

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS AZOPOLÍMEROS DE
INJERTO QUE CONTIENEN UNIDADES DE ROJO DISPERSO - 19

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
PRESENTA
GABRIELA LEE FLORES



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. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García
Suplente 1	Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
Suplente 2	Prof. Héctor García Ortega

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor

Dr. Ernesto Rivera García

Supervisor Técnico

Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro

Sustentante

Gabriela Lee Flores

Agradecimientos

- Al Dr. Ernesto Rivera García del Instituto de Investigaciones en Materiales por toda la enseñanza, el tiempo y el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto. Así como por su ayuda en la utilización del software HyperChem y su valioso asesoramiento en la realización y culminación de este proyecto.
- A la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro del Instituto de Ciencias Nucleares por todo el apoyo brindado, así como por su tiempo, enseñanza y comprensión para la preparación de este proyecto. Por su apoyo en la caracterización por espectroscopía FTIR y espectroscopía de absorción UV – visible realizadas a las muestras obtenidas.
- Al Sr. Salvador Ham del Instituto de Ciencias Nucleares por su ayuda en la elaboración de las ampollitas de vidrio, así como por su enseñanza durante la impartición del curso de soplado de vidrio.
- Al Fís. Francisco García, por su apoyo para realizar la irradiación de las muestras en el Irradiador Gamma-Beam 651 PT en el Instituto de Ciencias Nucleares.
- Al I.Q. Esteban Fregoso Israel y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetrías diferencial de barrido (DSC) realizados a las muestras.
- Al Sr. Carlos Flores Morales, del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de las imágenes mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

- Al Sr. Martín Cruz, de la Unidad de Cómputo del Instituto de Ciencias Nucleares, por su apoyo en software y soporte técnico en el área de cómputo.
- A la Maestra en Bibliotecología Magdalena Sierra, Coordinadora de la Unidad de Biblioteca y la Pas. en Bibliotecología Ma. de la Luz Escamilla, del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.
- Al proyecto PAPIIT IN-101207, responsable Dr. Ernesto Rivera García por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.
- A la DGAPA, proyecto IN-102905, responsable Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro, por el soporte económico para realizar el proyecto.
- Al programa de becas PROBETEL del Instituto de Investigaciones en Materiales por el estímulo económico brindado durante la realización de este proyecto.

Dedicatorias

- Gracias a Dios, por la familia y las amistades que tengo, porque diariamente me llena de bendiciones y de enseñanzas que me invitan a luchar por conseguir mis sueños, a descubrir mi fortaleza y a compartir mis triunfos y derrotas con la gente que me quiere.
- A mis padres, Ma. de Lourdes y Salvador, porque siempre se han preocupado por dar lo mejor de ellos a su familia no importando las circunstancias. Gracias por su amor, su cariño, su confianza, sus cuidados, su apoyo, su tiempo, sus enseñanzas... porque diariamente descubro el gran corazón que tienen y las hermosas personas y padres que son, siempre preocupándose por sus hijos y luchando por darnos lo mejor. Su ternura, sus abrazos, sus consejos, su simple presencia es lo mejor que puedo tener como su hija. Gracias por ayudarme a cumplir mi meta, la cual no es sólo mía sino nuestra por el gran equipo que hemos llegado a formar a lo largo del tiempo. Los adoro.
- A mi hermano, Mauricio, por ser junto con mis padres un gran ejemplo de enseñanza, por alimentarme con su fortaleza, su decisión, su gran capacidad y seguridad. Gracias por cuidarme y compartir conmigo grandes momentos, por enseñarme a ver mis errores y ayudarme a superarme. Gracias por todo tu cariño y apoyo en las buenas y en las malas. Recuerda que te adoro.
- A mis abuelitas, Fanny y Evelia, porque, tal vez sin saberlo, me han enseñado muchas cosas de la vida a través de sus historias y sus experiencias. Me han enseñado a agradecer todo lo que tengo en la vida y a sentirme apoyada y querida, a pesar de la distancia. Gracias por todo, las quiero.
- A mis abuelitos, Luis y Carlos, pues a pesar de haberse adelantado o incluso de no haberlos conocido, sé que me cuidan y apoyan desde el

cielo para alcanzar mis sueños. Gracias por haber sido una base muy importante en la formación de estos padres tan especiales que tengo, pues les dejaron muchas enseñanzas.

- A mis familiares, gracias por compartir conmigo mis alegrías y logros, por siempre ser una mano amiga cuando más lo necesito. Gracias por estar ahí.
- A ti Pedro, por demostrarme con hechos que los “polos opuestos” se atraen pero sobretodo por permitirme descubrir a tu lado que se puede encontrar un equilibrio entre ellos. Gracias por llegar a mi vida y hacerme tan feliz, por enseñarme a disfrutar la vida y siempre hacerme sonreír, por saber que siempre puedo contar contigo, por cuidarme y siempre ver la forma de apoyarme, por demostrarme que la distancia no aleja a las persona cuando de verdad se quieren, aunque si se extrañen mucho... Simplemente gracias por amarme y aceptarme como soy, por permitirme estar, aprender y crecer a tu lado. Te amo.
- A mis amigos, pues de cada uno de ellos he aprendido valores muy importantes: la amistad, la fortaleza, la sinceridad, el apoyo incondicional, la fidelidad, la confianza, la lealtad, la perseverancia, el trabajo en equipo... Gracias por todos esos momentos compartidos durante toda la carrera, por aquellas tardes en la pecera, por aquellos proyectos maratónicos que no hubieran sido lo mismo sin ustedes, por el gran equipo de trabajo que logramos formar, por aquellos viajes y visitas realizadas, por esos momentos llenos de diversión. Gracias por estar ahí en todo momento, por quererme y apoyarme cuando los he necesitado. Los quiero mucho y siempre los llevo en mi corazón.
- A mis maestros, por todo el apoyo y el aprendizaje recibido a lo largo de mi vida estudiantil pues me aportaron mucho crecimiento tanto personal como profesional. Gracias por los consejos y la motivación recibida a lo largo de mi vida, pues gracias a todo ello he logrado cumplir mi meta.

Índice

I.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II.	ANTECEDENTES	3
2.1	El Azobenceno	3
2.2	Colorantes	4
2.2.1	Colorantes Naturales	4
2.2.2	Colorantes Sintéticos	6
2.2.3	Colorantes Azoicos	8
2.3	Azopolímeros	11
2.3.1	Síntesis de Azopolímeros	13
2.3.2	Movimientos Fotoinducidos	15
2.3.2.1	La Fotoisomerización trans-cis del azobenceno	16
2.4	Química de Radiaciones en Polímeros	20
2.4.1	Radiactividad	20
2.4.2	Radiación Gamma	21
2.4.2.1	La penetración de la radiación γ en la materia y los efectos que produce	23
2.4.2.2	Fenómenos provocados por la radiación γ	25
2.4.3	Fuentes de radiación γ	27
2.4.4	Gamma- Beam 651 PT	28
2.5	Copolímeros	29
2.5.1	Métodos de Copolimerización de injerto	30
2.5.1.1	Mecanismo de la copolimerización de injerto	32
2.5.1.1.1	Mecanismo de injerto por radicales libres	32
2.5.1.1.2	Injerto en fase gaseosa	36
III.	PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1	Condiciones Generales	37
3.2	Síntesis de los polímeros injertados	38

3.2.1 Preparación de la matriz polimérica	39
3.2.2 Purgado de las ampollitas	39
3.2.3 Procedimiento de Injerto	40
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1 Síntesis de los azopolímeros de injerto	42
4.2 Modelado Molecular	43
4.3 Influencia de la dosis	46
4.4 Caracterización por espectroscopía FTIR	47
4.5 Propiedades térmicas de los polímeros injertados	48
4.6 Propiedades ópticas de los polímeros injertados	55
4.7 Imágenes de las películas mediante AFM	56
V. CONCLUSIONES	59
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
VII. GLOSARIO	64

Introducción y Objetivos 1

Hoy en día los polímeros con aplicaciones opto-electrónicas han despertado el interés de los poliméricos sobre todo en el campo del almacenamiento óptico y holográfico. Uno de los objetivos primordiales es obtener películas de polímero con buenas propiedades mecánicas y ópticas, donde estas últimas pueden modificarse de forma controlada. En particular, la presencia de grupos azobenceno, cuya orientación es fotocontrolable, permite generar dispositivos tales como circuitos fotónicos o guías de onda. La información óptica se puede escribir, leer, borrar y volver a escribir sobre una película de azopolímero.

Los azopolímeros que contienen unidades de azobenceno de alto momento dipolar, son materiales altamente versátiles en óptica y fotónica debido a los tres movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno que tiene lugar a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento que tiene lugar a nivel de microdominios y produce dicroísmo y birrefringencia. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido es el movimiento de cantidades masivas de material polimérico.

Este campo de investigación ha crecido notablemente en los últimos 16 años y sigue siendo un tema de gran interés para la comunidad científica. Los azopolímeros de la serie pnMAN que contienen como espaciador flexible una cadena alifática, mostraron ser muy prometedores por lo que su estructura ha servido como modelo para la preparación de futuros azopolímeros análogos.

En el presente trabajo de tesis, se sintetizó una nueva serie de azopolímeros injertados que contienen unidades de Rojo Disperso -19 (RD-19), que es un azobenceno amino-nitro sustituido con dos grupos OH. Dichas unidades de azobenceno se incorporaron a matrices poliméricas de polietileno de baja densidad, utilizando cloruro de acrililo como agente injertante y radiación gamma como medio promotor, variando la dosis de irradiación en cada experimento. Las películas de azopolímero de injerto obtenidas, presentaron una buena calidad óptica. Estos polímeros injertados pueden emplearse para estudios de termo y fotocromismo, así como para almacenaje óptico y microlitografías basadas en el cambio de color que presentan esta clase de azopolímeros en presencia y ausencia de agregados.

Objetivos:

- ◆ Sintetizar y caracterizar nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de Rojo Disperso -19 (RD-19) en matrices de polietileno de baja densidad, utilizando radiación gamma.

- ◆ Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de los polímeros obtenidos.

Antecedentes

2.1 EL AZOBENCENO

Recientemente, los azopolímeros han despertado un gran interés en la comunidad polimérica, debido a que las películas de estos presentan propiedades opto-electrónicas interesantes. Los azopolímeros son polímeros que contienen unidades de azobenceno.

El azobenceno (Figura 1) es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno, presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas color amarillo. Este compuesto posee un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición química es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Posee un punto de fusión de 68°C, una temperatura de ebullición de 293°C, una densidad de 1.1 - 1.2 g/cm³, una presión de vapor 1 mm Hg a 104°C y un punto flash de 476°C.¹

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

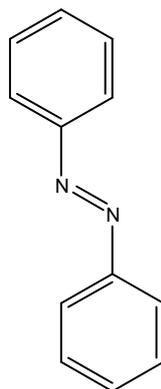


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 COLORANTES

2.2.1 Colorantes Naturales ²

La utilización de colorantes para teñir telas es un arte antiguo. Desde antes del siglo XX, los colorantes se obtenían de las plantas o de los animales, por lo cual, los conocimientos del complicado y secreto arte de teñir fueron transmitidos de generación en generación. Los tintes eran extraídos de las plantas, principalmente macerando las raíces, las hojas o las bayas en agua; el extracto era hervido y filtrado antes de ser utilizado. En algunos casos, era necesario realizar la mezcla de extracción del colorante en un medio ácido o básico antes de que el colorante pudiera ser liberado del tejido de la planta. La aplicación de los colorantes en la tela era otro proceso complicado. Por ello, se utilizaban agentes mordentes para fijar los colorantes en la tela o inclusive para cambiar el color del colorante.

El colorante más antiguo que se conoce es la rubia. Alejandro Magno fue repudiado por utilizar este colorante para engañar a los persas, al generarles un exceso de confianza durante una batalla importante. Su estrategia consistió en utilizar la rubia, una raíz que posee un color rojo brillante, para simular manchas de sangre en las túnicas de sus soldados. Los persas, al ver al ejército griego

aparentemente incapacitado, se confiaron y fueron sorprendidos, teniendo como resultado una derrota aplastante. En la actualidad, a través de análisis químicos conocemos la estructura del colorante encontrado en la raíz de la rubia. Ésta se llama alizarina (Figura 2) y su estructura es muy parecida a la de otro colorante rojo de la antigüedad conocido como henna (Figura 3), a partir del cual se ha creado una gran gama de colorantes rojizos. La rubia se obtiene de la planta *Rubia tinctorum*. La henna es un colorante preparado a partir de las hojas de la planta India de henna (*Lawsonia alba*) y de un extracto de *Acacia catechu*.

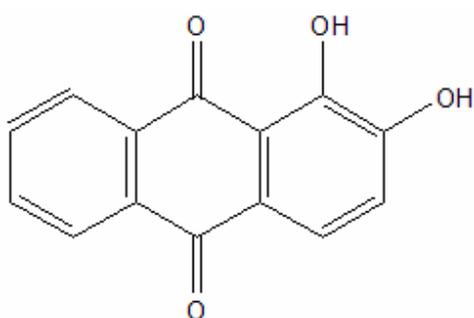


Figura 2. Alizarina

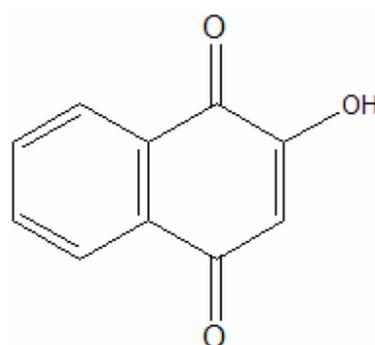


Figura 3. Henna

El índigo es otro colorante con una historia interesante; este colorante, se obtiene de la planta *Indigofera tinctoria* y fue conocido en Asia hace más de 4000 años. En el antiguo proceso de producción de índigo, las hojas del índigo eran cortadas y puestas en agua para su fermentación. Durante su fermentación, el colorante se extraía en la solución, y la molécula unida de la glucosa se separaba para producir indoxil. La mezcla fermentada se transfería a grandes tinajas en donde el líquido se batía con palos de bambú. Durante el proceso, el indoxil se oxidaba por acción del aire obteniendo el colorante índigo (Figura 4). El índigo es un colorante azul marino, el cual es insoluble en agua y por lo tanto, precipita. Actualmente, el colorante índigo se obtiene sintéticamente y se utiliza principalmente para teñir mezclilla y producir los “blue jeans”.

