

03471



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"SINTESIS DE ACIDOS  
4, 4: ALQUILTOLAN CARBOXILICOS  
Y ESTUDIOS DE SUS COMPORTAMIENTOS  
TERMICOS DENTRO DEL  
POLI (METACRILATO DE  
N,N- DIMETILAMINOETILO)"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRA EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

MA. EUGENIA AGUIRRE CALDERON

DIRECTOR DE TESIS: DR. TAKESHI OGAWA MURATA

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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 está 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.

## INDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	i
CAPITULO 1: "INTRODUCCION"	1
CAPITULO 2: "OBJETIVOS"	4
CAPITULO 3: "GENERALIDADES SOBRE CRISTALES LIQUIDOS"	5
CAPITULO 4: "DESARROLLO EXPERIMENTAL"	22
CAPITULO 5: "RESULTADOS"	43
CAPITULO 6: "CONCLUSIONES"	95
BIBLIOGRAFIA	97

*LISTA DE ABREVIATURAS UTILIZADAS A LO LARGO DE ESTE TRABAJO*

Ar= arilo

AIBN= azoisobutironitrilo

CL= cristal líquido

CLP= cristal líquido polimérico

CLT= cristal líquido termotrópico

CLL= cristal líquido liotrópico

DMAEMA= poli dimetil amino etil metacrilato

DMSO= dimetilsulfóxido

DSC= calorimetría de barrido diferencial

M= peso molecular

NLO= óptica no lineal

PVP= poli vinil piridina

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

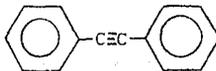
En años recientes han sido vigorosamente intensificados los estudios acerca del comportamiento de mezclas de polimeros asi como de mezclas de polimeros-cristal liquido. Existe un fuerte interés en estas investigaciones debido a la importancia de las aplicaciones comerciales de estos materiales que presentan mejores propiedades que los polimeros solos. Especialmente para sistemas de polimero-cristal liquido, el tópicó ha sido dirigido al desarrollo de mezclas que mejoren la fuerza mecánica usando anisotropía molecular<sup>1-3</sup>, o bien, a la búsqueda de materiales huéspedes de cristales líquidos para aplicaciones electro-ópticas<sup>4-5</sup>. La miscibilidad de una mezcla de polimero-cristal liquido controla el comportamiento y/o la morfología del material. En los últimos años se han empezado a estudiar los sistemas llamados "polimeros-dopantes"<sup>6</sup>, los cuales consisten en la mezcla de algún polimero, por lo general vinílico, y un cristal liquido de peso molecular pequeño y que es al que se le llama "dopante"; al combinar dichos compuestos, se tiene un cristal liquido (CL) dentro de una matriz sólida polimérica, dichos sistemas pueden presentar propiedades ópticas no lineales (NLO), además las moléculas dopantes al mezclarse con polimeros se pueden alinear en una dirección sin un centro de simetría. Un método útil es orientar a las moléculas dopantes en un polimero aplicando un campo eléctrico ya que el vector director responde a un campo eléctrico aplicado cambiando la diferencia en el índice de refracción entre el dopante y la matriz polimérica. Así, al tener un material que presente cristalinidad líquida (mesomorfismo) y a su vez que tenga todas las ventajas de un polimero, aumentarán las aplicaciones de éstos en una forma considerable. Por mencionar algunas de ellas, tenemos: compuestos con propiedades ópticas, dieléctricas, magnéticas, etc. Además los polimeros que están organizados en forma orientada en el estado de fluido, retienen las características de los cristales líquidos, además en el estado sólido frecuentemente exhiben un módulo alto de resistencia y dureza.

Singer et al.<sup>7</sup>, mezclaron moléculas dopantes con polímeros amorfos tales como el poliestireno y el polimetilmetacrilato y aplicaron un alto voltage a las mezclas a temperaturas arriba de las temperaturas de transición vítrea del polímero y reportaron un incremento en la susceptibilidad de segundo orden. Sin embargo, en dichos sistemas las fuerzas de atracción entre el polímero huésped y las moléculas dopantes no es muy fuerte y entonces se da una separación de fases y una desorientación de las moléculas dopantes. Por estas razones, el uso de los sistemas polímero-cristal líquido se está incrementando considerablemente en aplicaciones que requieren de altas resistencias al esfuerzo; así mismo, se ha visto que al hacer este tipo de mezclas, las propiedades ópticas no lineales también se incrementan<sup>6</sup>.

En este trabajo en particular, se estudian "polímeros dopados" que consisten en la unión de polímeros vinílicos (con grupos funcionales amino) y como materiales dopantes ácidos carboxílicos con características de cristales líquidos. Se eligieron dichos sistemas debido a que se piensa que puede haber una fuerte interacción entre los grupos amino y los grupos ácidos obteniéndose películas con una alta concentración de cristal líquido.

En este trabajo, con la finalidad de obtener datos básicos de miscibilidad o compatibilidad, fueron mezclados varios ácidos benzoicos con polímeros vinílicos, y se estudiaron sus comportamientos térmicos utilizando la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC), y termogravimetría. Así mismo se hicieron estudios, con un fin meramente cualitativo, de difracción de rayos X y microscopía óptica.

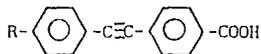
Parte de los ácidos que se utilizaron en este trabajo presentan como grupo mesógeno (el que confiere la cristalinidad líquida), un acetileno unido a dos anillos aromáticos, a este tipo de estructura se le denomina "tolano":



teniendo así moléculas rígidas y lineales. Esto les confiere la característica de presentar un mayor intervalo en la temperatura de su mesofase, a diferencia de otros grupos mesógenos, tales como el R-C≡C-, usado en los demás ácidos presentados en este trabajo.

1.1 Las estructuras de los dos grupos de ácidos utilizados son:

1.1.1. p-alkil-tolan-p'-benzoicos:



donde R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

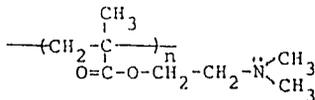
1.1.2. p-alkinil-benzoicos:



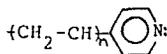
donde: R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

1.2 los polimeros con los cuales se combinaron fueron:

1.2.1. poli(dimetil amino etil metacrilato), (DMAEMA)



1.2.2. poli (vinil piridina), (PVP):



## CAPITULO 2

### OBJETIVOS

Los objetivos básicos del presente trabajo son los siguientes:

2.1 Sintetizar nuevas estructuras de ácidos carboxílicos con propiedades de cristales líquidos.

2.2 Obtener cristales líquidos dispersos homogéneamente en matrices sólidas poliméricas.

2.3 Observar la compatibilidad de dichos sistemas y decidir si forman una mezcla adecuada de polímero-cristal líquido que pueda ser potencialmente útil para tener materiales huéspedes de cristales líquidos para aplicaciones de óptica no lineal.

## CAPITULO 3

### "GENERALIDADES SOBRE CRISTALES LIQUIDOS"

#### 3.1. GENERALIDADES<sup>8-10</sup>

En el presente capítulo se empezará con una introducción general sobre los polímeros, enfatizando los aspectos que son importantes para entender a los polímeros que exhiben cristalinidad líquida, comúnmente llamados Cristales Líquidos Poliméricos (CLP), los diferentes tipos de éstos, las propiedades de los mismos, así como los campos en donde pueden aplicarse.

La química y la física de los polímeros es una excitante área de la ciencia, la cual ha tenido un gran impacto en nuestro estilo de vida. El futuro es prometedor, ya que la ciencia de los polímeros es un campo en constante crecimiento y que cada vez avanza más rápidamente. Los cristales líquidos, juegan un papel muy importante en este desarrollo. Desde que se descubrieron los cristales líquidos por Reinitzer en 1888 mientras estudiaba el comportamiento del benzoato del colesterol en su estado fundido, el ordenamiento estructural en su fase fluida ha sido de considerable interés para químicos, físicos y otros científicos. En los últimos 20 años los avances en el conocimiento y en el desarrollo de la tecnología de los CL ha sido de gran importancia.

Como se sabe, una muestra típica de polímero contiene moléculas de éste con algunas moléculas de monómero, y por lo tanto, la temperatura a la cual una transición de fase toma lugar no está definida como en los materiales no poliméricos que están constituidos por moléculas idénticas. La razón de esto no es difícil de entender: la temperatura exacta a la que un polímero cambia de fase depende de la cantidad de monómero que hay en él y a que las cadenas poliméricas son de diferente longitud; si la muestra contiene moléculas de diferente tamaño y con diferente cantidad de monómeros, las moléculas no se van a comportar igual cuando la temperatura varíe; el resultado es una transición de fase que está repartida en un intervalo de temperaturas; opuesto a lo que sucede en un material puro en donde la transición de fase toma lugar a una sola temperatura. Este fenómeno es bastante

general y en los cristales líquidos se observa el mismo efecto. La longitud del intervalo de la temperatura de la transición de fase depende de varios factores, incluyendo los componentes de la mezcla, la cantidad relativa de cada uno de ellos, así como de su estructura molecular. El factor más importante en el caso de los cristales líquidos poliméricos es el grado que hay de monómero en las moléculas de polímero.

Como ya se mencionó, la cristalinidad líquida, en ocasiones llamada "mesofase" o "mesomorfismo", fue por primera vez reconocida hace un siglo en compuestos de bajo peso molecular (M) y gozan de amplias aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades óptico-electrónicas únicas. Los cristales líquidos de bajo M son fluidos que existen entre las fronteras del estado sólido y del estado líquido isotrópico convencional y exhiben características de ambos estados. En el caso de macromoléculas, el orden orientacional de polímeros con cadenas largas es suficiente para impartir algún tipo de ordenamiento cristalino a sus fases fluidas, (fundidas o soluciones poliméricas). La figura 3.1 muestra las diferencias entre un polímero convencional enrollado al azar y un CLP. El ordenamiento en la fase fluida del CLP es alto. Las macromoléculas se encuentran orientadas a lo largo de un eje. Cuando existen alineamientos macroscópicos uniformes en dichos fluidos, éstos exhiben propiedades anisotrópicas, dieléctricas, magnéticas, ópticas, de transporte, etc. Es común que los materiales formados por polímeros que están organizados orientacionalmente en el estado de fluido retengan ésta anisotropía en el estado sólido y frecuentemente exhiben un módulo alto de resistencia y de dureza, por lo cual el uso de los CLP se está incrementando.

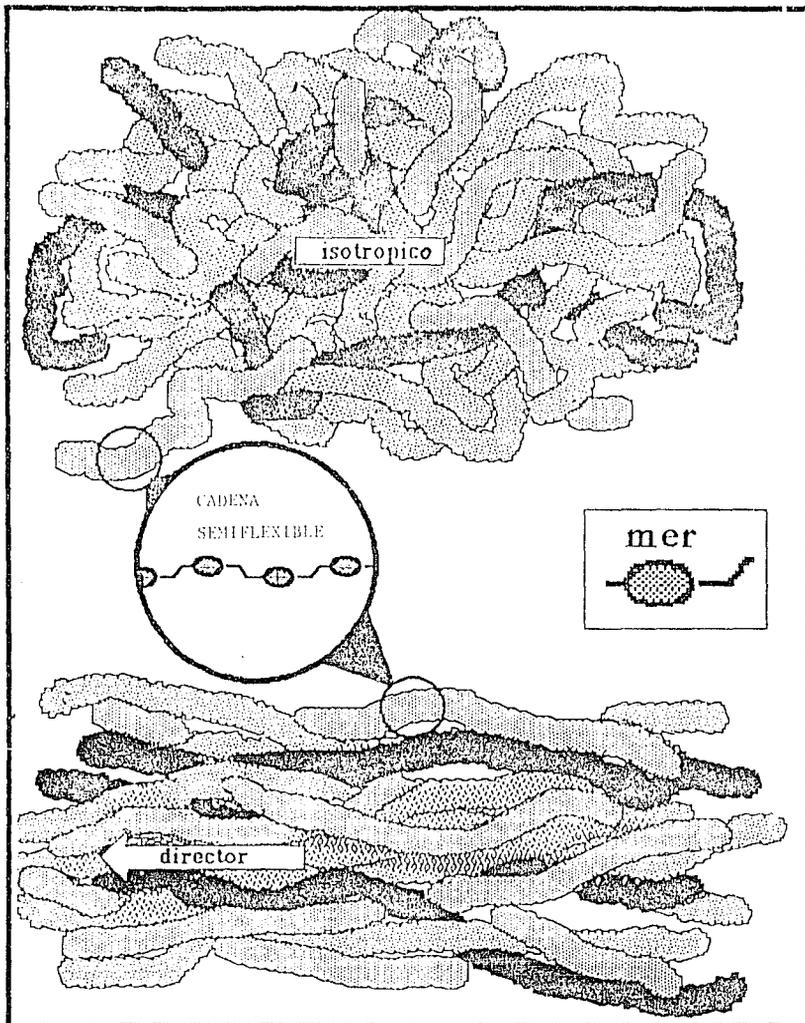


FIGURA 3.1. Representación esquemática de las diferencias entre un polímero isotrópico (arriba) y un CLP (abajo).

### 3.2. CLASIFICACION<sup>9</sup>, 11-14

Los CL y los CLP pueden ser divididos en dos amplias categorías según los medios principales que tienen para alcanzar fluidez.

#### 3.2.1. Cristales Líquidos Liotrópicos (CLL)

Resultan de la interacción de una molécula con un disolvente. Este tipo de sustancias forman fases de cristal líquido con un orden de tipo orientacional cuando se disuelven en disolventes comunes. En estos casos, la concentración es más importante que la temperatura, por lo que estos compuestos se les llaman Cristales Líquidos Liotrópicos (CLL).

Los CLL resultan de interacciones muy específicas entre el soluto y el disolvente. El primer requerimiento que necesita una molécula para formar la fase de cristal líquido en disolución es que la molécula sea bastante rígida. En el caso de los CLP, los monómeros rígidos que forman enlaces fuertes unos con otros representan una posibilidad para tener formación de mesofases. Las macromoléculas que tienen enlaces que adoptan una estructura helicoidal también actúan como moléculas muy rígidas y pueden formar fases de cristal líquido. El segundo requerimiento es que las moléculas deben ser solubles en algún disolvente. Las mesofases solamente se forman cuando la concentración del soluto es suficientemente alta, tal que dichas moléculas constantemente interactúen unas con otras, esto no sucede si las moléculas no se disuelven en una alta concentración. Se conocen un gran número de moléculas naturales y sintéticas que forman fases de cristal líquido en muchos disolventes, un buen ejemplo de esto son los CLP de poliamidas. Figura 3.2

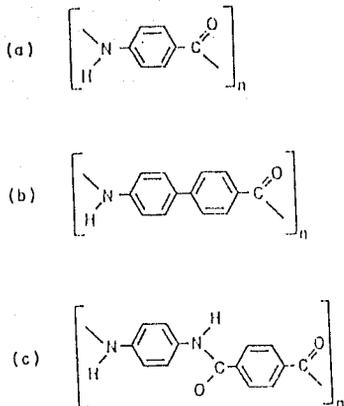


FIGURA 3.2 Tres ejemplos de poliamidas aromáticas que presentan fases de cristal líquido. El polímero mostrado en (c) es llamado Kevlar y es utilizado comercialmente como fibra de ultra alta dureza.

Como ya se mencionó, los CLL existen cuando las interacciones que hay entre el soluto y el disolvente provocan la formación de una mesofase. Ahora bien, cuando se forma una mesofase liotrópica, se ve un cambio dramático en la viscosidad, ya que ésta se incrementa hasta una concentración crítica y luego decrece marcadamente, figura 3.3.

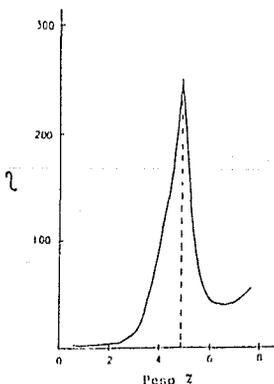


FIGURA 3.3. Gráfica de viscosidad vs. concentración para un CL liotrópico, el cual exhibe el incremento y el decaimiento característico de la viscosidad cuando se forma la mesofase.

Algunos ejemplos de polímeros liotrópicos (muchos utilizan el agua como disolvente) son los ácidos nucleicos (DNA, RNA), fibras de colágeno, glicoproteínas, poliamidas sintéticas tales como Kevlar de Dupont y Monsanto x-500 que son fibras comerciales de alta dureza hiladas a partir de una solución de cristal líquido. Otros ejemplos de este tipo de polímeros se han encontrado recientemente<sup>15</sup>, e incluyen materiales de tipo aromático, alifáticos, anillos sustituidos, heterociclos, etc.

### 3.2.2. Cristales Líquidos Termotrópicos (CLT)<sup>9, 16-17</sup>

Los CL Termotrópicos son producidos al calentar cierto tipo de compuestos orgánicos. Se forman cuando el material se calienta a un punto donde la fase sólida se funde y comienza la mesofase. Los compuestos que forman moléculas pequeñas de CLT tienen generalmente las siguientes características estructurales:

- unidades rígidas tales como 1,4-fenileno, 1,4-biciclooctilo, 1,4-ciclohexilo, etc.
- uniones centrales rígidas entre los anillos tales como -COO-, -CH=CH-, -N=NO-, -N=N-, etc.
- polarización molecular.

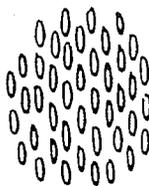
Esta lista puede servir como guía para predecir la cristalinidad líquida (mesomorfismo) de un compuesto dado.

### 3.3. TEXTURAS<sup>9, 18-19</sup>

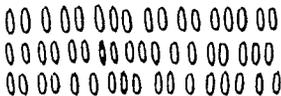
El término textura, utilizado por primera vez por Friedel<sup>20-21</sup> se refiere a la fotografía de una lámina delgada de un CL observado en un microscopio con luz polarizada.

El estado de cristal líquido es caracterizado por un largo o corto intervalo de temperatura donde se encuentran las moléculas ordenadas orientacionalmente. Estas moléculas tienen usualmente forma de cilindros, discos o de listón y existen en tres tipos de arreglos o fases principales:

- la fase nemática,
- la fase esmética y
- la fase colestérica.



Estructura  
nemática



Estructura  
esmética

FIGURA 3.4. Esquema de la organización molecular en las fases nemáticas y esméticas.

### 3.3.1. Cristales Líquidos Nemáticos<sup>9</sup>, 22-24

Los CL nemáticos se distinguen porque tienen un único director en el fluido. El director nemático se establece por el paralelismo de los ejes largos de las moléculas. No hay un orden translacional en este tipo de fluidos. Fig. 3.5.

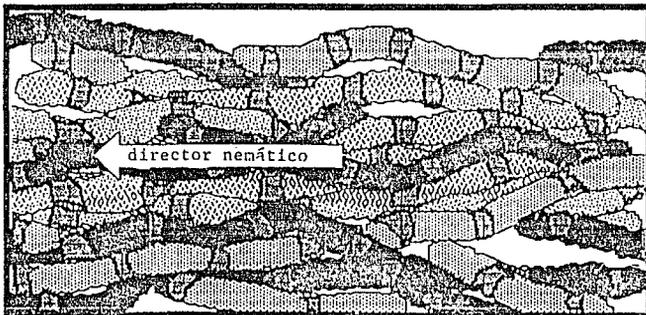


FIGURA 3.5. Ausencia de orden translacional en la fase nemática.

Por esto mismo la fase nemática permite el movimiento translacional de las moléculas constituyentes. En ésta fase, las secciones rígidas tienden a apuntar a lo largo de una dirección preferida y las otras partes del polímero no presentan ningún tipo de orden. La figura 3.6 presenta el orden que hay en un CLP nemático tanto de cadena principal como de cadena lateral. El orden que hay en los CLP es muy similar al de los cristales líquidos de bajo peso molecular.

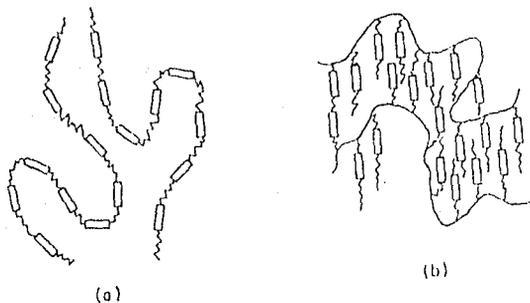


FIGURA 3.6. Ilustración del orden orientacional en: (a) CLP de cadena principal y (b) CLP de cadena lateral. Los rectángulos representan los segmentos rígidos y las líneas en zig-zag representan los segmentos flexibles de los polímeros.

### 3.3.2. Cristales Líquidos Esméticos<sup>9</sup>, 25-28

Por otro lado, también es posible para la parte rígida y anisotrópica de la molécula tender a adoptar una posición en láminas o capas para orientarse en la fase de cristal líquido, entonces se presenta un CL de fase esmética. Hay que recordar que en todos estos casos la parte rígida y anisotrópica es la que provee a la molécula el orden orientacional. La fase esmética está compuesta por capas moleculares en donde el movimiento translacional es mínimo. En la fase esmética se encuentra que hay

paralelismo entre las cadenas y hay un cierto orden translacional.  
 Figura 3.7.

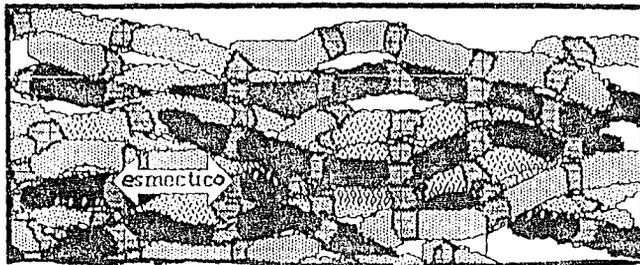


FIGURA 3.7. Ordenamiento esméctico en una mesofase polimérica.

La movilidad de la cadena entera entre las capas esmécticas es posible, sin embargo, el incremento en la organización translacional baja la movilidad relativa de la cadena con respecto a la fase nemática. En CL de estructura esméctica las capas se deslizan una sobre otra; este mecanismo de transporte se ve grandemente atenuado en sus análogos poliméricos, donde las cadenas simples semiflexibles recorren no más de una capa.

Generalmente la fase nemática es característica de compuestos que tienen cadenas cortas y flexibles y la fase esméctica predomina en compuestos con cadenas largas. Y ambas fases se pueden presentar con frecuencia en el mismo compuesto cuando la longitud de la cadena es de un tamaño intermedio. Por lo que un cristal líquido puede presentar una o más mesofases, un ejemplo lo vemos en la figura 3.8 que contiene un CL con el intervalo de temperaturas de existencia de sus diversas fases.

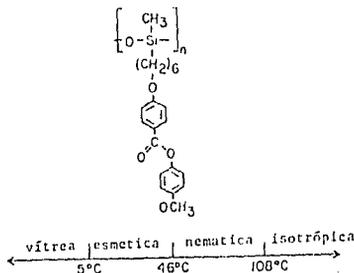


FIGURA 3.8. Estructura y diagrama del intervalo de temperaturas de las distintas fases de un CLP del tipo polisiloxano.

### 3.3.3. Cristales líquidos Colestéricos<sup>2)</sup> 39-41

Los CL colestéricos son similares a los CL nemáticos en cuanto a su organización, con la característica adicional de un giro entre sus moléculas, debido a la presencia de centros quirales en su estructura. Figura 3.9.

Hay una gran número de aplicaciones de los CL colestéricos que explotan sus propiedades ópticas. Se sabe que hay moléculas helicoidales de importancia biológica que presentan fases de cristal líquido; por ejemplo, derivados de la celulosa, aminoácidos, ácidos polinucleicos o virus (como el del mosaico del tabaco), etc. Muchas de estas moléculas forman cristales líquidos quirales, algunos con colores muy fuertes.

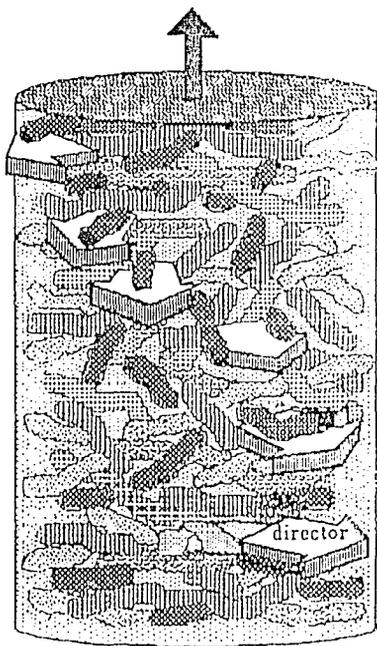


FIGURA 3.9. CLP de cadena principal con una estructura colestérica helicoidal.

