados genéricamente "Heveaplus" poseen propiedades autoreforzantes.

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

Policondensación o por poliadición.

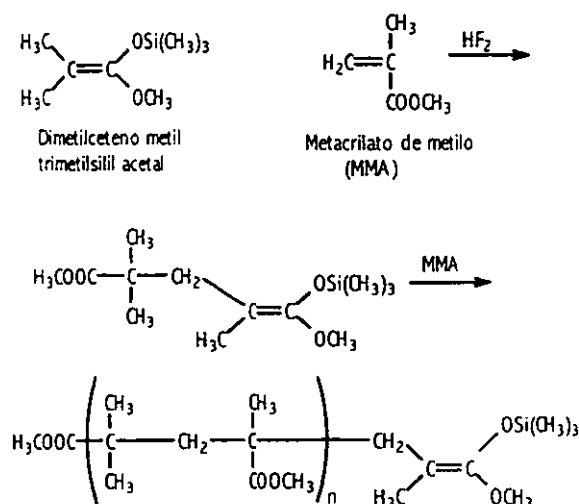
El injerto de las cadenas poliamídicas sobre poliestireno se ha realizado para reaccionar ácido adípico y hexametildiamida sobre un copolímero de estireno y p-aminoestireno.

La mezcla del diácido y la diamina se puede reemplazar por un w-aminoácido: Se obtienen productos análogos haciendo reaccionar la caprolactama con el ácido poliacrílico.

POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE GRUPOS.

Denominada GTO "Group Transfer Polymerization", es un proceso de polimerización bastante innovador que ha despertado interés a nivel mundial. En esta técnica, el iniciador es una molécula que contiene silicón, y el catalizador es una fuente de iones bifluoruro.

Como se muestra en el **esquema 10**, el iniciador se adiciona a una molécula de monómero, típicamente metacrilato de metilo y simultáneamente se transfiere el grupo silicón al otro extremo de la molécula de monómero.



Esquema 10 Polimerización mediante transferencia de grupos.

Estos pasos pueden continuar indefinidamente hasta que el monómero esté presente por lo que este es entonces, un polímero "vivo". El proceso trabaja mejor con monómeros tipo metacrilato, pero hay una extensiva investigación para aplicarla a otros monómeros. El proceso GTP permite obtener un control único sobre el peso molecular y el tamaño de la cadena polimérica. Esto permite la introducción de otros grupos, construyendo el esqueleto del polímero como nunca antes había sido posible y permitiendo controlar de una forma única y sin precedentes la configuración de los grupos terminales en la cadena.

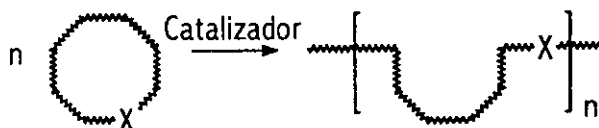
Este proceso podría resultar en una nueva generación de polímeros con propiedades superiores, constituyéndose en una de las más importantes aportaciones en lo relacionado al género de polimerización en varias décadas.

POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLOS.

La reacción de polimerización por apertura de anillo constituye uno de los campos más importantes en la química de los polímeros y constituye juntos a los mecanismos por pasos y en cadena para la formación de polímeros, otra importante metodología de polimerización.

Esta técnica tiene en común con la policondensación el hecho de que se originan polímeros que contienen en el esqueleto principal de la cadena otros átomos diferentes al carbono, pero difiere de esta en que no se producen otras moléculas pequeñas de subproductos durante la reacción, aun cuando los productos resultantes pueden contener un amplio rango de funcionalidades.

Por otra parte, aun cuando la polimerización por apertura de anillos puede representar alguna de las características de una reacción en cadena, por ejemplo, generación de polímeros "vivos", no involucra la conversión de dobles a simples enlaces como ocurre en la polimerización de las olefinas. De tal forma que ocupa un lugar único en la química de polímeros (**esquema 11**).



Esquema 11 Polimerización por apertura de anillos.

Muchos compuestos cíclicos llevan a cabo reacciones de apertura de anillo que conllevan la formación de polímeros. Usualmente, las unidades estructurales de estos polímeros tienen la misma composición que el monómero, sin embargo, la apertura misma del anillo y la subsecuente poliadición produce polímeros lineales. La iniciación iónica es muy efectiva en este tipo de polimerización.

Muchos de los productos de polimerización por apertura de anillos han encontrado uso comercial. Entre los más comunes se encuentran los polímeros de polióxido de metileno (POM) y policaprolactama los cuales forman polímeros polares de varios pesos moleculares, incluyendo algunos oligómeros útiles.

Muchos grupos útiles de polímeros solubles en agua pueden ser formados vía polimerización de aminas cíclicas o de oxazolinas, originando estructuras lineales o ramificadas sobre las cuales es posible funcionalizar una vez más.

La apertura de epóxidos, tales como el óxido de polipropileno o epiclorhidrina puede generar elastómeros muy útiles, ya que además del uso industrial de este tipo de polímeros que está creciendo, también estos materiales son utilizados como matriz en el creciente campo de los composites.

Los polisiloxanos y polifosfazenos representan mercados pequeños pero extremadamente diversos para una variedad de materiales con propiedades únicas. El poliactal, obtenido por la polimerización del trímero del formaldehído el 1,3,5-trioxano, tiene un amplio mercado.

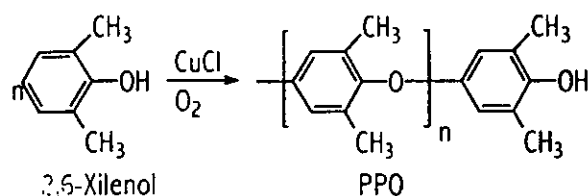
En años recientes, la polimerización de ésteres cíclicos ha provisto a los polímeros de importantes propiedades biomédicas y biodegradables.

Finalmente, entre los desarrollos más recientes en esta área están la preparación y utilidad de los carbonatos aromáticos oligoméricos cíclicos, sistemas con gran utilidad comercial, así como, trabajos en el campo de las reacciones de polimerización por apertura de anillo que involucran procesos de oxidación reducción.

POLIMERIZACIÓN POR ACOPLAMIENTO OXIDATIVO.

Los polímeros aromáticos presentan generalmente, mayor resistencia al ser expuestos a altas temperaturas que sus homólogos alifáticos. Unos de estos polímeros es el polióxido de Fenileno (PPO), un material utilizado en ambientes expuestos a altas temperatura, usualmente mezclado con poliestireno. Este material polimerizado por un método llamado "acoplamiento oxidativo", el cual consiste en hacer pasar una corriente de oxígeno por un medio de reacción que contiene 2,6-xilenol, cloruro cuproso y piridina.

Se produce entonces una compleja iniciación vía radicales libres, promovida por la presencia de iones de cobre (**Esquema 12**).



Esquema 12 Polimerización por acoplamiento oxidativo,

3.1.4 MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

Los polímeros pueden ser modificados para producir nuevos sistemas con diferentes propiedades. La modificación de polímeros puede realizarse mediante tres formas:

- a) Química.
 - Hidrólisis.
 - Copolimerización.
- b) Física.
 - Sistemas multipolímeros.
- c) Con aditivos.

a) MODIFICACIÓN QUÍMICA.

Las reacciones de síntesis utilizadas para producir los polímeros pueden ser dirigidas casi a voluntad, con esto se pueden controlar los parámetros más importantes de las macromoléculas, como la naturaleza química y copolimerización, longitud de cadena, distribución de peso molecular, grado de ramificación y cristalinidad.

Estos parámetros inciden directamente en el comportamiento físico, químico y de procesamiento de los plásticos obtenidos por síntesis (**figura 6**).

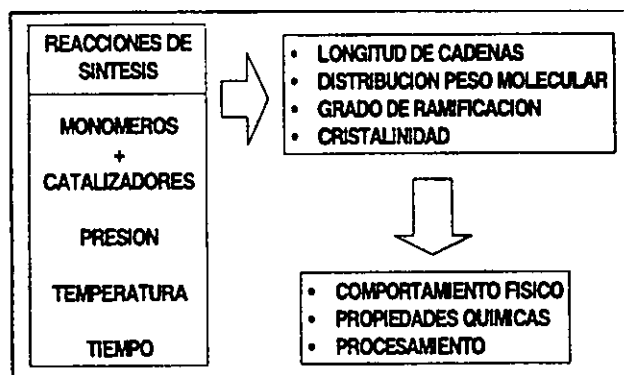
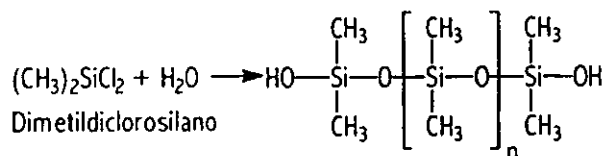


Figura 6 Modificación química de polímeros.

Hidrólisis.

También se ha denominado reacción en la humedad. Un ejemplo de esta se encuentra en las siliconas, polímeros resistentes al calor, los cuales están formados por átomos de silicio y oxígeno alternados. Muchas siliconas modificadas se encuentran disponibles con diferentes sustituyentes orgánicos y estructuras moleculares, estas son utilizadas en aplicaciones tan variadas como recubrimientos, adhesivos, selladores, elastómeros y productos moldeados. En el caso de algunas siliconas, el principal método de polimerización involucra una hidrólisis (**esquema 13**).



Esquema 13 Polimerización por hidrólisis para la obtención de siliconas.

Al continuarse la hidrólisis, por ejemplo en presencia de humedad, se obtiene la extensión de la cadena y el entrecruzamiento.

Esto se presenta particularmente cuando se utilizan intermediarios tipo uretano con grupos isocianato terminales, de esta forma, también extienden su cadena polimérica y se entrecruzan por reacción con la humedad.

El alcohol vinílico no existe como un monómero estable. El alcohol polivinílico puede ser preparado a partir del acetato de polivinilo por hidrólisis ácida o básica. Sin embargo, es más estable cuando se prepara por alcoholisis con metanol.

Copolimerización.

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

- Homopolímero.
- Copolímero.

Homopolímero.

Es un polímero obtenido de un solo tipo de monómero. La reacción para su obtención se lleva a cabo a través del uso de agentes químicos llamados iniciadores, por ejemplo: peróxidos orgánicos en determinadas condiciones de calor y presión (figura 7).

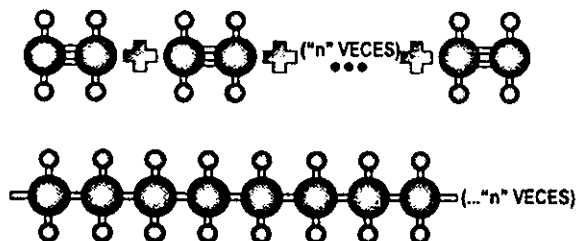


Figura 7 Polímero tipo homopolímero.

Copolímero.

Cuando en la polimerización participan dos o mas tipos de monómeros, se obtienen plásticos denominados copolímeros (figura 8).

De acuerdo con el arreglo que adquieren los diferentes monómeros en la cadena polimérica se tienen los siguientes tipos de copolímeros (figura 9):

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

Otras modificaciones químicas se pueden lograr mediante reacciones que alteran la estructura del polímero y por lo tanto sus propiedades.

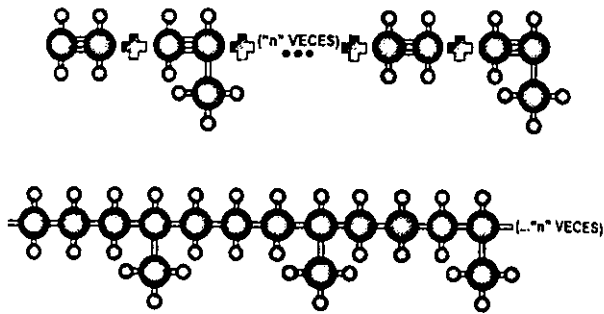


Figura 8 Polímero tipo copolímero.

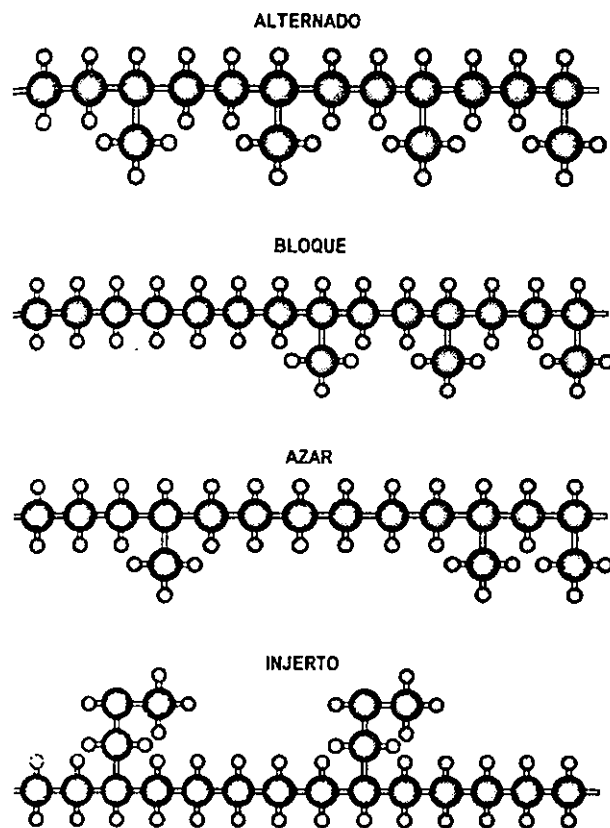


Figura 9 Tipos de copolímeros.

b) Modificación física.

Una de las modificaciones físicas para los plásticos es la fabricación de mezclas entre distintos polímeros. La mezcla es conocida como "Blend" o "Aleación" de polímeros.

Técnicamente una aleación es la unión de dos o más plásticos incompatibles. Cuando una mezcla está formada por polímeros incompatibles, se producen varias fases, mientras que la mezcla es generada al unir plásticos compatibles que forman una sola fase. En estos casos, para que la mezcla sea más o menos homogénea se agregan compatibilizadores.

Puede suceder que las mezclas de polímeros tengan propiedades especiales que ninguno de sus componentes posea y generalmente se buscan resultados de sinergia.

Algunos ejemplos de mezclas son:

- PEDB + PELBD
- PEBD + PELBD + EVA
- PET + PBT

Algunas aleaciones son:

- ABS + PC
- ABS + PVC
- PE + PS

Sistemas multipolímeros.

En general, las mezclas de dos polímeros diferentes no forman sistemas compatibles o miscibles en estado fundido o por dispersión. La mayoría forma un sistema de dos fases el cual normalmente ofrece pobres propiedades mecánicas excepto en circunstancias especiales, por ejemplo, cuando existe una fuerte adhesión interfacial entre las dos fases. Esta condición puede ser modificada mediante la adición de un tercer polímero que se adhiere bien a ambas fases o por el uso de copolímeros de injerto o de bloque apropiados.

Mezclas de polímeros.

Tanto las mezclas de polímeros miscibles como las no miscibles son conocidas y comercializadas en el mercado. Uno de los ejemplos más conocidos lo constituye la mezcla de poliestireno y polioxido de fenileno (PPO).

El PPO es un polímero de ingeniería tenaz y resistente a la temperatura pero difícil de procesar. La mezcla con poliestireno muestra una sinergia en el sentido de que es mucho más fácil procesar que el PPO y a la vez es mucho más tenaz y resistente a la temperatura que el poliestireno. Dentro de los ejemplos mejor conocidos de mezclas inmiscibles, a menudo llamadas aleaciones, se incluye el poliestireno de grado impacto y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).

El poliestireno impacto se produce al disolver un elastómero sintético, generalmente butadieno, en el monómero de estireno para posteriormente polimerizarlo.

Entonces, se produce la separación de fases y la estructura es controlada para tener una fase continua de poliestireno con partículas de hule dispersas, las cuales por si mismas tienen inclusión de poliestireno.

En el caso ABS, las inclusiones de butadieno existen como una fase continua de copolímero de estireno-acrilonitrilo. Las moléculas del elastómero son polimerizadas por injerto al copolímero de estireno-acrilonitrilo con la finalidad de mejorar la adhesión interfacial.

Redes de polímero interpenetradas.

Conocidas en inglés como IPN "Interpenetrating Polymer Networks", son relativamente una nueva clase de sistema multipolimérico y consiste en dos redes de polímeros independientes, las cuales se encuentran interpenetradas. Para su obtención se requiere un polímero A ligeramente entrecruzado, el cual reacciona con un segundo monómero B y con el agente entrecruzamiento; entonces se produce la polimerización de B. Alternativamente se pueden escoger A y B de forma que polimericen por diferentes mecanismos. Un ejemplo de lo anterior es la polimerización de una mezcla de estireno-divinilbenceno, la cual polimeriza por radicales libres junto a una red polimérica de uretano, la cual se forma por un mecanismo de pasos.

En la técnica de IPN normalmente se produce la separación de fases, pero la estructura restringe fuertemente el tamaño del dominio de cada fase. En este tipo de redes también se aprecian nuevas propiedades sinérgicas, que permiten obtener las ventajas de cada uno de los polímeros que las conforman. Otros procesos de modificación física consisten en aumentar el ordenamiento de las moléculas. Esto se puede lograr mediante un proceso de "orientación" y el "estirado" durante el proceso de transformación del plástico.

Por ejemplo algunos productos de plástico como láminas, película o cuerpos huecos como botellas sopladas, se someten a un estiramiento durante el proceso de la fabricación, aplicándoles esfuerzos cuyo efecto consiste en el alineamiento de las macromoléculas en estado termoplástico, preferentemente en la misma dirección del estirado. Con esta operación se aumenta la resistencia mecánica, transparencia y barrera de gases.

c) Modificación con aditivos.

El hecho de incorporar aditivos antes de la transformación de los plásticos, es una práctica necesaria. En realidad, un plástico es un polímero que posee pequeñas cantidades de otras sustancias como son catalizadores y emulsificantes. Posteriormente es necesario utilizar aditivos que tienen el objetivo de mejorar propiedades y facilitar la transformación, por ejemplo pigmentos, estabilizadores, lubricantes y cargas. Las funciones de los aditivos y la cantidad de éstos son muy grandes y en la actualidad representan un papel muy importante para que los productos terminados de plástico cumplan con las especificaciones que el mercado demanda.

3.1.5 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN.

Polimerización en masa.

El monómero líquido se polimeriza por la acción del calor en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. El medio de reacción se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse, como ocurre en el caso del acetato de vinilo. Si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero se produce su precipitación, como ocurre con el acrilonitrilo. Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, es decir, cadenas poliméricas con muy variados pesos moleculares, ya que la masa al hacerse más viscosa, dificulta la agitación y el calentamiento uniformes. Además, las reacciones de polimerización, al ser exotérmicas, producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo.

Sin embargo, el método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde, como se hace con la lámina de polimetacrilato de metilo.

Con los monómeros de bajo punto de ebullición, por ejemplo el cloruro de vinilo, la polimerización en masa se realiza a bajas temperaturas. En otros casos se realiza bajo presión, como en el caso del polietileno de baja densidad, que se lleva a cabo por encima de la temperatura crítica del etileno, entre 150 y 250 °C y a presiones de 1,000 a 1,500 atm.

Polimerización en solución.

Este proceso permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución genera polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación. Además tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción por el punto de ebullición bajo, por lo que se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de reacciones muy exotérmicas.

Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta como en el caso de adhesivos y barnices. En otros casos, cuando se ha llevado a cabo la reacción el producto de la polimerización se precipita formando un polvo fino que puede aislarse cuando se evapora el disolvente. La distribución del peso molecular es angosta, se forma por un gran número de cadenas largas y por lo tanto, posee mayores propiedades mecánicas. El método de condensación interfacial es un caso especial de polimerización en solución.

Por ejemplo, la reacción de un haluro de ácido con un glicol o una diamina procede rápidamente hasta un alto peso molecular si es llevada a cabo en la interfase entre dos fases líquidas, cada una conteniendo uno de los reactivos.

Típicamente la polimerización se realiza en una fase acuosa conteniendo la diamina o el glicol y un ion aceptor ácido que se coloca como una capa a temperatura ambiente, sobre una capa orgánica que contiene el cloruro del ácido. El polímero se forma en la interfase y puede ser separado como una película continua o filamento.

Este método ha sido aplicado para la síntesis de poliamidas, poliuretanos, poliureas, polisulfonamidas, y ésteres de polifenilo, siendo particularmente útil en la preparación de polímeros que son inestables a las condiciones de temperatura que se requieren en un proceso por pasos.

Polimerización en suspensión.

En esta técnica, el monómero es dispersado en un medio acuoso en forma de pequeñas gotas, de 0.1 a 1.01 mm de diámetro, por medio de una agitación vigorosa. Este método es utilizado extensivamente para la polimerización vía radicales libres de monómeros vinílicos. Se agrega entonces un iniciador soluble en el monómero y la polimerización se inicia en cada gota. Generalmente se adiciona un material que funciona como recubrimiento protector de las gotas, por ejemplo, alcohol polivinílico; esto previene que las gotas se aglomeren durante la etapa intermedia de la reacción, en la cual están compuestas por una mezcla pegajosa de monómero y polímero.

La fase acuosa continua facilita la remoción del calor que se produce por la reacción exotérmica. Por otra parte, la polimerización por suspensión ofrece la ventaja de que el polímero se obtiene en forma de pequeñas esférulas, las cuales son fácilmente recolectadas y secadas. El polímero que se obtiene se encuentra relativamente libre de contaminantes y no hay consideraciones relacionadas con la recuperación de solvente.

La polimerización en dispersión no acuosa es una técnica muy cercana a la polimerización en suspensión, pero a su vez relacionada con la polimerización en emulsión; en esta técnica, muy aplicada a monómeros vinílicos se deben considerar los siguientes aspectos:

- Los monómeros son solubles en la fase continua, la cual es usualmente un solvente alifático.
- El monómero que polimeriza es precipitado de la solución como una "semilla" o partícula muy fina, de 1 a 5 micrones, la cual es estabilizada por un copolímero de injerto estabilizador. Este polímero de injerto estabilizador contiene cadenas con partes solubles en la fase continua, por ejemplo, ácido 12-hidroxi esteárico, o acrilato de laurilo, unidas a la terminación de poliácrilato o polimetacrilato, estas últimas compatibles con el polímero base.

- La clave de la polimerización subsecuente de las “semillas” está en que el crecimiento continuo de las mismas depende de la cantidad de monómeros cargada en el reactor.
- Considerado que las condiciones de operación estén altamente optimizadas, particularmente en lo relacionado al nivel de estabilización de los monómeros, no ocurre nucleación adicional de las partículas y se pueden obtener distribuciones uniformes de tamaño de partículas muy uniformes, en el rango de 2 a 19 micrómetros.

Polimerización en emulsión.

En este importante proceso de polimerización el monómero es dispersado en agua conteniendo un agente tensoactivo, usualmente del 3 al 6% de la carga par formar una emulsión. Tal dispersión es estable y su existencia no depende de una agitación continua. Esta técnica es extensivamente utilizada para la polimerización vía radicales libres de polímeros dienos, por ejemplo polímeros de emulsión de acetato de vinilo y los ésteres de acrilato y metacrilato, así como sus respectivos interpolímeros.

Esta polimerización presenta la gran ventaja de sustituir por agua los costosos disolventes utilizados como medio de dispersión. Los monómeros, al ser normalmente insolubles o muy poco solubles en agua, se emulsionan con agentes emulsificantes. Estos agentes emulsificantes son: jabones alcalinos, oleatos de amonio, aceites y alcoholes grasos sulfonados y sulfonatos de sodio. Eventualmente también se realiza la polimerización en presencia de coloides protectores como el alcohol polivinílico y la metilcelulosa, reguladores de tensión superficial como alcoholes aromáticos y alifáticos, así como aminas, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso, como es el agua oxigenada, persulfatos y perboratos. Al inicio de la polimerización por emulsión, se encuentran tres componentes en el sistema:

- Gotas relativamente grandes de monómero, de 1 a 2 micrómetros de diámetro, estabilizadas por moléculas de surfactantes alrededor de la periferia.
- Agregados o micelas de 50 a 100 moléculas de surfactantes adheridos a monómero, con un diámetro de aproximadamente 0.01 micrones.
- La fase acuosa conteniendo algunas moléculas de monómero y de iniciador, el cual originará radicales libres.

La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotitas de monómero. El creciente número de las cadenas tiene lugar, muy probablemente, en el interior de las gotitas de monómero-polímero, incluso, las reacciones de terminación se efectúan en ellas. En otros términos, las gotitas emulsionadas del monómero puro no servirán más que de reserva de monómero. Este será cedido al medio acuoso o a las gotitas de monómero-polímero a medida que el monómero polimeriza.

Efectivamente, existe una disminución del tamaño de las gotitas de monómero a medida que aumenta el volumen de las de polímero.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente en ciertas aplicaciones. Es posible también evaporar este látex y obtener un polímero sólido, eventualmente en forma de polvo. La polimerización en emulsión ha presentado un gran desarrollo técnico, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros como son los copolímeros butadieno-estireno. Sin embargo, tiene el inconveniente de generar polímeros difíciles de separar de las impurezas, correspondientes a los materiales que facilitan emulsión, los cuales son agregados inicialmente en cantidades importantes al medio de reacción y forman capas absorbidas en los gránulos de gran superficie específica.

3.1.6 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS.

Propiedades.

La principal característica de los plásticos es su economía y versatilidad en propiedades. Esto se debe principalmente a su ligereza con respecto a otros materiales tradicionales, así como a los requerimientos de energía para su fabricación, que siempre serán menores a los de cualquier otro material. La fabricación involucra desde su obtención hasta su transformación y se considera que parte de esta energía puede ser recuperada cuando se quema el material como energía calorífica, situación que no se presenta en el vidrio o el metal.

Propiedades físicas.

La estructura interna de los plásticos determina sus propiedades fundamentales y es la causa de las diferencias con otros materiales.

Por ejemplo, los plásticos tienen densidad más baja que otros materiales debido a que sus cadenas son más desordenadas, esto también provoca absorción de humedad, comportamiento que en muchos casos no es deseado debido a que afecta el procesamiento del material. La absorción de humedad depende también de la polaridad de cada plástico, así los materiales no polares absorben muy poca humedad y los materiales polares presentan valores elevados de absorción de humedad. Esta estructura también afecta la transparencia de los plásticos. Donde si la estructura es completamente desordenada, es decir amorfa, el material es transparente y si la estructura presenta mayor ordenamiento, es decir es cristalina, el material es translúcido.

Otra propiedad que está determinada por esta estructura es la permeabilidad, donde si la estructura del plástico es compleja o muy cristalina el material presentará elevadas propiedades de barrera y por el contrario si la estructura es amorfa la barrera será baja y permitirá el paso de algunos gases.

Esta cualidad es importante sobre todo en el sector envase donde se requerirá que para algunas aplicaciones, como en el envase de bebidas no se permita el paso de CO_2 o como en el empaquetado de carnes y quesos, se impida el paso de N_2 y O_2 .

Propiedades mecánicas.

Cuando se compara la estructura de los plásticos con cualquier otro material se comprueba que el vidrio o el metal presentan una estructura más compacta y con cristales más cerrados, esto en consecuencia provoca que aunque presenten mayor resistencia mecánica, también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear. La diferencia radica en que los plásticos tienen una estructura molecular y el metal y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los plásticos presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor, dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo y modificación de propiedades por efecto de la temperatura.

También se presenta un comportamiento de deformación y recuperación interna de los plásticos, la cual confiere una cualidad llamada memoria, que en algunas ocasiones ayuda a piezas sometidas a impactos a recuperar su forma, pero que en otros casos provoca problemas para su uso, como en la película de polipropileno que al torcerse sobre un dulce para envolverlo se destuerce, desenvolviendo el producto envasado. Sin embargo, las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación.

De esta forma mediante la orientación o biorientación de películas o botellas, se incrementa su resistencia a la tensión, al impacto y sus cualidades de barrera. Este comportamiento se debe a las fuerzas de enlace presentes en los plásticos, donde algunos de ellos pueden ser sometidos a esfuerzos sin fracturarse y por el contrario mejoran algunas de sus cualidades.

Propiedades térmicas.

Los plásticos en general son malos conductores del calor, por lo tanto se consideran aislantes, sin embargo, cada uno de ellos presenta diferente comportamiento en sus propiedades cuando son expuestos al calor de acuerdo con su estructura propia. Los plásticos termofijos se presentan quebradizos a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, no presentan reblandecimiento ni fusión y ligeramente por debajo de la temperatura de descomposición pierden parcialmente su rigidez. Por el contrario, los termoplásticos si reblandecen, funden y sus propiedades mecánicas se modifican paulatinamente con respecto al tiempo. Este grupo de materiales primero presentan un reblandecimiento, que se considera la transición del estado sólido al estado termoelástico, posteriormente se incrementa la movilidad de las moléculas hasta llegar a un estado completamente fundido donde el material es transparente.

Esta zona limita con la temperatura de descomposición del material. Debido a su estructura molecular los termoplásticos presentan dilatación volumétrica con el aumento de temperatura, modificándose este comportamiento cuando se encuentran formulados con cargas y refuerzos.

Propiedades eléctricas.

Debido a que los plásticos no poseen electrones libres móviles, no conducen electricidad y por lo tanto también se convierten en materiales aislantes de la misma. Es por esta razón. Que se emplean en el recubrimiento del cable y alambre, así como en clavijas y carcasas para equipo eléctrico y electrónico, así como en aparatos electrodomésticos.

Propiedades químicas.

Al ser la estructura de los plásticos molecular y no atómica, se consideran materiales inertes frente a la mayoría de sustancia líquidas, sólidas y gaseosas comunes, presentando mejores propiedades químicas que el papel, madera, cartón y metales, siendo superados únicamente por el vidrio. Sin embargo, los plásticos continúan presentando desarrollos y aún cuando algunos materiales puedan ser afectados por algunas sustancias químicas, día con día se desarrollan modificaciones donde la resistencia de estos materiales aumenta aún en condiciones extremas de presión, humedad o intemperie, factores que aceleran el proceso de degradación de los plásticos.

3.1.7 CLASIFICACIONES.

Los polímeros pueden ser clasificados en función de muy variados parámetros, desde el origen de los mismos hasta los métodos de obtención utilizados en su manufactura. Sin embargo, los principales factores por los que se pueden clasificar son por: Origen, comportamiento térmico, conformación física, polaridad y consumo.

Por su origen.

Una clasificación de los polímeros que permite dividirlos en dos grandes grupos es considerar las materias primas que fueron utilizadas para su obtención, de esta forma quedan agrupados los polímeros en naturales y sintéticos.

Polímeros naturales.

Este grupo incluye la madera, las fibras naturales, como el algodón, la seda y el hule natural. También existen otros polímeros naturales de importancia económica y tecnológica cada vez mayor, como lo son las proteínas y los biopolímeros, que se obtienen del maíz, el trigo y otros cereales.

Por otra parte, hay combinaciones muy importantes de polímeros naturales y sintéticos como son los aglomerados de madera, formados por celulosa unida por adhesivos sintéticos o muchos tipos de llanta que están formadas por mezclas físicas de hules sintéticos y naturales.

Polímeros sintéticos.

Los polímeros sintéticos están relacionados con la conversión química del petróleo, el gas natural, el carbón y otras fuentes de hidrocarburos. La materia prima más importante para la fabricación del plástico es el petróleo, ya que de él se derivan los productos que originan diferentes tipos de plásticos. La extracción del petróleo se efectúa en plataformas marinas o en torres de perforación ubicadas en la superficie del suelo ya que el mismo se encuentra en el subsuelo, continental o submarino y a profundidades muy variables.

Los restos de animales prehistóricos y sobre todo la vegetación de aquella época, al ser sometida a altas presiones a través de millones de años, formaron el petróleo, que es una sustancia compuesta de la cual se obtienen las materias primas para la fabricación de los plásticos: Del petróleo se destilan diferentes productos como son gasoil, diesel, naftas y asfalto como residuo. Las naftas se transforman mediante un proceso térmico llamado cracking en una mezcla de etileno, propileno, butileno y otros hidrocarburos ligeros, consideradas materias primas para la síntesis de diferentes polímeros. En particular, el etileno es una de las materias primas clave para los plásticos y de él se obtienen, por reacción con diferentes compuestos el estireno y cloruro de vinilo, que a su vez son materias primas para otros plásticos.

La polimerización permite convertir hidrocarburos de bajo peso molecular, como benceno y etileno, en macromoléculas, mediante el uso de catalizadores, presión y temperatura controladas. Los polímeros representan solo el 2% del consumo del petróleo crudo a nivel mundial mientras que otros sectores como detergentes, solventes, combustibles, fertilizantes y gasolina consumen mucho mayor porcentaje.

Así mismo, la polimerización es un proceso de bajo consumo de energía, comparado con los procesos de conversión de los metales en sus respectivos productos terminados. Los plásticos reciclados todavía representan valores mas bajos en el consumo de energía involucrada en su fabricación. Es importante mencionar que también otras materias primas para la fabricación de plásticos sintéticos, son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtiene la celulosa.

Todas las materias primas mencionadas tienen en común el contener carbono e hidrógeno. Aunque también pueden estar presentes el oxígeno, nitrógeno, azufre o cloro.

Por su comportamiento térmico.

En función del comportamiento que presentan los polímeros al ser sometidos a procesos de transformación y por lo tanto, a diferentes temperaturas, estos pueden ser clasificados como:

- Termoplásticos: a) Amorfos y b) Cristalinos.
- Termofijos.
- Elastómeros: Termofijos y termoplásticos.

Para su análisis deben considerarse tres niveles de temperatura:

- Tg.- Temperatura de transición vítrea. Por debajo de ésta, el plástico es rígido y quebradizo como el vidrio y en temperaturas superiores, el material adquiere mayor flexibilidad y elasticidad.
- Tm.- Temperatura de fusión. Sólo los plásticos cristalinos presentan una temperatura de fusión, por arriba de ésta pasan a su estado líquido.
- Td.- Temperatura de descomposición. El plástico se degrada.

La **figura 10** muestra gráficamente el diferente comportamiento frente al calor de distintos polímeros y en comparación con el agua. Se puede observar que los plásticos amorfos no presentan punto de fusión específico (Tm), siendo precisamente la temperatura de transición vítrea (Tg) la que marca el inicio de punto de reblandecimiento del material. Los plásticos cristalinos generalmente muestran una Tg a temperaturas bajo 0 °C y la temperatura de fusión varía dependiendo de la composición química de cada polímero y peso molecular.

Los plásticos termofijos no presentan punto de fusión ni de transición vítrea y el incremento de la temperatura los puede llevar hasta su descomposición. Una sustancia de estructura simple como el agua muestra puntos claramente definidos entre los diferentes estados, sólido, líquido y gas, a diferencia de los plásticos, en los cuales el estado ocurre en rangos de temperatura.

Termoplásticos.

Un termoplástico es un material sólido que posee gran estabilidad a temperatura ambiente y que se convierte en un líquido viscoso a temperaturas superiores, pero donde el cambio puede ser reversible. Debido a su alto peso molecular, los plásticos nunca se convierten en fluidos ligeros, es decir alcanzar una baja viscosidad.

Es importante distinguir que el cambio de sólido a líquido, comúnmente llamado fusión puede significar dos mecanismos enteramente diferentes en dos clases de termoplásticos. Una clase será referida como "termoplásticos amorfos" (figura 11) y la otra como "termoplásticos cristalinos" (figura 12).

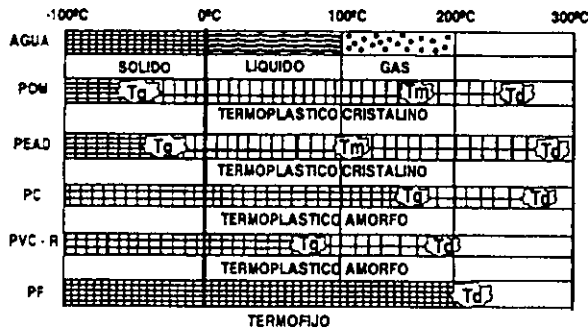


Figura 10 Comportamiento térmico de los polímeros.

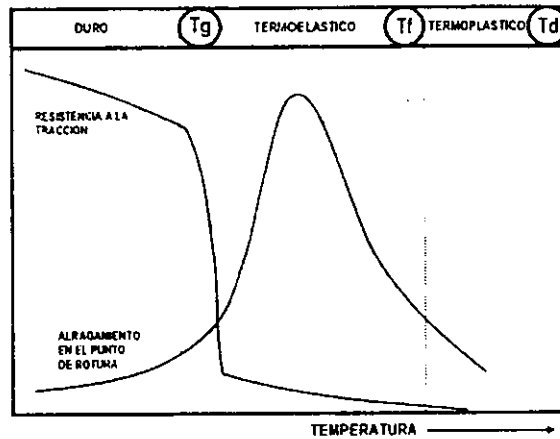


Figura 11 Comportamiento térmico de los plásticos amorfos.

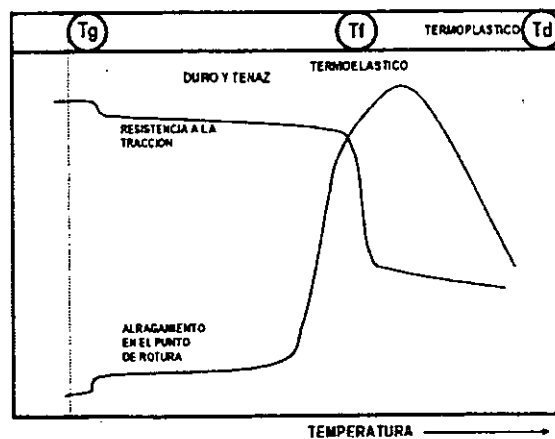


Figura 12 Comportamiento térmico de los plásticos cristalinos.

Están formados por cadenas lineales o poco ramificadas unidas mediante fuerzas intermoleculares o puentes de hidrógeno en estado sólido. Dentro de este tipo de polímeros están el polietileno, el pvc y el polipropileno. Los termoplásticos se caracterizan por transformarse de sólido a líquido y viceversa por acción de calor se disuelven o se hinchan al contacto con solventes. En estado semilíquido pueden deformarse de manera permanente después de aplicar una fuerza. Esto se debe a que sus macromoléculas se liberan o se sueltan unas de otras y pueden deslizarse entre sí, con la aplicación de calor. A temperatura ambiente pueden ser blandos o duros, frágiles y rígidos. Su comportamiento se deriva de la misma estructura molecular, ya que las moléculas tienen forma de cadena abierta o de hilos.

La capacidad de los termoplásticos de reblandecerse o fundirse tiene sus ventajas y desventajas. Por ejemplo, pueden moldearse al calor, es decir, una lámina o un tubo pueden pasar a un estado elástico, similar al de una goma blanda y adquirir una nueva forma después enfriarla en un molde. Además los termoplásticos pueden soldarse y sus desechos son reciclables. Las desventajas consisten en que el reblandecimiento provocado por el calor limita sus temperaturas de uso, sobre todo cuando se someten a la acción simultánea de fuerzas mecánicas. Un termoplástico ideal puede ser sometido repetidas veces a un proceso térmico como extrusión o moldeo sin que sus propiedades físico-químicas varíen.

Por ejemplo, un termoplástico puede ser moldeado por inyección a partir de gránulos de resina virgen y las piezas defectuosas pueden ser regranuladas y mezcladas con resina virgen adicional, obteniéndose piezas que son duplicados virtuales de las obtenidas con resina virgen; Este proceso puede ser repetido varias veces, cada vez más, debido a la inclusión de nuevos aditivos estabilizadores del proceso.

En otros términos, el polímero puede ser ablandado y fundido idealmente, pero no modificado en forma permanente por la aplicación de calor durante el procesamiento. De acuerdo con su estructura molecular, los termoplásticos se dividen en amorfos y cristalinos.

a) Amorfos.

Los termoplásticos amorfos se caracterizan porque sus moléculas filamentosas y ramificadas están en completo desorden. Como puede verse en la **figura 13**, este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son transparentes o translúcidos generalmente.

b) Cristalinos.

El orden molecular de los plásticos cristalinos es relativamente bueno. En él se aprecia cierto paralelismo dentro de los filamentos moleculares y sus ramificaciones son más cortas.

El ordenamiento en los tramos de macromoléculas paralelas equivale al ordenamiento de átomos o moléculas en forma de cristales, los cuales se oponen al paso de la luz provocando una apariencia lechosa o translúcida.

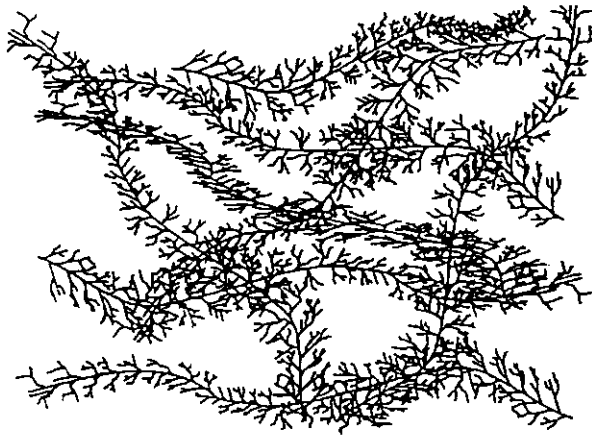


Figura 13 Arreglo molecular de los plásticos amorfos.

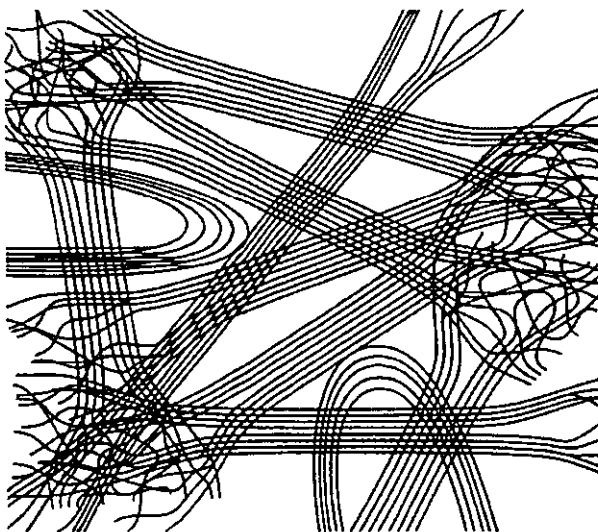


Figura 14 Arreglo molecular de los plásticos cristalinos.

Termofijos.

La definición más simple de un plástico termofijo es que son materiales rígidos que presentan una estructura compleja tipo red, generada por una reacción no reversible entre dos o más componentes, la cual tiene lugar durante el proceso de moldeo. Las reacciones involucradas pueden ser activadas por temperatura, mezclado o por catálisis y los procesos de moldeo son distintos a los procesos de los termoplásticos.

Al quemarse simplemente carbonizan o se degradan en otras sustancias. Existen diversos tipos de sistemas de resinas termofijas orientados principalmente a la industria de adhesivos, pinturas y recubrimientos.

Son plásticos que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas. Se obtienen por reticulación de productos líquidos de bajo peso molecular, lo cual puede ocurrir por aplicación de calor o por reacción de varios componentes, normalmente el polímero termocurable más un agente de entrecruzamiento a temperatura ambiente.

Estos polímeros están reticulados en todas direcciones y debido a su estructura no son moldeables plásticamente, no funden y resisten elevadas temperaturas, no pueden ser disueltos y muy raramente se hinchan.

A temperatura ambiente, los materiales son generalmente duros y frágiles, es decir, quebradizos por su estructura molecular en forma de red. Debido a que no funden, no pueden reprocesarse como los termoplásticos, sin embargo sus residuos pueden molerse y destinarse para cargas de otros plásticos o asfalto.

Todos los hules vulcanizados son polímeros termofijos, usualmente, se requiere calor extremo para alcanzar elevadas velocidades de curado en las complejas mezclas de hule, pero existen algunos vulcanizados a temperatura ambiente, por ejemplo, el hule silicona.

El hule natural se comporta como un termoplástico mientras no se agreguen agentes de curado, se ablanda, se hace pegajoso con el calor del medio ambiente, pero una vez vulcanizado, el hule natural es un termofijo y solo solventes muy fuertes pueden ablandarlo, por un proceso de absorción e hinchamiento.

Un esquema de cómo se arreglan las moléculas en este tipo de plásticos se muestra en la **figura 15**.

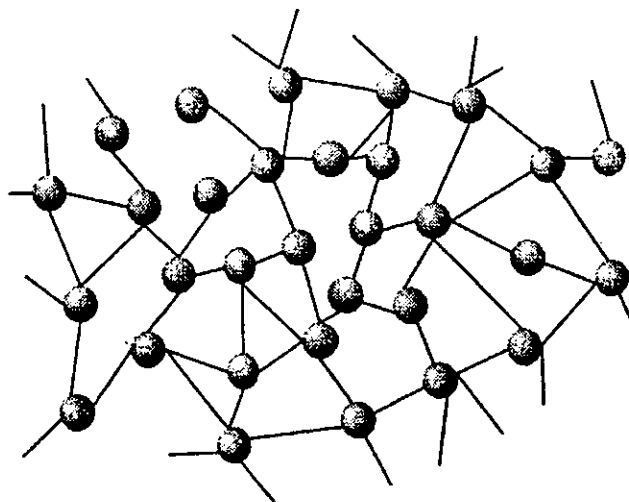


Figura 15 Arreglo molecular de los plásticos termofijos.

Por su uso.

Los polímeros se emplean para cinco aplicaciones principales:

- Plásticos.
- Fibras.
- Elastómeros.
- Recubrimientos.
- Adhesivos.

Los plásticos, se definen como polímeros o resinas que han sido moldeados, por lo general bajo presión. El moldeo se puede hacer mediante procesos como extrusión, inyección, vaciado, moldeo, laminado, espumado, soplado y muchos otros métodos. Sin embargo, el término plástico tiene significado especial en este contexto y no se debe emplear para referirse a los polímeros en general. Los módulos, al igual que otras propiedades de los plásticos, varían de una forma considerable según sus aplicaciones: Por ejemplo, para moldear, calandrear o extrusionar una película delgada u hoja, es necesario que el material tenga bajo módulo para que la hoja sea flexible. Por otra parte, la manufactura de una botella para blanqueador requiere un polímero rígido; mientras más rígido mejor, siempre y cuando no sea quebradizo, para que las paredes puedan ser delgadas y se ahorre material.

Los elastómeros, son materiales elásticos que recuperan casi totalmente su forma original después de liberar alguna fuerza que se encuentre aplicada sobre ellos. Son insolubles y pueden fundirse mediante aplicación de calor, es decir, pueden descomponerse químicamente cuando se calientan más allá de su temperatura máxima de servicio.

La extensibilidad, imprescindible en los elastómeros, no se necesita en los plásticos, aunque esa importante que exista en cierto grado para que el trabajo de ruptura sea lo suficientemente alto y el plástico resista la torsión y el impacto. En general, las propiedades de los plásticos son intermedias entre las de los elastómeros y las de las fibras.

