



20
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
Z A R A G O Z A

SINTESIS DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN EL
GRUPO MESOGENO DE LA SERIE TOLANO
(CRISTALES LIQUIDOS) Y SU INJERTO CON
POLIETILENO POR MEDIO DE RADIACION GAMMA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
R U T H M E N D O Z A D I A Z

DIRECTOR: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
ASESOR TECNICO: DR. TAKESHI OGAWA MURATA

MEXICO, D. F.,
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

.1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"**

**JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA**

OF/082/031/96

C. Ruth Mendoza Díaz
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: Quím. Fernando A. Cantú Garza

Vocal: Dra. Guillermina Burillo Amezcua

Secretario: Quím. Yolanda García Rojas

Suplente: Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez

Suplente: Q.F.I. Ma. del Carmen Niño de Rivera O.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 9 de Diciembre 1996



Ing. Magín Enrique Juárez Villar
Jefe de la Carrera

A MI MADRE

Quien con su dedicación, amor, comprensión, siempre me ha ayudado a salir adelante. Quien en muchas ocasiones con desvelos y sacrificios me ayudó a salir de problemas, quien incondicionalmente me dio y dedicó mucho de ella misma, con todo amor y respeto a la mujer que más admiro: Taide.

A MI PADRE

Quien siempre me ha dado el ánimo, impulso y apoyo por continuar la carrera de la vida, dándome el consejo oportuno en cualquier circunstancia, y quien siempre ha creído en mí, con cariño y amor para tí Gilberto.

A MIS HERMANAS

Noemi, Raque y Miri, con quienes he pasado muchos momentos agradables, en quienes siempre encontré el apoyo y el consejo, con quienes he compartido alegrías y tristezas, y de quienes he aprendido, a ellas con mucho cariño.

"Todo lo que te viniere a la mano para hacer, hazlo según tus fuerzas; porque en el sepulcro, adonde tú vas, no hay obra, ni industria, ni ciencia, ni sabiduría. Porque Jehová da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia."

Eclesiastés 9:10, Proverbios 2:6

La Biblia

A MI DIOS TODOPODEROSO

Quien me ha dado la vida, la felicidad, me ha dado todo. Y ahora me ha permitido conocer una pequeña parte de su gran ciencia.

A TI ROB

Que con tu amor y paciencia me has ayudado a madurar, a enfrentar dificultades, porque en cada momento estás a mi lado y me demuestras tu amor incondicional en todo, a tí amado Rob.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Guillermina Burillo por su gran apoyo, paciencia, porque es una persona muy especial de la cual he aprendido mucho.

Al Dr. Takeshi Ogawa por el asesoramiento prestado, y sus valiosas aportaciones a este trabajo.

A la Maestra en C. Ma. del Pilar Carreón Castro, por su apoyo en la determinación de los espectros de Infrarrojo así como análisis térmicos y por ser una linda persona.

A la Q. Carmen Vázquez, por su ayuda en la determinación de los análisis térmicos.

A la I.Q. Leticia Baños, por su colaboración en la determinación de los difractogramas de Rayos X.

Al I.Q. Emilio Bucio, por su constante apoyo en el laboratorio, así como en la determinación de IR.

A la Q. Carmen Leticia P. Ledesma, en la determinación de IR.

Al Físico Epifanio Cruz, por su colaboración en la radiación de las ampollas en el Gamma Beam.

Al Sr. Saul Trujillo, como laboratorista del laboratorio de Macromoléculas, quien con su gran entusiasmo y apoyo agilizó el trabajo.

Al Sr. Salvador Ham por su colaboración en el soplado de vidrio.

A Bertha Milla, por facilitarme el material requerido para laborar.

Un agradecimiento especial a Alfredo por facilitarme el material de cómputo.

A todas aquellas personas amigos, familiares, compañeros de estudios, maestros, etc., que de alguna forma han intervenido en mi desarrollo intelectual así como espiritual.

Agradezco a la DGAPA por haberme otorgado una beca para realizar esta Tesis.

Esta Tesis forma parte del proyecto de investigación:

DGAPA: IN102195 "Formación de Películas Poliméricas de Cristales-Líquidos, por medio de injerto".

INDICE

Resumen	I
Introducción	II
Objetivos	VII
Hipótesis	X
CAPITULO I GENERALIDADES	1
I.1 Qué es un Cristal Líquido	1
I.2 Estructura molecular de Cristales Líquidos	2
I.3 Interacción molecular	4
I.4 Clasificación	6
I.4.1 Cristales Líquidos Liotrópicos (CLL)	7
I.4.2 Cristales Líquidos Termotrópicos (CLT)	7
I.4.2.1 CLT Esméticos	8
I.4.2.2 CLT Nemáticos	9
I.4.2.3 CLT Colestéricos	10
I.5 Injertos copoliméricos	11
CAPITULO II APLICACIONES DE LOS CRISTALES LIQUIDOS	16
II.1 Cristales Líquidos Colestéricos	17
II.2 Cristales Líquidos Nemáticos	17
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
Material, equipo y reactivos	24
III.1 Síntesis de Cristal Líquido Vinílico	26
III.1.1 Preparación de cloruro de p-bromobenzoilo	28

III.1.2 Esterificación del cloruro de acilo	31
III.1.3 Formación del compuesto toloano (Acoplamiento)	34
III.1.4 Formación de Cristal Líquido Vinílico	37
III.2 Síntesis del Cristal Líquido $C_7H_{15} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COO(CH}_2\text{)}_{12}\text{OH}$	40
III.3 Copolimerización de Injerto por Radiación Gamma (γ)	41
III.3.1 Pruebas de Copolimerización. Esterificación	41
III.3.1.1 Método Directo Sólido-Líquido	43
III.3.1.2 Método Directo Sólido-Vapor	47
III.4 Copolimerización de Cristales Líquidos-Polietileno	50
III.4.1 Ruta directa de síntesis de injerto entre Cristal Líquido Vinílico y Polietileno	50
III.4.2 Segunda ruta sintética. Esterificación de los Cristales Líquidos	51
CAPITULO IV RESULTADOS	54
IV.1 Síntesis de Cristales Líquidos	54
IV.1.1 Ester $BrC_6H_4COO(CH_2)_{12}OH$	55
IV.1.2 Preparación de los Tolanos	57
IV.1.2.1 Compuesto $C_7H_{15} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COO(CH}_2\text{)}_{12}\text{OH}$	57
IV.1.2.2 Compuesto $C_7H_{15} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COO(CH}_2\text{)}_{12}\text{OH}$	62
IV.1.3 Cristal Líquido Vinílico $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CO(CH}_2\text{)}_{12}\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	63
IV.2 Resultados de copolimerización por Injerto de Radiación gamma	67
IV.2.1 Pruebas de copolimerización. Esterificación	67
IV.2.1.1 Método Directo Sólido-Líquido. Injerto de polietileno-éster metílico	68
IV.2.1.2 Método Directo Sólido-Vapor. Injerto polietileno-ésteres (metílico, propílico, heptílico, decilico)	74
IV.2.2 Copolimerización de Cristales Líquidos-polietileno	83

IV.2.2.1 Ruta directa. Injerto de Cristal Líquido Vinílico con el polietileno	83
IV.2.2.2 Ruta sintética de injerto por medio de la esterificación de los Cristales Líquidos	85
IV.2.3 Algoritmos de cálculo	91
CAPITULO V CONCLUSIONES	93
APENDICES	97
Apéndice A. Métodos de caracterización	98
Apéndice B. I. Purificación de reactivos y disolventes	100
II. Equipo de purificación y separación	101
Apéndice C. Propiedades físicas de sustancias empleadas	106
BIBLIOGRAFIA	107

RESUMEN

Se realizó la síntesis de tres compuestos que en su estructura molecular contienen un grupo mesógeno de la serie toloano: $R_1 - C \equiv C - R_2$.

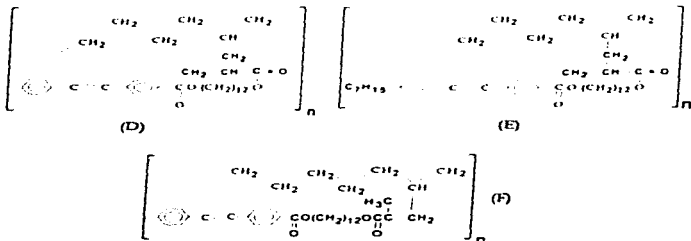
Cuando $R_1 = H$ y $R_2 = COO - (CH_2)_{12}OH$ (A)

Cuando $R_1 = C_7H_{15}$ y $R_2 = COO - (CH_2)_{12}OH$ (B)

Cuando $R_1 = H$ y $R_2 = COO - (CH_2)_{12} - OOC - C(CH_3) = CH_2$ (C)

Los compuestos A y C presentaron características de cristales líquidos a diferencia del compuesto B.

Posteriormente se sintetizaron copolímeros por medio de radiación gamma (fuente de Cobalto-60), entre polietileno de baja densidad y los tres compuestos anteriores. Las estructuras respectivas son:



El copolímero (D) sí se logró realizar, sin embargo las propiedades del cristal líquido se pierden. El copolímero (F) no se logró sintetizar.

El copolímero (E) presenta características tanto del polietileno como del cristal líquido, alcanzando con ello el objetivo general, que fue el sintetizar un injerto copolimérico entre el polietileno y un cristal líquido de la serie toloano, conservando las propiedades de ambos componentes.

INTRODUCCION

Las características tan especiales en los cristales líquidos, les confiere actualmente un uso muy importante dentro de diversos campos de la investigación, siendo uno de los más importantes la Opto-Electrónica. Los Cristales-Líquidos se utilizan ampliamente en pantallas controladas eléctricamente (LCD) en relojes, calculadoras, etc.

A pesar de las excelentes características de los Cristales-Líquidos, estos presentan problemas tecnológicos de procesamiento, debido a que su intervalo de acción (la mesofase) es líquida; es por ello que se han venido realizando estudios en los cuales se trata de dispersar el Cristal-Líquido en una matriz polimérica sólida, con lo cual se pretende procesar de una forma más sencilla los Cristales-Líquidos ya sea en forma de cubiertas, películas o fibras.

Aunque existen estudios acerca de sistemas de micropartículas de Cristales-Líquidos dispersados homogéneamente en una película, no existen estudios sobre la síntesis de películas poliméricas cubiertas por capas de Cristal-Líquido. Este sistema se podría lograr por medio del injerto de un Cristal-Líquido que contenga un grupo vinílico (el cual en el presente trabajo es sintetizado), a una película polimérica que en este caso es el polietileno de baja densidad, por medio de radiación gamma. Con ello se desea obtener un material ya procesado en forma de película tanto con propiedades del polímero (polietileno) como con las del Cristal-Líquido sintetizado.

Este tipo de películas es algo novedoso, implicando una aplicación potencial, ya que se podrían usar en pantallas, grabado de memoria, etc., como fibras, cubiertas o películas.

Por lo anteriormente expuesto, el Instituto de Ciencias Nucleares junto con el Instituto en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México realizan proyectos

enfocados al desarrollo de rutas sintéticas de Cristales-Líquidos, así como experimentación de injertos de cristales-líquidos en matrices poliméricas por medio de radiación gamma.

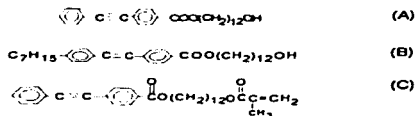
El contenido particular del Trabajo de Tesis, ha sido primeramente la síntesis de Cristales-Líquidos del tipo metacrilato que contienen el grupo mesógeno de la serie Tolano: $R_1 - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{O}) - R_2$, y su caracterización por medio de técnicas especiales. En segundo término, injertar los compuestos sintetizados en polietileno (de baja densidad producido por PEMEX) por medio de radiación gamma.

Específicamente, en el Capítulo I se describen las características generales de los cristales líquidos, así como definiciones útiles para comprender el desarrollo experimental de la copolymerización de los cristales líquidos con el polietileno.

El Capítulo II expone la importancia que tienen los cristales líquidos al ser aplicados en el campo de la Opto-Electrónica, explicando el funcionamiento general de las pantallas de relojes digitales, de computadores, etc., que tan comúnmente utilizamos.

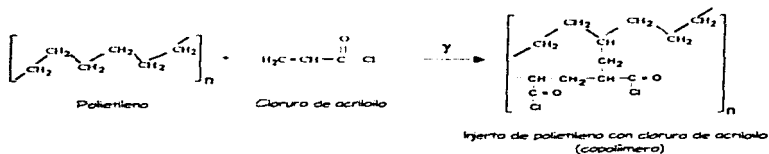
El Capítulo III es el desarrollo experimental, que en general, se divide en tres partes:

1. Síntesis de cristales líquidos

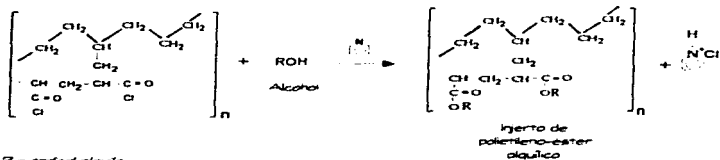


2. Pruebas de síntesis de copolímeros de injertos entre polietileno y alcoholes para encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para el posterior injerto entre los cristales líquidos y el polietileno. La secuencia de reacciones que representa esta sección son las siguientes:

a) Reacción de copolymerización por medio de radianción gamma

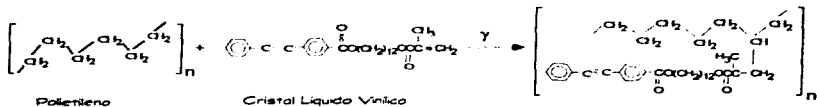


b) Esterificación



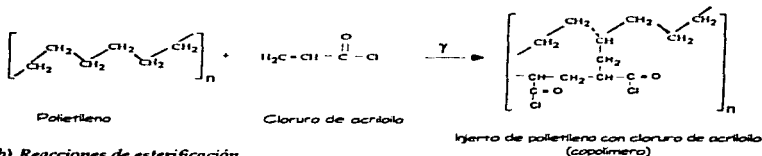
3. Copolymerización de los cristales líquidos sintetizados en la primera parte con el polietileno como matriz polimérica por dos rutas sintéticas. La secuencia de reacciones efectuadas nos puede dar el panorama general de los dos procesos llevados a cabo:

I. Reacción directa entre el Cristal Líquido Vinílico (C) y el polietileno por radiación gamma.



II. Esterificación de los cristales líquidos

a) Reacción de copolimerización por medio de radiación gamma

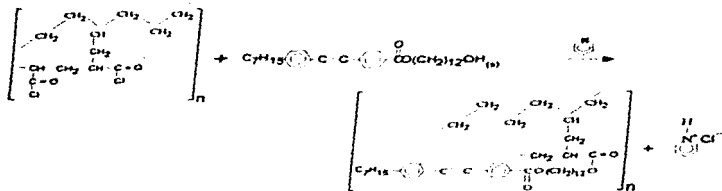


b) Reacciones de esterificación

- cristal líquido (A):



- cristal líquido (B):



En el Capítulo IV se presentan los resultados de las pruebas de caracterización obtenidos en el desarrollo experimental, así como el análisis de los mismos.

El Capítulo V bosqueja las conclusiones finales del trabajo realizado.

Además, se presentan tres apéndices en donde se explica de forma breve los diferentes métodos de caracterización utilizados (Apéndice A), purificación de reactivos y disolventes, equipo de purificación y separación (Apéndice B), así como propiedades físicas de los compuestos empleados (Apéndice C).

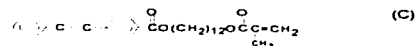
OBJETIVOS

Objetivo general:

Obtener películas flexibles de polietileno que contengan en su superficie una capa de injerto de cristales líquidos de la serie toiano (R_1 , R_2) $C=C$ (R_3 , R_4) unida directamente al polímero, conservando tanto las propiedades de los cristales líquidos injertados como del polietileno.

Objetivos particulares:

- Realizar la síntesis de los siguientes compuestos que contienen grupo mesógeno de la serie toiano (Cristales Líquidos).



- Efectuar la caracterización de los compuestos respectivamente, por medio de las siguientes técnicas:
 - Espectroscopía de Absorción de Infrarrojo (IR)
 - Análisis Elemental
 - Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
 - Análisis Termogravimétrico
 - Microscopía de Luz Polarizada con platina de calentamiento
 - Análisis de Difracción de Rayos X
- Realizar el injerto de copolimerización entre el compuestos C y el polietileno, de forma directa por medio de radiación gamma.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 Qué es un Cristal Líquido

Es bien sabido que los compuestos sólidos cambian a su fase líquida cuando les es aplicado calentamiento, alcanzando entonces su temperatura de fusión, denominada punto de fusión. En ellos, las fuerzas que mantienen la estructura cristalina del material, son vencidas de forma simultánea, propiciando con ello que todas las moléculas se muevan libremente. Los cristales-líquidos, a diferencia de los compuestos ordinarios, no funden directamente a la fase líquida, sino que pasan a través de un estado en el que fluyen como líquidos pero mantienen la estructura ordenada de un cristal, este estado, se conoce como **mesofase** o **fase mesomórfica**.

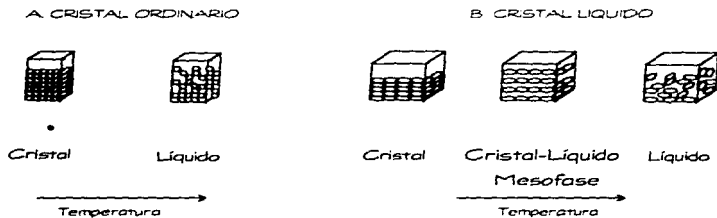


Figura 1.1 Diferencia entre un compuesto ordinario y un Cristal-Líquido al aplicar calentamiento.

En un cristal ordinario, las moléculas en la fase sólida presentan un ordenamiento preciso, y si les aplicamos calentamiento hasta llegar a su punto de fusión, las

moléculas del líquido que se formará mantendrán entonces un desorden estructural, este fenómeno se representa en la Figura 1.1.a. Por otra parte en un compuesto Cristal-Líquido, el proceso de fusión involucra dos o más etapas que tienen lugar a temperaturas diferentes. En la fase sólida de estos materiales, algunas de las fuerzas responsables de la estructura son mucho más fuertes que otras, por lo que las moléculas están sujetas estrechamente en forma de capas u hojas, pero existe atracción débil entre una y otra capa. En la primera etapa de fusión, la temperatura resulta suficientemente alta para separar las capas entre sí pero no es lo suficientemente elevada para romper las capas en moléculas individuales como ocurriría en los compuestos normales. En esta etapa (*mesofase*), las capas están libres para deslizarse unas sobre otras, y es entonces cuando el material se vuelve fluido, sin embargo, las moléculas que aún están unidas y ordenadas, mantienen propiedades características de cristal, esta transición de fases se observa en la Fig. 1.1.b.

La *mesofase* es el resultado de un orden orientacional de las moléculas constituyentes. El orden que guardan los Cristales-Líquidos es mediante esqueletos moleculares elongados, estrechos y relativamente rígidos, dando un alto grado de orientación y paralelismo entre sí, tomando una forma semejante a la de una varilla, como se verá posteriormente.

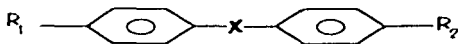
1.2 Estructura molecular de Cristales Líquidos

Todos los Cristales-Líquidos, reúnen ciertas características comunes, son moléculas largas, angostas, y presentan cierta asimetría. Pueden presentarse en forma de barras o bien de discos.



Figura 1.2 Presentación de las moléculas de Cristal Líquido.

Los compuestos que se comportan como Cristales-Líquidos, poseen la estructura general siguiente:



En donde:

X Grupo Mesógeno.

Son grupos químicos rígidos y cuando contienen dobles o triples enlaces se favorece la distorsión electrónica. Son sustancias capaces de formar una mesofase después de fundirse. El grupo mesógeno une a los anillos de benceno los cuales a su vez están unidos a uno o dos grupos flexibles (R_1 y R_2). En la Tabla 1.1 se muestran los Grupos Mesógenos con la serie respectiva a la que corresponden.