### 3.4. CRISTALES LIQUIDOS POLIMERICOS DE CADENA LATERAL Y PRINCIPAL.

Si los polímeros están formados de ciertos tipos de monómeros, el polímero posee fases de cristal líquido, además de las fases sólida y líquida. Dichos monómeros se parecen mucho a las moléculas que por sí mismas forman cristales líquidos, por lo que caen en dos clases generales:

- la primera clase consiste en monómeros que son suficientemente rígidos, anisotrópicos y altamente polarizables. Estos monómeros pueden ser tanto del tipo de "cilindro" como del tipo de "disco".
- la segunda clase de monómeros que causan la propiedad de cristal líquido en los polímeros son los monómeros anfifílicos.

Los monómeros pueden juntarse para formar un polímero en dos diferentes formas:

- si los monómeros forman una larga y única cadena uniéndose una tras otra, resulta un polímero de "cadena principal".
- si el monómero acaba en ramas que se extienden hacia afuera de la cadena del polímero, se forma entonces un polímero de "cadena lateral". Se ve que el nombre está dado según donde esté localizada la parte mesogénica. Figura 3.10. A continuación se hablará más detalladamente de cada uno de ellos.

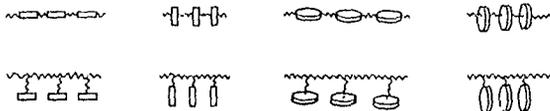


FIGURA 3.10. Tipos de polímeros que pueden formarse con unidades anisotrópicas del tipo cilindro o de disco. La línea de arriba muestra polímeros de cadena principal, la línea de abajo son polímeros de cadena lateral.

#### 3.4.1. Polímeros de cadena lateral<sup>32-34</sup>

En este tipo de polímeros la unidad mesogénica está conectada a la cadena principal del polímero (usualmente unidades de vinil, metilvinil o siloxanos) por un grupo espaciador flexible, (generalmente unidades de metileno). La figura 3.11 muestra la organización nemática y esméctica de un polímero de cadena lateral.

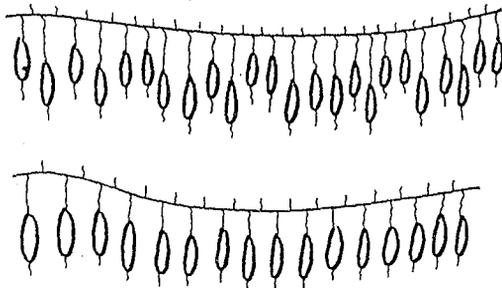


FIGURA 3.11. CLP de cadena lateral. Arriba: nemáticos y abajo: esméticos.

### 3.4.2. Polímeros de cadena principal<sup>9, 34</sup>

Los CLP en donde la parte mesogénica es incorporada a la cadena principal del polímero pueden ser de dos tipos:

- a) segmentos rígidos unidos con segmentos flexibles.
- b) todos los segmentos rígidos (con muy poca o ninguna flexibilidad en la cadena), figura 3.12.

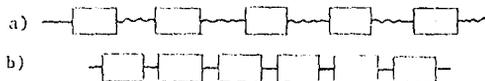


FIGURA 3.12. a) segmentos rígidos unidos por segmentos flexibles.  
b) todos segmentos rígidos (con muy poca o nula flexibilidad).

Este tipo de polímeros generalmente presentan mesofases a temperaturas altas por lo que son térmicamente estables y son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos.

La mayoría de los polímeros de tipo (3.12a) son nemáticos. En las figuras 3.13 y 3.14, vemos CLP de cadena principal tanto nemáticos como esméticos.

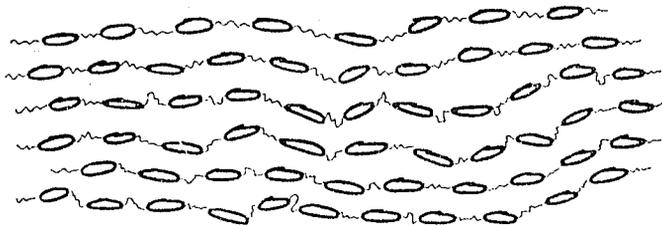


FIGURA 3.13. CLP de cadena principal con organización nemática.

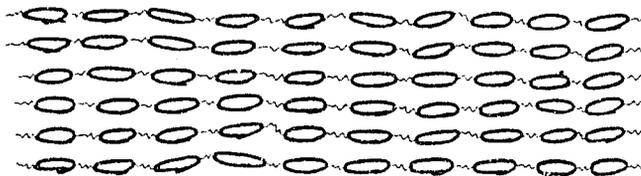


FIGURA 3.14. CLP de cadena principal con organización esméctica.

El uso de monómeros rígidos y polarizables en ocasiones provoca que el estudio se dificulte, ya que se producen monómeros que funden a altas temperaturas haciendo el estudio de su mesofase bastante difícil. Además los polímeros hechos a partir de estos monómeros son, en muchas ocasiones, insolubles en los disolventes comunes lo cual dificulta una vez más el trabajo con estos polímeros.

Las relaciones que hay entre estructura-propiedades en CL de moléculas pequeñas, han sido objeto de estudios sistemáticos, pero la pregunta es si este tipo de comportamiento se puede aplicar a los CLP. Hasta ahora la respuesta parece ser "sí", algunos ejemplos demuestran esto:

- Roviello y Sirigu<sup>35</sup> en 1975 reportaron el primer polímero de cadena principal y las propiedades tanto de él como de su análogo químico pequeño. Esto permitió una comparación de tipos de fases, secuencias y temperaturas de transición. Estos polímeros exhiben propiedades idénticas a las de sus monómeros.

En principio, los CLP contienen los mismos grupos mesógenos que los CL de bajo PM. Sin embargo, no se sabe si la orientación molecular en un campo magnético o eléctrico decrece cuando el PM aumenta.

### 3.5. METODOS DE CARACTERIZACION DE CRISTALES LIQUIDOS<sup>B-9, 34.</sup>

A continuación, se presentan los métodos comúnmente utilizados por los químicos para caracterizar a los CL. Estos métodos son el primer paso para identificar el comportamiento de la mesofase. En un tubo capilar, por ejemplo, la mesofase generalmente se presenta ante nuestros ojos como un fluido turbio y nebuloso, en cambio, una muestra de CL puesta entre dos porta objetos cuando se ve a través de un microscopio de luz polarizada es altamente birrefringente. Ha habido un esfuerzo considerable para usar las texturas ópticas como una forma de identificar y diferenciar el tipo de fase.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC), figura 3.15, es un método valioso en donde se pueden medir y calcular las temperaturas de transición de fases, las entalpías y las entropías de transición.

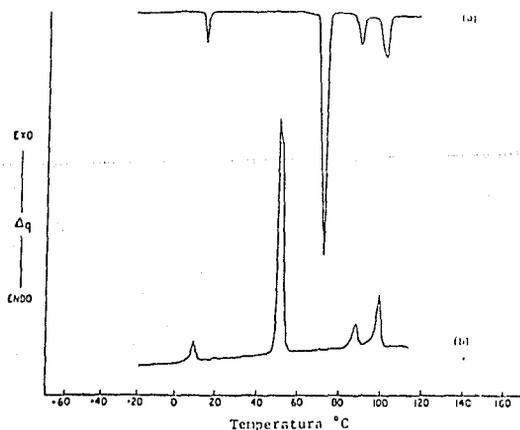


FIGURA 3.15. Ejemplo de una curva de Calorimetría de Barrido Diferencial. (a) es la curva de calentamiento y (b) es la curva de enfriamiento.

Esta técnica ofrece una evaluación directa del comportamiento térmico y complementaria a la observación por el microscopio. La microscopía óptica y la difracción de rayos X se requieren para especificar el tipo de mesofase.

La difracción de rayos X se está volviendo cada vez más importante en la caracterización inicial de los CL.

Sin embargo hay pocos estudios acerca de su estructura en la mesofase. La identificación del tipo de mesofase es un paso importante en la caracterización de estos materiales.

Los procedimientos utilizados para clasificar a los CL son:

3.5.1. Análisis de su patrón óptico, o bien observaciones de la textura con un microscopio polarizado. El rasgo más prominente, debido a lo observado por microscopio óptico, es la estructura de dominio en escala de micrometros, la cual es una manifestación de una orientación altamente localizada. Sin embargo, la textura de los dominios no ha sido posible predecirla por ninguna teoría. Hay limitaciones, ya que una clasificación completa de las fases esmécticas por texturas no es siempre posible.

3.5.2. Calorimetría de barrido diferencial. La técnica de DSC se puede utilizar para distinguir entre un cristal líquido termotrópico nemático o esméctico, por la magnitud que se observa del cambio de la entalpía acompañado de la transición a la fase isotrópica. Las transiciones observadas en DSC se pueden deber a:

- formas interconvertibles de la molécula, que difieren solamente en la pureza y el tamaño del cristal,
- diferencias fundamentales en la morfología del cristal,
- polimorfismo,
- transiciones sólido-mesofase y mesofase-mesofase.
- temperaturas de transición vítreas, en el caso de polímeros, etc.

Todo esto hace difícil interpretar las curvas de DSC. La naturaleza de estas transiciones solamente pueden interpretarse combinándolas con las observaciones al microscopio de luz polarizada y con las de rayos X.

3.5.3. Mediciones de difracción de rayos X de ángulo pequeño: El barrido de rayos X es una herramienta muy fuerte para identificar la fase de cristal líquido presente en una muestra desconocida para saber si es nemático, esméctico o colestérico. Estos métodos

ya están totalmente establecidos para CL de M bajo, y la aplicación de estos a sistemas de CLP empieza con los CLP de cadena lateral. La mayoría de los estudios cuantitativos en términos de la posición de los picos o de los efectos de la temperatura están concentrados en polímeros que exhiben fases esméticas.

Ahora bien, debido a la alta viscosidad, a la distribución de M muy amplia, a la existencia de material policristalino y también amorfo, la naturaleza de los CLP se establece combinando todos estos métodos. Por otro lado, la determinación de su M es bastante difícil debido a la poca solubilidad que presentan la mayoría de estos compuestos.

### 3.6 APLICACIONES<sup>B-9, 34.</sup>

Todos los CL que son fusibles y por lo tanto comercialmente procesables tienen un número de características en común:

- a) el módulo de tensión y de flexibilidad decrece mientras la temperatura aumenta
- b) mientras mayor es el punto de fusión del polímero, mayor es el intervalo de temperatura donde las propiedades se mantienen útiles, etc.

La utilidad de los CLP depende de la habilidad para orientar las cadenas del mismo. Aún cuando las cadenas del polímero en la mesofase están ya ordenadas, estos materiales pueden solidificarse con un cierto orden en sus cadenas poliméricas. Este hecho permite una de las más importantes aplicaciones de los CLP: las fibras de ultra alta dureza. El mejor ejemplo es Kevlar, que es una fibra formada a partir de la fase de cristal líquido de una poliamida. Es una fibra con una fuerza a la tensión 30 veces mayor a la del nylon.

Por otro lado, sabemos que los CL y los CLP responden a campos eléctricos y magnéticos, lo cual implica que pueden ser utilizados por ejemplo, como pantallas de computadoras, equipos electrónicos etc. Un campo eléctrico o magnético puede orientar a un CL cambiando sus características ópticas.

La mayoría de los CL son relativamente baratos, estables y lo más importante es que pueden fabricarse fácilmente en películas.

delgadas. Las fibras de alta dureza y las pantallas electro ópticas son dos importantes áreas de la tecnología moderna. Por otro lado, se sabe que la influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas es muy importante en los CL. La estabilidad térmica de los CL es, generalmente, muy grande. Las fibras de CLP potencialmente comerciales tienen puntos de fusión que abarcan un intervalo entre 280 y 400°C. Estos valores altos están acompañados de una retención útil de las propiedades mecánicas. Además de la estabilidad térmica de las fibras de CLP, tienen también densidades bajas, menores incluso al vidrio y a algunos metales; esto se traduce en materiales ligeros pero sumamente fuertes que pueden ser utilizados en aplicaciones de naves aéreas o espaciales.

La cristalinidad líquida en combinación con propiedades eléctricas puede lograrse en sólidos orgánicos y en polímeros, por lo que ésto permite obtener materiales poliméricos que tienen aplicaciones ópticas no lineales de segundo y tercer orden.

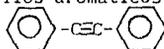
Hay varios polímeros convencionales o CL tanto de bajo M como CLP que se emplean por sus fenómenos óptico-electrónicos. Se dice que estos materiales pueden presentar propiedades ópticas no lineales (NLO)<sup>16</sup>. Los compuestos orgánicos que tienen sistemas conjugados con una alta polarización son susceptibles de presentar NLO. En general, las propiedades de los CL dependen de su forma física final y del modo en que son procesados. Su futuro comercial y su disponibilidad esta intimamente ligado a su bajo costo.

## CAPITULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL <sup>37-40</sup>

A continuación se describirán los métodos experimentales para la obtención de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con cadenas alifáticas que van desde CH<sub>3</sub> hasta C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

Los acetilenos terminales, son los precursores del grupo mesógeno llamado "tolano", (utilizado en casi todos los ácidos aquí mencionados). Los tolanos de manera muy general, consisten en un acetileno unido a dos anillos aromáticos:



y cuando tenemos dos grupos acetilenos, es decir:



los llamamos diacetilenos, cuyas propiedades son también de suma importancia en el comportamiento de mesofases. Los tolanos son grupos que pueden proveer cristalinidad líquida a distintos compuestos, en nuestro caso se espera que sean la parte mesogénica de los ácidos benzoicos sintetizados.

Nuestra ruta general de síntesis, figura 4.1, fue la siguiente:

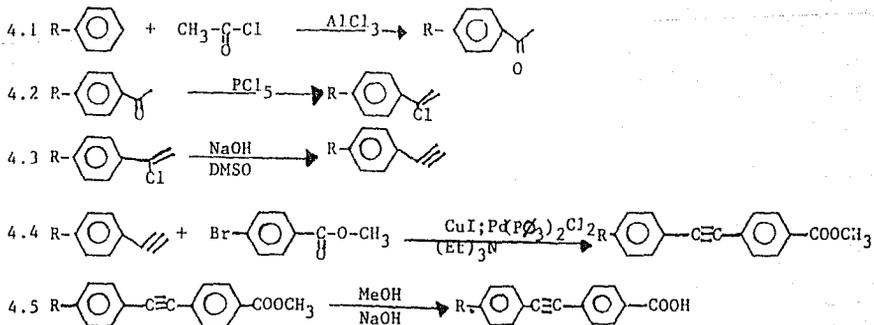


FIGURA 4.1. Ruta general de síntesis para los ácidos alkil fenil tolan benzoicos.

Se parte de un alquil benceno, y se somete a una acilación de Friedel-Crafts, (4.1), la alquil aril cetona obtenida se reduce y halogena con  $\text{PCl}_5$ , (4.2). Una vez obtenido este compuesto halogenado se somete a una reacción de eliminación con una base fuerte para obtener el acetileno terminal deseado, (4.3). Posteriormente, este acetileno terminal se somete a una reacción de sustitución, (4.4). Por último este compuesto se somete a una hidrólisis alcalina, (4.5) para obtener finalmente los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos. Todos los intermediarios se purificaron por destilación a presión reducida y se caracterizaron por medio de espectroscopia infrarroja.

#### 4.1. REACCION DE FRIEDEL-CRAFTS

La reacción de Friedel-Crafts es una de las reacciones más importantes de sustitución electrofílica aromática y se puede utilizar para la preparación de alquil o acil derivados del benceno. Como catalizadores se emplean ácidos de Lewis, como el  $\text{AlCl}_3$  anhidro,  $\text{FeCl}_3$  anhidro,  $\text{BF}_3$  anhidro, etc. La reacción puede transcurrir:

4.1.1. por un mecanismo que lleva consigo la formación de un ion carbonio,

4.1.2. por un ataque del compuesto aromático por un complejo intermediario.

Como se ha mencionado, la reacción de un ácido cloro-carboxílico con un hidrocarburo aromático en la presencia de  $\text{AlCl}_3$  anhidro generalmente produce una cetona aromática.

Para la reacción de Friedel-Crafts, el anillo aromático que sufre la sustitución debe ser por lo menos tan reactivo como el de un halobenceno y se requiere de la catálisis de  $\text{AlCl}_3$  u otro ácido de Lewis.





hidrate. La reacción es violenta, por lo que es muy importante evitar que la temperatura suba más allá de  $15^{\circ}\text{C}$ , figura 4.2.

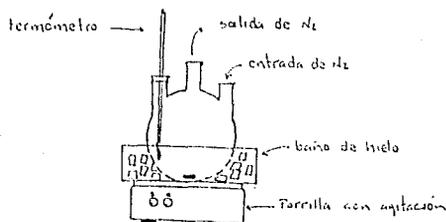


FIGURA 4.2. Esquema del montaje del equipo para la reacción Friedel-Crafts.

Generalmente la solución toma un color naranja; se deja reaccionando de dos a cuatro horas. Después de este tiempo, se vierte la mezcla de reacción lentamente en un vaso de precipitado, con 200-300 ml de agua, 10 ml de HCl y hielo. La mezcla se separa en dos fases, una turbia y la otra de color verdoso (fase orgánica). Posteriormente se extrae el compuesto con diclorometano (fase orgánica). Se lava la fase acuosa tres o cuatro veces con más  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para extraer el compuesto lo más que se pueda. Se separa la fase orgánica. La fase acuosa se desecha previa neutralización. La fase orgánica se seca con un poco de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o de  $\text{MgSO}_4$  anhidro, se filtra y se destila a presión reducida.

La reacción de acilación de Friedel-Crafts, se realizó para cuatro diferentes alquilbenzenos ( $\text{R-C}_6\text{H}_5$ ), donde  $\text{R} = \text{CH}_3$  hasta  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (excepto el  $\text{C}_3\text{H}_7$ ).

Todos los productos antes de la destilación presentaron una turbidez de color verde-amarilla; los productos puros tuvieron una coloración amarilla clara. El método de purificación de estos compuestos fue, en general, la destilación a presión reducida. El montaje de este tipo de destilación se muestra en la figura 4.3.

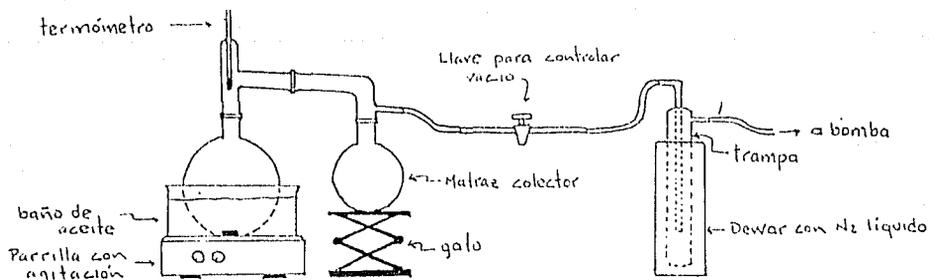
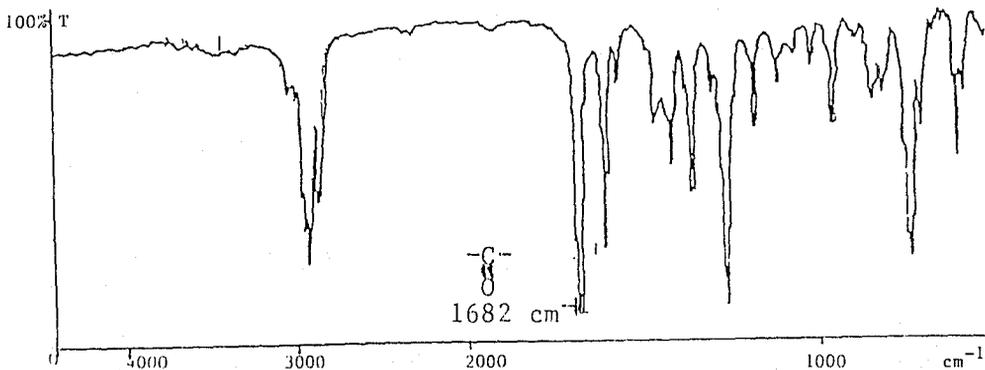


FIGURA 4.3. Esquema del montaje del equipo de una destilación a presión reducida.

TABLA 4.1. Puntos de ebullición de las alquil fenil cetonas.

PRODUCTO	PUNTO DE EBULLICION(°C) (1.5 mm de Hg)
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	80-85
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	90-95
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	118-120
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	150-155

El rendimiento de la reacción de Friedel-Crafts para todos los compuestos fue aproximadamente del 90%. Es una reacción muy eficiente. Una vez que se obtienen los productos puros se caracterizan por espectroscopia infrarroja, para constatar la presencia del grupo carbonilo. Dicha técnica nos proporciona la mejor forma de detectar rápidamente la presencia de un grupo carbonilo en una substancia. La banda característica del alargamiento del  $\text{C}=\text{O}$  aparece a unos  $1700\text{ cm}^{-1}$ , donde raras veces se oculta por otras absorciones intensas. A continuación se muestra un espectro típico de las cetonas obtenidas.



BANDA	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )
alargamiento C=O	1682

FIGURA 4.4. Espectro de infrarrojo de una alquil-fenil-cetona.

#### 4.2. REACCION DE CLORACION

Esta reacción se emplea para la obtención de dicloruros geminales ( $R-CCl_2-CH_3$ ), cloroalquenos ( $R-CCl=CH_2$ ) o una mezcla de ambos, los cuales se utilizan para la obtención de acetiluros. El procedimiento para realizar esta reacción, consiste en colocar el  $PCl_5$  sólido en un matraz y agregar poco a poco la cetona anteriormente obtenida.

La estructura del  $PCl_5$  en estado sólido es  $PCl_4^+$  y  $PCl_6^-$ , siendo el  $PCl_4^+$  la especie reactiva, por lo que el mecanismo de reacción que se propone, en este trabajo es donde a partir del ión  $R-CCl-CH_3$ , se puede formar la olefina clorada  $R-CCl=CH_2$ :



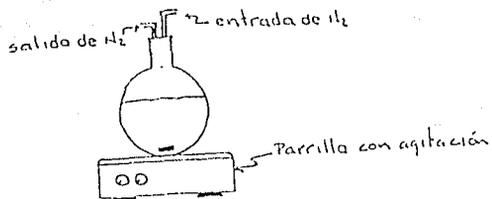


FIGURA 4.5. Esquema del montaje del equipo para la reacción de cloración.

Tabla 4.2. Puntos de ebullición de los compuestos clorados.

PRODUCTO	TEMPERATURA DE EBULLICION(°C) (1.5 mm de Hg)
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CClCH <sub>2</sub>	85-88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CClCH <sub>2</sub>	125-130
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CClCH <sub>2</sub>	114-118
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CClCH <sub>2</sub>	150-155

A continuación se muestra el espectro de infrarrojo del producto clorado. Figura 4.6.

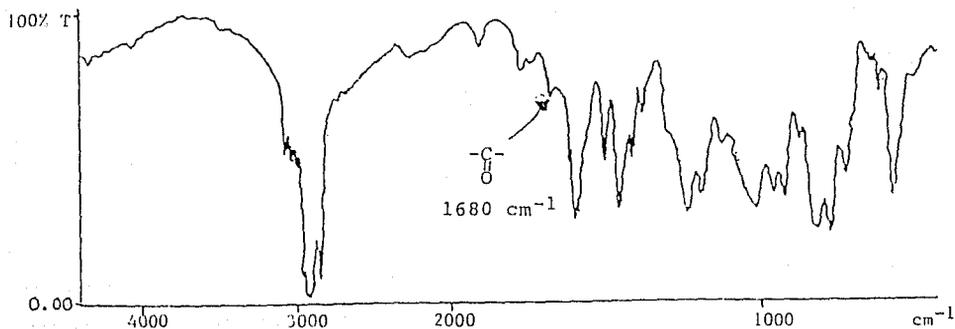


FIGURA 4.6. Espectro de infrarrojo de la reacción de cloración.

#### 4.3. REACCION DE FORMACION DE LA TRIPLE LIGADURA

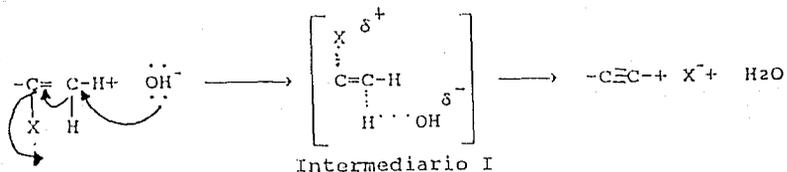
Las reacciones para la formación de insaturaciones, se verifican cuando en las cadenas alifáticas se encuentran presentes halógenos (X) ó alcoholes (grupos OH) como sustituyentes, estos últimos sólo permiten la formación de dobles enlaces.