Para que *las fibras* puedan tejerse o enlazarse con el fin de formar prendas dimensionalmente estables, es necesario que no cedan demasiado. Deben tener un módulo elevado y baja extensibilidad. Las fibras deben ser resistentes para que no puedan "jalarse los hilos", es decir, deben tener cohesión molecular y módulo elevados, propiedades muy relacionadas con la fuerza tensil y la cristalinidad.

Es más difícil generalizar por lo que respecta a los *recubrimientos* de superficies y *adhesivos*, en comparación con otros grupos. Los recubrimientos deben tener alta extensibilidad y módulo bajo para aplicarse a superficies de hule suave. Por otra parte, un recubrimiento para placa fenólica al horno deberá tener baja extensibilidad y módulo elevado.

La propiedad que deben tener, tanto los recubrimientos como los adhesivos, es una alta adhesión, y es difícil mantener está y conservar simultáneamente un nivel razonable de la propiedad diametralmente opuesta, cohesión.

Además, los recubrimientos deben tener resistencia a la abrasión. Por lo general, los recubrimientos y adhesivos suelen tener módulos bajos, de un nivel intermedio con respecto a los elastómeros y los plásticos. Deben tener cierto grado de extensibilidad, en especial cuando se van a emplear en sustratos dimensionalmente inestables, como la madera. Por consiguiente, se deduce que los recubrimientos y adhesivos suelen tener baja cristalinidad.

Por su conformación física.

Si las macromoléculas poliméricas son imaginadas como largas ramificaciones de cadenas que son capaces de unirse en ciertos ángulos por conexiones en "T" podrían dibujarse sistemáticamente varias combinaciones de las mismas. Las diferencias entre cada tipo son mostradas en la **figura 16** y corresponden a diferencias en conformación, un criterio más para clasificar los polímeros. La conformación más simple es la lineal, la cual presentan los termoplásticos lineales, basados en la polimerización por adición de grupos vinilo (CH_2), al referirse a este tipo de polímeros se hace con el término "cadenas rectas". Actualmente, aun el más simple de todos el PEAD no es exactamente lineal, ya que los enlaces presentan un ángulo de 109.5° y debido a que existe libre rotación de cada uno de estos enlaces, la cadena completa puede presentar diferentes conformaciones, desde estar enrollada o superpuesta sobre si misma, o estar entrelazada con otras moléculas.

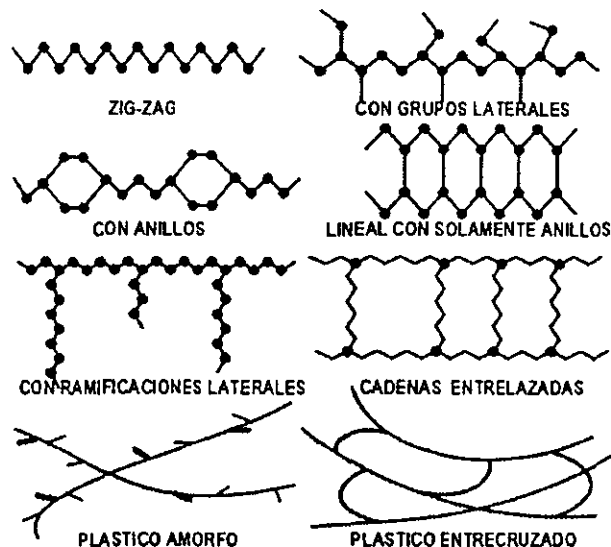


Figura 16 Conformación típica de polímeros.

En otro ejemplo, el PEBD comercial puede presentar en su cadena y de forma irregular ciertas ramificaciones u otros grupos químicos introducidos durante su polimerización.

Si las cadenas colaterales pueden unirse mediante enlaces covalentes a otras cadenas vecinas, se forman redes entrecruzadas. Aún las cadenas poliméricas de estructuras termoplásticas no entrecruzadas pueden presentar una variedad de apariencias, dependiendo de la longitud y regularidad de los espacios que se presenten entre sus cadenas colaterales.

Otra variación que pueden presentar los polímeros en cuanto a su conformación y que afecta a los polímeros lineales con diferentes sustituyentes es el estereoisomerismo. Un estereoisómero es el efecto que se desarrolla en un compuesto que posee la misma fórmula que un compuesto de referencia, pero diferente orientación o ubicación de algunos de sus átomos en el espacio. Por ejemplo, el polipropileno (PP), el cual presenta un grupo metilo colgante cada dos átomos de carbono de su cadena lineal, ofrece tres variaciones o estereoisómeros (figura 17).

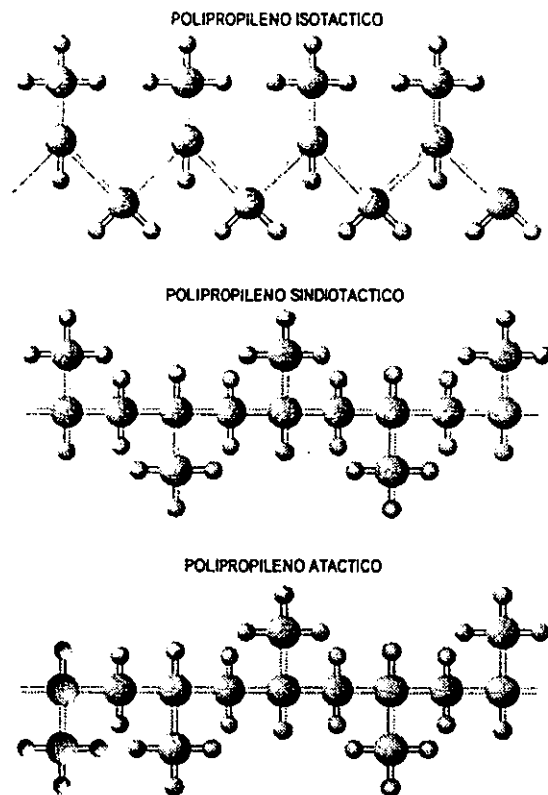


Figura 17 Estereoisomerismo del polipropileno.

El polipropileno "isotáctico" que presenta los grupos metilo siempre del mismo lado del plano de la molécula.

El polipropileno "sindiotáctico" que presenta los grupos metilos estrictamente alternados con respecto al plano.

El polipropileno "atáctico" en el cual la ubicación de los metilos con respecto al plano es totalmente aleatoria, no existiendo orden alguno.

Por su polaridad.

La polaridad de los compuestos orgánicos se debe al desplazamiento de los electrones compartidos entre los átomos de dos distintos elementos que constituyen la molécula, debido principalmente a la diferencias de número atómico. El par de electrones compartido es atraído con mayor fuerza por el átomo que presente mayor carga en el núcleo. A medida que aumenta la polaridad, aumentan también los valores de las propiedades como absorción de agua, resistencia mecánica, dureza, rigidez, cristalinidad y resistencia a la deformación por calor, resistencia a solventes y aceites minerales, permeabilidad al vapor de agua, adhesividad y adherencia sobre piezas metálicas (**figura 18**). Por otro lado, cuando la polaridad aumenta, disminuyen las propiedades de dilatación térmica, poder de aislamiento eléctrico, tendencia a acumular cargas electrostáticas, permeabilidad a gases no polares O_2 , N_2 , y CO_2 .

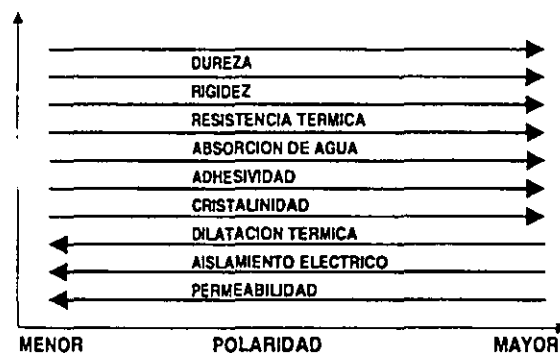


Figura 18 Variación de propiedades por efecto de la polaridad.

Ejemplos de esta clasificación son:

- Alta polaridad: Poliamidas, poliuretanos, ésteres de celulosa, polifluoruro de vinilo, polifluoruro de vinilideno y plásticos termofijos.
- Polaridad media: Policloruro de vinilo, estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo-butadieno-estireno y sus copolímeros, termoplásticos tipo ester, poliamidas.
- Polaridad baja: Copolímeros de etileno y ésteres insaturados (EVA), etileno-tetrafluoroetileno, polióxido de fenileno.
- No polares: Politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno y poliestireno.

Los dipolos pueden anularse por efectos direccionales. Un ejemplo de ello es el grupo C-H dentro del conjunto H-C-H, que no contribuye a la polaridad ya que están en estado opuesto y se anulan. Esto se explica debido a que el polietileno y el politetrafluoroetileno no son polares.

Por su consumo.

Aunque resulta un poco subjetiva, la clasificación por consumo agrupa a los plásticos de acuerdo a su importancia comercial y sus aplicaciones en el mercado. En la **figura 19**, se muestra una pirámide, donde de acuerdo con esta clasificación en la base se encuentran los plásticos de mayor consumo denominados commodities, seguidos de los versátiles, técnicos y especialidades.

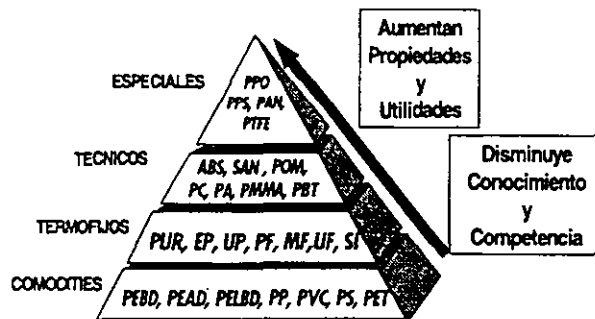


Figura 19 Clasificación de plásticos por consumo.

Comodities.

Los plásticos más utilizados que tienen buenas, aunque no sobresalientes propiedades y su precio es de un nivel moderado se conocen como commodities donde se incluyen el polietileno, PVC, polipropileno, poliestireno y PET.

Versátiles o termofijos.

Existe también un grupo de plásticos intermedio en consumo que se caracteriza por requerir alta versatilidad para el diseño de productos, principalmente en aspectos de apariencia, color y forma. Debido a que requieren procesos especiales para su transformación en esta clasificación también se distingue el grupo de los termofijos. Incluye plásticos como poliuretano, silicón, resinas poliéster, fenólicas, melaminas y epóxicas. Estos plásticos han tomado un lugar importante por sus diversas características, sobre todo en aplicaciones con cargas y refuerzos, en las que adquieren una gran resistencia mecánica, química y ligereza.

Técnicos o de ingeniería.

El término "técnicos" o de "ingeniería", se usa para aquellos plásticos que presentan un alto desempeño funcional con un excelente conjunto de propiedades como resistencia mecánica y límites de temperatura elevados.

Estos suelen ser más caros y en este grupo se incluyen a las poliamidas, poliacetales, policarbonato y poliéster termoplástico.

Especialidades y composites.

Los polímeros denominados como “especialidades” normalmente son asociados con una o más propiedades sobresalientes, por ejemplo, bajo índice de fricción, elevada resistencia dieléctrica y sobre todo un elevado precio, por lo que ocupan el menor porcentaje en el consumo global de plásticos. Los “composites” son materiales termoplásticos y/o termofijos reforzados con fibra de vidrio, carbono y aramídica, para proveerles de mejores propiedades. De hecho, han sido la base para la industria aeroespacial, automotriz e investigación nuclear.

3.1.8 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS.

Los polímeros han tenido gran aplicación en campos tales como la adhesión, biomateriales, recubrimientos de protección, fricción, desgaste, composites, dispositivos microelectrónicos y tecnología de película delgada. En general, las propiedades de superficie especiales tales como, la composición química, rugosidad, cristalinidad, grado de lubricación, densidad de entrecruzamiento, etc., son requeridas para estas aplicaciones. Los polímeros de manera muy frecuente, no poseen las propiedades de superficie necesarias para estas aplicaciones. Sin embargo, tienen excelentes propiedades físicas y químicas de bulto, son baratos y fáciles de procesar. Por estas razones, las técnicas de modificación que convierten estos materiales baratos en productos terminados con alto valor han comenzado a jugar un papel importante en la industria del plástico. En años recientes, se han desarrollado varios métodos para el tratamiento superficial y a su vez modificación de las propiedades físicas y químicas de las propiedades de los polímeros, sin afectar las propiedades de bulto. Estos tratamientos han sido aplicados para llevar a cabo los siguientes propósitos:

1. Producir grupos funcionales en la superficie para interacciones específicas con otros grupos funcionales.
2. Incrementar la energía superficial.
3. Incrementar la hidrofobicidad o hifrofilicidad.
4. Mejorar la reactividad química.
5. Introducir entrecruzamiento superficial.
6. Remover capas superficiales débiles o contaminantes.
7. Modificar la morfología de la superficie mediante el incremento o decremento de la cristalinidad superficial o rugosidad.
8. Incrementar la conductividad eléctrica superficial.

En el presente trabajo, solo analizaremos la funcionalización de superficies poliméricas, mediante procesos de radiación y las posibles aplicaciones de estos materiales en óptica no lineal de segundo orden.

3.1.9 POLÍMEROS FUNCIONALES.

El término "polímero funcional", significa una amplia área de la ciencia e ingeniería de polímeros, dedicada al diseño, síntesis y estudio de materiales macromoleculares de creciente sofisticación estructural y útil complejidad para un amplio rango de procesos químicos, fisicoquímicos y biomédicos.

Las tecnologías emergentes, son aquellas que incluyen nuevos desarrollos, los cuales satisfacen las necesidades de las industrias convencionales y actuales, pero que se extienden a las anticipadas y especulativas industrias del futuro. El uso de los polímeros funcionales para las tecnologías de emergencia, representan una de las más activas áreas de investigación y desarrollo, a través de los campos de la química, física, ciencias de la vida y tecnologías relacionadas. Los polímeros funcionales son un área interdisciplinaria y fascinante de investigación.

Los polímeros funcionales –materiales poliméricos de ciertas funciones prácticas– son omnipresentes. Nosotros estamos rodeados de estos polímeros en nuestra vida diaria y la calidad de nuestra vida ha sido mejorada dramáticamente con el uso de estos polímeros funcionalizados. Por ejemplo, los materiales poliméricos que son compatibles con nuestro cuerpo tienen aplicaciones en el campo de la medicina, en implantes, suturas y piel artificial por nombrar algunos.

Los modernos géneros electrónicos, no serían posibles sin los polímeros funcionales. La fotónica, esta nueva área de la tecnología, encuentra en los materiales poliméricos funcionalizados, una materia prima de gran valor.

La invención de estos importantes materiales poliméricos, esta basada en intensivos esfuerzos de investigación.

Desde la primera generación de resinas de intercambio iónico y membranas, el desarrollo de la química y tecnología de polímeros funcionales ha tenido un notable progreso en años recientes. Por ejemplo existen estudios relacionados con la preparación y diseño de varias enzimas y modelos de ácido nucleico, los cuales han avanzado de manera dramática, de igual manera el desarrollo de la tecnología necesaria para utilizar estos polímeros es de gran interés.

Los polímeros funcionales, en un sentido amplio, encuentran numerosas aplicaciones en muchos campos de la ciencia y tecnología modernas, incluyen una gran variedad de materiales poliméricos y un buen número de plásticos de ingeniería.

Estos sistemas poliméricos frecuentemente exhiben más y mejores propiedades si se procesan como un agregado polimérico. Por ejemplo los polímeros orgánicos con dobles enlaces policonjugados consisten de estructuras especiales que son conocidas como "metales sintéticos", los cuales muestran una alta y sustancial conductividad electrónica ya sea en forma de fibra o en forma de película. Por otro lado, materiales cerámicos con propiedades tales como la elasticidad, han sido preparados recientemente por técnicas de síntesis orgánica.

Recientemente, los materiales poliméricos microporosos así como las microcápsulas, han comenzado a interesar en una gran variedad de campos industriales, no solo en la industria química en general, sino también en las industrias farmacéuticas, biomédicas y de la electrónica. Por ejemplo, algunas resinas que contiene flúor son importantes, particularmente, como un biomaterial durable y seguro.

Las membranas microporosas, hechas de polímeros vinílicos han comenzado a aplicarse como separadores o filtros de oxígeno concentrado a partir del aire y para manufacturar grados ultra-altos de agua para la industria de los semiconductores. Otros tipos de polímeros vinílicos microporosos han comenzado a usarse como materiales altamente hidrofílicos en los campos de los cosméticos e higiene ambiental.

La ciencia y tecnología requerida para la preparación de microcapsulas a partir de diferentes materiales poliméricos naturales y sintéticos han tenido progresos notables. Son usados en varios campos por su propiedad de poder solidificar líquidos, de aislar compuestos reactivos, de remover color, olor y toxicidad, así como para regular y controlar la liberación de los compuestos incluidos. La inmovilización de enzimas y el gran desarrollo de medicamentos poliméricos están jugando un papel por demás importante.

Además, las resinas altamente absorbentes de agua y aceite son interesantes. Estas, han tendido un rápido desarrollo en años recientes, mediante el injerto y entrecruzamiento de polímeros hidrofílicos.

Existen materiales poliméricos transparentes con funciones ópticas, algunos son biocompatibles, como el poli(2-hidroxietilmetacrilato), el cual sirve como material para lentes de contacto suaves. Las fibras ópticas plásticas son también ampliamente utilizadas como sustituyentes de dispositivos de vidrio y cuarzo en varios campo de la tecnología, especialmente en la ciencia de la comunicación.

3.1.10 METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.

En la determinación de la naturaleza de una sustancia desconocida es necesario someterla a ciertas pruebas o ensayos, las cuales son capaces de suministrar información valiosa que va desde estructura molecular hasta características físicas de tal sustancia.

La caracterización de compuestos orgánicos es una gran herramienta en la verificación de los resultados obtenidos, pues consta de diversos métodos los cuales suministran un conjunto de datos que auxilian en la conclusión del objetivo. Existen diferentes métodos tanto en la caracterización de polímeros, como en la de compuestos orgánicos.

Ya que la caracterización de compuestos obtenidos fue de acuerdo a los métodos que estuvieron al alcance, estos se emplearon para la caracterización de los copolímeros de injerto, de acuerdo a la flexibilidad de cada técnica. Las fuentes de caracterización usadas fueron:

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es un análisis termodinámico el cual sirve para observar las transiciones físicas que sufre el material al irse calentando a un flujo constante de calor, con este análisis se pueden observar cambios de estructura cuando la muestra de un polímero u otro compuesto se comparan con otro material el cual se encuentra sometido a un proceso similar de calentamiento, pero que no sufre ninguna reacción conforme se va calentando.

En este análisis un circuito de temperaturas medias mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x -y, al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperatura compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia.

En la **Figura 21**, se puede observar una curva característica correspondiente a este tipo de análisis para un polímero.

Prácticamente todos los procesos químicos y físicos involucran cambios de entalpía ó calor específico, por lo cual el DSC es una herramienta de gran importancia en la determinación de las temperaturas de transición de un polímero. El rango de operación de tales equipos es de -200°C a 750°C .

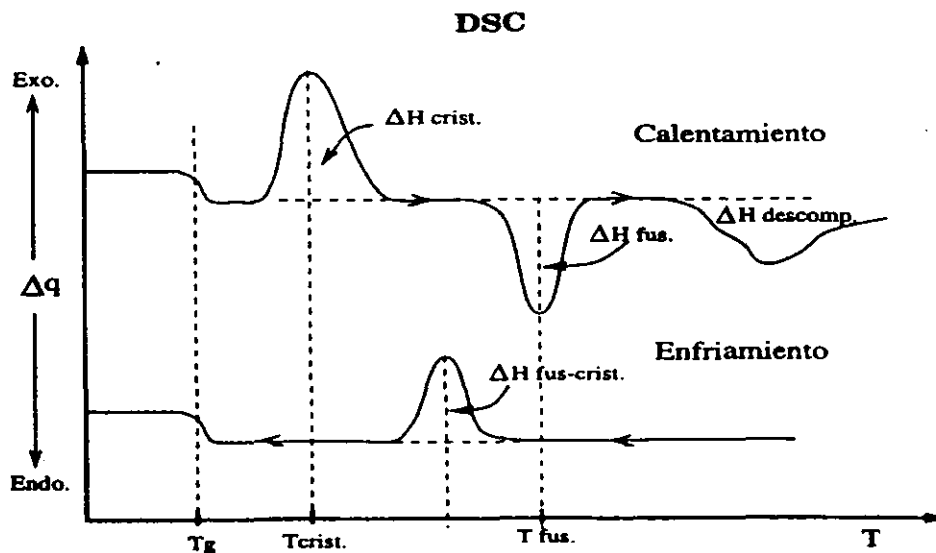


Figura 21 Gráfica típica de DSC para un polímero.

3.2 LUZ Y OPTICA LINEAL ⁽¹⁴⁾.

3.2.1 LA NATURALEZA DE LA LUZ

Desde hace 300 años, nuestra comprensión de la luz se ha basado en dos modelos: el modelo de partícula y el modelo de onda. El modelo de partícula fue encabezado por Isaac Newton durante el siglo XVII, considerando a la luz como una corriente de corpúsculos o partículas que transportan energía. Un modelo alternativo de onda fue propuesto por Christian Huygens, un contemporáneo de Newton.

Durante el siglo XIX, experimentos realizados por Thomas Young, Augustin Fresnel y otros, establecieron la validez del modelo de onda de la luz, más allá de cualquier duda y el modelo de partícula fue olvidado hasta los principios del siglo XX, cuando Albert Einstein, lo uso para explicar el efecto fotoeléctrico. De acuerdo con esta teoría, unos paquetes sin masa de energía de luz (similares a los corpúsculos de Newton), son absorbidos por los átomos, estas partículas son conocidas como fotones.

Los científicos consideran a la luz como un fenómeno de naturaleza dual, parte partícula y parte onda. En algunos experimentos, la naturaleza de onda predomina, en otros es la naturaleza de partícula la cual predomina. La naturaleza dual de la luz es un ejemplo de dos modelos complementarios aparentemente en conflicto.

La luz como una onda.

El mundo esta lleno de ondas, ondas de sonido, ondas de luz, ondas de agua, ondas de radio, rayos X y otras. Casi todas las comunicaciones dependen de ondas de algún tipo. A pesar de que las ondas de luz, son bastante diferentes de las ondas de sonido y de las ondas de mar, todas las ondas poseen ciertas características en común.

Una de estas características es que pueden transportar energía e información de un lugar a otro a través de un medio, pero el medio en si, no es transportado. Una perturbación, o cambio en una cantidad física ocurre a lo largo de la propagación de la onda. En el caso de las ondas de sonido, las presión en el aire cambia ligeramente a medida que la onda pasa, en el caso de las ondas de luz la perturbación es un cambio en los campos eléctrico y magnético (electromagnético). En cualquier caso el ambiente regresa a su estado original, una vez que la onda ha pasado.

Todas las ondas pueden ser reflejadas, refractadas o difractadas. Todas las ondas tienen energía y pueden transportar dicha energía de un punto a otro. Las ondas de diferentes tipos se propagan a diferentes velocidades. Las ondas de luz y de radio viajan a 3×10^8 m/s, mientras que las ondas de sonido viajan a 343 m/s, las ondas de agua son aún más lentas viajan solo pocos en metros por segundo.

Las ondas de luz y de radio pueden viajar millones de millas a través del espacio vacío, mientras que las ondas de sonido requieren de algún medio (sólido, líquido o gas), para su propagación.

Ondas armónicas.

La forma más simple de onda es la armónica (**figura 1**), cuyo desplazamiento con respecto al tiempo tiene una forma senoidal:

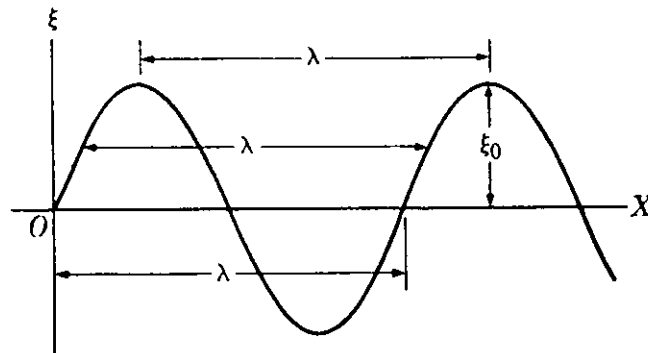


Figura 1 Onda armónica

Este desplazamiento de la onda puede ser representado por una ecuación de la forma:

$$\xi = \xi_0 \text{sen}[2\pi(x/\lambda - t/T)]$$

La constante ξ_0 , se llama amplitud de la onda, representa el máximo valor del desplazamiento. La constante λ , se llama longitud de onda y es igual a la distancia entre dos máximos sucesivos, o crestas. Entonces, se ve que el desplazamiento se repite así mismo cuando x se incrementa por un múltiplo entero de λ . El tiempo que le toma a la onda recorrer una distancia igual a su longitud de onda se llama **periodo T**. Podemos relacionar a la longitud de onda λ y al periodo T , a través de la velocidad de fase:

$$v = \lambda / T$$

Se puede expresar la función de onda armónica en una forma más conveniente definiendo otras dos cantidades, **el número de onda k** y la **frecuencia angular ω** :

$$K = 2\pi / \lambda$$

$$\omega = 2\pi / T$$

De este modo podemos describir la ecuación de la siguiente forma:

$$\xi = \xi_0 \text{sen}(kx - \omega T)$$

La frecuencia de una onda armónica es igual al número de veces que una cresta (o cualquier otro punto de la onda) pasa por un punto fijo cada segundo. La frecuencia se relaciona con el periodo en la forma:

$$F = 1 / T$$

La unidad más común para F es seg^{-1} , o hertz (Hz). La unidad correspondiente para T es el seg.

Ondas electromagnéticas.

Supongamos que en cierta región del espacio existe un campo magnético B, variable en el tiempo. Consideremos, por ejemplo, el campo que existe entre los polos de un imán, cuyas espiras son alimentadas por un generador de corriente alterna como se observa en la **figura 2**. Este campo B, al ser generado por una corriente alterna, será un campo oscilante, es decir, su magnitud y sentido variarán en forma periódica en el transcurso del tiempo. Entonces, como hay variación en el campo magnético, en los alrededores del electroimán aparecerá un campo eléctrico inducido E. A su vez, este campo variará en el tiempo, y también generará un campo magnético inducido. Este último también variable originará otro campo eléctrico inducido, y así sucesivamente. De manera que se puede tener la propagación, en el espacio, de una alteración o perturbación constituida por los campos variables E y B, y que es radiada en todas direcciones desde el electroimán. En la misma figura se ilustra la radiación de estos campos, mostrando también los vectores E y B en un punto dado, y la velocidad v con la cual se propagan a través del espacio.

Esta perturbación electromagnética, al propagarse presenta todas las características de un movimiento ondulatorio. Por lo tanto la radiación electromagnética experimentará reflexión, refracción, difracción e interferencia, exactamente como sucede con todas las ondas. Por este motivo, la perturbación constituida por la propagación de campos eléctricos y magnéticos ha recibido el nombre de **radiación electromagnética**.

En la **figura 3** se representa una onda electromagnética que se propaga hacia la derecha. Esta constituida por los campos E y B que oscilan en forma periódica, de manera similar a los puntos de una cuerda en la cual se propaga una onda mecánica. Como se aprecia en la figura, los vectores E y B son perpendiculares entre sí, y ambos normales a la dirección de propagación de la onda.

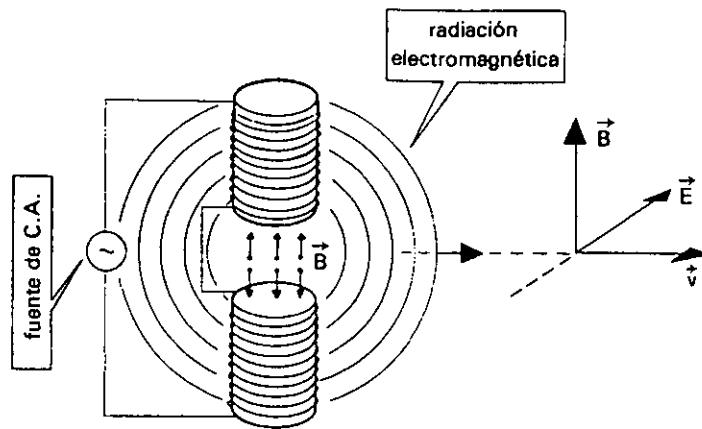


Figura 2 La propagación en el espacio, de una perturbación constituida por los campos variables E y B, se denomina onda electromagnética.

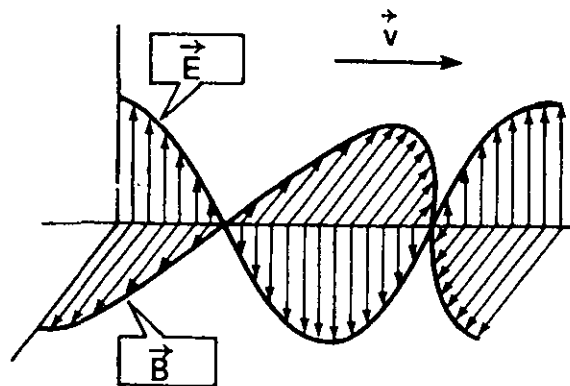


Figura 3 Onda electromagnética que se propaga a la derecha.

Es importante destacar que, al contrario de las ondas mecánicas (por ejemplo: el sonido), una onda electromagnética no necesita de un medio material para propagarse. Como un campo eléctrico y un campo magnético pueden establecerse en un espacio inmaterial, es claro que una onda electromagnética podrá propagarse en el vacío.

Una onda se propaga en el vacío (o en el aire) con una velocidad igual a $v = 3.0 \times 10^8$ m/s.

Por otro lado el establecimiento de la naturaleza electromagnética de la luz, vino a unificar la óptica y el electromagnetismo. Por lo tanto, puesto que los fenómenos luminosos tienen su origen en fenómenos electromagnéticos, la óptica se puede considerar como una rama del electromagnetismo.

La luz como una partícula: El fotón.

El efecto fotoeléctrico, descubierto en 1887 por Heinrich Hertz, sugirió que la luz puede comportarse como partículas de energía. Hertz observó que una chispa eléctrica puede saltar más fácilmente a través del aire existente entre dos esferas metálicas pulidas, si una de ellas era iluminada con luz ultravioleta. La luz ultravioleta es capaz de expulsar electrones de la esfera y con esto originar la descarga de chispa. Después se descubrió que la luz visible puede producir el mismo efecto si incide sobre una placa de metal en el vacío.

En 1905, Einstein explicó el efecto fotoeléctrico mediante el uso del concepto de la cuantización energética. "Partículas de luz", cada una transportando una energía hf ($E = hf$), son capaces de transportar energía a los electrones para que estos puedan escapar de la superficie del metal. La constante $h = 6.6 \times 10^{-34}$ js, es llamada la constante de Planck, y f es la frecuencia de la luz. Los cuantos de luz fueron llamados posteriormente **fotones**.

3.2.2 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gamma de frecuencias o de longitudes de onda y pueden clasificarse por según su principal fuente. La clasificación no tiene límites precisos, ya que fuentes diferentes pueden producir ondas en intervalos de frecuencia superpuestos parcialmente.

La clasificación habitual del espectro electromagnético es la siguiente:

Ondas de radiofrecuencia.

En 1887, Heinrich Hertz consiguió generar y detectar ondas electromagnéticas. Su transmisor era esencialmente una descarga oscilante a través de un disruptor (una forma de dipolo eléctrico oscilante). Como antena receptora, usó un circuito eléctrico abierto de alambre con una bola de latón en un extremo y una punta fina de cobre en el otro. Una pequeña chispa visible entre los dos extremos indicaba la detección de una onda electromagnética incidente. Las ondas usadas por Hertz se clasifican en el rango de radiofrecuencias que se extienden desde unos pocos Hz hasta 10^9 Hz (λ , desde varios kilómetros hasta 0.3 m aproximadamente. Éstas son emitidas generalmente por una variedad de circuitos eléctricos. Por ejemplo, la corriente alterna de 60 Hz que circula en las líneas eléctricas radia con una longitud de onda de 5×10^6 m o unas 3×10^3 millas.

A 1 MHz (10^6 Hz) un fotón de radiofrecuencia tiene una energía de 6.62×10^{-28} J o 4×10^{-9} eV, una cantidad muy pequeña para ser medida.

Microondas.

La región de microondas se extiende desde unos 10^9 Hz hasta alrededor de 3×10^{11} Hz.

Las longitudes de onda correspondientes van más o menos de 30 cm a 1.0 mm. La radiación capaz de penetrar la atmósfera de la tierra oscila en menos de 1 cm hasta alrededor de 30 m. Las microondas tiene, por consiguiente, interés tanto para las comunicaciones de vehículos especiales como para la radioastronomía. En concreto, los átomos de hidrógeno neutro, repartidos sobre vastas regiones del espacio emiten microondas de 21 cm (1,420 MHz). Una gran cantidad de información acerca de la estructura de nuestra galaxia y otras se ha obtenido de esta particular emisión.

Las moléculas pueden absorber y emitir energía alterando el estado de movimiento de los átomos que las constituyen obligándolos a vibrar o girar. La energía asociada con ambos movimientos se cuantifica otra vez y las moléculas poseen niveles de energía vibracional y rotacional además de los debidos a sus electrones. Sólo las moléculas polares estarán sujetas a unas fuerzas por el campo eléctrico E, de una onda electromagnética incidente que las obligará a girar hasta alinearse. Solo ellas podrán absorber un fotón y realizar una transición rotacional hacia un estado excitado. Puesto que las moléculas pesadas no pueden girar alrededor fácilmente, podemos decir que su resonancia rotacional será de baja frecuencia. Por ejemplo, sabemos que las moléculas de agua son polares y si se exponen a una onda electromagnética, estas giraran, procurando permanecer alineadas con el campo eléctrico E. Por consiguiente, las moléculas de agua absorben eficaz y disipativamente la radiación de microondas a esta frecuencia o una similar. El horno de microondas (12.2 cm, 2.45 GHz) es una aplicación bastante obvia. Por otro lado, las moléculas no polares como el dióxido de carbono, el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno y el metano no pueden realizar transiciones rotacionales por absorción de fotones.

Hoy en día, las microondas se utilizan para cualquier cosa desde transmitir conversaciones telefónicas y televisión entre estaciones hasta para cocinar, desde pilotear aviones e identificar a los automovilistas que superen el límite de velocidad (por radar), hasta para estudiar los orígenes del universo, para abrir la puerta de un garaje y examinar la superficie de un planeta.

Los fotones en el extremo de baja frecuencia del espectro de las microondas tienen poca energía y se puede esperar que sus fuentes sean exclusivamente circuitos eléctricos. Emisiones de este tipo pueden, sin embargo, surgir de transiciones atómicas si los niveles de energía involucrados están muy cerca uno de otro. El estado fundamental aparente del átomo de cesio es un buen ejemplo. En realidad las transiciones entre ellos involucran una energía de solamente 4.14×10^{-5} eV. La emisión de microondas resultante tiene una frecuencia de 9.19×10^9 Hz. Ésta es la base para el celebre reloj de cesio, actualmente el estándar de la frecuencia y del tiempo.

Infrarrojo.

La región infrarroja se extiende aproximadamente desde 3×10^{11} Hz hasta alrededor de 4×10^{14} Hz. Como dice el nombre, esta banda de radiación electromagnética se halla justo debajo de la luz roja.

El infrarrojo, o IR, a menudo se subdivide en cuatro regiones: el IR cercano, es decir, cerca del visible (780-3000nm), el IR intermedio (3000 –6000 nm), el IR lejano (6000 – 15000) y el IR extremo (15000 nm – 1.0 mm). De nuevo es esta una división bastante flexible y no hay universalidad en la nomenclatura. La energía radiante en el extremo de las longitudes de onda grandes se puede generar usando bien sea osciladores de microondas o fuentes incandescentes (es decir, osciladores moleculares). En efecto, cualquier material irradiará o absorberá IR por agitación térmica de las moléculas que lo constituyen.

Las moléculas de cualquier objeto a una temperatura superior del cero absoluto (-273 °C) radiará IR aunque solo débilmente. Por otro lado, el infrarrojo se emite en una gran cantidad en un espectro continuo por cuerpos calientes, como calentadores eléctricos, carbón incandescente y los radiadores de casa normales: Aproximadamente la mitad de la energía electromagnética del sol es IR; la bombilla común radia realmente mucho más IR que la luz. Al igual que cualquier ser de sangre caliente, nosotros también somos emisores de infrarrojo. El cuerpo humano emite IR de manera débil empezando por alrededor de unos 3000 nm y llegando a un máximo de alrededor de 10,000 nm, desvaneciéndose después hacia el IR extremo y más allá con valores despreciables. Esta emisión se utiliza en los dispositivos electrónicos para apuntar por la noche así como por algunas serpientes peligrosas y sensibles al calor que tienden a ser activas por la noche.

Además de girar, una molécula puede vibrar de varias maneras distintas con sus átomos moviéndose en distintas direcciones respecto a los demás. No es necesario que la molécula sea polar; hasta un sistema lineal como el CO₂ tiene tres modalidades de vibración básicas y cierto número de niveles de energía, cada uno de los cuales puede ser excitado por fotones. La emisión vibracional asociada y los espectros de absorción están, por lo general, en el IR (1000 nm hasta 0.1 nm). Muchas moléculas disponen tanto de resonancias vibracionales como rotacionales en el IR y son buenos absorbentes; por esta razón a menudo el IR se denomina erróneamente “ondas de calor” (permaneciendo con la cara al sol, se siente como la energía térmica se va acumulando).

La energía radiante infrarroja se mide generalmente con un dispositivo que responde al calor generado en la absorción del infrarrojo por una superficie ennegrecida. Hay, por ejemplo, termopares, detectores neumáticos (por ejemplo, células Golay), piroeléctricos y bolométricos. Éstos a su vez, dependen de variaciones dependientes de la temperatura del voltaje inducido, del volumen del gas, de la polarización eléctrica permanente y de la resistencia respectivamente. El detector se puede acoplar por medio de un sistema de barrido a un tubo de rayos catódicos para producir una figura IR instantánea tipo televisión, denominado termógrafo (bastante útil para llevar a cabo un diagnóstico de toda clase de problemas, desde transformadores defectuosos hasta personas defectuosas). Se dispone también de películas fotográficas sensibles al IR (<1.300nm). Existen satélites espía IR que vigilan los lanzamientos de cohetes, satélites de recursos IR que buscan enfermedades de la cosecha y satélites astronómicos IR que exploran el espacio; existen misiles que “siguen el calor” y que son guiados por IR y telescopios IR que apuntan al cielo.

Pequeñas diferencias de temperatura de los objetos y sus alrededores derivan en emisiones características de IR que pueden utilizarse de muchas formas, desde la detección de tumores cerebrales y cáncer de mama hasta descubrir a un ladrón furtivo. Los láseres de CO₂ se utilizan ampliamente en la industria, especialmente para realizar cortes de precisión y tratamiento de calor porque son una fuente adecuada de potencia continua a niveles apreciables de 100 W y más. Sus emisiones de IR extremos (18.3 μm –23.0μm) son fácilmente absorbidas por el tejido humano, convirtiendo al rayo láser en un escalpelo sin derramamiento de sangre que cauteriza al cortar.

Luz.

La luz corresponde a la radiación electromagnética en la banda estrecha de frecuencias desde 3.84×10^{14} Hz hasta aproximadamente 7.69×10^{14} Hz. se produce generalmente por una nueva disposición de los electrones exteriores en los átomos o moléculas. En un material incandescente o en la esfera solar, los electrones están acelerados al azar y son sometidos a frecuentes colisiones. El ancho espectro de la emisión resultante se llama radiación térmica y es una fuente muy importante de luz. En contraste, si llenamos un tubo, con algún gas y pasamos una descarga eléctrica a través del mismo, los átomos dentro se excitarán y radiarán. La luz emitida es característica de los niveles de energía particulares de esos átomos y está formada por una serie de bandas o líneas de frecuencia bien definidas. Tal aparato se conoce como tubo de gas de descarga. Cuando el gas utilizado es el isótopo 86 del kriptón. Las líneas son particularmente estrechas. La línea rojo – naranja del Kr 86, cuya longitud de onda en el vacío es de 605.78 nm, tiene un ancho de solo 0.000047 nm o alrededor de 400MHz.

Newton fue el primero en reconocer que la luz blanca es realmente una mezcla de todos los colores del espectro visible.

El detector ojo-cerebro humano percibe como blanca una amplia mezcla de frecuencias, normalmente con aproximadamente la misma cantidad de energía en cada parte.

Los colores son las respuestas humanas fisiológicas y Psicológicas, en primer lugar, a las diversas regiones de frecuencias que se extienden desde aproximadamente 384 Thz ($1 \text{ THz} = 10^{12}\text{Hz}$) para el rojo, pasando por el naranja, amarillo, verde y azul hasta el violeta de aproximadamente 769 Hz. El color no es una propiedad de la luz en sí misma sino una manifestación del sistema de percepción electroquímico (ojos, nervio y cerebro). Para ser más específicos, no deberíamos decir "luz amarilla" sino más bien "luz que se ve como amarilla": Es de resaltar que una variedad de mezclas de distinta frecuencia puede originar la misma respuesta al color por el sensor ojo-cerebro. Un rayo de luz roja (con pico en 439 THz) que se superpone a un rayo de luz verde (con pico en 549 THz), resultará, increíblemente, en la percepción de la luz amarilla. Parece ser que el ojo-cerebro calcula el término medio de la entrada y "ve" amarillo. Por esta razón, la pantalla de un televisor de color puede funcionar con solo tres colores fosforescentes: rojo, verde y azul.

La luz es tan importante que ha dado lugar al desarrollo de un arma de la física aplicada, llamada óptica. La óptica trata de los fenómenos luminosos y la visión. Incluyendo el diseño de instrumentos ópticos. El campo de la óptica incluye actualmente, además de la región del espectro del visible, el infrarrojo y el ultravioleta, por la similitud entre su comportamiento.

Ultravioleta.

Cerca de la luz y justo detrás de ella en el espectro se halla la región ultravioleta (aproximadamente 8×10^{14} hasta unos 3×10^{16} Hz). Las energías de los fotones van de aproximadamente 3.2 eV hasta 100 eV. Los rayos ultravioleta o UV del sol tendrían entonces la energía suficiente para ionizar a los átomos en la atmósfera superior y así crear la ionosfera. Estas energías fotónicas son también del orden de magnitud de muchas reacciones químicas así que los rayos UV son importantes para desencadenar dichas reacciones. Afortunadamente el ozono absorbe en la atmósfera lo que, de otra manera sería un haz letal de UV solar. A longitudes de onda inferiores a 290 nm, el UV es germicida (se decir, mata a los microorganismos).

Los seres humanos no ven muy bien los UV, porque la córnea lo absorbe, especialmente a las longitudes de onda más cortas, mientras que el cristalino del ojo absorbe muy fuertemente después de 300 nm. Una persona a la que se le haya quitado un cristalino a raíz de una catarata puede ver el UV ($\lambda > 300$ nm).

Un átomo emite un fotón UV cuando un electrón realiza un salto largo hacia abajo desde un estado muy excitado. Por ejemplo, el electrón más exterior de un átomo de sodio puede pasar a niveles más elevados de energía hasta que se libera a 5.1 eV ionizándose. Si luego el ion se vuelve a combinar con otro electrón libre, este bajara rápidamente al estado fundamental, muy probablemente en una serie de saltos, cada uno resultante en la emisión de un fotón de 5.1 eV. También pueden generarse rayos UV más energéticos cuando los electrones más internos y estrechamente entrelazados de un átomo se excitan.

Los electrones de valencia desapareados de los átomos aislados puedan ser una fuente importante de luz coloreada. Sin embargo, cuando estos mismos átomos se combinan para formar moléculas o sólidos, los electrones de valencia se emparejan normalmente en el proceso de creación de enlaces químicos que mantienen unido todo el conjunto. En consecuencia, a menudo los electrones están más estrechamente ligados y sus estados excitados están más arriba en el UV. Hoy en día, existen películas fotográficas y microscopios ultravioletas, telescopios celestes UV en órbita y láseres ultravioleta.

Rayos X.

Los rayos X, tienen una frecuencia que se extiende desde aproximadamente 2.4×10^{16} Hz hasta 5×10^9 Hz, su longitud de onda es extremadamente corta, la mayoría son más pequeñas que un átomo.

Sus energías fotónicas (100 eV hasta 0.2 MeV) son lo suficientemente grandes para que los cuantos del rayo X puedan interactuar con la materia de uno en uno, según una modalidad claramente corpuscular, casi como balas de energía. Uno de los mecanismos más prácticos para la producción de los rayos X es la rápida desaceleración de partículas cargadas a alta velocidad. La amplia frecuencia resultante surge cuando un rayo de electrones energéticos se dispara hacia un blanco material, como una chapa de cobre. Las colisiones con los núcleos de Cu producen desviaciones del haz de electrones del rayo, que a su vez, radian fotones de rayos X.

Asimismo, los átomos del objetivo pueden ionizarse durante el bombardeo. Si esto se produjera a través de la extracción de un electrón interno estrechamente atado al núcleo, el átomo emitirá rayos X mientras la nube electrónica vuelve a su estado fundamental. Las emisiones cuantificadas resultantes son características del átomo, revelan su estructura de nivel energético y, por lo tanto, se denominan radiación característica.

La radiografía médica tradicional produce, por lo general, poco más que simples formas en lugar de lo que se entiende por imágenes fotográficas; no se han podido construir lentes útiles para rayos X. Los telescopios de rayos X en órbita nos han permitido mirar de otra forma al universo. Existen microscópicos de rayos X, cámaras de traza de rayos X de picosegundos, redes de difracción de rayos X e interferómetros mientras que los investigadores siguen adelante en la holografía de los rayos X.

Rayos gamma.

Se trata de las radiaciones electromagnéticas con la longitud de onda más corta y la energía más elevada (10^4 eV hasta unos 10^{19} eV), la cual es emitida por partículas que están sujetas a transiciones dentro del núcleo atómico. Un fotón individual de rayo gamma lleva tanta energía que puede detectarse con muy poca dificultad. Al mismo tiempo, su longitud de onda es tan pequeña que es extremadamente difícil observar cualquier propiedad ondulatoria.

En la sección de procesos de radiación, se tratará más ampliamente la radiación gamma.

Al observar la amplitud del espectro de la radiación electromagnética, podemos comprender fácilmente por qué sus diversas partes se comportan de manera diferente cuando se propagan a través de la materia. Por ejemplo, las ondas que tienen fotones de una energía comparable con las energías características de los electrones atómicos o de los átomos en las moléculas, interactuarán más fuertemente con los átomos y las moléculas; este es el caso de las radiaciones infrarroja, visible y ultravioleta. En general, la radiación de mayor longitud de onda, que lleva fotones de menor energía, interactúa de manera débil con la materia por baja capacidad de absorción; esto es lo que ocurre con las ondas de radiofrecuencia.

La materia también absorbe muy poco las ondas de alta energía o longitud de onda muy corta, como los rayos X y γ , pero sus efectos son más profundos, ya que no solo producen ionización atómica y molecular, sino también en muchos casos la fragmentación del núcleo.

La **figura 4** relaciona las diversas secciones del espectro electromagnético en función de la energía, la frecuencia y la longitud de onda.