R_1 Puede ser cadena larga de alquilo ($-C_nH_{2n+1}$), de alcoxi ($-OC_nH_{2n+1}$), de acil ($-OOC_nH_{2n+1}$), etc.

R_2 Grupo que facilite la cristalización, como el carboxilo ($-COOH$).

Grupo mesógeno	Nombre de la serie	Fórmula general
- CH=N -	Bases de Schiff	$R_1 - CH=N - R_2$
- N=N -	Compuestos diazo	$R_1 - N=N - R_2$
- CH=CH -	Estilbenos	$R_1 - CH=CH - R_2$
- C≡C -	Tolanos	$R_1 - C \equiv C - R_2$
- COO -	Esteres	$R_1 - \overset{O}{\parallel} C - R_2$
- - -	Bifenilos	$R_1 - - - R_2$

Tabla 1.1 Grupos mesógenos que se encuentran presentes dentro de la estructura de los Cristales Líquidos.

1.3 Interacción molecular

A diferencia de moléculas tales como el agua, que son relativamente simples y prácticamente esféricas, las moléculas de un Cristal-Líquido son por lo general, o muy alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco como se muestra en la Figura 1.2. Esta asimetría en la molécula origina que los átomos dentro de ella se sitúen a lo largo de su eje (Fig. 1.3).



Fig. 1.3 Situación de los átomos a lo largo del eje de la molécula.

Cada átomo consta de un núcleo con carga eléctrica positiva rodeado de una nube de electrones con carga eléctrica negativa, por ello las moléculas son eléctricamente neutras. Sin embargo, la disposición de núcleos y nubes electrónicas produce una distribución de carga en la molécula.

Cuando dos moléculas se aproximan, la distribución no se mantiene estática, sino que cambia, siendo las nubes electrónicas las que primero entran en contacto y se repelen por tener ambas, cargas negativas; por ello las fuerzas intermoleculares son repulsivas y las nubes electrónicas tienden a separarse y por lo tanto la misma molécula. Esta repulsión produce así mismo, el desplazamiento relativo de las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos; como esto ocurre en cada átomo, en las moléculas alargadas el efecto neto se puede describir imaginando que la presencia de una molécula produce una distorsión en la distribución de carga eléctrica entre una y otra molécula, de modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada una cierta distancia de la carga negativa de igual magnitud, formando entonces un *Dipolo Eléctrico*, siendo la

línea que une ambas cargas el *Eje del Dipolo* que coincide con el eje largo de la molécula. Esto se puede observar en la Figura 1.4.

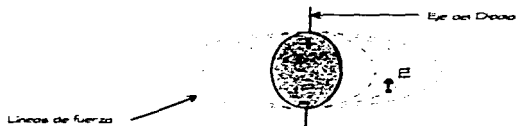


Figura 1.4 Dipolo eléctrico.

Por ello, se puede decir, que una molécula de Cristal-Líquido induce a la formación de dipolos eléctricos en las moléculas.

Ahora bien, se sabe que la distribución de cargas eléctricas crea un *Campo Eléctrico E* en el espacio que le rodea y es a través de este campo que cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas. En el caso del dipolo eléctrico, la estructura de este campo está representada por las *líneas de fuerza*; las propiedades del campo son tales, que si se coloca otro dipolo cerca del campo, las fuerzas que el campo del primero produce, fuerzan a que los dipolos se orienten de la forma en que se presenta en la Figura 1.5.

El resultado neto es que se genera una fuerza atractiva entre los dipolos. De acuerdo al modelo de interacción entre moléculas, debe existir una distancia entre ellas para la cual las fuerzas atractivas y repulsivas se equilibren y por lo tanto la configuración de las moléculas sea la más estable y favorable desde el punto de vista energético.

Con ello se puede comprender que las moléculas de Cristal-Líquido tiendan a adoptar una configuración semejante manteniendo sus ejes dipolares o planos, paralelos entre sí.

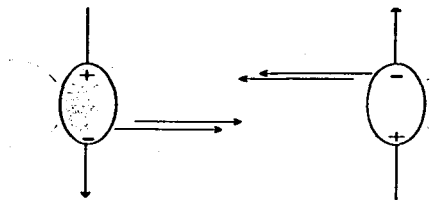


Figura 1.5 Interacción entre dos moléculas de Cristal Líquido.

Para que las fuerzas dipolo-dipolo y dipolo-inducido sean efectivas, la molécula debe contener grupos polares o ser altamente polarizables. La facilidad de distorsión electrónica, se favorece por la presencia de grupos aromáticos y por la de dobles o triples enlaces, los cuales como se vió en la sección 1.2. están presentes en la estructura molecular de los compuestos que forman Cristal-Líquido.

1.4 Clasificación

La formación de Cristal-Líquido, se logra en el intervalo de la transición sólido-líquido, en el momento en el que el orden inicial del cristal se rompe parcialmente, ya sea por el efecto de aumento de temperatura o por medio de un disolvente. Con base a ello los Cristales-Líquidos pueden ser divididos en dos categorías, según los medios principales que tienen para alcanzar fluidez.

Cristales Líquidos	{	Liotrópicos (CLL) Termotrópicos (CLT)
--------------------	---	--

1.4.1 Cristales Líquidos Liotrópicos (CLL)

Muchos sólidos cambian a la fase líquida disolviéndose en otra sustancia líquida. Ordinariamente, este cambio de cristal sólido a un estado de disolución ocurre en un proceso de un paso, sin embargo, para ciertos compuestos, se presenta esta disolución en distintas etapas. Estos compuestos forman capas, y el líquido disolvente penetra más fácilmente entre las capas que entre las moléculas que constituyen las capas. Cuando las capas se separan unas de otras, el orden estructural del sólido se rompe parcialmente y se forma un fluido viscoso el cual es llamado Cristal Líquido Liotrópico (CLL).

Este tipo de cristales líquidos resulta de la interacción de una molécula con un disolvente, formando fases de Cristal-Líquido con un orden de tipo orientacional, cuando se disuelven en disolventes comunes. Así entonces, la concentración, es el factor importante en CLL a diferencia de los Cristal Líquido Termotrópico como veremos más adelante, en donde es la temperatura el medio empleado para alcanzar la fluidez.

Los CLL resultan por lo tanto, de interacciones 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. El segundo requerimiento es que las moléculas deben ser solubles en el disolvente. Las mesofases sólomente se forman cuando la concentración del soluto es suficientemente alta, tal que dichas moléculas constantemente interactúan unas con otras, lo cual no se presentaría si las moléculas no se disuelven en una alta concentración.

1.4.2 Cristales Líquidos Termotrópicos (CLT)

El término Termotrópico se refiere a la formación del estado mesomórfico por medio de aplicación de calor: a medida que es calentado el cristal, aparecen las fases líquido-cristalinas (Ver Figura 1.1.b.).

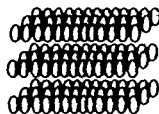
Con base en los arreglos moleculares que pueden formarse en la fase cristal-líquido, los CLT se dividen en:



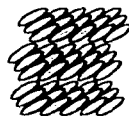
1.4.2.1 CLT Esmécticos

En los CLT Esmécticos, la *mesofase* presenta un aspecto jabonoso o turbio. En esta, las fuerzas moleculares de las capas son débiles por lo que se permite el flujo de las capas unas sobre otras, manteniendo orientadas a las moléculas que constituyen las capas, siendo el movimiento traslacional mínimo.

Se pueden presentar dos tipos de fases esmécticas, como se observa en la Figura 1.6. En el tipo de fase A, las moléculas están arregladas en capas, con sus ejes alargados paralelos y sus extremos también alineados.



Esméctica A



Esméctica C

Figura 1.6 Fases esmécticas en los Cristales Líquidos Termotrópicos.

En la fase esméctica C, las moléculas están alineadas con sus ejes alargados inclinados respecto a una línea perpendicular al plano.

En estas fases líquido-cristalina, el ordenamiento que persiste a temperaturas superiores a la de fusión del sólido, se debe a fuerzas intermoleculares tanto de dispersión de London como a interacciones dipolo-dipolo. Las interacciones atractivas se optimizan cuando las moléculas se alían con sus ejes alargados paralelos.

1.4.2.2 CLT Nemáticos

En la mesofase de los Cristales-Líquidos Nemáticos, las moléculas están alineadas a través de sus ejes alargados, en forma paralela, pero no existe un orden con respecto a los extremos de las moléculas, tal como se presenta en la Figura 1.7. Es decir, exhiben orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él.

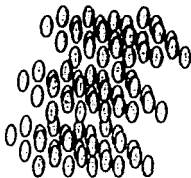


Figura 1.7 Cristal Líquido Termotrópico Nemático.

Las sustancias nemáticas pueden ser alineadas por medio de un campo magnético o eléctrico, principio base en la aplicación a sistemas de imágenes en pantallas, aspecto que se abarcará subsiguientemente.

La fase nemática predomina en compuestos que tienen cadenas cortas y flexibles y la fase esméctica predomina en compuestos con cadenas largas. Ambas fases se pueden presentar con frecuencia en compuestos cuya longitud de cadena es de tamaño intermedio. Así pues, la representación esquemática de la formación de CLT que presenta tanto la fase esméctica como la nemática se esquematiza en seguida.

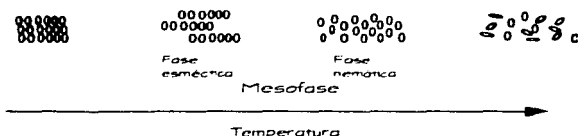


Figura 1.B Formación de un Cristal Líquido Termotrópico.

1.4.2.3 Cristales Líquidos Termotrópicos Colestéricos (CLTC)

Los CLT Colestéricos, poseen estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol, de allí su nombre. Como en los esmécticos, las moléculas de colestérico también pueden acomodarse en capas superpuestas, pero con la diferencia de que los ejes moleculares se orientan en una dirección paralela al plano mismo de las capas. Esta dirección cambia ligeramente de capa a capa, por ello, el eje de orientación, al pasar de un plano a otro, describe una trayectoria en forma de hélice. Este tipo de Cristales Líquidos tiene numerosas aplicaciones algunas de las cuales se mencionarán en la sección de correspondiente.

1.5 Injertos copoliméricos

A pesar de las excelentes características de los Cristales-Líquidos, estos presentan problemas tecnológicos de procesamiento, debido a que su intervalo de acción (la mesofase) es líquida. Es por ello que se han venido realizando estudios en los cuales se trata de dispersar el Cristal-Líquido en una matriz polimérica sólida, con ello se podrían procesar con más facilidad en forma de cubiertas, películas o fibras.

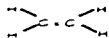
Aunque existen sistemas de micropartículas de Cristales-Líquidos dispersados homogéneamente en una película, no existen estudios sobre la síntesis de películas poliméricas cubiertas por capas delgadas de Cristal-Líquido. Este sistema se podría lograr por medio del injerto de un Cristal-Líquido que contenga un grupo vinílico, a una película polimérica, por medio de radiación; con ello se obtendría un material ya procesado en forma de película tanto con propiedades del polímero como con las del Cristal-Líquido.

En esta sección se presentan aspectos generales acerca de lo que es la polimerización, los métodos de copolimerización y en especial el método "Graft" o Injerto, el cual puede ser empleado para dispersar los Cristales Líquidos en una matriz polimérica, sintetizado como un copolímero.

Primeramente, recordemos algunos términos básicos, como son: "monómero", "polimerización" y "polímero", lo cual se puede hacer por medio del siguiente esquema de una forma sencilla y práctica tomando como ejemplo la polimerización del etileno.

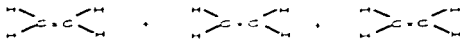
MONOMERO

Mono "uno", mera "parte". Unidad molecular.



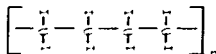
POLIMERIZACION

Unión de muchas unidades monoméricas



POLIMERO

Polvo "muchos", mera "partes"



Ahora bien, cuando se trata de unidades monoméricas iguales, el polímero es del tipo *homopolímero*. Por otra parte, los *copolímeros*, son polímeros compuestos por dos o más unidades monoméricas diferentes. Esto se ilustra en la Fig. 1.9.

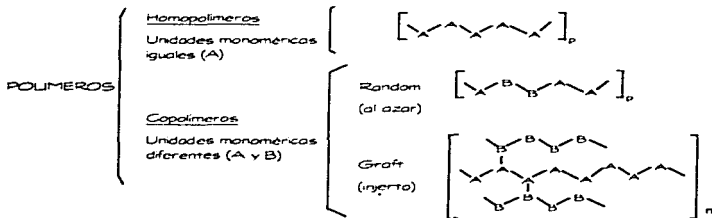


Fig. 1.9 Clasificación de los polímeros con base a su estructura molecular.

De los copolímeros, podemos obtener diferentes arreglos estructurales, como son el tipo aleatorio y por injerto como se muestra en esta misma figura.

En el copolímero tipo *Random* o *aleatorio*, la distribución de las unidades monoméricas en su arreglo, es al azar o aleatoria.

El copolímero tipo *Graft* (por *Injerto*), es una clase de arreglo en donde las unidades monoméricas iguales se encuentran arregladas en bloque, pero no de manera lineal. Se compone de un polímero lineal denominado "Tronco" (-AAAA-) y ramificaciones de otra especie polimérica o monomérica denominada "Injerto" (-BBBB-), ello se ve claramente en la siguiente figura.

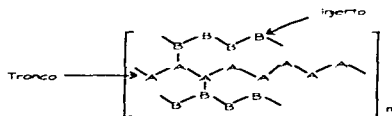


Fig. 1.10 Copolímero tipo "graft" o injerto.

En general el método de síntesis copolimérica se basa en crear sobre una molécula lugares reactivos, en donde posteriormente se introduce el segundo polímero. Los medios para crear estos centros reactivos pueden ser químicos, fotoquímicos, radioquímicos o mecánicos.

La copolimerización es un método para lograr en un compuesto, la combinación de las propiedades de sus componentes, mismas que no se presentarían en los homopolímeros por sí solos.

La copolimerización, modifica la simetría de la cadena polimérica, modula las fuerzas intra e intermoleculares, modifica propiedades como son el punto de fusión,

temperatura de fusión cristalina, cristalinidad, elasticidad, permeabilidad, reactividad química, solubilidad, elasticidad, etc.

La copolimerización por medio de Injerto (Graft), en especial, se puede llevar a cabo, haciendo uso de iniciadores químicos, por medio de rayos ultravioleta, o bien por radiación ionizante. De estos, el Injerto por Radiación es uno de los métodos más adecuados, debido a que existe una amplia penetración en la matriz polimérica. Este método se puede realizar por medio de rayos gamma entre dos homopolímeros (A y B) o bien, entre un homopolímero y un monómero (A y M). Esto se sintetiza mejor en la representación de la Fig. 1.11.

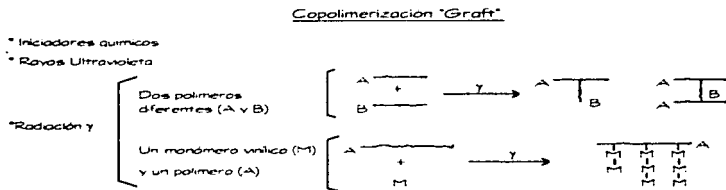


Fig. 1.11 Métodos de copolimerización por medio del Método Graft o de Injerto.

El método de radiación con rayos γ , de especial interés para el desarrollo del presente trabajo es aquel en el que participa un monómero vinílico y un polímero.

Para poder llevar a efecto esta clase de copolimerización, existen algunas técnicas experimentales las cuales se basan en la forma de irradiar los componentes, es decir el procedimiento para poder alcanzar la síntesis de copolimerización entre el monómero y el polímero. Estos métodos son los denominados: Preirradiación y Directo, el cual a su vez puede ser Directo Sólido-Líquido y Directo Sólido-Vapor.

Preirradiación. En donde el polímero solo, es irradiado en presencia de oxígeno atmosférico, creando por medio de esto, sitios activos. Posteriormente, el polímero ya irradiado es colocado junto con el monómero (en una ampollita especialmente diseñada), creando en seguida, un ambiente inerte a vacío; el sistema ya preparado, se calienta durante un tiempo y a una temperatura que depende de los componentes de que se trate; es entonces cuando se lleva a cabo la copolimerización por injerto.

Directo Sólido-Líquido. El polímero junto con el monómero líquido disuelto en disolvente, son colocados en ampollitas de vidrio, creando entonces un ambiente inerte a vacío. Selladas adecuadamente, el sistema es irradiado en la fuente de radiación para llevar a cabo la reacción.

Directo Sólido-Vapor (Presión de vapor). El polímero entra en contacto con el vapor del monómero puro en un ambiente inerte a vacío y entonces son irradiados. Esto se logra utilizando una ampollita con un diseño especial, lo cual se explicará con mayor detalle en el Capítulo III, en la sección experimental.

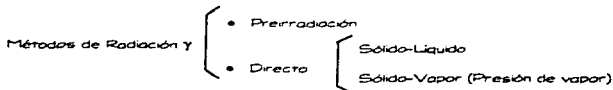


Fig. 1.12 Métodos de radiación y para realizar la copolimerización Graft.

CAPITULO II

APLICACIONES DE LOS CRISTALES LIQUIDOS

Las características tan especiales que presentan los Cristales Líquidos, les confiere actualmente un uso especial dentro de diversos campos de la investigación, siendo uno de los más importantes el de la Opto-Electrónica. Los Cristales-Líquidos se utilizan ampliamente en pantallas controladas eléctricamente (LCD) en relojes, calculadoras, pantallas de televisores, etc. Estas aplicaciones surgen de la capacidad de un campo eléctrico para provocar un cambio en la orientación de las moléculas del Cristal-Líquido y afectar así las propiedades ópticas de una capa de este tipo de material. Esto se debe a que la naturaleza de las fuerzas intermoleculares de los cristales líquidos es delicada, y debido a ello, este tipo de materiales son muy sensibles a perturbaciones externas, tales como cambios de temperatura, de presión, campos eléctricos o magnéticos llegando a afectar la dirección del eje en las moléculas y debido a este cambio de dirección, se ve afectado el comportamiento de los rayos luminosos en el material, cambiando entonces su intensidad, color y dirección de propagación. Esta dirección especial se llama Eje Optico del material y es la causa de muchos fenómenos ópticos importantes tecnológicamente.

En el presente capítulo, se mencionarán algunas aplicaciones que tienen los Cristales Líquidos Colestéricos, y se hará especial énfasis en la aplicación de los Cristales Líquidos Nemáticos, más ampliamente utilizados en el importante campo de la Optica-Electrónica.

II.1 CL. Colestéricos

Al incidir luz sobre cristales líquidos colestéricos (los cuales poseen una estructura helicoidal) y dependiendo de la temperatura a que estén sometidos, pueden reflejar cierta longitud de onda diferente a la incidida en él, presentando entonces un cambio de color. Debido a esta cualidad, los cristales líquidos colestéricos, son aplicados como instrumentos de medición de temperatura y gradientes de temperatura, con ellos se logran distinguir visualmente, variaciones menores de 0.01 °C. En particular, estos sensores se utilizan en la localización de venas, arterias, tumores, la placenta fetal, etc., los cuales son más calientes que el medio que les rodea; así como en la detección de zonas calientes en circuitos microelectrónicos que provocan fallas en las señales.

II.2 Cristales Líquidos Nemáticos

Las características de respuesta de Cristales Líquidos Nemáticos, desde el punto de vista ingenieril, son aplicadas para crear dispositivos visuales opto-eléctricos. Estas aplicaciones surgen de la capacidad de un campo eléctrico para provocar un cambio en la orientación de las moléculas y afectar así las propiedades ópticas de una capa de este tipo de material modificando el paso de la luz a través del cristal líquido.

Un área de especial interés en este campo de la Opto-electrónica, es la manera de transferir la información del mecanismo, hacia el ojo del ser humano, y es en este punto donde la aplicación de los cristales líquidos se está desarrollando cada día más.