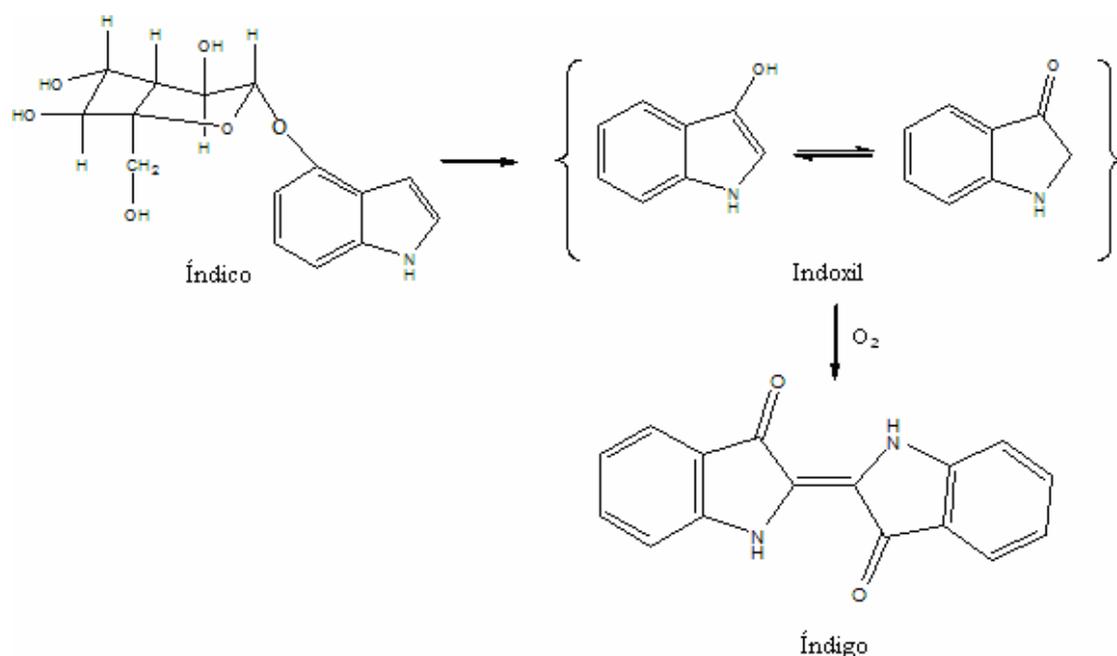


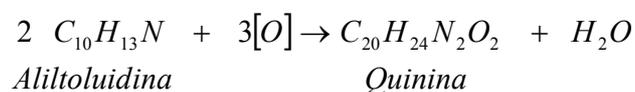
Figura 4. Reacción para la obtención del índigo (fermentación y oxidación).

2.2.2 Colorantes Sintéticos ²

La mayoría de las plantas producen colorantes capaces de teñir lana o seda, pero la cantidad de colorantes capaces de teñir el algodón son muy pocos. Por otro lado, los colorantes naturales no pueden teñir las fibras sintéticas como el poliéster y el rayón. Además, los colorantes naturales no poseen una gran gama de colores, ni producen colores brillantes. Por lo anterior, los colorantes sintéticos son muy demandados en estos días, ya que estos ofrecen una amplia gama de colores más profundos y brillantes, y son capaces de teñir fibras sintéticas.

Antes de 1865, todos los colorantes eran obtenidos de forma natural. Sin embargo, el descubrimiento accidental de W. H. Perkin, un químico inglés, inició el desarrollo de la industria de colorantes sintéticos principalmente en Inglaterra y Alemania. Perkin, a sus 18 años, estaba tratando de sintetizar quinina. En ese entonces, la química orgánica estructural no estaba muy desarrollada y la principal guía para conocer la estructura de un compuesto era su fórmula

molecular. Por lo tanto, Perkin pensó que era posible sintetizar la quinina a partir de la oxidación de aliltoluidina.



Preparó aliltoluidina y la oxidó con dicromato de potasio. La reacción no tuvo éxito, porque la aliltoluidina no presentó ninguna relación estructural con la quinina. No obtuvo quinina, pero en cambio obtuvo un precipitado rojizo – café con propiedades que le interesaron. Así que decidió realizar la reacción con una base más simple, anilina. Haciendo reaccionar el sulfato de anilina con dicromato de potasio, obtuvo un precipitado negro, el cual pudo extraerse con etanol para dar como resultado una solución morada. Esta solución después fue probada como un buen colorante en las fábricas. El colorante que él sintetizó se conoció como “mauve” (Figura 5). La estructura del “mauve” fue estudiada mucho tiempo después.

“Mauve” fue el primer colorante sintético, pero en poco tiempo otros colorantes tales como colorantes con el grupo trifenilmetil, pararosanilina, verde de malaquita, cristal violeta fueron descubiertos en Francia. Estos fueron obtenidos utilizando mezclas de anilina, de toluidina o de ambas, con nitrobenzeno como agente oxidante y con ácido clorhídrico concentrado.

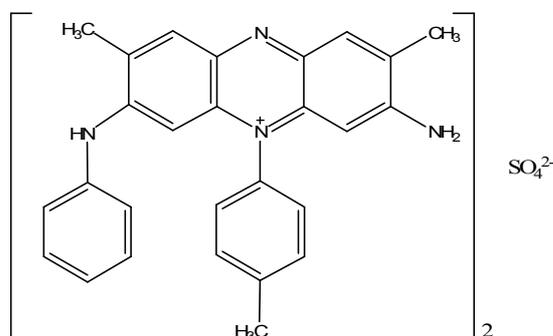
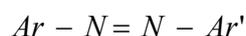


Figura 5. “Mauve”

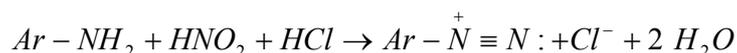
A los colorantes trifenilmetílicos se les unió la alizarina sintética, el índigo sintético y otros colorantes azoicos. Estos fueron producidos a partir de aminas aromáticas, lo que revolucionó la industria de los colorantes.

2.2.3 Colorantes Azoicos ²

En estos días, los colorantes azoicos son los más utilizados tanto para teñir telas como para dar color a los alimentos y como pigmentos de pinturas. Además, son utilizados en las tintas para impresión y en ciertos procesos de impresión a color. Los colorantes azoicos poseen la siguiente estructura general.



La unidad que contiene el doble enlace de nitrógeno-nitrógeno (N=N) se conoce como grupo azo, un cromóforo fuerte que da brillo al color de estos compuestos. La producción de un colorante azoico involucra el tratamiento de una amina aromática con ácido nitroso para dar como intermediario al ion diazonio. Este proceso se conoce como diazoación:



El ión diazonio es un intermediario electrofílico, es decir, deficiente en electrones. Un compuesto aromático nucleofílico puede reaccionar con el ion diazonio. Las especies nucleofílicas más comunes son las aminas aromáticas y los fenoles. Ambas especies son comúnmente más nucleofílicas en su anillo aromático que en el nitrógeno o el oxígeno, lo cual se explica mediante las estructuras de resonancia (Figura 6).

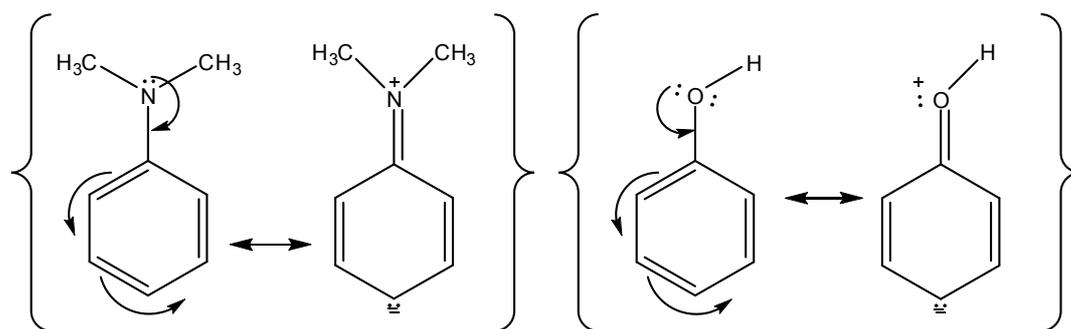


Figura 6. Resonancia en un anillo aromático activado.

La reacción entre una amina o fenol y una sal de diazonio se denomina reacción de acoplamiento (Figura 7).

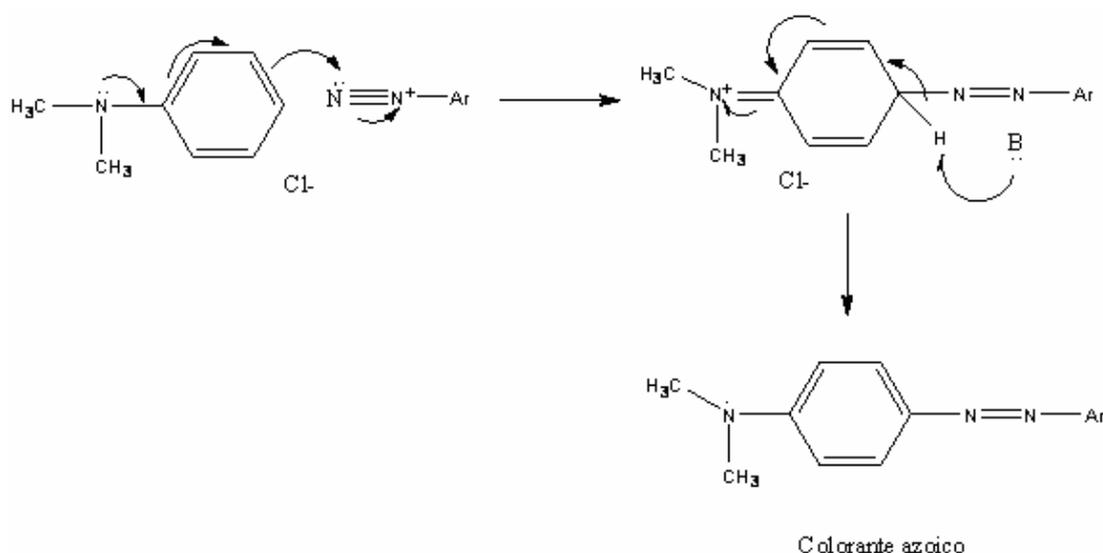


Figura 7. Reacción de acoplamiento.

Los colorantes azoicos constituyen el grupo más amplio e importante de los colorantes sintéticos. Para la formación del grupo azo, muchas combinaciones de ArNH_2 y $\text{Ar}'\text{NH}_2$ (ó $\text{Ar}'\text{OH}$) son posibles. Estas combinaciones son las que permiten obtener una gama variada de colorantes: amarillos, naranjas, rojos, cafés y azules.

Los colorantes azoicos (Figura 8), del tipo trifenilmetil (Figura 9) y el "mauve", se sintetizan a partir de las anilinas (anilina, *o*-, *m*-, y *p*-toluidina) y sustancias

aromáticas (benceno, naftaleno, antraceno). Todas estas sustancias pueden encontrarse en el alquitrán de carbón, un material crudo que se obtiene de la destilación del alquitrán. El descubrimiento de Perkin permitió desarrollar una industria multimillonaria basada en el alquitrán de carbón, un material que una vez fuese considerado un material de olor desagradable. Actualmente, este producto puede recuperarse del crudo o del petróleo como subproducto de la refinación de la gasolina. A pesar, de que el alquitrán de carbón ya no se utiliza, muchos de los colorantes que se originaron a partir de él, continúan siendo muy utilizados.