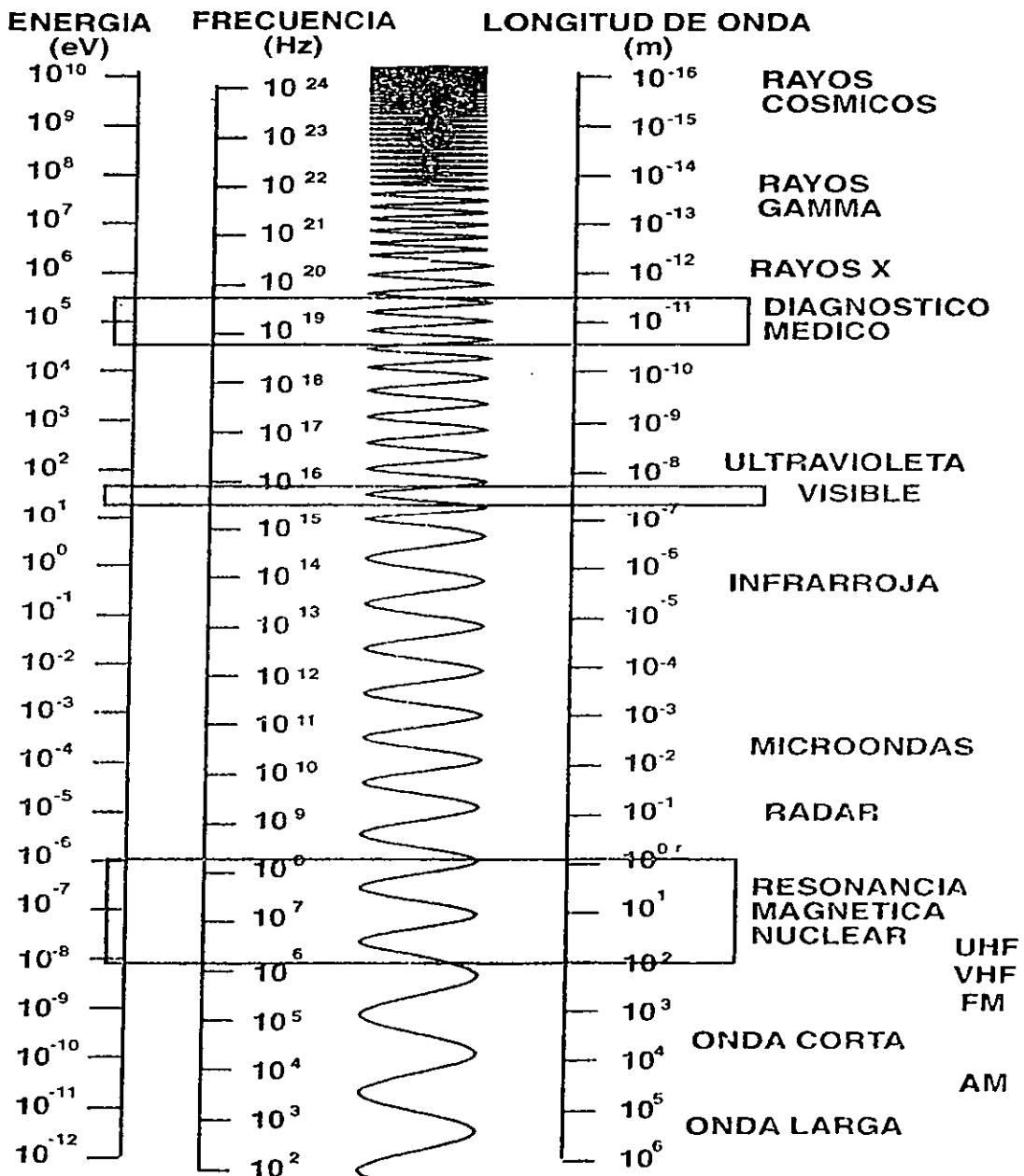


Figura 4 Espectro electromagnético.

3.3.3 ÓPTICA LINEAL

La óptica, es decir, el estudio de la luz y de los fenómenos luminosos en general, analiza a la luz desde el punto de vista del modelo ondulatorio, y se considera como lineal, cuando solo abarca la reflexión de la luz en la interfase entre dos medios y la refracción (desdoblamiento) de la luz cuando pasa de un medio a otro.

Reflexión de la luz.

Cuando un rayo de luz que se propaga en un medio topa con una frontera que conduce a otro medio, parte del rayo incidente se refleja en el primer medio. La **figura 5a** muestra algunos rayos del haz incidente que se refleja en una superficie lisa, similar a un espejo. Los rayos reflejados son paralelos entre sí. A la reflexión de la luz en una superficie lisa se le conoce como reflexión especular. Por otra parte, si la superficie reflectora es rugosa como en la **figura 5b**, la reflexión de rayos será en varias direcciones y se conoce como reflexión difusa.



Figura 5 Representación esquemática de a) reflexión especular, donde todos los rayos reflejados son paralelos entre si y b) reflexión difusa, donde los rayos reflejados se propagan en direcciones aleatorias.

La reflexión más importante para fines de estudio es la especular. Si consideramos un rayo de luz que se propaga en el aire y que incide con una inclinación sobre una superficie plana y lisa, como en la **figura 6**. Los rayos incidente y reflejado forman ángulos θ_1 y θ_1' , respectivamente, con una recta que se traza en forma perpendicular a la superficie en el punto donde el rayo incidente choca con la superficie. A esta recta se le llama normal a la superficie. Los experimentos han mostrado que el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia.

Refracción de luz.

Cuando un rayo que se propaga a través de un medio transparente se topa con una frontera que conduce a otro medio transparente, como en la **figura 7**, parte del rayo se refleja y parte entra al segundo medio.

El rayo que entra al segundo medio se desvía en la frontera, y entonces se dice que hay refracción. El rayo incidente, el rayo reflejado y el rayo refractado son todos coplanares.

El ángulo θ_2 , depende de las propiedades de los dos medios y del ángulo de incidencia; esta dependencia se expresa por la relación:

$$\text{sen } \theta_1 / \text{sen } \theta_2 = v_2 / v_1 = \text{constante}$$

donde v_1 es la rapidez de la luz en el medio 1 y v_2 es la rapidez de la luz en el medio 2, esta relación se conoce como la ley de Snell.

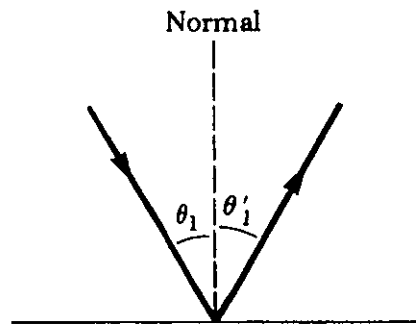


Figura 6 Ley de reflexión, $\theta_1 = \theta'_1$

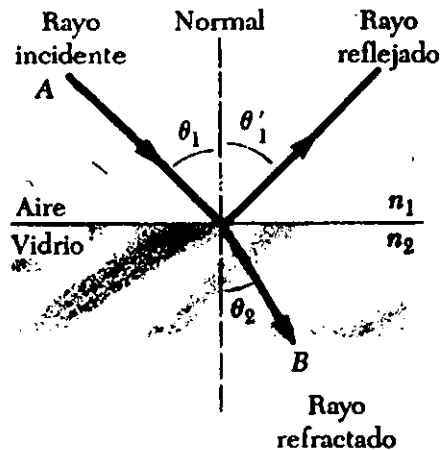


Figura 7 Un rayo incide oblicuamente sobre una superficie aire-vidrio. El rayo refractado se desvía hacia la normal puesto que $n_2 > n_1$ y $v_2 < v_1$.

Cuando la luz pasa de un material en el cual su rapidez es mayor a un material en donde su rapidez es menor, el ángulo de refracción, θ_2 , es más pequeño que el ángulo de incidencia, como se muestra en la figura 8a.

Si la luz pasa de un material donde se propaga en forma más lenta a uno en el cual se propaga con mayor rapidez, éste se desvía alejándose de la normal, como se muestra en la **figura 8b**.

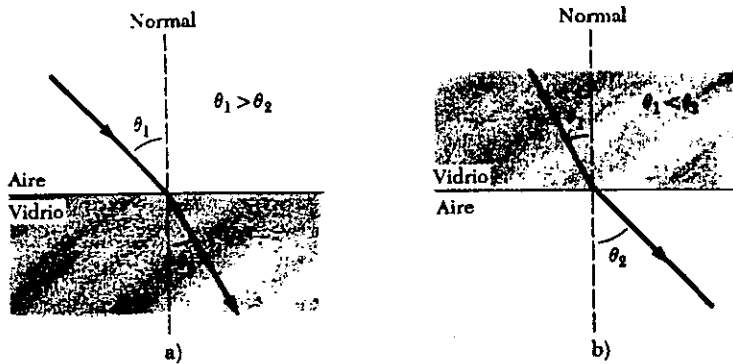


Figura 8 a) Cuando el rayo de luz pasa del aire al vidrio, su camino se desvía hacia la normal. b) Cuando el rayo pasa del vidrio al aire, su camino se desvía alejándose de la normal.

Cuando la luz se propaga en el aire, su rapidez es igual a 3×10^8 m/s, y su rapidez se reduce a aproximadamente 2×10^8 m/s cuando entra a un bloque de vidrio. Cuando la luz "reemerge" en el aire, su rapidez instantáneamente se incrementa a su valor original de 3×10^8 m/s.

Para poder comprender porque la luz se comporta de esta manera, podemos apoyarnos en la **figura 9**, la cual representa un haz de luz que entra por la izquierda a un pedazo de vidrio. Una vez dentro del vidrio, la luz puede toparse con un electrón ligado a un átomo, indicado por el punto A en la figura. Supongamos que la luz es absorbida por el átomo, lo cual ocasionará que el electrón oscile. El electrón oscilante actuará como una antena y radiará un haz de luz hacia el átomo localizado en el punto B, donde la luz es nuevamente absorbida por un átomo que se encuentra en ese punto. (Esta situación es análoga a una carrera de relevos en la cual la estafeta se pasa entre los corredores del mismo equipo).

Aunque la luz viaja de un átomo a otro con una rapidez de 3×10^8 m/s, el proceso de absorción y de emisión de la luz por los átomos es muy complejo. Sin embargo, el resultado final es que la rapidez de la luz en un tipo de vidrio es reducida a 2×10^8 m/s. Una vez que la luz emerge dentro del aire, las absorciones y emisiones cesan y su velocidad regresa al valor original.

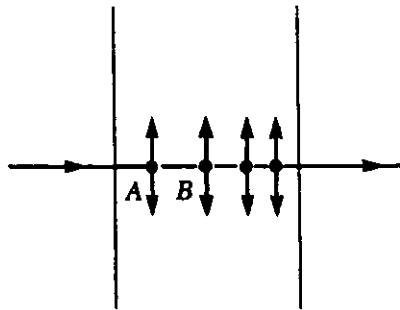


Figura 9 Luz que pasa de un átomo a otro dentro de un medio.

La ley de la refracción.

Cuando la luz pasa de un medio a otro, ésta se refracta debido a que la rapidez de la luz es diferente en los dos medios. En general, se encuentra que la rapidez de la luz en cualquier medio es menor que la rapidez de la luz en el vacío. En realidad, la luz se propaga con su máxima rapidez en el vacío. Se define al índice de refracción, n , de un medio como el cociente:

$$n = \text{rapidez de la luz en el vacío} / \text{rapidez de la luz en un medio} = c / v$$

De esta definición, se puede ver que el índice de refracción es una cantidad adimensional mayor que la unidad ya que v siempre es menor que c . Además, n es igual a la unidad en el vacío.

Cuando la luz viaja de un medio a otro, la frecuencia de la luz no cambia. Lo que si disminuye es la longitud de onda cuando pasa de un medio con bajo índice de refracción a uno con alto índice de refracción **Figura 10**.

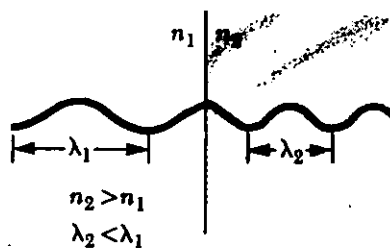


Figura 10 Disminución de la longitud de onda, al pasar la luz a un medio con mayor índice de refracción.

Esta igualdad en las frecuencias ha permitido describir la ley de Snell, en una ecuación más práctica:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2$$

3.3 ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN⁽¹⁵⁻¹⁸⁾.

En términos sencillos la óptica no lineal de segundo orden, es un fenómeno que se desea presenten los materiales plásticos, los cuales adquieren sus propiedades ópticas por medio del agregado de sustancias conocidas como cromóforos. El origen de estas propiedades ópticas es fácil de comprender: como la luz es una onda electromagnética, el paso de un haz luminoso puede afectar a los electrones del cromóforo. Los electrones perturbados crean una onda electromagnética propia, transfiriendo la energía de la luz original de molécula a molécula a lo largo de todo el material. Como resultado de este efecto cooperativo. La transmisión de luz se desacelera dentro del plástico y el haz emergente de la luz puede dejar orientado al material en una dirección distinta a la de entrada. Estas propiedades como ya vimos se describen por medio del índice de refracción. La aplicación de un campo eléctrico adicional al material produce como resultado final la capacidad de modificar la sensibilidad de los electrones a los haces de la luz y en consecuencia también poder cambiar su capacidad para alterar la velocidad y/o dirección del haz lumínico. A continuación se presenta un análisis mas detallado de ONL de segundo orden, haciendo una breve mención de los conceptos necesarios que nos permitan comprender la ONL.

3.3.1 MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE.

Ya que la materia está compuesta de cargas eléctricas, es conveniente analizar que sucede cuando esta se somete a un campo eléctrico. Consideremos un arreglo de cargas dispuesto en un dipolo eléctrico, este consiste en dos cargas de igual magnitud y sentido opuesto, $+q$ y $-q$, separadas por una distancia "d" (figura 1).

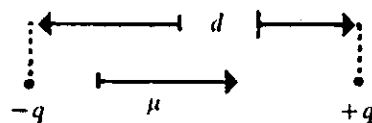


Figura 1 Dipolo eléctrico y momento dipolar.

El momento dipolar eléctrico, " μ ", se define como un vector que se dirige de la carga negativa a la carga positiva, con magnitud igual a:

$$\mu = qd$$

Existe una conexión entre el concepto eléctrico y la estructura de una molécula real. En una molécula diatómica del tipo A-B resulta lógico suponer que uno de los átomos tiene mayor afinidad por los electrones del enlace.

Debido a ello, en uno de los átomos existirá un déficit de carga electrónica y en el otro un exceso correspondiente (figura 2).

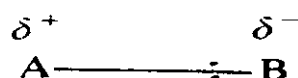


Figura 2 Si el átomo B tiene una mayor capacidad que A para extraer a los electrones del enlace, existirá un exceso de carga negativa B(δ^-) y un defecto en A (y por ende una carga positiva $\delta^+ = -\delta^-$). Tenemos un dipolo formado por las cargas δ^+ y δ^- separadas por una distancia d_{AB} .

En una molécula diatómica heteronuclear se presenta un momento dipolar de magnitud:

$$\mu_0 = \delta d_{AB}$$

Los momentos dipolares de moléculas pueden determinarse experimentalmente, lo mismo que sus distancias internucleares d_{AB} . De aquí que los desplazamientos de carga, δ , de un átomo a otro puedan conocerse.

Para moléculas poliatómicas puede obtenerse el momento dipolar total sumando los vectores del momento dipolar de cada enlace. En el agua, por ejemplo, donde el ángulo H-O-H es de 105° , el momento dipolar se obtiene mediante una suma vectorial (**figura 3**).

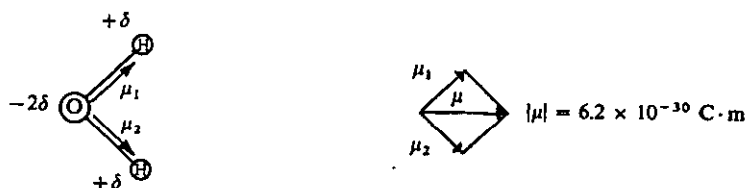


Figura 3 El momento dipolar de una molécula triatómica se obtiene sumando los momentos dipolares de cada uno de los enlaces. (*1D = 3.336×10^{-30} C·m).

3.3.2 Polarizabilidad.

Los momentos dipolares permanentes, se presentan en ausencia de cualquier otra interacción. Existe otro tipo de momentos dipolares, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo, E, sobre un átomo o molécula.

En los átomos existen conjuntamente cargas eléctricas con signos opuestos. Sin embargo, el centro de masa de los electrones en movimiento coincide con el núcleo y, por lo tanto, el momento dipolar eléctrico promedio del átomo vale cero (los centros de carga positiva y negativa coinciden, $d = 0$). Algo similar ocurre en las moléculas muy simétricas debido a la cancelación de sus momentos dipolares de enlace.

A pesar de ello, al aplicar un campo eléctrico externo el movimiento electrónico se distorsiona y su centro de carga se desplaza a una distancia d del núcleo, induciéndose un momento dipolar (**figura 4**).

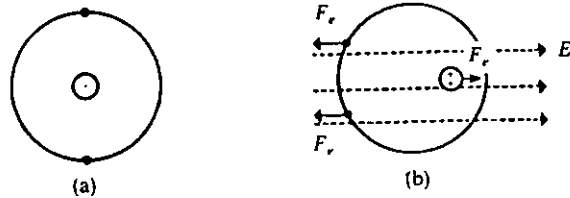


Figura 4 (a) Átomo de helio en ausencia de interacciones. (b) Ante un campo eléctrico, el núcleo siente una fuerza en la dirección del campo y los electrones en contra. Con esto, los centros de carga positiva y negativa ya no coinciden, creándose un momento dipolar inducido.

El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico aplicado, E:

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

α se conoce como la polarizabilidad de la especie química.

La polarizabilidad α es un parámetro característico de cada átomo. Para un mismo campo aplicado el átomo con mayor α sufrirá un mayor momento dipolar inducido. Ello implica una mayor separación de cargas eléctricas, α mide la mayor o menor facilidad para polarizar un átomo, ion o molécula.

Entonces, el momento dipolar de una molécula cuando esta es sometida a un campo eléctrico débil como el de la luz visible, será igual a la suma de los momentos dipolares permanente e inducido:

$$\mu = \mu_o + \alpha E$$

Cuando una muestra de un cierto elemento se coloque en un campo eléctrico, se inducirá en todos sus átomos un momento dipolar eléctrico μ_{ind} . Si tenemos N átomos por unidad de volumen, $\mu_o N$ y $\mu_{ind} N$ representaran el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, valor conocido como polarización "P".

$$P = N\mu = N\mu_o + N\alpha E = P_o + \chi^1 E$$

En donde P_o , es la polarización permanente y χ^1 , es conocido como el factor de susceptibilidad de primer orden.

El factor de susceptibilidad χ^1 , esta relacionado con el índice de refracción de los materiales de la siguiente manera:

$$n = (1 + 4\pi\chi^1)^{1/2} = F(\mu)$$

La relación anterior es muy importante, ya que muestra que en óptica lineal el fenómeno de refracción esta íntimamente ligado con el momento dipolar de las moléculas que constituyen a un material determinado.

3.3.3 Hiperpolarizabilidad.

Por otro lado, si la magnitud del haz de luz, de un campo eléctrico o de uno magnético es lo suficientemente grande, el material puede responder oscilando armónicamente, emitiendo frecuencias diferentes a las del haz incidente. Con ello, las propiedades ópticas pueden ser directamente alteradas, esto se conoce como óptica no lineal, la cual es la responsable de muchos fenómenos ópticos los cuales son aprovechados para la manipulación de la información, esto es, su transporte, almacenamiento e interpretación.

La óptica no lineal de segundo orden debe su nombre a la dependencia no lineal del momento dipolar de la materia, con respecto a la intensidad del campo eléctrico aplicado:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2$$

β se conoce como la hiperpolarizabilidad de la especie química.

La existencia de este factor indica propiedades de óptica no lineal (ONL), de segundo orden en un material dado.

Así mismo, el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, es un valor conocido como hiperpolarización "P":

$$P' = P_0 + \chi^1 E + \chi^2 E^2 \quad (1)$$

En donde χ^2 , se conoce como factor de susceptibilidad de segundo orden.

Para evaluar las propiedades de óptica no lineal de segundo orden de un material dado, se mide experimentalmente el producto $\mu\beta$, y para que este material tenga una aplicación en optoelectrónica es necesario que este producto cumpla con el siguiente requisito:

$$\mu\beta \geq 2.2 \times 10^{-28} \text{ Debye-esul}$$

En la hiperpolarización P' (ecuación 1), el campo eléctrico puede expresarse como una oscilación sinusoidal $E = E_0 \cos \omega t$, así que la hiperpolarización puede ser reescrita como:

$$P' = P_0 + \chi^1 E_0 \cos \omega t + \chi^2 E_0^2 \cos^2 \omega t \quad (2)$$

Tomando en cuenta que $\cos^2 \omega t = 0.5(1 + \cos 2\omega t)$, la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$P' = (P_0 + 0.5\chi^2 E_0^2) + \chi^1 E_0 \cos \omega t + 0.5\chi^2 E_0^2 \cos 2\omega t \quad (3)$$

Fisicamente, esta ecuación muestra que la polarización consiste de una contribución de campo de segundo orden el cual contribuye a la polarización estática (primer término); un componente de la frecuencia ω , correspondiente a la frecuencia de luz incidente (segundo término), y un nuevo componente de frecuencia doble, 2ω (tercer término).

De este modo, si un intenso haz de luz pasa a través de un material con propiedades de ONL de segundo orden, se producirá una luz con el doble de la frecuencia incidente, así como un campo eléctrico estático. El primer proceso se llama generación del segundo armónico (SHG), y el segundo proceso se conoce como rectificación óptica.

La ecuación (3), representa un modelo simplificado de un campo eléctrico $E(\omega t)$ sencillo, que actúa sobre un material.

El modelo general de óptica no lineal de segundo orden involucra la interacción de los electrones del material de ONL con dos distintas ondas de campos eléctricos E_1 y E_2 . Supongamos, por ejemplo, que se usan dos láseres de diferentes frecuencias. El termino de segundo orden de la ecuación (2), con dos ondas que interaccionan y tienen amplitudes E_1 y E_2 se transforma en:

$$P^2 = \chi^2 [E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t]^2 \quad (4)$$

Mediante identidades trigonométricas tenemos:

$$P^2 = \chi^2 [E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t] \quad (5)$$

$$= 0.5 \chi^2 \{ E_1^2 [\cos 2\omega_1 t + 1] + 2E_1 E_2 [\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t + E_2^2 [\cos(2\omega_2 t) + 1] \}$$

Esta ecuación muestra que cuando dos haces de luz de frecuencias ω_1 y ω_2 interactúan con los átomos de un material ONL, la polarización contiene una suma $(\omega_1 + \omega_2)$ y una diferencia $(\omega_1 - \omega_2)$ de frecuencias, y el primer armónico de ambas frecuencias de entrada. Por lo tanto, esta polarización electrónica reemitirá radiación a estas frecuencias con contribuciones que dependen de la magnitud del coeficiente de ONL χ^2 .

Esta combinación de frecuencias conduce a la suma de frecuencias, a la diferencia de frecuencias y a la generación de la frecuencia del segundo armónico SFG, DFG, y SGH respectivamente, (ver tabla 1).

Tabla 1 Efectos de la óptica no lineal.

ORDEN	SUSCEPTIBILIDAD	EFFECTOS
1	χ^1	Refracción
2	χ^2	Generación del segundo armónico $\omega + \omega = 2\omega$ Mezclado de frecuencias $\omega_1 +/\- \omega_2 = \omega_3$ Amplificación paramétrica y oscilación $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ Efecto Pockel $\omega + 0 = \omega$

3.3.4 APLICACIONES Y DISPOSITIVOS EN OPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN.

Antes de hablar de ejemplos específicos, se debe mencionar el concepto de óptica de onda guiada. Los circuitos ópticos integrados, requieren del equivalente óptico de conductor, el cual usualmente tiene forma de fibras las cuales transportan luz entre los módulos, y de guías de onda para el transporte entre módulos. Estos cables ópticos confinan la luz mediante el uso de un material con alto índice de refracción.

Las guías de onda son películas delgadas ($\approx 1\mu\text{m}$) fabricadas para transportar luz en o cerca de la superficie de un sustrato planar. Tales películas pueden cubrir al sustrato por entero, en este caso se conocen como películas de guía de onda.

Sin embargo, para la gran mayoría de circuitos ópticos integrados, se requieren cintas delgadas de pocos micrómetros, las cuales son conocidas como canales de guía de onda.

Las guías de onda pueden ser pasivas, esto es, que solo sirven para transmitir la luz, o bien, pueden ser activas y contener cromóforos ONL activos que manipulen la luz. Por supuesto, el chip puede mantener al circuito electrónico y proveer de las interacciones necesarias entre los dominios óptico y eléctrico.

Los elementos clave en los dispositivos fotónicos son los procesos de óptica no lineal.

El proceso χ^2 más ampliamente conocido es la generación del segundo armónico (SGH, también conocido como doblado de frecuencia), el cual es un caso especial de combinación de frecuencia. En este proceso, los campos eléctricos de los fotones interactúan para producir un nuevo fotón, el cual posee el doble de la frecuencia de los fotones originales (cuando dos fotones diferentes interactúan, es posible crear un nuevo fotón, mediante la suma o la diferencia de las frecuencias originales. El proceso SHG, ha sido ampliamente utilizado por los investigadores como una herramienta para determinar la susceptibilidad no lineal de un material.

Sin embargo, la necesidad de materiales SGH, ha sido conducida por consideraciones prácticas: dispositivos láser miniatura eficientes y baratos que emitan longitudes de onda más cortas de 600 nm, los cuales aun no existen y pueden ser infactibles de construir directamente.

Por otro lado, los dispositivos láser de estado sólido (usualmente diodos semiconductores) que emiten longitudes de onda cercanas al IR, son comunes y doblan la frecuencia del láser, lo cual permite producir longitudes de onda azules y verde (en combinación con rojo), para las combinaciones de color necesarias.

Una segunda, pero tal vez más importante aplicación de SGH, esta relacionada con el almacenamiento de información, en discos con propiedades ópticas. El grado de trabajo necesario para el mercado digital en los discos ópticos es proporcional a la longitud de onda usada para leerlos (usualmente cercana al IR). Si se utiliza un láser de doble frecuencia (**figura 5**), el mercado se reduciría por un factor de 2, tanto en el largo como en el ancho, esta reducción conduciría a incrementar 4 veces la densidad de información en el disco óptico.

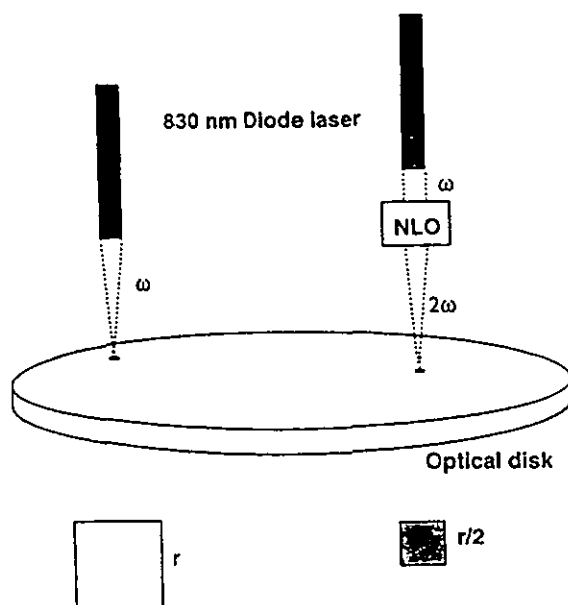


Figura 5 Generación del segundo armónico aplicado al almacenamiento óptico de información.

En la práctica, los materiales SGH deben exhibir una absorción óptica baja a las longitudes de onda fundamental y SHG, de otra manera el material podría sobrecalentarse rápidamente y ser destruido por el gran poder presente en los dispositivos de operación.

El encontrar materiales que simultáneamente tengan una gran susceptibilidad y transparencia a longitudes de onda azul y verde, ha sido un reto particularmente difícil para los materiales orgánicos.

La susceptibilidad de óptica no lineal (ONL), determinada mediante SGH es frecuentemente reportada en la literatura como un valor "d", el cual es simplemente $\frac{1}{2}\chi^2$.

Muchos materiales con propiedades de ONL, son fuertemente absorbentes debajo de los 600 nm y son completamente indeseables para aplicaciones prácticas de SGH.

Desafortunadamente los cromóforos con grandes hiperpolarizabilidades son fuertemente coloridos. La no-linealidad disminuye severamente en compuestos en los cuales la absorción máxima se presenta abajo de la región visible del espectro. Los cromóforos con fuertes propiedades de ONL, y sin color representan un gran reto aun sin resolver para los químicos de síntesis.

Un segundo concepto de dispositivo para materiales ONL de segundo orden es el efecto electroóptico (también llamado efecto pockel). En este efecto, el campo eléctrico de una onda de luz interactúa con la relativamente baja frecuencia del campo generado por los electrones. El resultado es un cambio en el índice de la refracción de la luz (y por ende en su velocidad), este efecto puede ser aprovechado para algunos dispositivos.

Para los efectos electroópticos χ^2 , se expresa usualmente en términos de la magnitud del cambio en el índice de refracción, cuando se le aplica un voltaje y se conoce como coeficiente electroóptico "r".

Para dar un ejemplo la **figura 6** muestra un dispositivo conocido como interferómetro de Mach-Zhender, utilizado en la modulación electroóptica. En él, un haz de luz guiado es dividido en 2 trayectorias, siendo una de estas ONL activa, después el haz es recombinado. El haz llegara a la segunda unión en o fuera de fase, dependiendo del tiempo relativo necesario para atravesar las dos trayectorias. Si se aplica un voltaje "v" a la trayectoria que contiene el material ONL, el resultante cambio refractivo alterará la relación de fase en la segunda unión. Esta alteración permitirá, por ejemplo, interferencias completas ya sean destructivas o constructivas. Por lo tanto la luz saliente será controlada por el voltaje aplicado.

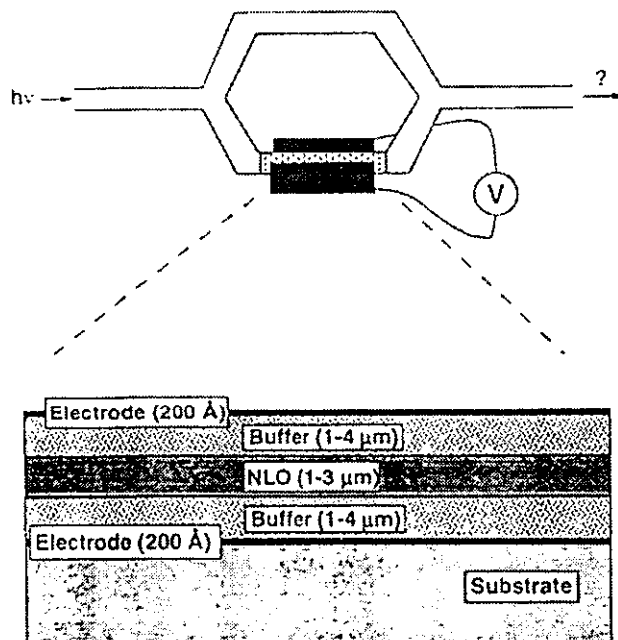


Figura 6 Interferómetro de Mach-Zehnder para modulación electroóptica. La parte inferior de la figura muestra la sección transversal de una típica guía de onda empaquetada.

Un segundo ejemplo esta relacionado con los interruptores electroópticos (**figura7**). Este dispositivo se conoce como acoplador direccional, el cual provee de un método para controlar la dirección del haz de luz, en un determinado canal de acuerdo con la entrada electrónica.

La luz guiada (A y B) es conducida muy cerca una de la otra, así que la energía de la luz se "escapa" entre los canales y oscila hacia delante y hacia atrás a lo largo de la distancia de interacción.

Si uno (o ambos) de los canales es ONL activo, entonces se puede cambiar su índice de refracción, mediante la aplicación de un voltaje, y la luz puede ser liberada ya sea por A' o por B'.

Cuando la luz es introducida en A, esta puede emerger en A' o en B' (o ser dividida en dos canales de salida), dependiendo de los relativos índices de refracción de los dos canales y de la distancia de interacción.

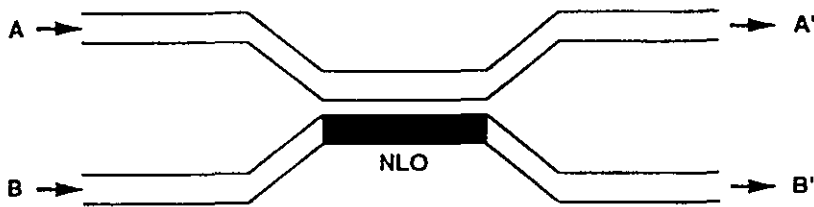


Figura 7 Acoplador direccional electroóptico.

Un tercer concepto de dispositivo en óptica no lineal de segundo orden, es la fotorefractividad, la cual es consecuencia de una simultánea fotoconductividad y respuesta ONL de segundo orden y puede ser útil para el almacenamiento óptico en 3D (**figura 8**). Una muestra de este material es irradiada mediante el uso de un patrón de interferencia (holograma), el cual codifica la información a ser almacenada. Las regiones irradiadas conducen carga, lo cual implica campos eléctricos locales. El índice de refracción en estas regiones cambia debido al efecto fotoeléctrico, y un patrón de difracción en 3D es producido, posteriormente este podrá ser leído mediante un haz de prueba. Muchos dispositivos ONL similares han sido descritos e igualmente se han producido a gran escala complicados circuitos optoelectrónicos integrados, siempre basándose en la repetición de simples elementos ONL.

3.3.5 LOS CROMÓFOROS.

Las propiedades de óptica no lineal de segundo orden, son notables en los compuestos conocidos como cromóforos, los cuales son moléculas coloridas cuya carga eléctrica se separa o polariza mucho más fácilmente cuando se aplica un campo eléctrico al sistema. La capacidad de una molécula para ser polarizada asimétricamente, es una medida de su hiperpolarizabilidad.

Los investigadores han podido arribar a un principio para sintetizar un cromóforo hiperpolarizable: conectar un donador (una estructura que ceda electrones) a un aceptor (una estructura que acepte tales electrones) por medio de un puente apropiado (usualmente una cadena de átomos que sirva para mantener una separación apropiada de cargas, aunque permita el flujo de electrones). Este puente, constituido por átomos enlazados químicamente por medio de uniones simples y dobles alternadas, posee dos clases de electrones: una de ellas mantiene la estabilidad del puente (electrones sigma, σ) mientras que la otra (electrones pi, π) tiene la capacidad de transitar con relativa facilidad a través del puente y en ambas direcciones.

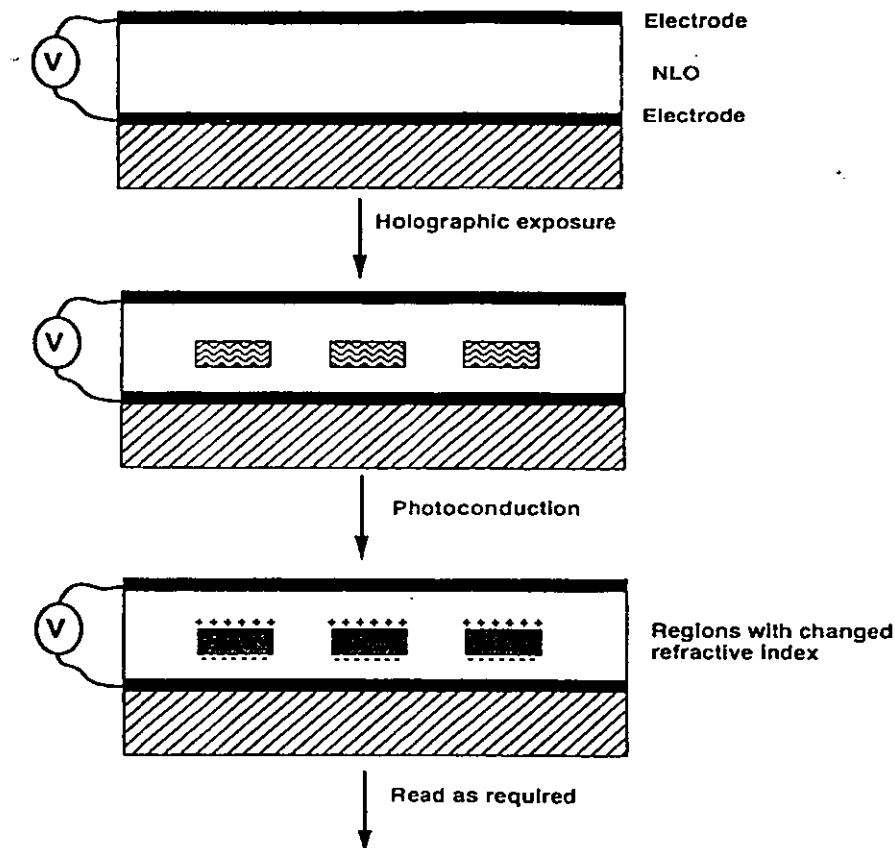


Figura 8 almacenamiento de información óptica fotorefractiva. El holograma, se puede escribir en tres dimensiones.

Para poder alcanzar un grado óptimo de hiperpolarización, se debe acertar con la combinación apropiada entre la afinidad del donador para ceder electrones, la capacidad del aceptor para tomarlos y el grado de libertad de movimiento de los electrones π del puente. Anteriormente se emplearon puentes que contenían anillos aromáticos, con estructuras estables cuyos electrones se encuentran en una configuración electrónica de baja energía, tal que ellos tendían a permanecer en sus sitios y resistían a la polarización. Aprovechando la tendencia natural de estabilizar las estructuras de bajas energías, los investigadores sintetizaron cromóforos en los cuales un extremo tiene un anillo aromático y el otro extremo tiene un anillo que solamente adquiere al carácter de aromático bajo el efecto de la polarización. Entonces, el puente ya no tiene impedimento energético alguno, respecto de la polarización y el grado en que se produce tal polarización es determinado por la estructura de los grupos terminales.

Empleando esta sencilla estrategia se han podido se han podido diseñar moléculas con un grado muy alto de hiperpolarizabilidad en relación con las moléculas convencionales del mismo tamaño. En la **tabla 2** se muestran algunos ejemplos de los grupos donadores y aceptores más usuales:

Tabla 2 Grupos donadores y aceptores.

Grupos donadores.	Grupos aceptores.
NH ₂	NR ₃ ⁺
NHR	NO ₂
NR ₂	ONO ₂
OH	CN
OCH ₃	CO ₂ H
OC ₂ H ₅	CO ₂ R
NHCOCH ₃	C=O
C ₆ H ₅	F, Cl, Br, I
CH ₃ , C ₂ H ₅	NO

El mecanismo íntimo del movimiento de los electrones se produce por su transportación a través de las cadenas poliénicas. Se han podido sintetizar sistemas de plásticos ópticos utilizando moléculas de este tipo y algunos productos demostraron tener propiedades ópticas superiores al compuesto inorgánico niobiato de litio, que es el cristal usado extensamente por sus propiedades ópticas (en las secciones siguientes, se mencionan algunos de estos trabajos).

3.3.6 POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS PARA ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN.

Varios materiales inorgánicos cristalinos, entre ellos los más notables el LiNbO₃ y el KH₂PO₄ poseen altos valores de $\chi^{(2)}$. Sin embargo, con estos materiales es difícil procesar dispositivos en películas delgadas (guías de onda). Además el cuerpo de los materiales inorgánicos posee respuestas de ONL relativamente bajas y grandes constantes dieléctricas (comparadas con la de los materiales orgánicos), factores que limitan su uso en dispositivos ópticos de alta velocidad. Además muchos cristales inorgánicos están expuestos a ser dañados a intensidades ópticas altas.

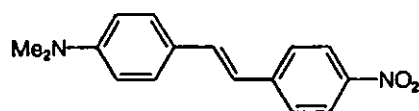
Debido a estas limitaciones los investigadores han comenzado a trabajar con "materiales moleculares". El término "materiales moleculares" es usado para representar a cualquier compuesto constituido por moléculas discretas, incluyendo a los compuestos organometálicos y moléculas que no contienen átomos de carbono. Sin embargo, la gran mayoría de materiales moleculares desarrollados para ONL, están compuestos de tradicionales moléculas orgánicas que contienen C, H, N, S, etc.

Las propiedades de óptica no lineal de segundo orden de los materiales moleculares, se descubrieron en la década de los setentas. Estas moléculas contienen electrones deslocalizados, con una distribución espacial asimétrica.

En general se requiere de fuertes donadores de electrones y de aceptores de los mismos, separados por un sistema de electrones π .

Debido a que muchos de tales compuestos son coloridos, el sistema donador- π -aceptor es como ya vimos llamado cromóforo. Un ejemplo clásico de compuesto orgánico con un valor alto de β , es el 4-dimetilamino-4'-nitrostilbeno (DANS, 1).

Los polímeros son materiales que facilitan la fabricación de guías de onda. Se pueden fabricar fácilmente películas delgadas de polímero en un sustrato y de una manera económica, con métodos compatibles con la actual tecnología de fabricación de circuitos electrónicos integrados, por lo tanto, existen técnicas y equipos que pueden ser usados, y así formar chips como híbridos optoelectrónicos.



1

Estructura 1 4-dimetilamino-4'-nitrostilbeno, un ejemplo clásico de una molécula con propiedades de óptica no lineal (ONL).

Además de la facilidad para formar películas los polímeros pueden tener otras ventajas tales como, dureza mecánica, adhesión al sustrato, buenas características de transmisión óptica, y resistencia térmica y al daño óptico.

Para impartir propiedades de óptica no lineal a una película delgada, se requiere de un polímero que contenga un cromóforo con propiedades de óptica no lineal y de medios para llevar a cabo una orientación no-centrosimétrica, de estos cromóforos (en la **figura 9**, se observa dicha orientación).

Una vez alcanzado este alineamiento, debe ser preservado por largos periodos de tiempo bajo condiciones de operación. Esta estabilidad deberá extenderse a las temperaturas extremas inherentes a la manufactura del dispositivo, incluyendo la soldadura, la depositación del metal y la unión del chip.

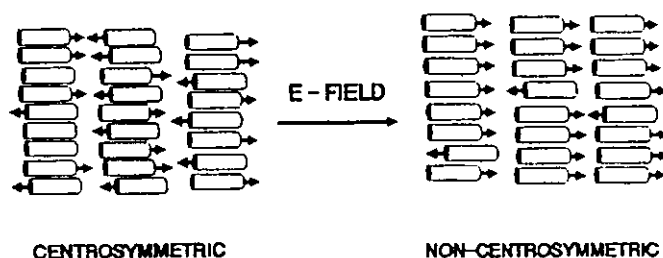


Figura 9 Inducción de un arreglo no-centrosimétrico, de moléculas de cromóforo, mediante la alineación obtenida a través de la aplicación de un campo eléctrico.

El desarrollo de polímeros orientados resistentes, ha sido una importante área de investigación en la óptica no lineal. En este aspecto, los polímeros con una muy alta temperatura de transición vítrea (T_g) son los adecuados, debido a que el movimiento de los cromóforos orientados se vera inhibido de igual manera a altas temperaturas. Sin embargo, las temperaturas altas son requeridas para procesar y orientar estos materiales, de este modo algunas investigaciones se han orientado a desarrollar cromóforos térmicamente estables.

Se deben considerar otros factores prácticos. Por ejemplo, el polímero debe adherirse bien al sustrato, resistir el daño provocado por esfuerzos térmicos y mecánicos, ser muy transparente a la longitud de onda presente en el dispositivo, y deberá estar libre de defectos tales como rajaduras y partículas que puedan causar dispersión de luz. Además, el polímero deberá tener una constante dieléctrica baja, una baja conductividad (cercana al comportamiento de una aislante ideal), y bajo costo.

El método más rápido para producir un material con actividad de óptica no lineal, es disolviendo una molécula apropiada de bajo peso molecular en un polímero convencional, sin embargo este procedimiento presenta las tres siguientes desventajas:

1. La cantidad de material con propiedades de ONL, que se puede disolver es pequeña y debido a que $\chi^{(2)}$ es proporcional a la concentración de las especies con actividad de ONL, la susceptibilidad se ve limitada.
2. La presencia de la molécula de bajo peso molecular con actividad de ONL en el polímero tiene una función de plastificante y disminuye la T_g de la mezcla. Este efecto conduce a un incremento en la velocidad de desorientación del cromóforo.
3. De igual manera debajo de la T_g de la mezcla, el cromóforo puede desorientarse a una velocidad relativamente alta.

La solución a este problema ha consistido en realizar una unión covalente entre el cromóforo con propiedades de ONL y el cuerpo del polímero. Sin embargo, se requieren de polímeros funcionales. De esta forma grandes concentraciones de cromóforo pueden acoplarse al polímero, en muchos casos exceden la mitad del volumen total del material. El enlace covalente también evita los efectos de plastificación.

El resultado final es que la velocidad de desorientación del cromóforo es sustancialmente reducida, cuando el cromóforo forma parte integral del polímero. Se has desarrollado dos técnicas para llevar a cabo un arreglo no-centrosimétrico de los cromóforos:

- POLÍMEROS ORIENTADOS EN UN CAMPO ELÉCTRICO.
- POLÍMEROS MEDIANTE ORIENTACIÓN DE SUPERFICIES.

3.3.7 POLÍMEROS PARA ONL, ORIENTADOS EN UN CAMPO ELÉCTRICO.

En esta técnica, una muestra del polímero con actividad óptica no lineal se somete a la acción de un campo eléctrico fuerte, esto a una temperatura mayor a la T_g . Los cromóforos constituyentes, los cuales poseen un alto momento dipolar, son alineados con la aplicación del campo. Entonces el alineamiento es mantenido ya sea enfriando el material a una temperatura inferior a su T_g , o bien, volviendo rígida a la matriz polimérica mediante el uso de una reacción térmica o fotoquímica.

El grado de alineación que se puede llevar a cabo depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado (E_p), del momento dipolar de los cromóforos (μ), y de la temperatura absoluta (T). El factor de orientación (ϑ , **ecuación 6**) de alineamiento es una función llamada de Langevin y depende de estos tres parámetros, para bajos grados de alineación, los cuales son típicos en este método ($0.1 < \vartheta < 0.3$), el valor de ϑ puede ser aproximado por la siguiente ecuación:

$$\vartheta \cong \mu E_p / T \quad (6).$$

Hay limitaciones prácticas para los valores de E_p y T . El voltaje aplicado no debe ser mayor de $200 \text{ V}/\mu\text{m}$, ya que por arriba de este valor, existela posibilidad de una catástrofe dieléctrica dentro de la muestra. La temperatura del alineamiento debe ser a por arriba de la T_g del material. Las temperaturas típicas de alineación varían en un rango de 100 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

La principal ventaja del alineamiento radica en su simplicidad. Se puede utilizar un equipo ordinario de laboratorio y el proceso en conjunto se puede realizar de una manera rápida. Se puede usar cualquier polímero no conductivo, con propiedades de óptica no lineal, considerando que los momentos dipolares tengan suficiente movilidad. Además muchas muestras pueden ser alineadas simultáneamente, lo cual es una gran ventaja, para una eventual manufactura. La principal desventaja de la alineación, es el relativo bajo grado de orden que se obtiene.