Los microprocesadores que se pueden ver en automóviles, equipo de audio, etc., manejan datos que pueden transmitirse hacia el usuario, por medio de pequeños desplegados alfanuméricos. Este tipo de desplegados pueden verse en la Fig. II.1. El ejemplo más simple (a) es el numérico de siete segmentos. La luz del área de cada uno

de los segmentos es controlada independientemente, creando la posibilidad de obtener cada uno de los diez dígitos.

a)

b)

c)

Figura II.1 a) Desplegado de siete segmentos para formar números, b) Desplegado de catorce segmentos utilizado para dar números y letras, c) Matriz de cinco por cinco para formar números, letras y otros símbolos.

Con el desplegado de la Fig. II.1.b, se pueden obtener todas las letras del alfabeto mas los diez dígitos. Si se desean más desplegados, se emplea una matriz puntual (Fig. II.1.c), en esta, al igual que en las anteriores, la luz de las 25 diferentes áreas es controlada independientemente, produciendo todas las letras y dígitos con mayor definición. Estos desplegados pueden llegar a ser de 360 renglones y 720 columnas, teniendo entonces, la capacidad de mostrar datos tanto alfanuméricos como gráficos.

Así pues, el manejo de los desplegados ("display"), se basa en el control de la luz en cada una de las pequeñas áreas que lo forman. Esto se puede lograr de dos formas: en la primera, cada área puede equiparse con la capacidad para generar luz propia, haciendo uso de fósforo. Este tipo de mecanismos son denominados "active display", cada área contiene un pequeño diodo de luz emitida, el cual produce luz cuando se aplica un voltaje eléctrico.

El segundo tipo de display, no genera luz propia, pero controla la cantidad de luz que pasa o que es reflejada por el display. Este es el llamado "passive display", en él, se puede general la luz por un mecanismo lateral al display o bien utilizando luz natural. Estos últimos, no consumen energía eléctrica para generar luz, y por lo tanto

requieren menos energía para operar. Esta es una gran ventaja que presentan en particular los Cristales-Líquidos, que sólo dependen de la luz natural para su operación. Esta característica es ideal para equipo operado con batería, tal como relojes digitales, radios portátiles, calculadoras, etc.

Ahora bien, veamos un poco de la estructura y funcionamiento de los mecanismos "passive display" que emplean luz natural y en los cuales la aplicación de los Cristales Líquidos juega un papel primordial.

Los dispositivos con Cristales Líquidos, tienen varios diseños, pero es típico el que se muestra en la Fig. II.2, y básicamente está configurado de la siguiente manera:

Una capa muy delgada (0.01-0.1 mm) de cristal líquido nemático es colocado entre dos electrodos transparentes de óxido de estaño u óxido de indio conductores de la electricidad. El electrodo inferior se construye de una sola pieza, mientras que el superior consta de muchos electrodos más pequeños, los cuales representan los segmentos que conforman el desplegado. Los electrodos son lo suficientemente gruesos para actuar como conductores eléctricos, pero lo suficientemente delgados para permitir que la mayoría de la luz atraviese. Estos electrodos transparentes, pueden ser hechos de cualquier tamaño o forma, con el fin de crear diferentes áreas que representen números, letras o información gráfica. Un ejemplo de este ordenamientos en los electrodos, se observa posteriormente en la Fig. II.5.

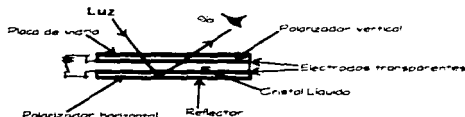


Figura II.2 Sección transversal de una pantalla de Cristal Líquido.

Las placas de los electrodos se pulen de manera tal que la cohesión entre las moléculas y las placas sólidas sea máxima, lo cual se logra produciendo surcos en las placas de aproximadamente las dimensiones de una molécula de nemático. Con ello, se consigue que las moléculas que están en contacto con las placas, se alineen con la dirección de pulimento, y por las características de las interacciones moleculares del cristal-líquido, todas las moléculas en el espesor de la capa, se alineen exactamente en la misma dirección (Fig. II.3a). Si bajo estas condiciones la placa del electrodo inferior se gira 90° respecto al otro electrodo, las capas de las moléculas del cristal líquido, cercanas a la placa que se mueve, tenderán a dar un giro junto con esta placa, siendo menor el giro conforme las capas de moléculas de cristal líquido se alejan de la placa, esto es debido a que a grandes distancias de las placas, el influjo de la placa sobre las moléculas del nemático es menor que cerca de las superficies sólidas, por lo tanto, el eje óptico del cristal líquido se reorientará adquiriendo una configuración torcida (Fig. II.3b).

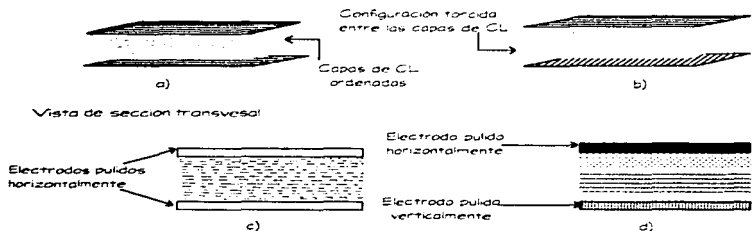


Figura II.3 Vista del cristal líquido entre dos electrodos. En el inciso a, ambos electrodos están pulidos horizontalmente, b, representa el giro del electrodo inferior en 90° con respecto al superior, quedando entonces el pulimento de forma vertical con respecto al electrodo superior; las capas de cristal líquido, por lo tanto, tienden a dar un giro junto con la placa, presentando una geometría torcida. Los incisos c y d, son las vistas de las secciones transversales de a y b respectivamente.

El electrodo pulido horizontalmente es cubierto por un polarizador horizontal y el electrodo que sufrió un giro de 90° en la base, es cubierto por un polarizador vertical, y por debajo de este, un espejo (Fig. II.4), los polarizadores servirán como filtros de luz al dejar pasar sólo una cierta longitud de onda. Si se ilumina entonces la celda con luz natural sobre el electrodo horizontal, ésta se polariza y al penetrar, su polarización sigue la configuración torcida del eje óptico de las capas del Cristal Líquido, de modo que al salir por el polarizador inferior habrá girado noventa grados y como el polarizador tiene esa dirección, la luz atravesará el segundo polarizador pasando hacia el espejo el cual reflejará nuevamente al interior de la celda, atravesándola en sentido inverso; entonces la celda se observará completamente clara y transparente. En estas circunstancias el mecanismo se encuentra *apagado* como se observa en la Figura II.4.a.

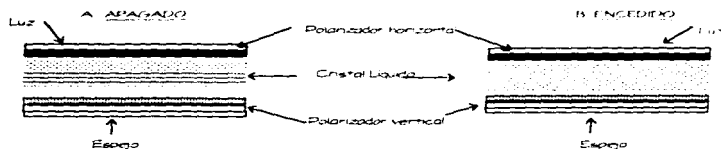


Fig. II.4 Representación transversal de la capas de moléculas de Cristal Líquido: A) cuando el mecanismo no está conectado a ninguna batería, es decir permanece Apagado. B) el mecanismo se enciende por medio de los electrodos al recibir un campo eléctrico, tendiendo las moléculas a alinearse de tal forma que no reflejarán la luz y solo será absorbida, observándose entonces una mancha oscura en la pantalla..

Para formar señales numéricas, letras, etc., en la pantalla, los electrodos son conectados a una pila con el fin de producir un campo magnético en el mecanismo; y como se mencionó a un inicio, las moléculas son muy sensibles a factores externos, como son el campo eléctrico o magnético, el cual provocará entonces, que las moléculas del cristal líquido tiendan a alinearse destruyendo por lo tanto la configuración torcida presente en ausencia del campo. En este momento el mecanismo

está *encendido* (Fig. 11.4.b) cuando la luz atraviesa el polarizador horizontal, se transmite por determinados segmentos del electrodo activado (dependiendo de la cifra que se forma), pasando por la capa del cristal líquido sin cambiar la dirección de polarización. Al llegar al polarizador inferior, el cual tiene una dirección perpendicular a la polarización de la luz que viaja, no podrá atravesarlo y por lo tanto no podrá reflejarse, y lo que ocurrirá entonces es que esta luz se absorbe en el líquido o bien se desvía en cualquier otra dirección, por lo que se observarán zonas oscuras que representarán la celdas activas del número específico.

En la Figura 11.5, se muestra cómo una pantalla numérica es capaz de formar cualquier número con siete segmentos.

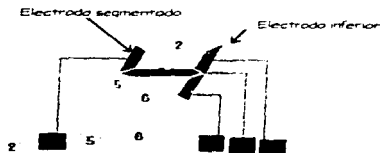


Figura 11.5 Segmentación del área de un electrodo transparente en siete secciones para formar números. Al aplicar voltaje a los segmentos apropiados podemos formar cualquier número. Por ejemplo el número 4 se puede formar aplicando voltaje a los segmentos 1, 4, 3, 7.

Estos son los principios básicos de los mecanismos que funcionan con el empleo de Cristales Líquidos. Como se observa, es de gran importancia la aplicación que tienen estos materiales dentro de diversas áreas, además que día con día se van descubriendo novedosos materiales que influyen en el continuo desarrollo tecnológico y científico.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La fase de experimentación consistió previamente en la síntesis de Cristales Líquidos y su posterior injerto en películas de polímero. En particular, el polímero con el cual se trabajó fue el polietileno de baja densidad elaborado por PEMEX.

En la Sección III.1 de éste Capítulo, se describe el desarrollo experimental de la síntesis del Cristal Líquido Vinílico $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ $\text{CO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-\text{CH}_2$ y la Sección III.2 la síntesis del Cristal C_7H_{15} $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ $\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$

Posteriormente, la Sección III.3, comprende el desarrollo experimental de algunas pruebas de copolimerización por injerto efectuadas antes de llevar a cabo el injerto del Cristal Líquido en el polímero. Mismas que se realizaron por medio de injerto por radiación entre el polietileno y el cloruro de acrilóilo, por el método directo Sólido-Líquido que consistió en irradiar la película del polietileno junto con el monómero (cloruro de acrilóilo) líquido, así como por el método Sólido-Vapor, en donde el vapor del monómero es el que entra en contacto con el polietileno y respectivamente en ambos casos la posterior esterificación con los alcoholes correspondientes. Estas pruebas se realizaron con el fin de conocer las condiciones apropiadas para obtener resultados confiables en el subsecuente injerto entre el polietileno y los Cristales Líquidos sintetizados.

La sección III.4 finalmente, expone el desarrollo experimental llevado a efecto del injerto entre los Cristales Líquidos y el polietileno, haciendo uso del método directo Sólido-Líquido: irradiando el polietileno junto con el monómero de cloruro de acrililo y la posterior esterificación con el grupo -OH de los cristales líquidos sintetizados o bien injertando directamente el polietileno con la disolución del cristal líquido vinílico.

Material, equipo y reactivos

En seguida, se enlista el material, equipo, reactivos y solventes utilizados para llevar a cabo la fase experimental.

MATERIAL	EQUIPO
Adaptador para inyección de $N_2(g)$	Parrilla de calentamiento
Adaptador para termómetro	Parrilla de agitación magnética
Ampolletas de vidrio	Agitador Mecánico
Barra de Plomo	Rotavapor
Canastilla de calentamiento	Balanzas Analíticas
Cristalizadores	Campana de extracción
Dewars	Estufa de vacío
Embudo de extracción	Mufla
Embudo de talle largo	Línea de vacío
Filtro de disco poroso	Equipo de soplado
Mangueras para vacío	Equipo de Espectroscopia de Absorción de Infrarrojo (IR)
Matraz bola de dos bocas	
Matraz bola de una boca	Equipo de Análisis Elemental
Matraz bola de tres bocas	Microscopio de Luz Polarizada con platina de calentamiento
Matraz Erlenmeyer	
Matraz Kitazato	Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico
Pipeta graduada	

MATERIAL

Pipeta Pasteur
Probetas
Refrigerante
Soplete
Termómetro
Trampas de vacío
Vasos de precipitado

**REACTIVOS Y
CATALIZADORES**

Ácido clorhídrico
Ácido p-bromobenzoico
Cloruro de acrililo
Cloruro de bis(trifenilfosfina)
Paladio II
Cloruro de metacrililo
Cloruro de tionilo
Decilalcohol
Dimetilformamida
Fenilacetileno
Glicol 1-12-dodecanodiol
Heptanol
Hidróxido de sodio
Metanol
Piridina
Propanol
Trifenilfosfina
Yoduro cúprico

EQUIPO

Equipo de Rayos X
Planta Productora de Nitrógeno Líquido
Planta de radiación gamma con fuente de Cobalto-60

DISOLVENTES

Acetato de etilo
Acetona
Dicloroetano
Etanol
Eter etílico
Metanol
Piridina
Tolueno
Trietilamina

III.1 Síntesis del Cristal Líquido Vinílico

Se presenta en seguida la ruta sintética desarrollada en la obtención del Cristal Líquido Vinílico.

El paso intermedio para llevar a cabo la esterificación es la reacción de acilación es decir la preparación del cloruro de acilo:

(1)



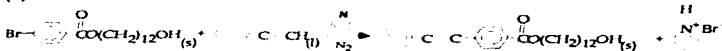
Esterificación del cloruro de acilo

(2)



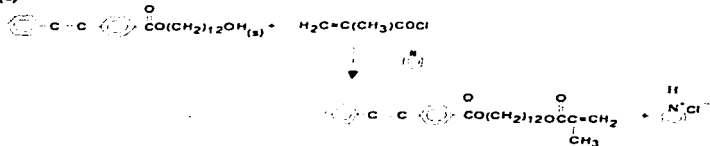
Formación del Compuesto Tolano. Acoplamiento

(3)



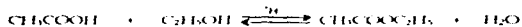
Formación del Cristal Líquido Vinílico

(4)



Esterificación

Uno de los métodos habitualmente utilizados en la preparación de ésteres, es por medio de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un catalizador ácido. La reacción es conocida como esterificación de Fischer, y es una ruta simple, si los productos de partida son fácilmente asequibles. Ejemplo de este tipo de reacción, es la que se lleva a cabo entre el ácido acético y el etanol para producir acetato de etilo



Sin embargo, la formación de un éster a partir de un ácido carboxílico y un alcohol, puede resultar inconveniente desde un punto de vista experimental, debido a que se trata de reacciones reversibles, lo que implica bajo rendimiento. Por ello, es necesario el empleo de algunas técnicas cuyo fin es el incremento en la obtención del éster, tales como la separación del agua producida en la reacción a medida que esta transcurre o bien el empleo de exceso de uno de los reactivos. Pero dado a que el aislamiento del producto deseado a partir de la mezcla de reacción en equilibrio puede requerir procedimientos complicados de purificación, a menudo resulta deseable emplear una ruta de síntesis diferente.

Por ello, es conveniente convertir primeramente el ácido carboxílico en alguno de sus derivados más reactivos, de manera que la reacción posterior con un alcohol sea un proceso esencialmente irreversible. Los derivados funcionales de los ácidos carboxílicos, son cloruros de ácido, anhídridos, amidas y ésteres.



Todos los derivados de los ácidos carboxílicos se hidrolizan fácilmente conduciendo hacia los ácidos carboxílicos respectivos. Los halógenuros de acilo, denominados a menudo halógeno de ácido así como los anhídridos de bajo peso molecular son los que reaccionan más violentamente, por lo que se deben almacenar y utilizar en condiciones anhidras. En particular, los cloruros de ácido tienen olores fuertes e irritantes, lo que se debe en parte, a su rápida hidrólisis a HCl y ácidos carboxílicos.

Por ello, los halógenuros de acilo, por sus características de gran reactividad, son empleados principalmente como productos intermedios en la secuencia sintética de la obtención de ésteres.

Continuación...

Una vez obtenido el halogenuro de acilo, la reacción con el alcohol, en presencia de piridina será un proceso irreversible debido a la característica de gran reactividad del halogenuro; por otra parte, normalmente no hace falta un catalizador para que tenga lugar esta reacción.

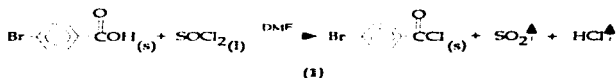
En especial para obtener un cloruro de acilo se emplea un método común que consiste en tratar el ácido carboxílico con cloruro de tionilo, adicionando luego el alcohol sin aislamiento del cloruro de acilo. Generalmente se utiliza una amina terciaria en la mayoría de los casos, para captar el HCl que se genera y con ello la reacción sea irreversible. El cloruro de tionilo, si bien es menos reactivo que los halogenuros de fósforo, es el reactivo de utilización más simple. Puede actuar en la preparación de cloruros de acilo como disolvente y como reactivo.

III.1.1 Preparación de cloruro de p-bromobencilo

La esterificación se realizó primeramente convirtiendo el ácido carboxílico en un halogenuro de acilo: el cloruro de acilo (producto intermedio en la formación del éster), de manera que su posterior reacción con el alcohol (Sección III.1.2), fuese un proceso esencialmente irreversible.

La reacción de acilación, se llevó a cabo adicionando el ácido 4-bromobenzoico sobre un exceso de cloruro de tionilo, SOCl_2 , el cual actúa tanto como reactivo como disolvente (al finalizar la reacción, el exceso de este reactivo se eliminó por destilación). La utilización del cloruro de tionilo en presencia de la Dimetilformamida (DMF) es un método reciente en la formación de cloruros de acilo, por lo que la reacción se llevó a cabo utilizando DMF en SOCl_2 . (Para propiedades físicas de reactivos, catalizadores y disolventes, ver el Apéndice C).

Reacción de síntesis en la producción de cloruro de p-bromobenzoilo



Condiciones de Reacción

- Temperatura: 10°C
- Atmósfera: ambiental con trampa desecante de hidróxido de potasio (KOH)
- Agitación: mecánica
- Tiempo de reacción: 48 hrs

Procedimiento

Se vertieron 200 ml de cloruro de tionilo en un matraz de dos bocas adaptado con un agitador mecánico. Se agregaron gotas de Dimetilformamida (DMF) en una continua agitación, adicionando en seguida 100 g (0.50 moles) de ácido p-bromobenzoico y 150 ml más de cloruro de tionilo, posteriormente se adaptó un refrigerante con el fin de condensar el disolvente (SOCl₂) que pudiera evaporarse, colocando a éste, un desecador con KOH para mantener el sistema en condiciones anhidras. Debido a que la reacción es exotérmica el sistema se colocó en un baño de agua con hielo.

Después de 24 hrs, la disolución presentó un color amarillo lechoso y turbio, cambiando a un líquido de color amarillo transparente.

El equipo que se utilizó para llevar a cabo esta síntesis, se esquematiza en la Fig. III.1.

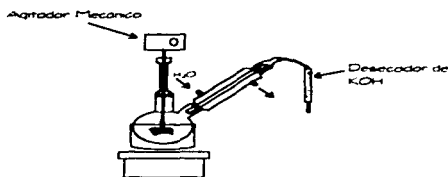


Fig. III.1 Dispositivo empleado para llevar a cabo la reacción de acilación.

Separación y Purificación del Producto

El producto de reacción se vertió a un matraz bola de una boca y se llevó a destilación sencilla (Ver Apéndice B, Equipo de Destilación Sencilla), separando por medio de este método, el SOCl_2 excedente. Las condiciones de destilación fueron: 67°C , y 585 mm de Hg.

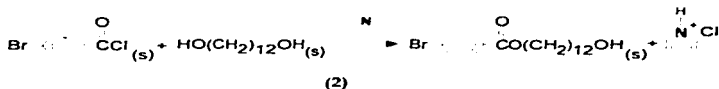
Realizada la destilación, se observó un sólido cristalino (cristales largos y transparentes) con un líquido café oscuro. Para purificar esta mezcla, se realizó una destilación a baja presión (Ver Apéndice B, Equipo de Destilación a baja presión), separando la cabeza de destilación, del producto ya limpio y purificado.