En nuestro caso particular, la reacción que se lleva a cabo es la deshalogenación de halógenos de vinilo:



Esta reacción es un caso especial de la deshidrohalogenación de dihalógenos de alquilo, en el cual la última etapa requiere de una base muy fuerte del tipo de la soda-amida (NaNH<sub>2</sub>) o del hidróxido de sodio en dimetilsulfóxido (NaOH/DMSO) que genera la base fuerte CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Cuando se tiene presente un halógeno de alquilo como sustituyente de un anillo aromático, se puede recurrir a la formación de una doble o triple ligadura por este procedimiento, el cual se verifica de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



En este mecanismo de reacción, la presencia del complejo intermedio I sugiere que la reacción es una eliminación bimolecular (E<sub>2</sub>).

*Procedimiento:*

El método que se emplea para esta reacción, es el siguiente: se determinan las moles del compuesto clorado obtenido anteriormente, se hace reaccionar en una relación 1:4 con una solución de hidróxido de sodio en 700 ml de DMSO, y un poco de azufre en polvo para evitar la polimerización de la triple ligadura. El tiempo de reacción es entre 24-48 horas. El rendimiento en la mayoría de los productos fue entre el 28-37%

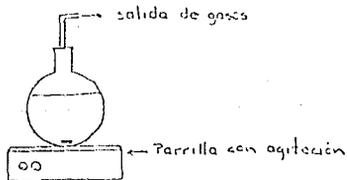
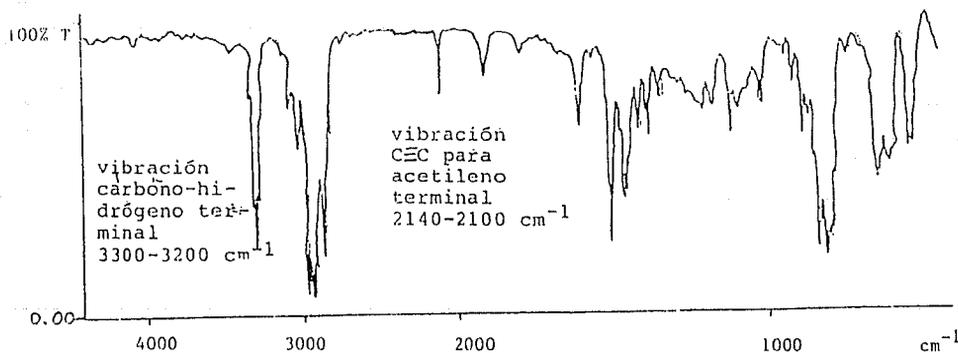


FIGURA 4.7. Montaje del equipo de la reacción de formación de triple ligadura.

A las 48 horas la reacción se suspende y se vacía a un vaso de precipitados con unos 200 ml de agua. Posteriormente se extrae con éter 12-14 veces hasta que la fase éterea ya no presente ningún color. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. Los productos se destilan a presión reducida. Los espectros de infrarrojo presentan claramente las bandas esperadas para acetilenos terminales, las cuales son:

- Una banda aguda y fuerte, debida a la vibración longitudinal del C-H en la región de  $3300-3200\text{cm}^{-1}$ .
- La banda característica de  $\text{C}\equiv\text{C}$  para acetilenos terminales se manifiesta a  $2100-2140\text{cm}^{-1}$  con intensidad débil.

La intensidad de las bandas se incrementa con el número de triples enlaces. Se han realizado estudios en fenilacetilenos con diferentes sustituyentes, encontrando que en todos los casos la absorción C-H es fuerte, mientras que la absorción debida al  $\text{C}\equiv\text{C}$  es a lo máximo el 10% de la absorción C-H. Los compuestos en los cuales la absorción del triple enlace es marcadamente menor al 10% son compuestos que contienen sustituyentes atrayentes de electrones que además provocan desplazamiento de la banda debida a C-H hacia frecuencias menores, y desplazan a mayor frecuencia a la banda del  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Ejemplo de un espectro de infrarrojo de un acetileno terminal, figura 4.8.



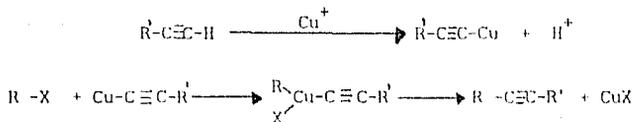
BANDA	FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )
vibración longitudinal del C-H	3296
$\text{C}\equiv\text{C}$	2108

FIGURA 4.8. Espectro de infrarrojo de un acetileno terminal.

#### 4.4. REACCION DE ELIMINACION

El acoplamiento es uno de los métodos más importantes para la preparación de diacetylenos conjugados. En 1957 Cadiot-Chodkiewicz propuso una reacción de acoplamiento la cual consiste en hacer reaccionar haloacetilenos con acetilenos terminales en presencia de sales cuprosas y de aminas. En este trabajo, se realizó una reacción similar a la anterior, pero en vez de utilizar un haloacetileno, se utilizó un halofenilester. El objetivo es obtener un solo grupo acetileno, es decir, un tolano sustituido.

El mecanismo de la reacción no está totalmente aclarado, pero se supone lo siguiente, el cobre desplaza al hidrógeno del acetileno terminal:



donde:

X= I, Br; R'= cadena alquímica; R= COOR

El producto intermediario, como se puede ver en la figura anterior, es la formación de un compuesto de cobre con la triple ligadura. La oxidación de Cu (I) a Cu (II):



no ocurre en medio ácido y se produce el hidrógeno de Cu (I) correspondiente. Es necesaria una base para neutralizar el ácido bromhídrico resultante de la condensación. La reactividad de los derivados cuprosos depende del poder complejante de la amina. La eficiencia de estas decrece como sigue:

primarias > secundarias > terciarias

Con aminas primarias la eficiencia es máxima hasta para cadenas con cuatro átomos de carbono. Ahora bien, para obtener un buen rendimiento de reacción es necesaria una buena solubilidad del acetileno terminal en el medio de reacción, en cambio es esencial una mínima solubilidad del derivado cuproso para favorecer la formación del acetileno sustituido. El agua es un buen disolvente de los acetilenos que contienen grupos hidrofílicos como: alcoholes, polioles, aminas, sales de ácidos, etc. Cuando se trata de arilacetilenos, los alcoholes son buenos disolventes, pero si el compuesto es poco soluble, entonces se recomienda usar algún éter.

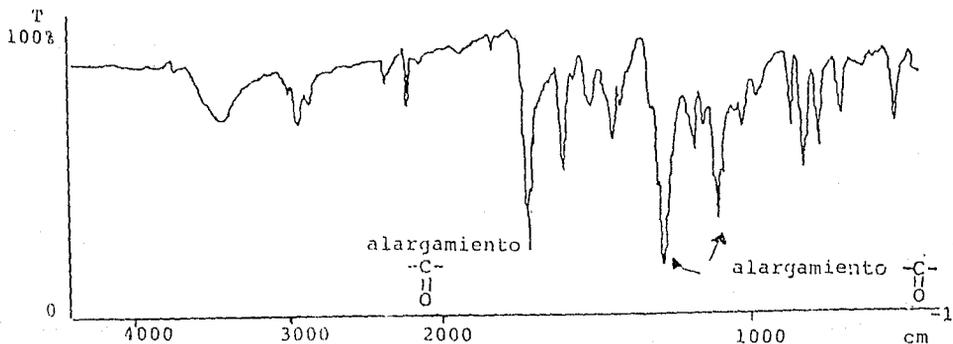
*Procedimiento:*

En un matraz bola con barra magnética se pone el acetileno terminal, la piridina y la trietilamina, estos dos últimos se utilizan como disolventes. Posteriormente se adiciona el compuesto bromado en una proporción de 0.8 moles con respecto al acetileno terminal. Una vez que se tiene una mezcla homogénea se añade la trifenilfosfina y el compuesto de paladio y por último el yoduro cuproso. Se pone a reflujo a 40°C en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Casi inmediatamente la solución toma una coloración amarilla y se forma el precipitado fino de la sal de la trietilamina.

Al término del calentamiento se filtra el precipitado, (sal de bromo de la trietilamina), y se lava con trietil amina. El filtrado se destila a presión reducida casi a sequedad. El residuo obtenido se lava con agua acidulada con ácido clorhídrico. El éster se encuentra en la solución acuosa, se filtra y se seca con  $MgSO_4$ , después se lava con hexano para eliminar el exceso de acetileno terminal sin reaccionar. El producto se recristaliza en acetona, se deja secar en la estufa. El rendimiento en la mayoría de los productos fue entre el 60-70%. El espectro de infrarrojo debe presentar las siguientes bandas características de los ésteres:

- Una banda intensa que se asocia con el alargamiento del C=O entre 1715-1730  $cm^{-1}$  y
- Dos bandas intensas en la región 1050-1300  $cm^{-1}$ ; la ubicación exacta de estas bandas depende de la estructura del éster.

A continuación se muestra un espectro de infrarrojo obtenido y la tabla de infrarrojo conteniendo las bandas observadas de los compuestos.

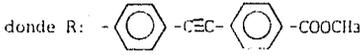


BANDA	FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )
alargamiento C=O	1716
dos bandas intensas debidas al alargamiento C-O	1273 1103

FIGURA 4.9. INFRARROJO DE UN ESTER OBTENIDO DE LA REACCION DE ELIMINACION.

TABLA 4.3. Puntos de fusión de los ésteres obtenidos

COMPUESTO	PUNTO DE FUSION (°C)	APARIENCIA
C11a-R	121	polvo blancuzco
C11s-R	110-112	cristales blanco- amarillentos
C11g-R	78-80	polvo cristalino blanco
C5H11-R	84	hojuelas transparentes.

donde R: 

#### 4.5. REACCION DE HIDROLISIS.

Los ésteres obtenidos se someten a una hidrólisis alcalina como paso final de síntesis. Cuando se calienta un éster carboxílico con una base en solución acuosa se hidroliza al ácido correspondiente; pero estando en condiciones alcalinas, se obtiene el ácido en forma de su sal. El ácido puede liberarse por adición de ácido mineral. Una base promueve la hidrólisis de ésteres porque proporciona el reactivo fuertemente nucleofílico  $\text{OH}^{-1}$ . Esta reacción, esencialmente, es irreversible, puesto que un anión carboxilato, estabilizado por resonancia, demuestra poca tendencia a reaccionar con un alcohol. En forma general el mecanismo consiste en el ataque del ion hidróxido al éster, el hidróxido desplaza al ion alcóxido.

#### Procedimiento:

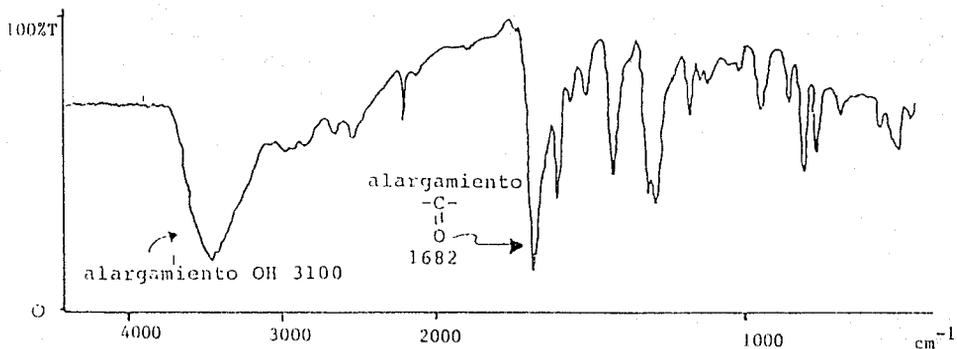
Se disuelve el éster (aproximadamente 5 gramos) en un volumen 20 veces mayor de metanol, se le adiciona una solución de 10-15

gramos de hidróxido de sodio disuelto en la mínima cantidad de agua, se somete a reflujo por 24 horas. El color de las soluciones va cambiando de blanco a blanco grisáceo. Transcurridas las 24 horas, se filtra la solución. El precipitado obtenido es la sal del ácido carboxílico, como se comprueba por el punto de fusión, (mayor a 280 °C). El sólido obtenido se trata con HCl diluido y se deja en agitación magnética. La suspensión se filtra, se lava, se seca y se recrystaliza de metanol. El rendimiento en la mayoría de los productos fue entre el 15-20%.

TABLA 4.4. Puntos de fusión de los ácidos obtenidos.

COMPUESTO	PUNTO FUSION (°C)	APARIENCIA
CH <sub>3</sub> -R'	sublima a 175	polvo blanco
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -R'	155 y 193	cristales blanco- amarillentos
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -R'	220	cristales blancos de apariencia al- godonosa.
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -R'	224	hojuelas blancas
donde R' :		

Las bandas esperadas en los espectros de infrarrojo para los ácidos carboxílicos son las siguientes: el grupo carboxilo está constituido por un grupo carbonilo y un hidroxilo, de modo que el espectro infrarrojo de los ácidos carboxílicos refleja ambas unidades estructurales. Para ácidos unidos por puentes de hidrógeno, los alargamientos O-H dan una banda intensa, ancha, en el rango de 2500-3100 cm<sup>-1</sup>. La banda debida al alargamiento C=O del grupo carbonilo se encuentra entre 1680-1700 cm<sup>-1</sup>. Los ácidos presentan, además, una banda de alargamiento C-O en los 1250 cm<sup>-1</sup> aproximadamente y bandas de flexión O-H cerca de 1400 cm<sup>-1</sup> y 920 cm<sup>-1</sup> (ancha). A continuación se muestra un espectro de infrarrojo típico de los ácidos anteriormente obtenidos.



BANDA	FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )
alargamiento O-H	3100
alargamiento C=O	1682
alargamiento C-O	1254
banda flexión O-H	1423

FIGURA 4.10. INFRARROJO TÍPICO DE UN ÁCIDO ALQUIL TOLAN BENZOICO.

#### 4.6. SISTEMAS QUE SE PREPARARON:

- 4.6.1. Ácidos p-alquil-tolan-p'-benzoicos con DMAEMA
- 4.6.2. Ácidos alquil-benzoicos con DMAEMA
- 4.6.3. Ácidos p-alquil-tolan-p'-benzoicos con PVP
- 4.6.4. Ácidos alquil-benzoicos con PVP

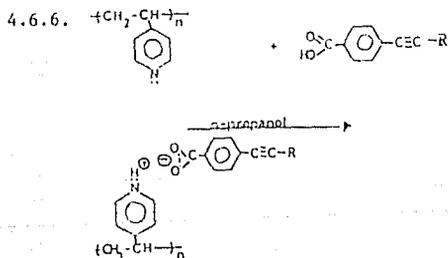
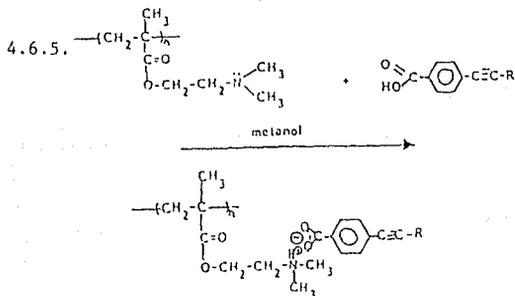
Los ácidos p-alquinil-benzoicos estaban ya sintetizados y son los siguientes:



donde R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Para mezclar los ácidos con el DMAEMA se utilizó metanol seco y para la PVP fue el n-propanol seco también.

La interacción propuesta para estos sistemas es la siguiente:



4.6.5. REACCION DE LOS ACIDOS CON DMAEMA (METANOL)

4.6.6. REACCION DE LOS ACIDOS CON PVP (PROPANOL)

#### 4.7 FORMACION DE LOS SISTEMAS DE POLIMEROS CON LOS ACIDOS CARBOXILICOS.

##### *Procedimiento:*

En un pesafiltro se vierten de 10-15 ml del alcohol anhidro correspondiente, luego se adiciona el polimero y se deja con agitación magnética hasta que se complete la disolución. Entonces se le agrega el ácido, disuelto previamente en la minima cantidad de alcohol. Se deja con agitación magnética durante unas horas. Posteriormente, con una pipeta pasteur se toma una porción de la mezcla y se vierte sobre una placa de teflón con un orificio rectangular de 3x3 cm. Se evapora primero en un desecador con vacío y posteriormente en una estufa a 40°C y vacío.

Las películas se obtuvieron a partir de los polimeros con los respectivos ácidos en una solución alcohólica a temperatura ambiente. La estequiometría usada es de 1 mol de polimero por cada 0.8 mol del ácido.

#### 4.8. CARACTERIZACION

##### 4.8.1. Punto de fusión.

Todos los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns. También se observaron a través de DSC y microscopía óptica.

##### 4.8.2. Difracción de rayos X.

Se utilizó un Difractómetro Seimeus D-500 con monocromador de grafito y un software "Diffrac at de Socabim". Las condiciones para el registro de los espectros son las siguientes: Cu K $\alpha$  y  $\lambda=1.542$  Å a 35 KV y 30 mA con una velocidad de barrido de 2° (20/min). El equipo se encuentra en el Instituto de Investigación de Materiales, UNAM.

#### 4.8.3. Análisis Térmico.

##### 4.8.3.1. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Se utilizó un Calorímetro de Barrido Diferencial de DuPont Instruments 910 conectado a un analizador térmico 2100, ubicado en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.

##### 4.8.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Todos los análisis termogravimétricos fueron realizados en un analizador termogravimétrico 951 de DuPont Instruments controlado por un analizador térmico 2100, ubicado en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.

##### 4.8.4. Microscopia de luz polarizada

De igual manera todas las mesofases se observaron en un microscopio de luz polarizada Olympus BH-Z con filtro de UV KB-4 con platina de calentamiento, ubicado en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.

##### 4.8.5. Espectrometría infrarroja

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer 1600, serie FTIR en discos de KBr como líquidos puros, unido a un Plotter 7475A Hewlett Packard (ICN, UNAM).

#### 4.9. CONCLUSIONES SOBRE EL DESARROLLO EXPERIMENTAL

En general, podemos concluir algunos puntos básicos en todo este desarrollo experimental:

- La reacción de Friedel-Crafts se lleva a cabo satisfactoriamente para todos los compuestos, obteniéndose un rendimiento alto (90%).
- La reacción de cloración de las cetonas se debe de efectuar dos veces. El rendimiento de reacción es aproximadamente del 50-70%.
- Los compuestos de cadenas alifáticas menores a 6 átomos de carbono forman acetilenos terminales con rendimientos bajos, alrededor del 20%.
- Las destilaciones a presión reducida son de suma importancia para la purificación de los compuestos. Es muy importante controlarlas bien y evitar que se presenten fugas.
- El análisis de infrarrojo es una herramienta indispensable para la caracterización de todos los compuestos aquí mencionados.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS

A continuación se mencionarán los resultados obtenidos de los análisis realizados a los ácidos carboxílicos. Como ya se ha dicho, tales análisis consisten en:

- a) punto de fusión
- b) microscopía óptica
- c) rayos X
- d) termogravimetría
- e) calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Los resultados se presentan en el siguiente orden:

#### 5.1. ACIDOS SOLOS:

- ácidos p alquil-tolan-p'-carboxílicos
- ácidos p-alquinil benzoicos

5.1.1. p.f.

5.1.2. rayos X

5.1.3. termogravimetría

5.1.4. DSC

#### 5.2. DMAEMA

5.2.1. p.f.

5.2.2. rayos X

5.2.3. DSC

#### 5.3. PVP

5.3.1. p.f.

5.3.2. rayos X

5.3.3. DSC

#### 5.4. ACIDOS CON DMAEMA

- ácidos p alquil-tolan-p'-carboxílicos + DMAEMA
- ácidos p-alquinil benzoicos + DMAEMA

5.4.1. p.f.

5.4.2. rayos X

5.4.3. termogravimetría

5.4.4. DSC

## 5.5. ACIDOS CON PVP

- ácidos p alquil-tolan-p'-carboxillicos + PVP

- ácidos p-alquinil benzoicos + PVP

5.5.1. p.f.

5.5.2. rayos X

5.5.3. termogravimetria

5.5.4. DSC

## 5.1. ANALISIS DE LOS ACIDOS SOLOS

### 5.1.1. Punto de fusión:

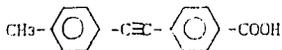
El intervalo de temperaturas de fusión determinadas en el Fisher-Johns de los ocho ácidos benzoicos, se presenta en la tabla 5.1. Todos los ácidos tienen una apariencia de polvos cristalinos blancos. Este análisis nos da una idea de la pureza de los compuestos. Como se puede ver en la tabla 5.1 los ácidos p-alkil-tolan-p'-carboxillicos, presentan puntos de fusión muy definidos, lo cual nos indica que la pureza de estos es alta, en cambio los ácidos p-alquinil benzoicos presentan un intervalo que varia de dos a diez grados, lo cual nos indica que no están tan puros como los primeros, sin embargo su pureza es buena.

TABLA 5.1. Puntos de fusión de los diferentes ácidos carboxílicos.

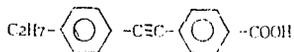
FORMULA	TEMPERATURA DE FUSION °C
$\text{CH}_3$ -  - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	reblandece 182 °C, descompone >240 °C
$\text{C}_6\text{H}_5$ -  - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	225
$\text{C}_6\text{H}_5$ -  - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	219
$\text{C}_6\text{H}_5$ -  - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	197
$\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	120-130
$\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	138-144
$\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	125-127
$\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -  - $\text{COOH}$	109-114

### 5.1.2. Microscopía óptica.

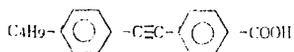
A continuación se mencionarán las observaciones hechas en el microscopio de luz polarizada para los ácidos solos.



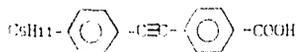
A los 182 °C empieza a fundir una parte. Arriba de 240 °C empieza a descomponerse. No se observa formación de mesofase.



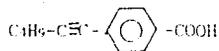
Funde a los 225°C. A partir de los 240°C empieza a descomponerse, tomando una coloración amarillo fuerte. No se observa formación de mesofase.



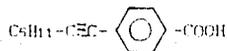
Empieza a fundir a los 219°C y enseguida comienza su mesofase, la cual termina a los 253°C. Se somete a enfriamiento y se vuelve a formar el cristal líquido. Fotografías 5.1 y 5.2.



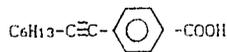
Empieza a fundir a los 197°C y, al igual que el anterior comienza enseguida su mesofase, la cual termina a los 260°C. Al enfriar se vuelve a formar el cristal líquido.



Empieza a fundir a los 119°C, presenta una mesofase muy clara en 125-130°C, funde por completo a los 132°C, se somete a enfriamiento y se vuelve a observar la mesofase y la recrystalización.



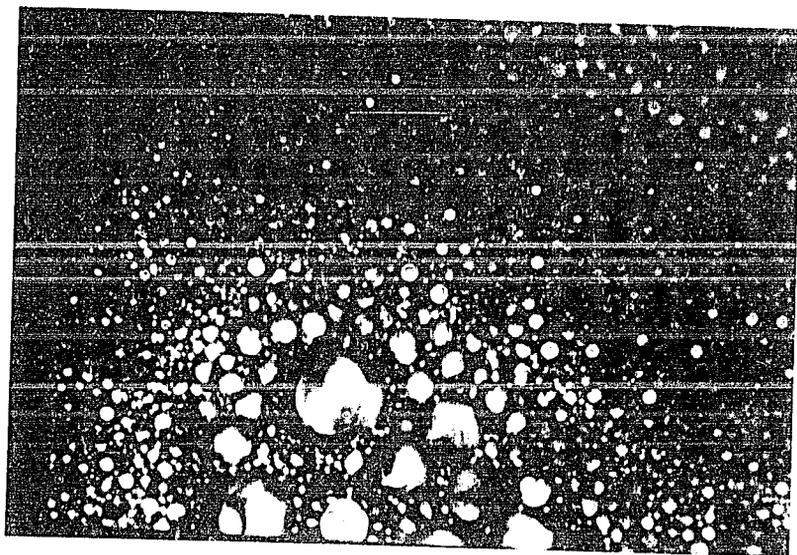
Empieza a fundir a los 138°C, su mesofase es muy corta de 139-140°C, funde por completo a los 144°C. A partir de los 145°C se empieza a enfriar, y se observa formación de mesofase y recrystalización.



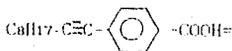
Empieza a fundir a los 125°C, su mesofase es muy corta: 127-129°C, funde por completo a los 130°C. Al enfriar se vuelve a observar la mesofase y recrystaliza.



FOTOGRAFIA 5.1.  $C_7H_9-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-COOH$ . Cristales sin fundir. 202°C



FOTOGRAFIA 5.2.  $C_7H_9-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-COOH$ . Mesotane a 24°C.



Empieza a fundir a los 109°C, la mesofase está entre los 110-114°C; al enfriar recristaliza por completo.