Tipos de polímeros que pueden ser orientados mediante esta técnica:

- Sistemas de cadena lateral, mediante la polimerización de monómeros funcionales.
- Sistemas de cadena lateral, mediante reacciones de modificación de polímeros.
- Sistemas de cadena principal.
- Sistemas entrecruzados.
- Polímeros fotorefractivos.

Sistemas de cadena lateral, mediante la polimerización de monómeros funcionales.

En estos sistemas, un cromóforo activo con propiedades de óptica no lineal es funcionalizado con un grupo (o grupos) polimerizable, y el polímero es formado por los medios convencionales. El cromóforo, es unido al polímero vía espaciadores flexibles.

Este método tiene la ventaja de que la concentración de cromóforo puede ser rápidamente controlada durante la síntesis, con lo cual se evita que el cromóforo intervenga con la reacción de polimerización.

Los desarrollos básicos de estos polímeros han sido derivados de los trabajos realizados en los polímeros de cristal líquido de cadena lateral⁽¹⁹⁾.

Los primeros trabajos orientados a la obtención de polímeros de cristal líquido con propiedades de óptica no lineal de segundo orden, se realizaron con poliacrilatos líquido-cristalinos⁽²⁰⁾ (2) y con poliésteres⁽²¹⁾ (3).

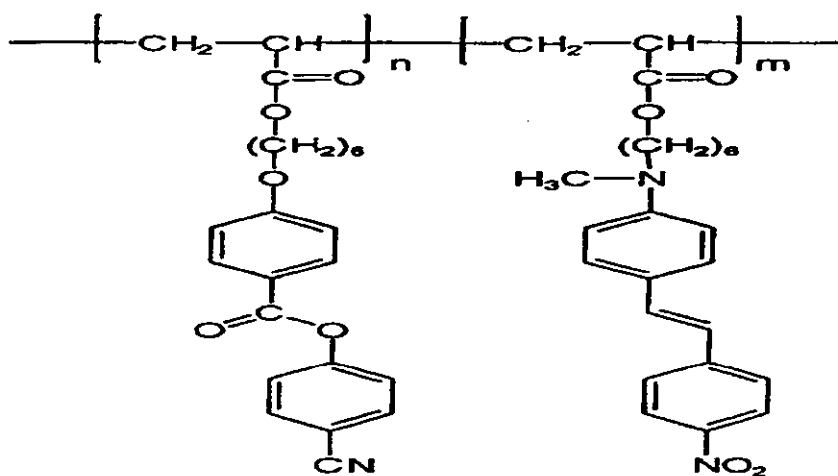
En ambos casos emularon las estructuras conocidas de los polímeros de cristal líquido, intentando obtener altos grados de orientación. Sin embargo, desde entonces comenzó a ser claro que la dispersión de luz provocada por estos materiales es muy alta e inaceptable.

Desde la publicación de estas dos clases estructurales, se han reportando muchos materiales similares. Por ejemplo, algunas series de monómeros relacionados, polimerizados vía radicales libres, los cuales muestran que aunque los homopolímeros son cristales líquidos, los copolímeros con metilmetacrilato son amorfos.

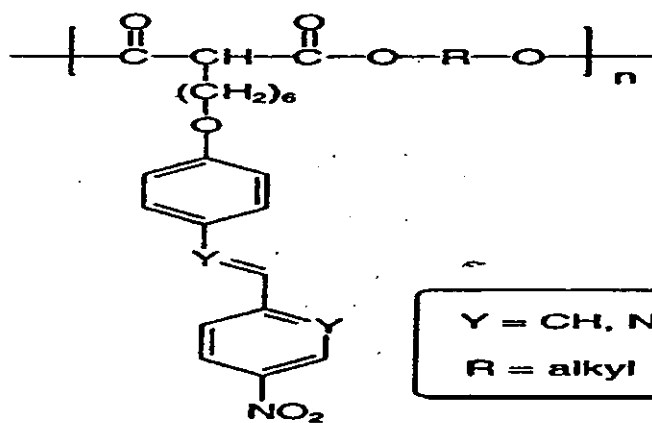
Casi simultáneamente, una gran variedad de polímeros de metilmetacrilato de cadena lateral con propiedades de ONL, fueron descubiertos por, DeMartino, East en colaboración con Hoechst-Celanese corp.

En las siguientes figuras se muestran se muestran estos trabajos y los cromóforos que contienen grupos bifenilos^(22,23) (4,5), naftil⁽²⁴⁾ (6), stilbeno⁽²⁵⁾ (7,8), azobenceno⁽²⁶⁾ (9), y difenilbutadieno⁽²⁷⁾ (10).

Los homopolímeros y copolímeros con monómeros acrilato convencionales fueron sintetizados a partir de monómeros sustituidos.

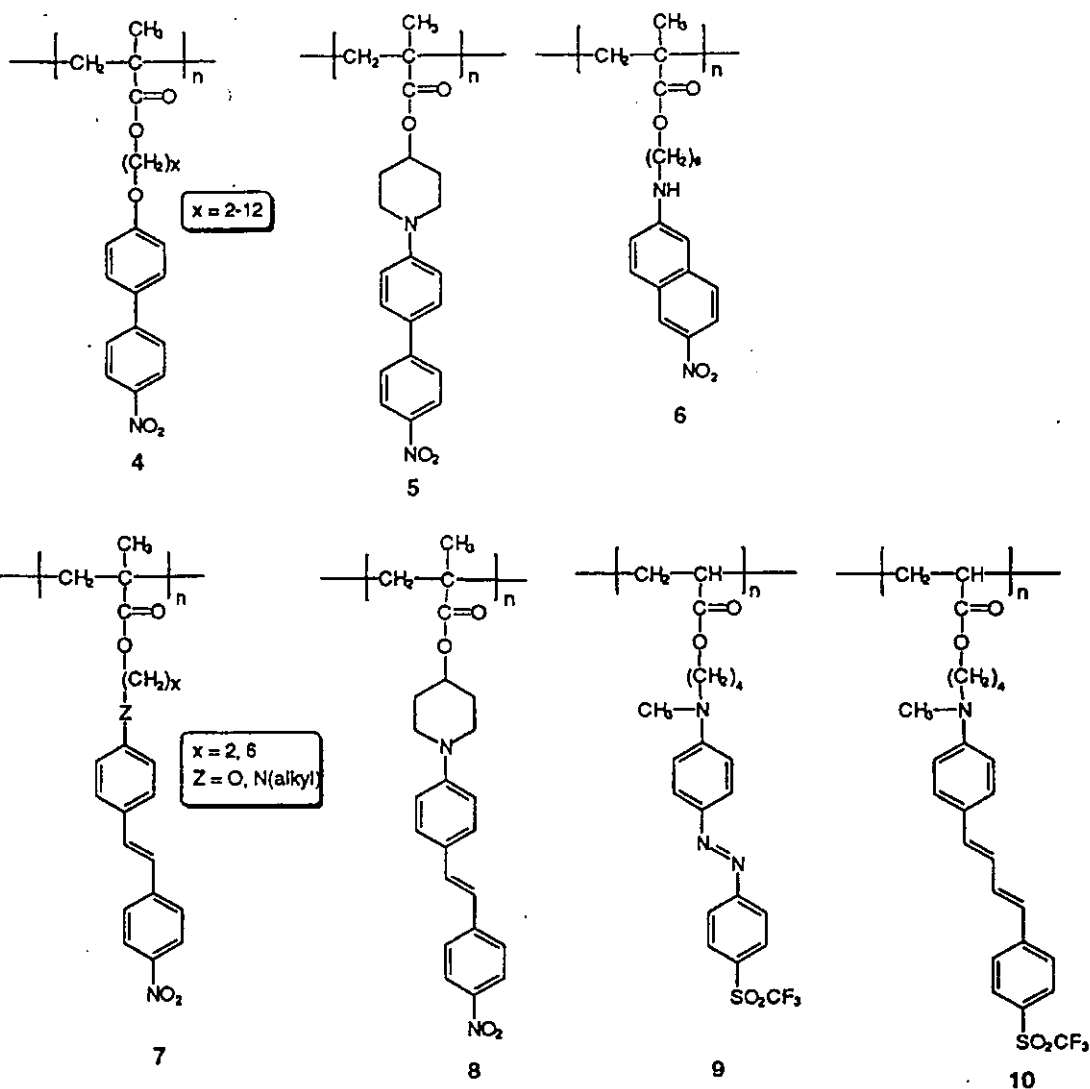


2



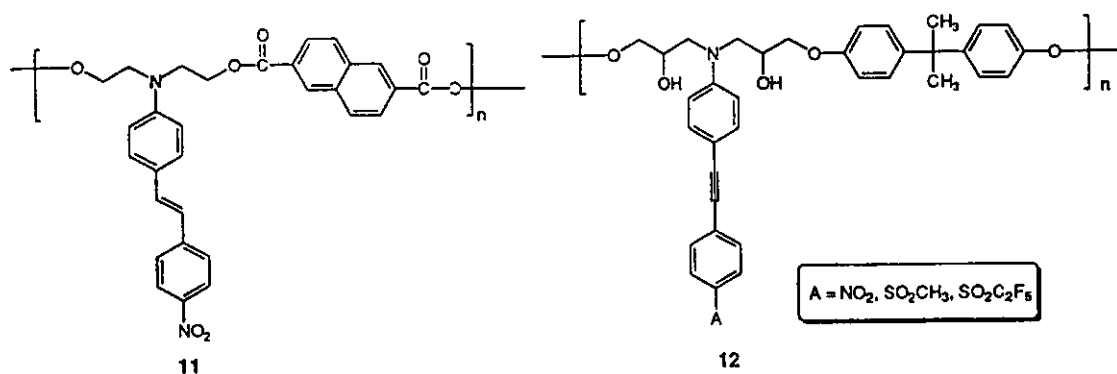
3

Estructuras 2 y 3 Los primeros polímeros de cristal líquido de cadena lateral, diseñados para óptica no lineal.

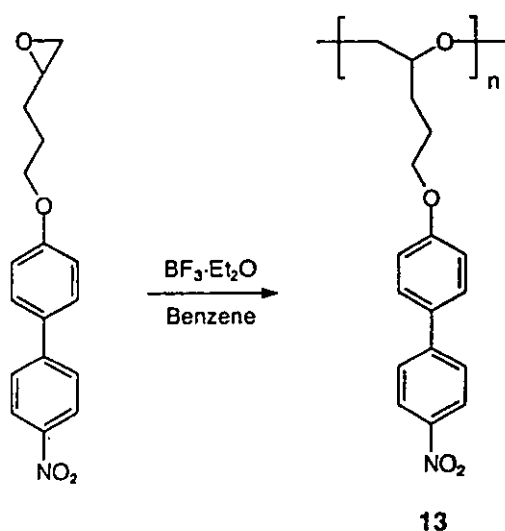


Estructuras 4-10 Ejemplos de polímero de cadena lateral de acrílico, para óptica no lineal sintetizados por la compañía Hoechst-Celanese.

Además, una serie de polímeros análogos a 3, fueron sintetizados por DeMartino⁽²⁸⁾ (Ej. 11) mediante la polimerización de condensación. Una característica notable de este tipo de polímeros es la falta de grupos espaciadores. El átomo de Nitrógeno donador se encuentra unido directamente al cuerpo del polímero, factor que puede dificultar el proceso de orientación. Estructuras similares, fueron logradas por la gente de IBM⁽²⁹⁾, basándose en polímeros epoxy lineales (Ej. 12). DeMartino y colaboradores⁽³⁰⁾ descubrieron un ejemplo bastante raro, en el se empleo la polimerización cationica de monómeros funcionalizados con propiedades de ONL (esquema 1).



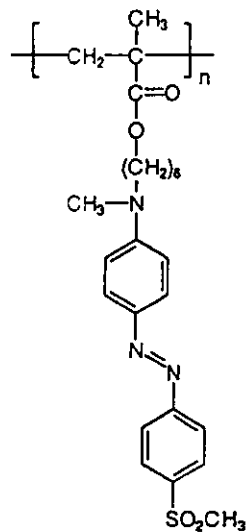
Estructuras 11 y 12 Polímeros de cadena lateral para ONL, sin grupos espaciadores.



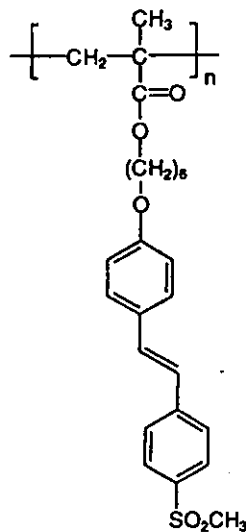
Esquema 1 polímero de cadena lateral, para ONL vía polimerización cationica.

Ulman et al⁽³¹⁾, demostró que el grupo sulfonilo comparado con otros grupos aceptores comunes, es un atractivo aceptor debido a su mejor transparencia en la región del visible (**Ej. 14**). Tomando esto en cuenta Nijhuis et al⁽³²⁾, sintetizó polímeros con propiedades de ONL, carentes de color (**Ej. 15**), los cuales son potencialmente útiles para frecuencia doble. A partir de este estudio se determinó que para tener mejores propiedades de ONL, se requiere una mayor transparencia.

Todos los polímeros mencionados, tienen los cromóforos unidos a su cadena principal, vía un átomo donador (usualmente N o O), esto con el fin de facilitar las respectivas síntesis. Sin embargo se han desarrollado dos compuestos en los cuales el cromóforo se unió a través de grupos aceptores, un ester aceptor (**16**) por Ford et al⁽³³⁾, y una sulfona aceptor (**17**), por Dalton et al⁽³⁴⁾.

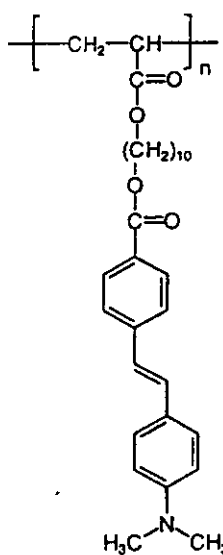


14

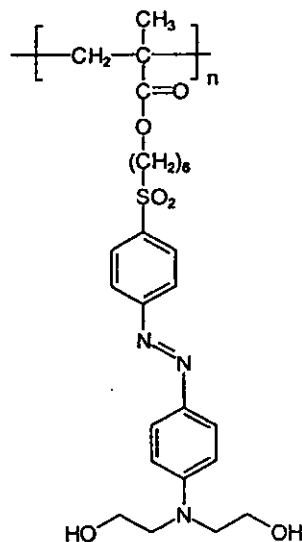


15

Estructuras 14 y 15 Polímeros de cadena lateral para ONL, con grupos aceptores sulfonilo.



16

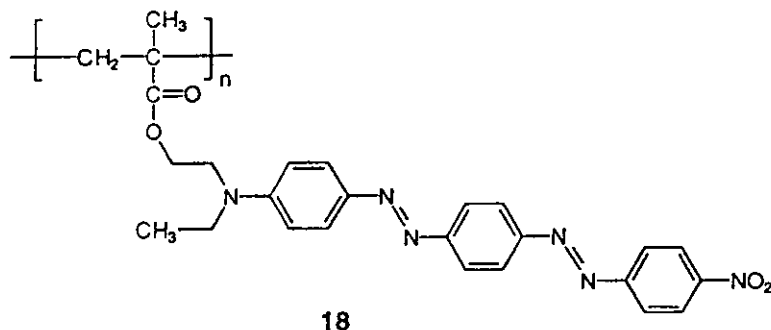


17

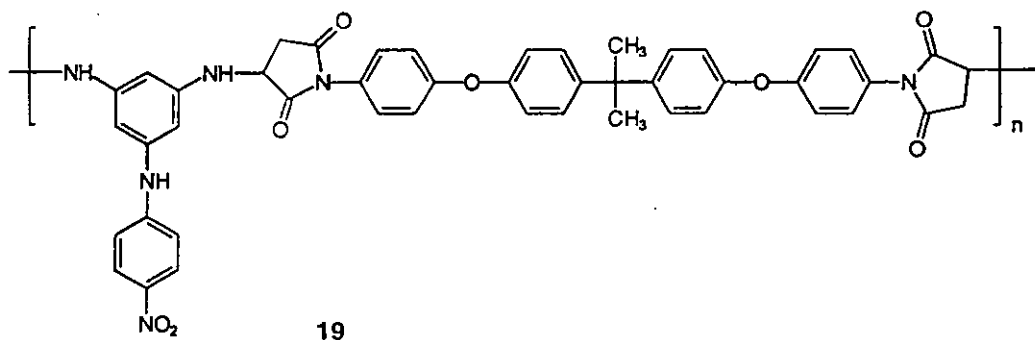
Estructuras 16 y 17 Polímeros de cadena lateral para ONL, en los cuales el cromóforo se unió a través de grupos aceptores.

En el polímero 17, el grupo donador es sustituido con dos grupos hidroxilos, los cuales son disponibles para entrecruzamiento durante el alineamiento, este entrecruzamiento mejora la estabilidad orientacional.

Por ejemplo, una muestra alineada de **17**, con alto entrecruzamiento muestra, un decaimiento muy pequeño de las propiedades de ONL, a una temperatura de 125°C, durante varios días. Los polímeros con la estructura **17**, pueden ser clasificados dentro de los sistemas de entrecruzamiento. Ha surgido una nueva tendencia orientada a obtener polímeros funcionalizados con cromóforos extensos⁽³⁵⁾ (**Ej. 18**). El ejemplo final dentro de esta categoría es la poliimida (**19**), la cual fue sintetizada por Marks et al⁽³⁶⁾, la cual muestra una muy marcada estabilidad orientacional después del alineamiento, a una temperatura de 85 °C. La tg de este polímero se estimó en 236°C. Debido a la reconocida estabilidad de las poliamidas, se han realizado más trabajos de síntesis para la obtención de estas.



Estructura 18 Polímero de cadena lateral para ONL, con cromóforos extendidos.

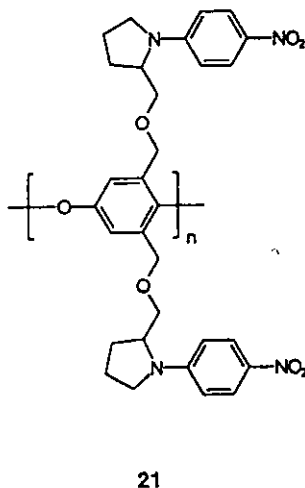
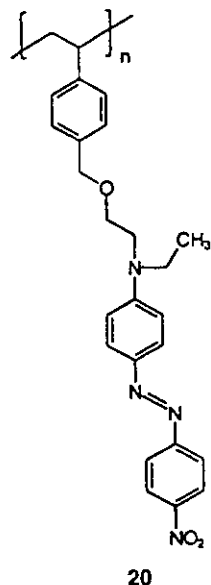


Estructura 19 La primera poliimida fuancionalizada para ONL, que fue reportada.

Sistemas de cadena lateral, mediante reacciones de modificación de polímeros.

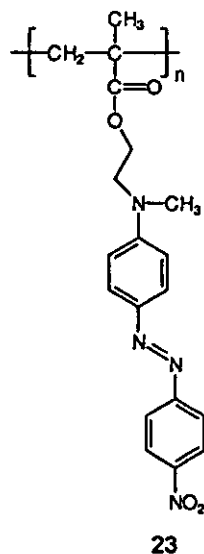
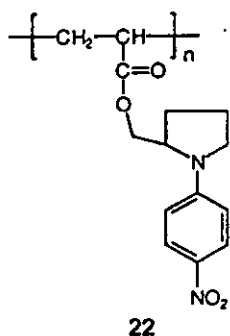
Debido a las posibles incompatibilidades involucradas con las reacciones de polimerización y la complejidad de la síntesis de los cromóforos funcionales, los investigadores han formado primero el polímero y después unen a este polímero el cromóforo en una cadena lateral, mediante una reacción de modificación. En muchos casos el polímero es electrofílico y el cromóforo es nucleofílico.

Por ejemplo, Marks y sus colaboradores⁽³⁷⁾, unieron cromóforos a polímeros ya formados de policloruro de vinilbencil y de polióxido de fenileno, para formar los polímeros **20** y **21** respectivamente. El polímero **21** muestra los atributos deseables de una inusual carga de cromóforo, además de una alta Tg.



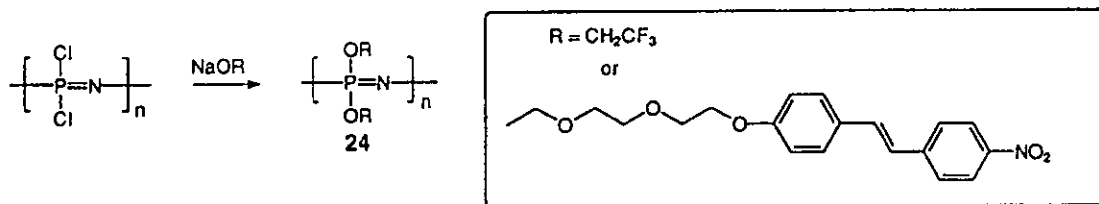
Estructuras 20 y 21 Polímeros para óptica no lineal vía modificación química.

El policloruro de acrililo fue usado por Choe⁽³⁸⁾, y el policloruro de metacrililo fue usado por Müller et al⁽³⁹⁾, los cuales en rutas similares obtuvieron los polímeros **22** y **23** respectivamente.



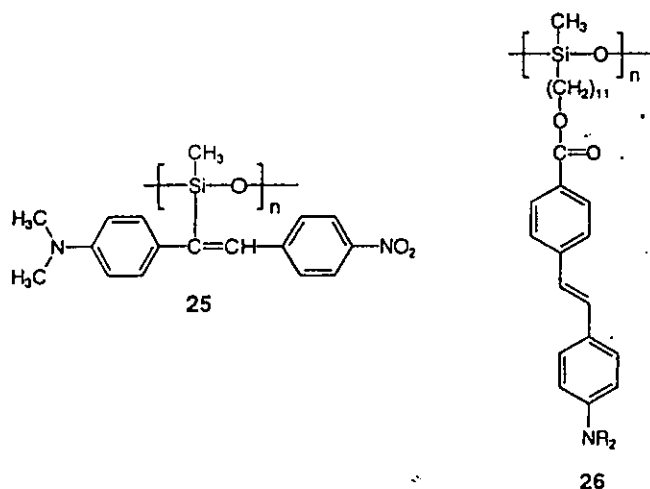
Estructuras 22 y 23 Polímeros para ONL, vía modificación química usando cloruros o anhídridos ácidos.

De igual manera el polímero inorgánico polifosfazeno, fue obtenido por Dembek et al⁽⁴⁰⁾, para obtener la mezcla fluoroalquil-polímero con cromóforo **24** (esquema II). Sin embargo, el cuerpo del fosfazeno es extremadamente flexible, lo cual no permite preparar polímeros con una Tg alta para la preservación del orden inducido por el alineamiento.



Esquema II Polímeros para ONL, vía modificación química usando cloruros o anhídridos ácidos.

Leslie⁽⁴¹⁾ y Ford et al⁽⁴²⁾, realizaron la hidroxilación de polixilosano, para unirle los cromóforos y de esta forma obtener las estructuras **25** y **26**. Nuevamente, el alto grado de flexibilidad del polixilosano conduce a valores de Tg muy bajos.

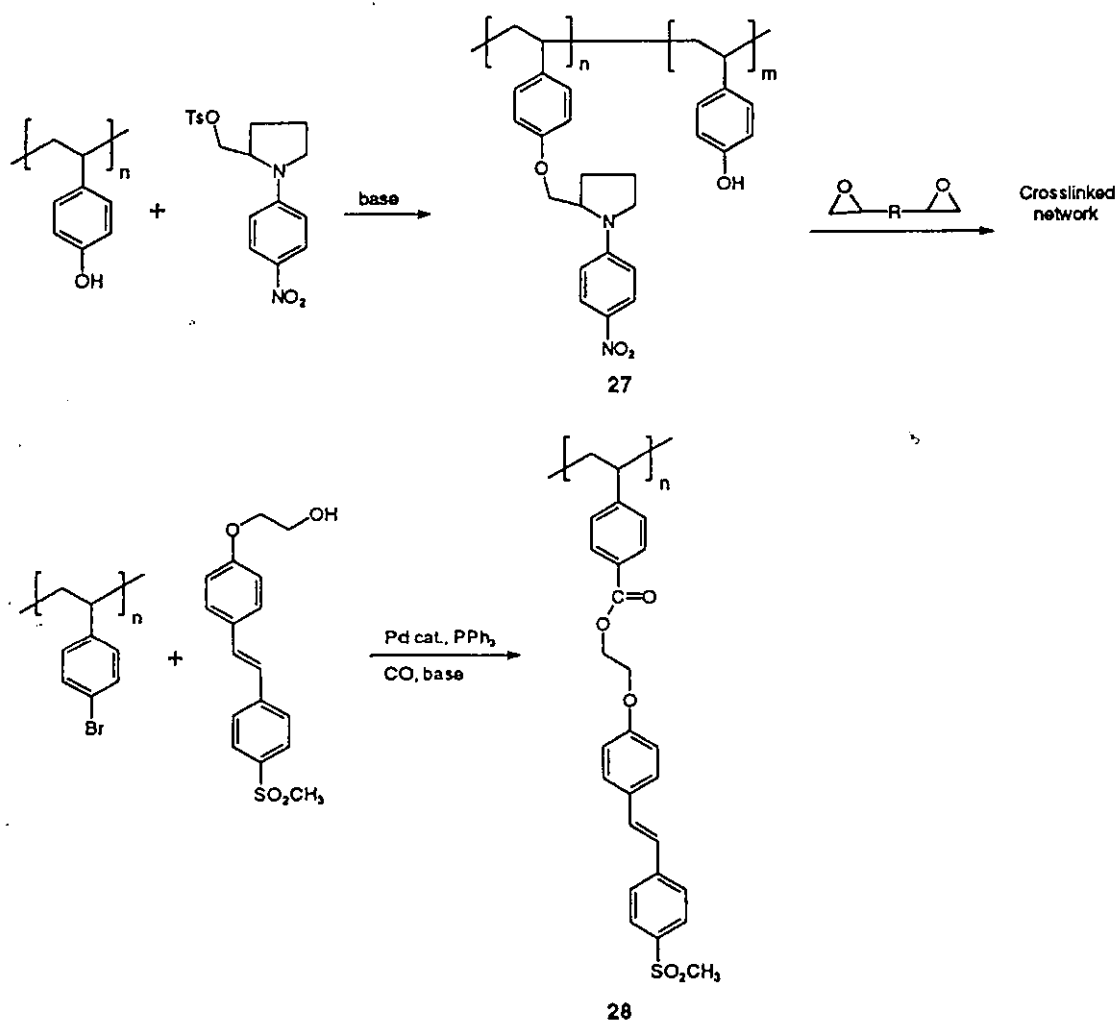


Estructuras 25 y 26 Polímeros para ONL, vía modificación química usando hidroxilación.

Marks et al⁽⁴³⁾, sintetizaron una serie de materiales, en los cuales el poli(4-hidroxiestireno) fue usado para producir un polímero con propiedades de ONL (**27**, esquema III). Los cromóforos fueron sustituidos con un grupo electrofílico para poder unirlos a un polímero nucleofílico. Debido a que solo una pequeña fracción (<50%) de las unidades repetitivas fueron convertidas en uniones éter, los fenoles residuales participan en reacciones de entrecruzamiento que estabilizan el alineamiento inducido.

Robello y colaboradores⁽⁴⁴⁾, obtuvieron altos grados de sustitución de cromóforos con propiedades de ONL en cadenas de estireno, mediante el uso de la química de carbonilación de Heck para producir polímero del tipo **28** (esquema III).

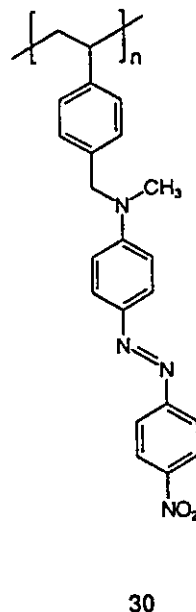
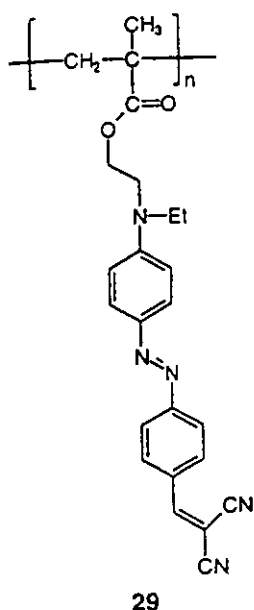
Las ventajas de este sistema son la química inerte del precursor, poli(4-bromo estireno), y la compatibilidad de la reacción con variaciones en la estructura del cromóforo.



Esquema III Polímeros para ONL, vía modificación química de derivados de poliestireno.

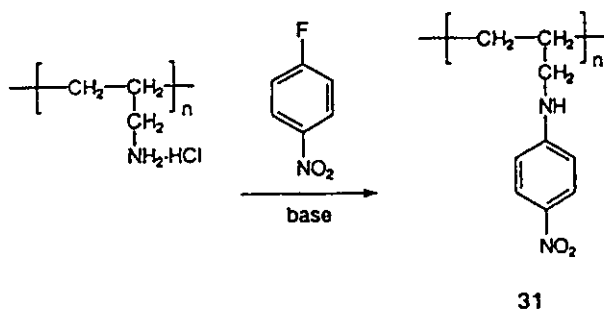
Interesantes variaciones de la técnica de injerto para materiales que contienen azobenceno fueron investigadas por Schilling et al⁽⁴⁵⁾, y por Feringa et al⁽⁴⁶⁾. Los cromóforos ONL activos fueron sintetizados en etapas en el cuerpo del polímero. En el primer caso un polimetilmetacrilato que contiene anilina, fue sintetizado mediante una polimerización de monómeros parcialmente funcionalizados y entonces un grupo aceptor dicianovinilo es añadido mediante un acoplamiento diazo para producir un polímero con propiedades de ONL (**29**).

Feringa et al⁽⁴⁷⁾, llevaron a cabo una reacción similar en un polímero estirenico para producir **30**. La diferencia estriba en la formación del grupo anilina, el cual es realizado mediante una reacción de modificación de policloruro de vinilbenceno.



Estructuras 29 y 30 Polímeros ONL, obtenidos mediante un acoplamiento diazo en precursores poliméricos.

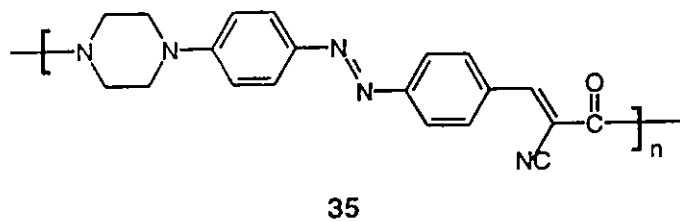
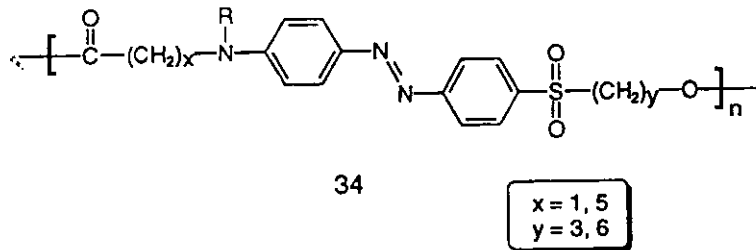
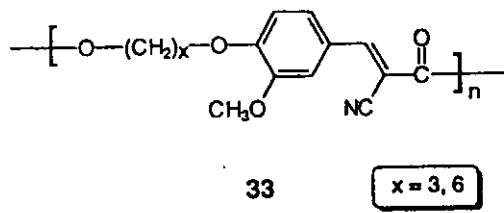
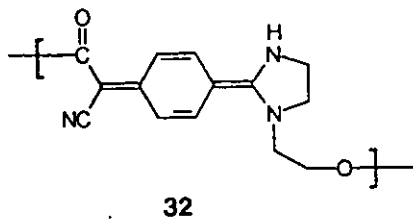
Un ejemplo final servirá para ilustrar la facilidad con la cual se sintetizan mediante el uso de reacciones de injerto. Sen et al⁽⁴⁸⁾, hizo reaccionar dos muestras simples de materiales comerciales, poli(allilamina) hidrociorada y 4-fluoronitrobenceno, y obtuvo en un solo paso un polímero con inusual y alta concentración de cromóforos de p-nitroanilina (**31**, **esquema IV**).



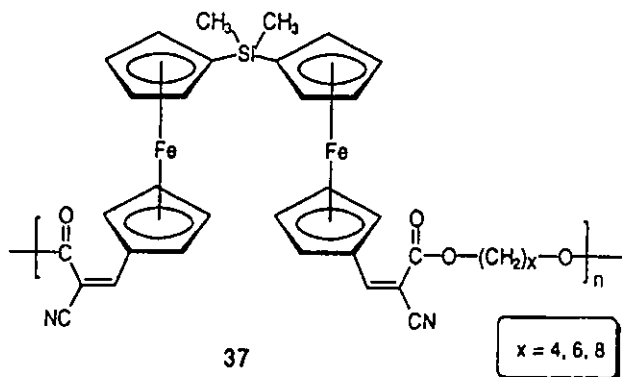
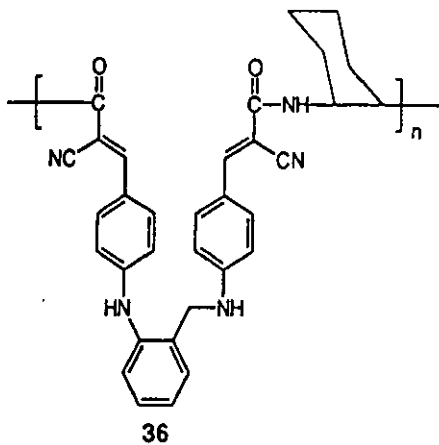
Esquema IV Polímeros de ONL, sintetizados mediante una sustitución nucleofílica aromática.

Sistemas de cadena principal.

Dois fuerzas conducen la incorporación de cromóforos ONL activos dentro del cuerpo del polímero. Primero Williams y Willand⁽⁴⁹⁾ predijeron que es posible lograr cooperación durante el alineamiento de un polímero isorégico (i.e., cabeza a cuerpo) que tiene un significativo grado de cromóforo dipolar a lo largo de la cadena. En este sentido, el efectivo momento dipolar de los cromóforos ONL activos puede ser incrementado y una orientación más completa será llevada a cabo dentro del campo de alineación. Segundo, la cercana conexión entre el cromóforo y la cadena en un sistema de cadena principal, requiere de un desplazamiento del polímero que permita el desplazamiento del cromóforo. Por lo tanto los sistemas de cadena principal son lentos al orientarse, pero de igual manera la desorientación es más lenta que la de sus análogos de cadena lateral. El primer reporte en esta área fue hecho por Green et al⁽⁵⁰⁾, en el cual poliésteres ONL activos (**32**, **33**) fueron sintetizados mediante la condensación de apropiados y funcionalizados quinodimetano y cromóforos ONL activos de benceno. El copolímero **32** contiene un comonomero flexible (para la solubilidad) exhibe una mejora notable en las propiedades de ONL en solución, pero solo una ligera mejora en estado sólido. Köhler et al⁽⁵¹⁾, estudio los polímero isogéricos, **34**, los cuales aprovechan la bifuncionalidad del grupo aceptor sulfona para una estructura de cadena principal. Sin embargo no se encontró una mejora dipolar, las mediciones confirmaron la predicción de que los polímeros de cadena principal se desorientan más lentamente que sus análogos de cadena lateral. De hecho la pérdida de orientación en estos sistemas comienza ligeramente arriba de su Tg. En un estudio relacionado de un oligomero de p-aminosulfona, Mitchell et al⁽⁵²⁾, mostraron de igual manera que de igual manera para un número pequeño de enlaces flexibles entre cromóforos puede evitar la orientación cooperativa en el campo eléctrico aplicado. Cuando se usan espaciadores rígidos es esencial mantener y extender la geometría lineal para observar una aditividad polar. Schilling y Katz⁽⁵³⁾ sintetizaron oligómeros, **35**, en los cuales pusieron en práctica este concepto. Dimeros, trimeros y tetrameros con momento dipolar parcialmente reforzado fueron investigados, y se observó una modesta mejora. Debido a las dificultades en la obtención de solubles, rígidos y extensas estructuras, otros grupos intentan lograr una aditividad polar con estructuras sindioregicas (cabeza-cabeza) diseñadas de una manera que conduzca a dipolos paralelos. Estas estructuras descubiertas por la gente China Lake Naval Weapons Center, fueron nombradas como polímeros de acordeón. Por ejemplo, Lindsay et al⁽⁵⁴⁾, sintetizó una poliamida (**36**), con relativa rigidez en los espaciadores, en un intento de formación de los dipolos paralelos. Sin embargo, no se ha reportado mejora alguna en los dipolos de los polímeros acordeón. Una variación de este sistema fue desarrollada por Wrigth y Sigman⁽⁵⁵⁾, en la cual la estructura del cromóforo contiene grupos ferroceno y silano(**37**). El uso de los cromóforos organometálicos con propiedades de ONL, ha sido explorado en varios trabajos, pero se ha observado que no hay una particular ventaja en la incorporación de metales de transición en las estructuras consideradas hasta ahora.



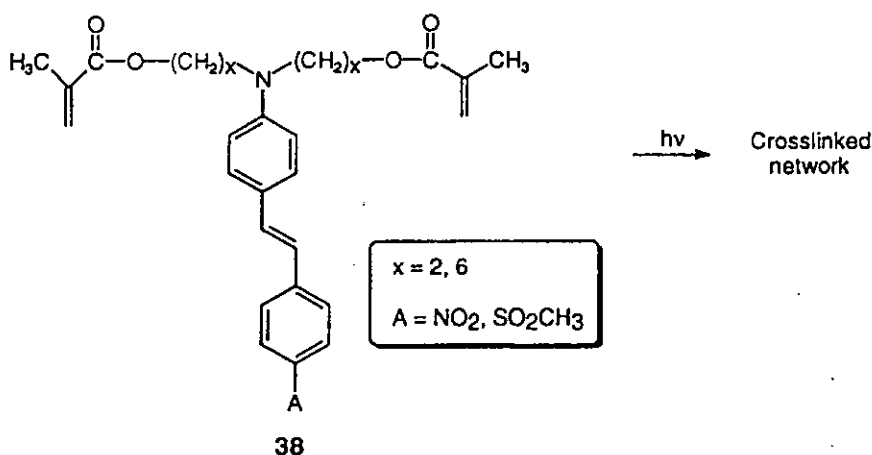
Estructuras 32-35 Poliesteres de cadena principal, con propiedades de ONL.



Estructuras 36 y 37 Polímeros para ONL, con estructura de cadena principal tipo "acordeón".

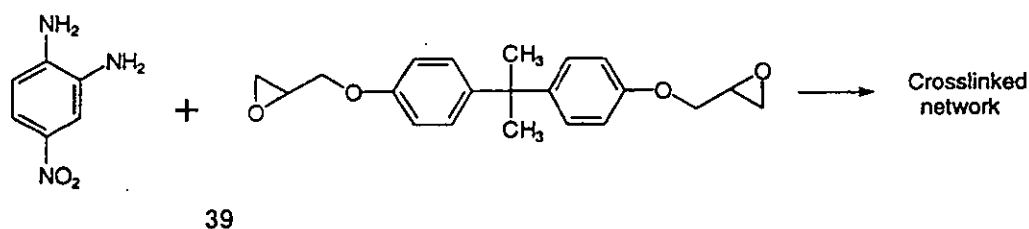
Sistemas entrecruzados.

La razón del interés en los materiales entrecruzados con propiedades de ONL, radica en el hecho de la rigidificación de la matriz polimérica, a medida que se presenta el entrecruzamiento la movilidad de los cromóforos ONL activos disminuye, con lo cual se reduce la velocidad de desorientación después del alineamiento. Dado que se presenta una inmovilización es necesario llevar a cabo simultáneamente la reacción de entrecruzamiento y la alineación. En este sistema, en lugar de enfriar a una temperatura menor a la T_g , el proceso esencialmente eleva la T_g de la matriz polimérica por arriba de la temperatura de alineamiento. Sin embargo, el material deberá ser calentado durante el alineamiento para obtener la alta T_g necesaria para la estabilidad orientacional. Esta situación fue clara en los primeros trabajos de redes con propiedades de ONL (**38**), reportados por Robello y colaboradores⁽⁵⁶⁾. Estos trabajos muestran una muy pobre estabilidad orientacional (**esquema V**). Cuando se llevan a cabo simultáneamente el foto-entrecruzamiento y el alineamiento, solo se obtienen valores bajos de T_g , esto probablemente debido a que la reacción comienza muy lentamente a medida que la matriz entrecruzada se va formando, y a que la densidad de entrecruzamiento no es muy alta.



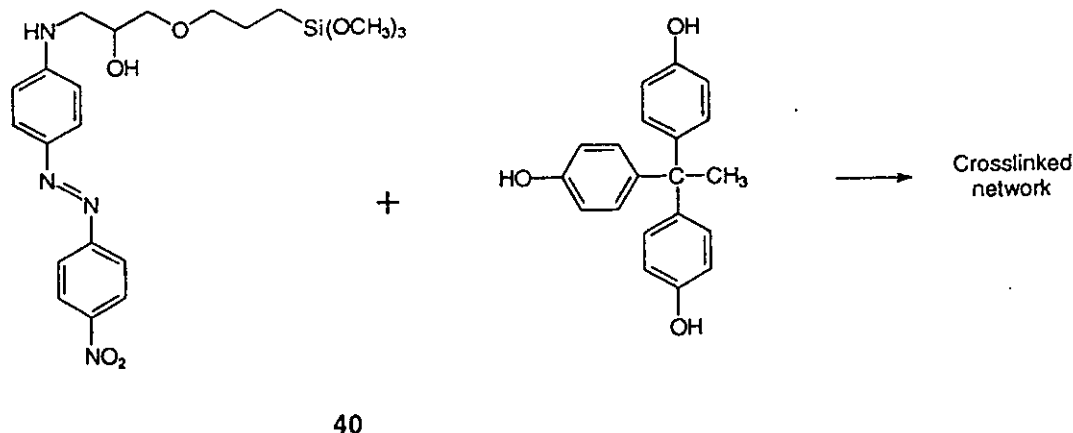
Esquema V Acrílicos polifuncionales, con cromóforos de ONL, sintetizados mediante foto-entrecruzamiento.

Eich et al⁽⁵⁷⁾, reportó el primer ejemplo de un material termofijo con propiedades de ONL con un sistema epoxy (**39**, **esquema VI**). Se obtuvo una $T_g = 150\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el sistema se llevó a cabo a $140\text{ }^\circ\text{C}$, y la susceptibilidad de ONL de este material exhibe una corta estabilidad térmica a $85\text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema VI Polímero con propiedades de ONL, térmicamente entrecruzado, basado en la química de los epoxy.

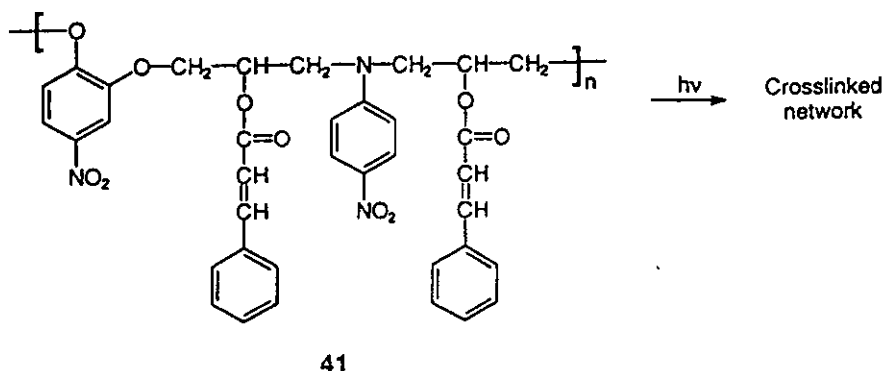
Un concepto similar fue aplicado por Tripathy et al.⁽⁵⁸⁾, quien uso la química de sol-gel para producir una red polimérica con cromóforos azo-benceno unidos covalentemente (**40**), este sistema fue razonablemente estable a 105 °C.



Esquema VII Polímero entrecruzado con propiedades de ONL, sintetizado mediante el proceso sol-gel.

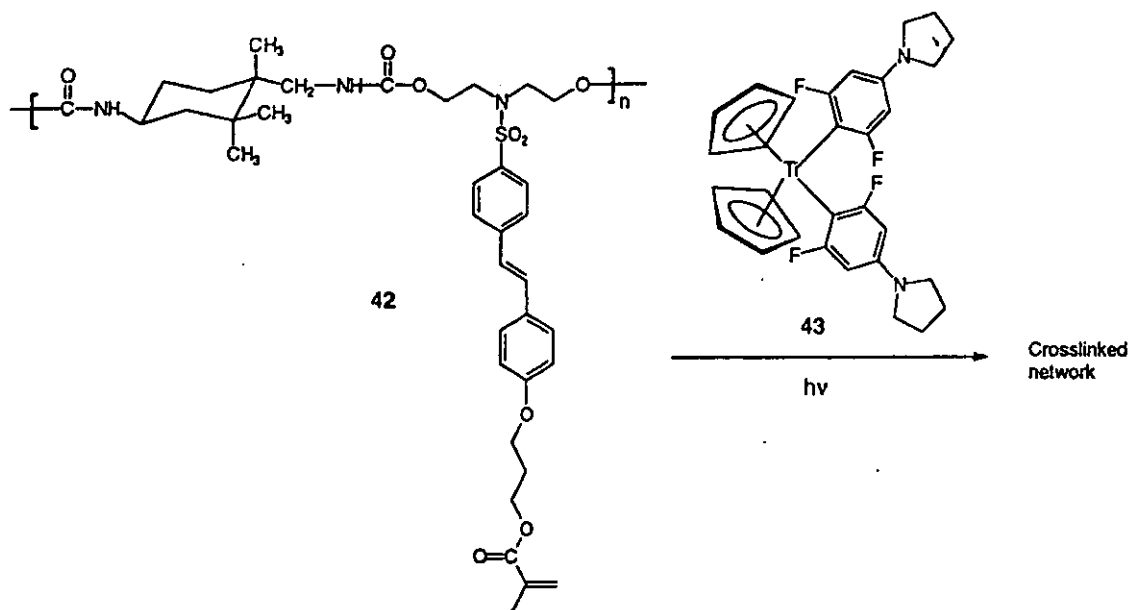
Investigaciones posteriores se concentraron en polímeros preformados que puedan entrecruzarse. Por ejemplo, un polímero que tiene cromóforos y esteres cinnamato en cadenas laterales (**41**), fue sintetizado por Tripathy et al.⁽⁵⁹⁾, (**esquema VIII**). Este polímero puede volverse insoluble por irradiación, y además se observó cierta descomposición fotoquímica de los cromóforos. De igual manera una muestra de un cromóforo de 4-alcóxinitrobenzeno sufrió un daño considerable durante la irradiación del polímero sintetizado por Hashidate et al.⁽⁶⁰⁾. La absorción de luz por los cromóforos en estos sistemas es un gran problema. Así mismo si los cromóforos resisten la descomposición foto-inducida, estos permanecerán y actuarán como poderosos colectores de fotones. Solo una pequeña fracción de la luz incidente puede permanecer disponible para las reacciones de foto-entrecruzamiento.