El producto de reacción, denominado cloruro de p-bromobencilo presentó un aroma penetrante e irritante, es un sólido cristalino de color perla. Se almacenó en condiciones anhidras sobre nitrógeno gaseoso y protegiéndose de la luz y el calor.

III.1.2. Esterificación del cloruro de acilo

El método de esterificación consistió en tratar el cloruro de p-bromobenzoilo obtenido en el paso anterior como reactivo intermedio, con un exceso de glicol 1-12-dodecanodiol, empleando como base para capturar el ácido clorhídrico formado, una amina aromática: la piridina (previamente seca y destilada), la cual también sirvió como disolvente de la reacción. El método de purificación de la piridina así como las propiedades de reactivos y disolventes se presentan en el Apéndice B y C respectivamente.

Reacción de síntesis para la obtención del éster



Condiciones de Reacción

- Temperatura: 10°C
- Atmósfera: Inerte de nitrógeno
- Agitación: Mecánica
- Tiempo de reacción: 73 hrs

Procedimiento

En un matraz bola de tres bocas, se adaptó un agitador mecánico, se adicionaron 40.47g (0.20 moles) de 1-2-dodecanodiol y 300 ml de piridina, agitando hasta disolver el sólido. Se agregaron 30.25 g (0.139 moles) de cloruro de p-bromobenzoilo en forma rápida para evitar su hidrolización con la humedad atmosférica. Continúo la agitación, observándose una disolución con tono anaranjado tenue y poco turbia.

Fueron observados cristales precipitados, los cuales eran sales de piridina. Después del tiempo de reacción, se observó una disolución turbia de color perla. A continuación se ilustra el equipo utilizado.

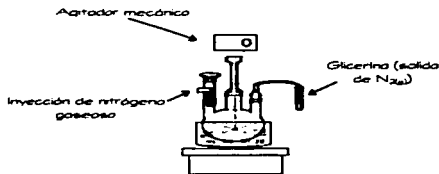


Fig. III.2 Dispositivo empleado para llevar a cabo la reacción de esterificación.

Separación y purificación del Producto

El precipitado formado (sales de piridina), se separó por filtración a vacío utilizando un filtro de poro fino (Ver Apéndice B, Equipo de Filtración a Vacío). El líquido filtrado, fue de color amarillo cristalino transparente.

La piridina se separó por medio de un rotavapor a vacío, destilando en un intervalo de 70-75°C (Ver Apéndice B, Rotavapor).

Así, el compuesto concentrado obtenido, se vertió en una disolución de HCl, para eliminar la piridina aún presente por medio de la formación de sales de piridina con el ácido, mismas que son solubles en el agua. Se observó entonces un precipitado (el producto deseado), el cual al ser orgánico, es insoluble en agua. Este precipitado presentaba un aspecto de color perla.

El precipitado formado, se decantó y se filtró a vacío (filtro de disco poroso), lavándose primero con agua ligeramente ácida, hasta que el olor de piridina desapareciera y después sólo se lavó con agua.

El sólido obtenido de color perla claro, se secó colocándolo dentro de un desecador a vacío (Ver Apéndice B, Equipo de Secado a Vacío).

Debido a que en la reacción se agregó un exceso de 1-12-dodecanodiol, el sólido obtenido fue una mezcla del éster con el glicol. El punto de fusión de esta mezcla fluctuó entre dos intervalos: 40-45°C y 62-63°C. Por ello se procedió a realizar la separación de estos sólidos mezclados.

La mezcla se vertió en tolueno con agitación, observándose que solamente parte se disolvió. Se separó por medio de filtración a vacío. El líquido filtrado fue de color amarillo transparente, el cual se concentró por evaporación y se secó sobre un desecador a vacío. Seco el producto presentó un punto de fusión, con un intervalo de 49-50°C. Así mismo, la cromatografía en capa fina aplicada al compuesto obtenido, presentó una sola mancha.

El sólido filtrado se secó de igual forma y se determinó su punto de fusión, el cual osciló entre 78-81°C, intervalo de temperatura semejante al que presenta el glicol 1-12-dodecanodiol.

Se determinaron los Espectros de Infrarrojo de ambas partes. Se observó en el Infrarrojo del compuesto no soluble en tolueno, que la mayor parte de los picos presentes, corresponden al glicol puro. Por ello, y por el intervalo de temperatura que presenta (78-81°C) se dedujo que se trataba del 1-12-dodecanodiol adicionado a la reacción en exceso. Y por otro lado, el compuesto que fue soluble en el tolueno era el producto deseado, presentando en su Infrarrojo los picos correspondientes al éster.

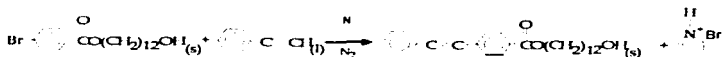
III.1.3. Formación del compuesto tolano (Acoplamiento)

Los Cristales Líquidos como se menciona en el Capítulo I, tienen en su estructura molecular un grupo mesógeno, cuyas características dan al compuesto la capacidad de formar una mesofase. En este trabajo se sintetizó un Tolano cuya grupo mesógeno es: $-C \equiv C-$ y su fórmula general: $R_1-C \equiv C-R_2$. Este paso representa el acoplamiento inicial para obtener el Cristal Líquido Vinílico.

Los reactivos utilizados en la reacción, fueron: el éster obtenido en el paso anterior y el fenilacetileno, purificado por destilación a baja presión (Ver Purificación de Fenilacetileno, Apéndice B). El acoplamiento se realizó en presencia de los siguientes catalizadores: Yoduro Cúprico, Trifenilfosfina, Cloruro de bis(trifenilfosfina) Paladio II.

El disolvente empleado, fue una mezcla de piridina con trietilamina (ambas secas); esta mezcla es debido a que la trietilamina es una base más fuerte que la piridina y ésta a su vez un mejor disolvente de los reactivos. La reacción se realizó en un ambiente inerte con nitrógeno gaseoso, el cual desplaza al oxígeno cuya presencia implica oxidación tanto para el Cu II como para el Paladio II. Se minimizó el contacto de la reacción con el oxígeno del medio ambiente, adicionando rápidamente catalizadores y reactivos.

Reacción de acoplamiento



(3)

Condiciones de Reacción

- Temperatura: 65-70°C
- Atmósfera: Inerte de Nitrógeno
- Agitación: Magnética
- Tiempo de reacción: 24 hrs

Procedimiento

En un matraz bola de 250 ml, se adicionaron 10 g (0.026 moles) del éster obtenido en el paso anterior, enseguida, 30 ml de piridina, disolviéndose completamente el sólido, con ayuda de una agitación magnética constante. Fueron vertidos 20 ml de trietilamina (NEt₃) enseguida, la entrada del matraz bola se adaptó hacia la inyección de nitrógeno gaseoso (Fig. III.3a). El sistema, se comenzó a calentar en baño de aceite, teniendo un control exhaustivo sobre el calentamiento. Cuando el aceite alcanzó los 35°C, se agregaron 5 ml (0.0456 moles) de fenilacetileno con ayuda de una jeringa con aguja larga; se continuó agitando y calentando la mezcla reaccionante observándose una disolución transparente de color café claro. Al alcanzar el aceite 40°C, se adicionaron al matraz rápidamente dos de los catalizadores: 0.1g de trifenilfosfina y 0.1g de yoduro cúprico, se observó una disolución verde limón transparente. La disolución reaccionante permaneció en agitación y calentamiento, al llegar a 50°C, se adicionaron de forma rápida 0.1g de cloruro de bis(trifenilfosfina) Paladio II.

La adición rápida de los catalizadores así como el ambiente de N_{2(g)} es con el fin de evitar la oxidación de éstos, y por lo tanto evitar que la reacción no se lleva a cabo adecuadamente. Al adicionar el último catalizador, la mezcla de reacción se tornó verde turbio, observándose la formación de un precipitado. Al terminar la adición de los catalizadores, se adaptó el equipo de tal manera que se evitara cualquier entrada de oxígeno al sistema, lográndose esto, con la circulación de N_{2(g)} hacia la glicerina por medio de una pipeta Pasteur (Fig. III.3b). La agitación magnética permaneció constante durante el tiempo de reacción.

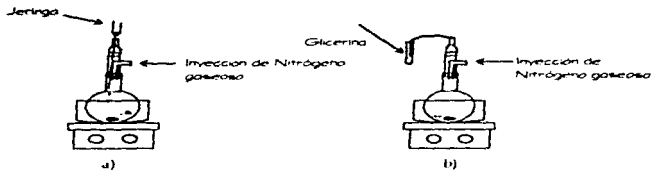


Fig. III.3 Dispositivos empleados para llevar a cabo la reacción de acoplamiento del éster.

Separación y Purificación

Para poder eliminar la piridina y la trietilamina, fue necesario que estas aminas reaccionaran con ácido clorhídrico (HCl) formando las sales respectivas. Por ello, el producto de reacción se vertió en una disolución de HCl diluida, disolviéndose entonces en el agua las sales formadas, tanto de trietilamina como de piridina. Se observó un precipitado de color rosa claro, el cual fue decantado sobre un filtro de disco poroso conectado hacia la línea de vacío; el precipitado fue lavado con disolución ácida (HCl) muy diluida, hasta que desapareció el olor característico de disolventes y del reactivo fenilacetileno (agregado en exceso). El sólido filtrado, se secó en un desecador a vacío (Ver Filtración y Secado a Vacío en el Apéndice B).

Para purificar el precipitado (ya que presenta diferentes intervalos de fusión) por medio de recristalización, se realizaron pruebas de solubilidad con tolueno, acetona, etanol y acetato de etilo. De los cuales se eligió una mezcla de etanol-acetona. Se llevó a cabo la recristalización (Ver Apéndice B), y el posterior secado. Se obtuvo un sólido blanco y cristalino.

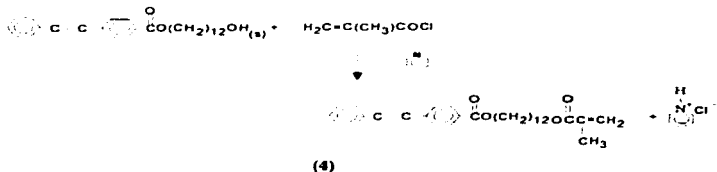
El producto obtenido se caracterizó por medio de Análisis Elemental, Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), y Microscopio de Luz Polarizada. Resultados que se presentan en el siguiente Capítulo (Ver Apéndice A Métodos de Caracterización).

III.1.4. Formación del Cristal Líquido Vinílico

El propósito de obtener un compuesto vinílico (lo cual implica la presencia de una doble ligadura), es efectuar el injerto por medio de su doble ligadura con el polietileno, tema que se explicará con más detalle en la siguiente sección (III.2).

La reacción se efectuó empleando el compuesto toloano obtenido en la sección III.1.3. con el cloruro de metacrililo, destilado previamente a baja presión con las debidas precauciones, ya que este monómero es un líquido inflamable y lacrimógeno. (Ver Apéndice B, Purificación y Equipo de Destilación a Baja presión de monómeros).

Reacción de acoplamiento del Cristal Líquido Vinílico



Condiciones de Reacción

- Temperatura: ambiente (24°C)
- Atmósfera: ambiental con trampa desecante de hidróxido de potasio (KOH)
- Agitación: Magnética
- Tiempo de reacción: 24 hrs

Procedimiento

En un matraz bola de 100 ml se vertieron 2.9 g (0.0071 moles) del compuesto toloano y 15 ml de dicloroetano, de antemano purificado, (Ver Apéndice B, Equipo y Purificación de disolventes), estando en agitación magnética hasta diluir el producto sólido. Consecutivamente se agregó 1 ml (0.0102 moles) de cloruro de metacrililo diluido en 3 ml de dicloroetano seco. Es observada entonces, una disolución café clara tornándose poco a poco transparente. La mezcla permaneció en una ininterrumpida agitación magnética. Seguidamente se adicionaron gota a gota 1 ml de piridina anhidra y en el momento, precipitó un sólido amarillo (sales de piridina). Se adaptó un refrigerante con una trampa desecante de hidróxido de potasio.

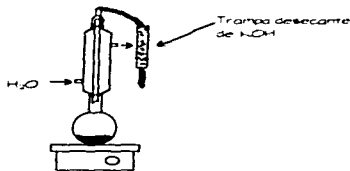


Fig. III.4 Dispositivo empleado para llevar a cabo la reacción de obtención del Cristal Líquido Vítrico.

Separación y Purificación

Para eliminar la piridina que estuviera en exceso, así como las sales de piridina formadas, el producto de reacción se vertió a una disolución de ácido clorhídrico diluida, advirtiéndose una separación de fases. Por ello, en seguida, se practicó una extracción líquido-líquido (Ver Apéndice B Métodos y Equipo de Separación

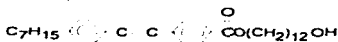
Extracción Líquido-Líquido). Fueron efectuados algunos lavados de la fase orgánica empleando H_2O . La fase orgánica permanecía turbia, debido a la presencia de agua.

La fase orgánica se secó con Sulfato de Magnesio anhidro y se filtró la disolución sobre papel filtro No. 1, obteniéndose una disolución transparente, lo que significó que la disolución orgánica ya se había secado. Se cubrió el recipiente donde se contenía, con el fin de evitar posible polimerización debido a la luz y se dejó evaporando en la campana.

Ya evaporado, se realizó una cristalización empleando acetato de etilo (Ver Apéndice B Métodos de Purificación, Recristalización) se advirtieron cristales pequeños, los cuales se solubilizaron con tolueno dejándose cristalizar nuevamente. Se obtuvieron entonces, cristales más largos y más definidos. El producto fue secado en el desecador a vacío.

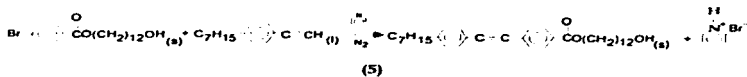
Al cristal obtenido se le aplicó cromatografía en capa fina, observándose una sola mancha, así mismo, se caracterizó por medio de Análisis Elemental, Espectroscopía de Infrarrojo, Rayos X, Microscopio de Luz Polarizada, Calorimetría Diferencial de Barrido, y Análisis Termogravimétrico (Ver Apéndice A Métodos de Caracterización). Resultados que se reportan en el siguiente Capítulo.

III.2 Síntesis del Cristal Líquido



La ruta sintética, así como el método experimental para obtener este Cristal Líquido en las primeras dos etapas, fueron exactamente los mismos que los aplicados en la obtención del Cristal Líquido Vinílico (Sección III.1), es decir hasta la esterificación del cloruro de acilo se llevó la misma secuencia. Posterior a ello, en el acoplamiento, para la formación del compuesto Tolano, se realizó a las mismas condiciones utilizando el compuesto: $C_7H_{15} \text{---} \langle \rangle \text{---} C \text{---} CH$ (sintetizado por Aguirre, 1993), el cual fue purificado por destilación a baja presión y subsecuentemente se acopló con el éster $C_4H_9 \text{---} COO(CH_2)_{12}OH$, utilizando el mismo método de síntesis que el informado en la sección III.1.3. Por ello, en esta sección, sólo se presenta la reacción de acoplamiento efectuada, para llegar al Cristal Líquido.

Reacción de acoplamiento



El producto final, fue caracterizado por Espectroscopía de Infrarrojo, Rayos X, Microscopio de Luz Polarizada y Calorimetría Diferencial de Barrido.

III.3 Copolimerización de Injerto por Radiación Gamma (γ)

Como se explica en el capítulo I en la sección 1.5, la copolimerización por Método "Graft" o Injerto, se puede realizar por medio de la Radiación γ entre un monómero vinílico y un polímero.

En esta sección se explica el desarrollo experimental efectuado para poder realizar el injerto de los Cristales Líquidos (secciones III.1 y III.2) y el polietileno. No obstante, primeramente se llevaron a efecto algunas pruebas de injerto con alcoholes, con el fin de poder determinar las condiciones necesarias para poder realizar el injerto con el Cristal Líquido posteriormente; esto se expone en la sección III.3.1. Estas pruebas así mismo, permitieron elegir el método directo sólido-líquido de radiación para realizar el injerto entre el polietileno y el cristal líquido.

III.3.1 Pruebas De Copolimerización. Esterificación

Para poder efectuar el injerto de alcoholes en polietileno, se realizó primeramente una copolimerización con cloruro de acríloilo y polietileno, por medio de radiación gamma empleando una fuente de Cobalto-60. Posterior a ello, se efectúa la esterificación con un alcohol.

Esta reacción de síntesis se realizó empleando dos métodos de radiación: Método Directo Sólido-Líquido (M.D. S-L) y Método Directo Sólido-Vapor (M.D.S-V).

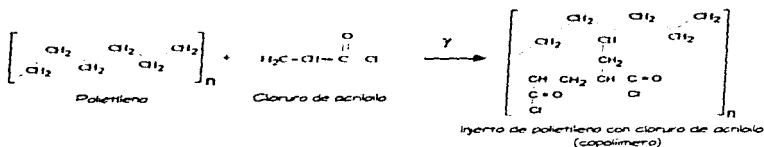
En las pruebas efectuadas con el M.D.S-L sólo se empleó el Metanol en la esterificación. En el M.D.S-V se utilizaron los siguientes alcoholes: Metanol, Propanol, Heptanol y Decilalcohol.

Las reacciones respectivas de copolimerización y esterificación se representan en seguida.

Síntesis de reacción en injertos de polietileno con alcoholes

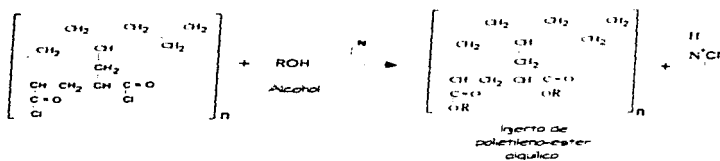
Copolimerización

(6)



Esterificación

(7)



Preparación de reactivos y ampollitas

El cloruro de acrílico empleado fue purificado por medio de destilación a vacío. (Ver en apéndice B. Purificación de reactivos y Equipo de destilación a vacío).

El polietileno se manejó como películas, cuyas dimensiones fueron de 1x5 cm. Estas películas se purificaron, de la siguiente manera: se sumergieron en tolueno, permaneciendo en agitación durante algunos minutos, después fueron colocados sobre papel para secarse y evaporar el disolvente, en seguida se introdujeron en metanol para terminar de eliminar impurezas. Evaporado el alcohol, se colocaron en

un vaso de precipitados dentro de un desecador a vacio, con el fin de eliminar cualquier humedad que perjudicaría las reacciones subsiguientes.

Para realizar la reacción de copolimerización, se trabajó con ampolletas que se elaboraron uniendo tubos de ensaye de vidrio marca Pyrex con tubos de vidrio (Ver Fig. III.5).

III.3.1.1 Método Directo Sólido-Líquido

El método directo sólido-líquido, es aquel en el cual la reacción de copolimerización por radiación, se lleva a cabo en contacto directo entre el polímero sólido y el monómero líquido.

Para realizar esta reacción, es importante tener el sistema completamente anhidro y libre de oxígeno ya que la humedad puede ocasionar alteraciones en los resultados y por otra parte, el oxígeno inhibe la copolimerización por radiación. Para evitar esto, fue necesario realizar una correcta desgasificación y sellado a vacio de las ampolletas.

El método directo sólido-líquido, fue estudiado con mayor detalle por G. Cedillo (Tesis en preparación).

Procedimiento

Injerto de polietileno con cloruro de acríloilo (Reacción de copolimerización).

Para poder efectuar la reacción entre el polímero (polietileno) y el monómero (cloruro de acríloilo) se procedió de la siguiente manera:

Se colocaron tres películas de polietileno previamente pesadas y marcadas en una ampolleta de vidrio, en seguida, se vertió, dependiendo de la concentración de

monómero (Ver Tabla III.1), la cantidad respectiva de tolueno y en seguida el volumen de cloruro de acrilóilo correspondiente (Fig. III.5).