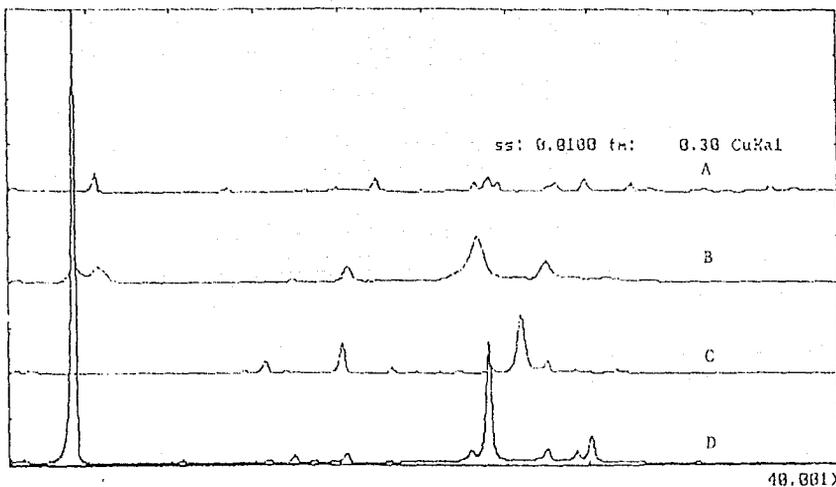
Nos damos cuenta que los ácidos de cadenas alquílicas menores a C<sub>17</sub> no presentan mesofases, lo cual puede deberse a que el tamaño de la cadena no provoca la suficiente movilidad para tener un comportamiento mesomórfico.

Se observa también que el intervalo de la mesofase de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos es bastante mayor a la de los ácidos alquil benzoicos, lo cual se debe a que el grupo mesógeno en los primeros es más largo, presenta un anillo aromático más que en los ácidos p-alkil benzoicos.

Algunos de los cristales líquidos presentan diferentes mesofases, sin embargo la clasificación o identificación de las mismas no se llevó a cabo, esto podría ser objeto de estudios posteriores.

#### 5.1.3 Rayos X

Los espectros de rayos X de todos los ácidos p-alkil p'-tolan benzoicos así como los alquil benzoicos, muestran una serie de haces difractados bien definidos y de alta intensidad, lo cual indica que los compuestos son completamente cristalinos. Se observa también que cada espectro presenta un diagrama distinto, lo cual indica que cada ácido presenta diferente estructura cristalina. En los ácidos con cadena C<sub>5</sub> se observa una gran orientación y simetría. En los demás ácidos no se ve favorecido ningún plano cristalino en especial. Ver figuras 5.1 y 5.2.



donde:

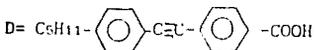
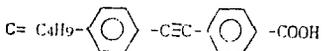
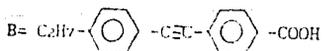
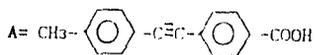
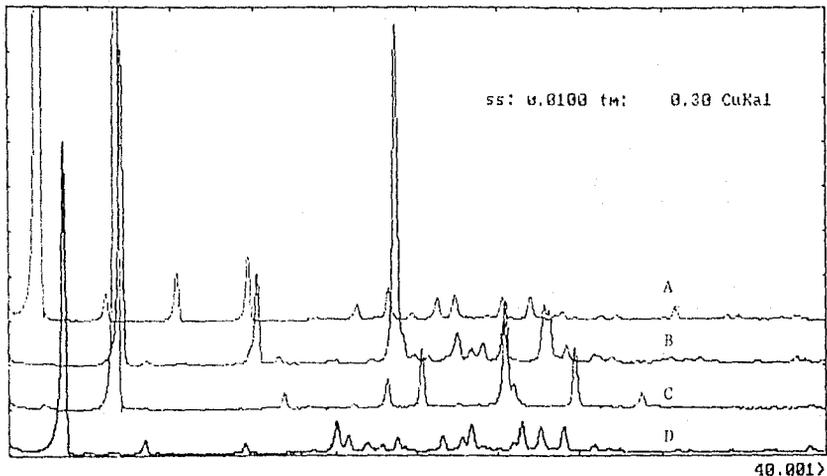


FIGURA 5.1. Espectros de rayos X. ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos.



donde:

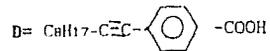
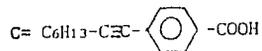
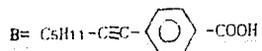
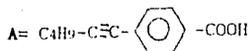


FIGURA 5.2. Espectros de rayos X. Acidos alquinil benzoicos.

#### 5.1.4. Termogravimetría:

Este tipo de análisis nos dice básicamente a que temperatura empieza a descomponerse el compuesto y el peso que va perdiendo. En la tabla 5.2 se reporta la temperatura de descomposición de los diferentes ácidos. En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran los termogramas de los dos grupos de ácidos.

TABLA 5.2. Temperaturas de descomposición de los ácidos carboxílicos.

FORMULA	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION (°C)
$C_1H_3-$  $-C\equiv C-$  $-COOH$	333.46
$C_2H_7-$  $-C\equiv C-$  $-COOH$	303.11
$C_4H_9-$  $-C\equiv C-$  $-COOH$	337.22
$C_5H_{11}-$  $-C\equiv C-$  $-COOH$	345.32
$C_4H_9-C\equiv C-$  $-COOH$	198.18
$C_5H_{11}-C\equiv C-$  $-COOH$	224.51
$C_6H_{13}-C\equiv C-$  $-COOH$	256.36
$C_8H_{17}-C\equiv C-$  $-COOH$	237.29

Se observa que en la mayoría de los casos, conforme se incrementa el número de carbonos en la cadena alquímica, aumenta la temperatura de descomposición de los ácidos. La temperatura que se reporta en la tabla 5.2 es cuando el compuesto ha perdido aproximadamente un 5% de su peso.

FIGURA 5.3. Termogramas de los ácidos p'-alquil p-tolan benzoicos.

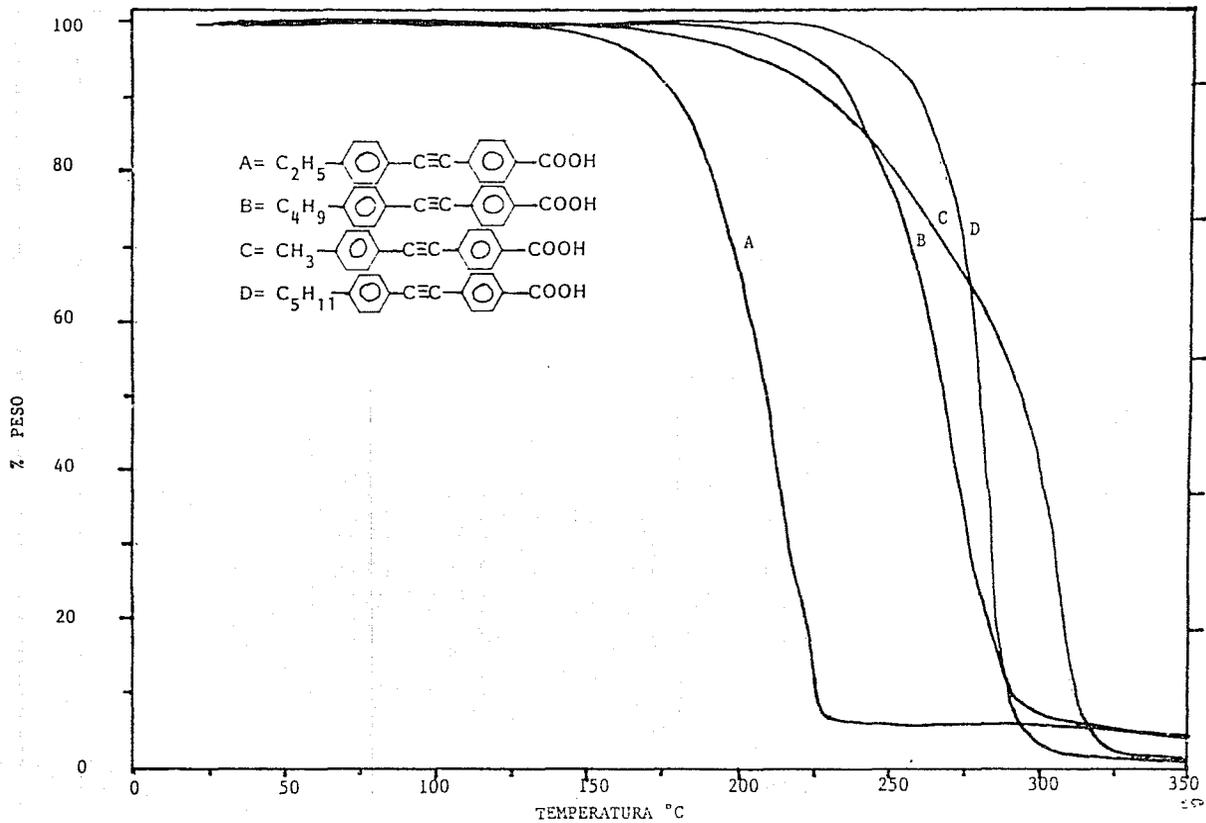
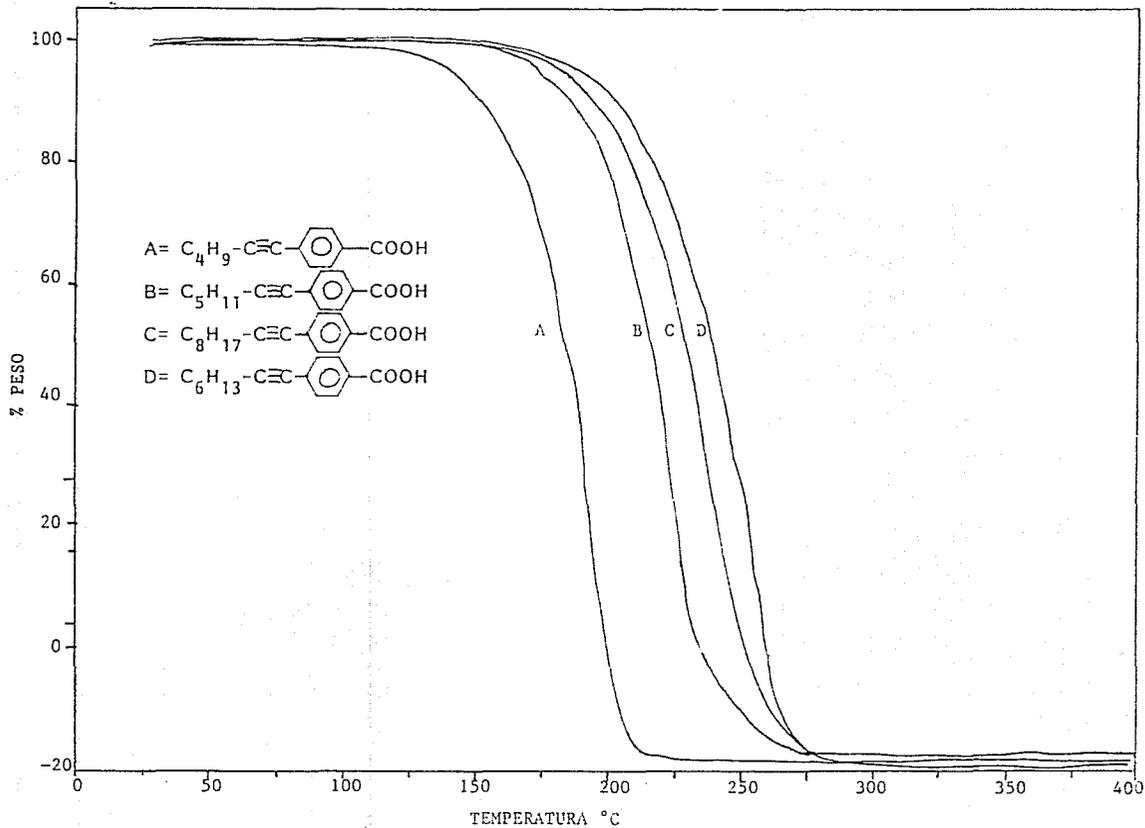


FIGURA 5.4. Termogramas de los ácidos alquil benzoicos.



### 5.1.5. Calorimetria de Barrido Diferencial (DSC)

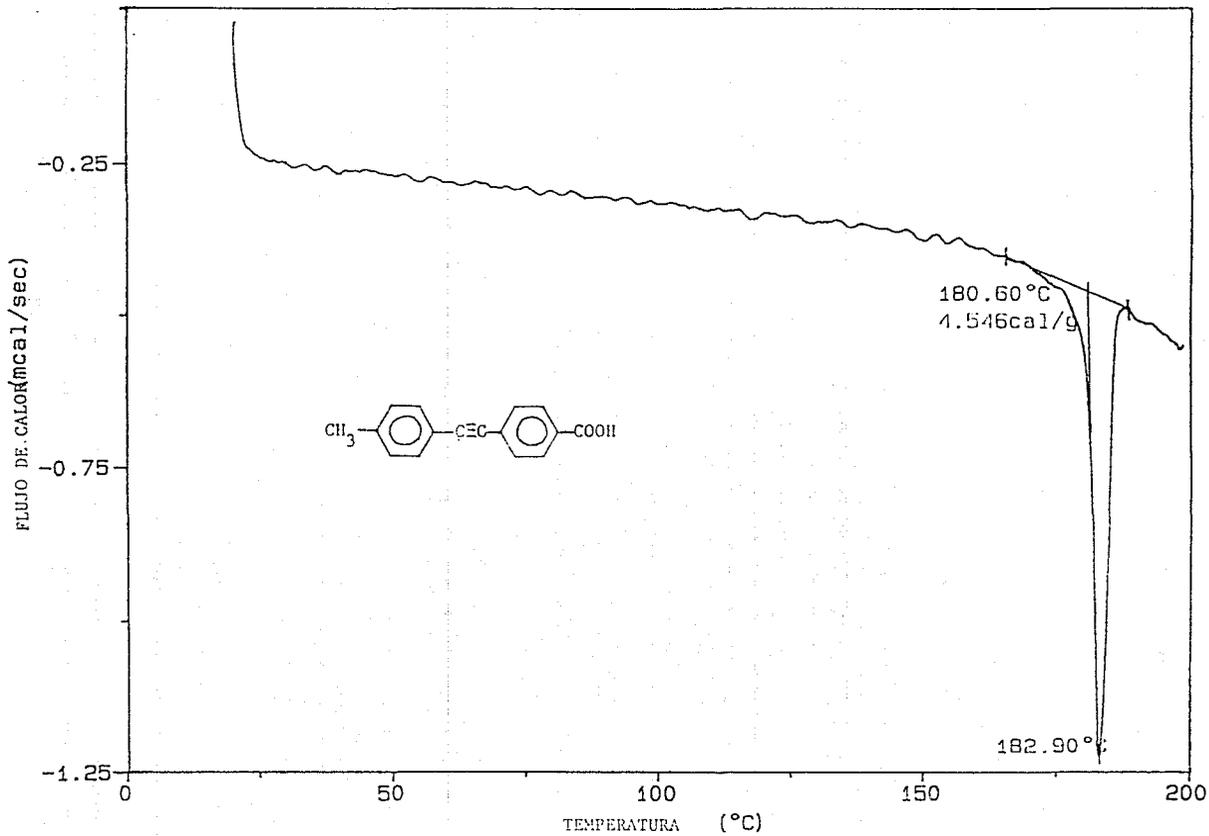
Por medio de esta técnica se determina la diferencia de energía recibida en una muestra en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante, es decir, es una técnica que depende de cambios de energía debido a algún proceso fisicoquímico. Por medio de un DSC podemos determinar la pureza de la muestra, punto de fusión, transiciones de cristal líquido, contenido de humedad, velocidad de cristalización, etc.

Los DSC de los ácidos p-alquil tolan p'-benzoicos muestran el pico correspondiente del punto de fusión. Los ácidos de cadena C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> presentan además su mesofase, se puede observar claramente en el termograma del ácido con cinco átomos de carbono dos picos endotérmicos después del punto de fusión, lo cual demuestra que este cristal presenta dos tipos de estructuras, probablemente esméctica y nemática, esta última suele presentarse a temperaturas mayores a la de la textura esméctica, debido a la disminución de orden que hay en la fase nemática.

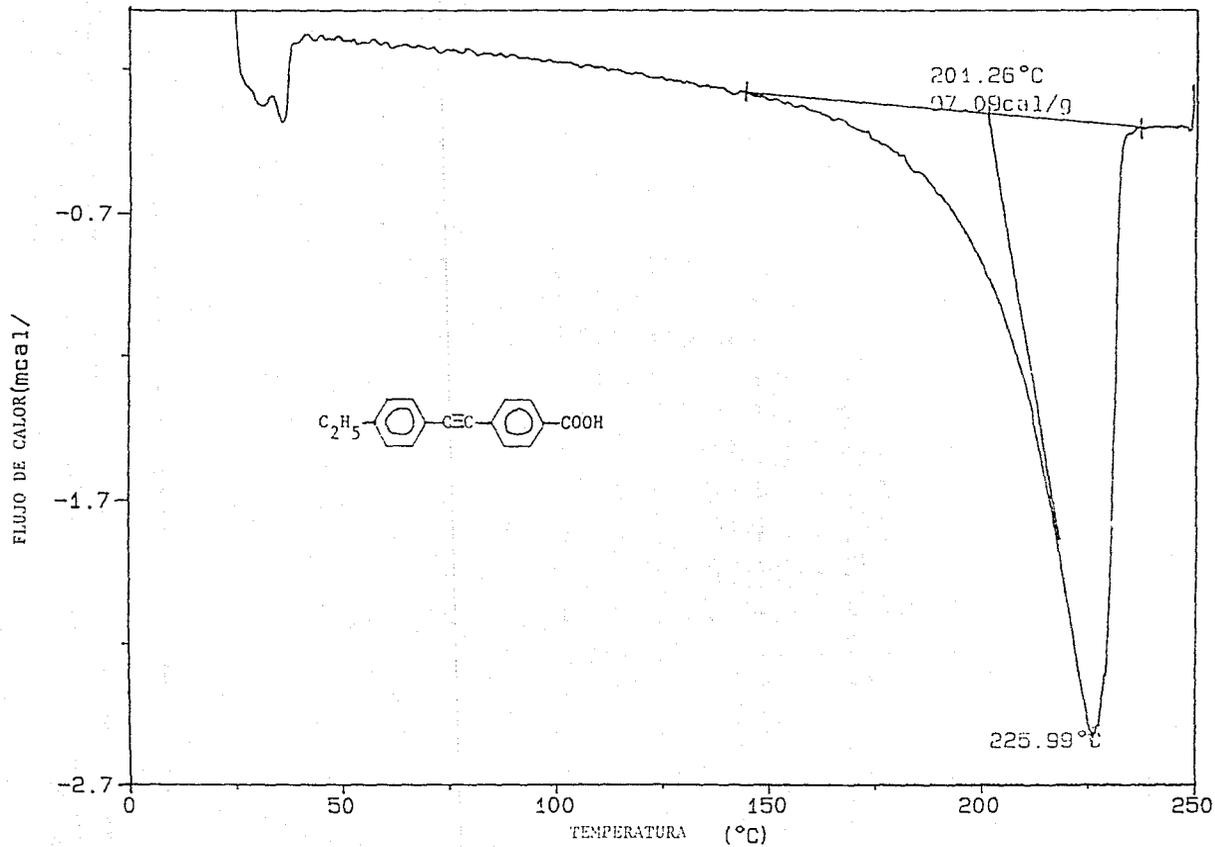
Así mismo, se ve la recrystalización del C<sub>4</sub> al someterlo a enfriamiento. Ver figuras 5.5-5.8.

Los DSC de los ácidos alquilil benzoicos muestran dos picos endotérmicos, el primero a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 50-90°C, el cual se puede deber a un reacomodo cristalino, lo cual se confirma con las observaciones hechas por medio de microscopía óptica y el segundo se refiere a su punto de fusión. No se observa en estos análisis con claridad la mesofase. Figuras 5.9-5.12.

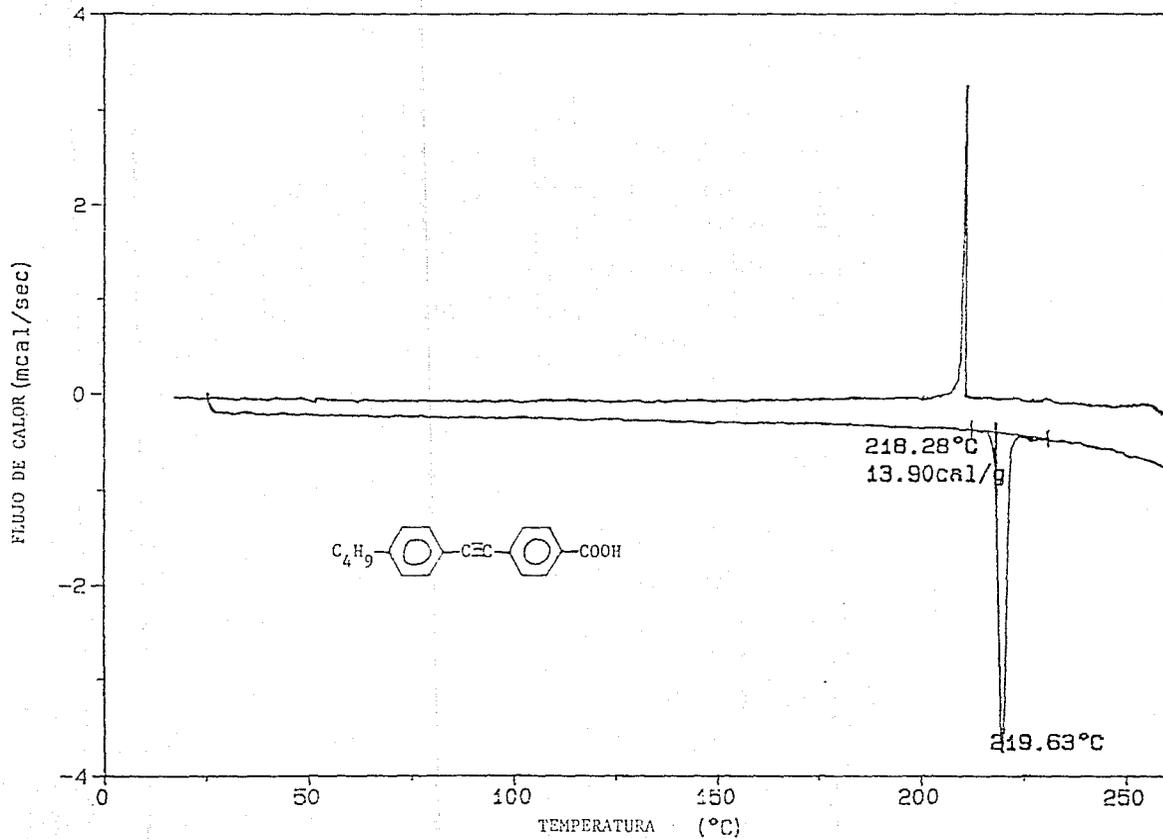
DSC  
FIGURA 5.5.