También, puede ocurrir que una energía destructiva se transfiera del sistema de foto-entrecruzamiento al cromóforo dependiendo de los relativos estados electrónicos de los componentes.



Esquema VIII Polímero entrecruzable de ONL, mediante la fotodimerización de cinnamato.

Estas limitaciones fueron superadas por Beecher et al⁽⁶¹⁾, quien empleó una cuidadosa combinación de polímero-cromóforo enlazado (**42**), grupo entrecruzante y fotoiniciador (**43**) (**esquema IX**). El fotoiniciador ferroceno absorbe a largas longitudes de onda mayores que las del cromóforo estilbeno, se aclara después de la irradiación, no transfiere energía al cromóforo y es termalmente estable.

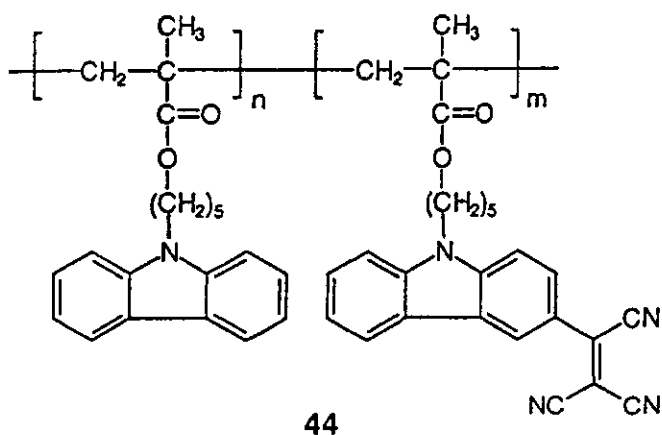


Esquema IX Sistema de poliuretano funcionalizado de ONL, foto-entrecruzable.

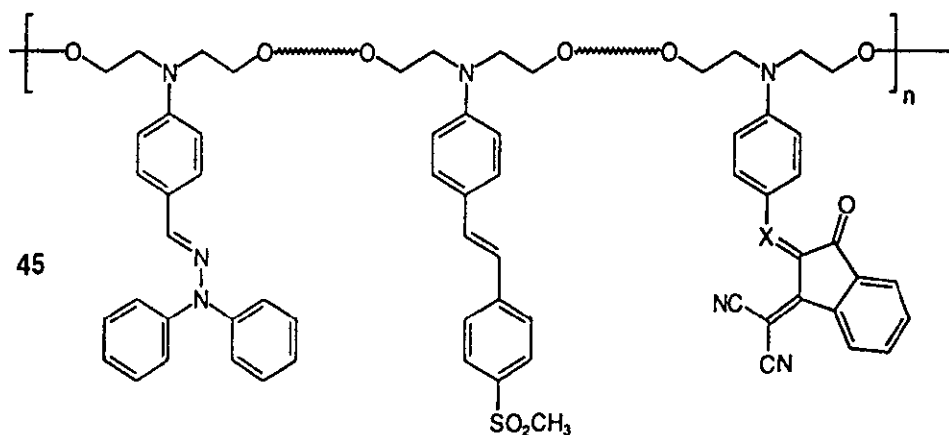
Polímeros fotorefractivos.

En los primeros trabajos, la fotoconductividad requerida fue obtenida mezclando un polímero con propiedades de ONL con apropiados agentes de transferencia de carga. Después, se estudiaron y sintetizaron polímeros más sofisticados que contienen grupos fotoconductivos y grupos con propiedades de ONL en el mismo cuerpo de polímero. Por ejemplo, Tamura et al, empleo poli(N-vinilcarbazol) parcialmente funcionalizado y tetracianoetileno par producir un polímero intrínsecamente fotorefractivo.

Yu et al⁽⁶²⁾, sintetizo un polímero más avanzado (45) que contiene generadores de carga, transportadores de carga y cromóforos ONL activos. Experimentalmente se comprobaron las propiedades fotorefractivas de este polímero.



Estructura 44 Polímero fotorefractivo, derivado del poli(N-vinilcarbazol).



Estructura 45 Poliuretano fotorefractivo altamente funcionalizado.

3.3.8 POLÍMEROS PARA ONL, MEDIANTE ORIENTACIÓN DE SUPERFICIES.

Alineación de superficies.

Una superficie es inherentemente no-centrosimétrica. Dos técnicas relacionadas toman ventaja de esta disimetría en un intento de crear estructuras útiles: depositación de Langmuir-Blodgett (L-B) y auto-ensamblado.

En ambas técnicas, se construyen películas microscópicas a partir de capas gruesas de moléculas sencillas, con un alto grado de control de la estructura dentro y entre las capas.

Estas técnicas tienen aplicaciones en la óptica no lineal de segundo orden, en la cual el control de la orientación es importante. Por ejemplo, uno puede considerar estructuras en las cuales cada capa contenga cromóforos todos directamente alineados desde la superficie original, en un alto arreglo no-centrosimétrico (obtenido sin alineamiento).

La principal desventaja radica en la dedicación que se debe tener para construir cientos de capas monomoleculares dentro de una película del suficiente espesor para su utilización en guías de onda. También el depósito de L-B, requiere de equipo especializado, lo cual puede dificultar su adaptación a un ambiente de manufactura comercial.

Películas de Langmuir-Blodgett.

Para formar una película de L-B, una muestra de un surfactante es colocada sobre la superficie de agua y se somete a una compresión mecánica para formar una película sólida bidimensional. Después un sustrato con una previa preparación superficial, se pasa a través de la interfase y la película se le adhiere, como se muestra de manera simplificada en la **figura 10**.

El proceso se repite varias veces mediante la depositación de una capa monomolecular una encima de la otra, hasta alcanzar una película de espesor suficiente. Para esto suele repetirse la misma operación cientos de veces.

Los cromóforos con propiedades de ONL presentes en cada capa pueden asumir una orientación polar con respecto a la superficie del sustrato, en cuyo caso la película puede exhibir una susceptibilidad de segundo orden. Sin embargo, debe tenerse mucho cuidado para que cada capa depositada lo haga de una forma tal que refuerce la susceptibilidad de las capas precedentes. Ya que es muy común que la dirección de la susceptibilidad se alterne y conduzca a la eliminación de la no-linealidad para cada par de capas, provocando que cada bicapa se transforme en una red centrosimétrica.

Para formar películas de L-B, se han por casi cerca de 60 años moléculas pequeñas, pero, recientemente los sistemas poliméricos han cobrado gran interés. Para aplicaciones de ONL, se requiere de un polímero con carácter anfifílico y funcionalizado con cromóforos que tengan actividad de ONL.

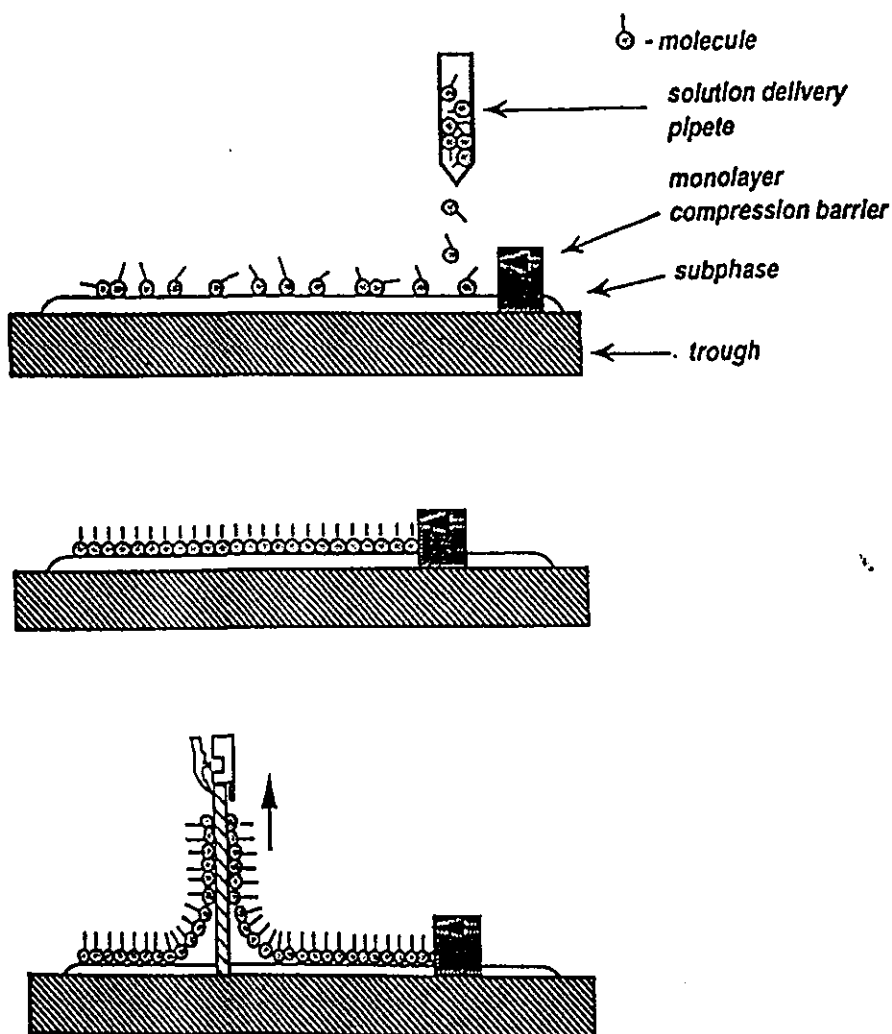


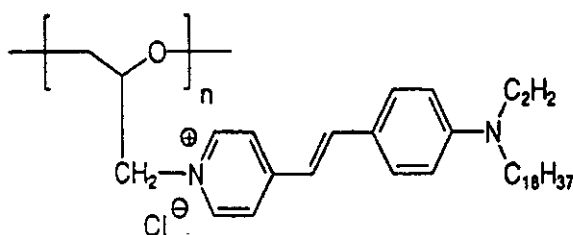
Figura 10 Esquema de la deposición de Langmuir-Blodgett.

Las películas poliméricas de L-B, muestran mejoras en la transparencia óptica y resistencia, comparadas con sus contrapartes de bajo peso molecular. Las estructuras empleadas varían mucho, existen polímeros sintetizados vía monómeros funcionales, polímeros con cromóforos injertados y sistemas poliméricos de cadena principal.

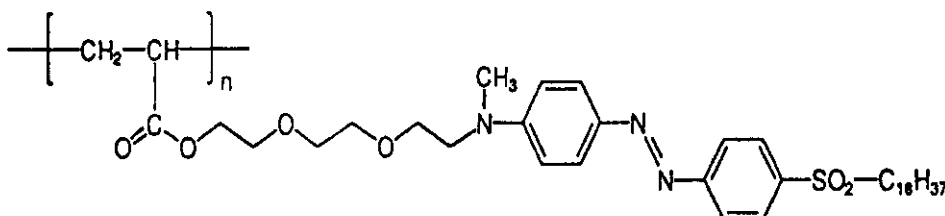
En muchos casos, el cuerpo del polímero contiene la porción hidrofílica del surfactante, la cual es necesaria para formar películas de L-B. Un ejemplo de este sistema es el polieter (46) de Sapertein et al⁽⁶³⁾, quienes injertaron cromóforos al cuerpo de dicho polieter. Se formaron multicapas polares con dicho polímero y se observó un incremento en las propiedades ONL, con el incremento del número de capas.

Investigadores de Eastman Kodak Company⁽⁶⁴⁾, sintetizaron materiales de L-B, basados en surfactantes poliméricos con cromóforos NLO, incorporados (47). Cuando se intercala con poli(butilacrilato), se pueden formar cientos de capas, con altas propiedades ONL. Una muestra de 47, produce una cantidad significativa de luz azul o verde de frecuencia doble en un sustrato de vidrio. La calidad de 47 como guía de onda fue bastante buena para una película de ONL.

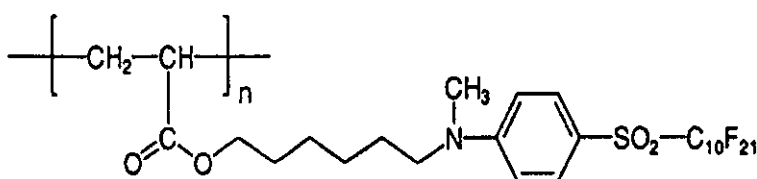
Barello y colaboradores⁽⁶⁵⁾, emplearon polímeros funcionalizados sin color y controlaron el espesor y la forma molecular (48), con lo cual lograron mejoras en la concentración del cromóforo, siendo el mayor que con este sistema se pueden producir cantidades prácticas de luz azul.



46



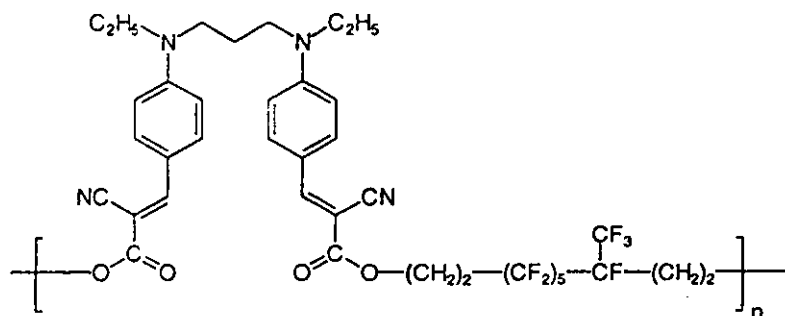
47



48

Estructuras 46-48 Polímeros funcionalizados ONL, de cadena lateral, diseñados para la deposición de Langmuir-Blodgett.

Finalmente están los sistemas de cadena principal. Los polímeros "acordeón" fluorados (49) de Hoover et al⁽⁶⁶⁾, son diseñados para su desdoblamiento cuando son comprimidos en la superficie del agua, lo cual conduce a la formación de estructuras polares las cuales muestran una notable actividad SGH.



49

Estructura 49 Polímero ONL, de cadena principal, diseñado para la deposición de Langmuir-Blodgett.

Multicapas auto-ensambladas.

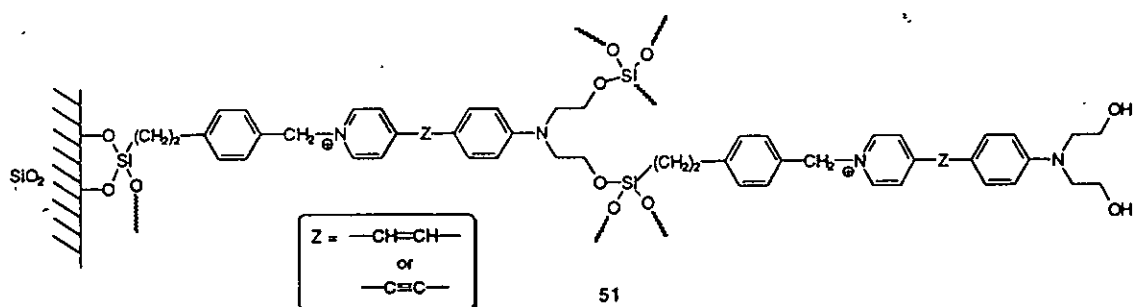
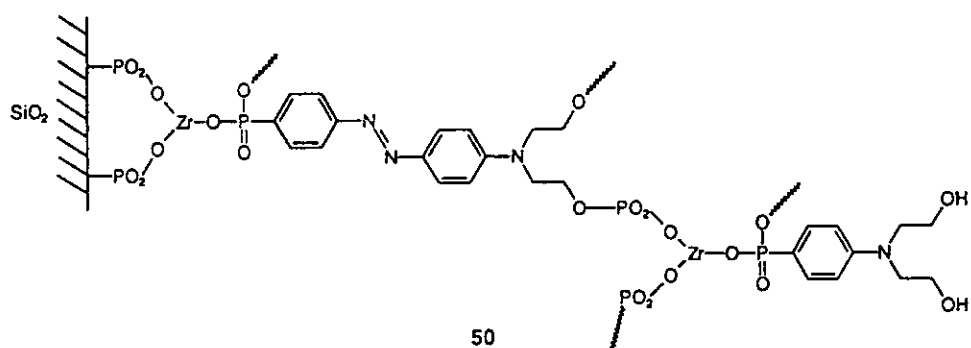
El concepto de películas auto-ensambladas, está íntimamente relacionado con las películas de L-B. Sin embargo, como el nombre lo indica, el auto-ensablaje de película implica la espontánea formación de una estructura en capas, paso a paso con su asociada asimetría. El proceso involucra el enlace covalente a la superficie que contiene los grupos funcionales reactivos, así como, un enlace covalente en el interior de la capa. Por lo tanto, el sistema auto-ensamblado se asemeja a un polímero de red en capas. La molécula contiene en un extremo un grupo para enlazarse a la superficie y un grupo funcional latente que puede ser químicamente transformado para reconstruir la superficie reactiva. El grupo funcional sirve para unir las capas de cromóforos lateralmente y entre capas.

La principal ventaja de la técnica de auto-ensamblado radica en su simplicidad. La formación y transformación de cada capa es acompañada por la sola inmersión del sustrato en un apropiado agente químico. Este hecho permite pensar que la automatización de esta técnica y la manufactura a gran escala son posibles.

Hay dos aspectos notables de los materiales de ONL polares, vía auto-ensamblado. Uno de ellos es el propuesto por Katz et al⁽⁶⁷⁾, quien emulo las estructuras en capas de los difosfatos de zirconio para la construcción de multicapas auto-ensambladas (50), las cuales contiene un grupo cromóforo azo. El grupo fosfato tiene una doble función, esto es, actúa como un grupo aceptor de electrones y como un grupo de enlace entre capas. Se lograron depositar más de 30 capas, mediante la inmersión del sustrato en soluciones de fosfatos sustituidos con cromóforos y de manera alternada con soluciones de $ZrOCl_2$ y se obtuvo una excelente consistencia. El ensamblaje fue estable en su operación a 150 °C por cortos periodos de tiempo.

Markz et al⁽⁶⁸⁾, construyeron un ensamblado, 51, que comprende tres distintas sub-capas, una capa para unirse a la superficie, otra conteniendo cromóforo para las propiedades de ONL y una capa para mantener juntas las capas y regenerar la superficie reactiva.

El auto-ensamblaje de capas es una excelente alternativa para los sistemas de alineamiento.



Estructuras 50 y 51 Polímeros en multicapas auto-ensambladas con cromóforos ONL. Se muestra la estructura ideal de dos capas.

3.4 PROCESOS DE RADIACIÓN⁽⁶⁹⁻⁷⁴⁾.

Los procesos de radiación se refieren a la producción y/o modificación de materiales mediante radiación ionizante.

Los procesos de radiación, involucran la absorción masiva de dosis de energía de las fuentes en sustancias que han de ser modificadas y mejoradas (modificación de polímeros, esterilización de suministros biomédicos, formación de recubrimientos, destrucción de agentes patógenos en lodos de caños, esterilización de alimentos etc.). Estas fuentes de energía también se emplean en la síntesis de nuevas sustancias.

Entonces, los procesos de radiación son esencialmente una aplicación industrial de la química de radiaciones. Estos, difieren del uso de la radiación ionizante en propósitos tales como las radiografías, en la cual la transmisión de radiación es usada para determinar las características del absorbedor.

3.4.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS.

El valor del potencial práctico de la radiación ionizante fue reconocido poco después del descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Roentgen y de la radiactividad por Henri Bequerel. Se encontró que la depositación de unos pocos millijoules por gramo, en un tumor canceroso tenían un profundo efecto terapéutico. Se logro la esterilización en frío de objetos grandes y gruesos con dosis de radiación que elevaban la temperatura menos de 10 K. Se realizaron reacciones endotérmicas a bajas temperaturas, así como reacciones exotérmicas en cadena con dosis triviales.

Mucho antes de la segunda guerra mundial. Los estudios básicos de S. C. Lind (experimentando con radio y sus productos de decaimiento) y la investigación aplicada de W. D. Coolidge (usando un acelerador de haz de electrones) sentaron las bases para la gran mayoría de aplicaciones prácticas de la radiación ionizante. Sin embargo, no fue sino hasta el periodo de la post-guerra, cuando se comenzó a desarrollar un serio interés industrial. La razón de esta demora, fue el retraso en el desarrollo de fuentes de radiación practicas. Antes de la segunda guerra mundial, los radionuclidos solo eran disponibles en pequeñas cantidades, con un costo de \$1000 dólares por miliwatt de poder proveniente de radiación gamma y los aceleradores que proveían de haces externos de partículas cargadas, solo eran herramientas de investigación para los físicos.

El desarrollo de la física nuclear en la segunda guerra mundial, proporciono fuentes de radiación gamma relativamente baratas (\approx \$75, 000 dólares por kilowatt de poder gamma). Hoy en día existen aceleradores de electrones confiables, los cuales pueden ser obtenidos a un costo razonable (menos de \$10,000 dólares por kilowatt de haz emergente).

Desde 1945, las comisiones de energía atómica de todo el mundo, estimulan y vigilan la investigación en la ciencia aplicada y pura de la radiación.

Se han desarrollado programas que proveen de información detallada, reforzando los avances de la post-guerra.

No obstante, los procesos de radiación actuales y sus productos, ahora de uso industrial fueron desarrollados en su mayoría por compañías privadas.

Aunque Desconocida para la mayoría de la comunidad científica y aún más para el público en general, las aplicaciones industriales de la química de radiaciones tienen un profundo y extenso impacto en nuestra forma de vida.

Los productos irradiados generan en los E.U., varios billones de dólares anualmente. En este país existen 250 plantas con máquinas aceleradoras de electrones y 100 fuentes de rayos gamma, las cuales producen en conjunto 15 megawatts.

En los automóviles se encuentran muchos productos irradiados. La pintura del tablero de instrumentos del auto se trata frecuentemente con un haz de electrones, muchos de los espumados plásticos usados para aislantes del ruido, golpes y temperaturas extremas son plásticos irradiados. Los sistemas aislantes expuestos a posibles incendios son entrecruzados mediante radiación. Hay una mejoría muy notable en los neumáticos que contienen hule irradiado.

Las baterías para relojes digitales, calculadoras y similares, casi de seguro contienen materiales separadores preparados mediante el método de injerto por radiación.

El jamón o pavo que compramos en el supermercado y que viene de importación, es muy probable, que venga empaquetado con un material procesado mediante un haz de electrones.

El aceite y el gas viajan a través de tuberías protegidas de la corrosión mediante productos irradiados.

El cable del teléfono que usamos a diario, esta protegido contra la corrosión mediante un recubrimiento fabricado a partir de materiales irradiados.

En los hospitales, es muy probable encontrar materiales esterilizados con irradiación gamma, por ejemplo, jeringas, aparatos de transfusión de sangre, material quirúrgico etc, el personal de estos hospitales frecuentemente esteriliza su ropa mediante esta radiación.

En la vida diaria, es posible encontrar una gran variedad de productos irradiados tales como remaches plásticos revestidos, en el recubrimiento para sartenes, lubricantes etc.

3.4.2 RADIATIVIDAD.

En 1896, Becquerel descubrió en forma accidental que los cristales de sal de uranio emiten una radiación invisible que puede oscurecer una placa fotográfica aunque ésta se cubra para protegerla de la luz. Después de varias observaciones de este tipo en condiciones controladas, Becquerel concluyó que la radiación emitida por los cristales era de un tipo nuevo que no requería de estimulación externa.

Este proceso de emisión espontánea de radiación del uranio recibió el nombre de radiactividad.

Experimentos posteriores, que incluyeron los trabajos de Marie y Pierre Curie y de Rutherford, sugirieron que la radiactividad era el resultado del decaimiento o desintegración de núcleos inestables.

Cuando cambia el número de protones en el núcleo del átomo, se forma un elemento diferente. Pero cuando cambia el número de neutrones, lo que se tiene es un cambio en la masa del elemento, mas no un nuevo elemento. Diferentes masas de un mismo elemento son llamadas *isótopos*.

Algunos elementos tienen diferentes isótopos, por ejemplo, el hidrógeno tiene tres distintos isótopos (**figura 1**). Muchos átomos de hidrógeno no tienen neutrones (**A**).

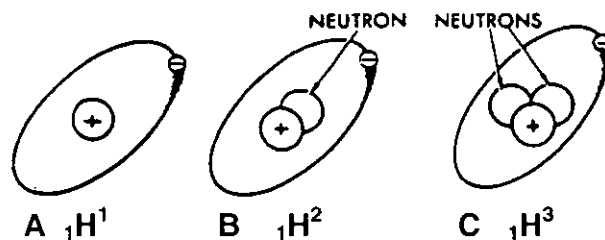


Figura 1 Isótopos del hidrógeno.

Existe en la naturaleza un número muy pequeño de átomos de hidrógeno que tienen un protón y un neutrón y por lo tanto un número de masa igual a 2 (**B**). Solo cuando el hidrógeno tiene un protón y dos neutrones (un numero de masa igual a 3) es radioactivo (**C**).

Decaimiento radiactivo.

Si un material radiactivo contiene N_0 núcleos radiactivos en $t = 0$, el número de núcleos que restan después de que ha pasado un tiempo t está dado por:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

donde λ , es la constante de decaimiento o constante de desintegración. La razón de decaimiento o actividad, de una sustancia está dada por:

$$B = N_0 \lambda e^{-\lambda t}$$

Para la fuente de cobalto-60, del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM:

$$N_0 \lambda = 54,403 \text{ Ci} = 2.01 \times 10^{15} \text{ Bq (julio 2000)}$$

$$\lambda = 3.65275 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$$

La vida media $T_{1/2}$ se define como el tiempo que tarda la mitad de un número dado de núcleos radiactivos en decaer:

$$T_{1/2} = 0.693/\lambda$$

La unidad de la actividad es el curie (Ci), definido como $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ decaimientos/s. La unidad SI de actividad es el becquerel (Bq), definido como 1decaimiento/s.

3.4.3 RADIACIÓN IONIZANTE.

La radiación ionizante es aquella que tiene la suficiente energía para producir, iones o radicales libres en la materia que atraviesa, una de las formas de radiación con la que estamos más familiarizados es la luminosa, que se produce cuando los electrones de las órbitas atómicas más externas pasan a la inmediata superior, así por ejemplo en un foco común la energía eléctrica calienta el filamento y algunos electrones saltan a una capa más alejada del núcleo, cuando regresan devuelven la energía en forma de luz. El proceso se ilustra en la **figura 2**.

La luz, es una onda electromagnética, como otros tipos de radiación que utilizamos cotidianamente y que tienen la misma naturaleza (ver espectro electromagnético), la única diferencia entre las ondas electromagnéticas es la energía que transportan y su origen. La luz se produce en las capas externas de los átomos, las ondas de radio en antenas en las cuales los electrones tienen un movimiento oscilatorio, los rayos X se producen en las capas internas y los rayos gamma en el núcleo de los átomos.

Existen otros tipos de radiación ionizante constituida por partículas subatómicas como las alfa (núcleos de Helio), las beta (electrones positivos y negativos), y los neutrones, que se originan en el núcleo de los átomos radiactivos.

Estas radiaciones al incidir sobre la materia producen iones y radicales libres, los cuales son capaces de producir alteraciones físicas, químicas y biológicas, cuyos efectos son bastante conocidos, a pesar de que, en sistemas en los que existe una variedad de compuestos, como en los sistemas biológicos, su complejidad es considerable por la multiplicidad de reacciones químicas que pueden derivarse de los iones y radicales producidos.

La fuente más común de radiación ionizante son los, aceleradores de electrones, y los radioisótopos naturales o artificiales. La fuente más importante de radiación controlada y de la cual hablaremos son los radioisótopos artificiales.

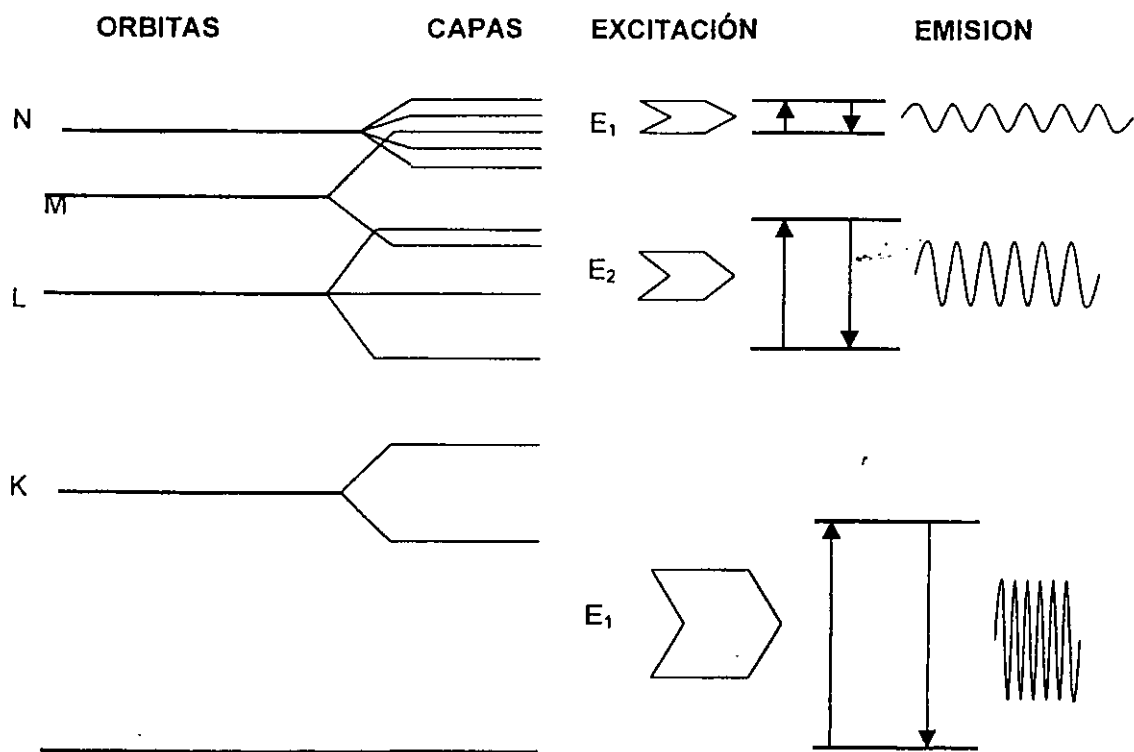


Figura 2 Proceso de emisión de radiación por fuentes luminosas

En un radioisótopo natural o artificial, el núcleo radiactivo decae espontáneamente a través de dos procesos, emitiendo a través de ellos tres tipos de radiación: decaimiento alfa (α), donde las partículas son núcleo de ${}^4\text{He}$ y decaimiento beta (β), en el cual las partículas emitidas pueden ser electrones o positrones, y existe también la radiación gamma (γ), en el cual los "rayos" emitidos son fotones de gran energía y el núcleo se conserva inalterado. Un positrón es una partícula similar al electrón en todos los aspectos excepto que tiene una carga de $+e$. El símbolo β^- es utilizado para designar a un electrón, y β^+ designa un positrón.

Radiación alfa.

La radiación alfa consiste en un núcleo de átomo de helio, o sea está formada por dos protones y dos neutrones y posee una carga de $+2e$ y una masa aproximada a 4 veces la masa del electrón. La radiación alfa es la menos penetrante siendo absorbida fácilmente en unos pocos centímetros de aire o por unas hojas de papel. Debido a su masa relativamente grande y su doble carga es un agente de ionización muy efectivo.

Cuando una partícula alfa, choca contra otros átomos, su doble carga positiva remueve uno o más electrones dejando al átomo o molécula en un estado ionizado.

Radiación beta.

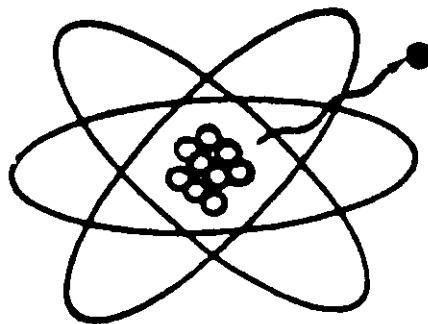
El electrón o el positrón implicados en el decaimiento beta son creados dentro del núcleo como un proceso inicial dentro del decaimiento. Esto equivale a decir que cuando un neutrón se desintegra se transforma en un electrón y un protón. Frecuentemente el protón permanece en el núcleo, mientras que el electrón es emitido como una partícula beta. Las partículas beta pueden considerarse electrones con carga negativa. Debido a que estas partículas son solo 0.000544 veces la masa del protón, se mueven mucho más rápido y tienen un poder de penetración mayor que las partículas alfa, requiriéndose de varios milímetros de aluminio para detenerlos.

Debido a que las partículas beta son frecuentemente negativas, estas pueden repeler a los electrones, dejando al átomo con una carga positiva, o bien, estas partículas se pueden unir al átomo dejando con una carga negativa.

Radiación gamma.

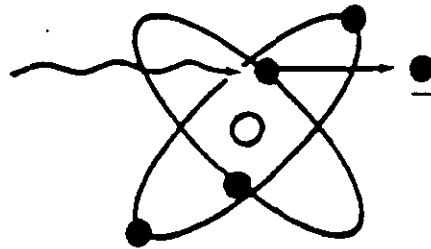
La radiación gamma, es de naturaleza electromagnética de muy alta frecuencia y longitud de onda corta, sin carga eléctrica. Los rayos gamma y los rayos X, son similares solo difieren en su origen y capacidad de penetración. Los fotones gamma, pueden penetrar materiales muy densos. Se requiere de mas de un metro de concreto para detener los efectos de la radiación gamma.

La energía de los fotones gamma es absorbida o perdida en la materia mediante tres mecanismos:



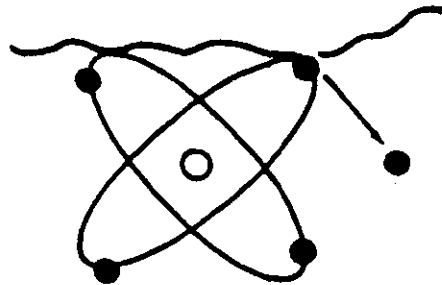
A) Un radioisótopo emite un fotón.

1.- **Efecto fotoeléctrico** El fotón se encuentra con un electrón de las capas más internas del átomo del material, al cual le transfiere su energía, desapareciendo el fotón original; adquiriendo dicho electrón toda la energía del fotón en forma de energía cinética, suficiente para desligarlo del átomo y ser convertido en un proyectil. La energía puede ser transferida a un electrón, cuando este es golpeado por el fotón, forzando al electrón a salir de su órbita.



B) El fotón gamma, golpea a un electrón y le transfiere toda su energía, forzándolo a salir de su órbita.

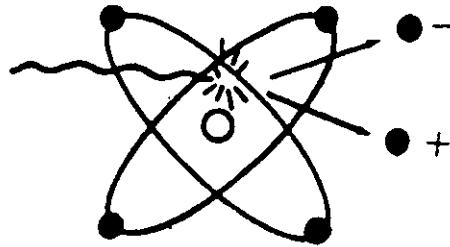
2.- **Efecto Compton** el fotón choca con un electrón de las capas más externas del átomo como si fuera un choque entre dos esferas elásticas, el electrón gana solo una parte de la energía del fotón y el resto se queda con el fotón original que es desviado con menor energía. El fotón gamma puede golpear a un electrón en su órbita transfiriéndole solo parte de su energía, mientras que la energía restante continúa en una nueva dirección.



C) Parte de la energía del fotón gamma continúa en una nueva dirección y la parte restante es usada para expulsar un electrón de su órbita.

3.- **Producción de pares** Se produce cuando un fotón energético interactúa con el campo eléctrico de un núcleo y solo si este fotón tiene una energía mayor a 1.02 MeV. En el último mecanismo, el poderoso campo eléctrico del núcleo atómico, rompe el fotón gamma, en dos partículas de carga opuesta un electrón y un positrón. El positrón pierde rápidamente su energía cuando colisiona con los electrones en los orbitales.

El efecto neto de la radiación gamma, es similar al efecto de la radiación alfa o beta. Los electrones en su orbita son golpeados, causando un efecto de excitación y ionización en los materiales. El fotón gamma, es destruido cuando pasa cerca del poderoso campo eléctrico del núcleo.



D) El fotón gamma es destruido y su energía es repartida en la creación de un electrón y un positrón.

Cabe señalar que cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones, a bajas energía predomina el efecto fotoeléctrico, a medianas (1 MeV) el efecto Compton y a energía mayores de 1.02 MeV, la producción de pares. El predominio de cada efecto se ve claramente en la **figura 2**, en el caso de irradiación de polímeros mediante rayos gamma, el efecto Compton es el principal mecanismo de transferencia de energía.

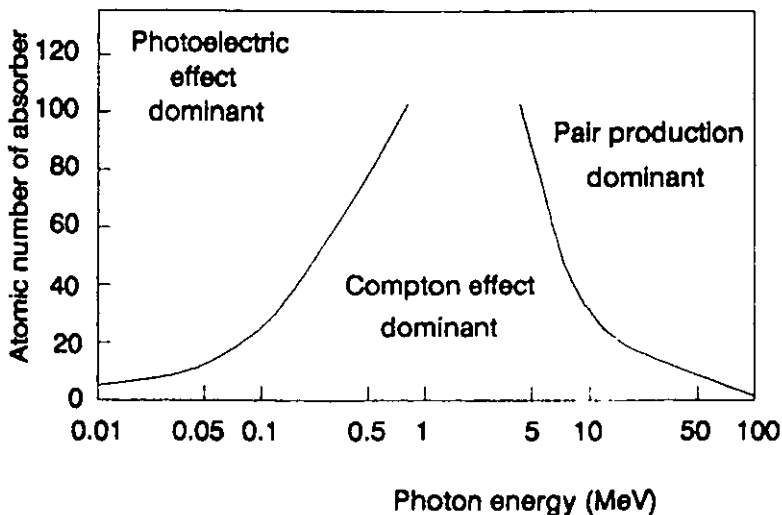


Figura 2 Regiones energéticas, en las cuales predominan los tres mecanismos primarios.

El electrón volt (eV), se define como la energía que un electrón gana al moverse a través de una diferencia de potencial igual a 1 Volt. Ya que $1V = 1J /C$ y como la carga fundamental es igual a $1.6 \times 10^{-19} C$, un electrón volt está relacionado con el joule a través de:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C V} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ Mev} = 1 \times 10^6 \text{ eV}$$

El Mev es la unidad más adecuada para medir la energía de las radiaciones nucleares.

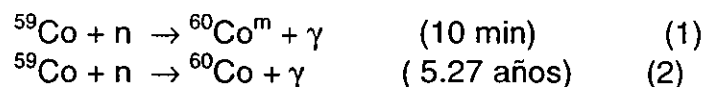
Fuentes de radiación ionizante gamma.

Las fuentes de radiación gamma, son irradiadores con material radiactivo, los cuales son máquinas útiles para llevar a cabo los procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellas se usa material radiactivo (cobalto-60 o cesio-137, principalmente) para su uso industrial o para apoyo a la investigación científica.

El cesio-137, tiene una vida media de 30.1 años, sin embargo, este es un producto de fisión del U^{235} el cual no es practico en estos tiempos, los obstáculos para su uso industrial son el costo de las separaciones químicas (purificarlo), además de que es muy soluble y esto genera problemas de fugas.

Por otro lado, el cobalto-60, tiene una vida media de 5.2 años y emite aproximadamente el doble de energía de una fuente de cesio-137, y es mucho más barato y fácil de manejar.

La reacción usada en la formación del ^{60}Co es llevada a cabo en un reactor nuclear, mediante la captura de un neutrón por el ^{59}Co . Se dan dos reacciones de captura:

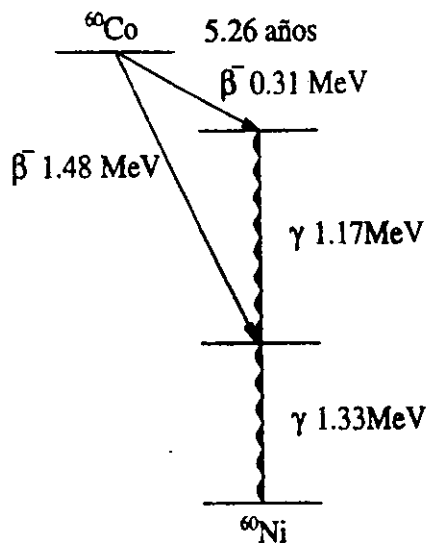


Alrededor del 99% del isómero de 10 min es transformado por transición isomérica a isómero de 5.27 años.

Desintegración radiactiva del cobalto-60.

La desintegración radiactiva, se representa gráficamente en un esquema de decaimiento, el cual muestra las formas de decaimiento que tienen lugar en una especie radiactiva, indicado el porcentaje de cada forma de decaimiento y la energía de las radiaciones emitidas.

La desintegración radiactiva del cobalto, se lleva a cabo mediante la emisión de dos partículas β , de distinta energía, dicha emisión de partículas deja al núcleo en un estado excitado, el cual alcanza un estado de menor energía mediante la emisión de un fotón γ , correspondiente al nivel de excitación provocado por cada partícula (**esquema 1**). El cobalto-60, emite dos fotones gamma, los cuales tienen una energía de 1.25 MeV en promedio.



Esquema 1 Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .

3.4.4 UNIDADES USADAS EN RADIACIÓN.

Las unidades aceptadas internacionalmente han sido definidas por la Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR), dichas unidades están dadas en el SI y son el Bequerel, el Gray y el Sievert, que tienen basada su definición en el sistema MKS; las unidades antiguas y ahora desplazadas son el Curie, el rad y el rem.

El roentgen.

El roentgen se define como la cantidad de radiación ionizante X o γ , que producirá $\frac{1}{3} \times 10^{-9} \text{ C}$ de carga eléctrica en 1 cm^3 de aire en condiciones normales. De manera equivalente, el roentgen es aquella cantidad de radiación que deposita una energía de $8.76 \times 10^{-3} \text{ J}$ en un Kg de aire.

El rad.

Para la mayoría de las aplicaciones, el roentgen ha sido reemplazado por el rad (el cual es un acrónimo de dosis absorbida de radiación, con sus siglas en inglés, radiation absorbed dose), se define de la siguiente manera:

Un rad es la cantidad de radiación que deposita 10^{-2} J de energía en 1 Kg de material absorbente. Su equivalencia con el gray es la siguiente:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} \quad (\text{se utiliza mas } 10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad})$$

De la equivalencia anterior, observamos que 1 gray indica la absorción de un joule de energía por un kilogramo de material ($1\text{Gy} = 1\text{J} / 1 \text{ Kg}$).

Un rad es una unidad capaz de ser medida o determinada físicamente, en principio, para cualquier tipo de radiación y cualquier tipo de material expuesto.

EBR Efectividad Biológica Relativa.

Aunque el rad es una unidad física perfectamente buena, no es la mejor unidad para medir el daño biológico, el cual depende no sólo de la dosis, sino también del tipo de radiación. Por ejemplo, una dosis dada de partículas alfa ocasiona aproximadamente diez veces más daño que la misma dosis de rayos X. El factor RBE (efectividad biológica relativa, por sus siglas en inglés, relative biological effectiveness) para un tipo dado de radiación se define como el número de rads de radiación X o radiación gamma que produce el mismo efecto biológico que 1 rad de radiación utilizado. En la siguiente tabla se presentan algunos factores RBE. Estos valores son sólo aproximados ya que varían de acuerdo con la energía de las partículas y la forma del daño.

Radiación	Factor RBE
Rayos X	1
Rayos gamma	1
Partículas beta	1.0 – 1.7
Partículas alfa	10 - 20

Rem Unidad de dosis biológica o equivalente hombre.

El rem (radiación equivalente en el hombre, por sus siglas en inglés, radiation equivalent in man), es una unidad utilizada para medir el daño biológico producido al hombre cuando absorbe una cierta dosis de un determinado tipo de radiación.

Se define como el daño biológico causado cuando es absorbido 1 rad de radiación γ , de modo, que el daño causado por cualquier otro tipo de radiación es igual al producto de la dosis absorbida en rad por el valor característico EBR de ese tipo de radiación:

$$\begin{aligned} \text{Dosis en rem} &= \text{Dosis en rad} \times \text{EBR} \\ 1 \text{ rem} &= 0.01 \text{ Sievert (Sv)} \\ \text{Dosis en Sv} &= \text{Dosis en Gy} \times \text{EBR} \end{aligned}$$

3.4.5 DOSIMETRÍA.

La dosimetría, nos permite tener una medida cuantitativa de la intensidad de radiación en un punto dado, a través de la medición de los cambios físicos y químicos que produce la energía depositada por la radiación en un sistema.

La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en la dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación con dosímetros primarios.

Como dosímetros primarios, se tienen los calorímetros y las cámaras de ionización. Como dosímetros secundarios se tienen soluciones acuosas, emulsiones fotográficas, colorantes, cristales, plásticos, sales, monitores biológicos y enzimáticos.

Dosímetros primarios o absolutos (Métodos directos).

El calorímetro, este se basa principalmente en la medición del incremento en la temperatura de un material expuesto a un haz de radiación. El material puede ser tal, que toda la energía absorbida se convierta en calor; también es necesario que este material sea buen conductor del calor. Si el material es de tamaño suficiente para absorber completamente la radiación, la magnitud del incremento de la temperatura se relaciona directamente con la densidad del flujo o intensidad de la luz. Dado que la cantidad de calor generada en el material es muy pequeña, por ejemplo, 1 Gy produce un incremento de temperatura en el agua de $2.39 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$, por lo común este no es un dosímetro de rutina.

La cámara de ionización, consiste en dos electrodos separados por un gas, en el cual la radiación incidente produce una ionización. Si se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos para atraer iones hacia ellos, se genera una corriente o descarga de los electrodos que se mide por medio de dispositivos adecuados. La cantidad medida de ese modo, es la exposición, de la cual se puede calcular la dosis absorbida, la composición del medio y la energía o es el espectro de energía de la radiación.

Dosímetros relativos o secundarios (Métodos indirectos).

Estos dosímetros, miden la dosis absorbida mediante la determinación cuantitativa de un cambio químico y son los más ampliamente utilizados.

En esta clasificación caen los dosímetros químico-acuosos, en donde es muy importante la radiólisis del agua y de soluciones acuosas. Siendo los dosímetros de Fricke y de Fricke modificado los de mayor importancia y utilidad, en estos dosímetros se utiliza el concepto de rendimiento radioquímico.

Rendimiento radioquímico.

El rendimiento radioquímico, es un parámetro muy importante en la química de radiaciones, ya que nos permite evaluar el número de transformaciones que se generan mediante la radiación por cada 100 eV:

$$G = \text{número de transformaciones} / 100 \text{ eV}$$

El número de transformaciones, se refiere al número de iones, radicales, monómeros, moléculas etc, formados durante la irradiación.