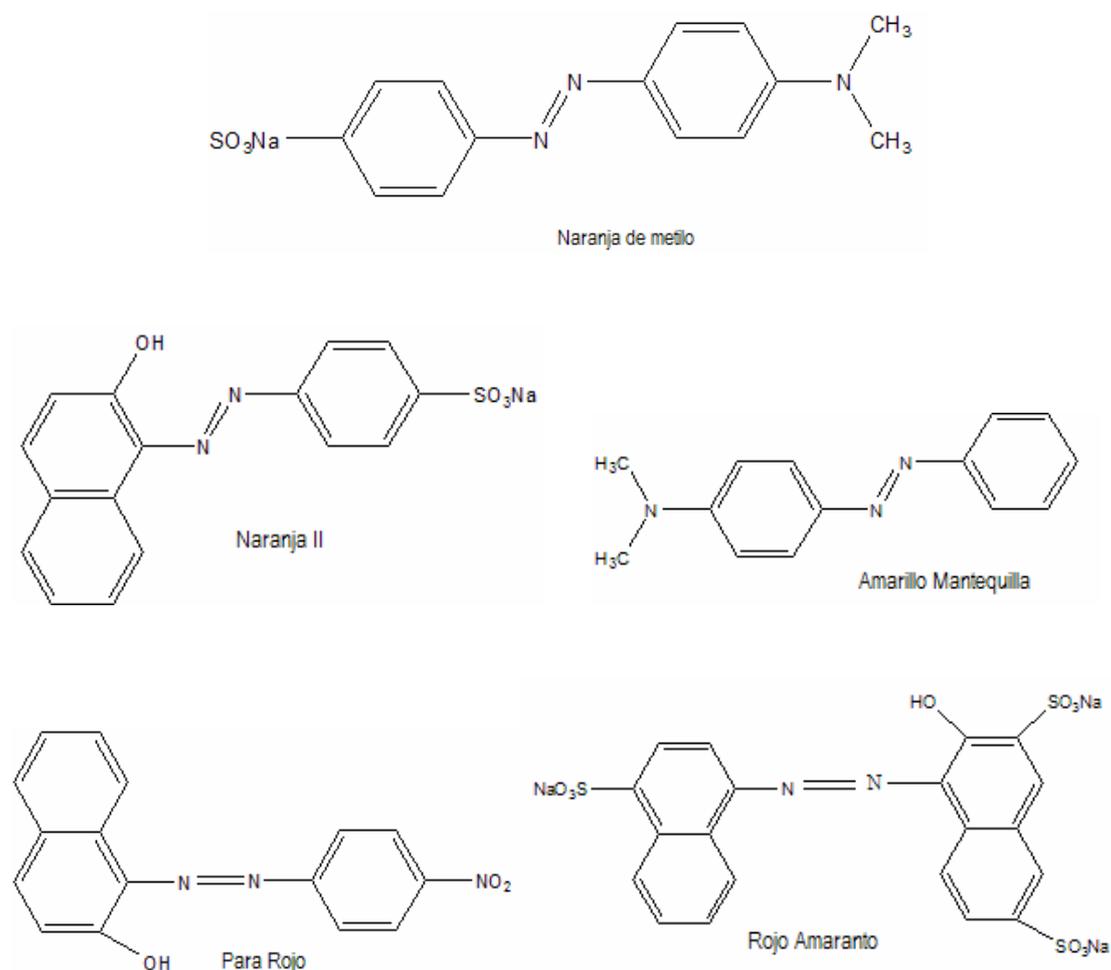


Figura 8. Colorantes Azoicos

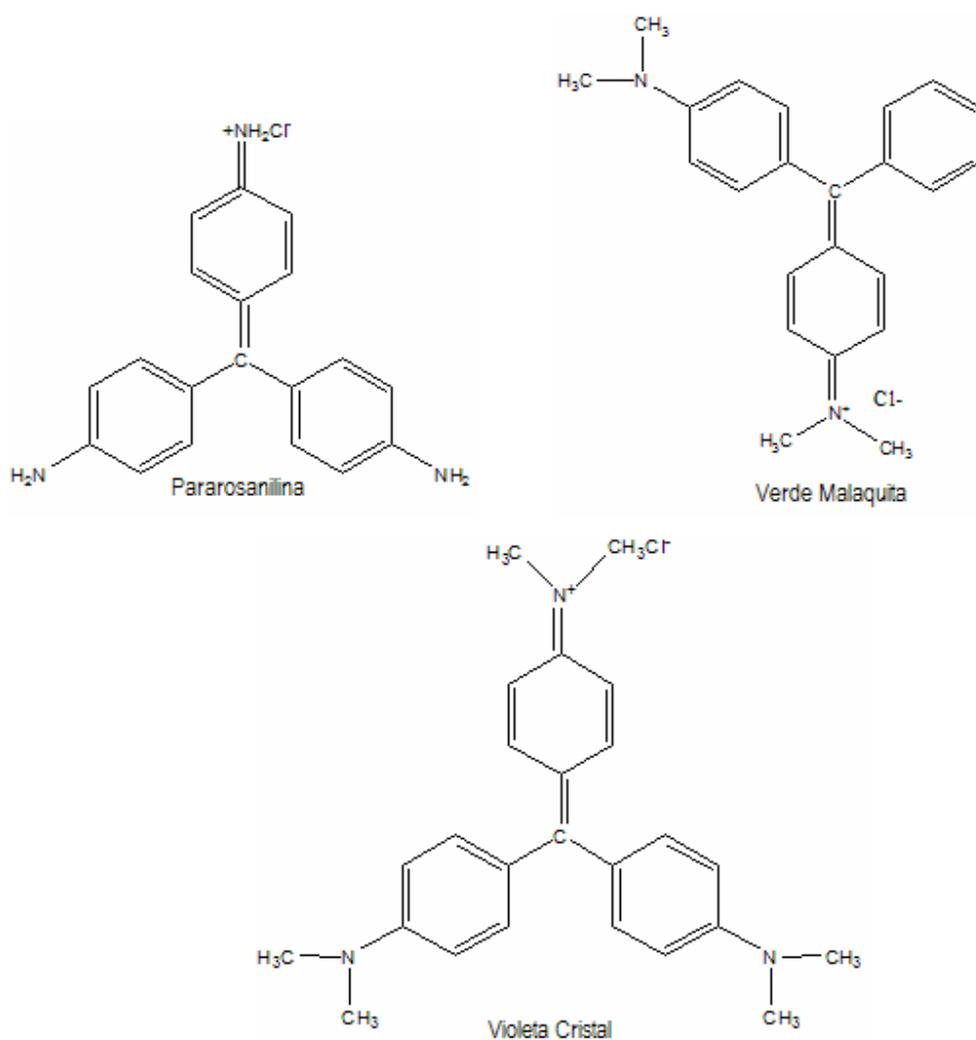


Figura 9. Colorantes derivados del trifenilmetano

2.3 AZOPOLÍMEROS

Los azobencenos son compuestos muy conocidos que han sido estudiados durante varios años. En un principio su uso fue exclusivamente como colorantes; así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van de naranja a rojo púrpura.² La fotoisomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50 y ha sido ampliamente abordada en la literatura.³

Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que se han discutido en algunas recientes revisiones.⁴

A mediados de los 80's, Todorov y colaboradores descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizaban *trans-cis* en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientaban perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia en una película de azopolímero. En Alemania, años más tarde, Ringdorff y Wendorff's reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos con unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas. Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón para explicar este comportamiento propusieron el concepto de "comandante de superficies", donde el azobenceno fungía como el comandante móvil y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*- azobenceno. El intercambio entre ambos isómeros "switching" era promovido por iluminación.⁴

En 1991 Natansohn y colaboradores en Canadá, entre algunos otros grupos de investigación, se involucraron en este campo de estudio. Existieron descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn⁵ que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo Tripathy⁶ que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados de superficie y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos.⁷ La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados de superficie fue publicada por

Belaire y Nakatani.⁸ No obstante, la revisión más reciente y completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon⁹ que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.3.1 Síntesis de Azopolímeros⁹⁻¹⁰

Numerosos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniéndolo como grupo pendiente. Algunos azopolímeros contienen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida, y un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas dado que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.¹⁰

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

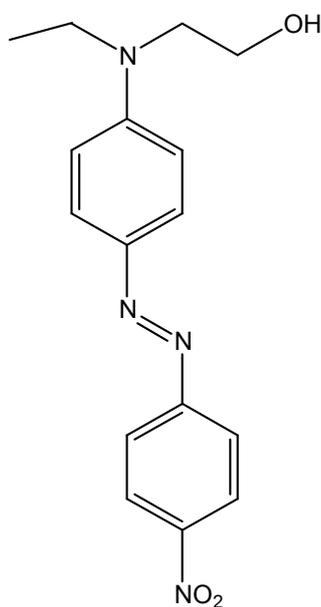


Figura 10. Estructura del Rojo Disperso-1

Posteriormente se encontró que el reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. De esta manera, se desarrolló la serie de azopolímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 11, donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.¹⁰⁻¹¹

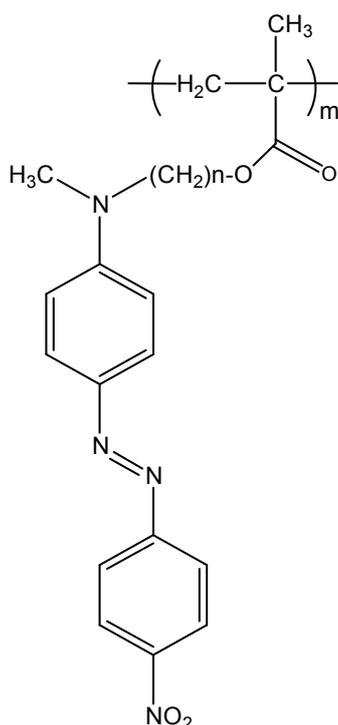


Figura 11. Estructura de un polímero de la serie pnMAN

2.3.2 Movimientos Fotoinducidos ⁹⁻¹⁰

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

2.3.2.1 La Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico (que cambia de color al ser irradiado con luz) ya que tiene dos isómeros el *trans* y el *cis*-azobenceno (Figura 12) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos. Así, el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición π - π^* del grupo azo N=N y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición n- π^* del mismo (Figura 13a).³ En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio de color no es notable dada la absorptividad más baja del isómero *cis*; segundo, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (Figura 13b). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas).³ Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean irradiados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de los picosegundos.³ La ilustración esquemática de la fotoisomerización del *trans-cis* del azobenceno se muestra en la Figura 12.

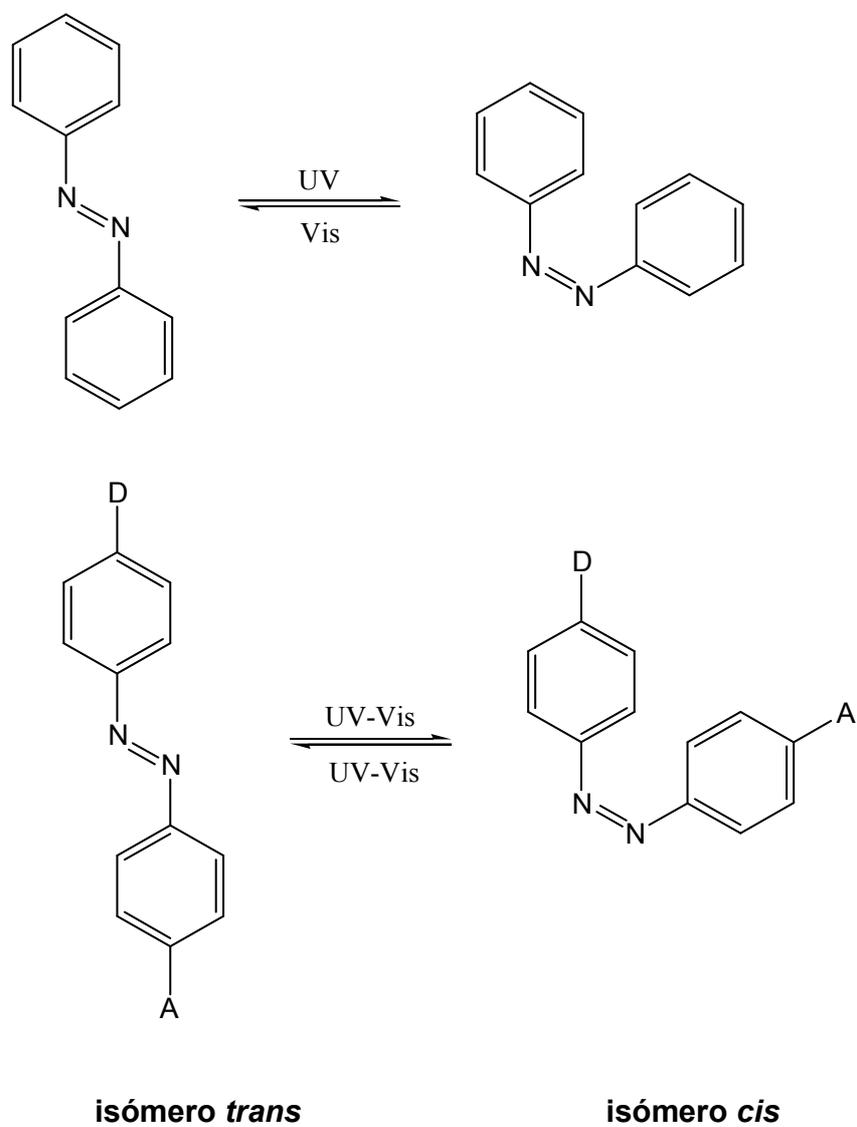


Figura 12. Estructura de los dos isómeros del azobenceno.

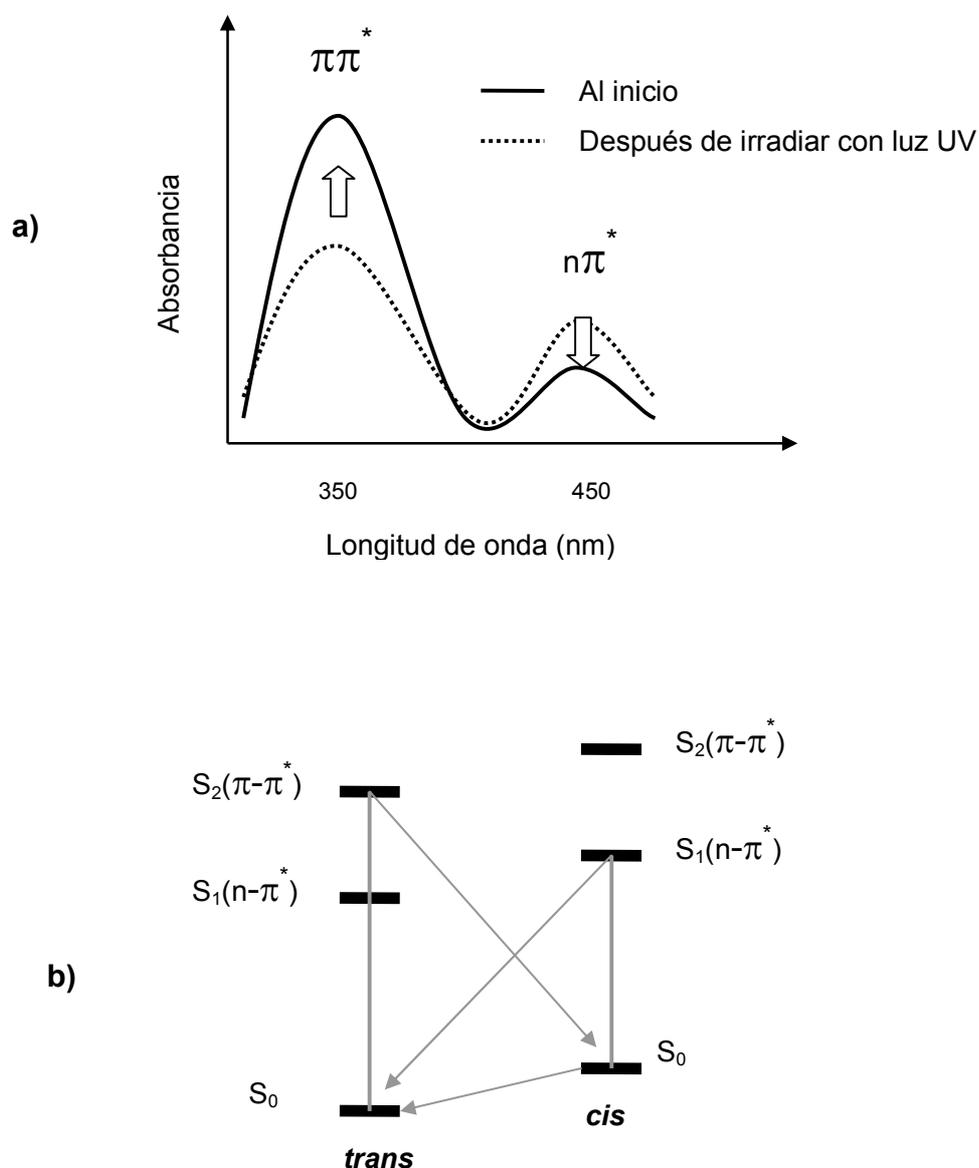


Figura 13. Diagrama de energía para la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico, en tres grupos.³ El primer grupo, “azobencenos” presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ y el tiempo de vida media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En el segundo grupo, “aminoazobencenos”, existe una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es mucho más corto. El tercer

grupo, “pseudoestilbenos”, incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos, las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se superponen (Figura 14) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es demasiado corto (de segundos a picosegundos).