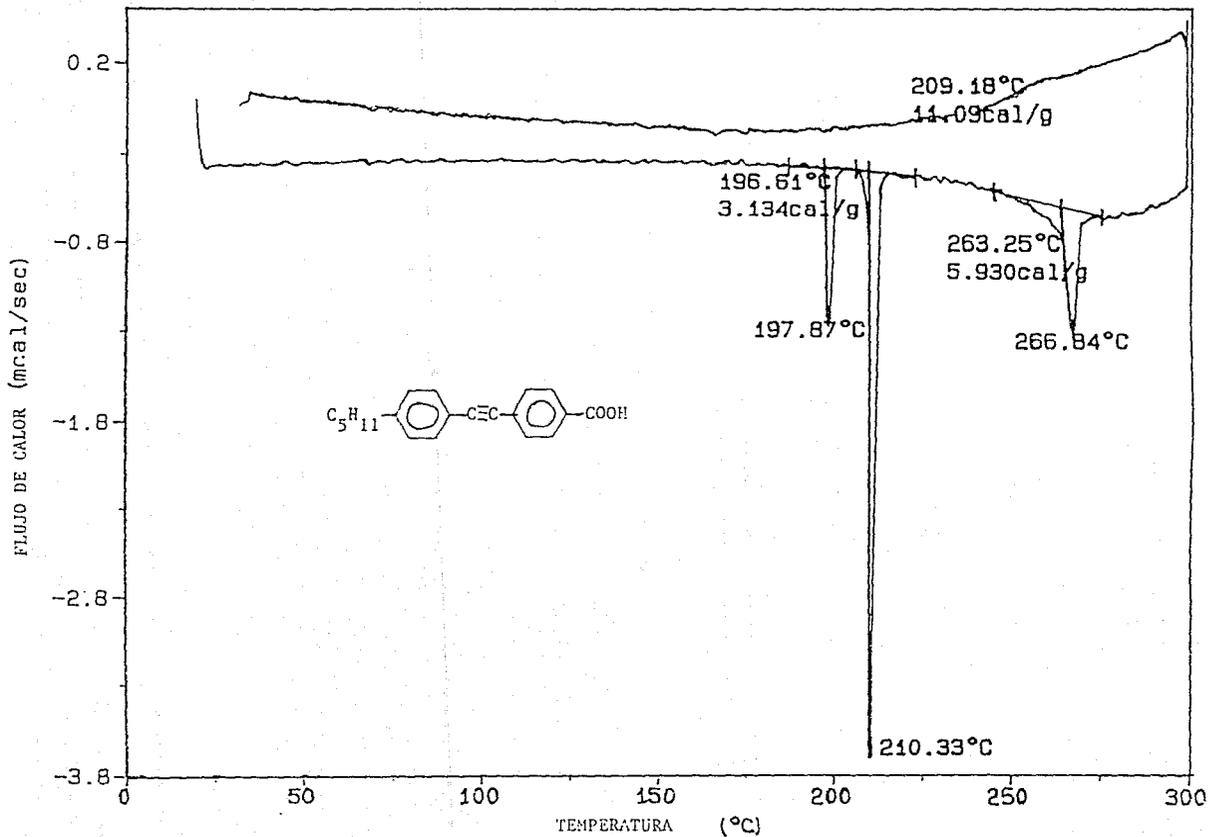
DSC  
FIGURA 5.6



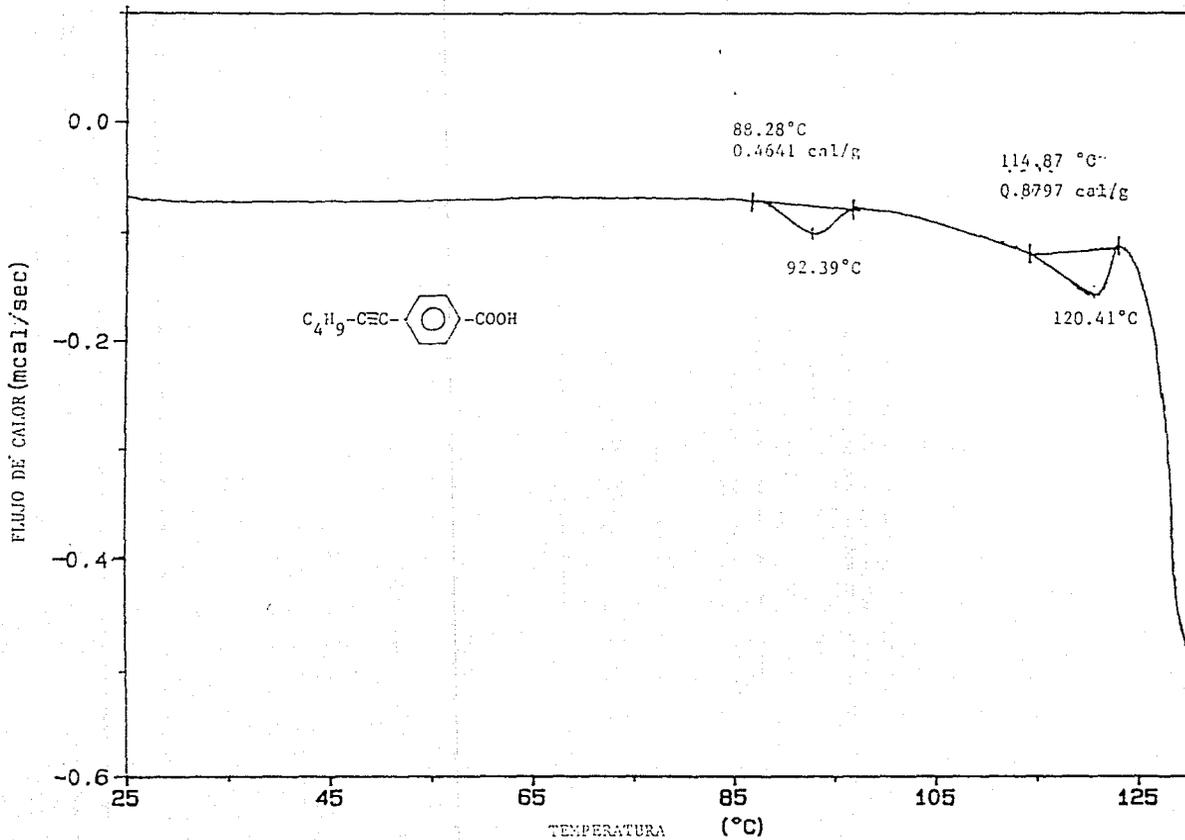
DSC  
FIGURA 5.7.



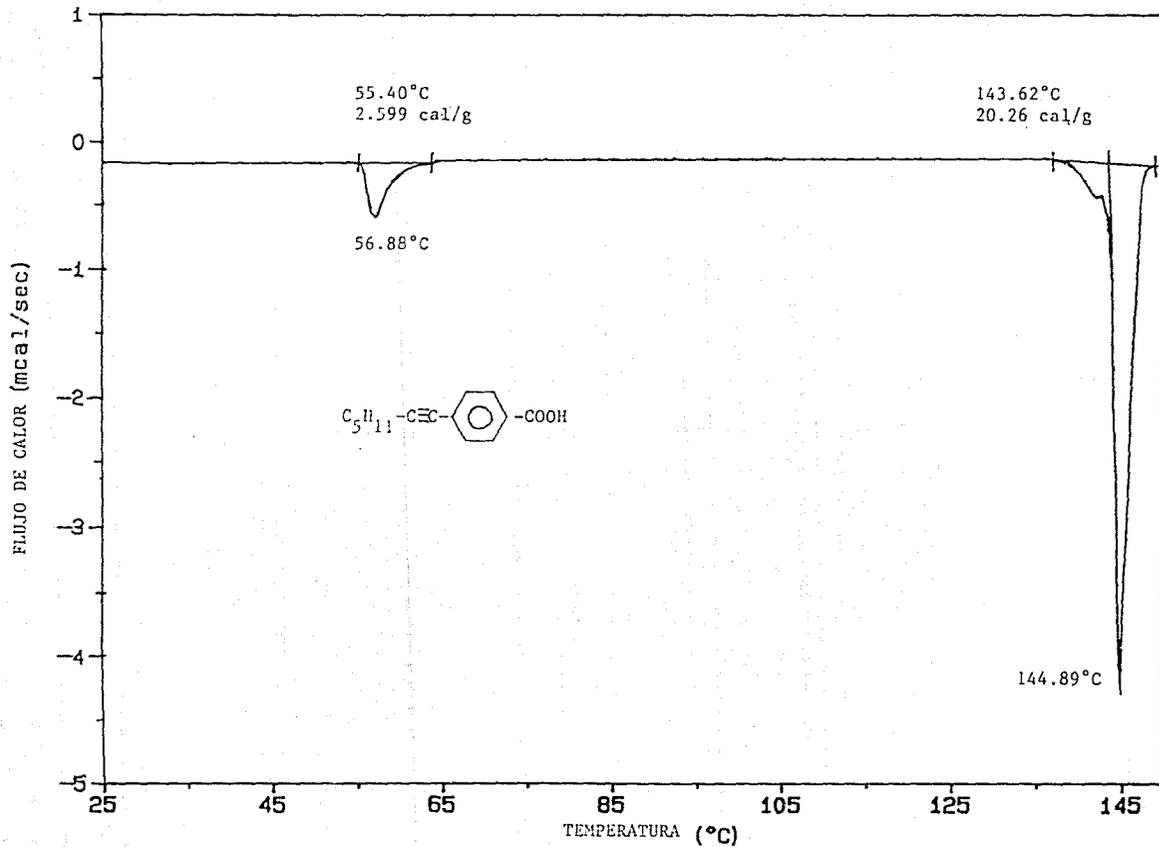
DSC  
FIGURA 5.8.



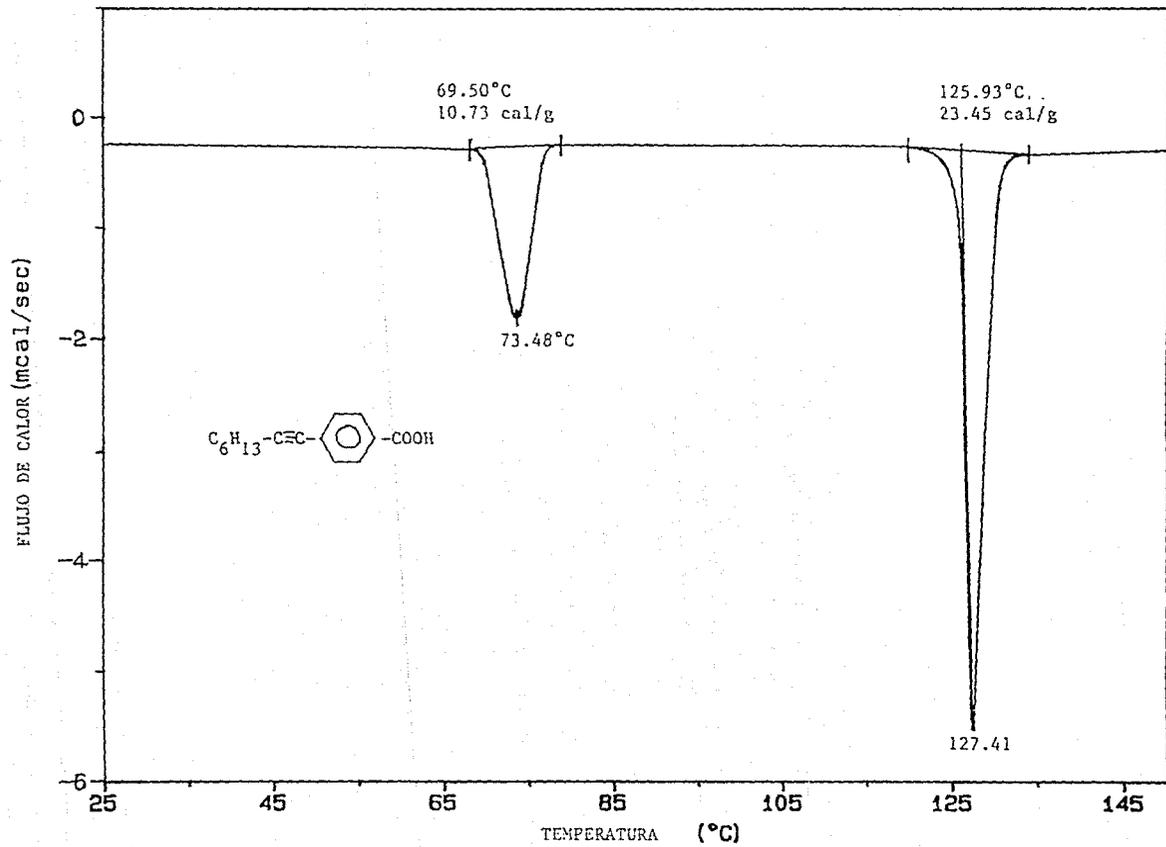
DSC  
FIGURA 5.9



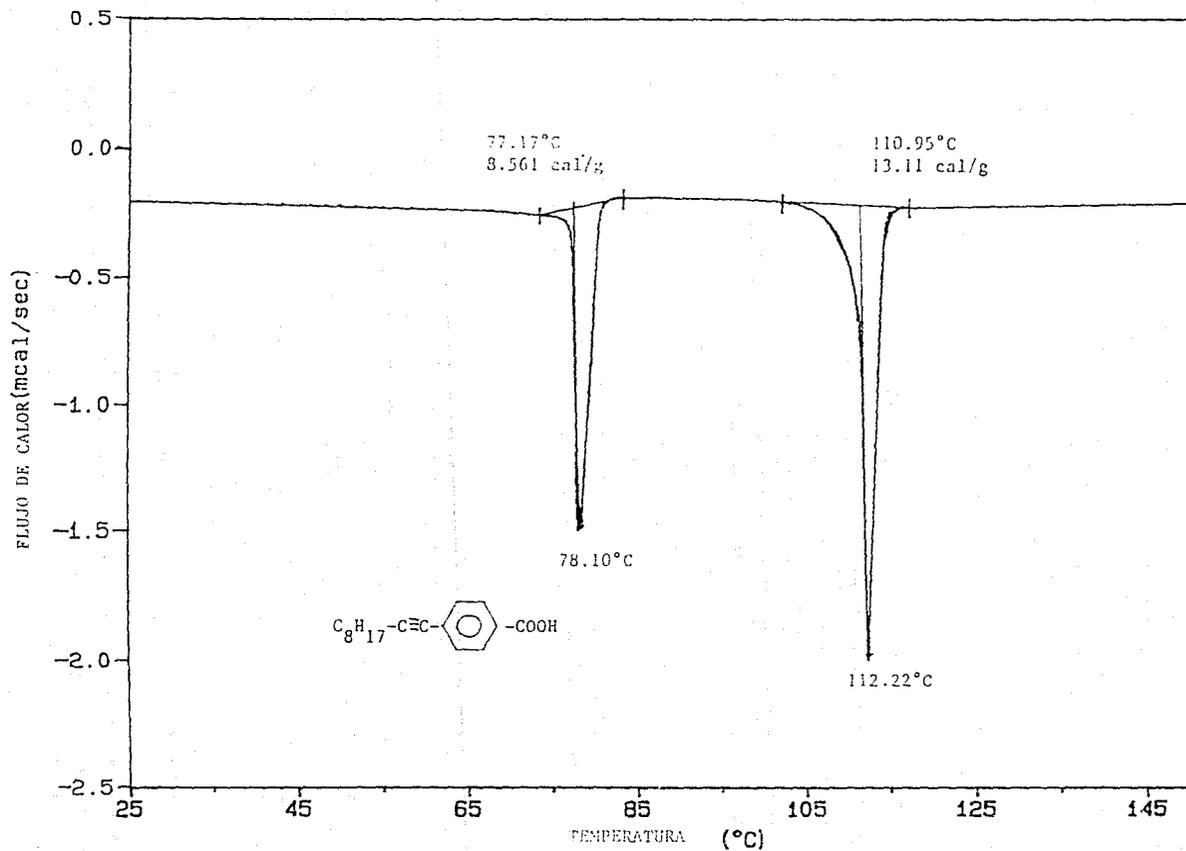
DSC  
FIGURA 5.10.



DSC  
FIGURA 5.11



DSC  
FIGURA 5.12



## 5.2. ANALISIS DEL DMAEMA.

5.2.1. Punto de fusión: no funde. Se descompone arriba de los 330°C. Su  $T_g = 19^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2. Rayos X

El espectro de rayos X del DMAEMA muestra una sustancia semi-amorfa, no presenta haces difractados bien definidos, sino sólo una distribución ancha y de poca intensidad. A continuación se presenta el espectro:

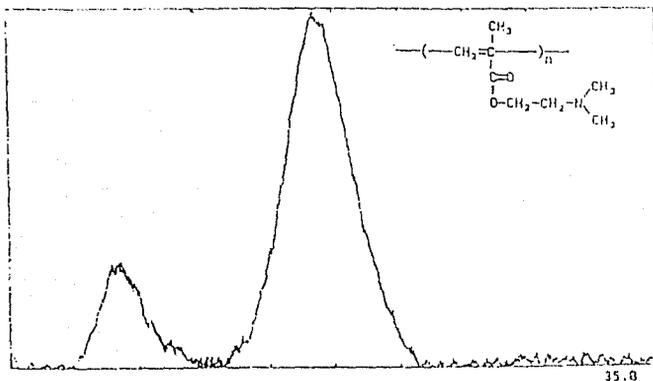


FIGURA 5.13. RAYOS X DEL DMAEMA.

### 5.2.3. DSC

El polímero no presenta transiciones de fase ya que en el termograma de DSC no se observaron endotermas ni exotermas.

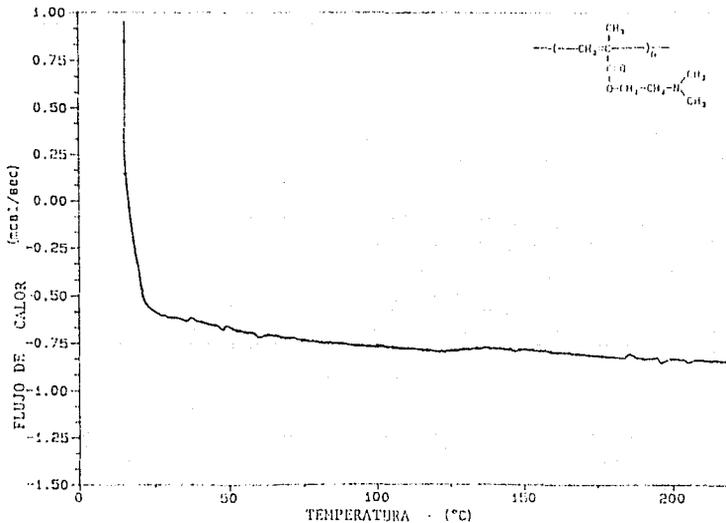


FIGURA 5.14. Curva de DSC del DMAEMA.

### 5.3. ANALISIS DE LA PVP

5.3.1. Punto de fusión: 183°C. Empieza a descomponer a los 284°C.

Su Tg es de 142°C.

#### 5.3.2. Rayos X

Aquí simplemente se observa una estructura completamente amorfa.

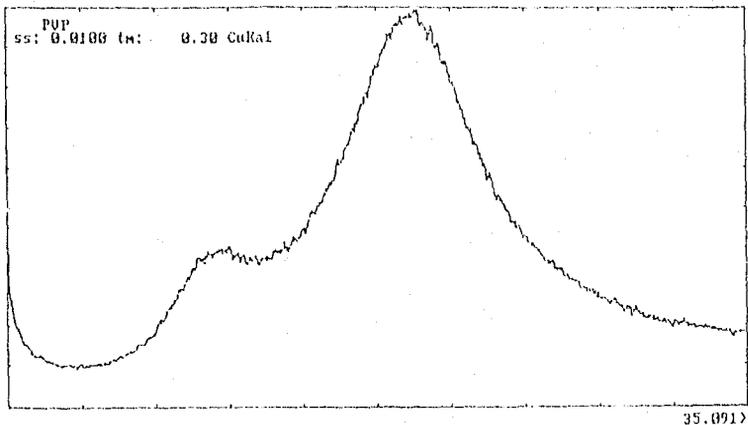


FIGURA 5.15. Espectro rayos X de la PVP.

### 5.3.3. DSC

A los 152.29°C se ve una endoterma debida probablemente a una pérdida de agua. A los 183.5° se observa el pico correspondiente a la temperatura de fusión.

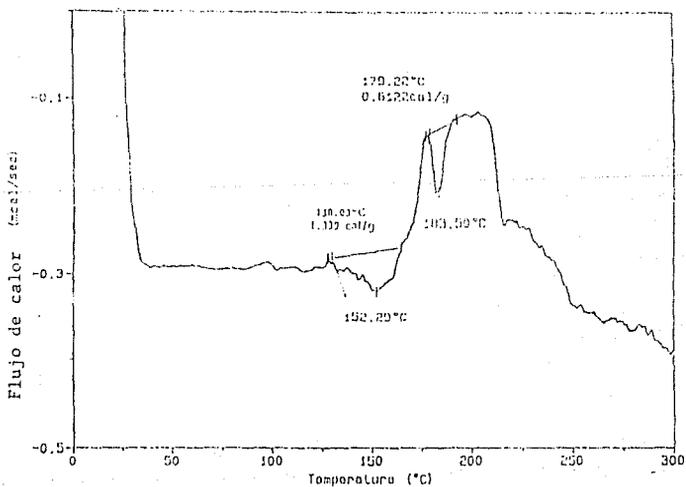


FIGURA 5.16. Curva de DSC de la PVP

#### 5.4. MEZCLA DE LOS ACIDOS CON DMAEMA

A continuación se mostrarán los resultados de las mezclas de los ácidos p-alkil p'-tolan benzoicos y alquilil benzoicos con el DMAEMA en metanol como disolvente. Todas estas mezclas se presentan con una apariencia de polímeros amorfos color ámbar.

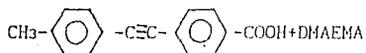
##### 5.4.1. Punto de fusión

TABLA 5.3. Puntos de fusión de los sistemas: ácidos + DMAEMA.

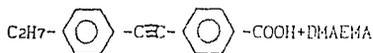
FORMULA	TEMPERATURA DE FUSION °C	
$C_{11}H_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$		empieza a cambiar de color a los 182°C, no funde, se va descomponiendo y tomando una coloración café oscura.
$C_{21}H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	140-165	
$C_{41}H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	170-220	
$C_{51}H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	217	
$C_{41}H_{19}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	120-130	Todas estas mezclas se van reblandeciendo y toman una coloración café oscura.
$C_{51}H_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	120-130	
$C_{61}H_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	120-130	
$C_{81}H_{17}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	120-130	
$C_{81}H_{17}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	120-130	

El punto de fusión de estos sistemas disminuyó con respecto al de los ácidos solos. La apariencia de todas las muestras anteriores es de una buena miscibilidad y tienen un aspecto amorfo.

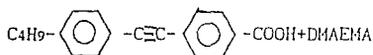
#### 5.4.2. Microscopia óptica.



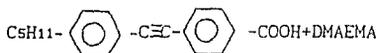
El ácido cristalino está flotando en el polímero amorfo. A los 185°C empiezan a fundir los cristales del ácido dentro del polímero; a los 210°C se funden todos los cristales, pero el polímero no funde. Arriba de los 210°C el polímero empieza a descomponerse, toma una coloración amarillo fuerte.



Se observa el ácido cristalino flotando en el polímero amorfo. A los 165°C todos los cristales funden completamente. No se observa cristalización al enfriarse. El polímero queda completamente amorfo se observa una total miscibilidad del ácido en el polímero.

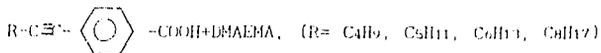


Se observan microcristales del ácido dispersados en el polímero amorfo. Los cristales del ácido conforme se va aumentando la temperatura van fundiéndose e incorporándose al polímero. A los 170°C todos los cristales funden completamente. No se observa cristalización al enfriarse. El polímero queda totalmente amorfo. No se ve formación de cristal líquido, por lo que se piensa que el ácido pierde esta propiedad al mezclarse por completo con el polímero.



El ácido cristalino se ve flotando en el polímero amorfo. Los cristales del ácido conforme se va aumentando la temperatura van fundiéndose e incorporándose al polímero. A los 217°C todos los

crisales funden completamente. No se observa cristalización al enfriarse. El polimero queda completamente amorfo. Al igual que en el caso anterior, el ácido perdió su propiedad de cristal líquido al mezclarse con el polimero



En todas estos sistemas se observa lo mismo, hay una película completamente amorfa, de color amarillo que va reblandeciéndose poco a poco hasta que funde por completo, no se observa ninguna mesofase, hay una absoluta miscibilidad del ácido con el polimero. Todo esto sucede entre los 120-130°C. Fotografía 5.3.

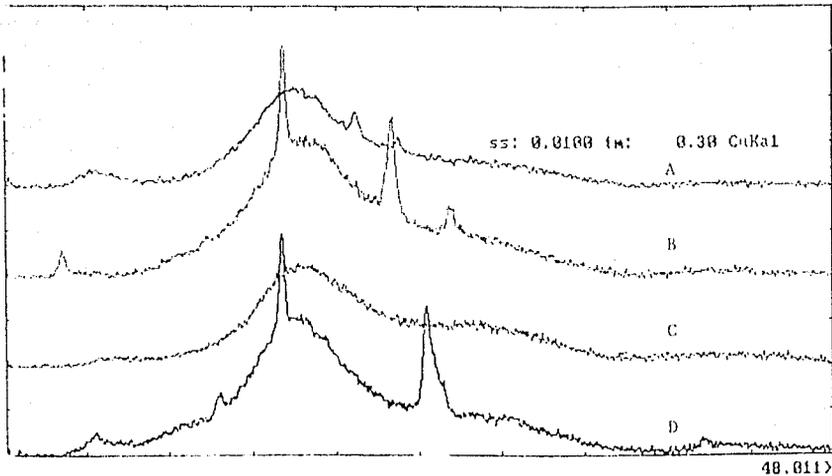
Se puede concluir que todos los ácidos al mezclarse con el DMAEMA son compatibles con él, probablemente haya la formación de la sal, sin embargo esto habría que confirmarlo con otras técnicas analíticas, tales como espectroscopia infrarroja. Es probable que debido a lo anterior se haya perdido la mesofase de los cristales líquidos.

#### 5.4.3. Rayos X

Todos los espectros de los ocho ácidos combinados con el DMAEMA muestran una mezcla amorfa, algunos con muy poca cristalinidad, la cual se pierde si se calienta a mayores temperaturas. No se observa en los sistemas que presentan ligera cristalinidad un cambio de estructura, ya que las posiciones de los picos son las mismas que cuando el ácido está sin mezclarse, todo esto nos indica y nos confirma que los micro cristales están dispersados en el polimero amorfo, incluso disueltos en él, es decir, formando una sola fase, muy probablemente haya la formación de la sal.