Dosímetros de Fricke y de Fricke modificado.

El principio de estos dosímetros es trabajar con soluciones de sulfato ferroso, y medir de manera cuantitativa a través del rendimiento radioquímico la oxidación de estas sales ferrosas, en un punto dado sometido a irradiación.

Oxidación, de sales ferrosas: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

El trabajar con soluciones distintas de sulfato ferroso, genera diferentes rendimientos radioquímicos y también la posibilidad de medir rangos más amplios de dosis de radiación.

Composición del Dosímetro de Fricke:

$1.4 \times 10^{-3} \text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $1 \times 10^{-3} \text{M Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10^{-3}M NaCl

$0.4 \text{M H}_2\text{SO}_4$ (pH=0.46), saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ (60Co rayos- γ),

Rango de medición: 4×10^3 a 4×10^4 rads (40- 400) Gy

Composición del Dosímetro de Fricke Modificado:

10^{-3}M FeSO_4

10^{-2}M CuSO_4

$5 \times 10^{-3} \text{M H}_2\text{SO}_4$, saturadas con aire.

Rendimiento radioquímico: $G(\text{Fe}^{3+}) = 0.66, 0.68$ (60Co rayos- γ),

Rango de medición: 10^5 a 10^7 o 10^8 rads (1000- 100,000) Gy o 10^6 Gy

La diferencia entre estos dos tipos de dosímetros, radica en que el de Fricke modificado, no depende de la concentración de oxígeno presente en la saturación con aire. El oxígeno es el reactivo que permite llevar a cabo la oxidación de las sales ferrosas.

Los iones ferrosos en solución acuosa son oxidados por irradiación y forman iones férricos con pico de absorción a 304-305 nm. Por medición de la densidad de transmisión óptica "D.O." (absorbancia) a esa longitud de onda y conociendo su absorptividad molar (coeficiente de extinción molar ϵ) de iones férricos a 304 nm, además del rendimiento radioquímico (valor G) de iones férricos, la dosis absorbida en Gy, puede determinarse mediante la siguiente fórmula:

$$D_{\text{absorbida}} = 9.648 \times 10^6 \times \text{D.O.} / \epsilon \rho G_{(\text{producto})} \text{ [Gy]}$$

en donde:

ϵ = coeficiente de extinción molar [1/M cm]

l = diámetro de la celda empleada (generalmente 1 cm)

ρ = densidad de la solución [g/ml]

G = rendimiento radioquímico

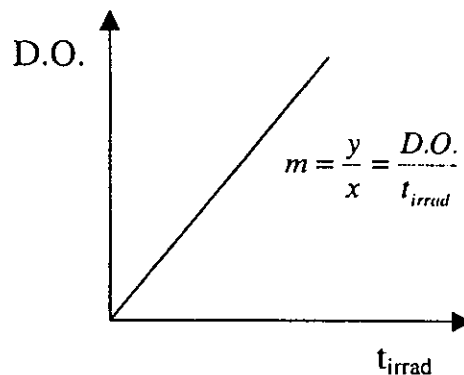
D.O. = absorbancia.

La intensidad de dosis de radiación se calcula como:

$$I_{\text{dosis}} = D_{\text{absorbida}} / t_{\text{irradiación}} = 9.648 \times 10^6 / \epsilon \rho G \times (\text{D.O.} / t_{\text{irradiación}}) \text{ [Gy / min]}$$

Experimentalmente, se realizan medidas de la absorbancia (D.O.) a distintos tiempos de irradiación, los resultados se grafican y se determina la pendiente de dicha curva.

x	y
t_{irrad}	D.O.
(min)	Gy
3	a
5	b
7	c
9	d



Finalmente la intensidad de dosis se calcula como:

$$I_{\text{dosis}} = 9.648 \times 10^6 / \epsilon \rho G \times m \text{ [Gy / min]}$$

Existe, una correlación experimental entre la actividad de la fuente y la intensidad de la fuente en un punto:

$$I_{\text{dosis}} \approx 2.1 \times 10^{-15} nBEd^{-2} \quad [\text{Gy} / \text{min}]$$

donde:

d = distancia en metros

B = actividad en Bequerels (Bq)

n = numero de fotones gamma por desintegración

E = energía de dichos fotones en MeV.

3.4.6 QUÍMICA DE RADIACIONES.

La química de radiaciones, estudia el efecto de la radiación ionizante en la materia sin afectar el núcleo porque dicha radiación no tiene la energía suficiente para hacerlo. En cambio la química nuclear estudia la química de las reacciones nucleares, es decir, en donde si se ve afectado el núcleo. Por su parte, la radioquímica estudia aquellos procesos químicos en los que están involucrados los radioisótopos.

3.4.7 QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS.

La irradiación de polímeros con radiación ionizante puede causar varios efectos tales como entrecruzamiento, degradación, o bien injerto y polimerización en presencia de un monómero (figura 3).

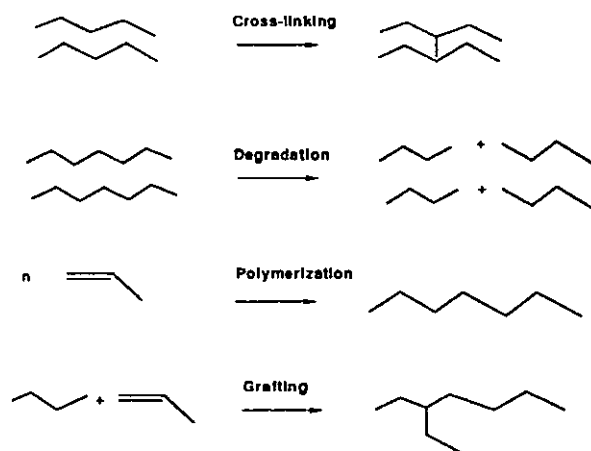
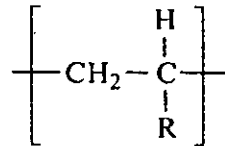


Figura 3 Efectos químicos causados por la radiación ionizante en los polímeros: entrecruzamiento, degradación, polimerización e injerto.

Entrecruzamiento y degradación.

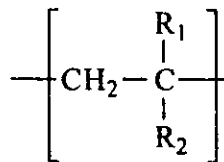
Los polímeros se degradan o entrecruzan dependiendo de sus estructuras químicas, cuando se exponen a la radiación gamma.

Aunque, estos procesos ocurren simultáneamente, el entrecruzamiento predomina en polímeros que contienen un átomo de hidrógeno en cada átomo de carbono, es decir, con la siguiente estructura:



Ejemplos de estos polímeros los constituyen el polietileno, polipropileno, poliestireno, el hule natural, los poliacrilatos etc.

Los polímeros que se degradan por escisión de cadena (rompimiento de enlaces covalentes) son usualmente aquellos que contienen átomos de carbono cuaternarios, como por ejemplo el politetrafluoroetileno, el polisobutileno, la celulosa y sus derivados, los polimetilmetacrilatos, representados por la siguiente estructura general:



Y polímeros del tipo $-\text{CX}_2-\text{CX}_2-$, donde X es un halógeno.

Los síntomas de la degradación incluyen, el agrietamiento, la pérdida de fuerza mecánica, la descoloración y otras propiedades físicas no deseables, relacionadas con el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la cristalinidad y el entrecruzamiento.

Polimerización mediante radiación.

Durante la disociación de enlaces covalentes mediante irradiación, se forman fragmentos de radicales libres, de manera muy similar al efecto causado por iniciadores como el peróxido de benzoilo cuando se trabaja la polimerización sin radiación ionizante.

Ventajas de polimerizar mediante procesos de radiación.

La primer ventaja, consiste en que las reacciones pueden ser iniciadas a temperaturas mas bajas que la de los procesos químicos normales, es decir, se puede trabajar a cualquier temperatura.

La segunda ventaja es que los monómeros pueden ser polimerizados sin catalizadores químicos, los cuales pueden dejar impurezas en el polímero.

Una tercer ventaja, la constituye que se pueden trabajar los reactivos en cualquier estado, ya sea sólido, líquido o gas.

Una cuarta ventaja es que la radiación induce reacciones que son afectadas de manera mínima por la presencia de pigmentos, cargas, antioxidantes y otros ingredientes presentes en la resina o el polímero.

La quinta ventaja es el hecho de que el entrecruzamiento e injerto, pueden llevarse a cabo en plásticos previamente formados, tales como películas, tuberías, recubrimientos, moldes y otros productos.

Finalmente la sexta ventaja, es que el mezclado y almacenamiento de químicos usados en los procesos químicos, son eliminados.

3.4.8 INJERTOS INDUCIDOS MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA.

El injerto mediante radiación, constituye un método muy usado para modificar la superficie de polímeros de tal manera que adquiera propiedades que lo conviertan en un plástico de especialidad.

Este injerto superficial puede considerarse como una modificación química llevada a cabo mediante un enlace covalente de nuevas macromoléculas en la superficie del sustrato (polímero), de aquí, que también pueda considerarse como un copolímero de injerto.

La obtención de estos copolímeros, se realiza mediante la formación de un sitio activo en un punto de la molécula y exponiéndolo a un segundo monómero, muchos copolímeros de injerto son formados por el mecanismo de polimerización por radicales libres.

La mayor reacción de activación es la transferencia de cadena al polímero, en muchos casos la reacción de transferencia involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno.

El injerto superficial puede presentar varias estructuras (**figura 4**), siendo el injerto homogéneo el ideal. Las propiedades de la superficie serán determinadas por las cadenas injertadas.

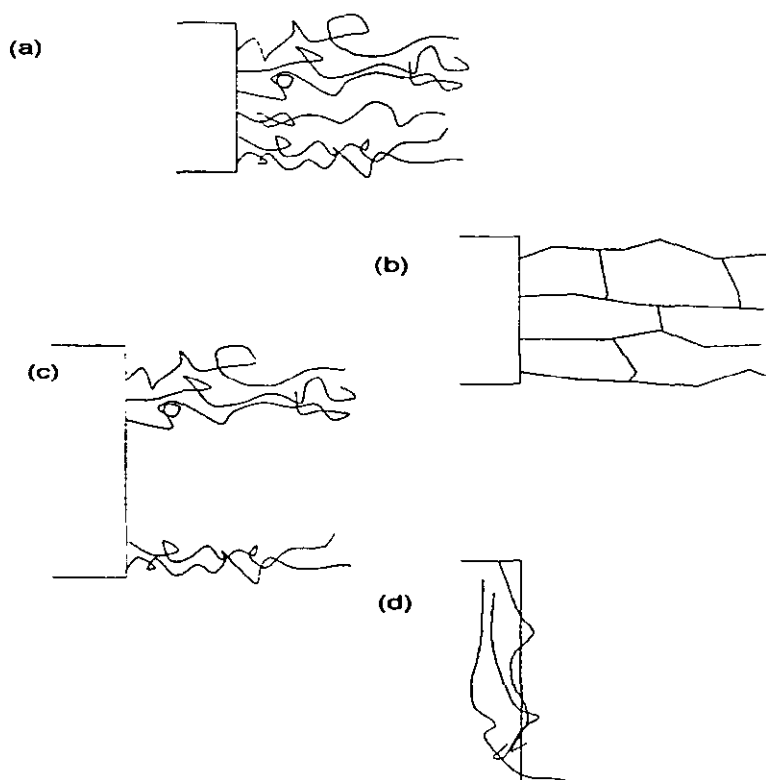


Figura 4 Estructuras posibles de las cadenas injertadas: (a) cubrimiento homogéneo de las cadenas móviles, (b) movilidad restringida por el entrecruzamiento entre cadenas, (c) cubrimiento no homogéneo, áreas de superficie permanecen sin cubrir, (d) la capa superficial injertada contiene cadenas macromoleculares a lo largo del sustrato.

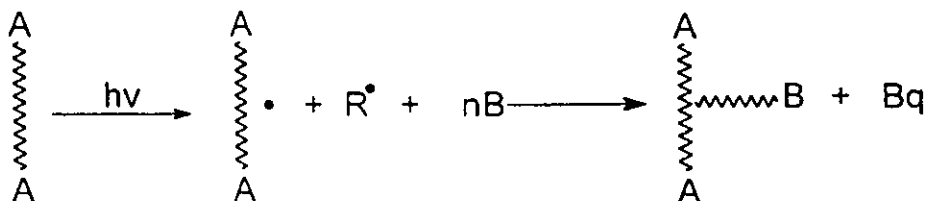
Métodos de injerto.

El injerto inducido por radiación es un método bien conocido, varios trabajos han sido reportados desde la década de los 60. Estos se pueden obtener en sustratos tales como fibras o películas, con monómero en fase líquida, vapor o solución. Existen cuatro métodos para obtener injertos: preirradiación, preirradiación oxidativa, irradiación directa, irradiación directa en presencia de vapor.

Irradiación directa.

En este método se ponen en contacto la película que se desee injertar y un monómero diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente, para obtener un copolímero de injerto. Por este método, hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado, lo cual se puede contrarrestar añadiendo un inhibidor.

En este método se puede variar la dosis de irradiación y la concentración del monómero.



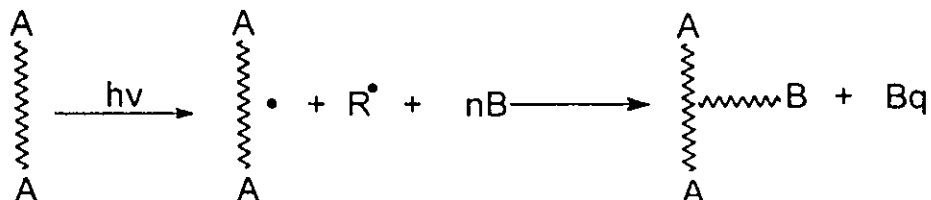
Irradiación directa en presencia de vapor.

En este método, se emplea una ampollita diseñada de tal forma que el monómero no este en contacto con la película que se desee injertar, se elimina el oxígeno presente en el sistema, en un dispositivo de plomo se coloca la ampollita cubriendo (blindando) únicamente el monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual estará en contacto con los vapores del monómero e iniciará el injerto. El mecanismo de injerto es igual al del método de irradiación directa.

Preirradiación.

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto con un monómero o solución de monómero sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacción es similar al método directo, solo que se evita la formación de homopolímero.

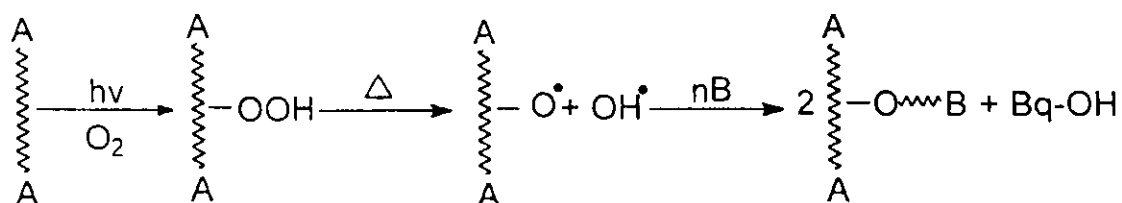
Los rendimientos de injerto en este método son menores debido a que los radicales formados se recombinan entre si.



Preirradiación oxidativa.

Como su nombre lo dice, primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una solución monómero-solvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener

el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación, etc.



Mecanismo y cinética del injerto, mediante el método directo.

En la preparación de un copolímero de injerto, una cadena de homopolímero es irradiado en presencia de unidades monoméricas, así los radicales formados lateralmente en la cadena de polímero son capaces de iniciar la polimerización de las unidades monoméricas existentes (figura 5).

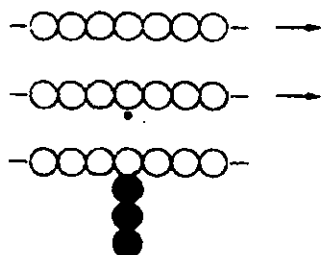


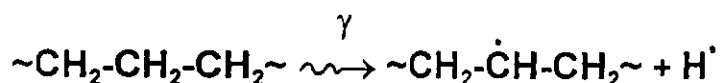
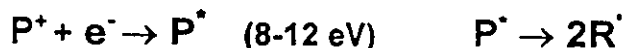
Figura 5 Formación de un copolímero de injerto.

Con el objeto de lograr el máximo grado de injerto, es necesario que el polímero este presente en exceso, debido a que la proporción de radicales iniciadores del monómero deben estar presentes en menor cantidad que los radicales laterales del polímero, puesto que se podría dar la obtención de un homopolímero del monómero. La dosis requerida debe ser muy baja, pues cada radical puede iniciar una gran cadena de polimerización y al mismo tiempo evita la formación de enlaces entre homopolímero, ya sea por entrecruzamiento o vía una cadena de radicales del monómero. Con lo cual ya no se llegaría a la obtención de un copolímero de injerto, sino de red.

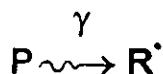
Sabemos, que al irradiar un polímero con radiación gamma, el principal mecanismo de transferencia de energía es el efecto Compton. En dicho efecto, parte de la energía del fotón es utilizada para sacar un electrón del orbital del átomo o molécula, en este caso el polímero, el cual queda en un estado ionizado:



Posteriormente, este electrón es capturado por un ión del polímero, provocando que este quede en un estado excitado. El polímero en estado excitado se descompone en radicales, como se puede ver en el siguiente ejemplo:



Podemos decir, que el efecto neto de someter un polímero a la radiación gamma es la formación de radicales libres (los centros activos necesarios para llevar a cabo el injerto):



Es importante hacer notar, que en el método de injerto, el polímero y el monómero a injertar (unir covalentemente y polimerizar), sufren ambos dicha excitación y formación de radicales libres al ser expuestos a radiación gamma.

Para que se lleve a cabo exitosamente el injerto, es importante que el rendimiento radioquímico del polímero (número de radicales formados por cada 100 eV), sea mayor que el rendimiento radioquímico del monómero, ya que en el caso contrario prevalecerá la homopolimerización del monómero.

En las siguientes etapas, se toma la consideración de que el rendimiento radioquímico del polímero es mucho mayor que el del monómero.

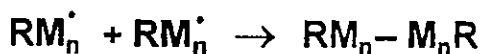
De esta manera, al encontrarse el radical en el polímero con un monómero dado, se tiene la etapa de iniciación del injerto:



La etapa de propagación:



y finalmente la etapa de terminación, en la cual suponemos un proceso de recombinación:



Cada una de las etapas anteriores, esta descrita respectivamente por las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$V_i = k_i [R^{\bullet}][M] \quad V_p = k_p [RM_n^{\bullet}][M] \quad V_t = k_t [RM_n^{\bullet}]^2$$

En el estado estacionario la concentración de radicales en el sistema esta determinada por la siguiente igualdad:

$$V_i = V_t, \quad k_i [R^{\bullet}][M] = k_t [RM_n^{\bullet}]^2$$

De esta igualdad, despejamos el valor de $[RM_n^{\bullet}]$:

$$[RM_n^{\bullet}] = \frac{k_i^{0.5} [R^{\bullet}]^{0.5} [M]^{0.5}}{k_t^{0.5}}$$

sustituimos este valor, en la ecuación cinética de la velocidad de propagación, es decir, en la ecuación que describe la velocidad de injerto:

$$V_{gr.} = \frac{k_i^{0.5} k_p [R^\bullet]^{0.5} [M]^{1.5}}{k_t^{0.5}}$$

Si $[R^\bullet]$ es proporcional a I , el número de radicales producidos en la reacción de injerto será proporcional a $I^{0.5}$ y $[M]^{1.5}$ lo cual corresponde a numerosos datos experimentales:

$$V_{gr.} = \frac{k_i^{0.5} k_p [I]^{0.5} [M]^{1.5}}{k_t^{0.5}}$$

Efecto de varios factores en polimerización y velocidad de injerto.

La velocidad de polimerización depende de la naturaleza del monómero; por ejemplo el acetato de vinilo polimeriza 100 veces más rápido que el estireno. Así para tener mayor rendimiento $G_{R(P)} > G_{R(M)}$ (el rendimiento radioquímico de asociación de radicales del polímero deberá ser mayor que el del monómero); es decir, se requiere un mayor rendimiento de polimerización del monómero que se está injertando (de lo contrario no se lleva a cabo el proceso o el rendimiento es bajo).

Hasta el momento no hay ninguna regla que nos indique cuales son las variables o condiciones adecuadas para obtener un copolímero de injerto con el rendimiento deseado o con las mejores propiedades mecánicas.

Efecto de la intensidad de radiación.

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece. Debido a la recombinación de los radicales producidos, la velocidad de radicales en injertos en muchos casos es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación $V \propto I^{0.5}$.

Efecto de la dosis.

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de autoaceleración (tesis de doctorado de G. Burillo) lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación.

La auto-aceleración causada por un incremento de viscosidad en el sistema, puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización, pero que no afecte la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso).

La formación de nuevos radicales no sólo en el monómero, también en polímeros (en formación). Los radicales poliméricos formados al inicio de la reacción pueden orientar las moléculas del monómero (efecto de matriz) e incrementar la velocidad de propagación.

Efecto de la temperatura.

La velocidad de polimerización o de injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis etc. puede haber una homopolimerización. Como se mencionaba anteriormente a mayor temperatura se incrementa el porcentaje de injerto hasta llegar a una temperatura óptima que no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz a injertar.

Efecto de la concentración.

De esta variable, la concentración de monómero dependerá de la velocidad del injerto. También la concentración de monómero utilizada dependerá del método empleado (preirradiación o directo). Por ejemplo, si utilizamos el método directo no es conveniente manejar concentraciones de monómero superior a 80% porque hay una mayor tendencia a formar homopolímero que a injertar, y por el contrario si se utiliza el método de preirradiación se debe utilizar concentración de monómero superior al 50%, ya que a concentraciones más pequeñas el injerto será muy pobre porque hay menor cantidad de radicales que copolimerizarán la matriz polimérica.

Efecto del disolvente.

En el caso de la irradiación del sistema: polímero-monómero-disolvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sea similar. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el disolvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el disolvente empleado debe disolver al monómero, pero no disolver a la matriz polimérica a injertar así como al copolímero de injerto. Dicho disolvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar.

En el caso más simple, cuando no existe transferencia de energía de excitación entre los componentes, la velocidad de iniciación es:

$$V = [G_{(R)m}f_m + G_{(R)s}f_s] \times [1/100N_A]$$

Donde $G_{(R)m}$ y $G_{(R)s}$ son los rendimientos de radicales del monómero y del solvente, f_m y f_s son las fracciones molares de los mismos, en este caso la velocidad de polimerización es:

$$V = K_p k_t^{0.5} [M] \times \{[G_{(R)m} f_m + G_{(R)s} f_s] \times [1/100N_A]\}^{0.5}$$

Donde N_A es el Número de Avogadro.

Efecto del espesor.

En el proceso de injerto de polímeros el incremento depende de la difusión del monómero en la película. Existen varios trabajos en los cuales se estudia la cinética de injerto con respecto al espesor. El efecto de la difusión del monómero trae como resultado una reducción de la velocidad de injerto de películas gruesas comparadas con películas delgadas.

CAPITULO

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para llevar a cabo el injerto de acrilatos funcionales, se emplearon dos métodos de irradiación: el método directo y el método directo en presencia de vapor. En este capítulo serán descritos los materiales, equipos y procedimientos experimentales empleadas en el desarrollo de la presente tesis.

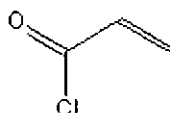
4.1 MATERIALES.

Se utilizaron, películas de polipropileno las cuales tienen un espesor promedio de 0.06 mm, y se utilizan con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de largo, el cual presenta los siguientes pesos moleculares: $M_n = 39,000$ y $M_w = 179,000$, determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC), para lo cual se empleó el equipo Varian 9002 y el integrador Varian 4400, del IIM-UNAM.

Dichas películas se purificaron lavándolas en metanol por un espacio de 24 horas y secándolas posteriormente a vacío para eliminar el disolvente y humedad residuales.

El cloruro de acrililo empleado en la preparación de los copolímeros de injerto se destilo a vacío para eliminar el inhibidor, posibles trazas de homopolímero e impurezas. El monómero es de Aldrich (No. A2, 410) con 96% de pureza, punto de ebullición $72 - 76\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4350$, densidad = 1.114 g/ml.

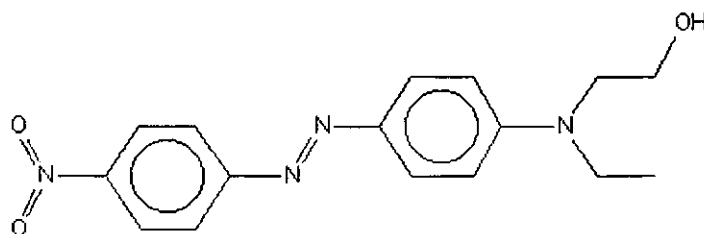
- **Formula:** C_3H_3ClO
- **Peso molecular:** 90.51
- **Número de registro CAS:** 814-68-6
- **Estructura química:**



Para funcionalizar (mediante una reacción de esterificación) al acrilato, se empleo el cromóforo, rojo disperso, el cual tiene un grupo hidroxilo terminal, fue proporcionado por Aldrich. 2-[etil[4-[(4nitrofenil)azo]fenil]amino]- Etanol

- **Formula:** $C_{16}H_{18}N_4O_3$
- **Peso molecular:** 314.34
- **Registro de número CAS:** 2872-52-8
- **Momento dipolar μ** = 8.7 debye
- **Valor de $\mu\beta$** = 10.9×10^{-28} debye-esul

- Estructura química:



El catalizador empleado en la esterificación fue la trietilamina, también de Aldrich Chemical Company.

Los solventes: tolueno, dicloroetano, cloroformo y metanol fueron proporcionados por J. T. Baker S. A. de C. V.

4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

LÍNEA DE VACÍO.

Para la preparación de muestras a irradiar, se contó con una línea de vacío con una presión de aproximadamente 0.30 mmHg, en la cual se desgasificaron las ampollitas (sistemas que contienen al monómero-solvente), mediante la congelación y descongelación del monómero, con nitrógeno líquido; para lograr extraer al máximo el aire atrapado que pudiese inhibir la reacción de injerto (**figura 1**). Una vez terminada esta operación, la ampollita es sellada, quedando lista para ser irradiada.

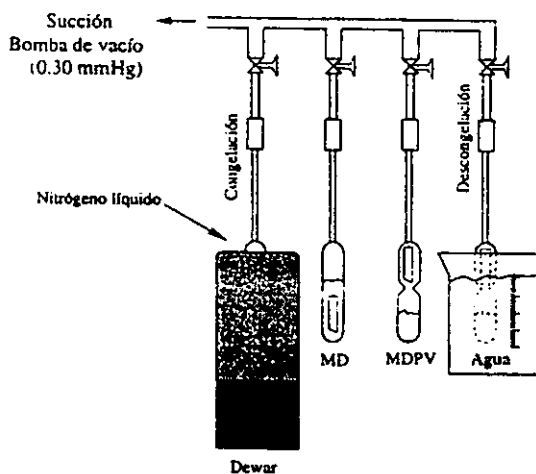


Figura 1 Línea de vacío utilizada en la preparación de ampollitas a irradiar.

En la elaboración de las ampollitas se utilizaron tubos de ensaye marca Pyrex, los cuales fueron acoplados a tubos de vidrio de 15 cm.

Se trabajó a una intensidad de radiación de 4 kGy/h, se utilizó una fuente de rayos gamma de ^{60}Co Gammabeam 651PT (GB651 PT) con una actividad de 42, 000 Ci (mayo 2001) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

El material radiactivo de este irradiador está ensamblado en doble barra de acero inoxidable tipo C-188 sellada, que evita el contacto directo con el blindaje biológico (agua deionizada) y con las muestras de laboratorio o los productos industriales. El manejo de las barras con Co-60 se opera de manera remota a través de una consola y una llave de acceso. Los productos o muestras a irradiar pueden colocarse por tiempos predeterminados con el fin de alcanzar la dosis deseada, y pueden obtenerse dosis variables seleccionando el número de fuentes, sus posiciones o alturas respecto del piso o distancia respecto del centro de las mismas.

Descripción del irradiador.

Este irradiador cuenta con las condiciones necesarias de operación y sistemas de alarmas para mantener la seguridad radiológica en la instalación radiactiva. Las partes principales del GB651 PT se muestran en la **figura 2**.

Las paredes que sirven de blindaje a la cámara de irradiación están diseñadas para una carga de hasta 200,000 Ci de actividad, con una densidad de concreto de 2.36 g/cm^3 .

4.3 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PP, INJERTADAS CON ACRILATOS FUNCIONALES.

Preparación de las películas de polipropileno.

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

El proceso de desgasificación es el paso inicial para la aplicación de los métodos de irradiación empleados en esta tesis.

1. Barras de isótopo ^{60}Co .
2. Alberca.
3. Consola de control.
4. Laberinto.
5. Cámara de radiación.
6. Laberinto.
7. Cuarto de motores.
8. Extractor.
9. Cuarto de compresores.

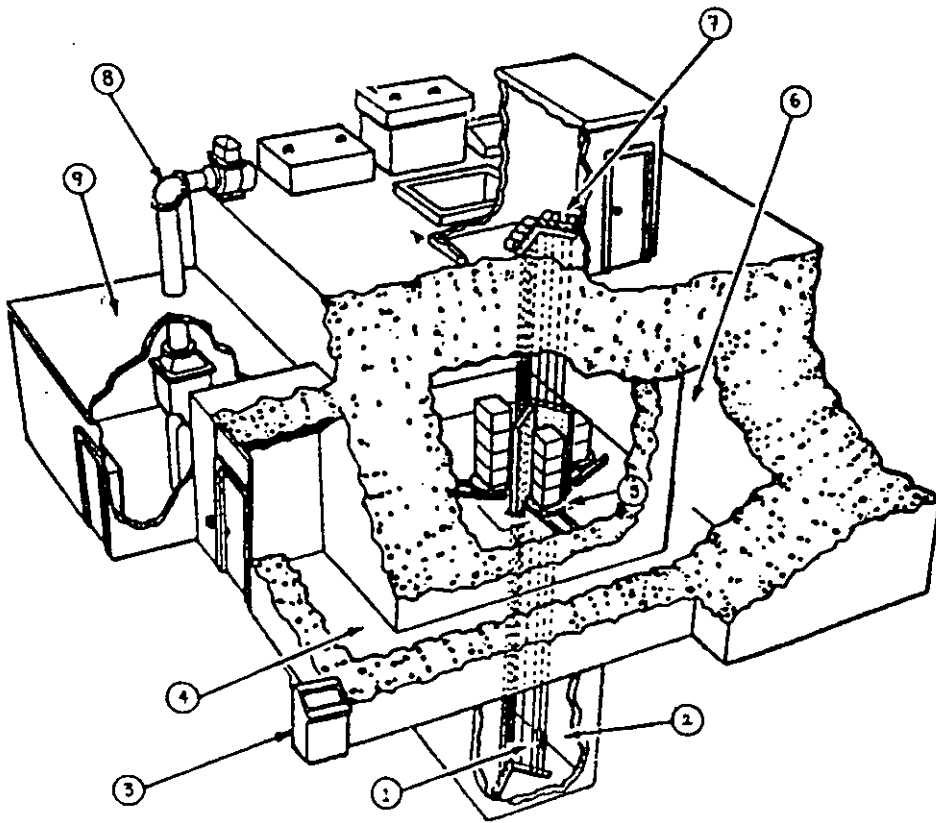


Figura 2 Irradiador semindustrial tipo alberca Gammabeam 651-PT de Atomic Energy of Canada Limited.

Injerto de los acrilatos funcionales.

La síntesis del injerto se realizó en dos partes, primero se injerta el monómero de cloruro de acrililo mediante los dos métodos de irradiación antes mencionados, y posteriormente se esterifica con metanol o con el compuesto cromóforo (rojo disperso 1).

La síntesis, empleando el método de irradiación directo implica los siguientes pasos:

1. Una vez purificadas las películas de polipropileno, se pesan y se colocan en la ampolleta de vidrio Pyrex.
2. En trabajos anteriores, se encontró que la concentración de 70% de cloruro de acrililo en tolueno, es la ideal para llevar a cabo el injerto. Por lo cual se añaden 8 ml de esta solución (los cuales cubren en su totalidad a la película) al sistema descrito en el punto 1.
3. Se desgasifica el sistema película-monómero-solvente.
4. Se irradian las ampolletas a las dosis deseadas, a una intensidad de radiación constante.
5. Una vez irradiadas, se abren las ampolletas y se separa el copolímero de injerto introduciéndolo a un sistema de dicloroetano, con una agitación magnética de 24 hrs. El dicloroetano, es un disolvente que disuelve al homopolímero mas no al copolímero de injerto, de esta manera se purifica el copolímero de injerto.
6. Se procede a la esterificación ya sea con metanol, o con rojo disperso 1, por un espacio de 24 y 48 hrs. respectivamente.
7. Cuando la esterificación se lleva a cabo con rojo disperso 1, es necesario una segunda esterificación-lavado, con metanol para eliminar el rojo disperso 1 residual, y para esterificar aquellos sitios del acrilato (sin ocupar por el RD 1) susceptibles de presentar hidrólisis. En el caso de esterificación con metanol se omite este paso.
8. La película injertada con el ahora acrilato funcional, se seca y se pesa, por diferencia de pesos se establece el porcentaje de injerto, utilizando la siguiente formula:

$$\% \text{ Injerto} = (W - W_0) / W_0$$

donde, W = peso final y W_0 = peso inicial.

9. Finalmente, se caracterizan las películas injertadas, mediante IR, DSC y PLM.

La síntesis, empleando el método de irradiación directo en presencia de vapor implica los siguientes pasos:

1. Se pesa la película de polipropileno ya purificada y se seca, posteriormente se coloca en una ampolleta de vidrio Pyrex, diseñada de tal forma que la película no este en contacto con el monómero.
2. Se desgasifica la ampolleta para que esta quede libre de oxígeno y se sella al vacío.
3. La ampolleta libre de oxígeno se coloca en un recipiente de plomo, cubriendo (blindando) únicamente al monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película que esta en contacto con los vapores de la disolución.
4. Se irradian las ampolletas a la dosis deseada, a una intensidad de radiación constante.
5. Se repiten los pasos, 5, 6, 7, 8 y 9 involucrados en el método de irradiación directo.

Esterificación del CA-g-PP.

Esta corresponde a los puntos 6 y 7, de los métodos de irradiación empleados.

Esterificación con metanol.

Una vez obtenido el copolímero de injerto (CA-g-PP), y purificado mediante el lavado en dicloroetano durante 24 hrs, se procede a esterificarlo, introduciendo a las películas modificadas en frascos de 100 ml, los cuales contienen 60 ml de metanol, al cual se le añade 1ml del catalizador trietilamina, dicha esterificación (que a la vez sirve como un lavado), se lleva a cabo a la temperatura ambiente durante 24 hrs.

Transcurrido este tiempo, se dejan secar las películas, para eliminar el solvente residual.

De trabajos anteriores, se encontró que utilizando una concentración de 70% de monómero en tolueno, alrededor del 100% de injerto se obtienen películas de polipropileno modificadas homogéneas.

Curva de referencia:

Para tener una base sobre la cual trabajar, se procedió a elaborar una curva de referencia, en la cual se empleo el método de irradiación directo, utilizando la concentración de 70% de monómero en tolueno y esterificando con metanol a una intensidad de radiación de 4 kGy, a temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). El parámetro a observar fue el % de injerto y con ello la textura (homogeneidad) a diferentes dosis de radiación.

Esterificación con rojo disperso 1.

Una vez encontrado el rango de dosis de radiación, se procedió a esterificar con rojo disperso 1.

En esta esterificación, se estudio el efecto de la temperatura, de la concentración de RD1 en dicloroetano, de la dosis de radiación y del método de radiación en la apariencia (homogeneidad) y % de injerto, todo esto a una intensidad de radiación de 4 kGy/h constante.

Dicha esterificación, se lleva a cabo una vez que se ha lavado el copolímero de injerto (CA-g-PP) en dicloroetano durante 24 hrs. El rojo disperso 1, se disuelve en dicloroetano y a esta solución (60 ml, en frascos de 100 ml), se le añade 1 ml de catalizador trietilamina. finalmente se agrega el copolímero de injerto y se deja esterificando durante 48 hrs.

Una vez transcurrido este tiempo, se realiza una segunda esterificación con metanol (según el método descrito), para esterificar aquellos sitios de acrilato aun sin reaccionar y susceptibles de hidrolizarse.

Cálculo de los porcentajes de injerto.

Además, de reportar los porcentajes de injerto en masa también es conveniente hacerlo en porcentaje de injerto en mol.

En el caso de la esterificación con metanol, las moles iniciales se calculan como:

$$\text{Masa inicial (g) / peso molecular del polipropileno virgen (42 g/mol).}$$

Y las moles injertadas se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Masa injertada (g) / peso molecular de ester injertado (86 g/mol)}$$

Finalmente el porcentaje de injerto en mol será:

$$\% \text{ de injerto en mol} = \text{moles injertadas} / \text{moles iniciales.}$$

De manera similar, en el caso de la esterificación con rojo disperso se tomará una aproximación de un injerto mayoritario de RD1.

Moles iniciales:

$$= \text{Masa inicial (g)/peso molecular del polipropileno virgen (42 g/mol).}$$

Moles injertadas:

$$= \text{Masa injertada (g) / peso molecular de ester injertado (368.35 g/mol).}$$

$$\% \text{ de injerto en mol} = \text{moles injertadas} / \text{moles iniciales}$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1 CA-g-PP, ESTERIFICADO CON METANOL.

Método de irradiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Dosis kGy	% injerto en masa	% de injerto en mol
0.48	12.51	6.10
0.75	23.10	11.20
1.50	44.00	21.50
2.50	67.79	32.30
3.00	87.89	42.40
3.50	115.00	55.55
4.00	158.00	76.90
5.00	223.20	107.90

Tabla 1 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con metanol.

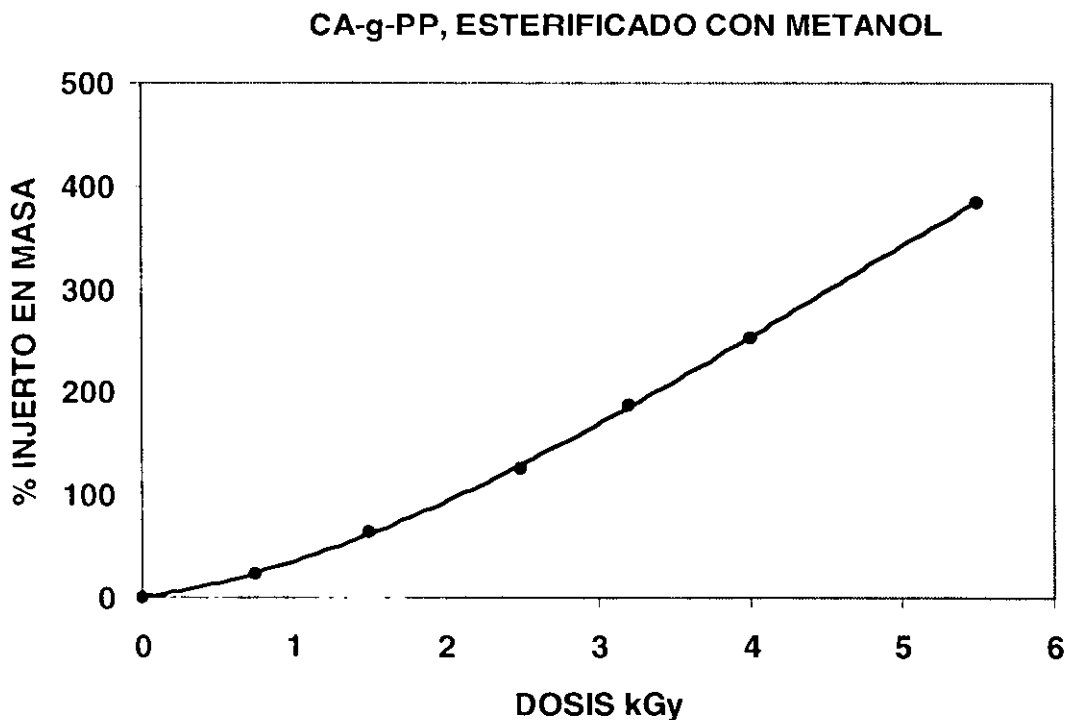


Figura 1 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con metanol.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON METANOL

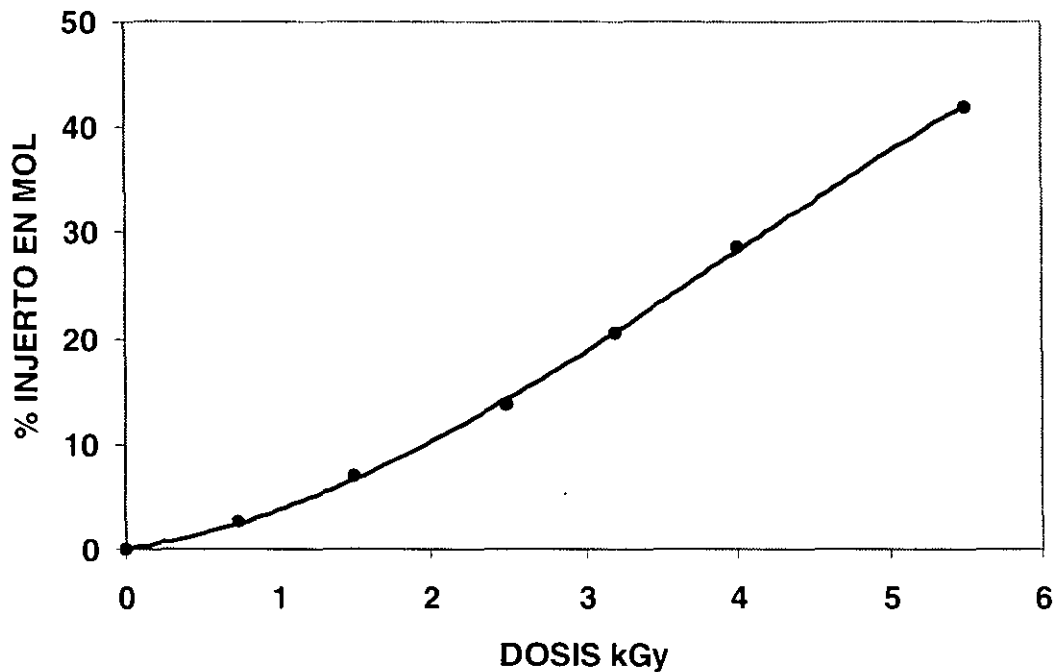


Figura 2 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con metanol.

En las gráficas anteriores, se observa que la cantidad de acrilato injertado en las películas de polipropileno es mayor cuando se incrementa la dosis de radiación. Esta experimentación ha sido utilizada como referencia en las experimentaciones posteriores, ya que nos permite definir el rango de dosis a la cual se obtiene un injerto homogéneo, lo cual se manifiesta en la textura final de la película ya esterificada.

Para nuestros estudios, se utilizó el rango de 1 a 5 kGy de Dosis de radiación.

5.2 CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de irradiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Concentración de rojo disperso 1, en dicloroetano: 0.01 M

Dosis kGy	% de injerto en masa	% de injerto en mol
0.75	23.62	2.69
1.5	63.40	7.23
2.5	108.47	12.37
3.2	140.35	16.00
4.0	182.27	20.78
5.5	355.00	40.48

Tabla 2 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

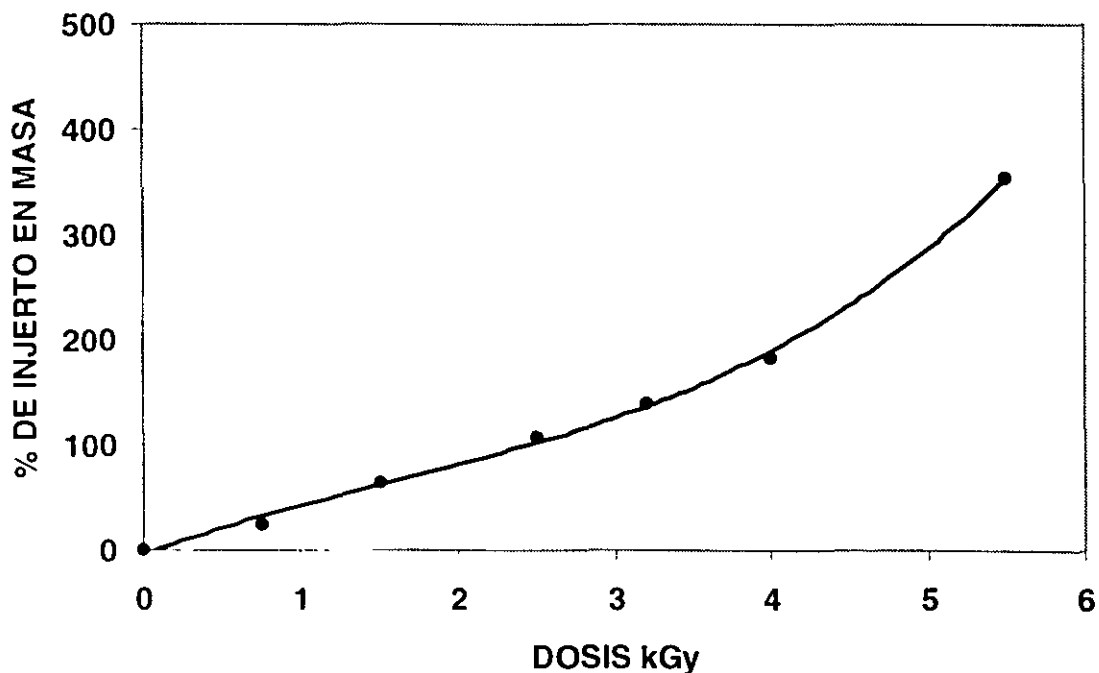


Figura 3 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

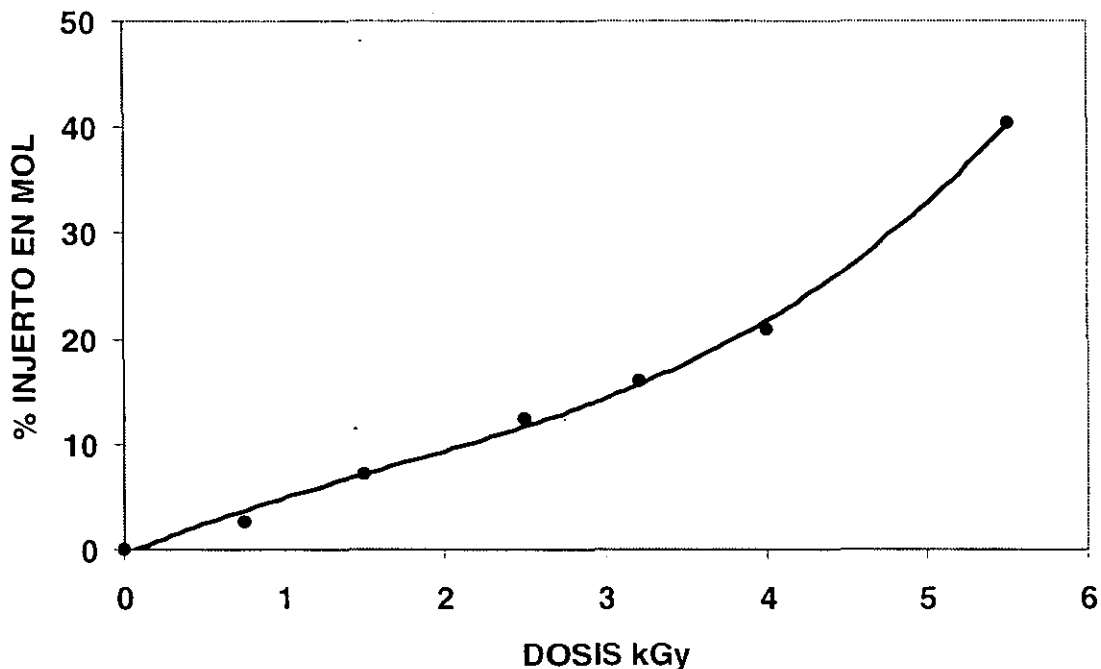


Figura 4 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

El injerto del acrilato funcionalizado con rojo disperso 1, muestra un incremento en su magnitud, al incrementarse la dosis de radiación.