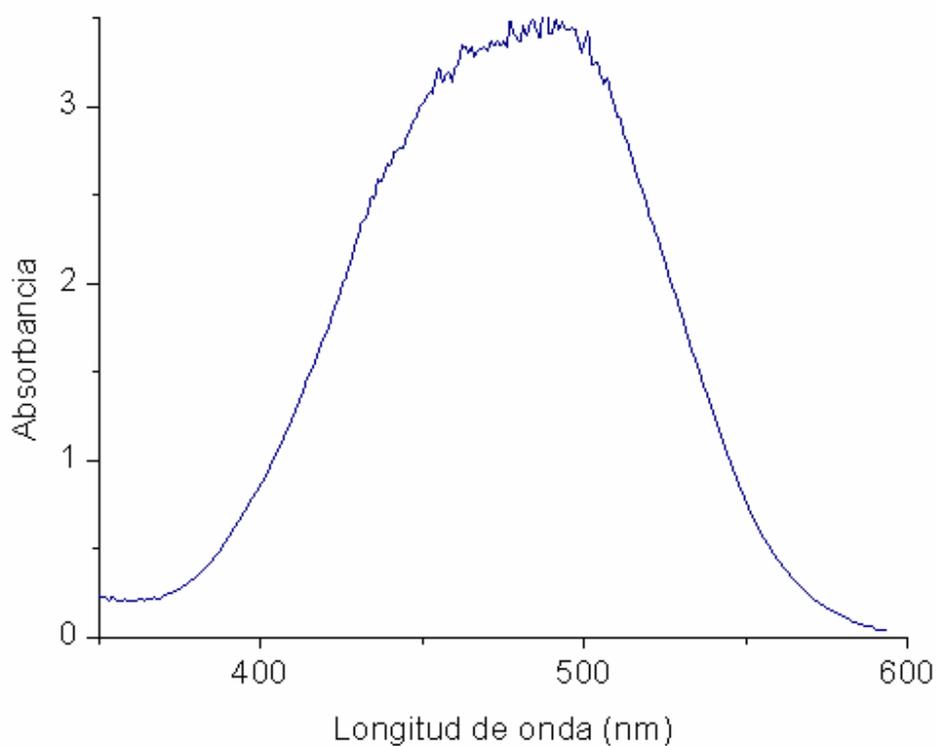


Figura 14. Espectro de absorción para un azobenceno del tipo pseudoestilbeno

2.4 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS ¹²⁻¹³

En la ingeniería química e ingeniería de materiales se emplean altas temperaturas y/o elevadas presiones para los procesos de síntesis y modificación de materiales además es muy común utilizar catalizadores para aumentar la rapidez de la reacción.

En cambio en un proceso radioquímico todos estos factores son poco importantes. La radiación se puede utilizar como fuente de energía, para iniciar una reacción química a cualquier temperatura, incluso a temperatura ambiente, a distintos rangos de presión y sin importar si la muestra esta en estado sólido, líquido o gaseoso y sobre todo sin el uso de un catalizador.

2.4.1 Radiactividad ¹²⁻¹³

En 1896 en París, Henri Becquerel descubrió accidentalmente la existencia de unos rayos desconocidos que provenían de una sal de uranio. Notó que al poner en contacto el compuesto de uranio con una placa fotográfica envuelta en papel negro, se producía el mismo efecto que si la placa estuviera en presencia de los rayos X. Le pareció sorprendente que de las sales de uranio emanaran radiaciones que afectaban las placas fotográficas cuando éstas se encontraban protegidas de la luz.

Becquerel pronto se dio cuenta de que las radiaciones provenientes del compuesto de uranio no eran originadas por una reacción química, y que al aumentar la concentración del uranio en el compuesto químico se velaba más rápidamente la placa fotográfica que cuando la sal tenía menos uranio. Además, observó que el efecto producido no dependía de los otros elementos presentes en las sales de uranio. Todo esto lo hizo concluir que las emanaciones uránicas, como las llamó, eran independientes de la forma química en que se encontrara este elemento.

El término actual de radiactividad, no apareció sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la pechblenda, un mineral que contiene radio y uranio.

Ernest Rutherford y su colaborador químico Frederick Soddy propusieron una teoría que describía el fenómeno de la radiactividad. A este proceso se le conoce ahora como decaimiento radiactivo. En 1902, explicaron la naturaleza de la radiactividad y encontraron que el átomo ya no podía considerarse como una partícula indivisible; estudiaron los productos del decaimiento de un material radiactivo separado químicamente del resto de los elementos de donde provenía, y descubrieron que los materiales radiactivos, al emitir radiación, se transforman en otros materiales, ya sea del mismo elemento o de otro.

La radiación emitida por el uranio y otros elementos radiactivos resultó ser bastante compleja; estaba constituida principalmente por tres componentes, a los cuales Rutherford les dio los nombres de alfa (α), beta (β) y gamma (γ), respectivamente, tomados de las tres primeras letras del alfabeto griego.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar al mismo tiempo un intercambio de energía. El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, se conoce como decaimiento radiactivo.

2.4.2 Radiación Gamma ¹²⁻¹³

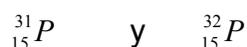
Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Estos son emitidos por el núcleo mientras que los rayos X

resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ se conocen a menudo como fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

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

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

Isótopos. Frederick Soddy propuso el nombre de isótopo, del griego *iso* —igual— y *topos* —lugar—, para designar a las especies de un grupo. De acuerdo con esta definición, todos los núcleos que tienen el mismo número de protones, pero con diversas combinaciones de neutrones, se llaman isótopos. Todos los isótopos de un elemento tienen la misma cantidad de electrones, y esta cantidad es igual al número de protones del núcleo. Como el comportamiento químico de los elementos depende de sus electrones, entonces se puede decir que todos los isótopos de un elemento se comportan químicamente en la misma forma. Así los isótopos son núclidos que tienen el mismo valor de número atómico (Z), pero diferentes valores de número de masa (A) y de número de neutrones (N); ejemplo:



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



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



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

2.4.2.1 La penetración de la radiación gamma en la materia y los efectos que produce ¹²⁻¹³

Cada una de las radiaciones nucleares alfa, beta y gamma se caracteriza por su diferente poder de penetración en la materia. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, mientras que esta misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de aluminio como de 1 mm de espesor sólo deja pasar una pequeña fracción de la radiación beta y casi la totalidad de la radiación gamma; una placa de plomo intercepta la radiación gamma, dejando pasar solamente una fracción de ella (Figura 15).

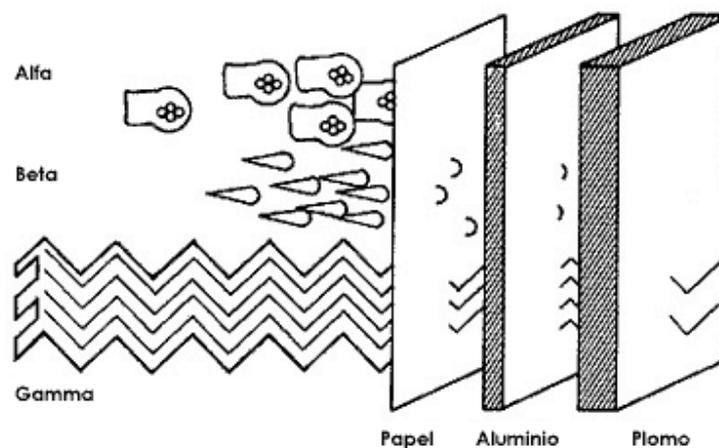


Figura 15. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta sí la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

La radiación gamma no tiene carga ni masa y su poder de penetración en la materia es muy grande; sin embargo, esta radiación puede producir otros tres fenómenos, denominados efecto fotoeléctrico, efecto Compton y creación de pares (Figura 16).

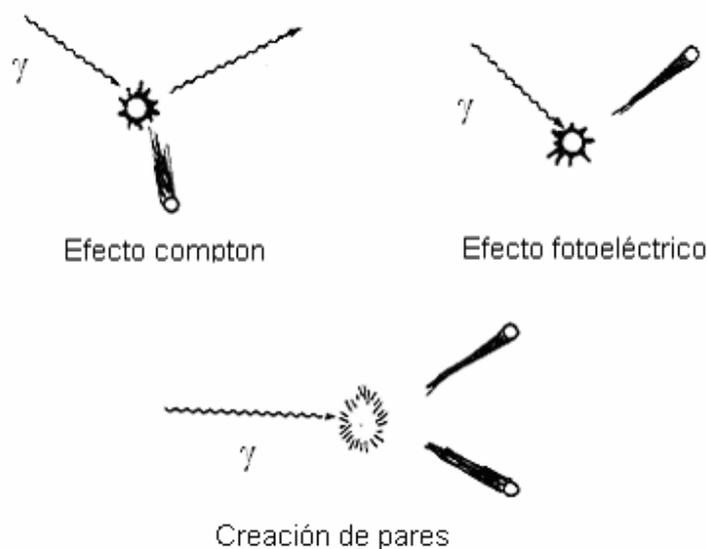


Figura 16. Tres fenómenos provocados por la radiación gamma.

2.4.2.2 Fenómenos provocados por la radiación Gamma ¹²⁻¹³

Efecto Compton

El efecto Compton ocurre cuando la radiación no es absorbida totalmente al chocar con un electrón, ya que el rayo se desvía ampliando su longitud de onda y aumentando su probabilidad de choques con otros electrones a los cuales se puede transmitir su energía. El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones debido a su efecto fotoeléctrico o también puede haber emisión de rayos X o la producción de un electrón Auger si un electrón cercano al núcleo es lanzado (Figura 17).

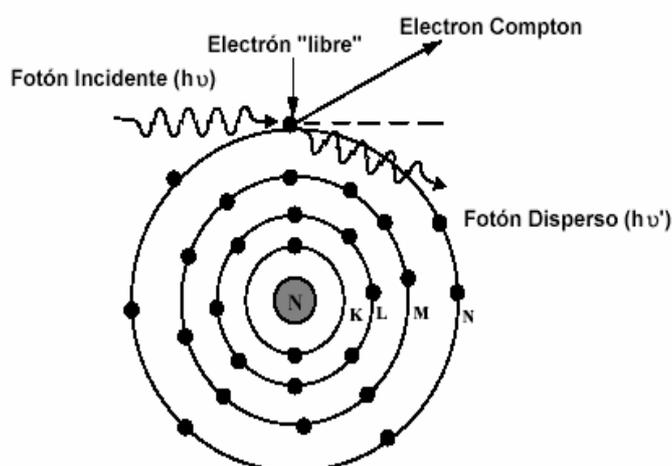


Figura 17. Efecto Compton

Efecto fotoeléctrico ¹²⁻¹³

El efecto fotoeléctrico se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética es de baja energía y ésta es totalmente absorbida por la materia. Como resultado un electrón es lanzado fuera del átomo (fotoelectrón) desde una órbita exterior del núcleo, el fotón pierde energía causando la producción de pares iónicos y la

vacante del orbital es ocupada por un electrón cercano al núcleo que es expulsado y se conoce como electrón Auger (Figura 18).

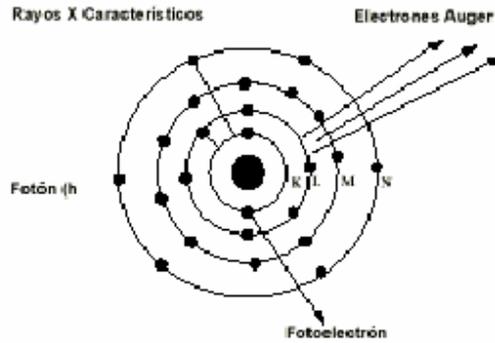


Figura 18. Efecto fotoeléctrico

Creación de pares ¹²⁻¹³

La creación de pares ocurre cuando la energía del rayo es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas β , una positiva y la otra negativa. Como dos masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \times 0.51 = 1.02 \text{ MeV}$), si la energía del rayo γ inicial es mayor a este valor del umbral el exceso aparecerá como energía cinética del par formado, la partícula negativa causa ionizaciones y la positiva existe hasta que interacciona con otro electrón aniquilándose y emitiendo dos rayos γ de 0.51 MeV cada uno (Figura 19).

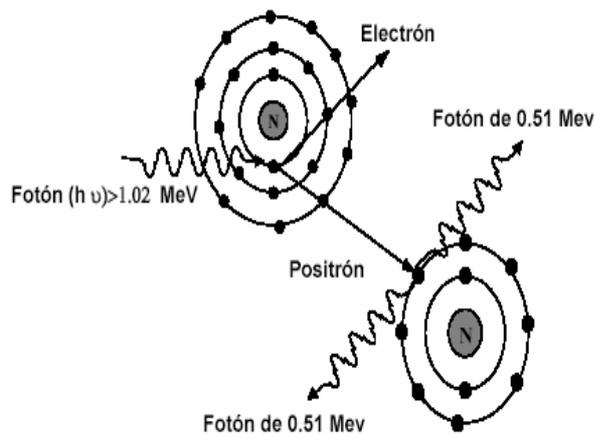


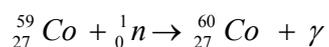
Figura 19. Creación de pares.

Lo más importante de estos tres efectos es que en todos ellos aparecen partículas cargadas eléctricamente; las que producen a su vez, como fenómenos secundarios, la ionización y la excitación. Así pues, se puede generalizar diciendo que la radiación nuclear interacciona con la materia que atraviesa y produce de manera directa o indirecta ionización o excitación de los átomos y por este efecto se pueden medir.

2.4.3 Fuentes de radiación γ ¹²⁻¹³

El uso de las fuentes de radiación gamma que utilizan ^{60}Co como radionúclido se convirtieron en fuentes de radiación populares en aplicaciones médicas y en la industria. Recientemente el uso de aceleradores de electrones como fuentes de radiación se está incrementando en estas aplicaciones.

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



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

2.4.4 GAMMA-BEAM 651 PT.

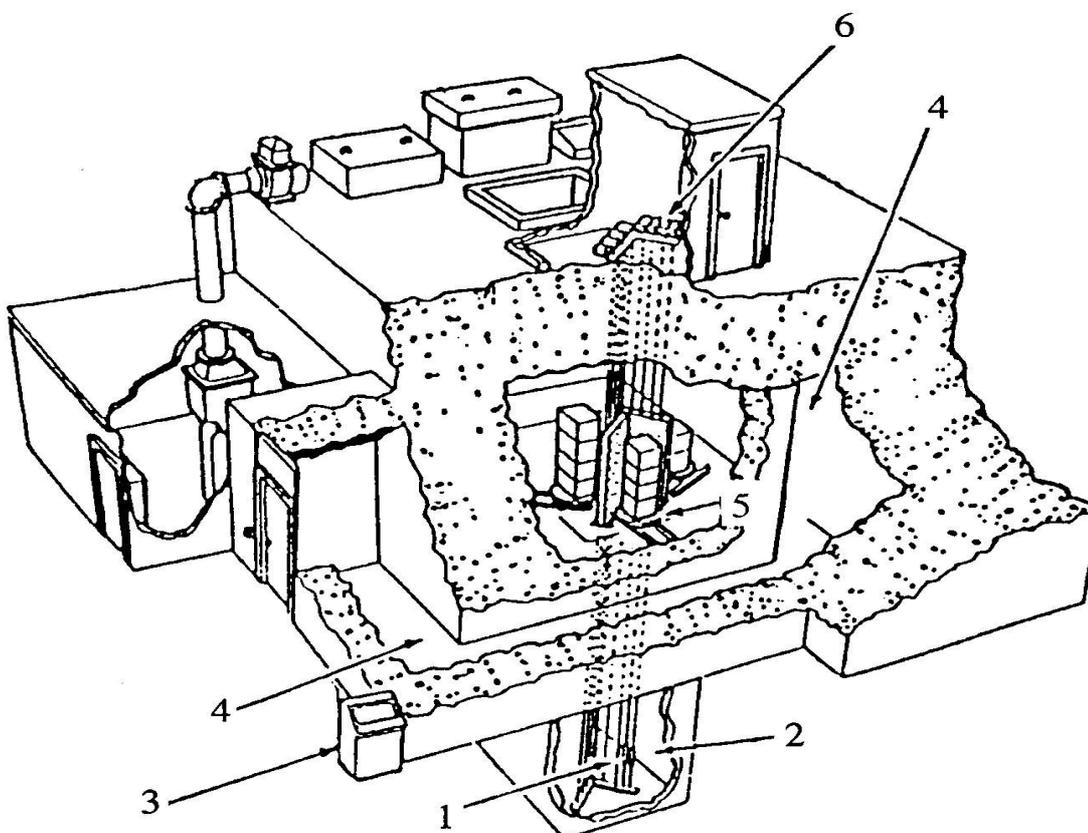


Figura 20. Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador Gamma-Beam 651 PT.