FOTOGRAFIA 5.3. Ácidos alquilil benzoicos con DMAEMA. Película completamente amorfa, de color amarillo. Se observa una absoluta miscibilidad de los ácidos con el polímero. 120-130°C.



donde:

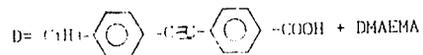
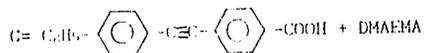
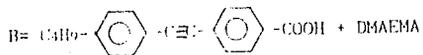
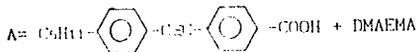
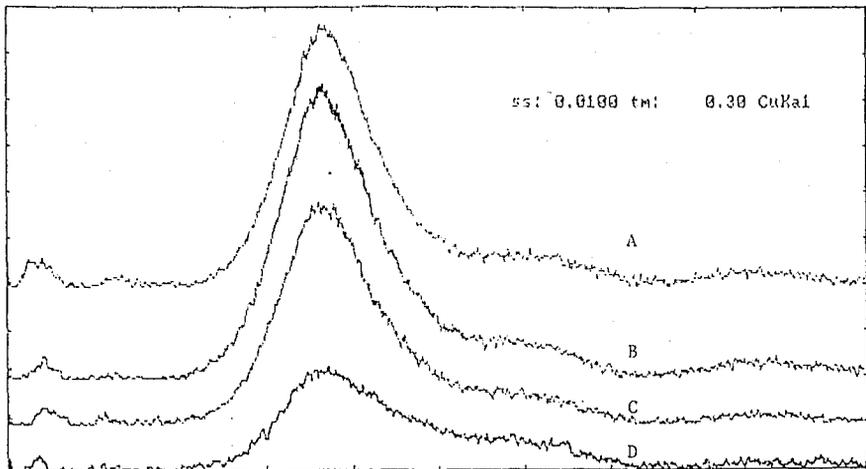


FIGURA 5.17. Espectros de rayos X. Acidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con DMAEMA.



48.811>

donde:



FIGURA 5.18 Espectros de rayos X de los ácidos p-alkinil benzoicos.

d) Termogravimetría

TABLEA 5.4. Temperaturas de descomposición de los ácidos con DMAEMA.

FORMULA	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION (°C)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	264.73
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	266
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	258.84
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	284.98
$\text{C}_6\text{H}_9-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	246.99
$\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	253.73
$\text{C}_6\text{H}_7-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	259.09
$\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{DMAEMA}$	262.04

La temperatura de descomposición de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con el DMAEMA disminuyó con respecto a la temperatura de ambos compuestos por separado.

La temperatura de descomposición de los ácidos p-alkinil benzoicos aumentó al combinarse con el DMAEMA.

FIGURA 5.19. Termogramas de los ácidos p-alkil-tolan-p<sup>2</sup> benzoicos.

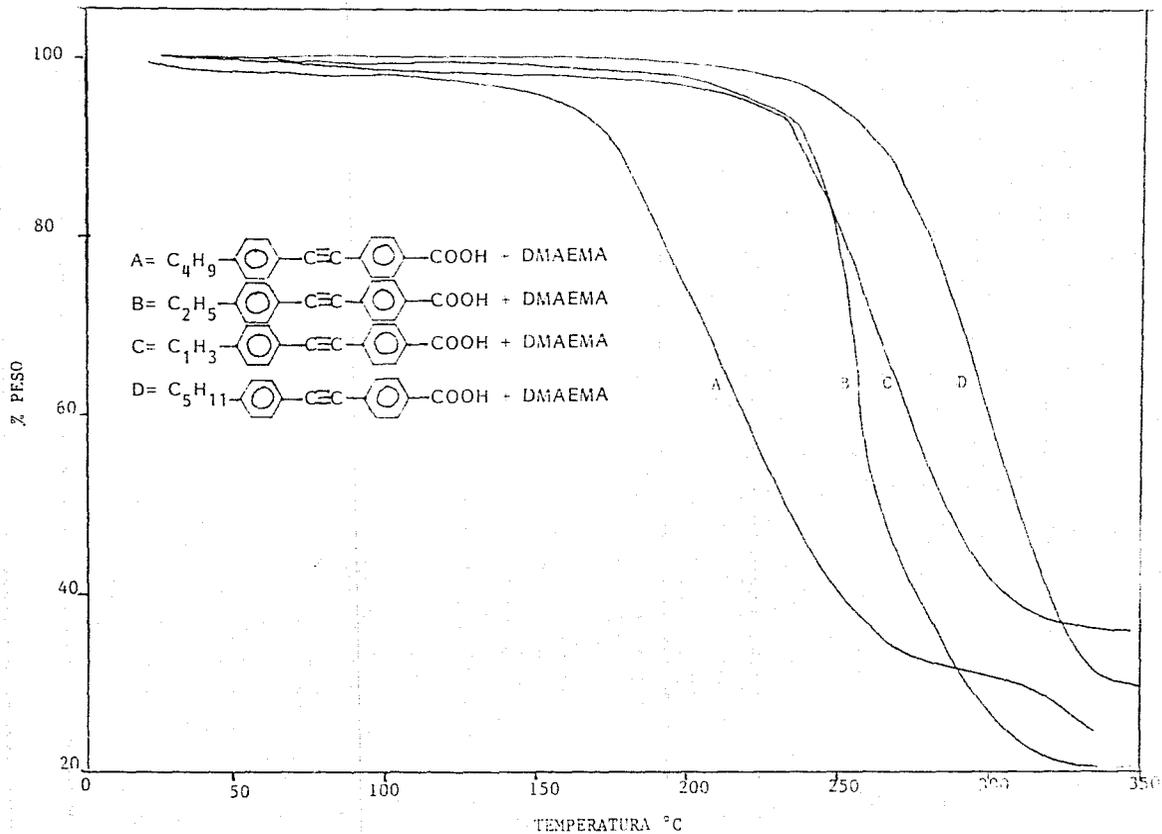
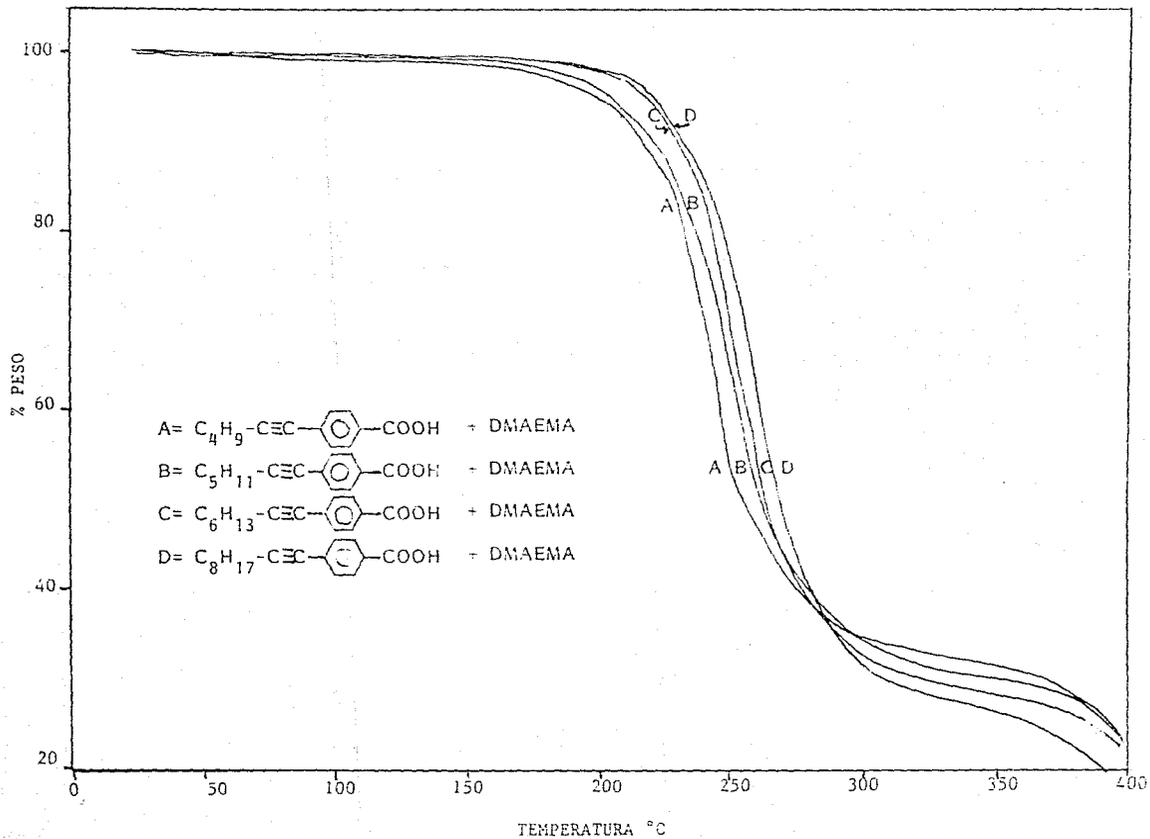


FIGURA 5.20 Termogramas para los ácidos alquilil benzoicos.



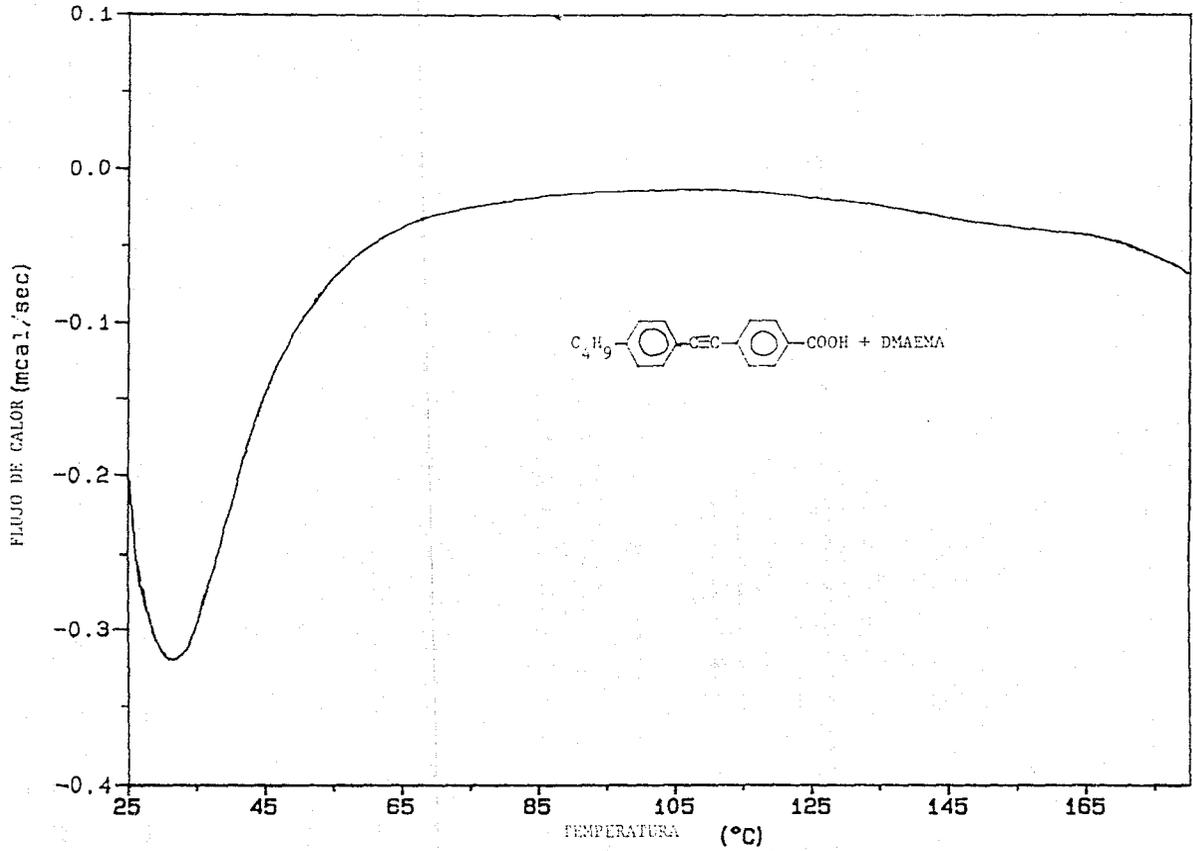
#### 5.4.5. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El DMAEMA cuando se incorpora en los ácidos p-alquil tolan-p'-benzoicos absorbe agua, es muy higroscópico. Hay una gran miscibilidad entre el ácido y el polímero y al estar hidratado se pierden las características de cristal líquido que tenían los ácidos solos. Figuras 5.21-5.22

En los ácidos alquilil benzoicos con el DMAEMA se observa algo similar a lo anterior, hay una buena compatibilidad de ambos compuestos, probablemente se haya formado la sal entre ellos. Figuras 5.23-5.25

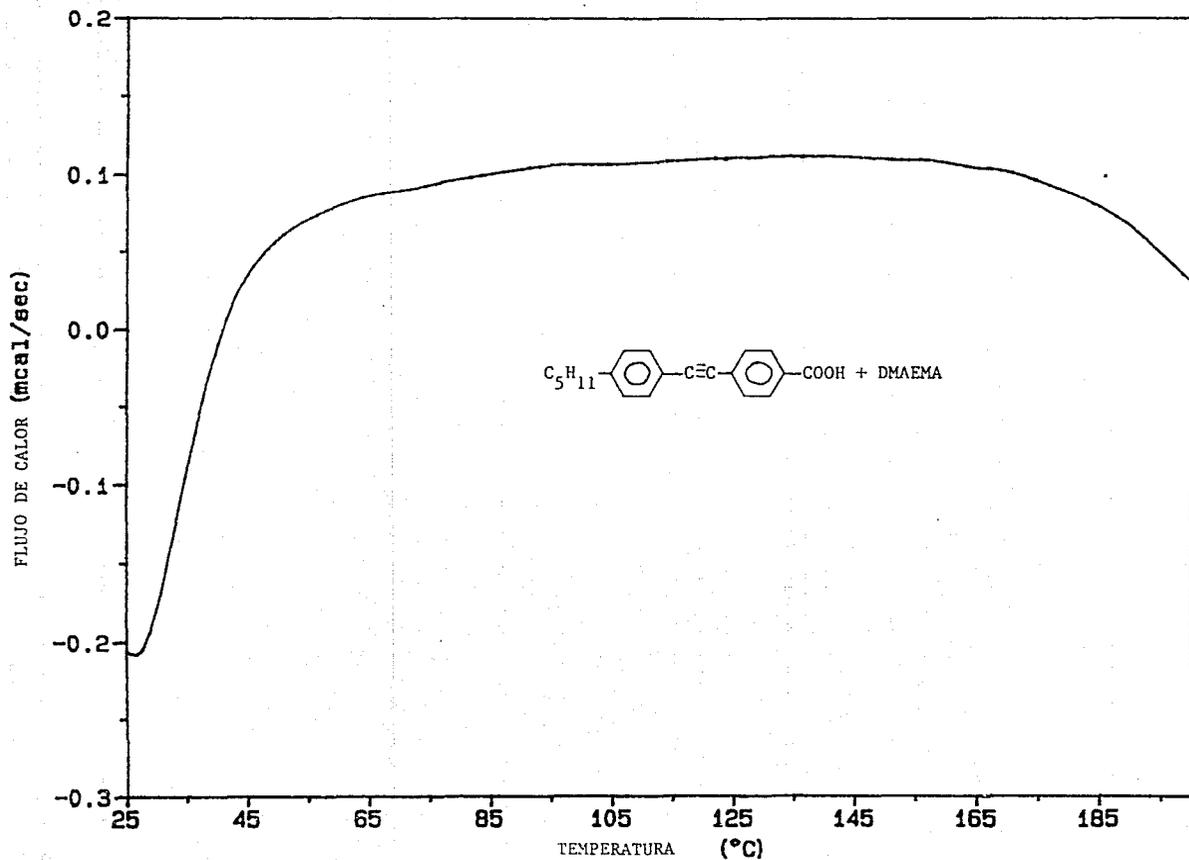
DSC

FIGURA 5.21

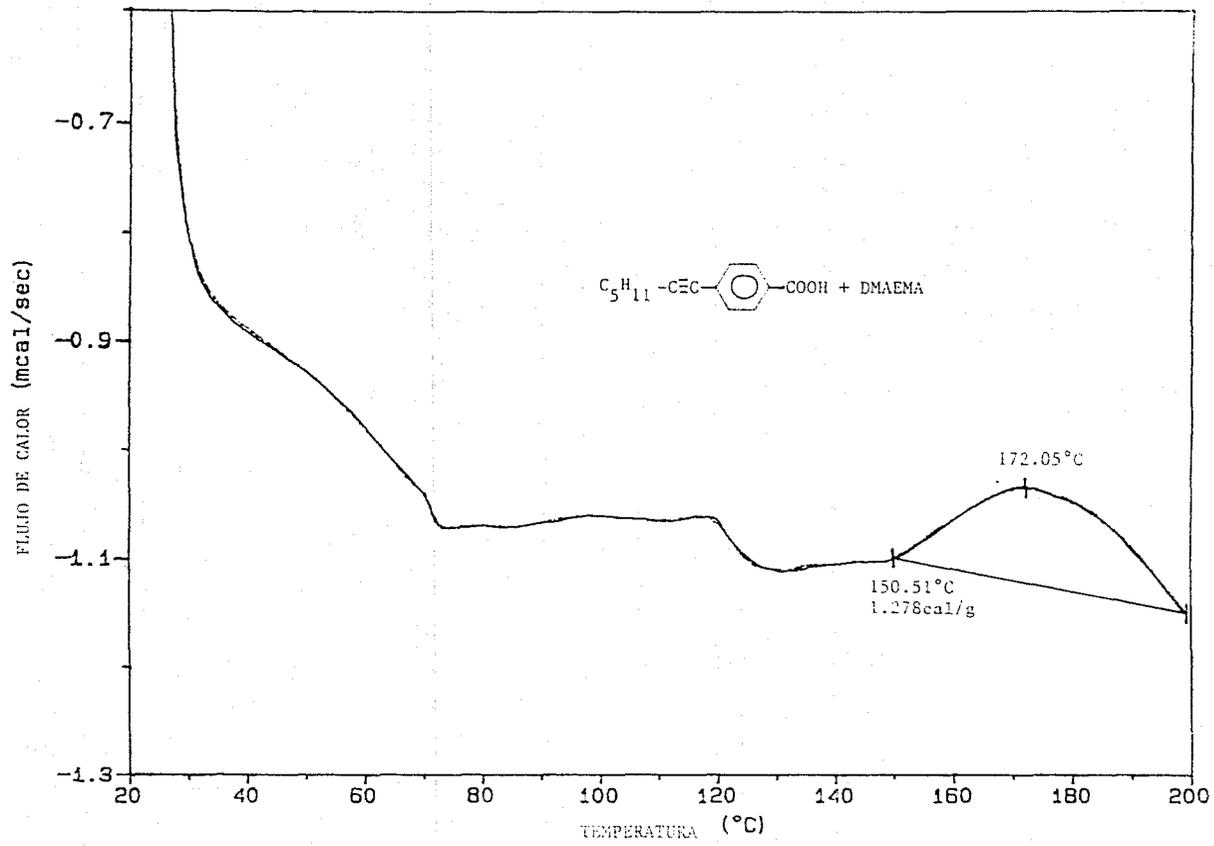


DSC

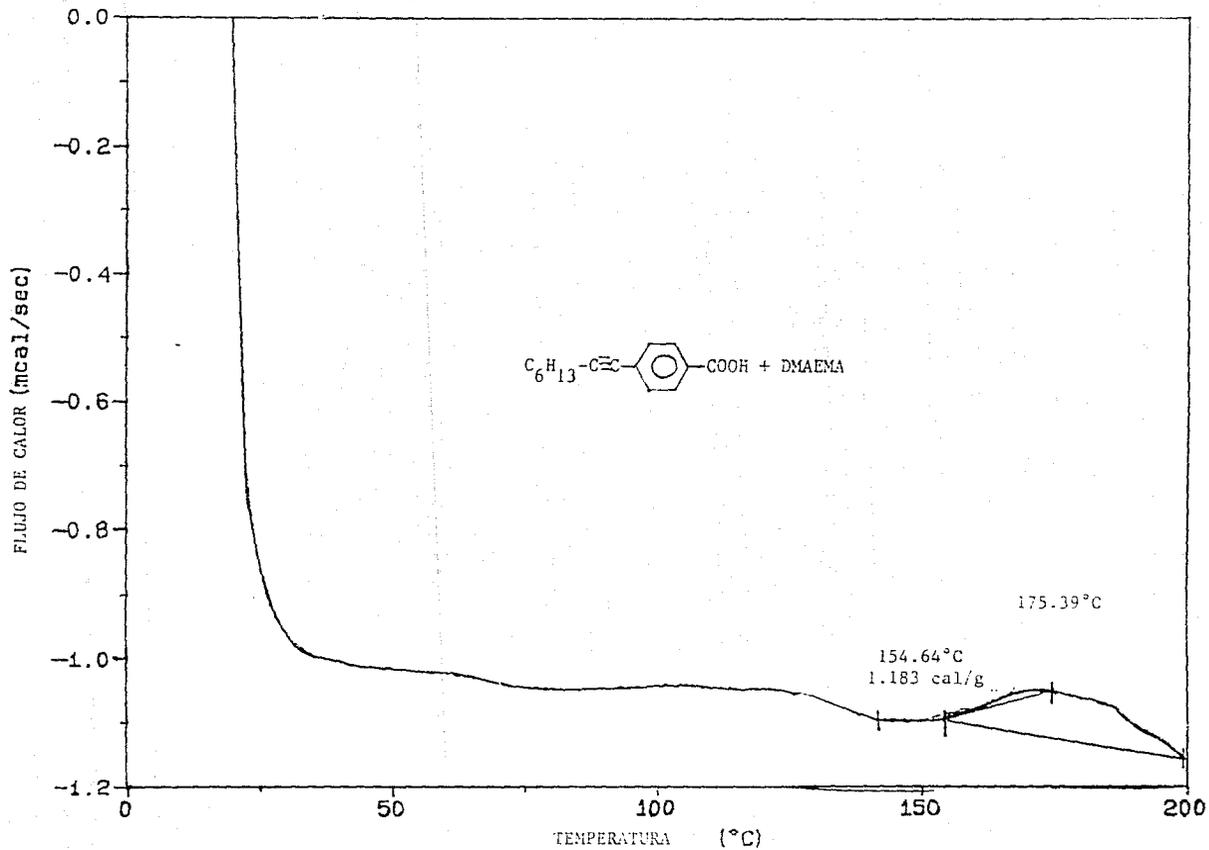
FIGURA 5.22



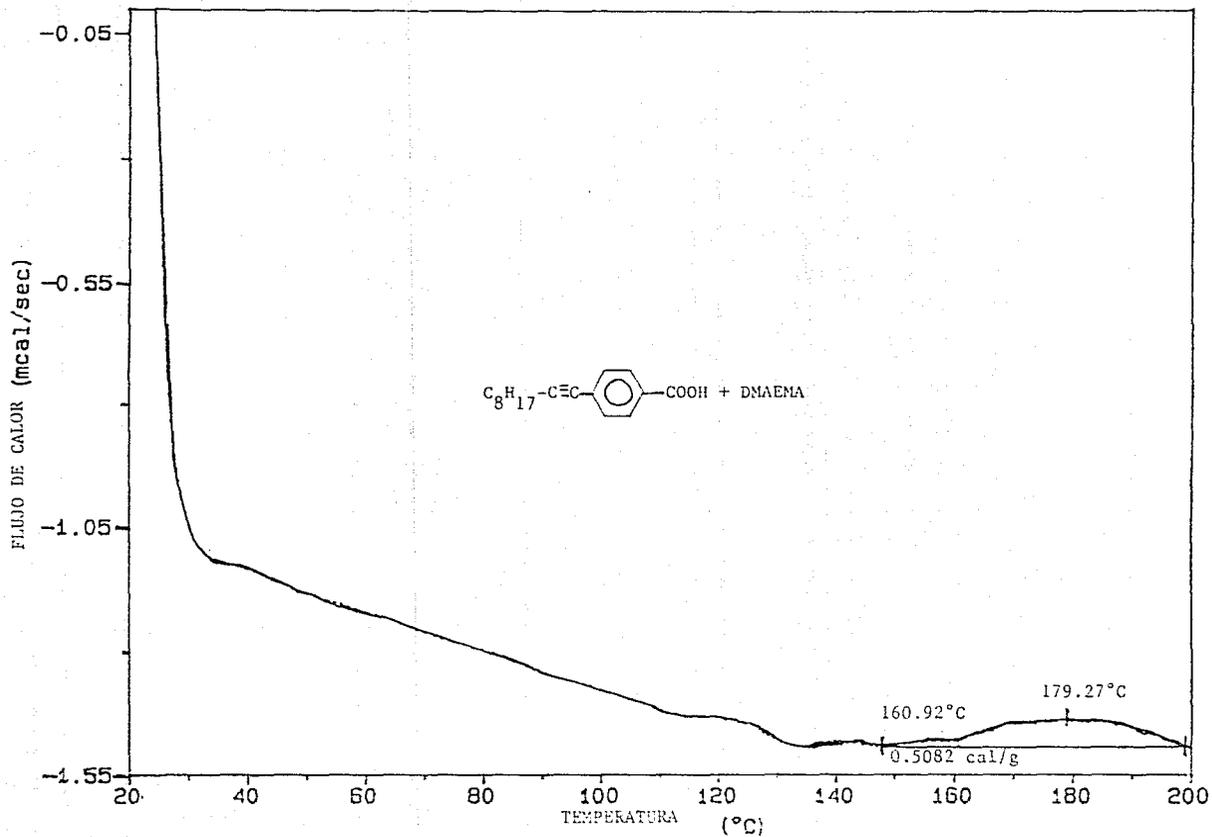
DSC  
FIGURA 5.23



DSC  
FIGURA 5.24



DSC  
FIGURA 5.25



## 5.5. MEZCLAS DE ACIDOS CON PVP

A continuación mostramos los resultados de los análisis de las mezclas de los 8 ácidos con la PVP utilizando como disolvente el n-propanol.