Como era de esperarse, al esterificar el copolímero de AC-g-PP con RD1, se obtuvieron porcentajes de injerto mayores, ya que el rojo disperso es una molécula más grande ($p_m = 314.15$), que el metanol ($p_m = 32$).

A partir de estos resultados, se decidió que en aquellas experimentaciones en las cuales fuese necesario mantener la dosis de radiación constante, se debería trabajar a 4 kGy, ya que a esta dosis, se tiene una buena cantidad de injerto, las películas son homogéneas y conservan la transparencia necesaria para las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de irradiación: Directo en presencia de vapor, 100% de monómero.

Intensidad de radiación: 2.8 kGy/h.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Concentración de rojo disperso 1, en dicloroetano: 0.03 M

Dosis kGy	% de injerto en masa	% de injerto en mol
2	11.80	1.30
4	105.80	11.80
6	281.00	31.30
8	459.00	51.00

Tabla 3 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

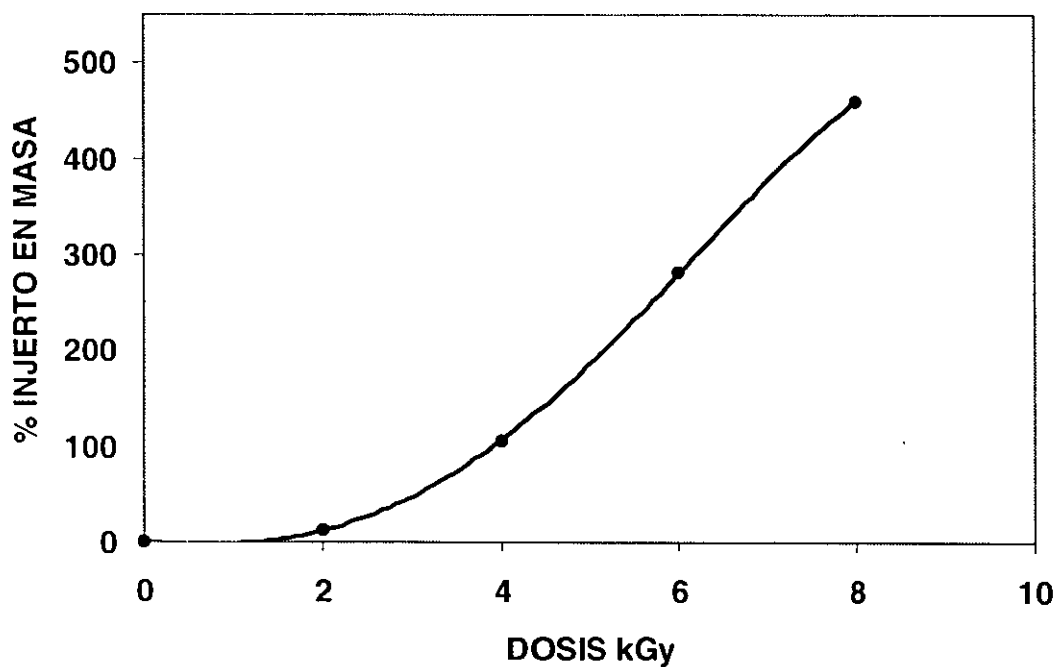


Figura 5 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

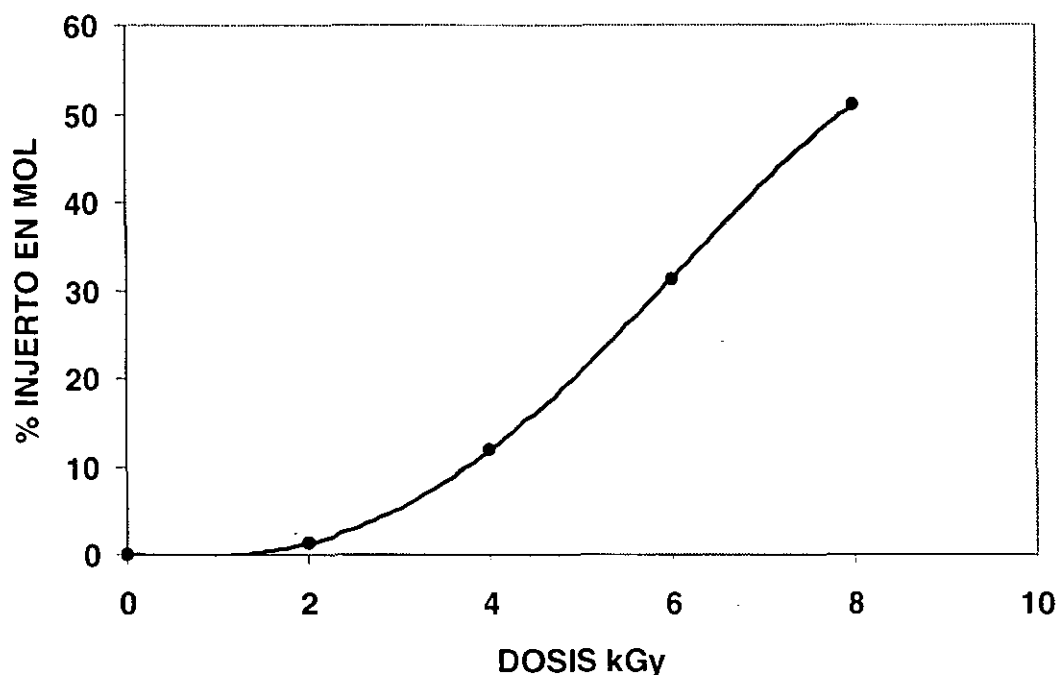


Figura 6 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

La cinética de injerto, mediante el método de irradiación directa en presencia de vapor, es similar a la del método de irradiación directo, es decir, hay un incremento en la cantidad de acrilato injertado conforme se incrementa la dosis.

La cantidad de injerto obtenida con este método es menor si se compara con el método de irradiación directo.

Las películas fueron deformadas y presentaron ondulación, lo cual sugiere que el injerto se realizó también en el cuerpo de dichas películas y no solo en la superficie, como se esperaba.

Por otro lado, en este experimento, para llevar a cabo la esterificación se incrementó la concentración de rojo disperso 1 en dicloroetano, y se observó que las películas presentaban una mayor cantidad de este cromóforo.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE RD1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de irradiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Dosis de radiación: 4 kGy.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Concentración [M]	% de injerto en masa	% de injerto en mol
0.005	157.85	18.00
0.01	179.40	20.45
0.02	187.13	21.34
0.03	194.68	22.20
0.04	234.57	26.75

Tabla 4 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

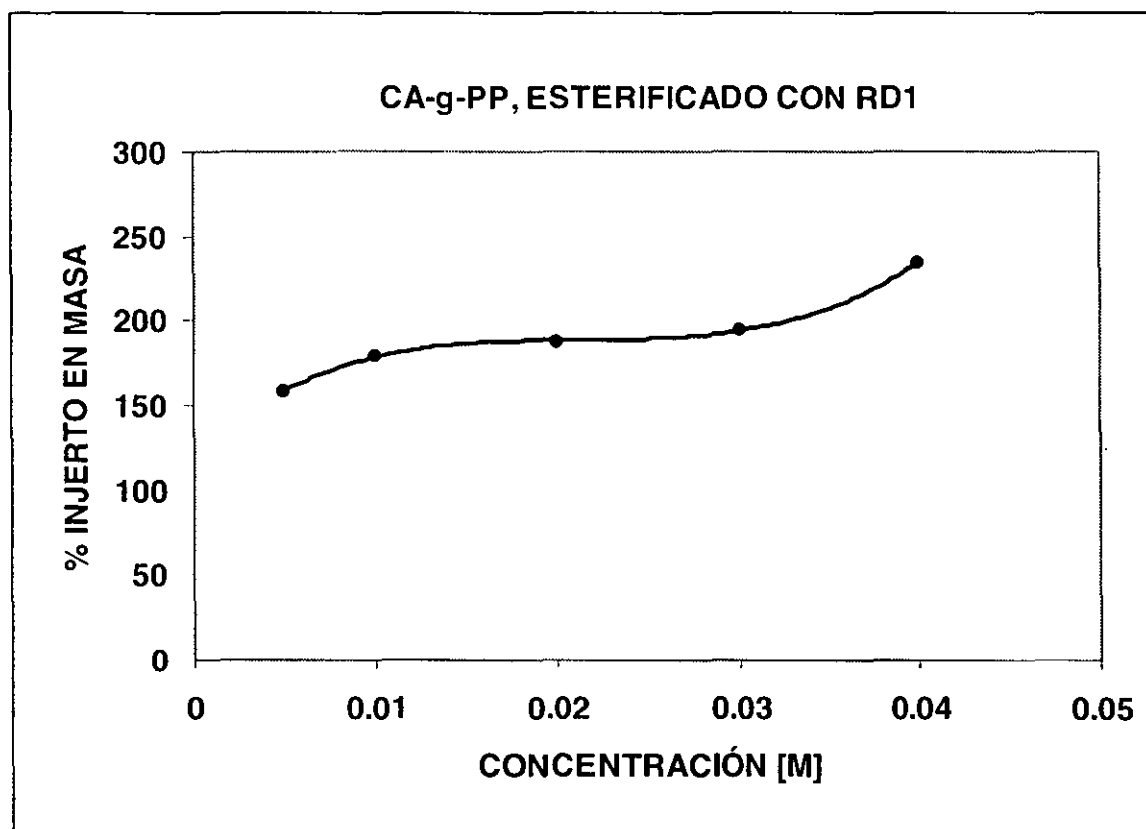


Figura 7 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

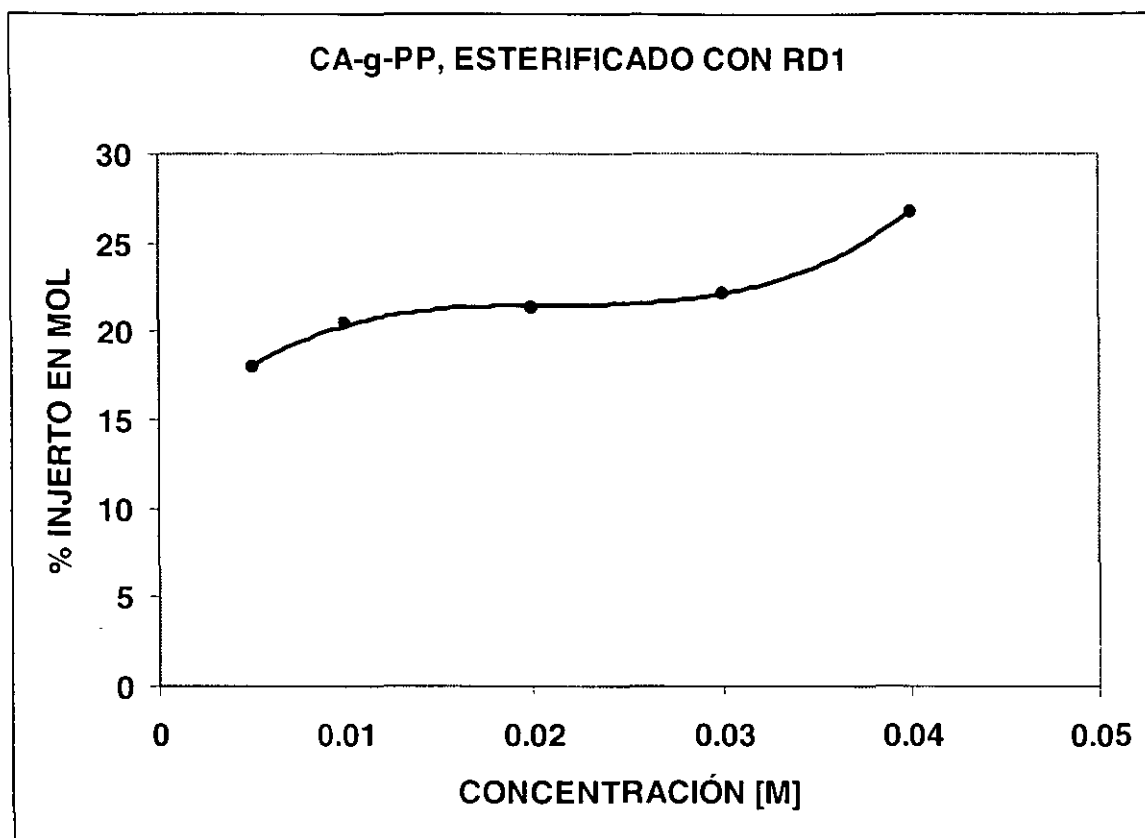


Figura 8 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

Al efectuar la esterificación del CA-g-PP, incrementando la concentración de rojo disperso 1 en dicloroetano, se observó un correspondiente incremento en la cantidad de cromóforo unido al copolímero.

Este resultado vino a confirmar el comportamiento observado en los resultados del método de irradiación directa en presencia de vapor, cuando para llevar a cabo la esterificación se utilizó una concentración de 0.03M, (superior a la de la experimentación inicial 0.01M).

El injerto máximo se obtuvo a la concentración de 0.04 M, la cual corresponde a la concentración de saturación de rojo disperso 1 en dicloroetano.

Es esta concentración de 0.04 M, la óptima para llevar a cabo la esterificación del copolímero de injerto sintetizado.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE ESTERIFICACIÓN.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de radiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Dosis de radiación: 4 kGy

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Concentración de rojo disperso 1, en dicloroetano: 0.04 M

Temperatura °C	% de injerto en masa	% de injerto en mol
25	232.19	26.47
35	230.38	26.27
45	219.00	25.97
55	207.98	23.71

Tabla 5 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

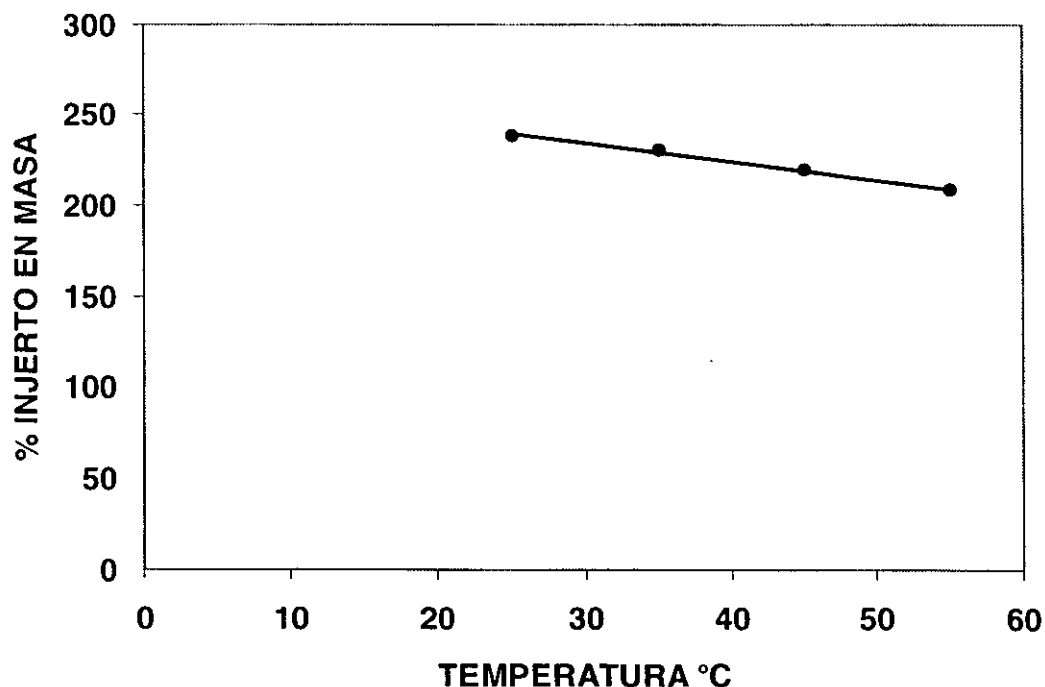


Figura 9 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

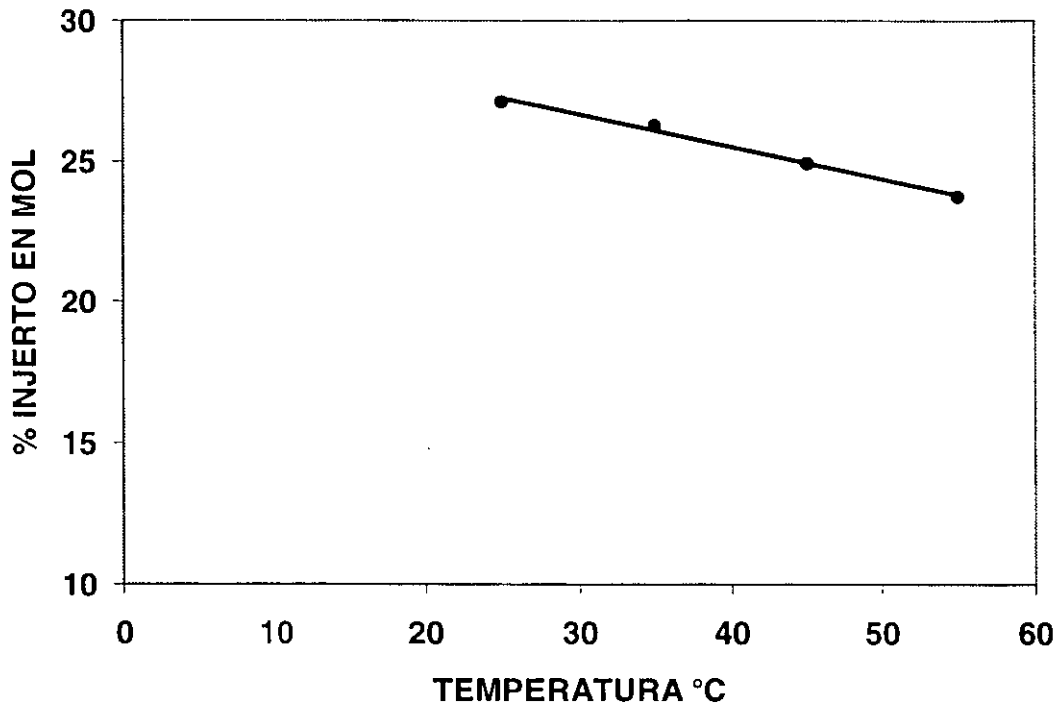


Figura 10 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

Una vez encontrada la concentración óptima de RD1 en dicloroetano para llevar a cabo la esterificación, se procedió a evaluar el efecto de la temperatura sobre la cantidad de cromóforo que se une al copolímero de injerto CA-g-PP.

Se observó que conforme se incrementa la temperatura, hay una disminución del cromóforo unido al copolímero de injerto CA-g-PP.

De estos resultados, se concluyó que la temperatura óptima para llevar a cabo la esterificación corresponde a la temperatura ambiente 25 ± 2 °C.

EFFECTO DE LA DOSIS DE RADIACIÓN, EN EL PORCENTAJE DE INJERTO.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de radiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Concentración de rojo disperso 1, en dicloroetano: 0.04 M

Dosis kGy	% injerto en masa	% injerto en mol
1	32.08	3.66
2	85.11	9.70
3	145.82	16.64
4	237.60	27.70
5	344.24	39.27

Tabla 6 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

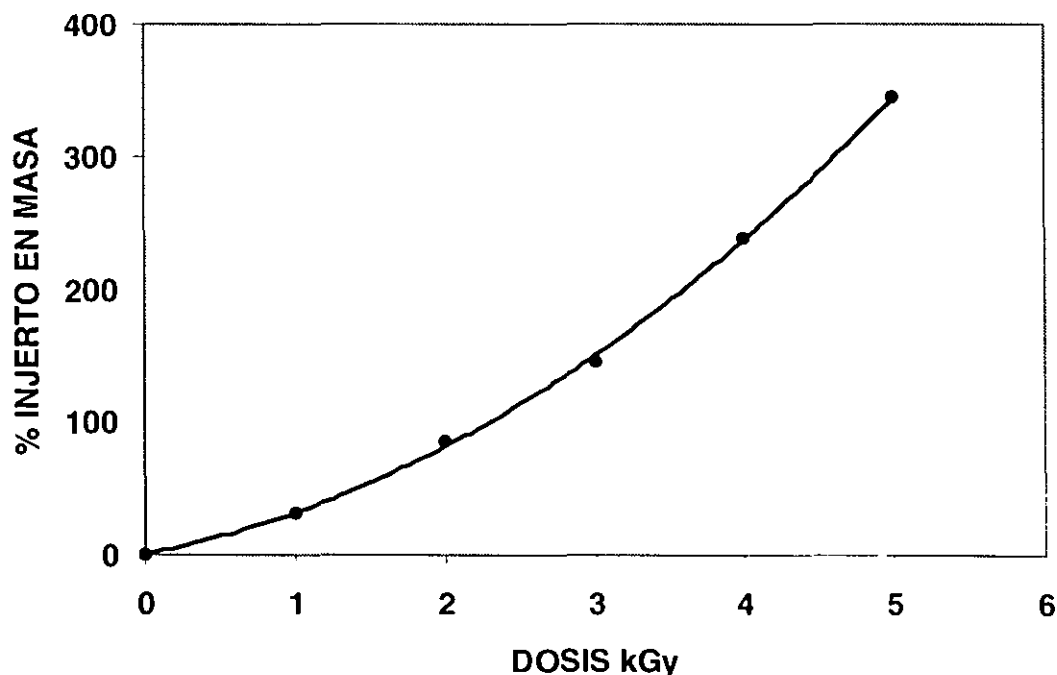


Figura 11 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

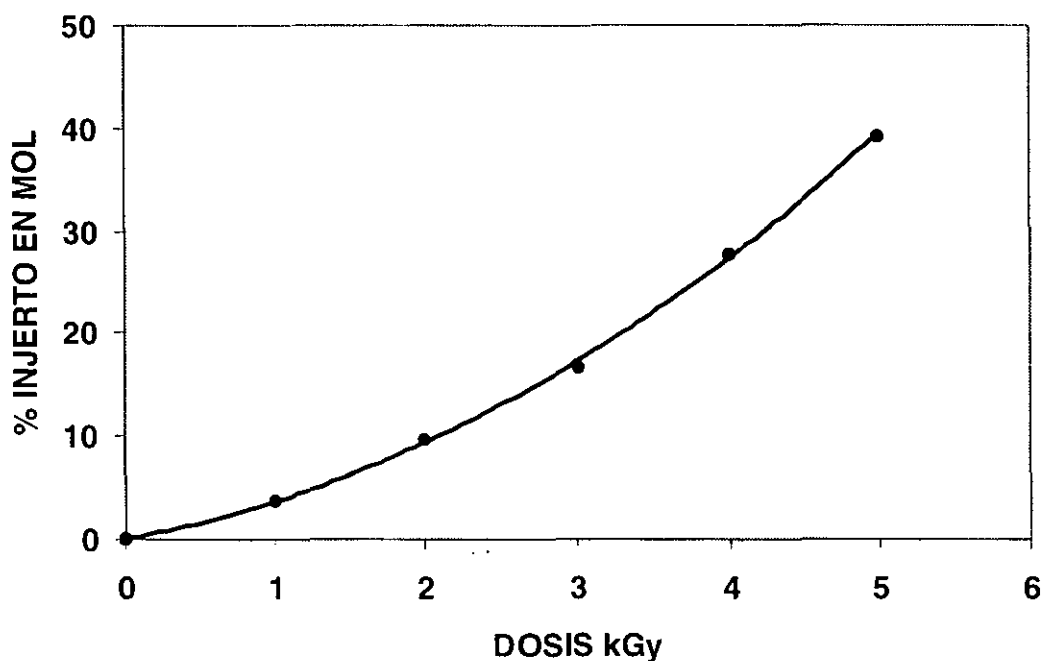


Figura 12 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

Una vez encontradas las condiciones óptimas de concentración y temperatura, para llevar a cabo la esterificación del copolímero de injerto CA-g-PP. Se procedió a realizar una experimentación en la cual se evaluó la cantidad de injerto, y la textura de las películas de manera cualitativa en función de la dosis de irradiación. La dosis óptima de irradiación, será finalmente determinada por las pruebas de óptica no lineal de segundo orden que se realicen a estas películas.

**EFFECTO DE LA DOSIS DE RADIACIÓN.
(EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DE DATOS)**

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1.

Método de radiación: Directo, 70% de monómero en tolueno.

Intensidad de radiación: 4 kGy/h.

Temperatura de irradiación: 25 °C.

Temperatura de esterificación: 25 °C.

Concentración de rojo disperso 1, en dicloroetano: 0.04 M

Con el fin de determinar la reproducibilidad de datos, se repitió la experimentación anterior y se determinó el porcentaje de desviación de los datos (% de injerto).

Dosis kGy	% de injerto en masa	% de injerto en mol	% de desviación
1	33.18	3.78	3.28
2	83.07	9.47	2.39
3	148.35	16.92	1.74
4	229.92	26.22	3.23

Tabla 7 Porcentajes de injerto de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

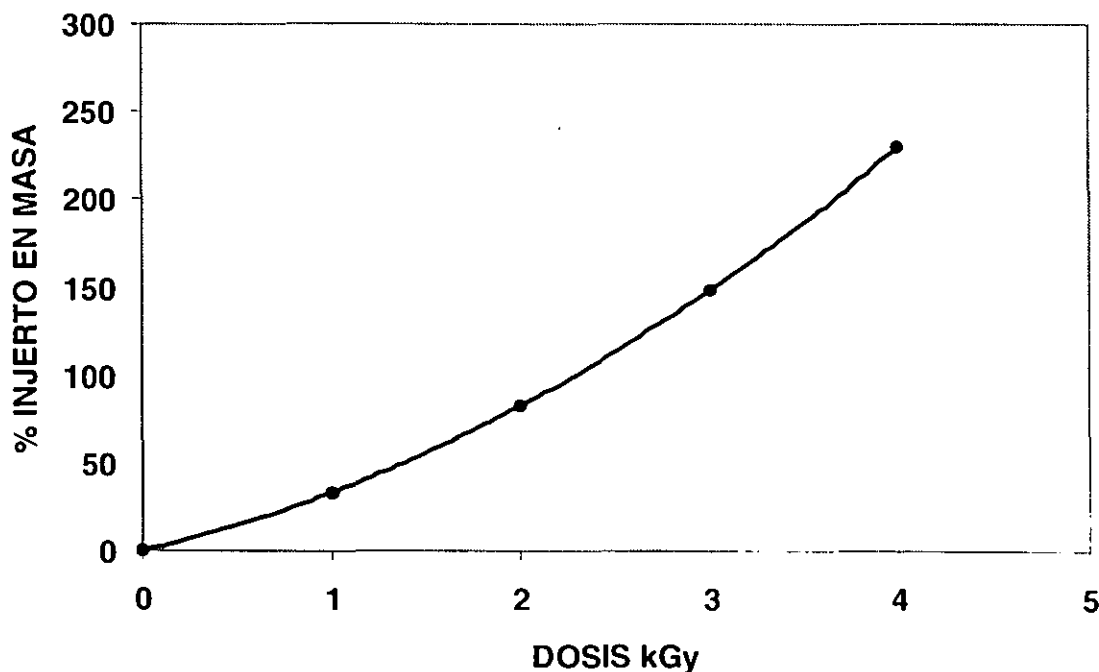


Figura 13 Variación del % de injerto en masa de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

CA-g-PP, ESTERIFICADO CON RD1

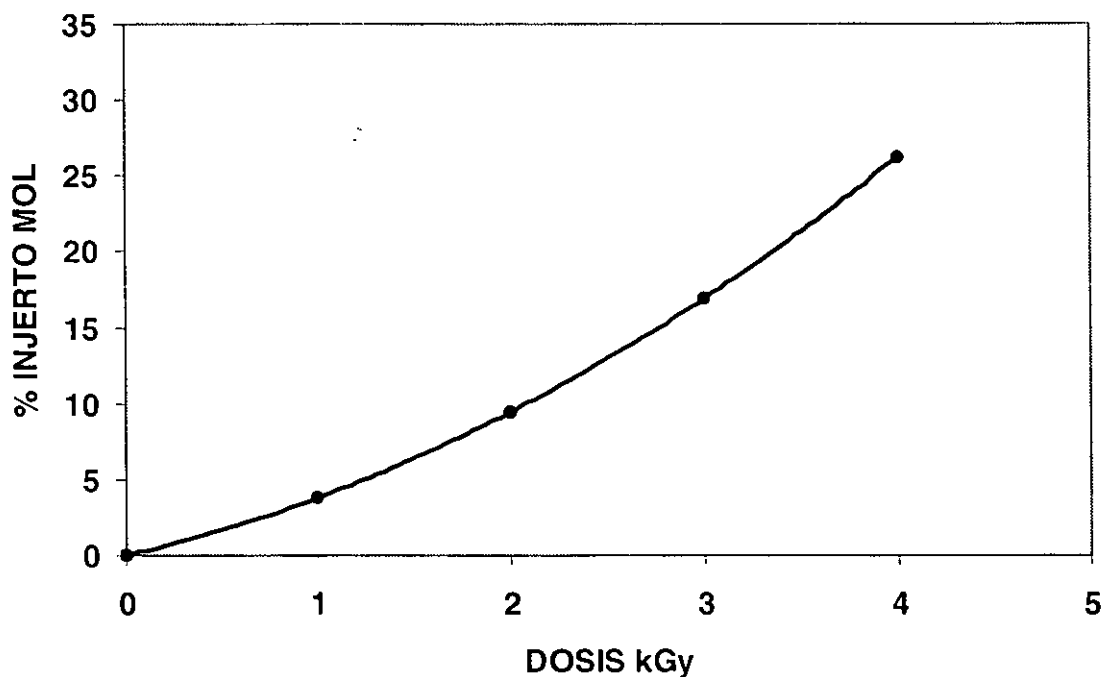
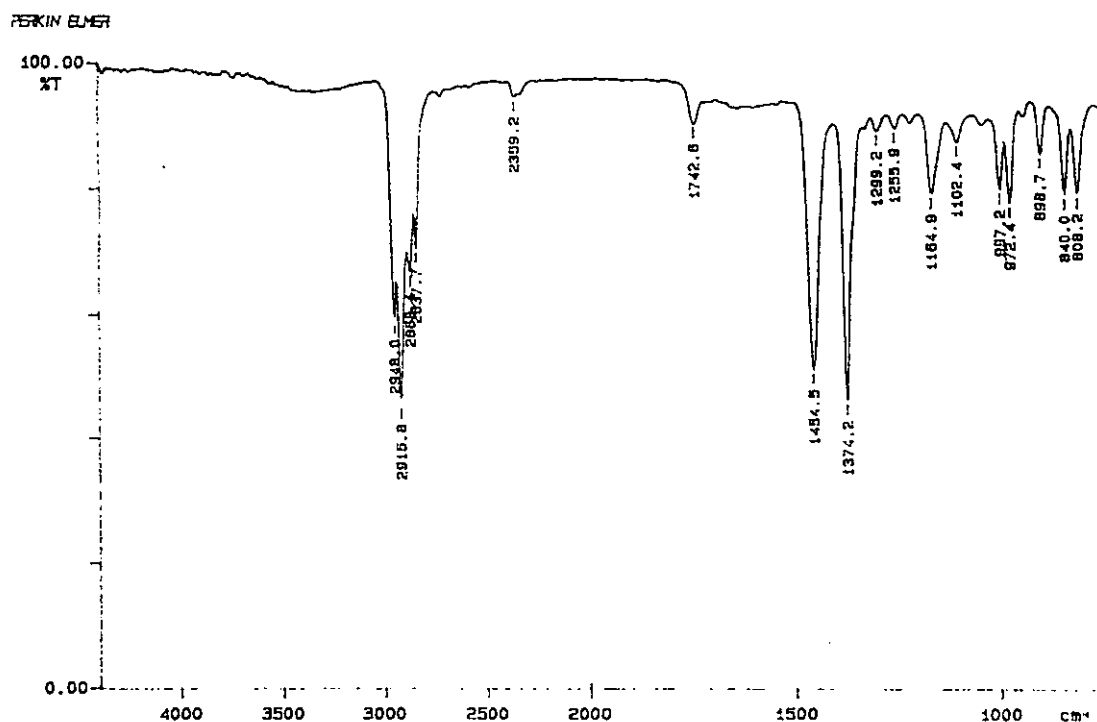
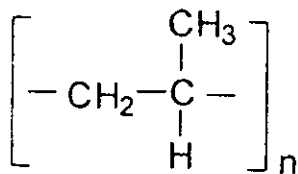


Figura 14 Variación del % de injerto en mol de CA-g-PP, esterificado con rojo disperso 1.

Se realizó nuevamente una experimentación, utilizando las condiciones óptimas encontradas anteriormente, tanto para la obtención del copolímero de injerto CA-g-PP, así como para su esterificación con rojo disperso 1.

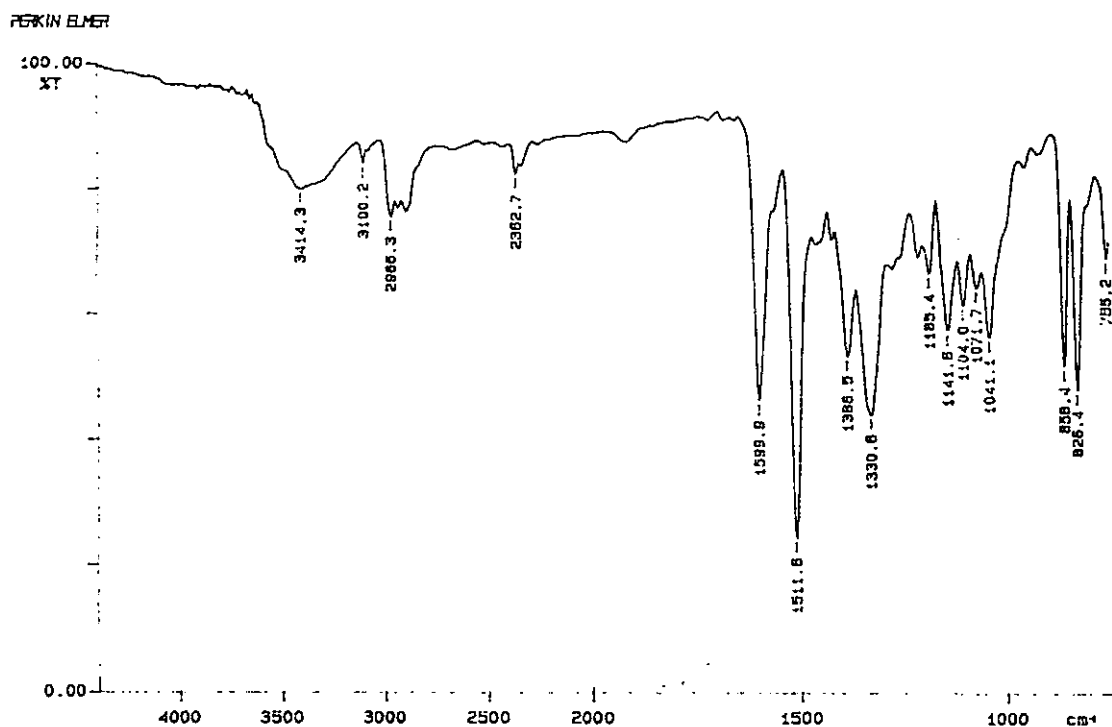
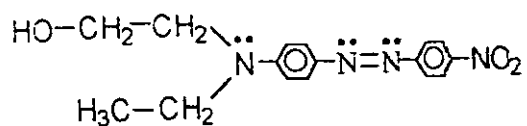
De la evaluación del porcentaje de diferencia entre los injertos obtenidos en ambas experimentaciones, se observa que la mayor diferencia es de 3.28%, lo cual constituye un porcentaje aceptable, si consideramos que las variables temperatura, tiempo de esterificación, tiempo de irradiación etc., son variables que al variar en una cantidad mínima, afectan los resultados, y dichas variables a veces son difíciles de controlar.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.



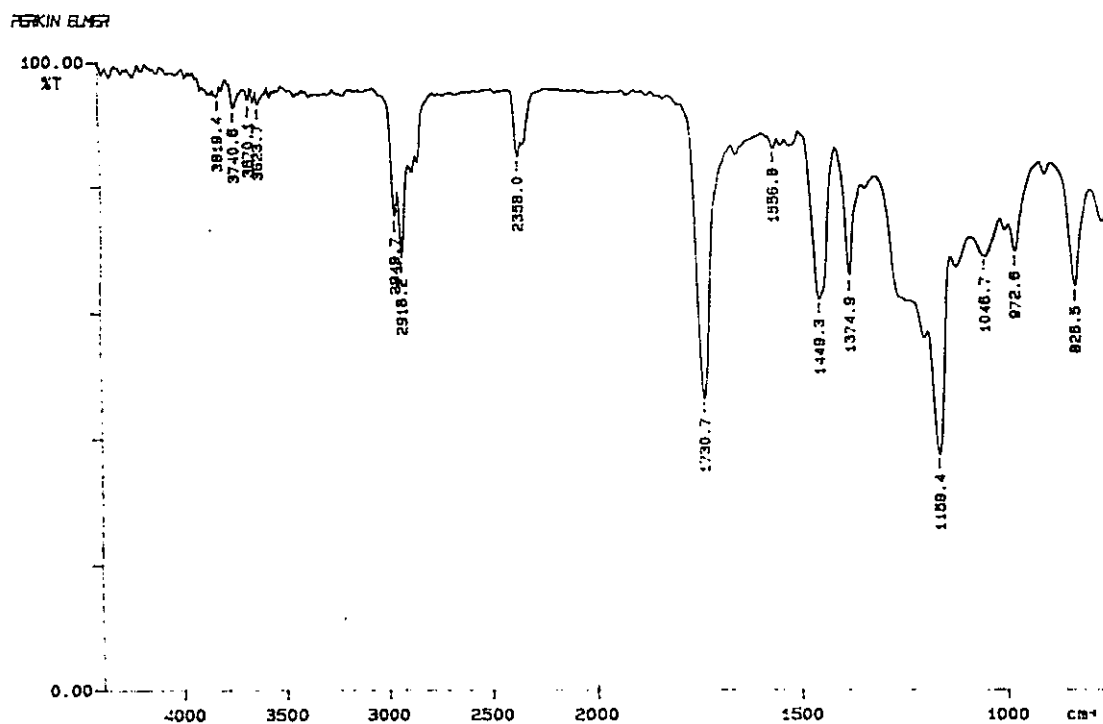
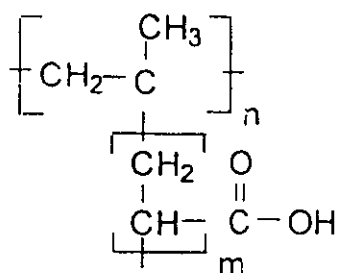
Espectro de infrarrojo del polipropileno virgen.

En el espectro de infrarrojo, correspondiente al polipropileno virgen, se pueden observar picos a longitudes de onda principales de 2915.8 cm⁻¹ correspondiente a la cadena de alcano del polipropileno, a 1454.5 y 1374.2 cm⁻¹, se observan las señales correspondientes a las vibraciones del CH₂ y CH₃.



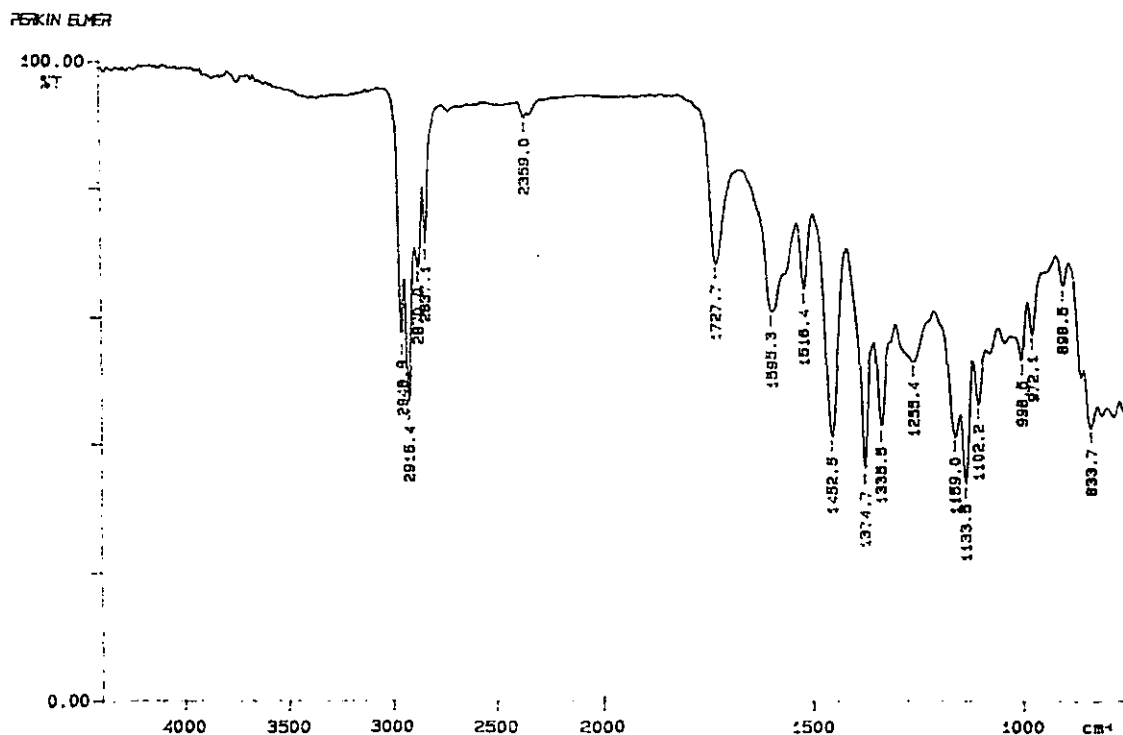
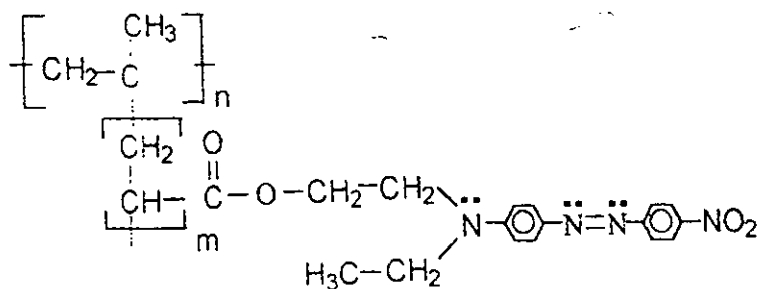
Espectro de infrarrojo del rojo disperso 1

El infrarrojo del cromóforo puro, muestra dos picos a las longitudes de onda de 1330.6 y 1386.5 cm^{-1} , correspondientes a los grupos CH_2 y CH_3 , en 1599.9 y 2966.3 cm^{-1} , se observan las vibraciones correspondientes a los dobles enlaces presentes en el compuesto.



Espectro de infrarrojo del copolímero de injerto de cloruro de acrililo con polipropileno, esterificado con metanol, 115 % de injerto en masa.

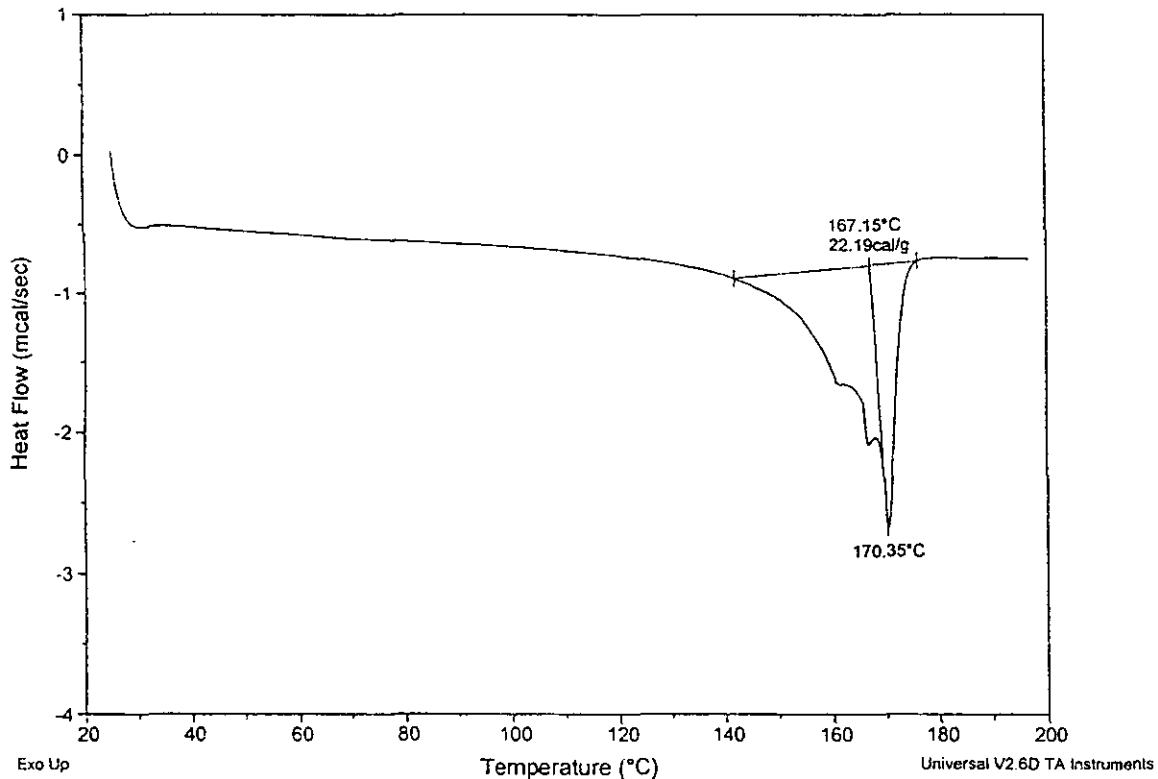
El infrarrojo correspondiente a este copolímero de injerto muestra longitudes de onda a 1374.9 y 1449.3 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 , presenta un pico en 2918.2 cm^{-1} correspondiente a la cadena de alcano del polipropileno, la presencia de un pico a 1730.7 cm^{-1} , delata la presencia del grupo $\text{C}=\text{O}$, correspondiente al acrilato injertado.