Condiciones de reacción en Injerto polietileno-cloruro de acrilóilo

Ampolleta	N-5	N-8	N-6
Dosis de radiación y (Mrad)	0.54	1.62	10
%Vol Cloruro de acrilóilo/tolueno	61.5	60	90

Tabla III.1 Pruebas realizadas por Método directo sólido-líquido del injerto polietileno-cloruro de acrilóilo. Se representan las condiciones de dosis y porcentaje volumen de monómero/disolvente (cloruro de acrilóilo/tolueno). La intensidad de radiación permaneció constante: 0.54 Mrad/hr.



Figura. III.5 Ampolleta utilizada en el Método Directo Sólido-Líquido. En su interior se coloca el polietileno con la disolución cloruro de acrilóilo-tolueno.

Desgasificación

Las ampolletas fueron colocadas en la línea de vacío con sus respectivas llaves cerradas (Fig. III.6.a). Se colocaron en un baño de Nitrógeno Líquido ($N_2(l)$) dentro de un Dewar, cuyo fin fue congelar completamente la disolución.

Ya congelado perfectamente, se abrió la llave para succionar los gases presentes, los cuales de otra manera, inhibirían la reacción de copolimerización. Esta condición permaneció durante 20 min (Fig. III.6.b).

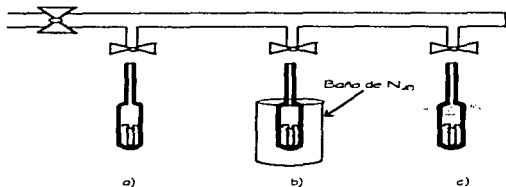


Figura III.6 Desgasificación de ampollitas en la línea de vacío.

Se cerró la llave del vacío y se retiró el Dewar, introduciendo la ampolla en un vaso de precipitado con agua (Fig. III.6.c) hasta que desaparece el burbujeo, el cual se presenta debido a la existencia de gases atrapados en la disolución disolvente-monomero. Se limpió la ampolla y nuevamente, se repitió la operación, hasta que no se observó burbujeo cuando la ampolla era colocada en el baño de agua, indicio de ausencia de gases en el dispositivo de reacción.

Sellado de ampollitas

Congelada la ampolla y abierta la llave de vacío, por medio de un soplete, (controlando el flujo de oxígeno de tal manera que presentara una flama de color azul lo que indica una buena combustión y temperatura propicia para el sellado adecuado de la ampolla), se realizó el sellado a una altura de 5 cm de la parte ancha de la ampolla. Esto se esquematiza en la Fig. III.7.

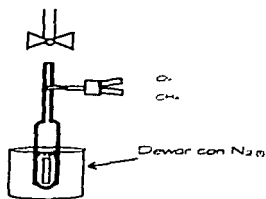


Figura. III.7 Sellado de ampollitas a vacío.

Selladas las ampollitas, se irradiaron por medio de radiación gamma proveniente de una fuente de Cobalto-60. Estos ensayos se realizaron a diferentes dosis de radiación gamma y diferentes concentraciones del monómero, datos que se informan en la Tabla III.1.

Esterificación del copolímero con metanol.

En un pesafiltro con metanol seco, y algunas gotas de piridina anhidra en agitación magnética, fueron introducidos lo más rápido posible, las películas ya injertadas con el cloruro de acrililo (copolímero), esta maniobra se debe a que el injerto es altamente reactivo y por ello, fácilmente se hidrolizarían con la humedad del medio ambiente.

Condiciones de reacción de esterificación.

- Temperatura: ambiente
- Agitación: magnética
- Tiempo de esterificación: 72 hrs

Después de realizar la esterificación, las películas se secaron, pesaron, midieron y fueron colocadas en un desecador a vacío.

Ya secas, a cada película de injerto, se les determinó peso, dimensiones, porcentaje de injerto, porcentaje de cristalinidad. Se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo y Rayos X. Resultados que se informan en el siguiente capítulo.

III.3.1.2. Método Directo Sólido-Vapor

El método directo sólido-vapor, se refiere a aquel en que la reacción de copolimerización por radiación, se lleva a cabo en contacto directo entre el polímero sólido y el vapor del monómero.

En este método el procedimiento de degasificación, sellado, esterificación, es igual que en el método directo sólido-líquido, y solamente varía el diseño de la ampolleta y la forma de irradiarla.

La esterificación en éste método, se practicó con diferentes alcoholes, como fueron el metanol, propanol, heptanol y decilalcohol.

Procedimiento

En ampolletas tales como la que se bosqueja en la Fig. III.8, el monómero puro se vertió en el fondo del tubo; la parte angosta se cubrió con una pequeña cantidad de fibra de vidrio para impedir que las películas de polietileno, que fueron colocadas en la parte superior, atravesaran hacia el cloruro de acrililo.

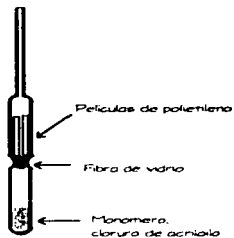


Figura. III.8 Ampolletas utilizadas en el Método Directo Sólido-Vapor.

En seguida se llevó a cabo la desgasificación y el sellado de igual forma que en el método directo sólido-líquido. Otra diferencia en este método, recayó en la forma de irradiar la ampolleta. La radiación se ejecutó cubriendo la parte inferior, en donde se localizaba el cloruro de acrílico, con una barra de plomo. Ello evitó el paso de los rayos γ hacia el monómero directamente, evadiendo por lo tanto, su polimerización, logrando que sólo los vapores que atravesaron la fibra de vidrio entraran en contacto para reaccionar con el polietileno (Fig. III.9).

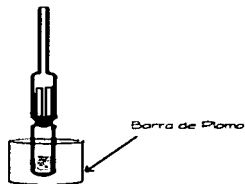


Figura III.9 Ampolleta cubierta por barra de plomo utilizada para evitar el paso de los rayos γ hacia el monómero.

Estas pruebas se llevaron a cabo a diferentes dosis de radiación para cada uno de los alcoholes. La Tabla III.2 presenta las condiciones de reacción tanto para la copolimerización como para la posterior esterificación haciendo uso del Método Directo Sólido-Vapor.

Condiciones de reacción para realizar el injerto polietileno-ésteres* a diferentes dosis de radiación gamma

Reacción de copolimerización	$\left[\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{array} \right]_n + \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \xrightarrow{\gamma} \text{---}$			
Dosis de radiación γ , (Mrad)	0.135	0.27	0.54	0.81
Intensidad de dosis (Mrad/hr)	0.54	0.54	0.54	0.54
Tiempo de reacción (min)	15	30	60	90
Esterificación	$\left[\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{C=O} \\ & & & \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \end{array} \right]_n + \text{ROH} \xrightarrow{\gamma} \text{---}$			
Tiempo de reacción (hrs)	48	72	48	48

Tabla III.2 Condiciones de reacción de copolimerización y esterificación realizadas para el método directo sólido-vapor.

* Los alcoholes que se ocuparon para realizar la esterificación fueron el metanol, propanol, heptanol, y el decilalcohol.

Después de realizar la esterificación, las películas se secaron, pesaron, midieron y fueron colocadas en un desecador a vacío.

Ya secas se les determinó su peso, dimensiones, porciento de injerto, porciento de cristalinidad. Se caracterizaron por Espectroscopía de Infrarrojo y Rayos X.

III.4 Copolimerización de Cristales Líquidos-Polietileno

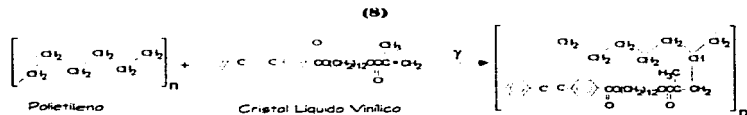
Con base en los resultados obtenidos de las pruebas de injerto explicadas en las secciones anteriores, se realizó el injerto del Cristal Líquido Vinílico con el polietileno por medio de dos rutas sintéticas. Primera: de forma directa entre el Cristal-Líquido Vinílico y el polietileno por radiación gamma. Segunda: por medio del injerto del polietileno con cloruro de acrililo y la posterior esterificación con el compuesto toiano el cual contiene en su estructura molecular el grupo -OH. El método de radiación utilizado fue el Directo Sólido-Líquido.

De la misma forma, el Cristal Líquido $C_7H_{15} \quad C=C \quad COO(CH_2)_{12}OH$, el cual tiene así mismo en su estructura molecular el grupo OH, se injertó con el polietileno por medio de la segunda ruta sintética mencionada en el párrafo anterior.

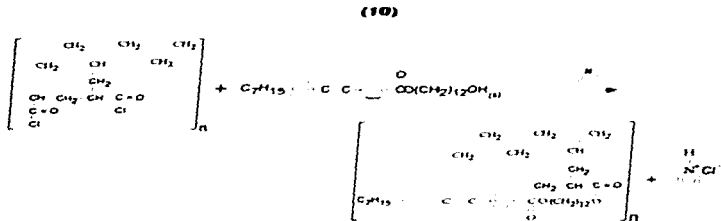
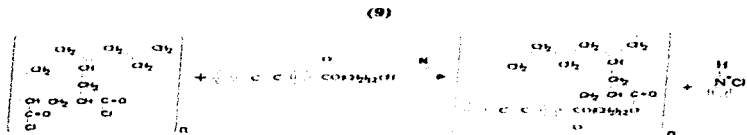
III.4.1 Ruta directa de síntesis de injerto entre Cristal Líquido Vinílico y Polietileno

La primera ruta que se realizó para llevar a cabo el injerto fue por medio del método directo sólido-líquido entre el polietileno y el cristal líquido vinílico.

Reacción de Síntesis



Reacciones de esterificación con los Cristales Líquidos



Las condiciones de reacción para realizar estos injertos se bosqueja en la tabla III.4.

A las películas se les determinó su peso, sus dimensiones, % de injerto, % de hinchamiento, % de cristalinidad. Estas películas en especial, se caracterizaron por medio de Espectroscopia de Infrarrojo, Rayos X, Microscopía de Luz Polarizada y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Condiciones para realizar los injertos entre Cristales Líquidos-Polietileno

Compuesto	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Condición		
<i>Copolimerización</i>		
Dosis de radiación gamma (Mrad)	0.54	0.54
Intensidad de radiación (Mrad/hr)	0.54	0.54
% vol. Concentración (cloruro de acrílico/tolueno)	61.54	61.54
<i>Esterificación</i>		
Tiempo (hrs)	30	30

Tabla III.4 Condiciones de reacción tanto de copolimerización como de esterificación para realizar el injerto de Cristales Líquidos-polietileno por medio del Método Directo Sólido-Líquido.

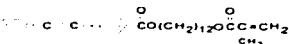
CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1 Síntesis de Cristales Líquidos

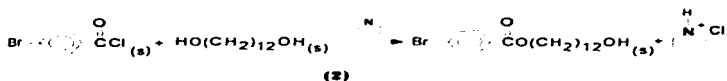
La primera parte de la síntesis, como se mencionó en el capítulo anterior, consistió en la obtención del éster $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ haciendo uso de un paso intermedio: la preparación del cloruro de *p*-bromobenzoilo $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCl}$, el cual al ser sumamente higroscópico, difícilmente se le pudieron determinar pruebas de caracterización ya que estas implicaban el contacto con el ambiente (el cual contiene humedad), y por lo tanto, el compuesto se hidrolizaría al ácido. Sin embargo, por las características físicas, principalmente de olor y apariencia, así como químicas tal como el ser altamente reactivo con el H_2O , se pudo considerar que se trataba del compuesto deseado: cloruro de *p*-bromobenzoilo. El rendimiento de esta reacción fue de 75.83%.

Se confirma posteriormente la efectividad de la reacción, al obtener el producto final en esta etapa: el éster ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$), el cual al ser estable al medio ambiente, fue propicio para determinar la correspondiente caracterización, resultados que se presenta en la sección IV.1.1; posterior a ello en la sección IV.1.2 se dan los resultados de los acoplamientos efectuados entre el $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ con el fenilacetileno y el *p*-hepteniletinilbenceno resíntesispectivamente. Finalmente en la sección IV.1.3 se exponen los resultados de la síntesis del cristal líquido vinílico cuya estructura es la siguiente:



IV.1.1 Ester BrC₆H₄COO(CH₂)₁₂OH

Reacción



La reacción en la obtención del éster BrC₆H₄COO(CH₂)₁₂OH, tuvo un rendimiento de 54.14%. Se determinó su punto de fusión el cual osciló en un intervalo de 49-50°C. La cromatografía en capa fina presentó una sola mancha al correr la muestra.

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo en la Fig. IV.1.1, confirma la presencia de los diferentes grupos en la estructura molecular del compuesto, señalando la frecuencia del grupo correspondiente. En el cuadro No. 1 se bosqueja la interpretación general de las bandas de Infrarrojo.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3600	- OH
>3000	C - H insaturado
<3000	C - H saturado
2140-2120	- C ≡ C -
1790-1650	C = O
1645	- CH = CH ₂
1600	- C = C - de aromático
1460	- CH ₂ -
1375	- CH ₃
1300 - 1050	- OC = O
860-780	Para-sustitución
725-720	(CH ₂) _{n-4}
600-500	C - Br

Cuadro No. 1 Bandas de infrarrojo

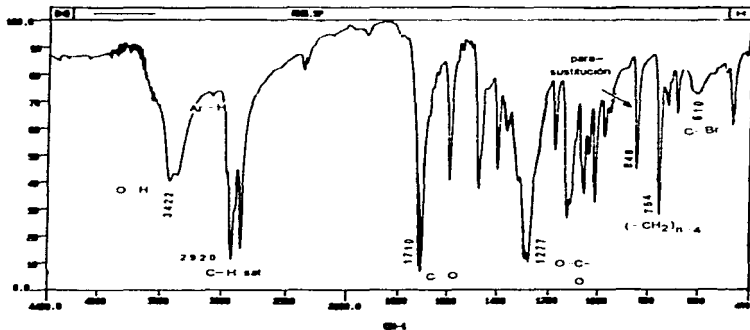


Fig. IV.1.1 Espectro de Infrarrojo del ester Br BrC1=CC=C(C=C1)C(=O)OCCCCCCCCCCCCO

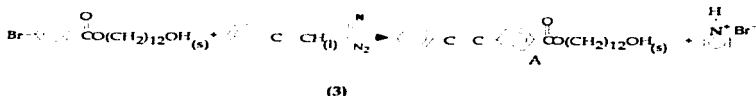
IV.1.2 Preparación de los Tolanos

Se realizaron dos acoplamientos con el ester $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ los cuales se llevaron a cabo usando el fenilacetileno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ y el p-hepteniletinilbenceno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (Aguirre, 1993) respectivamente, cuyos resultados se informan en las secciones IV.1.2.1 y IV.1.2.2.

IV.1.2.1 Compuesto $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$

La estructura molecular del compuesto sintetizado, hace pensar en un posible comportamiento como cristal líquido, debido a que en ella se encuentra el grupo toloano: el cual da al compuesto propiedades de Cristal Líquido.

Reacción



El punto de fusión del producto toloano (A), purificado por recrystalización con tolueno fue de 71-72 °C.

El Espectro de Infrarrojo (Fig. IV.1.2), presenta las bandas correspondientes a los grupos del compuesto, apareciendo además, a diferencia del espectro precedente, la banda respectiva a la triple ligadura - C - C- desplazada ligeramente hacia una mayor frecuencia y con intensidad débil.

El compuesto de acoplamiento (A), también fue observado al Microscopio de Luz Polarizada, en donde se aprecia un comportamiento de Cristal Líquido en una mesofase que comenzó a 74°C y terminó en 105°C, además de que se aprecia una estructura cristalina colorida. La fotografía del producto, corresponde a la Fig. IV.1.3.

De igual forma se caracterizó por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (Fig. IV.1.4) en donde así mismo, se percata un comportamiento de cristal líquido al observarse dos picos endotérmicos. El inicio de la mesofase se presenta a 70.34°C y el término a 108.98°C. Con esta caracterización al igual que con la microscopía de luz polarizada, se confirma que el componente se comporta como cristal líquido. Por otra parte, el Análisis Termogravimétrico (Fig. IV.1.5), nos muestra que el material puede ser calentado a temperaturas menores de 215.13°C, sin perder materia, ya que a esta temperatura el material comienza a degradarse.

El difractograma de Rayos X (Fig. IV.1.6.) muestra máximos de difracción, lo cual indica que el componente caracterizado posee una estructura cristalina.

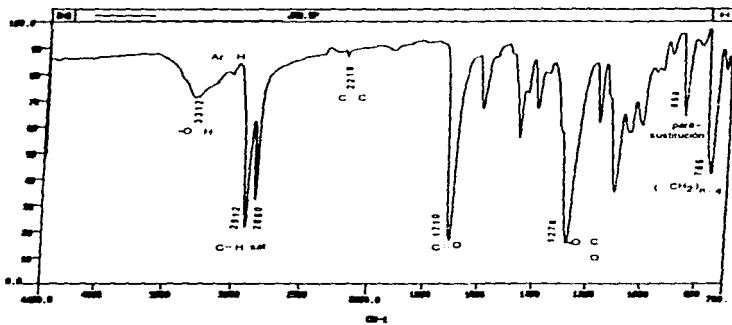


Fig. IV.1.2 Espectro de Infrarrojo del compuesto





34°C



99°C

Fig. IV.1.3 Estructura observada al Microscopio de Luz Polarizada a 34°C y 99°C respectivamente

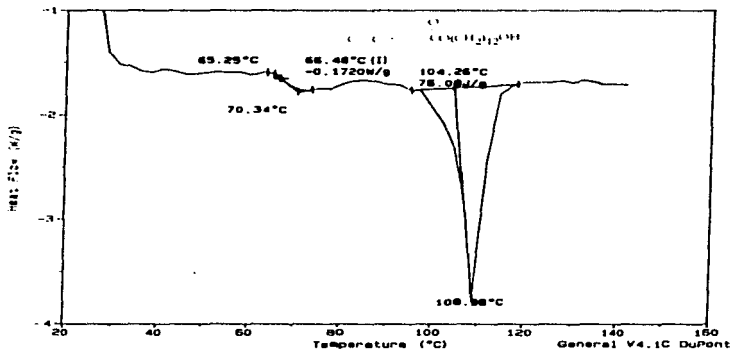


Fig. IV.1.4 Calorimetria Diferencial de Barrido

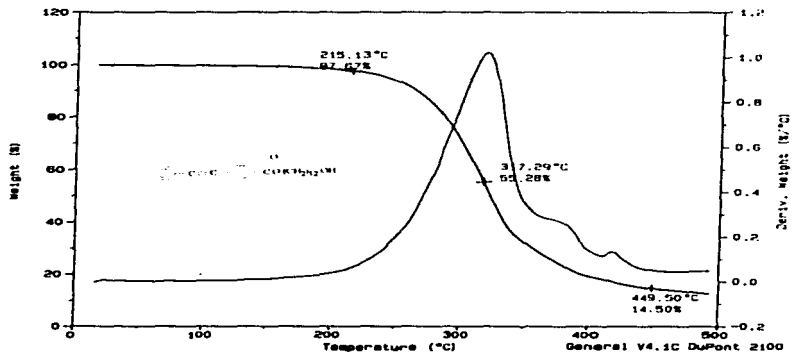


Fig. IV.1.5 Análisis Termogravimétrico

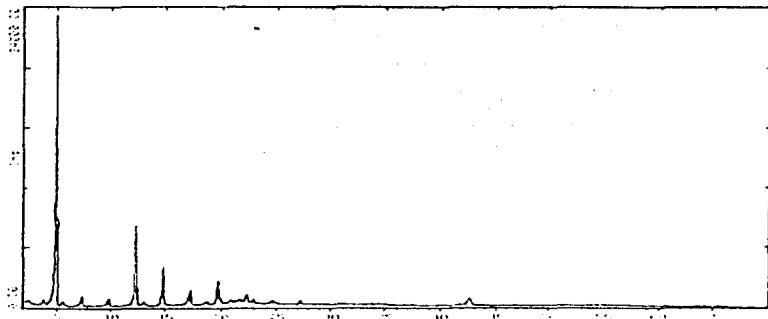
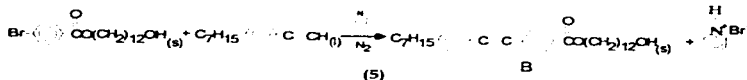


Fig. IV.1.6 Difractograma de Rayos X del compuesto $C_{17}H_{35}O_2$ $-\text{C}-\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$

IV.1.2.2 Compuesto $C_{17}H_{35}O_2$ $-\text{C}-\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$

Reacción



En el espectro de infrarrojo (Fig. IV.1.7), aparecen las bandas características de los grupos estructurales del compuesto, no distinguiéndose el alquilo adicional ($-\text{C}_7\text{H}_{15}$), debido a que la frecuencia que corresponde a éste es la misma que para el grupo $(\text{CH}_2)_{12}$ siendo de 756 cm^{-1} . El compuesto de acoplamiento (B), también fue observado al Microscopio de Luz Polarizada, en donde no se aprecia ningún comportamiento de Cristal Líquido, además de que su consistencia era de una sustancia amorfa y de color amarillo verdoso.