### 5.5.1. Punto de fusión

TABLA 5.5. Puntos de fusión de los sistemas de los ácidos con PVP.

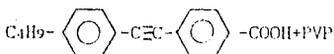
FORMULA	TEMPERATURA DE FUSION °C
$\text{CH}_3$ -  - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	182-210
$\text{C}_6\text{H}_7$ -  - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	184-198
$\text{C}_6\text{H}_9$ -  - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	178-195
$\text{C}_6\text{H}_{11}$ -  - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	180-190
$\text{C}_6\text{H}_9$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	≈170
$\text{C}_5\text{H}_{11}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	≈160
$\text{C}_6\text{H}_{13}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	≈151
$\text{C}_6\text{H}_{17}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -  - $\text{COOH} + \text{PVP}$	≈150

La temperatura de fusión de estos sistemas es mayor a la de los ácidos con el DMAEMA, esto nos hace pensar que hay mayor estabilidad térmica con la PVP.

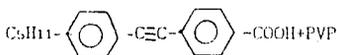
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

### 5.5.2. Microscopia óptica.

No se observaron las mezclas con los ácidos de cadena C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> debido a que estos ácidos, como ya se mencionó no forman mesofases, es decir, no son cristales líquidos.



Se observa una separación de fases a partir de los 125°C y aparecen microcristales que se separan de la mezcla. A los 203°C se da la formación de mesofases. A los 244°C se funden por completo los cristales. No se presenta miscibilidad del ácido con el polímero.



Se observa separación de fases a partir de los 130°C, los cristales formaron microcristales en forma de agujas. A los 192°C empieza la formación de mesofase. Se distingue el cristal líquido totalmente separado del polímero, los cristales flotan en éste. No hay miscibilidad del ácido con el polímero. Fotografía 5.4 a 5.6.



Se observa una mezcla amorfa, hay completa miscibilidad del ácido con el polímero, empieza a haber un reblandecimiento a partir de los 118°C y alrededor de los 170°C funde completamente. Se forma una mezcla homogénea y toma una coloración amarillo-ámbar. No se ve formación de mesofase.



Al igual que en el caso anterior, se observa una mezcla amorfa y homogénea, empieza a reblandecerse a partir de los 108°C y a los 160°C funde por completo. Hay una buena miscibilidad. No hay formación de mesofase. Toma una coloración amarillo-ámbar.

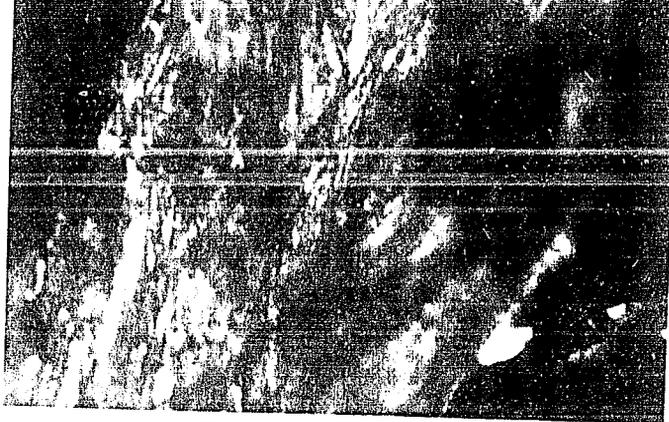


Fig. 1. Micrograph of a PVDF film prepared by the method of [1].

FIGURE 1. Micrograph of a PVDF film prepared by the method of [1].

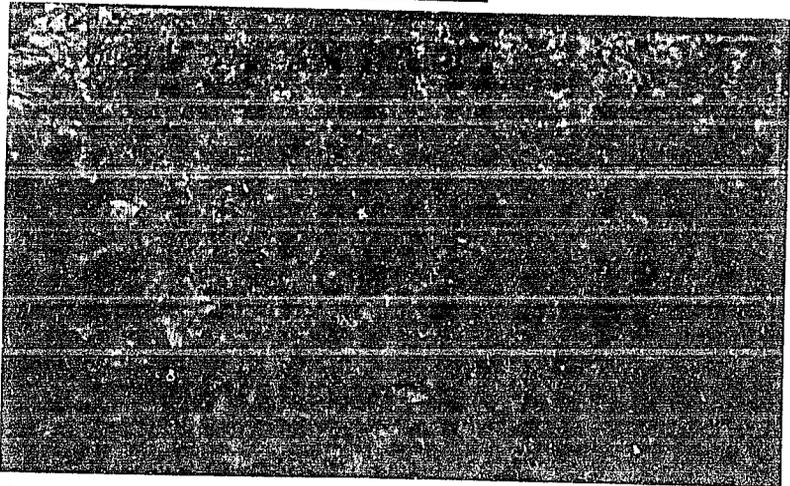


Fig. 2. Micrograph of a PVDF film prepared by the method of [1].



Fig. 3. Micrograph of a PVDF film prepared by the method of [1].

Fig. 4. Micrograph of a PVDF film prepared by the method of [1].



El comportamiento de esta mezcla es igual al de los casos anteriores, es decir, hay una mezcla amorfa y homogénea, el reblandecimiento empieza a los 127°C y termina de fundir a los 151°C. Su color final cambia de amarillo tenue a amarillo-ámbar.



Mezcla amorfa y homogénea, empieza a reblandecer a los 118°C y aproximadamente a los 150°C funde por completo. Hay una buena miscibilidad y su color final cambia de amarillo claro a café rojizo.

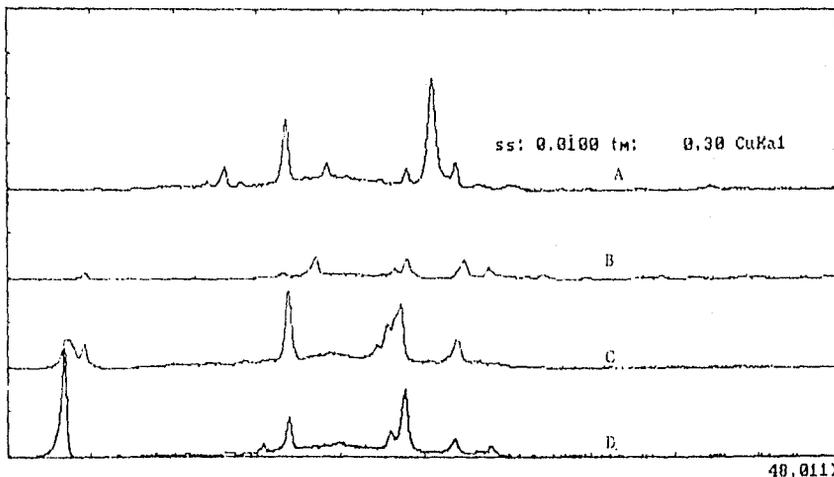
En los sistemas de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con la PVP no se observa una buena compatibilidad del sistema, lo cual probablemente se deba a que la PVP es una base débil, y quizá la formación de la sal no se da. La temperatura de la mesofase es menor que en los ácidos solos. Los compuestos están incorporados en una simple mezcla física.

En el caso de los ácidos alquil benzoicos con la PVP se observa un sistema homogéneo, cuyo reblandecimiento se va dando conforme se incrementa la temperatura. No hay formación de mesofase. El color de todos los compuestos cambia de amarillo a rojo fuerte, lo cual puede deberse a una polimerización de la triple ligadura.

### 5.5.3. Rayos X

Los ácidos p-alkil-p'-tolan benzoicos al combinarse con la PVP se comportan todos de manera muy similar, se formó una simple mezcla física, en donde el ácido conserva parte de su estructura cristalina. La posición de los picos que aparecen en éstos análisis no cambian con respecto a la posición que adoptaban cuando estaban los ácidos solos.

Los ácidos alquilil benzoicos con la PVP presentan el siguiente comportamiento: algunos (C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>) pierden toda su cristalinidad al mezclarse con el polímero. En cambio los de cadena C<sub>5</sub> y C<sub>8</sub> conservan un poco su cristalinidad a la temperatura de medición.



donde:

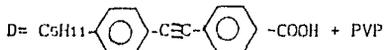
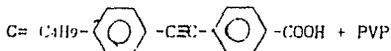
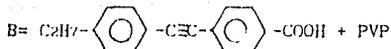
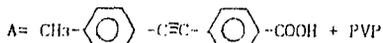
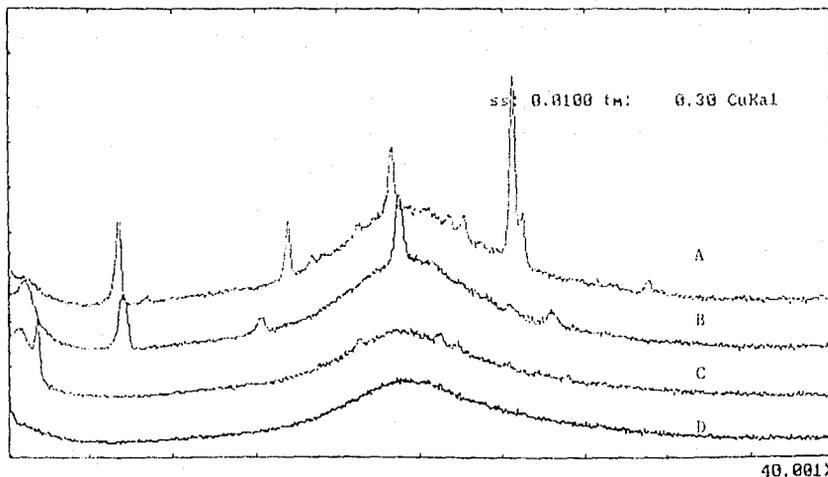


FIGURA 5.26 Espectros de rayos X. ácidos p-alkil-tolan-p'- benzoicos.



donde:

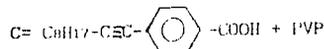
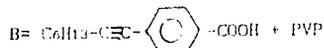
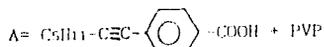


FIGURA 5.27 Espectros de rayos X de los ácidos alquiniil benzoicos.

#### 5.5.4. Termogravimetria

TABLA 5.6. Temperaturas de descomposición de los ácidos con PVP.

FORMULA	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION (°C)
CH <sub>3</sub> -  -C≡C-  -COOH+PVP	368.51
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -  -C≡C-  -COOH+PVP	373.03
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -  -C≡C-  -COOH+PVP	375.20
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -  -C≡C-  -COOH+PVP	378.27
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C≡C-  -COOH+PVP	377.45
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C≡C-  -COOH+PVP	378.85
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C≡C-  -COOH+PVP	384.50
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -C≡C-  -COOH+PVP	386.72

La temperatura de descomposición de todos estos compuestos es mayor a la de los sistemas ácido-DMAEMA, por lo que hay una mayor estabilidad térmica que en los casos anteriores. Figuras 5.28-5.29.

#### 5.5.5. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Las curvas de DSC de las mezclas de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con la PVP muestran que hay poca compatibilidad entre ellos, se ve un pico endotérmico que puede ser un reacomodo cristalino, posteriormente se ve un reblandecimiento y luego otro pico que indica el punto de fusión del ácido. Hay un solo termograma (figura 5.32) en donde se alcanza a observar la mesofase del cristal líquido dentro del polímero. Muy probablemente al ser la PVP una base más débil al DMAEMA, la interacción con los ácidos es muy inestable.

En general, podemos decir que no hay una buena compatibilidad, mas bien se da una separación de fases. Figuras 5.30-5.32

Los análisis de las mezclas de los ácidos p-alquil benzoicos con la PVP nos indican lo siguiente: en los cuatro casos se observa un pico pequeño endotérmico en el mismo intervalo de temperatura, entre 127-129 °C. que puede deberse a un reacomodo de los cristales. Posteriormente se observa un pico exotérmico el cual puede deberse a una posible polimerización de la triple ligadura. Otro hecho que apoya esta proposición es que la mezcla conforme se calienta se va poniendo de un color rojizo, lo cual es una característica típica de la polimerización de un acetileno. Figuras 5.33-5.36

FIGURA 5.28 Termogramas de los ácidos p-alquil-tolan-p' benzoicos con PVP.

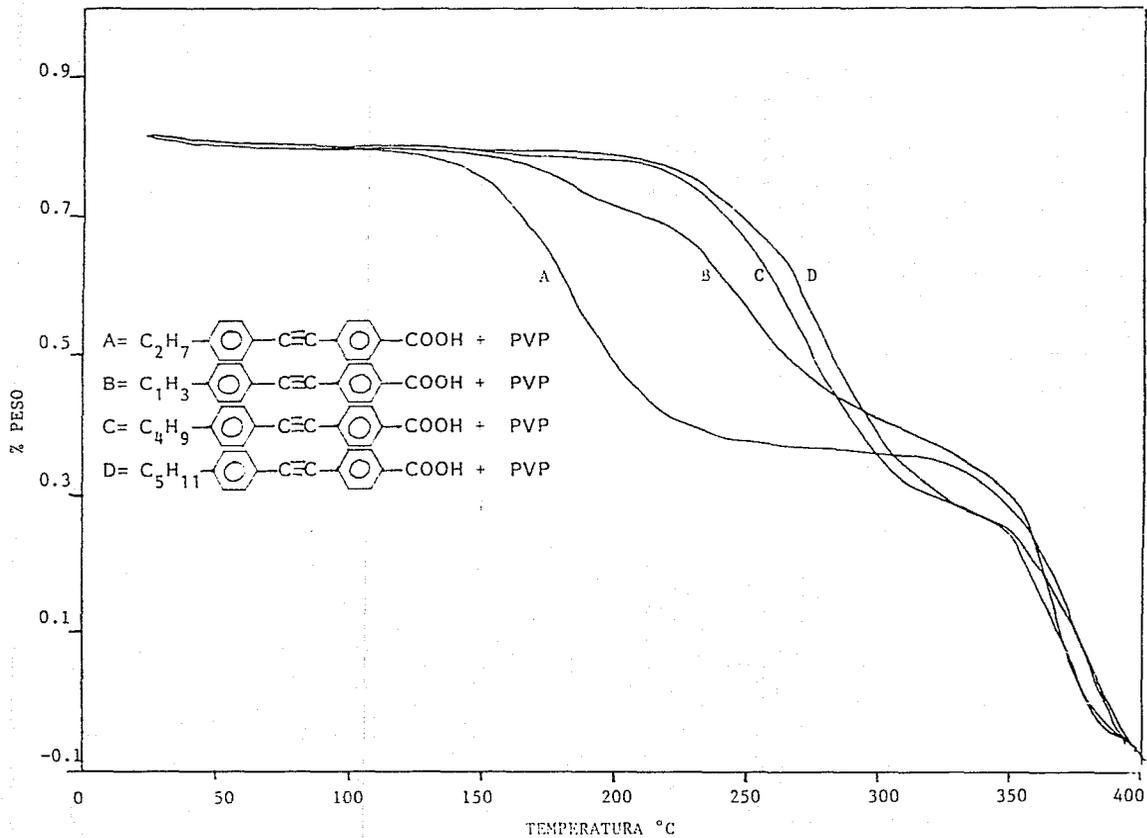
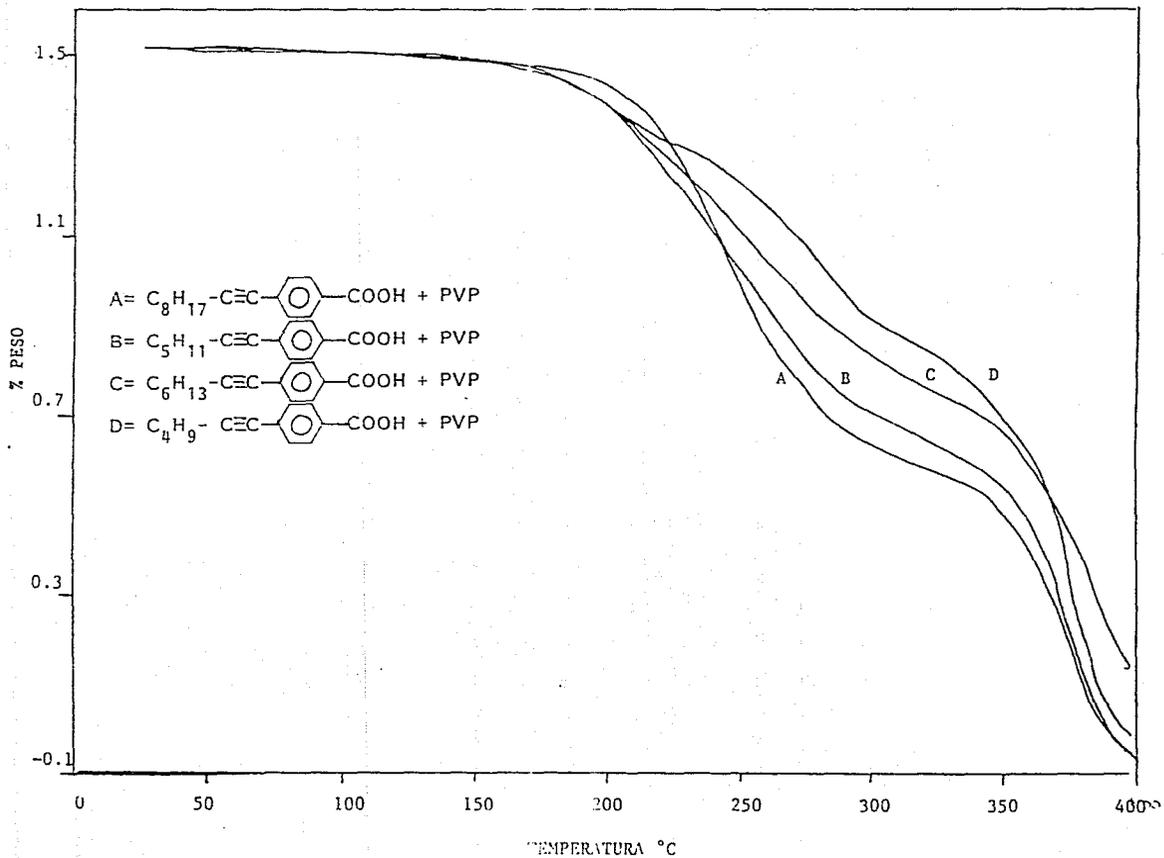
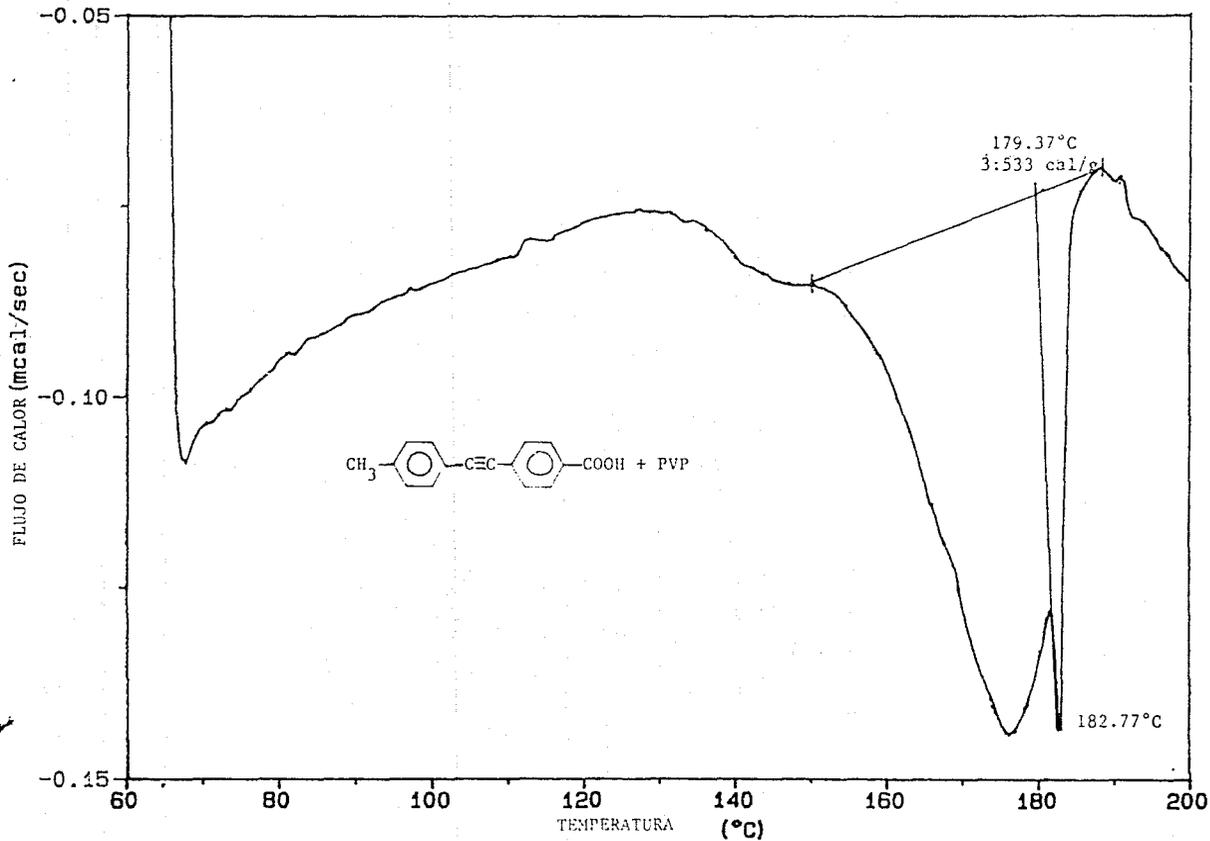


FIGURA 5.29 Termogramas de los ácidos alquil benzoicos.