Espectro de infrarrojo del copolímero de injerto de cloruro de acríloilo-g-polipropileno, esterificado con rojo, obtenido a través del método de irradiación directo, 237.6% de injerto en masa.

El infrarrojo correspondiente a este copolímero de injerto, presenta picos en 1335.5 y 1374.7 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 , también se observa la presencia de las doble ligaduras representadas por la longitud de onda en 1595.3 cm^{-1} , así como la presencia de la cadena de alcano del polipropileno en 2916.4 cm^{-1} y en 1727.7 cm^{-1} se observa la presencia del carbonilo.

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

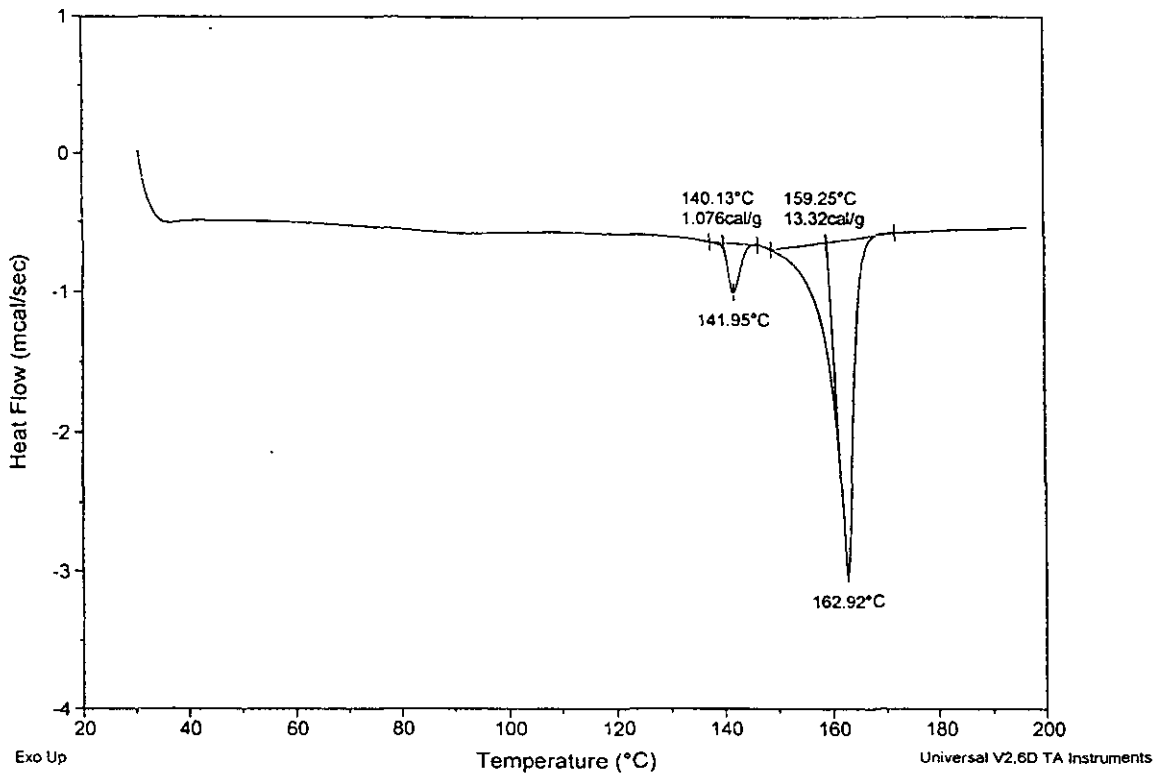


Calorimetría diferencial de barrido del polipropileno virgen

El polipropileno virgen, presenta su punto de fusión en 170.35 °C.

La temperatura de transición vítrea de dicho polipropileno, que esta reportada en la literatura es -17 °C.

La temperatura de trabajo del polipropileno, es siempre arriba de su temperatura de transición vítrea, normalmente se trabaja con el a la temperatura ambiente ≈ 25 °C. Por lo cual la principal característica del polipropileno es la de ser un material flexible, con excelentes propiedades mecánicas.

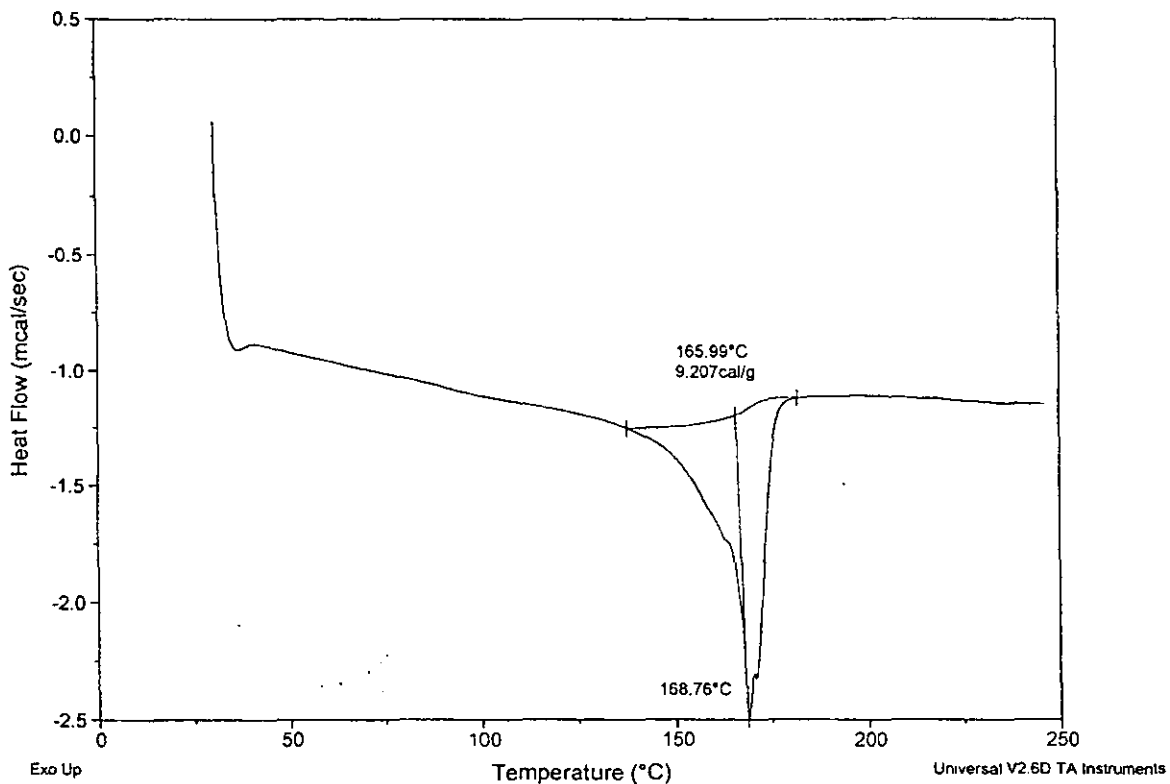


Calorimetría diferencial de barrido del rojo disperso 1

Debido a que el rojo disperso 1, posee un comportamiento de cristal líquido, es decir, un intervalo de temperatura llamado mesofase, en el cual a pesar de estar en estado líquido, presenta un gran ordenamiento entre sus moléculas.

De esta manera el DSC, de este cromóforo presenta dos endotermas, una a 141.95 °C y la otra a 162.92 °C, la primera corresponde a su punto de fusión y la segunda al punto de aclaramiento, característico de todos los cristales líquidos (ver apéndice).

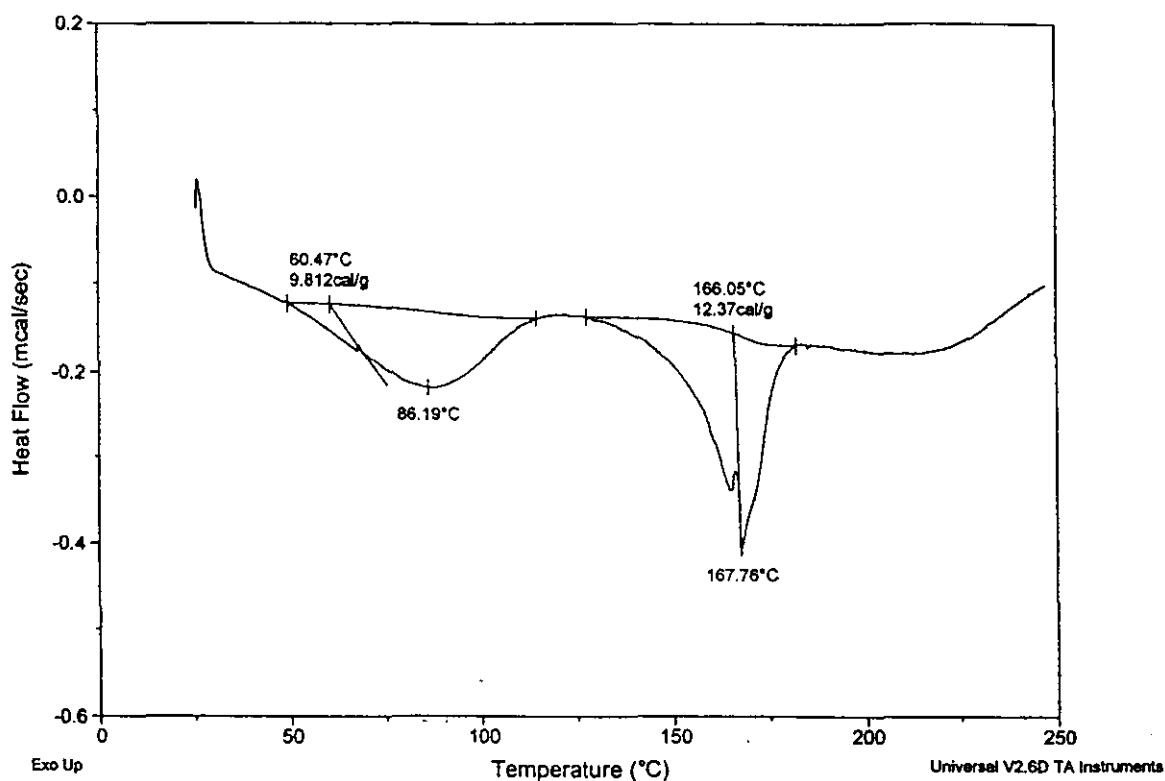
Es importante hacer notar, que lo que importa de un cromóforo, para sus aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden, es su capacidad para formar momentos dipolares grandes cuando se le somete a un campo eléctrico y que de esta manera pueda dar vida a los fenómenos ópticos, característica que difiere de la necesidad de orden en el estado líquido, esencial en los cristales líquidos y sus aplicaciones.



Calorimetría diferencial de barrido del copolímero de injerto de cloruro de acrililo-g-polipropileno, esterificado con metanol.

Este copolímero de injerto, presenta un punto de fusión en 168.76 °C, si lo comparamos con el punto de fusión del polipropileno virgen, se observa que dicho punto de fusión ha disminuido en aproximadamente 2 °C.

Dicha disminución en la temperatura es muy pequeña y se debe al injerto superficial, es decir, esta disminución se debe a que se logró el injerto y se modificó la estructura del polipropileno.

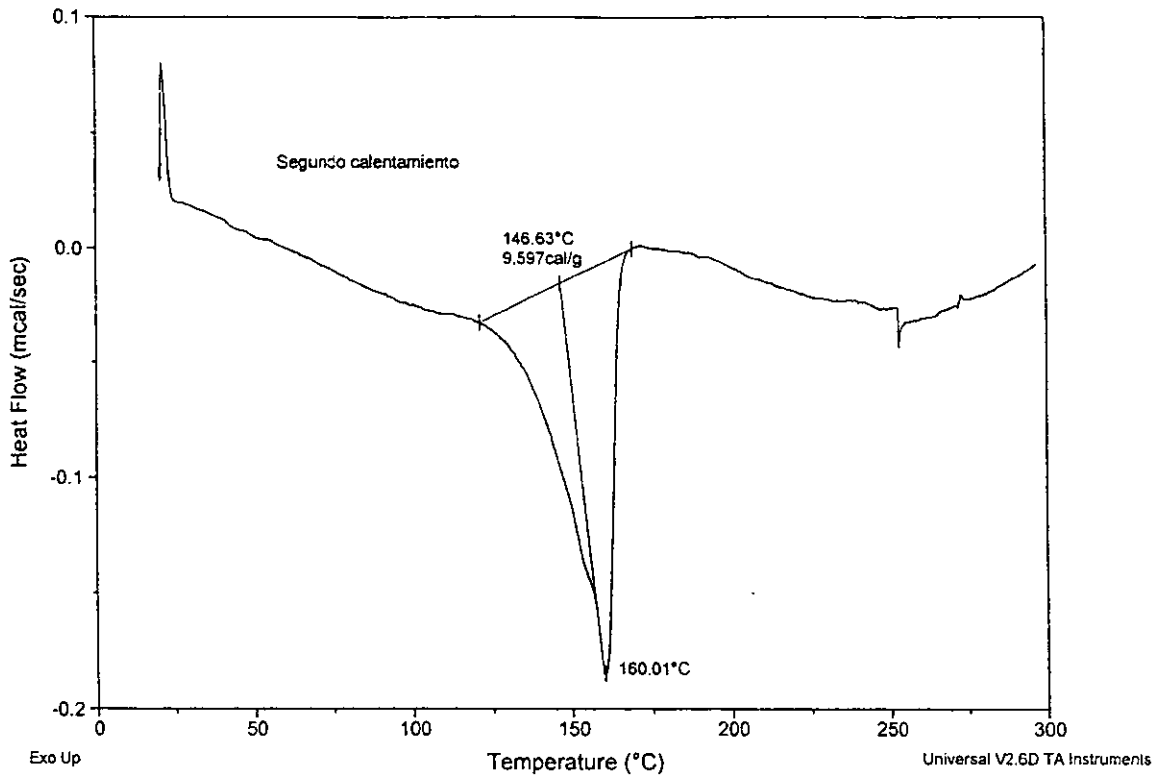


Calorimetría diferencial de barrido del copolímero de injerto de cloruro de acrililo-g-polipropileno, obtenido a través del método de irradiación directa en presencia de vapor y esterificado con rojo disperso 1, 105% de injerto en masa.. Primer calentamiento

El DSC, de este copolímero muestra dos cambios térmicos, uno a 86.19 °C y el otro a 167.76 °C.

El primer cambio térmico, se debe a un reacomodo de las cadenas superficiales, las que fueron injertadas, o tal vez al punto de fusión del rojo disperso 1, el cual se desplaza debido al copolímero de injerto al cual está unido.

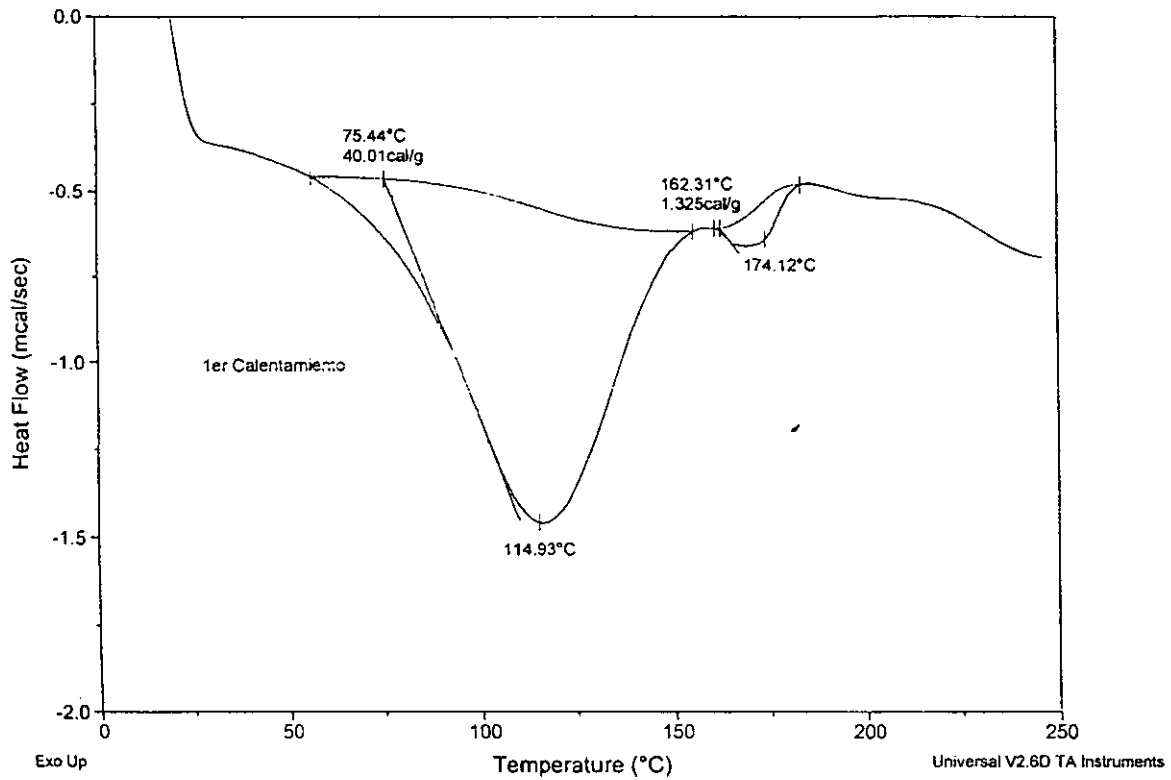
Mientras que el segundo cambio térmico, corresponde al punto de fusión del polipropileno virgen y coincide con el punto de aclaramiento o temperatura isotrópica del rojo disperso 1.



Calorimetría diferencial de barrido del copolímero de injerto de cloruro de acrililo-g-polipropileno, obtenido a través del método de irradiación directo en presencia de vapor y esterificado con rojo disperso 1, 105% de injerto en masa.. Segundo calentamiento

Sometiendo la misma muestra a un segundo calentamiento, se observa que el primer calentamiento sirvió para llevar a cabo el rearrreglo de las cadenas, ya que ahora se obtiene un punto de fusión único en 160 °C.

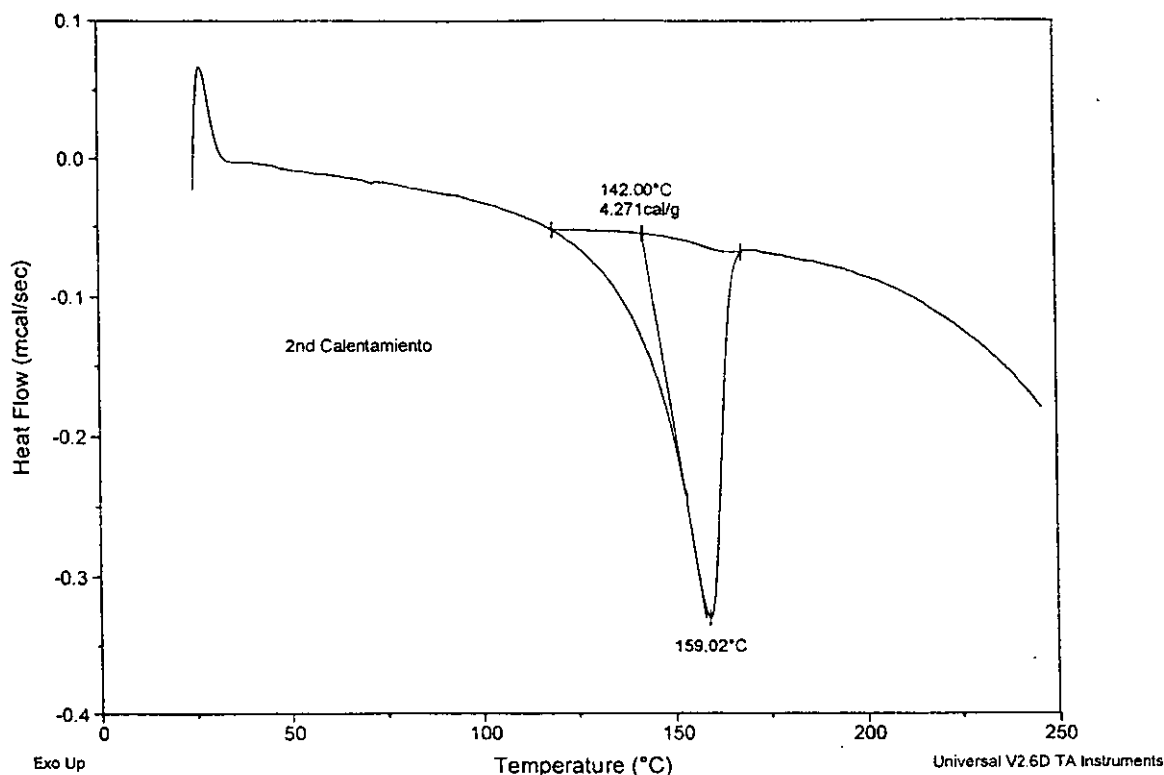
Como era de esperarse, este punto de fusión es menor con respecto al polipropileno virgen, ya que el copolímero de injerto es una especie química diferente al polipropileno virgen.



Calorimetría diferencial de barrido del copolímero de injerto de cloruro de acrililo-g-polipropileno, obtenido a través del método de irradiación directa y esterificado con rojo disperso 1, 237.6% de injerto en masa. Primer calentamiento

El DSC, nos muestra que utilizando el método de irradiación directa para la obtención del copolímero de injerto, se obtiene un comportamiento térmico en el producto similar al otro método de irradiación utilizado, esto es, la presencia de dos cambios térmicos uno a 114.93 °C y el otro a 174.12 °C.

En este caso, la primera endoterma aumenta en tamaño, ya que se tiene un mayor porcentaje de injerto y por tanto mayor concentración de rojo disperso 1.



Calorimetría diferencial de barrido del copolímero de injerto de cloruro de acrililo-g-polipropileno, obtenido a través del método de irradiación directa y esterificado con rojo disperso 1, 237.6% de injerto en masa. Segundo calentamiento.

El DSC, del segundo calentamiento, muestra un comportamiento similar al método de irradiación directa en presencia de vapor, es decir, muestra el rearrreglo de las cadenas poliméricas.

Dicho rearrreglo, origina un único punto de fusión a 159.02, el cual solo difiere 1 °C, con respecto al copolímero obtenido con el otro método de irradiación.

Es interesante notar que en ambos métodos de irradiación el copolímero obtenido presenta la mesofase correspondiente al cristal líquido polimérico, la cual desaparece en un segundo calentamiento.

CAPITULO

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

Los procesos de radiación, constituyen un método que facilita la síntesis de materiales complejos y presenta muchas ventajas sobre los métodos químicos tradicionales.

Se obtuvo la formación de películas de polipropileno injertadas con acrilatos funcionales, los cuales presentan en su estructura al cromóforo llamado rojo disperso 1, este tiene propiedades de óptica no lineal de segundo orden, requisito indispensable para aplicaciones en optoelectrónica.

Para llevar a cabo el injerto del cloruro de acrilato en las películas de polipropileno, se emplearon los métodos de irradiación directa y directa en presencia de vapor. Siendo el método directo la mejor opción para tal fin, ya que en el método directo en presencia de vapor, la textura de las películas no es homogénea y presenta ondulaciones, lo cual es un indicativo de que el injerto se realizó también en el cuerpo de la película.

Por otro lado, la textura de las películas obtenidas con el método directo es homogénea, además de que presentan la transparencia necesaria para las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden.

De esta manera, se opta por trabajar con el método directo, con un sistema que contiene a las películas en 70% de monómero de cloruro de acrilato en tolueno, llevándose a cabo la irradiación a temperatura ambiente.

En cuanto a la dosis de radiación, se puede decir que se obtienen excelentes películas modificadas en el rango de 1 a 4 kGy, sin embargo, la dosis definitiva será determinada por las pruebas de ONL, que se le realicen a estas películas.

En cuanto a la esterificación del injerto de CA-g-PP con rojo disperso 1, se encontró que el disolvente idóneo para realizarlo es el dicloroetano y que la cantidad de rojo disperso esterificado se incrementa conforme aumenta la concentración de este en dicloroetano. Por tal motivo se trabajó a la concentración máxima posible, es decir, a la concentración de saturación de RD1, en dicloroetano, la cual es 0.04M. Dicha esterificación se realiza durante 48 hrs.

Se observó, que el efecto que tiene la temperatura en la esterificación es disminuir la cantidad de cromóforo esterificado, conforme se incrementa la temperatura, por lo cual, la temperatura óptima para trabajar es la temperatura ambiente $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que a esta temperatura se obtiene la mayor cantidad de cromóforo en el copolímero de injerto.

En lo referente a la caracterización del material, la espectroscopia de infrarrojo, correspondiente al copolímero de injerto obtenido con el método de irradiación directa y esterificado con rojo disperso 1, presenta picos en 1335.5 cm^{-1} y 1374 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 , también se observa la presencia de las dobles ligaduras representadas por la longitud de onda en 1595.3 cm^{-1} , así como la presencia del carbonilo a 1727 cm^{-1} y de la cadena de alcano del polipropileno en 2916.4 cm^{-1} . Por lo cual podemos inferir que el injerto se llevo a cabo satisfactoriamente.

En cuanto a la calorimetría diferencial de barrido del citado copolímero, se observan en el primer calentamiento dos endotermas una a $114.93\text{ }^\circ\text{C}$ y otra a $174.12\text{ }^\circ\text{C}$, esto parece ser la mesofase de un cristal líquido, sin embargo, se realizo un segundo calentamiento, en donde se puede apreciar ahora la desaparición de la transición debido al punto de fusión del rojo disperso 1.

Es importante aclarar que el rojo disperso 1, presenta una estructura tal que tiene un comportamiento de cristal líquido, es decir, una mesofase y se esperaría que el polímero de injerto también mostrase una mesofase, sin embargo, esta no se conserva en un segundo calentamiento.

Recordemos que en la revisión de trabajos anteriores sobre óptica no lineal, se llego a la conclusión de que debido a que los polímeros de cristal líquido presentan un gran ordenamiento en la mesofase, (y por ende una gran opacidad), la alta dispersión de luz que provocan es inaceptable para las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden.

El rojo disperso ha sido caracterizado por sus propiedades de óptica no lineal, las cuales consisten en poder aumentar incrementar su momento dipolar al ser sometidos a un campo eléctrico y con ello dar origen a los fenómenos ópticos, los cuales necesitan de cierta transparencia de las películas, la cual permita el fenómeno de refracción, el cual esta relacionado directamente con el momento dipolar de las sustancias.

En el DSC del segundo calentamiento no se observa dicha mesofase, esto debido principalmente a que las moléculas de cromóforo al ser unidas al copolímero de injerto, no quedan tan íntimamente cercanas como el compuesto puro y por ello sus dipolos no interactúan de manera muy fuerte. Esto constituye una ventaja para las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden, ya que al no existir mesofase en el copolímero de injerto, tampoco se presentara en la película modificada una opacidad, la cual no permite los fenómenos ópticos.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA.

1. Conde M., et. al (2000); Enciclopedia del plástico 2000. Centro empresarial del plástico. México.
2. Billmeyer W. (1984); Textbook of polymer science, 3rd Ed. John Wiley and sons. USA.
3. Sperling H. (1992); Introduction to polymer science, 2nd Ed. John Wiley and sons. USA.
4. Ceresa R. (1976); Block and graft copolymerization, John Wiley and sons. USA.
5. Brandup J., Immergut H. (1989); Polymer handbook, 3rd Ed. John Wiley and sons. USA.
6. Driver E. (1982); Química y tecnología de los plásticos. CECOSA. México.
7. Odian G. (1981); Principles of polymerization, 3rd Ed. John Wiley and sons. USA.
8. Rodriguez F. (1984); Principios de síntesis de polímeros. El manual moderno. México.
9. Velasco U. (1990); Los polímeros síntesis y caracterización. Limusa. México.
10. Fleck R. (1975); Plásticos: Su estudio científico y tecnológico. Gustavo Gili. Barcelona.
11. Garbassi F., M. Marco (1998); Polymer surfaces, from physics to technology. John Wiley and sons. USA.
12. Akelah A. (1990); Functionalized polymer and their applications. Chapman and hall. N.Y.
13. Cedillo G. (1997); Películas poliméricas de cristales líquidos por medio de injertos. Tesis de licenciatura. UNAM. México.
14. Serway R. (1993); Física. Mc Graw Hill. México.
15. Geoffrey A., Kennet D. (1995); Polymer for second-order Nonlinear Optics, ACS Symposium Series 601. ACS. Washington, DC.

16. Wong C.(1993): Polymers for Electronic and Photonic Applications. Academic Press. INC. USA.
17. Takemoto K., et al (1997); Functional Monomers and Polymers. Marcel Dekker, INC. USA.
18. Arshady R.(1996); Functional Polymers: Syntheses and applications. ACS. USA.
19. Griffin, A. , Bhatti S. (1989); Spec. Pub. R. Soc. Chem. 69, 295-300.
20. DeMartino R., Yoon H(1989); Proc. SPIE, 1105, 2-13.
21. DeMartino R. (1990); U.S. Patent 4 913 836.
22. DeMartino R., Yoon H(1989); U.S. Patent 4 808 332.
23. DeMartino R., Yoon H(1989); U.S. Patent 4 882 865.
24. Allen D. et al, (1991); U.S. Patent 5 041 510.
25. DeMartino R. (1988); U.S. Patent 4 57 30.
26. DeMartino R. (1989); U.S. Patent 4 795 664.
27. Teraoka I., et al, (1991); J. Appl. Phys., 69, 2568-2576.
28. Van R. Et al, (1992); M. Proc. SPIE, 1775, 186-197.
29. Xu C., et al (1992); Macromolecules, 25, 6714-6715.
30. Xu C., et al (1993); Macromolecules, 26, 5303-5309.
31. Clays K. (1992); J.S.J. Opt. Soc. Am. B, 9, 2274-2282.
32. Teng C.(1990); Appl. Phys. Lett., 56, 1734-1736.
33. Lipscomb G. (1992); Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Ser. B: Nonlin. Opt. 3, 41-60.
34. Möhlmann G. (1992); In Nonlinear Optics. Elsevier science, Netherlands.
35. Yu D., et al, (1995); Macromolecules. 28, 784-786.
36. Ye C. et al, (1987); Macromolecules. 20, 2324-2326.

37. Bautista M., et al (1992); Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Symp.). 33, 1172-1173.
38. Ye C., et al, (1988); Macromolecules. 10, 2899-2901.
39. Park J., et al, (1990); Chem. Mater. , 2, 229-231.
40. Jin Y., et al, (1992); Chem Mater. 4, 963-965.
41. Robello D., et al (1993); Macromolecules. 26, 6940-6944.
42. Schilling, M., et al (1988); J. Org. Chem. 53, 5538-5540.
43. Singer K., et al (1989); M. L. Proc. SPIE. 1147, 233-244.
44. Sen A., et al, (1997); Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Academic. Orlando, FL.
45. Eich M., et al, (1989); J. Appl. Opt., 66, 2559-2567.
46. Levine F., et al, (1976); J. Chem. Phys., 65, 1989-1993.
47. Levine F., et al, (1987); Macromolecules. 20, 716-722.
48. Willand C., et al (1988); In Nonlinear Optical and Electroactive Polymers. Plenum. New York.
49. Katz H. (1991); J. Org. Chem., 56, 2282-2284.
50. Wrigth M., Sigman S., (1992); Polym. Prepr., 33, 1121-1122.
51. Willand C., Williams D., (1987); Phys. Chem., 111, 7554-7557.
52. Robello D., et al, (1989); U.S. Patent 4 796 971.
53. Robello D., et al, (1991); In Materials for Nonlinear Optics. ACS, Symposium series 455. ACS. Washington D.C.
54. Eich M., et al, (1989); J. Appl. Phys., 66, 3241-3247.
55. Jeng R., et al, (1993); Macromolecules. 26, 2530-2534.
56. Robello D., et al, (1993); J. Am. Chem. Soc., 115, 12216-12217.
57. Beecher J., et al, (1994); Macromolecules. 27, 3472-3477.
58. Schildkraut J., (1991); J. Appl. Phys. Lett., 58, 340-342.

59. Moerner W., et al, (1991); Proc. SPIE, 1560, 278-289.
60. Tamura K., et al, (1992); N. Appl. Phys. Lett., 60, 1803-1805.
61. Ulman A., (1991); An introduction to Ultrahin Organic Films. Academic. Orlando, FL.
62. Penner T., et al (1993); A. Nonlin. Opt., 4, 191-209.
63. Hoover J., et al, (1992); Macromolecular Assemblies in Polymeric Systems. ACS Symposium series 493. ACS. Washington D.C.
64. Katz H., et al, (1991); Science, 254, 1435-1437.
65. Kakkar A., et al, (1993); Langmuir.9, 388.
66. Hoover J., et al, (1990); J. Am. Chem Soc., 112, 7389-7930.
67. katz H., et al, (1990); J. Am. Chem. Soc., 102, 92-98.
68. Markz D., et al (1990); J. Am. Chem. Soc., 112, 7839-7390.
69. Chapiro A., (1962); Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience Publishers. Great Britain.
70. Makhlis F., (1975); Radiation Physics and Chemistry of Polymers. John Wiley and sons. Israel.
71. Singh A., Silverman J., (1992); Radiation Processing of Polymers. Hanser Publishers. Germany.
72. Ivanov V., (1992); Radiation Chemistry of Polymers. VSP Utrech. Netherlands.
73. Roberts R. (1961); Radiation Initiated Polymerization and graft Polymerization. International Atomic Energy Agency. Viena.
74. Mohler H., (1968); Reacciones químicas bajo irradiación. Urmo, Bilbao.
75. Bucio E., Cedillo G., Burillo G., Ogawa T, (2001); Polymer Bulletin. 46, 115-121.

APÉNDICE

CRISTALES LÍQUIDOS⁽¹³⁾.

La materia generalmente se encuentra en cualquiera de los tres estados de agregación convencionales: sólido, líquido o gaseoso; cada estado de agregación está relacionado con el estado energético de los átomos. Existen ciertos compuestos de naturaleza orgánica que tienen la capacidad de exhibir un comportamiento dual entre los estados sólido y líquido ya sea en solución, o en un determinado rango de temperatura; dichos compuestos son denominados cristales líquidos. Los cuales son de gran interés, puesto que su capacidad para presentar propiedades duales sólido-líquidas los sitúa en un lugar especial dentro de la naturaleza, estos poseen tanto las características de flujo de un líquido como cierto ordenamiento estructural entre sus átomos característico del estado sólido, así como propiedades ópticas.

La fase líquido-cristalina es denominada también mesofase, fase intermedia ó fase mesomórfica ya los compuestos que presentan tal mesofase son llamados compuestos mesogénicos o mesógenos. Cabe mencionar que de estos los más importantes a nivel comercial son los termotrópicos, en los cuales se combinan puntos de fusión bajos y mesofases altas.

Algunas de las características generales de los CL es que el orden que presentan es suficiente para impartir algunas propiedades de sólido como por ejemplo birrefringencia (doble índice de refracción), además de que la naturaleza de sus fuerzas intermoleculares son tan delicadas, que son tan sensibles a perturbaciones externas como; cambios de temperatura, presión, campos eléctricos y magnéticos así como a vapores extraños. De modo que su uso es bastante apropiado para monitorear ciertos cambios con gran exactitud.

Describiendo el comportamiento de un CL a medida que aumenta la temperatura, se puede indicar que a temperaturas bajas se tiene un sólido cristalino; a medida que aumenta la temperatura se llega a su punto de fusión, a partir de éste se tiene un líquido cristalino, es decir inicia la mesofase, así conforme se eleva la temperatura, se llega al punto de aclaramiento, en este punto termina el intervalo de líquido cristalino y posteriormente se llega a un líquido isotrópico (**figura 1**). Para observar los fenómenos que presentan los CL, es importante el uso de un microscopio de luz polarizada con platina de calentamiento, el cual es una herramienta importante en la caracterización de un CL.

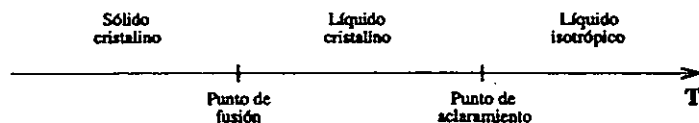


Figura 1 Comportamiento de un cristal líquido conforme aumenta la temperatura.

Estructura molecular de los cristales líquidos.

Una molécula de cristal líquido esta constituida por tres partes principales, las cuales son:

1. Parte mesógena: Es un grupo rígido, el cual posee dobles o triples enlaces en su estructura.
2. Parte flexible: La cual esta constituida por enlaces sencillos, como grupos alquilo de cadena larga.
3. Parte cristalizadora: La cual es un grupo que se encarga de facilitar la cristalización, por ejemplo un grupo carbonilo.

Las moléculas de un cristal líquido son alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco (**figura 2**), debido a ello, dicha asimetría molecular provoca que los átomos dentro de la molécula se sitúen preferentemente dentro de la molécula o en el plano definido por la molécula misma, lo cual da lugar a una estructura molecular complicada, los enlaces atómicos producen una distribución complicada en las moléculas.

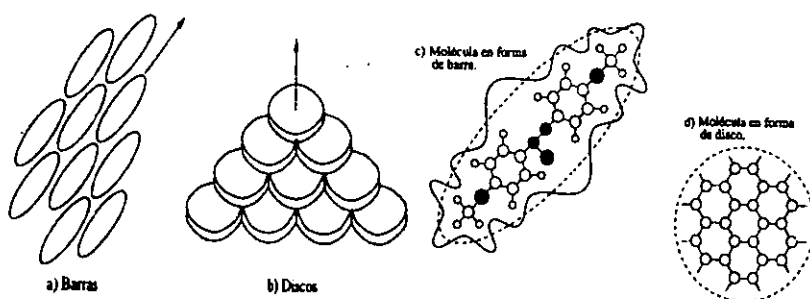


Figura 2 Formas moleculares de los cristales líquidos y nubes electrónicas.

Cuando dos moléculas se acercan entre sí sus nubes electrónicas son las primeras que entran en contacto y se repelen por tener cargas del mismo signo, así a distancias comparables con las dimensiones moleculares, las fuerzas intermoleculares son repulsivas y tienden a alejar a las nubes electrónicas y en consecuencia a las moléculas.

Además dicha repulsión provoca el desplazamiento relativo de las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos, de esta manera una molécula alargada produce una distorsión de carga eléctrica de la otra molécula, de modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada cierta distancia de una carga negativa de igual magnitud.

Por lo tanto se llega a una configuración de "dipolo eléctrico" como se observa en la **figura 3** ya la línea que une ambas cargas se le llama eje del dipolo, el cual coincide con el eje largo de la molécula.

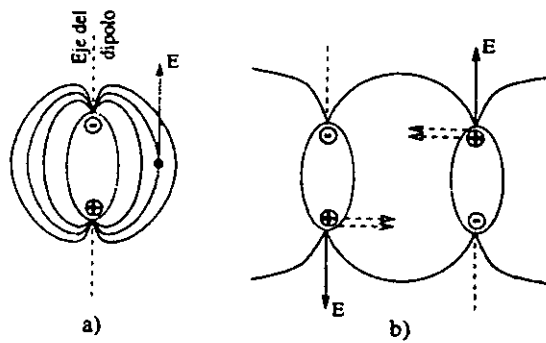


Figura 3 a) Líneas de fuerza del campo eléctrico de un dipolo. b) Fuerzas de atracción entre dipolos.

Así se dice que una molécula de cristal líquido induce la formación de dipolos eléctricos en las moléculas vecinas, es conveniente señalar que la nube electrónica se desplace con respecto al núcleo positivo a lo largo del eje de la molécula, que transversalmente a él dependiendo de la estructura de la molécula. Cada configuración de cargas eléctricas crea un campo eléctrico (E) en el espacio que le rodea, la estructura espacial de cada campo varía su magnitud, según su posición y su dirección. A través de este campo cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas, en el caso de un dipolo eléctrico la estructura de tal campo esta representada por sus "líneas de fuerza" y si en la región ocupada por este campo se coloca otro dipolo, las fuerzas que el campo del primero produce, obligan a que los dipolos se orienten en tal forma que cargas del mismo signo se sitúen lo más cerca unas de otras. Así se genera una fuerza atractiva entre los dipolos, cuando dos moléculas de cristal líquido se encuentran separadas a distancias mayores que sus dimensiones, las moléculas se atraen.

De antemano debe de entenderse que debe de existir una distancia en la cual las fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas se equilibren y en consecuencia la configuración relativa de las moléculas sea la más estable y favorable desde el punto de vista energético. Por lo cual es de esperarse que las moléculas de un cristal líquido tiendan a adoptar una configuración manteniendo sus ejes dipolares o planos característicos, paralelos entre sí, lo cual conlleva a considerar que estas sustancias adoptan configuraciones altamente ordenadas, sus centros de masa no forman una red periódica, sino que fluyen manteniendo el orden en la orientación común de sus ejes moleculares.

Clasificación de los cristales líquidos.

De acuerdo a las condiciones en las cuales los CL pueden presentar la mesofase se dividen en dos grupos principales:

- Termotrópicos
- Liotrópicos

La diferencia entre estos dos tipos, radica en que mientras los primeros presentan la fase ó comportamiento líquido-cristalino en un intervalo de temperatura, los segundos lo presentan bajo ciertas condiciones químicas o en solución.

Debido al orden que presentan las moléculas de un CL en la mesofase, en 1922 Friedel hace la clasificación de los cristales líquidos de acuerdo con el tipo de arreglos moleculares ó fases que pueden formar, en tres grupos:

- 1-Nemáticos
- 2- Esméticos
- 3-Colestéricos

La fase nemática, exhibe orden en la orientación de sus moléculas y desorden en la posición de sus centros de masa, las moléculas pueden moverse lateralmente, girar al rededor del eje común o deslizarse paralelamente a él (**figura 4**).

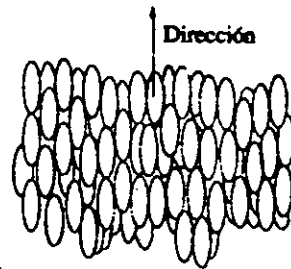


Figura 4 Fase nemática: Orden en la orientación, pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.

Respecto a la posición de sus centros de masa se comporta como un líquido ordinario, pero difiere con respecto a la orientación de sus moléculas, ya que al moverse mantiene sus ejes paralelos a una dirección común. Dicho orden nunca es perfecto y sólo ocurre a temperaturas moderadas y cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir el orden de orientación. De hecho estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación, los cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo. Constituyen la fase más desordenada de los cristales líquidos.

Fase esmética, constituye la fase más ordenada, en esta fase las moléculas tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, como paquetes de huevo ordenados uno arriba de otro. Sus ejes moleculares son paralelos entre sí y perpendiculares a las capas planas, las moléculas pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en donde se encuentran.

En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden de posición en sus centros de masa, que en el caso más ordenado existe

un arreglo regular parecido al de la red de un sólido, en donde hay orden y repetición en cada dirección (**figura 5**).

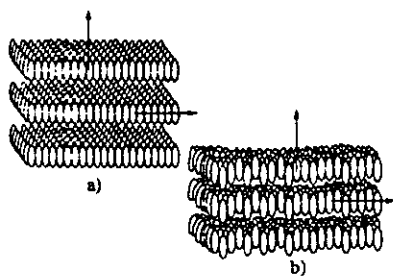


Figura 5 Fase esméctica: a) Con orden en la orientación de los ejes moleculares así como en la posición de sus centros de masa. b) Sin orden de posición y comportamiento nemático en cada plano.

Se puede decir que los esmécticos son nemáticos por planos, además dado que es un líquido sus diferentes capas se deslizan en mayor o menor grado unas sobre otras.

La fase colestérica, posee una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol, razón por la cual se le llama colestérica. En ésta fase las moléculas se acomodan en capas superpuestas pero con la diferencia de que los ejes moleculares se orientan en dirección paralela al plano de las capas y dicha dirección cambia de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, provocando que el eje de orientación al pasar de un plano a otro describa una trayectoria helicoidal, tal comportamiento se muestra en la **figura 6**.

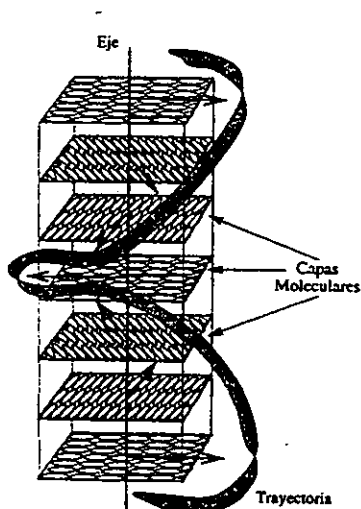


Figura 6 Fase colestérica, la dirección de orientación molecular en cada plano describe una trayectoria helicoidal.

Además de la temperatura otros factores como la densidad son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido-cristalina que puede formarse. Cuando la densidad es grande las moléculas están unas más cerca de las otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo que favorece la aparición de orden de orientación, así como de posición en el cristal líquido.

A temperaturas bajas y densidades moderadas la arquitectura molecular de los cristales líquidos, favorece la aparición de una dirección especial a lo largo de la cual se orientan las moléculas alargadas o perpendicularmente a ella en las moléculas en forma de disco. La existencia de una dirección preferida afecta el comportamiento óptico del material, tal dirección preferida es denominada "eje óptico". De éste modo un rayo de luz que incide sobre el cristal líquido, formando un ángulo con el eje óptico, puede transformarse en luz de color ya que la velocidad de la luz en el fluido depende de la dirección de propagación respecto a dicho eje. Sin embargo, además del cambio de color puede ocurrir que el rayo sea dividido en dos rayos cuyas intensidades relativas varíen dependiendo de la dirección del rayo incidente con el eje óptico (birrefringencia).

Cristales líquidos poliméricos.

La síntesis de CLP involucra la combinación de unidades mesogénicas con cadenas poliméricas y existen dos maneras para lograr tal fin; una es que los mesógenos se incorporen a la cadena principal y la otra es que los mesógenos se unan a cadenas flexibles del polímero como grupos laterales (figura 7). Cabe mencionar que en el segundo caso los grupos mesogénicos se unen a la cadena vía un espaciador flexible, ya que de no ser por estos últimos sería difícil que se presentase el fenómeno de cristalinidad líquida.

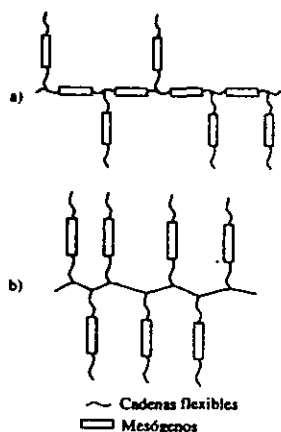


Figura 7 Arreglo de los mesógenos en los CLP.

Así hoy en día hay una constante demanda en la síntesis de CL en los cuales se combinan puntos de fusión muy bajos y puntos de aclaramiento altos, así en éste ámbito los CLP juegan un papel importante en el desarrollo de nuevos compuestos con estas propiedades.