BT

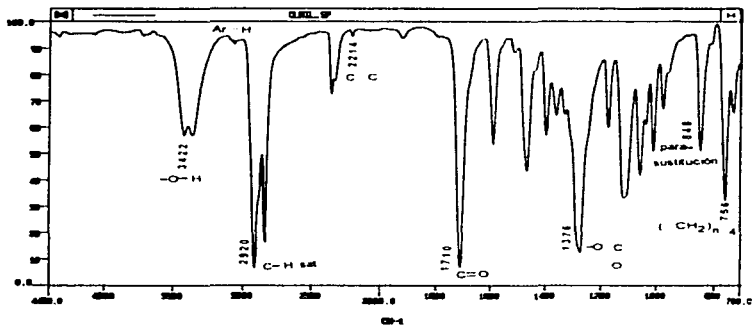
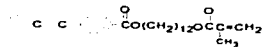
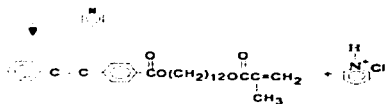
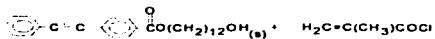


Fig. IV.1.7 Espectro de Infrarrojo del compuesto $C_7H_{15} \dots C \dots COO(CH_2)_{12}OH$

IV.1.3 Cristal Líquido Viniíco



Reacción



(4)

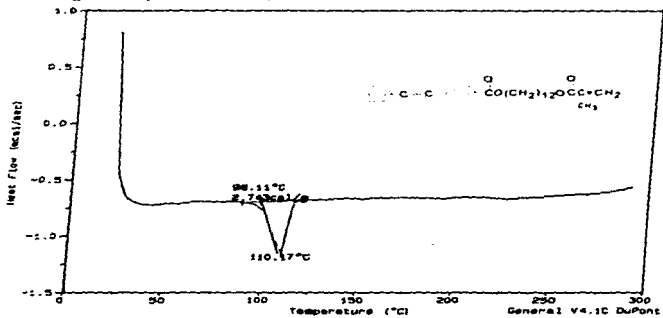
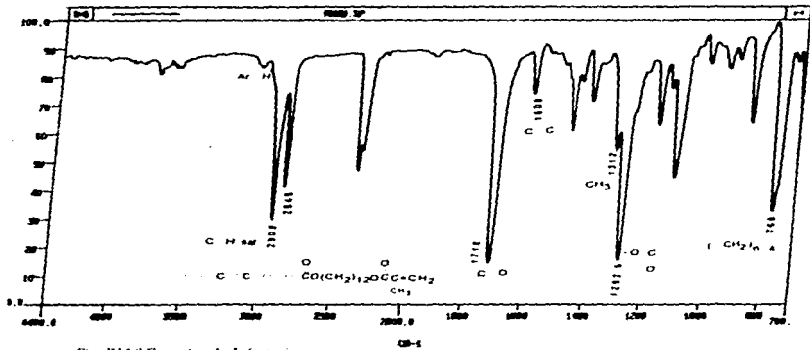
La caracterización por espectroscopía de infrarrojo (Fig. IV.1.8.), nos indican los grupos que integran al compuesto los cuales son los esperados, además de que se encuentra a diferencia de los anteriores compuestos, al metilo en la frecuencia 1312 cm^{-1} .

Se observó por medio del microscopio de luz polarizada una estructura de pequeños cuadriláteros cristalinos. En un intervalo corto de temperatura, 100-105°C, se aprecia una mesofase permaneciendo la estructura cristalina.

Por otra parte, la caracterización por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (Fig. IV.1.9) nos muestra solamente un pico de fusión, no apreciándose por lo tanto la existencia de una mesofase como cristal líquido por medio de esta técnica.

El Análisis Termogravimétrico (Fig. IV.1.10), indica que el compuesto puede ser calentado a temperaturas menores a 145.62°C, ya que entonces comienza a degradarse.

Finalmente en la representación del difractograma de Rayos X (Fig. IV.1.11.), se observan máximos de difracción, indicando con ello que el compuesto es de estructura cristalina, tal como se observa en el microscopio de luz polarizada.



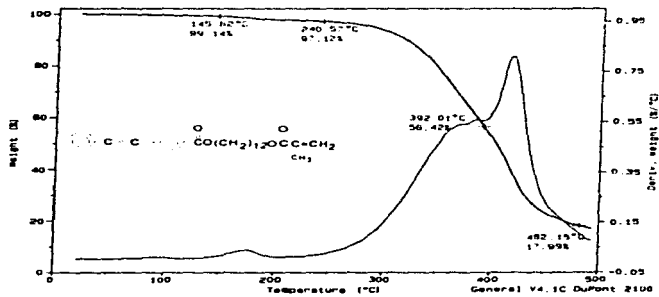


Fig. IV.1.10 Analisis Termogravimétrico

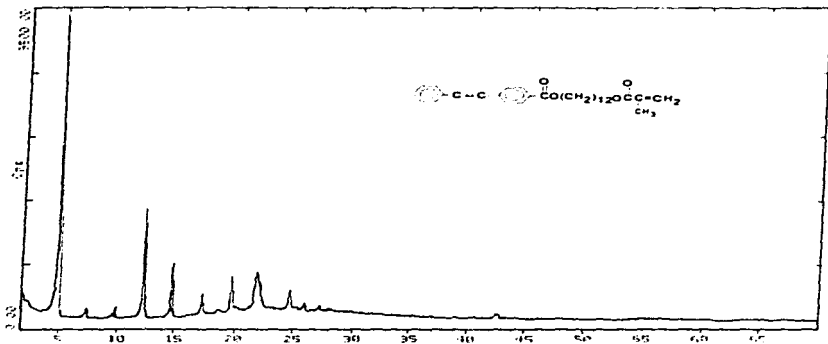
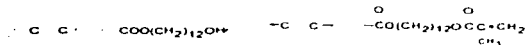


Fig. IV.1.11 Difractograma de Rayos X

IV.2 Resultados de copolimerización por injerto de Radiación gamma

En la sección IV.2.1 se muestran los resultados que se obtuvieron al llevar a cabo las pruebas de injerto perpetradas con diferentes alcoholes por el método Directo Sólido-Líquido y por el Método Directo Sólido-Vapor. En las sección IV.2.2 se reporta los resultados obtenidos en los injertos entre el polietileno y los compuestos siguientes:



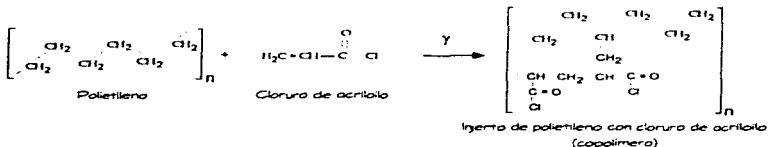
Finalmente en la sección IV.2.3 se exponen los algoritmos de cálculo para obtener el porcentaje de injerto, porcentaje de hinchamiento (por absorción de disolvente) y porcentaje de cristalinidad.

IV.2.1 Pruebas de Copolimerización. Esterificación

Recordando las reacciones que se efectuaron para poder realizar los injertos de prueba entre el Polietileno y diferentes alcoholes, tanto para el Método Directo Sólido-Líquido como el Sólido-Vapor se presentan en seguida las correspondientes reacciones.

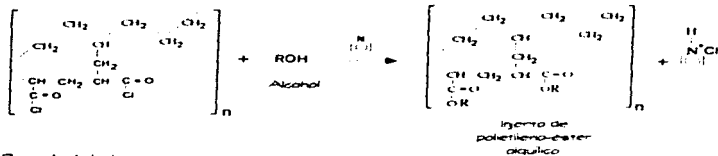
Reacción de copolimerización

(6)



Esterificación

(7)



R = radical alquilo

IV.2.1.1 Método Directo Sólido-Líquido. Injerto de polietileno-éster metílico

En esta sección se informan los resultados de Espectroscopía de Infrarrojo (Figs IV.2.1-3) y de Rayos X (Fig. IV.2.4-6) obtenidos en las pruebas de copolimerización por radiación gamma realizadas por medio del Método Directo Sólido-Líquido que se llevó a cabo entre el polietileno y cloruro de acrililo y la esterificación posterior con metanol. Las condiciones de reacción así como los resultados de porcentaje de injerto de hinchamiento y de cristalinidad y dimensiones del polietileno-injerto, se muestran en la Tabla IV.II.1

Condiciones de reacción y características de injerto polietileno-éster metílico Método Directo Sólido-Líquido

	9-5	9-8	9-6
Dosis de radiación y (hrad)	0.54	1.62	10
%Cloruro de acrililo/tolueno	61.54	60	90
*Peso de injerto (g)	0.046	0.1835	1.348
% de injerto	103.26	405.08	2992.23
% de hinchamiento	5.68	13.64	---
% cristalinidad	42.50	34.2	27.33
Dimensiones polietileno-injerto (cm)*	1.25 x 6.3	1.65 x 8.1	3.04 x 14.25
Características	Presenta un aspecto opaco, es muy elástico	Muy poco opaco casi transparente	Transparente, y muy elástico.

Tabla IV.II.1 Condiciones de reacción para obtener el injerto polietileno-éster metílico, así como los respectivos resultados. Método Directo Sólido-Líquido.

* El peso inicial de las películas de polietileno solo, osciló en un intervalo de 0.041-0.047g, y sus dimensiones fueron de 1 x 5 cm.

En el caso de R-6 en el que la dosis de radiación fue de 10 Mrad y la concentración del cloruro de acrililo-tolueno de 90% vol.: en la mezcla de reacción de acilación (en la ampolleta con polietileno-Cloruro de acrililo/tolueno), la mayor parte del monómero, se polimerizó, formándose un sólido gelatinoso, por lo que se complicó la separación entre el polímero formado y el injerto polietileno-cloruro de acrililo (copolímero), por ello, se descarta el uso de dosis elevadas cuando las concentraciones cloruro de acrililo-tolueno es alta. Debido al problema de manejo en estas condiciones, el injerto pudo haber presentado hidrólisis debido a que el copolímero formado al injertar el polietileno con el cloruro de acrililo es áltamente reactivo al H_2O del medio ambiente, ocasionando con ello que no se lograse la total esterificación con el metanol.

A pesar de ello, en los tres casos de injerto, los espectros de infrarrojo presentan los grupos representativos que caracterizan la estructura del injerto esterificado. Se observan las bandas correspondientes al carbonilo ($-C = O$) del ester injertado, ubicadas entre las frecuencias $1736-1732\text{ cm}^{-1}$ confirmado tal grupo con la banda ancha de $-OC = O$ presente en los infrarrojos de los tres injertos entre las frecuencias $1162-1556\text{ cm}^{-1}$. Con los infrarrojos así mismo, podemos comparar cuantitativamente el porcentaje de injerto, y saber a cuál de los copolímeros se le aplicó menor o mayor dosis de radiación, ello se logra al observar que la intensidad de la banda que representa al enlace C-H saturado, (característico del polietileno), localizado en frecuencias < 3000 , va disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de injerto y la dosis de radiación y por el contrario se hacen ligeramente más intensas las bandas que representan al éster injertado (bandas correspondientes a $-C=O$ y $-OC = O$). Esta diferencia perceptible en los espectros de infrarrojo, se debe a que la cantidad de injerto esterificado va siendo mayor al aumentar la dosis de radiación, en comparación a la matriz polimérica misma (polietileno). En la tabla IV.II.1 se ve claramente cómo es el aumento de tamaño de las películas conforme aumenta la dosis de radiación y la concentración.

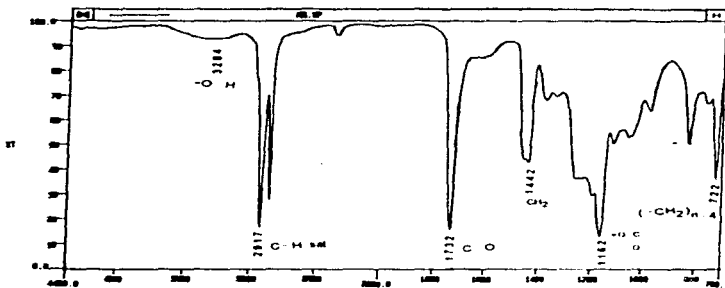


Fig. IV.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo del injerto: polietileno-éster metílico (R-5). Dosis 0.54 Mrad, 61.54% vol. monómero/disolvente

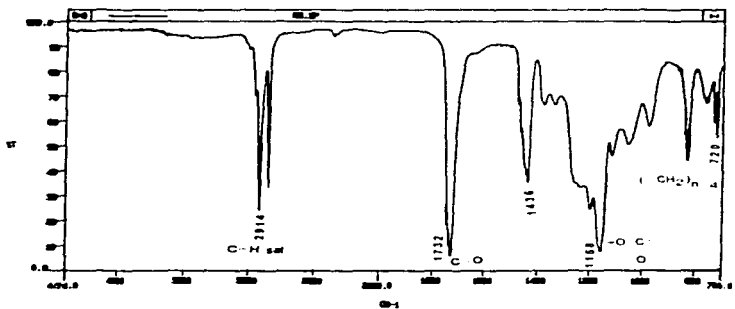


Fig. IV.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo del injerto: polietileno-éster metílico (R-8). Dosis 1.62 Mrad, 60% vol. monómero/disolvente.

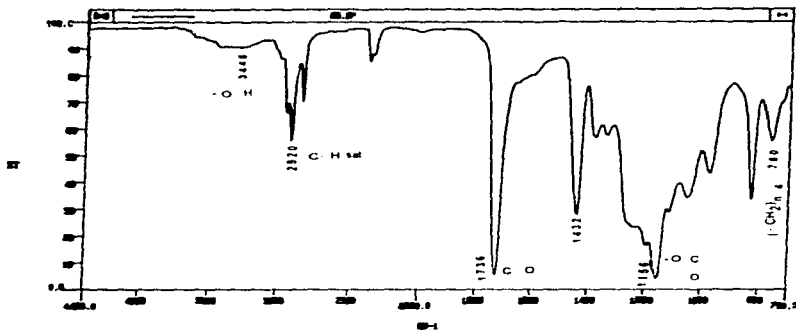


Fig. IV.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo del injerto: polietileno-éster metílico (R-6). Dosis 10 Mrad, 90% vol. monómero/disolvente.

En los difractogramas de Rayos X, se observa que conforme aumenta la dosis de radiación se presenta una zona de dispersión más amplia disminuyendo el máximo de difracción, lo cual significa que se presenta un aumento en el estado amorfo del copolímero de injerto, y su cristalinidad decrece. En la Tabla IV.II.1 se observa también cómo el porcentaje de cristalinidad va disminuyendo conforme es aumentada la dosis de radiación.

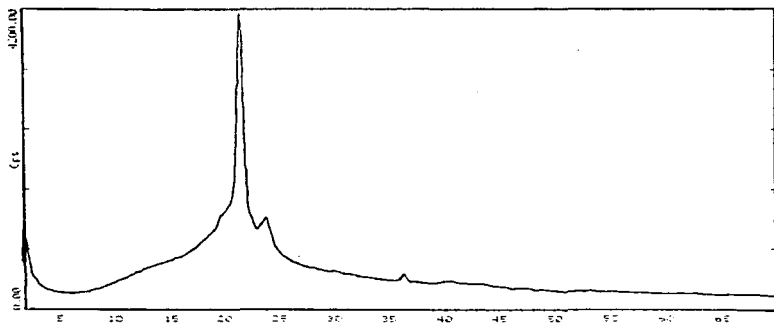


Fig. IV.2.4 Rayos X del injerto: polietileno-éster metílico (R-5). Dosis 0.54 Mrad, 61.54% vol. monómero/disolvente.

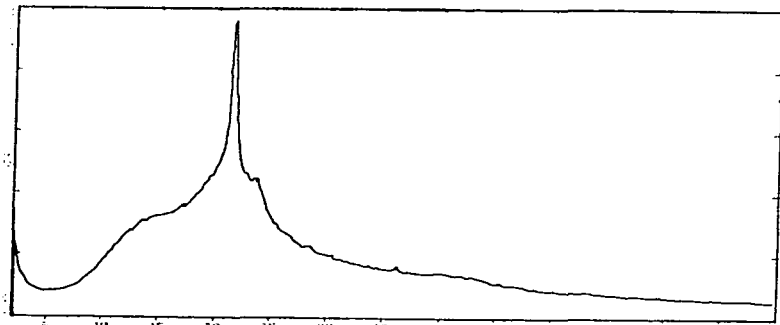


Fig. IV.2.5 Rayos X del injerto: polietileno-éster metílico (R-6). Dosis 1.62 Mrad, 60% vol. monómero/disolvente.

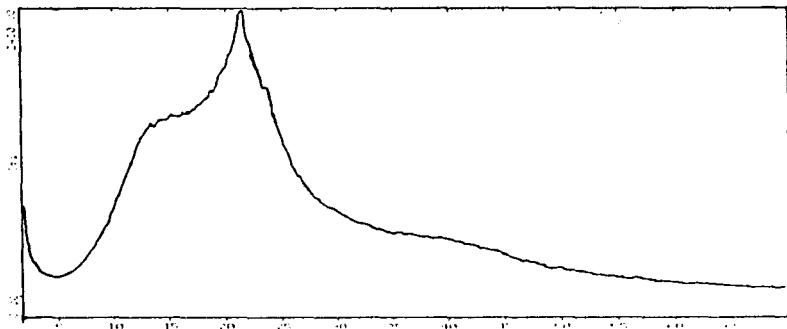


Fig. IV.2.6 Rayos X del injerto: polietileno-éster metílico (R-6). Dosis 10 Mrad, 90% vol. monómero/disolvente.

Por lo anterior, podemos decir lo siguiente: que la dosis y concentración elevada tal como en el caso del copolímero de injerto R-6: 10 Mrad y 90% vol. cloruro de acrililo-tolueno, no son adecuadas principalmente por la inadecuada manipulación que conllevan estas condiciones de reacción.

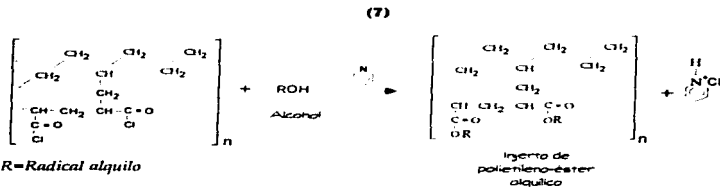
En el caso de R-8 en donde la dosis es de 1.62 Mrad y concentración de 60% vol. cloruro de acrililo-tolueno, se obtuvo un porcentaje de injerto elevado 405.08%, sin embargo el % de cristalinidad es de 34.2 lo cual indica que las propiedades mecánicas propias del Polietileno tal como su resistencia son disminuidas, no siendo esto recomendable, ya que lo que se pretende es conjugar las propiedades de ambas partes del copolímero de injerto y no decrecer las propiedades de alguno de los componentes. Por ello las condiciones de elaboración que a este injerto copolimérico corresponden, no son adecuadas como para realizar el injerto entre el Polietileno y los compuestos sintetizados como cristales líquidos.