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

2.5 COPOLÍMEROS ¹⁴

Un copolímero, es un polímero con dos o más unidades diferentes repetitivas. Se obtiene por la formación de enlaces entre dos o más monómeros diferentes durante el proceso de polimerización.

Aleatorios ¹⁴

En los aleatorios existe una secuencia indefinida entre los monómeros que lo conforman. Se pueden formar cuando el proceso de copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

ABBABBABAAABABAA

Alternantes o Regulares ¹⁴

Los alternantes y regulares presentan una secuencia alternante regular de los dos monómeros constituyentes. Los monómeros que se polimerizan por iones son factibles de formar este tipo de copolímero. Al igual que los aleatorios el copolímero resultante no tiene las mismas propiedades que las de sus homopolímeros.

ABABABABABABABABAB

Bloque ¹⁴

Los de bloque se forman con la unión de dos bloques de monómeros diferentes. A diferencia de los anteriores el copolímero sí presenta las mismas propiedades de los homopolímeros que lo constituyen.

AAAAAAAABBBBBBBB

Injerto ¹⁴

Un copolímero de injerto se obtiene por la modificación de un polímero agregando cadenas de un monómero diferente. Presentan todas las propiedades de los homopolímeros que los conforman. El polímero al que se le realiza el injerto se le conoce como sustrato o soporte.



2.5.1 Métodos de Copolimerización de injerto ¹⁵⁻¹⁶

Método directo o mutuo

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

El injerto puede favorecerse si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura más libre y

favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

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

Método de preirradiación oxidativa y no oxidativa¹⁵⁻¹⁶

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

Método de preirradiación peróxidos e hidroperóxidos¹⁵⁻¹⁶

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

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

2.5.1.1 Mecanismo de la copolimerización de injerto ¹⁵⁻¹⁶

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

2.5.1.1.1 Mecanismo de injerto por radicales libres ¹⁵⁻¹⁶

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

a) Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ , ultravioleta y rayos X, algunas veces partículas α o β .

b) Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza-cabeza y cola-cola. En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable. En el segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.

c) Terminación

Existen dos tipos la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

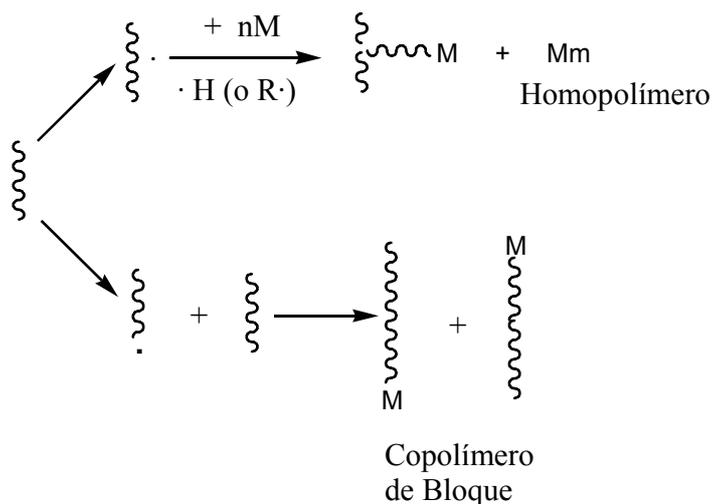
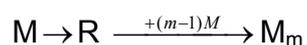


Figura 21. Mecanismo de injerto vía radicales libres

Generalmente, es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros bloque ya que se necesitan dosis más altas para la degradación que para la extracción de hidrógenos de la cadena principal y se emplean pequeñas dosis de absorción para injertar.

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



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

después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales acumulados en el curso de la irradiación.

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

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

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

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

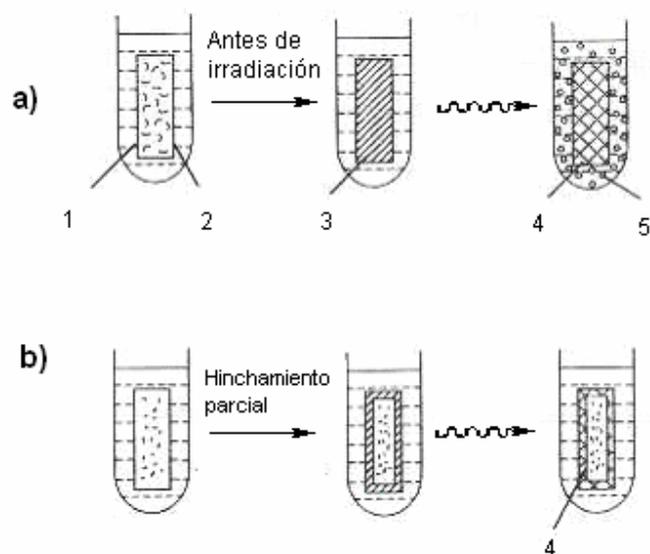


Figura 22. Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero

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

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado. Esto se puede lograr usando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento.

2.5.1.1.2 Injerto en fase gaseosa ¹⁵⁻¹⁶

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

Parte Experimental **3**

3.1 CONDICIONES GENERALES

El colorante Rojo Disperso-19 (RD-19), así como los disolventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich Co. El colorante azoico comercial Rojo Disperso-19 (RD-19) empleado para funcionalizar el injerto, fue utilizado tal cual fue proporcionado por el proveedor. Por otro lado, los disolventes y reactivos empleados en la síntesis fueron tratados previamente. El cloruro de acrililo (AC), se secó y destiló a vacío (presión reducida) para eliminar inhibidor, impurezas y principalmente humedad. El resto de los disolventes utilizados: dicloroetano y tolueno se secaron con CaCl_2 y CaSO_4 respectivamente, posteriormente se realizó una destilación simple.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Paragon modelo 500 Perkin Elmer con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) y utilizando un cristal de selenuro de zinc como soporte. Las propiedades térmicas de los compuestos y polímeros tales como estabilidad térmica (T_{10}), temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 800°C y mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), de 20 a 400°C. Las TGA de los polímeros se registraron en un aparato Hi-Res TGA-2950 Instrument y las DSC en un equipo DSC-2910 Instrument, empleando en ambos casos una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Los espectros de absorción de los azopolímeros de injerto se registraron en un espectrofotómetro UV-visible Cary 100 Scan Varian de doble haz, utilizando unas celdas para sólidos de aluminio pulido.

Para las películas de 1 x 5 centímetros se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE) de PEMEX con una densidad de 0.926 g/cm^3 , un espesor de 0.07 mm y una cristalinidad del 62%.

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

3.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS ¹⁷⁻¹⁹

La síntesis de los polímeros injertados se llevó a cabo utilizando el método directo, ya que en trabajos previos se encontró que es el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales.

Se prepararon polímeros injertados utilizando una matriz de polietileno y cloruro de acrilóilo como agente injertante. Los prepolímeros de injerto obtenidos se esterificaron posteriormente en presencia del colorante comercial Rojo Disperso-19. El proceso de injerto se promovió con radiación gamma y la metodología se describe a continuación.

Abreviaturas importantes:

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

3.2.1 Preparación de la Matriz Polimérica

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

1. Cortar las películas de PE a una medida de (1 x 5 cm).
2. Lavarlas con metanol en un vaso de precipitado con agitación magnética dos veces por 15 minutos cada una.
3. Con ayuda de las pinzas tomar cada película y ponerla en una charola de aluminio (procurando no encimarlas).
4. Secar perfectamente a vacío hasta obtener un peso constante y de esta manera eliminar el disolvente.
5. Una vez secas pesar las películas de PE, para hacer las ampolletas.

3.2.2 Purgado de las ampolletas

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 ampolletas.

Para la preparación de las ampolletas de polietileno se utilizaron soluciones 50% v/v de AC ^{d&d} en Tolueno ^{d&d} (50:50). Se encendió la bomba de vacío 30 minutos antes de comenzar a trabajar. Todo el trabajo se realizó en la campana con extracción.

Metodología

1. Introducir el tolueno en la ampolla.
2. Una vez que se tiene el tolueno en cada ampolla, agregar el AC en la ampolla.
3. Congelar el líquido de cada una de las ampollas durante 5 minutos con N₂ líquido.
4. Abrir la llave de vacío y esperar hasta que cese el burbujeo dentro de las ampollas.
5. Cerrar la llave de vacío y descongelar las ampollas introduciendo las ampollas en agua.
6. Repetir el procedimiento desde el paso 3 y repetirlo 5 veces.
7. Sellar las ampollas con el soplete.

3.2.3 Procedimiento de Injerto

1. Irradiar la ampolla con una intensidad de 3 KGy/h y con las siguientes dosis en la fuente ⁶⁰Co (Fuente Gamma-Beam 651PT).
Dosis: 1, 2, 4, y 5 KGy/h

GAMMA-BEAM 651PT

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

La razón de dosis es:

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

$$I = 3.097 \frac{\text{KGy}}{h}$$

2. Abrir la ampolla e inmediatamente colocarla en 1,2-dicloroetano destilado con agitación para retirar el homopolímero adherido a la película.

3. Mantener aproximadamente por 12 horas la película en agitación. Una vez concluido este tiempo la película de PE se lava con 1,2-dicloroetano limpio.
4. Preparar una solución de RD-19 ($n=6$) 2×10^{-4} M en 1,2-dicloroetano. Sumergir la película de PE en la disolución de RD-19 durante 24 horas con agitación constante.
5. Extraer la película y lavarla con 1,2-dicloroetano ^{d&d} hasta que éste, después del lavado, no tenga residuos del colorante (incoloro).
6. Colocar la película ya injertada en el desecador, para secarla a vacío hasta obtener un peso constante.
7. Pesar la película.
8. Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la siguiente fórmula.

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

donde: M_f = masa final

M_i = masa inicial

9. Caracterizar la película.

Resultados y Discusión

4.1 SÍNTESIS DE LOS AZOPOLÍMEROS DE INJERTO

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron una serie de nuevos azopolímeros de injerto con unidades de Rojo Disperso-19 (RD-19). La síntesis de dichos polímeros se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 23):¹⁷⁻¹⁹

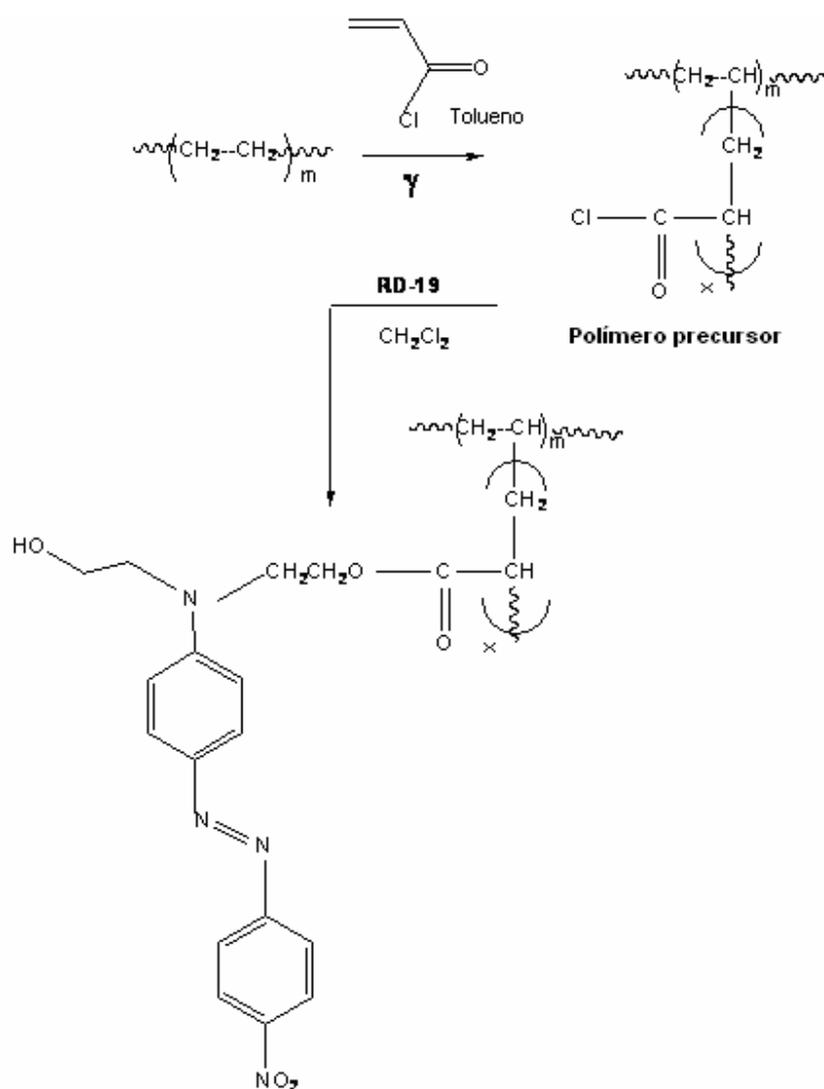


Figura 23. Síntesis de un azopolímero de injerto con unidades de RD-19

Primeramente, una serie de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) se irradiaron en presencia de cloruro de acrililo disuelto en tolueno con radiación gamma para dar lugar a un polímero precursor injertado con ramificaciones de poli(cloruro de acrililo) (AC-g-PE). Dicho polímero precursor se hizo reaccionar con el colorante azoico Rojo Disperso-19 (RD-19) disuelto en dicloroetano para dar el azopolímero de injerto esperado (AC-g-PE-RD-19), vía una reacción de esterificación. Las películas de polietileno se irradiaron utilizando dosis de 1, 2, 4 y 5 KGy para dar los polímeros correspondientes: ACg-PE-RD-19-1KGy, AC-g-PE-RD-19-2KGy, AC-g-PE-RD-19-4KGy y AC-g-PE-RD-19-5KGy.