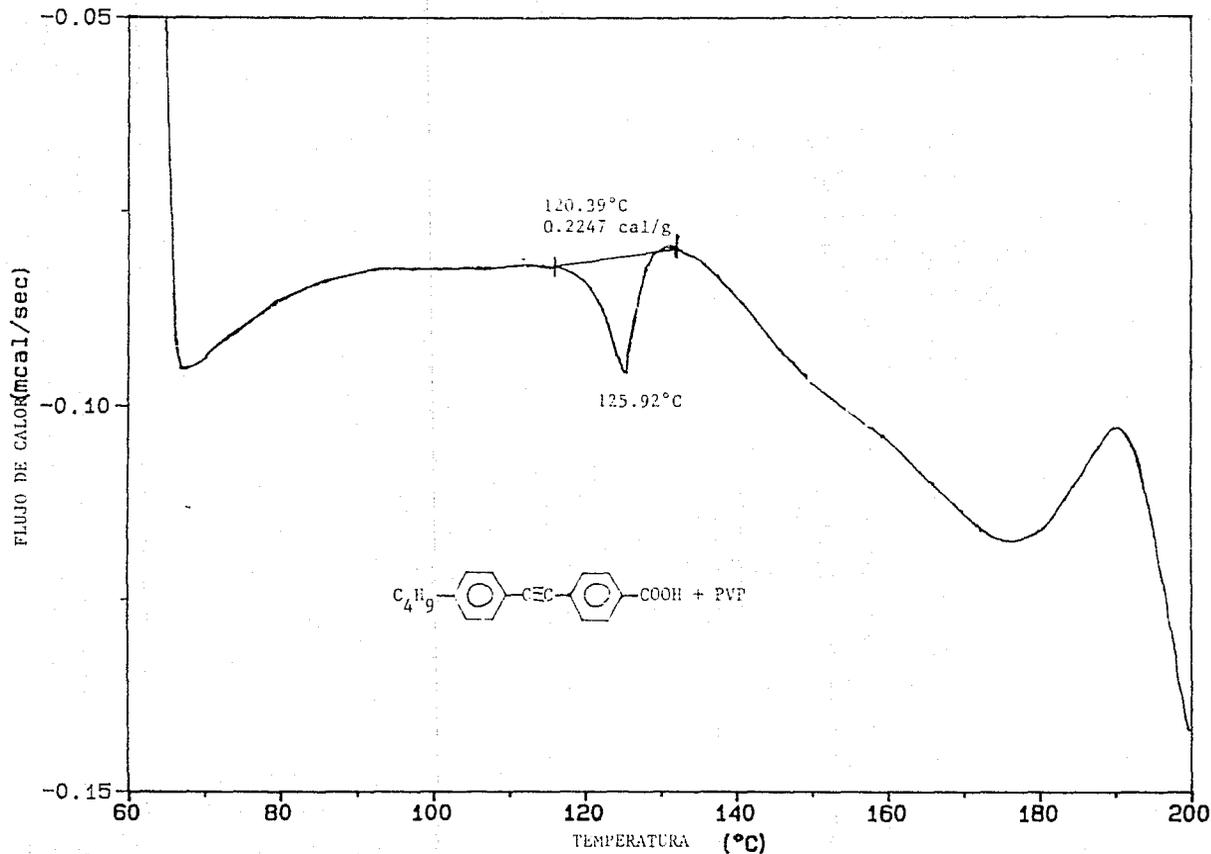


DSC

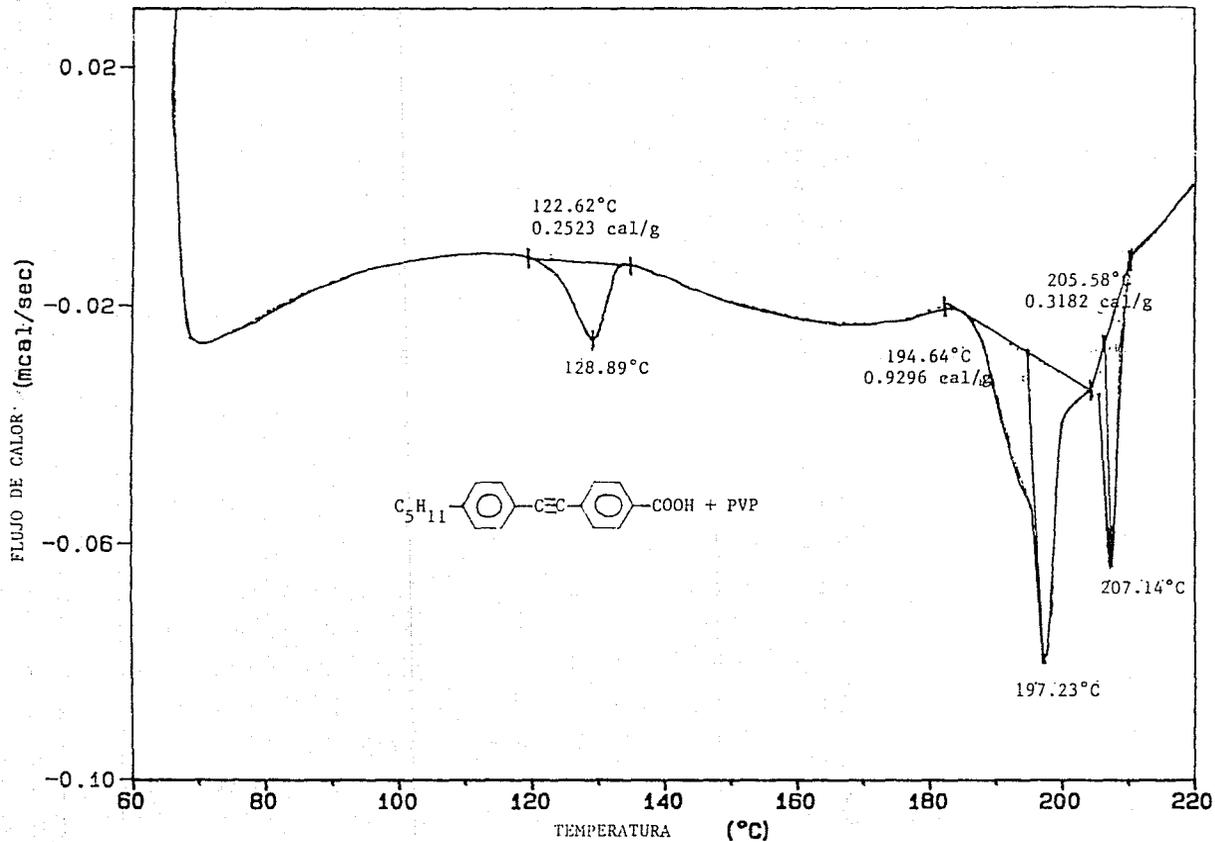
FIGURA 5.30



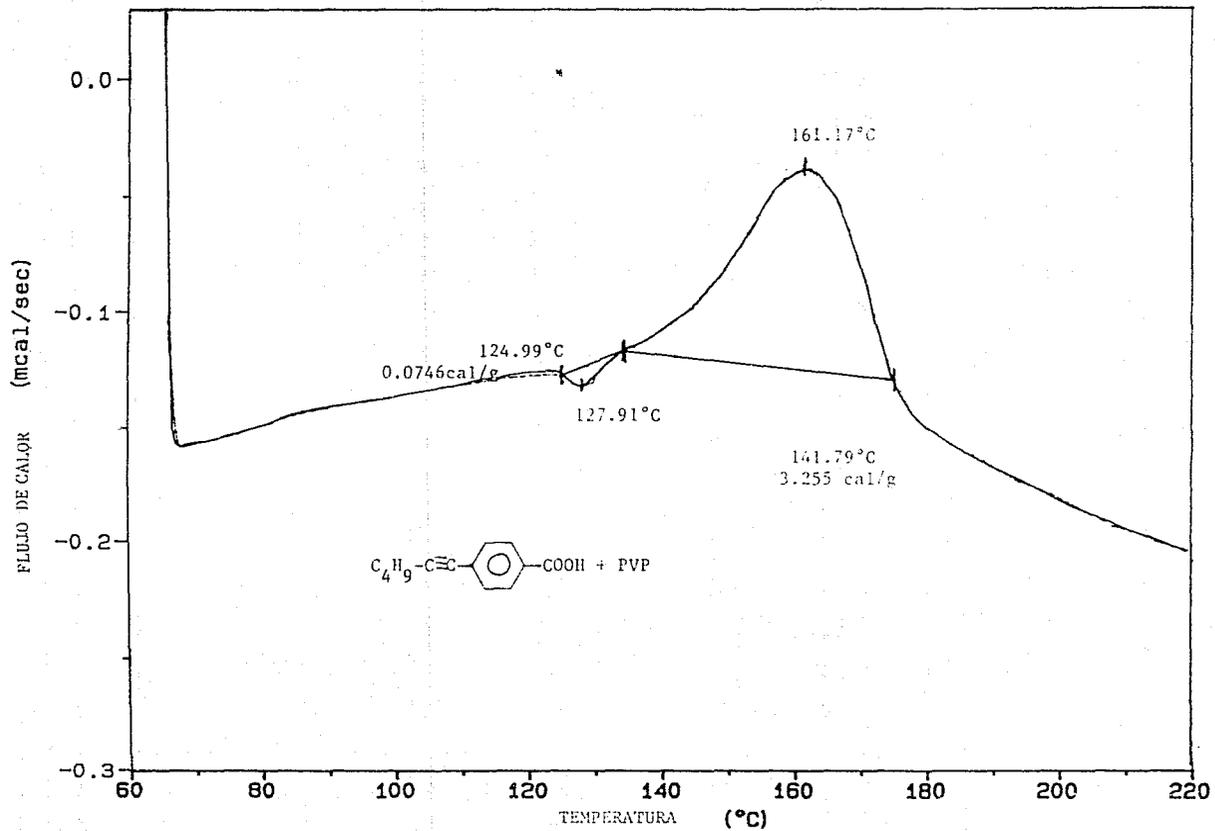
DSC  
FIGURA 5.31



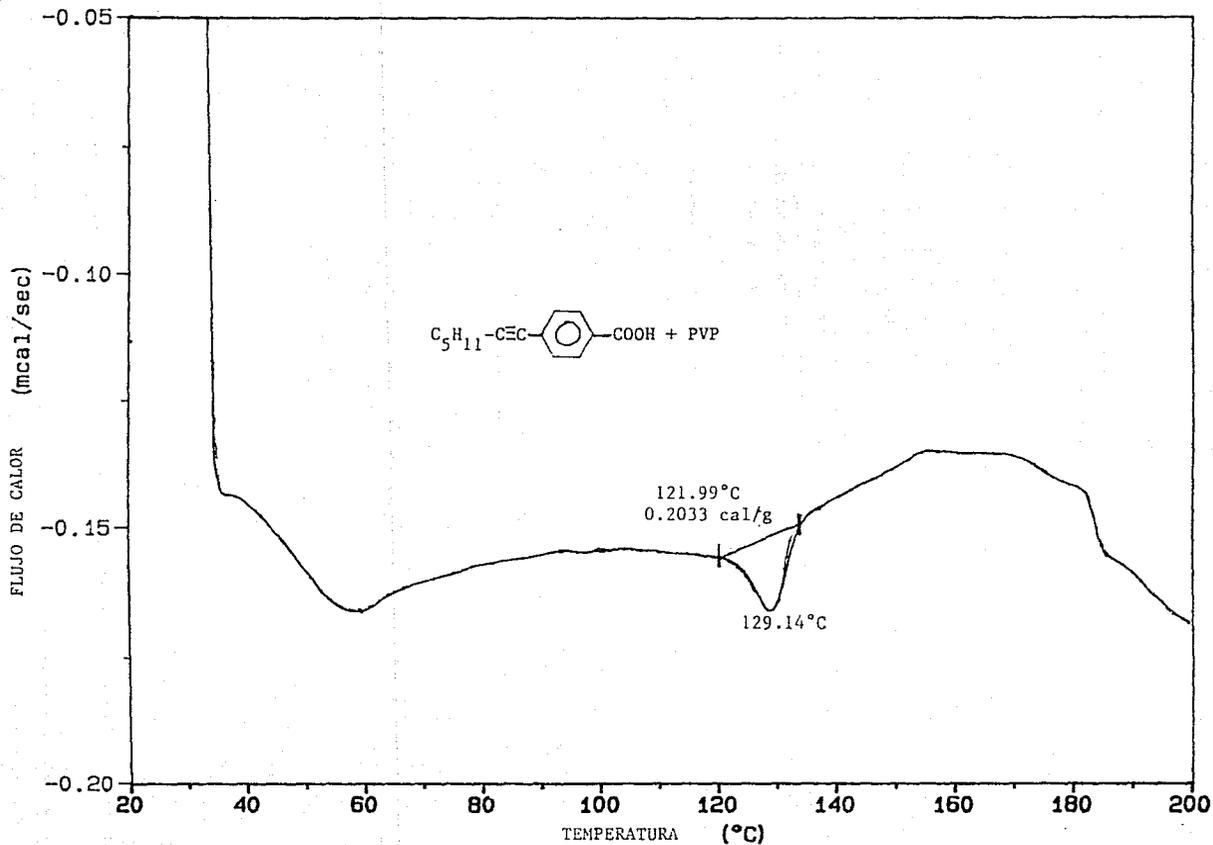
DSC  
FIGURA 5.32



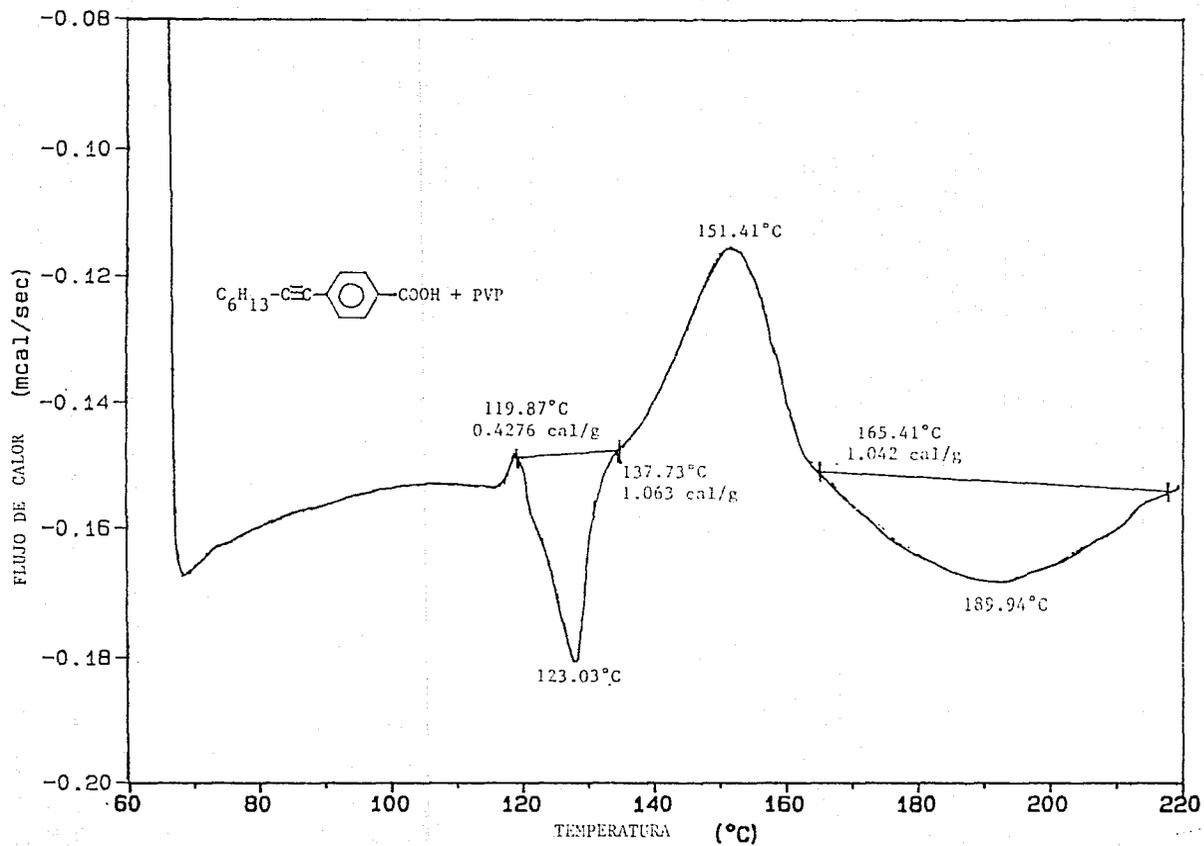
DSC  
FIGURA 5.33



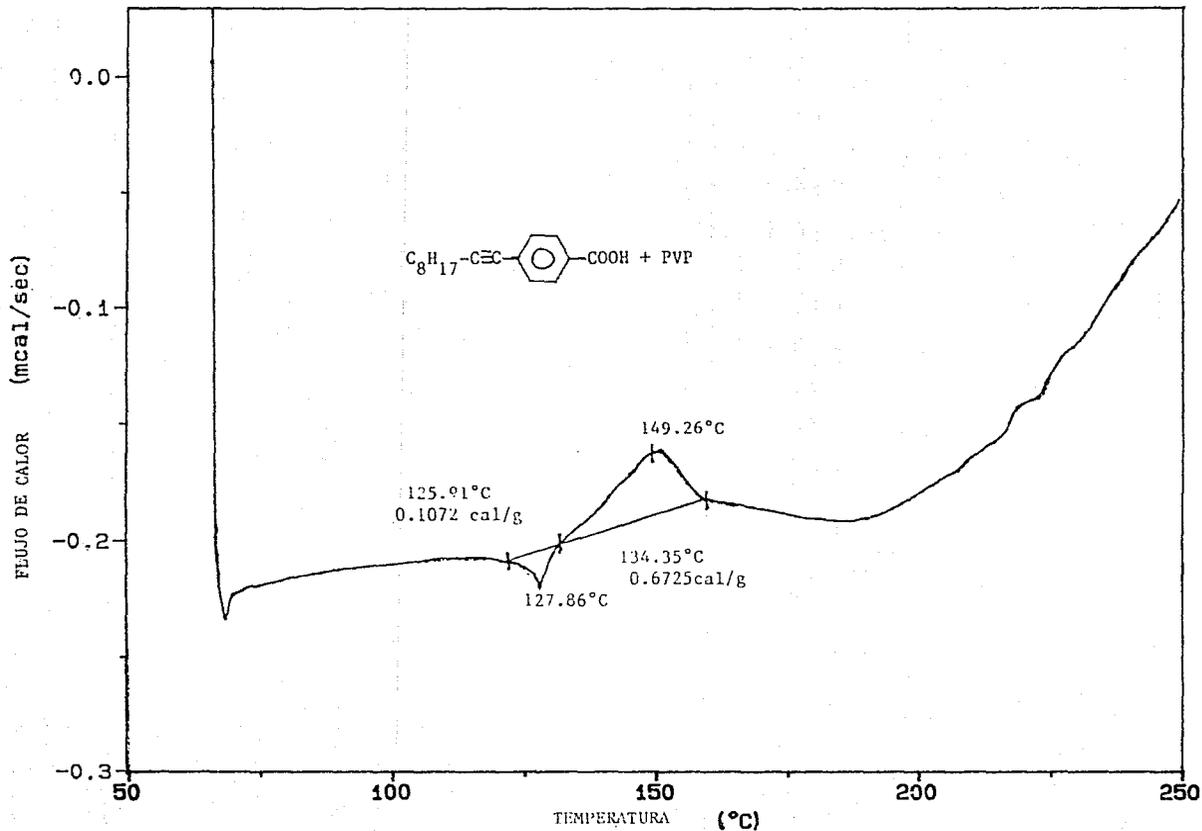
DSC  
FIGURA 5.34



DSC  
FIGURA 5.35



DSC  
FIGURA 5:36



## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES

Una vez analizados los resultados del presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

6.1. Se lograron sintetizar y caracterizar nuevos compuestos que presentan propiedades de cristal líquido.

6.2. Los ácidos de cadenas alquílicas mayores a tres átomos de carbono si presentan cristalinidad líquida.

6.3. Los ácidos p-alkil tolan-p'-benzoicos tienen una mesofase más amplia que los ácidos alquil benzoicos, lo cual se debe a que el grupo mesógeno de los primeros tiene un grupo aromático más que los segundos. Mientras mayor sea el grupo mesógeno, mayor será el intervalo de la mesofase.

6.4. Los sistemas de todos los ácidos con DMALMA son sumamente higroscópicos, lo cual puede ser causa de la gran miscibilidad que presentan estas mezclas ya que al formarse la sal y absorber agua, se convierten prácticamente en una solución, lo cual provoca que se pierda el comportamiento de cristal líquido.

6.5. Las combinaciones de los ácidos p-alkil-tolan-p'-benzoicos con la PVP son, contrario a las anteriores, poco miscibles, el ácido se encuentra dispersado en el polimero, lo mismo sucede con los ácidos alquil benzoicos con la PVP, aunque en menor grado, es decir, son ligeramente más miscibles.

6.6. La compatibilidad de los sistemas realizados en este trabajo son de comportamiento extremo, es decir, en un caso hay una gran compatibilidad, al grado de perderse la cristalinidad líquida, y en el otro caso, no hay ninguna compatibilidad, se observa una separación de fases, no hay ninguna miscibilidad en los sistemas de ácidos con PVP. Se sugiere buscar sistemas compatibles en un

punto intermedio.

6.7. Sería interesante trabajar con polímeros que puedan reticularse para tener sistemas dopados con una alta resistencia tanto al impacto como a la temperatura, lo cual implica que sean un soporte mejor para los cristales líquidos utilizados.

6.8. Los ácidos p-alquil-p'-tolan benzoicos presentan un buen comportamiento mesomórfico, sin embargo, la síntesis de estos compuestos es compleja, por lo que sería conveniente intentar buscar rutas de síntesis más sencillas.

6.9. Se observaron varias fases de cristales líquidos por microscopía óptica, y su interpretación será objeto de estudios posteriores.

- 1.- D. Dutta, H. Ruitwala, A. Kohli y R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(17), 1005(1990).
- 2.- A. A. Palwardhan y L. A. Belfiore, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 916(1988).
- 3.- W. Huh, R. A. Weiss y L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **23**(14), 779(1983).
- 4.- G. W. Smith y H. A. Waz, *Liq. Cryst.*, **3**(5), 543(1988).
- 5.- P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2142(1986).
- 6.- J. L. Castro, G. Guevara, L. Baños y T. Ogawa. *Polymer Journal*, **24**(3), 219 (1992).
- 7.- A. Miyamoto, H. Kikuchi, S. Kobayashi, Y. Morimura, y T. Kajiyama, *Macromolecules*, **24**, 39(1991).
- 8.- *Liquid Crystalline Polymers*.  
Report of the Committee on Liquid Crystalline Polymers.  
National Materials Advisory Board.  
National Academy Press, 1990.
- 9.- *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*.  
Peter J. Collings  
Princeton University Press, 1990.
- 10.- X. Weng, R. B. Meyer y D.L.D. Caspar. *Phys. Rev. Lett.* **63**(25) 2760 (1989).
- 11.- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*  
Vol. 11, 2nd. Ed. pp. 601-635.  
N. Y. John Wiley & Sons.
- 12.- A. W. Chow, S. P. Bitler, P. E. Penwell, D. J. Osbourne y J. F. Wolfe. *Macromolecules*, **22**(9) 3514(1989).
- 13.- H. Finkelman. *Liquid. Cryst. Polym.* **26**(9), 816(1987).
- 14.- F. Dowell, *J. Chem. Phys.* **91**(2), 1326(1989).
- 15.- J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427(1988).
- 16.- W. J. Jackson, Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **169**, 1989.
- 17.- A. Roviello y A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33** (19), 1976.
- 18.- E. T. Samulski en "Liquid Crystalline Order in Polymers",  
A. Blumstein, Ed. Academic Press, NY, 1978.
- 19.- M. Ballauff, *Phys. Chem.*, **90**, 1053(1986).

- 20.- B. R. Wu, I. L. West y J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, 62(9), 3925(1987).
- 21.- H. Finkelmann, "Synthesis Structure, and Properties of Liquid Crystalline Side Chain Polymers", en "Polymeric Liquid Crystals", A. Ciferri, W. R. Krigbaum y R. E. Meyer eds, Academic Press, NY, (1982).
- 22.- W. R. Krigbaum, H. J. Lader y A. Ciferri, *Macromolecules*, 13, 554 (1980).
- 23.- W. R. Krigbaum, A. Ciferri, J. Asrar, H. Toriumi y J. Preston, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 76, 142(1981).
- 24.- A.C.Griffin y S. J. Havens, *J. Polym Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 951 (1981).
- 25.- M. Rallauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, 4(1), 15 (1986).
- 26.- P. Meurisse, C. Noel, L. Mounerie and B. Fayolle, *Brit. Polym. J.*, 13, 55 (1981).
- 27.- B. Hahn, J. H. Wendorff, M. Portugall and H. Ringsdorf, *Colloid and Polymer Sci.*, 259, 875(1981).
- 28.- H. A. Vaz y G. P. Montgomery, Jr., *J. Appl. Phys.*, 65(12), 5043(1989).
- 29.- S. Antoun, R. W. Lenz y J. F. Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 19, 1901 (1981).
- 30.- C. Noel, J. Billard, L. Boslo, C. Friedrich, y C. Sraziello, *Polymer*, 25, 263 (1984).
- 31.- H. Finkelmann, J. Koldhoff y H. Ringsdorf. *Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 935, (1978).
- 32.- H. Finkelmann en *Polymer Liquid Crystals*, A. Blumstein, ed., ACS Symposium Series No. 74, 1978, p.22.
- 33.- H. Finkelman, H. Ringsdorf, W. Stiel y J. H. Wendorff in "Mesomorphic order in Polymers", A. Blumstein, ed., ACS Symposium Series No. 74, 1978, p.22.
- 34.- *Comprehensive Polymer Science. Volume 1 Polymer Characterization*. Colin Booth y Colin Price, Ed. Pergamon Press. 1989.
- 35.- A. Roviello y A. Sirigu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 13 (455), 1975.
- 36.- J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, y D. Ulrich, Ed., "Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers". Kluwer Academic Publishers, 1988.

37. - *Química Orgánica*  
Morrison y Boyd  
3a. edición  
Fondo Educativo Interamericano
38. - *Preparative Acetylenic Chemistry*  
2nd. Edition.  
Lambert Brandema  
Elsevier, (1958).
39. - *Organic Spectroscopy*  
William Kemp  
3rd. ed.  
W. H. Freeman and Company, NY.
40. - *Polymer Handbook*  
2nd. Edition  
I. Brandrup, E. H. Immergut, Editors  
John Wiley Press