Por lo tanto, en el método directo Sólido-Líquido, las condiciones en las cuales se puede manejar sin complicaciones el copolimero de injerto polietileno-éster metílico y en el que se obtiene un porcentaje de injerto adecuado, conservando de una mejor forma la cristalinidad y propiedades del polietileno, es en el caso de R-5 cuyas condiciones son: radiación gamma: 0.54 Mrad, concentración cloruro de acrililo-tolueno de 61.54% vol.; obteniendo un porcentaje de injerto de aproximadamente 100% y cristalinidad de 42.50% que en comparación al porcentaje de cristalinidad del polietileno por sí solo (62%) se considera favorable ya que no pierde como en el caso de los otros injertos: R-6 y R-8, las propiedades del polietileno sino que las conserva al mismo tiempo que aquellas que corresponden al éster injertado.

IV.2.1.2 Método Directo Sólido-Vapor. Injerto polietileno-ésteres (metílico, propílico, heptílico, decílico).

En la Tabla IV.II.2, se informan los resultados obtenidos en la experimentación al llevar a cabo el injerto entre el Polietileno-cloruro de acrililo (variando la dosis de radiación: 0.134, 0.27, 0.54, 0.81 Mrad), y la posterior esterificación con diferentes alcoholes, variando en ellos, la longitud de la cadena. Los alcoholes que se emplearon fueron el metanol, propanol, heptanol y el decilalcohol. En la Gráfica IV.1 se representa el porcentaje de injerto y en la Gráfica IV.2 el porcentaje de hinchamiento, ambos gráficos se esquematizan a las diferentes dosis experimentales.

Reacción de esterificación



**Condiciones de reacción de injertos polietileno-ésteres alquílicos
Método Directo Sólido-Vapor**

Dosis (Mrad)	0.135	0.27	0.54	0.81
Radical	0.135	0.27	0.54	0.81
Metil	R-18/3	R-16/3	R-19	R-17/1
PM injerto=86g/gmol				
Gramos injertados	0.010	0.0259	0.0588	0.0833
Moles injertadas	0.000116	0.000301	0.00068	0.000969
% Injerto (peso)	23.81	62.41	128.10	204.67
% Hinchamiento	16	15.06	16.33	12.85
% Cristalinidad	—	—	41.566	—
Dimensiones (cm)	1.05 x 5.4	1.1 x 5.7	1.22 x 6.1	1.3 x 6.8
Características	Transparente	Duro, poco peso	Semejante al polietileno normal	Poco Duro
Propil				
PM=114 g/gmol	R-18/1	R-16	R-19/2	R-17/2
Gramos injertados	0.0129	0.031	0.0945	0.1106
Moles injertadas	0.000113	0.000272	0.00083	0.000970
% Injerto (peso)	29.52	71.76	212.36	267.15
% Hinchamiento	20.93	23.23	21.59	20.80
% Cristalinidad	—	45.3	—	—
Dimensiones (cm)	1.1 x 5.5	1.15 x 5.8	1.3 x 6.8	1.4 x 7.35
Características	Transparente	Frágil	Es blando y presenta algunas partes blancas.	Blando
Heptil				
PM=170 g/gmol	R-18	R-16/1	R-19/3	R-17/3
Gramos injertados	0.211	0.0504	0.107	0.1656
Moles injertadas	0.000124	0.000296	0.000629	0.000974
% Injerto (peso)	49.18	113.51	251.76	409.90
% Hinchamiento	26.07	25.79	28.32	19.93
% Cristalinidad	—	—	—	—
Dimensiones (cm)	1.1 X 5.81	1.22 X 6.2	1.5 X 7.4	1.7 X 8.3
Características	Blanco con rayas transparentes	Frágil	Muy blando y opaco	Muy blando, frágil y opaco

Decil	R-16/2	R-16/2	R-19/1	R-17
PM=212 g/gmol				
Gramos injertados	0.254	0.0541	0.1528	0.2235
Moles injertadas	0.0001198	0.000255	0.000721	0.00105
% Injerto (peso)	58.12	127.59	374.51	538.554
% Hinchamiento	36.22	38.26	31.02	23.09
% Cristalinidad	—	—	—	22.69
Dimensiones (cm)	1.1 X 5.8	1.22 X 6.3	1.6 X 8.2	1.8 X 9
Características	Poco blanco	Blando	Frágil, se rompe fácilmente, mucho muy blando	Muy blando rompe fácilmente, consistencia pegajosa

Tabla IV.II.2 Injertos de polietileno-ésteres alquílicos realizados por medio del método de radiación Directo Sólido-Vapor.

En la tabla IV.II.2, se observa que las moles injertadas de los diferentes ésteres (metílico, propílico, heptílico y decílico) para una misma dosis de radiación son aproximadamente las mismas. Por lo que se podría decir que las moles de moléculas injertadas no importando el tamaño de la cadena, es el mismo a una dosis establecida.

En los Espectros de Infrarrojo de cada uno de los injertos copoliméricos, se observó con mayor o menor intensidad, (dependiendo principalmente de la dosis de radiación) los mismos picos de los grupos funcionales esperados para los injertos copoliméricos, confirmando a través de ellos la esterificación efectuada. Tales grupos son: el carbonilo C=O alrededor de 1733-1736 cm^{-1} , así como el grupo carbono-oxígeno del éster (-OC=O) 1160-1165 cm^{-1} , lo cual comprueba que el carbonilo pertenece al grupo éster.

Debido a que en todos los espectros de infrarrojo se confirma la presencia de tales grupos funcionales, sólo se esquematizarán tres de ellos (Figs. IV.2.7-9) los cuales son representativos y en los que se observa claramente que la intensidad de las bandas

correspondientes al éster injertado, (carbono-oxígeno del carbonilo (C = O) y carbono-oxígeno del éster) aumentan considerablemente conforme se incrementa la dosis de radiación. En la Fig IV.2.7 (R-16) en donde el injerto fue esterificado con propanol a una dosis de 0.27 Mrad, las bandas que indican la presencia del carbonilo (1736 y 1164 cm^{-1}) tiene una muy baja intensidad en comparación con las que se observan en la Fig. IV.2.8, R-19 (0.54 Mrad esterificado con metanol) y la Fig. IV.2.9, R-17 (0.81 Mrad esterificado con decilalcohol), en donde las bandas de estos grupos se observan bien definidas y además la intensidad de las bandas de C-H saturado se conserva a estas dosis.

Por otra parte comparando los espectros de infrarrojo correspondientes a una misma dosis y diferentes longitudes de cadena, las bandas varían en un intervalo apenas perceptible.

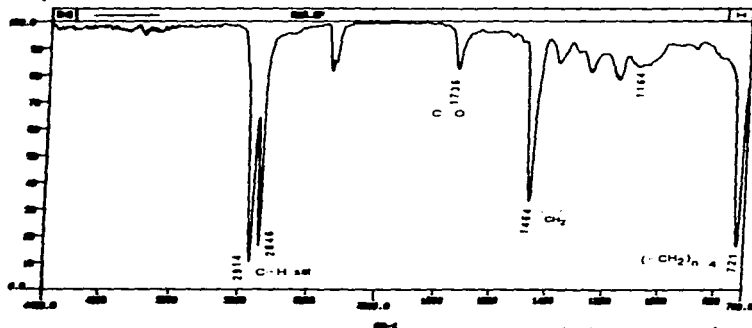
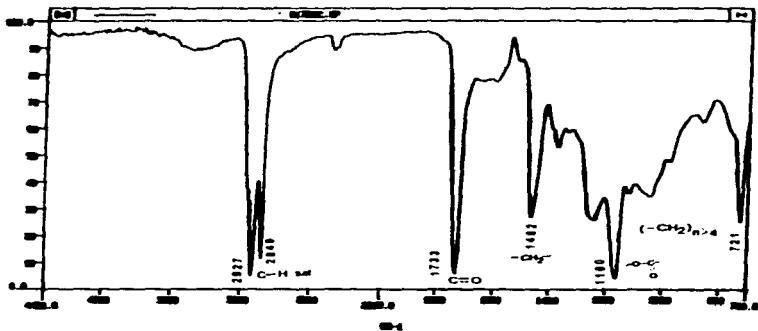
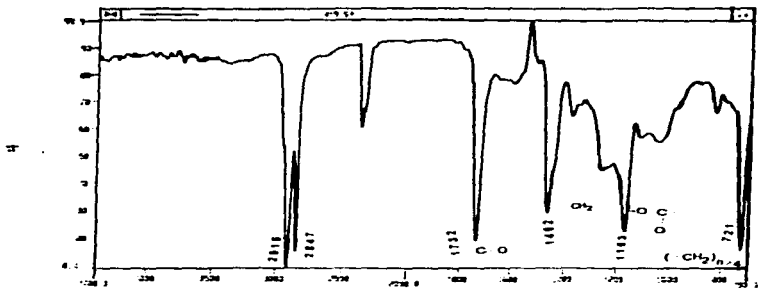


Fig. IV.2.7 Espectroscopia de Infrarrojo del injerto copolimérico esterificado con propanol.
Dosis 0.27 Mrad (R-16).



En los difractogramas de Rayos X, se observa que conforme aumenta la dosis de radiación se presenta una zona de dispersión más amplia disminuyendo el máximo de difracción, lo cual significa que se presenta un aumento en el estado amorfo del copolímero de injerto, y su cristalinidad decrece.

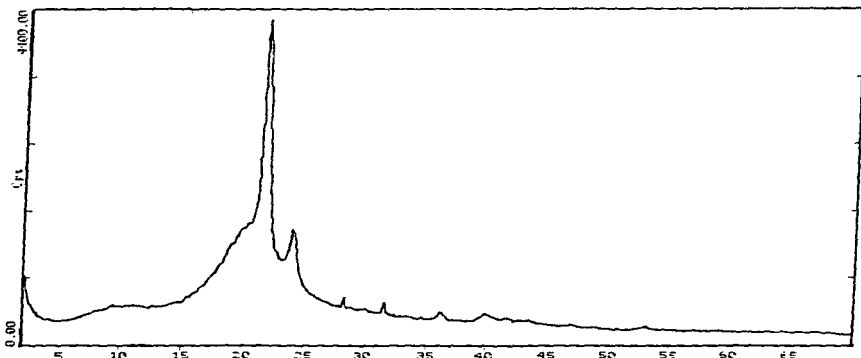


Fig. IV.2.10 Difractograma de Rayos X del injerto copolimérico esterificado con propanol (R-16). Dosis 0.27 Mrad, 71.76% injerto, 45.3% cristalinidad.

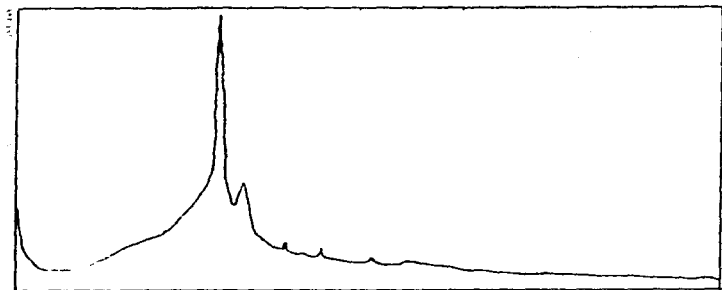


Fig. IV.2.11 Difractograma de Rayos X del injerto copolimérico esterificado con metanol (R-19). Dosis 0.54 Mrad, 128.10% injerto, 41.566% cristalinidad.

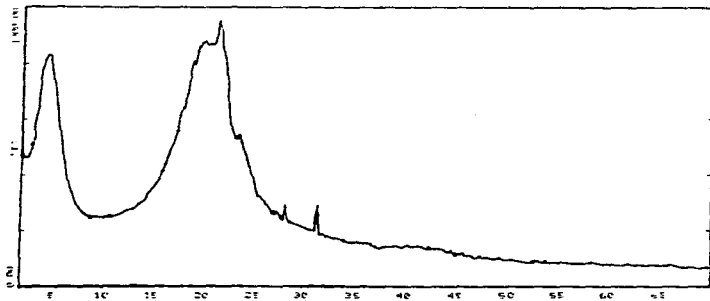
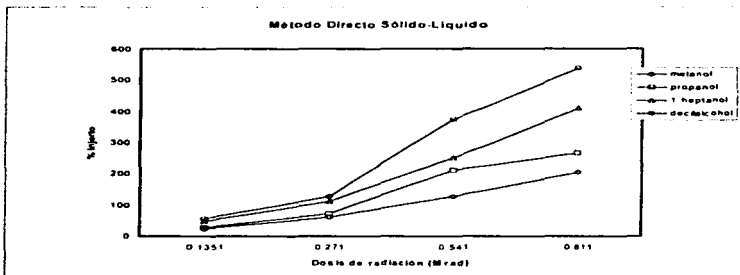


Fig. IV.2.12 Difractograma de Rayos X del injerto esterificado con decilalcohol (R-17). Dosis 0.81 Mrad, 538.5% injerto, 22.69% cristalinidad.

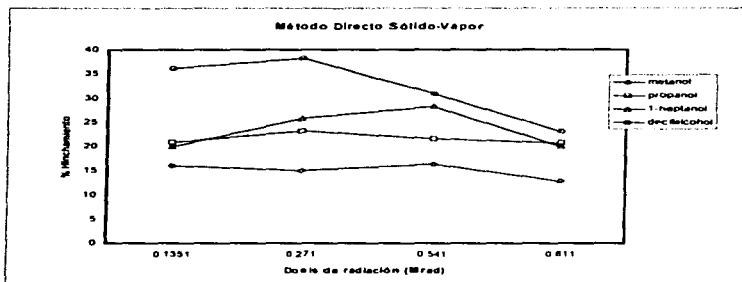
Por la Gráfica IV.1 podemos considerar que el porcentaje de injerto peso, es directamente proporcional a la dosis de radiación (hasta 0.81 Mrad). Sin embargo, altos porcentajes de injerto no convienen ya que el porcentaje de cristalinidad disminuye y por lo tanto la resistencia mecánica que presenta el polietileno por sí solo.



Gráfica IV.1 Porcentaje de injerto esterificado con diferentes alcoholes. Método Directo Sólido-Vapor.

La Tabla IV.II.2 nos muestra así mismo, el porcentaje de hinchamiento (por absorción de disolvente) lo cual se aprecia en la Gráfica IV.2. Para cada longitud de cadena de los copolímeros de injerto, se presenta una tendencia a aumentar el % de hinchamiento conforme aumenta la dosis de radiación hasta cierta dosis y posterior a ésta se tiene un descenso. Este comportamiento es función de cantidad de injerto en la matriz polimérica (polietileno) así como al acomodo estructural de las ramificaciones de las cadenas injertadas. El hinchamiento que puede sufrir el injerto,

es debido a que en las ramificaciones que forman las moléculas injertadas se absorbe disolvente.

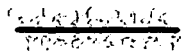


Gráfica IV.2 Porcentaje de hinchamiento por absorción de disolvente

Cuando el porcentaje de injerto es bajo, se presenta un % de hinchamiento también bajo debido a que la absorción de las ramificación del injerto hacia el disolvente es pequeña existiendo escasa superficie de contacto que pueda retener una mayor cantidad de disolvente.

Al aumentar la dosis y el porcentaje de injerto va en aumento, se nota un aumento en el % de hinchamiento debido a que las ramificaciones del injerto son más y de mayor longitud, creando entre ellas una mayor superficie de contacto, necesaria para absorber más cantidad de disolvente y por lo tanto hincharse aún más.

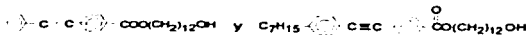
2025-01-10
2025-01-10



Cuando se sigue aumentando la dosis y el % de injerto se hace mayor, se observa en todos los casos de los injertos copoliméricos, que el porcentaje de hinchamiento disminuye. Esto es debido a que el injerto se comienza a reticular y por ello empieza a disminuir la posibilidad de tener un área de contacto en donde el disolvente pueda ser absorbido.

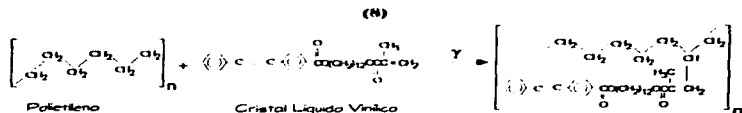
IV.2.2. Copolimerización de Cristales Líquidos-Polietileno

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en los injertos de esterificación de los alcoholes por medio del método de radiación Directo, tanto Sólido-Líquido como Sólido-Vapor, se llevó a cabo el injerto del Polietileno con los Cristales Líquidos sintetizados, haciendo uso del Método Directo Sólido-Líquido, cuyas condiciones de reacción fueron las siguientes: Dosis de radiación 0.54 Mrad, Intensidad de radiación 0.54 Mrad/hr, y 61.54% vol. cloruro de acrililo/tolueno. Primeramente se intentó realizar de forma directa el injerto entre el polietileno y el Cristal Líquido Vinílico (Sección IV.2.2.1). Sin embargo, al no obtener resultados favorables, se procedió a realizar el injerto de la forma en que se llevaron a cabo las pruebas efectuadas, o sea, injertando el cloruro de acrililo con el Polietileno y esterificando posteriormente con los compuestos sintetizados que contienen el grupo OH (Sección IV.2.2.2):



IV.2.2.1 Ruta Directa. Injerto de Cristal Líquido Vinílico con el polietileno

Debido a la estructura molecular de doble enlace que presenta el Cristal Líquido Vinílico, se pretendió realizar directamente el injerto de éste con el polietileno por medio de radiación gamma.



Las condiciones de reacción y resultados se muestran en la Tabla IV.II.3

Injerto Cristal Líquido Vinílico-Poliétileno

CONDICIONES DE SINTESIS	
Dosis (Mrad)	21.67
Intensidad de radiación (Mrad/hr)	0.181
Concentración cristal líquido/tolueno	0.0466 M
Temperatura de radiación gamma	43-45°C
RESULTADOS	
Peso de injerto	0
Porcentaje de injerto	0%
Porcentaje de inchamiento	0%

Tabla IV.II.3 Condiciones de reacción y resultados del injerto: cristal líquido vinílico-poliétileno. Método Directo Sólido-Líquido.

Los resultados por medio de esta ruta no fueron los esperados, ya que no se injertó el compuesto vinílico, incluso en el Espectro de Infrarrojo no aparecen las bandas correspondientes al compuesto que se pretendió sintetizar y sólo se observan las bandas características del polietileno por sí solo (Fig. IV.2.13.).

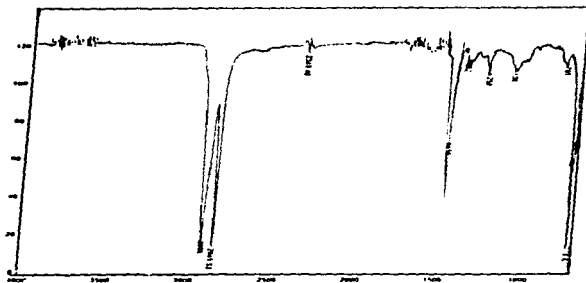


Fig. IV.2.13 Espectro de infrarrojo del injerto entre el polietileno y el Cristal Líquido Vinílico.

IV.2.2.2 Ruta Sintética de injerto por medio de la Esterificación de los Cristales Líquidos

En la Tabla IV.II.4 se presentan tanto las condiciones de reacción del injerto entre el polietileno y el cloruro de acrililo (copolimerización) y la posterior esterificación, así como los resultados obtenidos de porcentajes de injerto, hinchamiento y cristalinidad, etc., para los injertos con los dos cristales líquidos sintetizados, mismos que contienen el grupo -OH dentro de su estructura.