4.2 MODELADO MOLECULAR

Se optimizaron las geometrías del colorante azoico utilizado en este estudio RD-19, así como la de un dímero modelo que simula un segmento del azopolímero de injerto obtenido. Para ello, se utilizó el programa HyperChem, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. El resultado de la optimización de geometría para el RD-19 se muestra en las Figura 24.

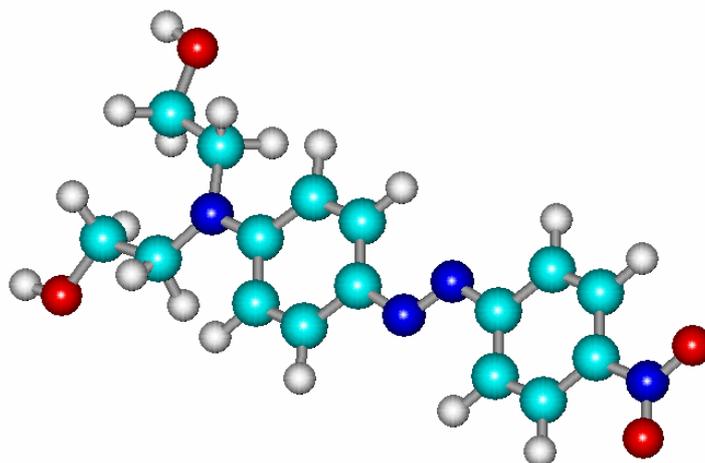


Figura 24. Optimización de la estructura del colorante RD-19

Tabla 1. Propiedades del colorante RD-19 optimizado.

Propiedades	Método Semi-empírico	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-101479.6953	-92068.32031
Energía de enlace [kcal/mol]	-4341.77832	-4371.53418
Calor de formación [kcal/mol]	20.53358	-9.222393036
Energía electrónica [kcal/mol]	-646241.625	-632098.5
Energía nuclear [kcal/mol]	544761.9375	540030.125
Momento dipolar [D]	11.08	8.134
HOMO [eV]	-8.450753	-8.798748
LUMO [eV]	-1.432759	-1.557588

Como se puede observar, la molécula del colorante RD-19 tiende a alinearse a la planaridad. Las principales propiedades fisicoquímicas del RD-19 se muestran en la Tabla 1. RD-19 presenta un momento dipolar elevado ($\mu = 8.134$ D, PM3) debido a la presencia de grupos donador-aceptor en la molécula, en este caso se trata de un azobenceno amino-nitro sustituido.

Se optimizó la geometría de un dímero modelo que contiene unidades de RD-19 incorporadas a un segmento de diacrilato, utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. La geometría optimizada para este dímero modelo se muestra en la Figura 25. Como se puede apreciar, la cadena principal de poliacrilato tiende a torcerse y las unidades de RD-19 se alejan lo mas posible entre si para evitar interacciones estéricas.

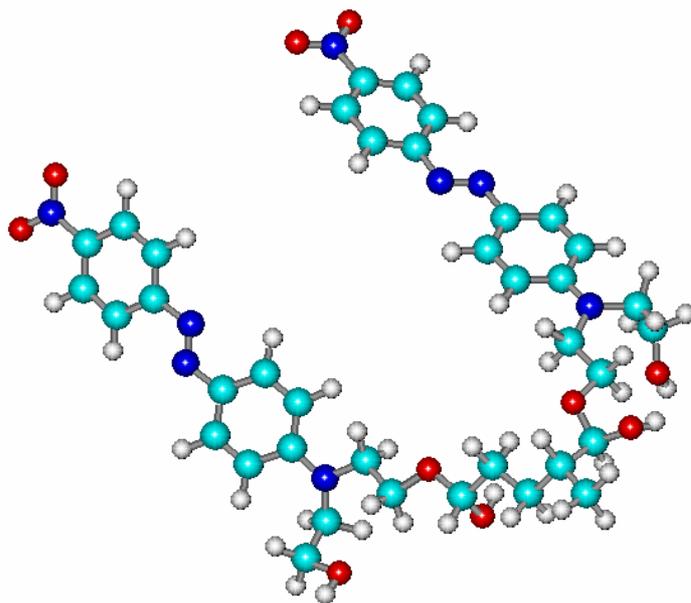


Figura 25. Dímero modelo que contiene unidades de RD-19.

Tabla 2. Propiedades del dímero modelo con el colorante RD-19.

Propiedades	Método Semi-empírico	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-238678.7344	-217642.8438
Energía de enlace [kcal/mol]	-10478.87891	-10499.03125
Calor de formación [kcal/mol]	-88.77702332	-108.9287949
Energía electrónica [kcal/mol]	-2365901.25	-2317778.25
Energía nuclear [kcal/mol]	2127222.5	2100135.5
Momento dipolar [D]	16.62	14.69
HOMO [eV]	-8.600525	-8.872604
LUMO [eV]	-1.501202	-1.61254

Como se puede observar este dímero modelo presenta un momento dipolar muy elevado comparado con el del colorante RD-19, alcanzando un valor de $\mu = 14.69$ D, calculado por el método PM3.

4.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS

En la Figura 26 se puede apreciar el porcentaje de RD-19 inmovilizado en el copolímero de injerto del cloruro de acrililo en polietileno en función de la dosis de irradiación a una intensidad de 3 kGy/h, usando una concentración al 50% de AC en tolueno y a una concentración de 2×10^{-4} M del RD-19. En esta gráfica observamos que se obtiene el máximo injerto del RD-19 a una dosis de 2 kGy, sin que se vea afectada por la homopolimerización del cloruro de acrililo, por ello se eligió trabajar a esta dosis de radiación.

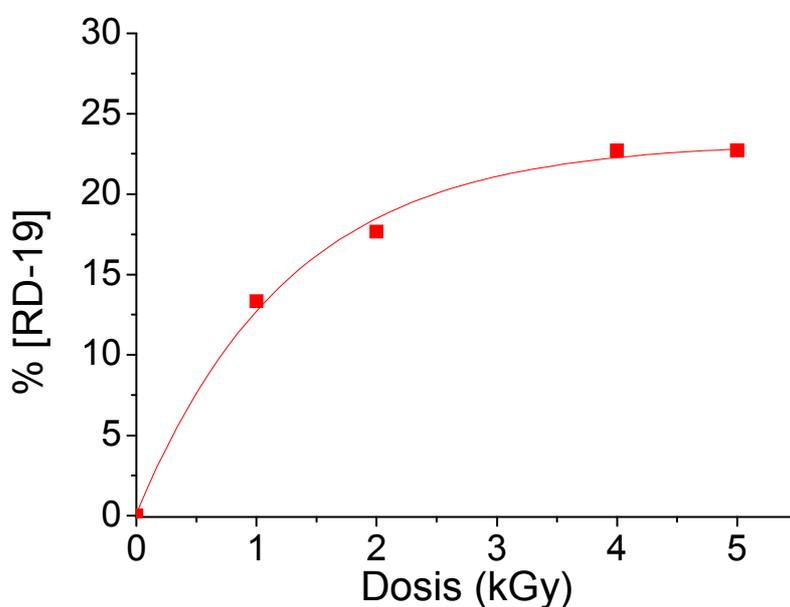


Figura 26. AC-g-PE-RD-19 en soluciones al 50 % de AC en tolueno esterificado con RD-19 a una intensidad de 3 kGy/h y una $[RD-19] = 2 \times 10^{-4}$ M

4.4 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Como patrón de referencia se registró el espectro infrarrojo FTIR del polietileno sin injertar PE (Figura 27).

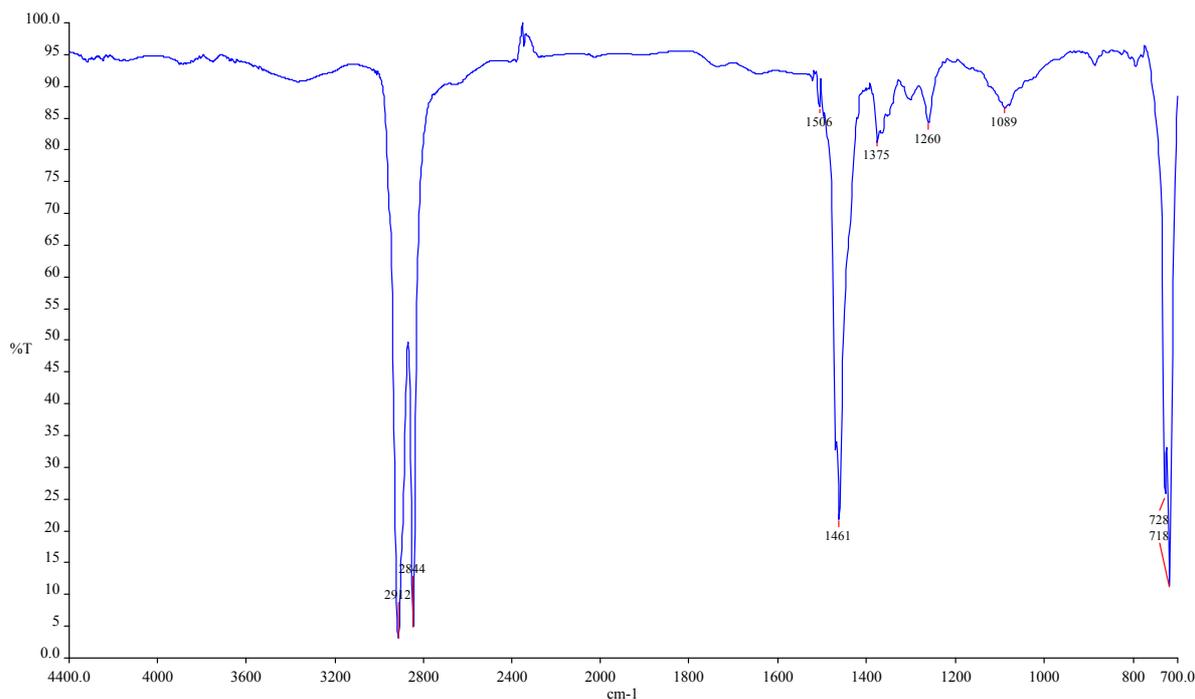


Figura 27. Espectroscopía de Infrarrojo para la matriz polimérica del PE.

El espectro FTIR del polietileno sin injertar mostró una banda 2912 cm^{-1} (stretching) debido a los enlaces C-H presentes en las cadenas de polietileno. Además, se observó una banda adicional 1461 cm^{-1} característica de los grupos CH_2 presentes en el polímero.

El espectro FTIR del azopolímero de injerto AC-g-PE-RD-19-4KGy (Figura 28, espectro rojo), mostró una banda a 3408 cm^{-1} (un OH del RD-19 que no se esterificó) seguida de una banda a 2913 cm^{-1} debida a los grupos CH_2 presentes en la cadena lateral del colorante y en el polietileno. Además, se observó una serie de bandas a 1734 cm^{-1} (C=O del éster), 1599 cm^{-1} (C=C aromático), 1508

cm^{-1} (NO_2), 1461 cm^{-1} (CH_2). La banda del grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) se encuentra encubierta por la banda que aparece a 1461 cm^{-1} . Además se observan bandas adicionales a 1337 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$), 1259 y 1164 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) y 825 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$, fuera de plano).

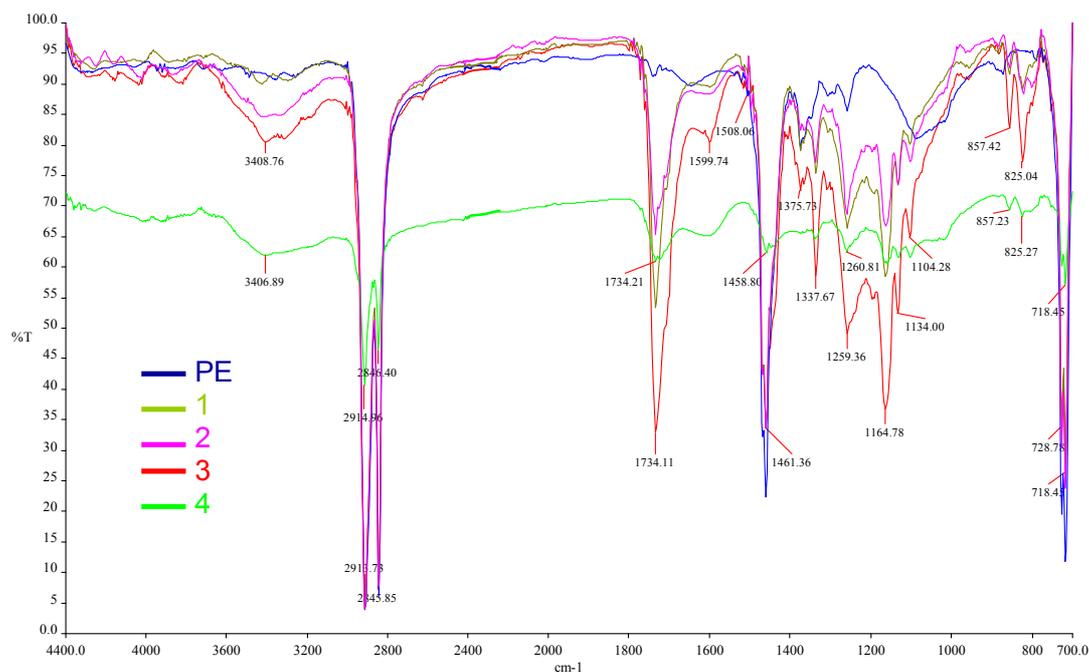


Figura 28. Espectroscopía de Infrarrojo para las muestras injertadas con el colorante RD-19 en solución.

Los espectros FTIR de los demás polímeros injertados son muy similares, solo cambia la intensidad de las bandas de acuerdo con la dosis empleada, ya que cambia el porcentaje de injerto.

4.5 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS

Se estudiaron las propiedades térmicas de los polímeros injertados obtenidos, así como la del polietileno sin injertar mediante análisis termogravimétrico (TGA) (de 20 a 800°C), y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) (de 20 a 400°C).

El análisis termogravimétrico del polietileno sin injertar (Figura 29), mostró que este polímero es termoestable hasta aproximadamente 400°C con un valor de T_{10} (Temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso) de 440 °C. Este polímero presenta una degradación drástica en el rango comprendido entre 400-475 °C, dejando 20% de remanentes a esta temperatura.

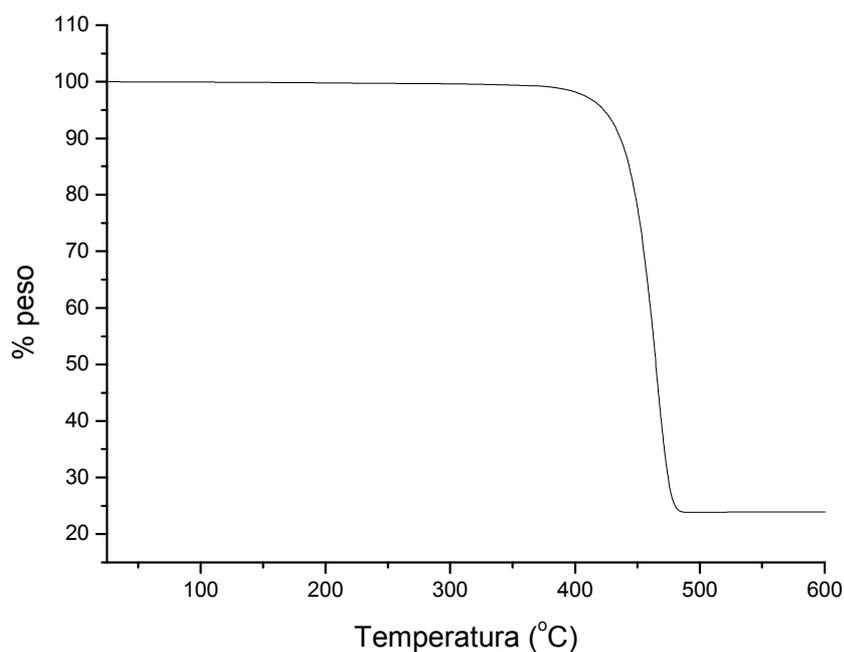


Figura 29. TGA de la matriz PE

La calorimetría de barrido diferencial del polietileno sin injertar (Figura 30) mostró un punto de fusión a 113.56 °C,

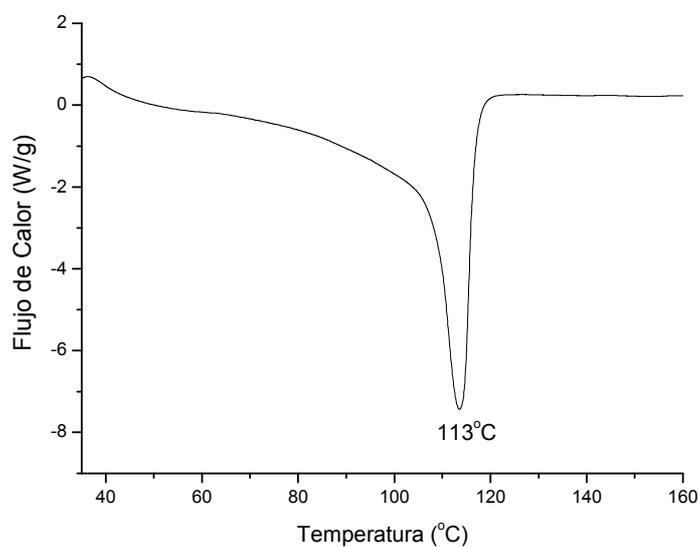


Figura 30. DSC de la matriz polimérica.

Se realizaron los análisis termogravimétricos para los polímeros injertados obtenidos a diferentes dosis de irradiación. Los polímeros mostraron ser termoestables hasta antes de 400°C y mostraron degradación total a 500°C. Por ejemplo AC-g-PE-RD-19-1KGy mostró un valor de $T_{10} = 404^{\circ}\text{C}$ (Figura 31).

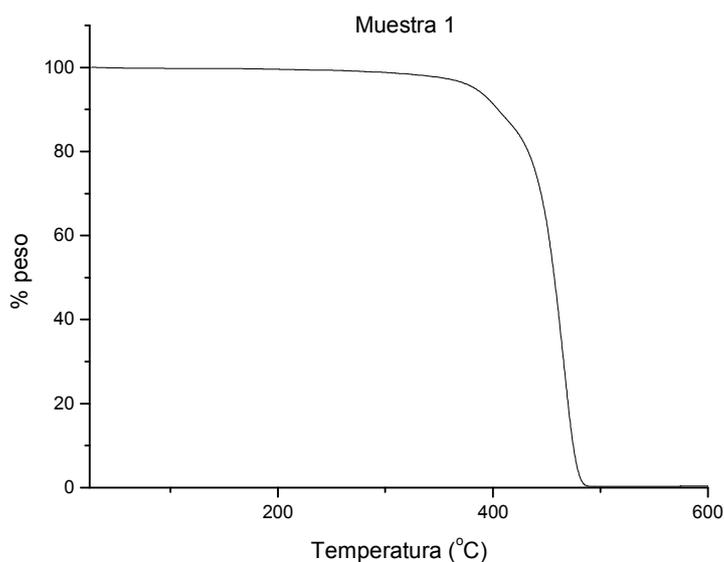


Figura 31. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-19- 1KGy

De manera análoga, AC-g-PE-RD-19-2KGy presentó un comportamiento similar, solo que este polímero mostró un valor de $T_{10} = 380.84\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 32).

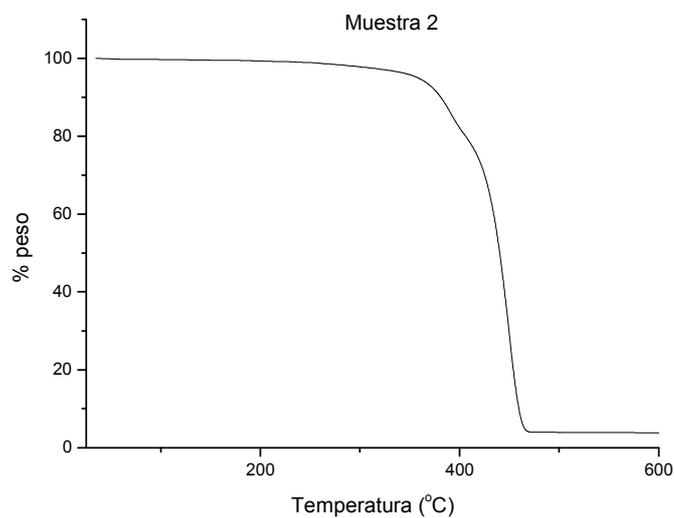


Figura 32. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-19- 2KGy

AC-g-PE-RD-19-4KGy mostró también un comportamiento parecido, pero en este caso el polímero presentó un valor de $T_{10} = 398\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 33).

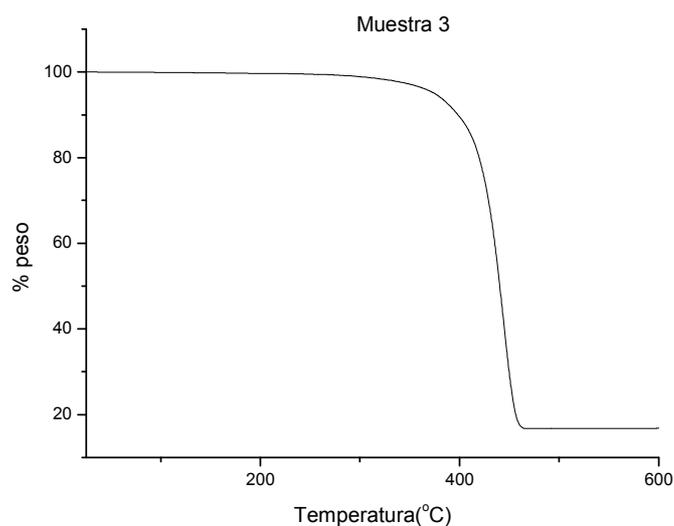


Figura 33. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-19- 4KGy

AC-g-PE-RD-19-5KGy mostró también un comportamiento parecido, pero en este caso el polímero presentó un valor de $T_{10} = 368\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 34).

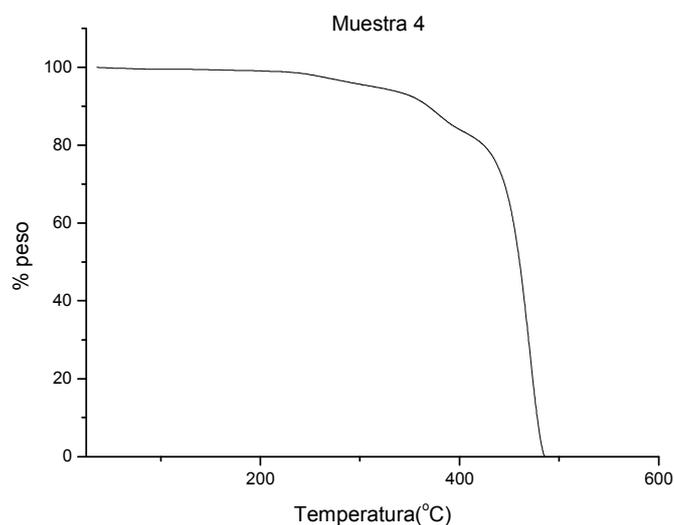


Figura 34. TGA de la muestra AC-g-PE-RD-19- 5KGy

Como se puede ver, los polímeros injertados con unidades de azobenceno presentan menor estabilidad térmica que el polietileno sin injertar. Esto era de esperarse ya que el grupo azobenceno en si presenta una baja estabilidad térmica, ya que el grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) es lábil y puede sufrir ruptura.

Se llevaron a cabo estudios de calorimetría diferencial de barrido para los diferentes polímeros obtenidos. Esto con el fin de estudiar los cambios de fase que tienen lugar en estos materiales. En las Figuras 35, 36, 37 y 38 se muestran las DSC de los polímeros AC-g-PE-RD-19-1KGy, AC-g-PE-RD-19-2KGy, AC-g-PE-RD-19-4KGy y AC-g-PE-RD-19-5KGy respectivamente.

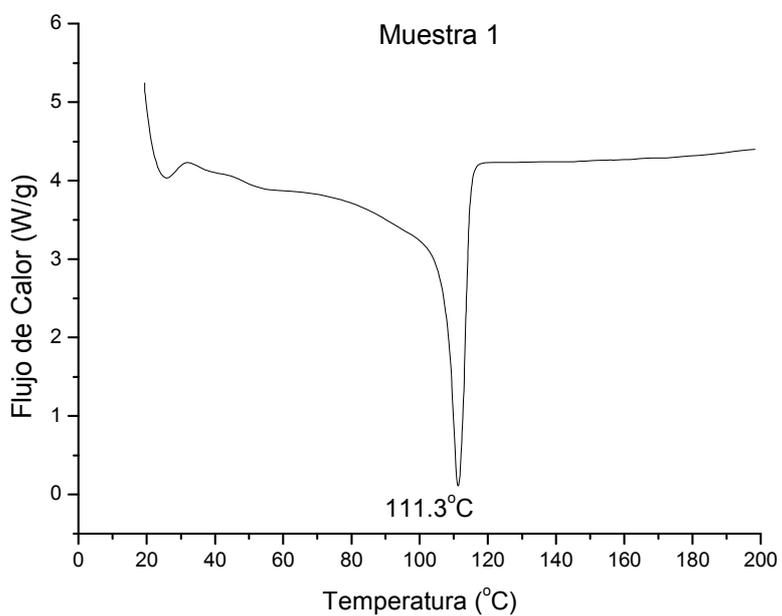


Figura 35. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-19- 1KGy

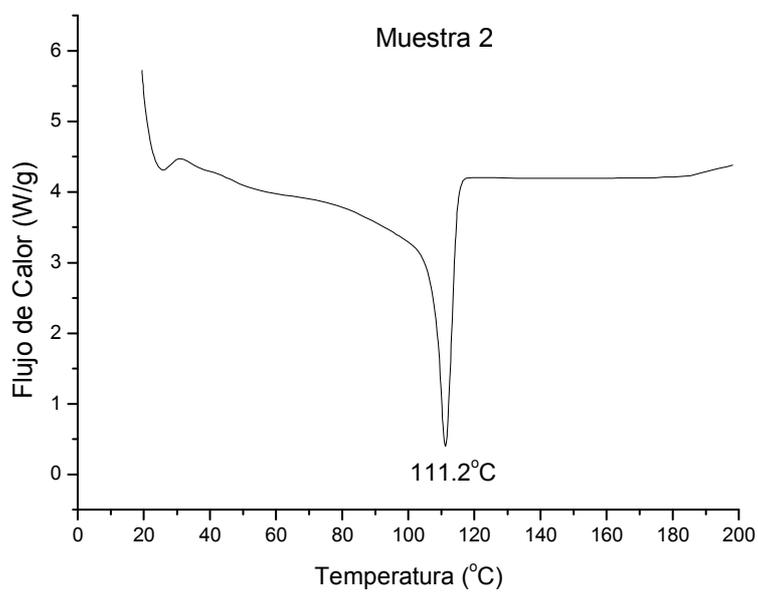


Figura 36. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-19- 2KGy

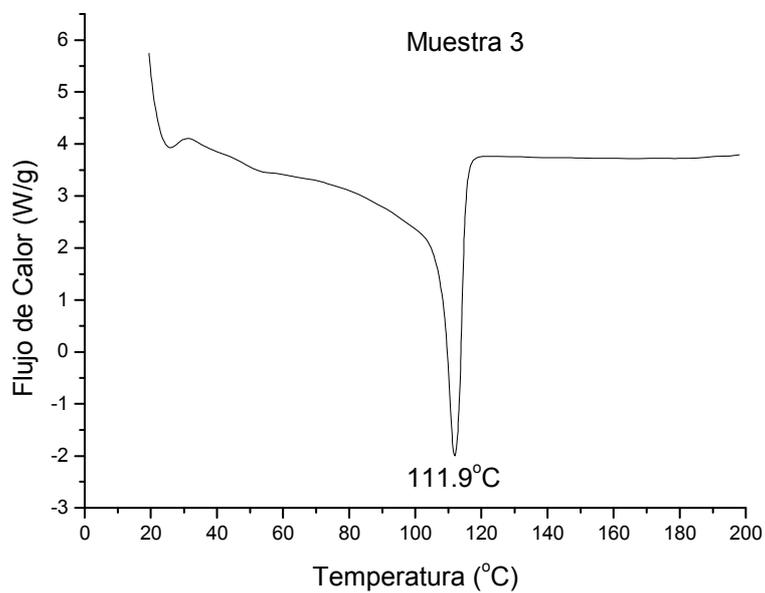


Figura 37. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-19- 4KGy

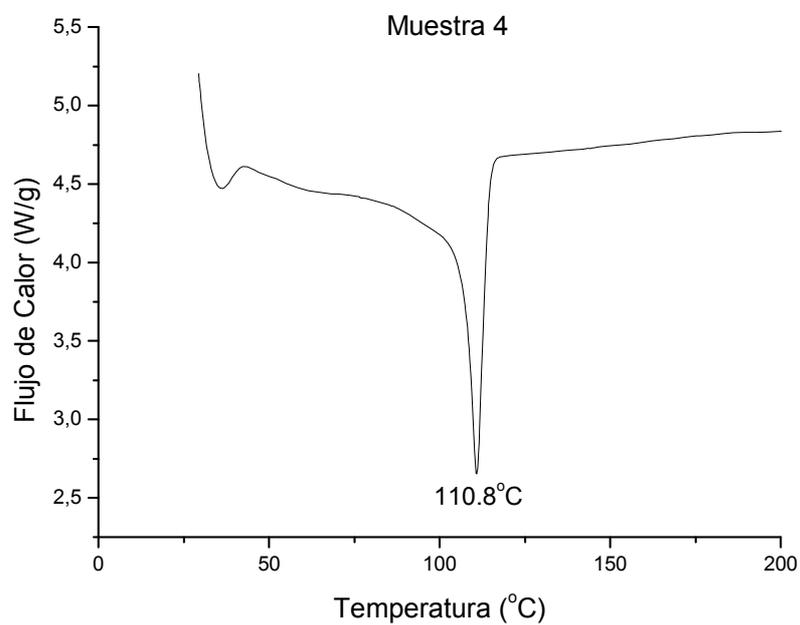


Figura 38. DSC de la muestra AC-g-PE-RD-19- 5KGy

Como se puede apreciar, todas las DSC de los polímeros presentan una endoterma alrededor de 111°C, la cual se puede atribuir a un punto de fusión de los azopolímeros obtenidos. Si comparamos este valor con el punto de fusión del polietileno sin injertar $T_m = 113.56^\circ\text{C}$ podemos apreciar que el punto de fusión de estos azopolímeros de injerto es ligeramente más bajo. Así podemos concluir que la incorporación de grupos azobenceno en la matriz polimérica de polietileno, no modifica significativamente las propiedades térmicas de este material.

4.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS

Las propiedades ópticas de los polímeros obtenidos se estudiaron mediante espectroscopía de absorción en estado sólido. Los espectros de absorción de los polímeros AC-g-PE-RD-19-1KGy (1), AC-g-PE-RD19-2KGy (2), AC-g-PE-RD19-4KGy (3) y AC-g-PE-RD19-5KGy (4) se muestran en la Figura 39.

Los polímeros injertados AC-g-PE-RD-19 mostraron máximos de absorción a $\lambda = 473 \text{ nm}$ debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del grupo azobenceno.²⁰⁻²¹ Como se sabe, los azobencenos amino-nitro sustituidos pertenecen a la tercera categoría de la clasificación de Rau y presentan una sobreposición total de estas bandas. Dado que no se observan hombros en esta banda, se puede concluir que no hay presencia de agregados en estos polímeros.

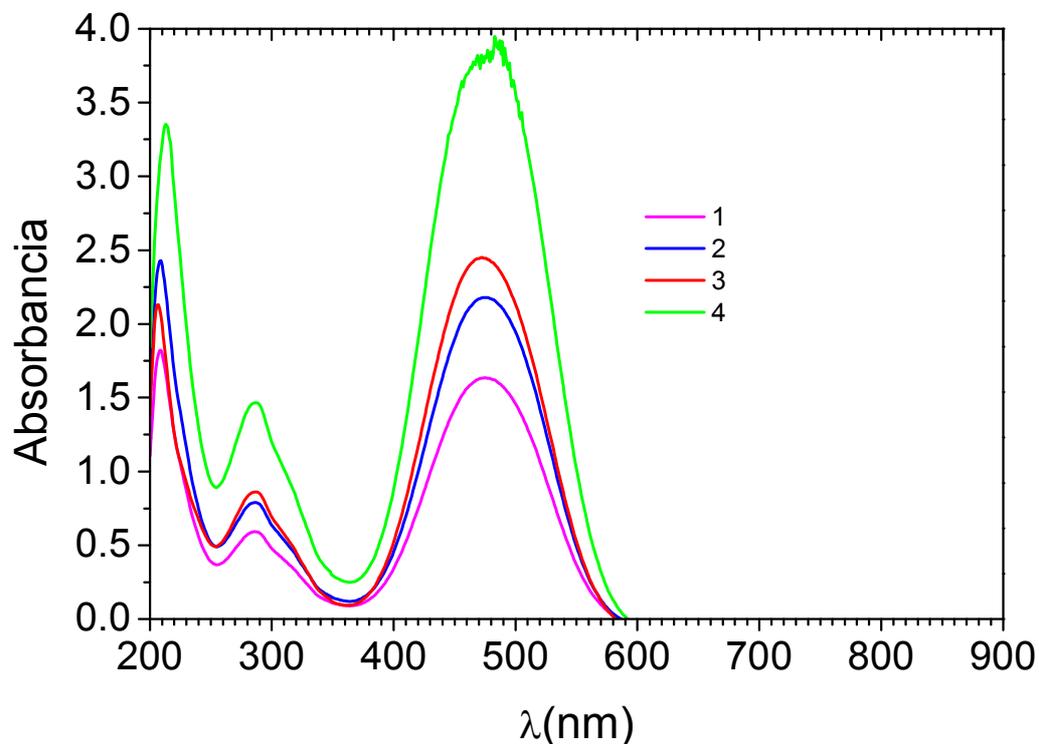


Figura 39. Espectro de absorción UV-visible para las muestras injertadas con el colorante RD-19 en solución.

4.7 IMÁGENES DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE AFM

Se estudiaron las morfologías de la superficie de las películas de los polímeros injertados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 40 muestra la superficie del polímero de la muestra AC-g-PE-RD-19- 5KGy. Como se puede apreciar, se distingue la presencia de aglomerados la cual revela la presencia de dominios donde abunda el injerto con la presencia de unidades de azobenceno, la superficie de estos materiales es muy irregular. El tamaño de partícula estimado para estos materiales es alrededor de 89 nm (Figura 41).

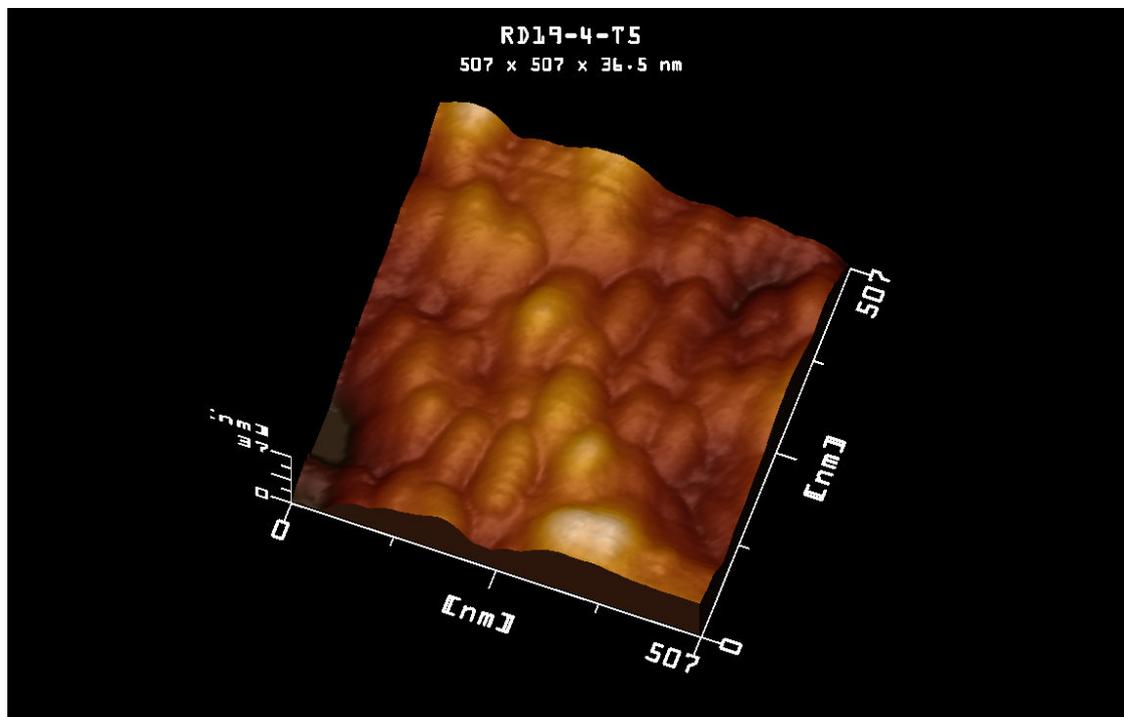


Figura 40. AFM de la muestra AC-g-PE-RD-19- 5KGy

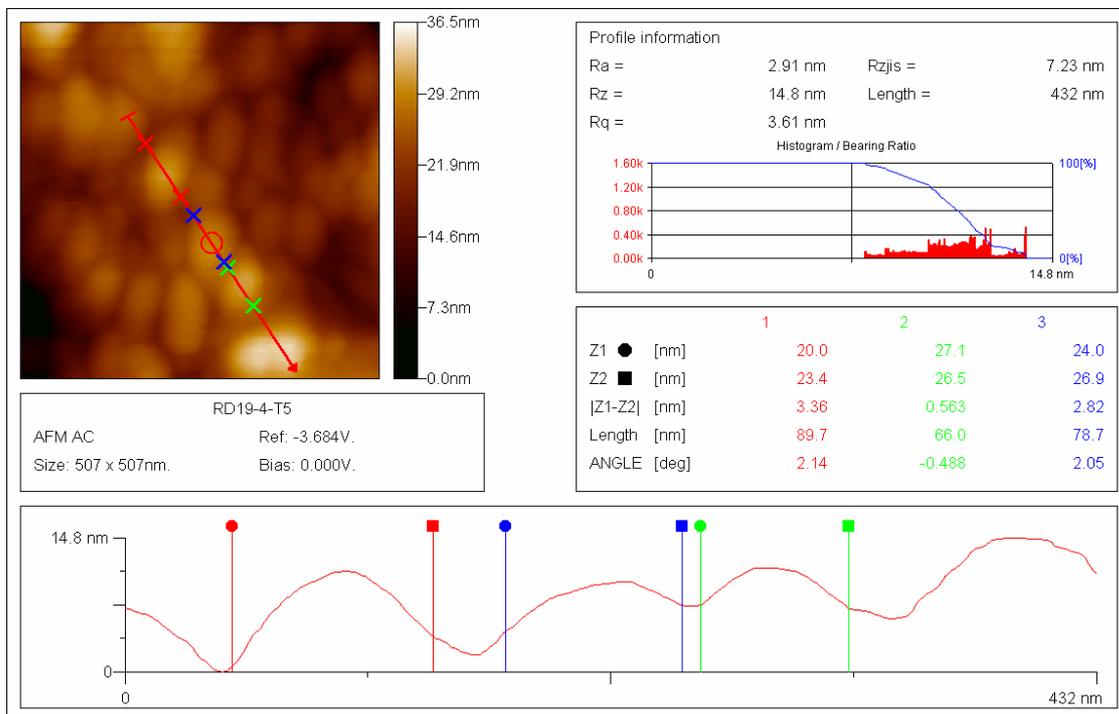


Figura 41. Estudio de la morfología y tamaño de partícula para AC-g-PE-RD-19-5KGy.

Conclusiones **5**

- Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de Rojo Disperso -19 (RD-19) empleando dosis de 1, 2, 4 y 5 KGy: AC-g-PE-RD-19-1KGy, AC-g-PE-RD-19-2KGy, AC-g-PE-RD-19-4KGy y AC-g-PE-RD-19-5KGy.
- Al aumentar la dosis de radiación empleada aumenta el porcentaje de injerto de cloruro de acrililo en el polietileno usado como matriz. A dosis mayores (4 y 5 KGy) el porcentaje de injerto que se tiene de cloruro de acrililo en la matriz de polietileno prácticamente no varía.
- La caracterización de las matrices injertadas por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) mostraron las bandas características del polietileno, acrilato y el colorante azoico incorporado. No obstante, se observó la aparición de la banda a 3408 cm^{-1} , la cual indica que solo uno de los grupos OH presentes en el colorante RD-19 se esterificó y el otro permaneció intacto.
- Los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), mostraron que los polímeros injertados presentan propiedades térmicas muy similares a las del polietileno sin injertar, siendo termoestables hasta aproximadamente 400°C y presentando un punto de fusión alrededor de los 111°C .
- En el espectro de absorción UV- visible los polímeros injertados con RD-19 mostraron una banda máxima de absorción alrededor de $\lambda = 473\text{ nm}$.

- La microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que la superficie de los polímeros injertados presenta aglomerados donde abunda el injerto con la presencia de colorante Rojo Disperso-19 (RD-19) generando una superficie irregular que difiere de la superficie del polietileno sin injertar, dado que éste último presenta una superficie más homogénea.

Referencias Bibliográficas

1. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
2. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Engel. *“Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach”* 1st Edition, Saunders College Publishing, USA 1998.
3. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
4. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
5. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
6. N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. Tripathy. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1941.
7. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847
8. J. A. Delaire, K Nakatani. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817.
9. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
10. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G.Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076

11. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, 36, 2680.
12. Casabo Jaume, *Estructura atómica y enlace químico*, Ed. REVERT , España 1999.
13. Navarrete M., Cabrera L., *Introducción al estudio de los radiois topos*, Ed. Porcia, Segunda edición, México 1993.
14. M.P. Stevens, *Polymer Chemistry An Introduction*, Third Edition, Oxford University Press, USA 1999.
15. R.L. Clough, S. W. Shalaby, *Irradiation of Polymers Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society, USA 1996.
16. N. Betz, A. Le Mo l, *Ionizing radiation and polymers*, Elsevier Science B.V., Holanda 2001.
17. C. Becerril Soto, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros con espaciadores flexibles de dietil nglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2004.
18. R. Salazar Morales, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetil nglicol" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico*, Facultad de Química UNAM, 2005.
19. L. Rivera Cadena, "Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto con espaciadores flexibles de hexaetil nglicol" *Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo*, Facultad de Química UNAM, 2005.

20. F. Lagugné-Labarthe, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2000**, 33, 6815.
21. G. Iftime, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.

7 Glosario

AM1	<p>AUSTIN MODEL 1</p> <p>La química computacional estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos <i>ab initio</i>.</p> <p>Cada uno de estos métodos además de optimizar la geometría de los sistemas químicos también proporciona sus niveles energéticos buscando los mínimos.</p> <p>El método AM1 fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin, es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.</p>
Birrefringencia	<p>Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.</p>
Dicroísmo	<p>Formación de dos halos de color al estudiar la refracción del material.</p>
Fotocromismo	<p>Cambio en el color o en el espectro de absorción de un material al irradiarlo con luz.</p>

HOMO	Último nivel energético ocupado con electrones. HOMO por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital).
LUMO	Primer nivel desocupado de menor energía. LUMO significa en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Mesógeno	Grupos rígidos presentes en el cristal líquido.
Microdominios	Regiones microscópicas presentes en la película.
PM3	<i>PARAMETRIC METHOD NUMBER 3</i> Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del AM1 , la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas.
pnMAN	Serie de nuevos polímeros sintetizados por el grupo de investigación de Almeria Natansohn en la Universidad de Queen's, donde: "p" significa polímero, "n" se refiere al número de metilos en el espaciador flexible, "M" significa metacrilato y "AN" se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.
Termocromismo	Cambio en el color o en el espectro de absorción de un material al variar la temperatura.