Condición	C-L injertado	C-L injertado
<i>Copolimerización (injerto de estereos de acrílico en Polietileno)</i>		
Dosis de radiación (Mrad)	0.54	0.54
Intensidad de radiación (Mrad/hr)	0.54	0.54
% vol. Concentración (estereos de acrílico/tolueno)	61.54	61.54
<i>Esterificación</i>		
Tiempo (hrs)	30	30
RESULTADOS		
Gramos injertados	0.0373	0.0429
Porcentaje de injerto	87.76	101.42
Porcentaje de Mezclamiento	21.98	26.34
Porcentaje de Cristalinidad		44.55
Dimensiones de película de injerto	1.25 x 6.2	1.31 x 6.3

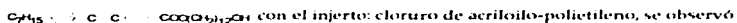
Tabla IV.11.4 Condiciones de reacción y resultados de los injertos de Cristales Líquidos con el polietileno por medio del Método Directo Sólido-Líquido por la ruta sintética de esterificación.

Los injertos fueron caracterizados por medio de microscopía óptica, con ello se pretendió observar la existencia de un mesofase de cristal líquido. El copolímero de injerto esterificado con el compuesto funcional:

presentó apariencia semejante a la del polietileno, en donde se pudo apreciar una especie de rayas desordenadas en una superficie plana. Conforme se incrementaba la temperatura hacia 84°C tendieron a desaparecer las rayas y entonces se observó una fusión completa sobre la superficie de la película, la sustancia fundida era transparente; se calentó hasta 174°C, y entonces se comenzó a enfriar, observándose la

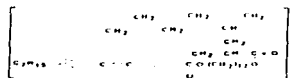
solidificación del compuesto fundido. Sin embargo, no se percata una fusión del tipo Cristal Líquido.

El copolímero de injerto, formado al esterificar el compuesto:



al microscopio de luz polarizada, presentando características peculiares, ya que desde un inicio a 35°C, se observaron figuras en forma de cruces de malta coloridas, acomodadas en filas de forma simétrica en sentido diagonal a través de toda la superficie plana de la película (Fig. IV.2.15). Se comenzó a calentar y a 60°C se desapareció la mitad de la cruz, a 90°C se oscurece lentamente hasta que todo llega a oscurecer a 101°C. Se comenzó a enfriar presentándose entonces pequeñas bolitas apenas perceptibles. Al llegar a 35°C no se observan los formas de cruces presentes inicialmente.

Estos dos injertos copoliméricos, se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, ambos presentando los mismos grupos, por ello sólo se esquematiza el espectro del injerto copolimérico que presentó las cruces de malta al microscopio (Fig. IV.2.14) en él se observaron las frecuencias correspondiente a los grupos funcionales respectivos de la estructura molecular del compuesto como son los del éster: carbonilo $-C=O$ en 1723cm^{-1} y carbono-oxígeno el éster ($-O-C=O$) en 1163cm^{-1} , así mismo se encuentra la frecuencia de la banda del grupo $\text{Ar-H} > 3000\text{cm}^{-1}$, la de $-CH_2-$ correspondiente al aromático 1460cm^{-1} , y la frecuencia de la banda que corresponde a la para-sustitución 823cm^{-1} .



El injerto $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array} \right]_n$ se caracterizó por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (Fig. IV.2.16) en donde se presentan dos picos endotérmicos de mesofase la cual inicia a 22.35°C y termina a 110.62°C . Del análisis

Termogravimétrico, se deduce que el material puede ser calentado a temperaturas menores a 110°C ya que a esta temperatura el injerto copolimérico comienza a degradar.

El difractograma de Rayos X (Fig. IV.2.17) indica que el injerto no es totalmente amorfo ya que presenta máximo de difracción y además el porcentaje de cristalinidad es de 44.55, lo cual indica que las propiedades del polietileno permanecen aún con este injerto copolimérico a las condiciones de reacción señaladas.

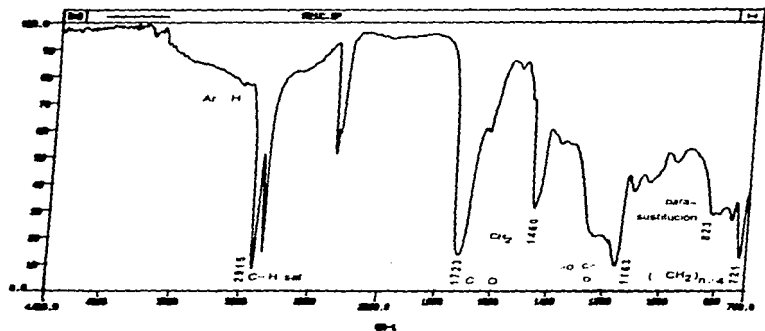
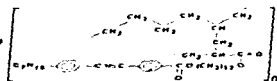
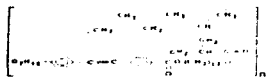
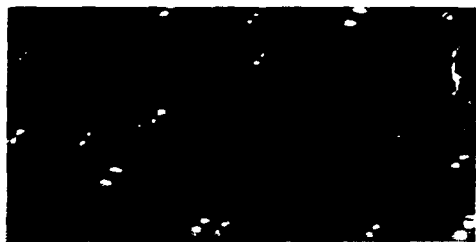


Fig. IV.2.14 Espectro de Infrarrojo del injerto copolimérico





35°C



60°C

Fig. IV.2.15 Estructura observada al Microscopio de Luz Polarizada del injerto copolimérico.

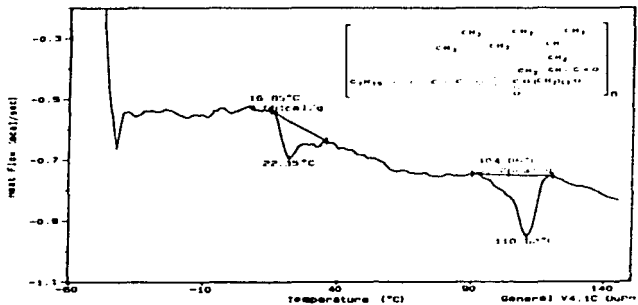


Fig. IV.2.16 Calorimetría Diferencial de Barrido

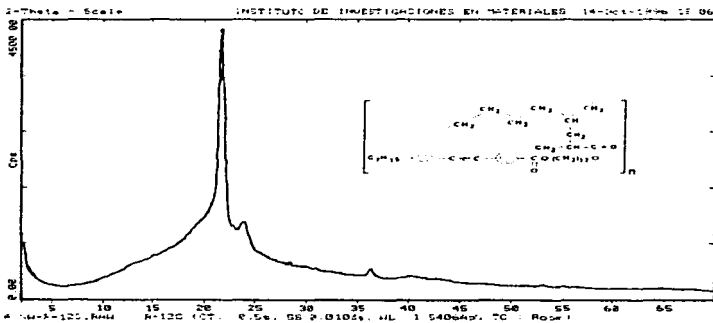


Fig. IV.2.17 Difractograma de rayos X del injerto copolimérico

IV.2.3 Algoritmos de Cálculo

Porciento de injerto

$$Pi = Pc_s - Pei \dots\dots\dots (1)$$

$$\% \text{ de injerto} = Pi/PEi \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

En donde:

Pi = Peso del injerto

Pc_s = Peso del copolímero de injerto seco

PEi = Peso inicial del Polietileno

Porciento de hinchamiento por absorción de disolvente

$$Ph = Pc_h - Pcs \dots\dots\dots (3)$$

$$\% \text{ de hinchamiento} = Ph/Pi \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

En donde:

Ph = Peso de hinchamiento

Pc_h = Peso del copolímero de injerto hinchado

Pcs = Peso del copolímero de injerto seco

Porciento de cristalinidad

Primeramente, se determinó difractograma de rayos X al polietileno solo (Fig. IV.2.18). Se conoce de antemano que el polietileno con el cual se labora tiene un 62% de cristalinidad. Por otro lado la computadora proporciona el área bajo la curva en la sección más ancha, la cual representa la parte amorfa del compuesto. El área bajo la curva de la zona más angosta, representa la parte cristalina del compuesto. Así pues, el área angosta del polietileno es de 3654.84 lo cual equivale al 62% cristalinidad, dato que se conoce.

Ahora bien, en base a esto, se determina los difractogramas de rayos X de las muestras, las cuales deben de ser de las mismas dimensiones que el polietileno caracterizado como base (para nuestro caso se trata de películas de 1 x 5 cm), y se obtiene el área bajo la curva que corresponde a la parte cristalina de la muestra.

De esto se puede desprende la siguiente fórmula:

$$\% \text{ cristalinidad} = Ac/3654.84 \times 62 \dots\dots\dots (5)$$

En donde:

Ac = Area de cristalinidad en el difractograma de rayos X de la muestra

Ejemplo:

Para el caso del injerto de R-5 (Sección IV.2.1.1) se tuvo un área cristalina de 2505.01.

Ac = 2505.01

Substituyendo Ac en la ecuación (5):

$$\% \text{ Cristalinidad} = 2505.01 / 3654.84 \times 62$$

$$\% \text{ Cristalinidad} = 42.5$$

Por lo tanto, 42.5% será el porciento de cristalinidad para el injerto copolimérico R-5.

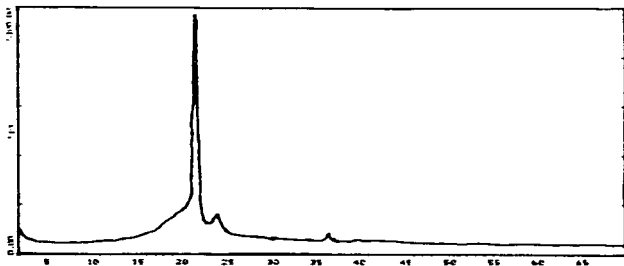
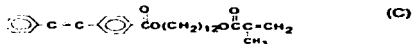


Fig. IV.2.18 Difractograma de rayos X para el polietileno.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

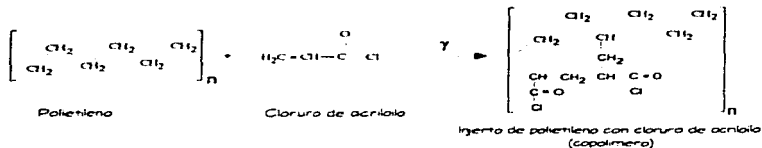
- Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos A, B y C, los cuales contienen el grupo mesógeno de la serie toiano: $R_1 \langle \rangle C-C \langle \rangle R_2$. Los productos A y C presentaron características de cristales líquidos, a diferencia del componente B, que quizá dependió de la forma de purificación, y por ello sería necesario practicar la purificación empleando otros disolventes, ya que depende en gran medida de los disolventes la estructura cristalina lograda. Por otro lado sería factible realizar la síntesis de más compuestos de esta serie de toianos los cuales varíen en el tamaño de cadenas ya sean menores o más largas a $C_{17}H_{15}$ - para poder realizar una comparación más adecuada y tener una mayor referencia de experimentación.



- Se concluye que el injerto de copolimerización entre el compuesto (A) con el polietileno por medio de la esterificación de acuerdo a las siguientes reacciones:

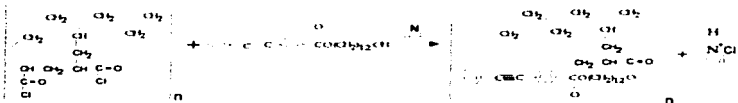
Reacción de copolimerización por radiación gamma

(6)



Reacciones de esterificación con el compuesto (A)

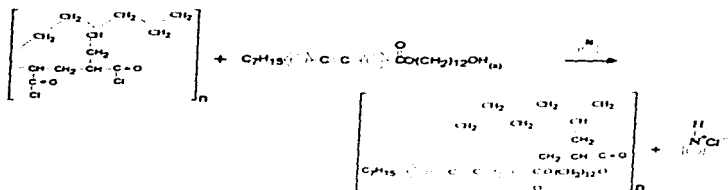
(9)



y cuyas condiciones de reacción fueron: Dosis de radiación 0.54 Mrad, intensidad de radiación 0.54 Mrad/h y 61.54% concentración cloruro de acrilato/tolueno, se logra un 87.76% de injerto, más sin embargo, no se presentan características de cristales líquidos.

- Con lo que respecta al injerto copolimérico entre el compuesto B y el polietileno cuya reacción se presenta en seguida:

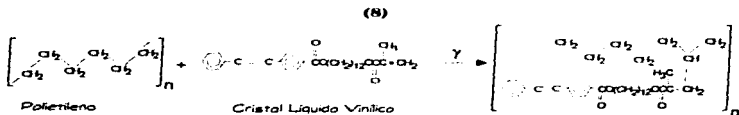
(10)



para lo cual se tuvieron las mismas condiciones de reacción que en el caso anterior (injerto con el compuesto A), se logró llevar a cabo el injerto en un 101.42%, obteniendo en él características peculiares que a través de las técnicas de caracterización se puede considerar que se presentaron propiedades específicas tanto de cristal líquido como del polietileno. Es necesario realizar el injerto de compuestos variando la longitud de cadena y seguir realizando pruebas, ya que estos resultados fueron de gran interés.

- Para el injerto de copolimerización entre el compuestos C y el Polietileno, de forma directa por medio de radiación gamma:

Reacción de síntesis directa entre el Cristal Líquido Vinílico (C) y el Polietileno



cuyas condiciones de reacción fueron: Dosis 21.65 Mrad, Intensidad de radiación 0.181 Mrad/h, 0.0466 M concentración tolueno/Compuesto C, temperatura de radiación 43-45°C, se concluye que las condiciones no son las óptimas ya que no se logra injerto, ni cambio alguno en el polietileno.

En general se concluye que los resultados obtenidos han sido satisfactorios cumpliendo con ello el objetivo general y confirmando la hipótesis propuesta inicialmente. Dando lugar a continuar con mayor detalle la investigación con respecto al tema de injertos entre Cristales Líquidos y Matrices Poliméricas.

APENDICES

APENDICE A

METODOS DE CARACTERIZACION

ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

La finalidad de analizar cada uno de los compuestos obtenidos con un análisis de difracción de Rayos X, es la de determinar si estos compuestos presentan un arreglo cristalino en su estructura.

En el Instituto de Investigación de Materiales se cuenta con un difractómetro Simens D-500, con monocromador de grafito y un software "Diffract at de Secabim".

Hablando específicamente de los polímeros, los cuales son materiales amorfos, no presentan fases cristalinas bien definidas con puntos de fusión definidos, sino que se ablandan durante un intervalo de temperaturas. Aunque los polímeros se clasifican como materiales amorfos, tienen cierta proporción de ordenamiento, al que nos podemos referir como cristalinidad. Las interacciones entre las moléculas del polímero pueden provenir de enlaces químicos formados entre las cadenas de polímeros o de las fuerzas que actúan entre ellos.

En especial, la estructura lineal simple del polietileno conduce a interacciones intermoleculares que originan la cristalinidad. No obstante, el grado de cristalinidad en el polietileno depende del peso molecular promedio. Por ello, las propiedades del polietileno, varían según el grado de cristalinidad (Brown, 1993).

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INFRARROJA (IR)

Esta importante técnica de caracterización, se utiliza para identificar cualitativamente la estructura química de cada una de los compuestos obtenidos.

El espectro electromagnético, se divide en regiones. La zona del espectro electromagnético llamado infrarrojo actúa sobre la materia, modificando los niveles vibracionales de las uniones químicas y dando bandas de absorción características dependiendo de cada grupo funcional.

El Instituto de Ciencias Nucleares cuenta con un Espectrómetro de Absorción Infrarroja Perkin-Elmer 1600 serie FTIR, y un graficador EPSON EX-800.

La caracterización de las películas se hizo por FTIR-ATR (reflectancia total atenuada) en la cual sólo se considera la superficie de las películas.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (D.S.C.)

El equipo con que se cuenta es un Calorímetro Diferencial de Barrido, Dupont Modelo 2910, en el Instituto de Investigación de Materiales.

La Calorimetría Diferencial de Barrido, es una técnica en la cual la diferencia de energía que recibe una sustancia determinada y un material de referencia, se mide en función de la temperatura mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa controlado de temperatura. En calorimetría diferencial de barrido, se determina la diferencia de energía suministrada a la muestra y material de referencia (térmicamente inerte). El sistema consiste de dos calentadores separados, los cuales, mantienen la misma temperatura. Los termopares, determinan la temperatura a la que se llevan a cabo las transiciones.

Por medio de esta técnica, se puede determinar la pureza de la muestra, su punto de fusión, su mesofase si se trata de un cristal líquido como en nuestro caso, además se puede conocer el contenido de humedad, velocidad de cristalización, etc., pero la prueba que nos interesa en el presente trabajo es la determinación de la existencia de la mesofase.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (T.G.A)

A través del análisis Termogravimétrico, se puede conocer a qué temperatura el compuesto empieza a descomponerse y cuál es el porcentaje de peso que se va perdiendo.

El Instituto de Investigación en Materiales, en donde se realizaron las determinaciones, cuenta con un Analizador Termogravimétrico, Dupont, Modelo 990-951.

MICROSCOPIA ÓPTICA

A través de la caracterización por medio del Microscopio de Luz Polarizada, se puede determinar entre otros aspectos, si los compuestos presentan la formación de una mesofase cuando la temperatura es aumentada.

El Instituto de Investigación en Materiales, cuenta con un Microscopio de Luz Polarizada marca Carl Zeiss modelo K-7 empleando un objetivo de 16X de aumento.

Para mantener la temperatura adecuada, se coloca la muestra en un cubreobjetos sobre una platina de calentamiento, la cual está conectada a un sistema que consta de un redato, un medidor y registrador digital de temperatura marca Vasa serie 500 con un termopar tijo "J".

APENDICE B

PURIFICACION DE REACTIVOS Y DISOLVENTES EQUIPO DE PURIFICACION Y SEPARACION

I. PURIFICACION DE REACTIVOS Y DISOLVENTES

Cloruro de acrililo y Cloruro de metacrililo

El cloruro de acrililo y el cloruro de metacrililo son monómeros que pueden polimerizar con la luz y calor, y debido a ello, el proveedor agrega a este un inhibidor para evitar su polimerización. Por consiguiente, al efectuar las reacciones correspondientes con estos monómeros es necesario separar los inhibidores, lo cual se realiza por medio de una destilación a baja presión evitando así que un aumento excesivo de temperatura polimerice el monómero. El equipo se muestra en la sección II de este Apéndice.

La temperatura de ebullición para el cloruro de acrililo oscila entre 25-30°C a 200 mm Hg; el cloruro de metacrililo: 23-28°C a 70 mm Hg.

Fenilacetileno

El fenilacetileno al igual que los cloruros de ácido anteriores tiende a polimerizarse, por ello, fue necesario purificarlo por medio de una destilación a baja presión, empleando un equipo de microdestilación, ya que la cantidad requerida es poca y además con ello se efectúa mejor la destilación al vacío.

La temperatura de destilación a baja presión del compuesto estuvo en un intervalo de 55-60° a 20 mm Hg.

Metanol

El metanol se seca dejándolo reposar con hidróxido de potasio durante alguna hora y posteriormente, se aplica una destilación sencilla con trampa desecante de hidróxido de potasio a la salida.

Piridina

Generalmente, la piridina tiene como impureza al agua, debido esto a que es muy higroscópica; otras impurezas son las aminas. Para realizar su purificación la piridina se vierte en un matraz bola, adicionando bolitas de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, se tapa dejándolo aproximadamente 20 horas. Se adicionan pequeños trozos de sodio metálico con precaución ya que éste es muy reactivo a la humedad, asegurando con ello el secado total, hasta ya no observarse reacción. Se monta el equipo de destilación sencilla adaptando una trampa desecante como se muestra en la Sección II de este mismo apéndice.

Tolueno

El tolueno y una cantidad de hidruro de calcio como agente desecante, se coloca en un matraz bola y se deja reposando aproximadamente 20 hrs. Se adapta a una destilación sencilla con trampa desecante a la salida.

II. EQUIPO DE PURIFICACION Y SEPARACION

Como es bien sabido, existen diferentes métodos de separación y purificación de sustancias, dependiendo principalmente de la fase en la que se encuentren. Para llevar a cabo la parte experimental del presente trabajo, se hizo uso de métodos de separación y purificación tales como destilación sencilla, destilación a baja presión, concentración con rotavapor, cristalización, extracción líquido-líquido, así como filtración y secado al vacío. En seguida se bosquejan los esquemas de los equipos empleados.

Destilación Sencilla

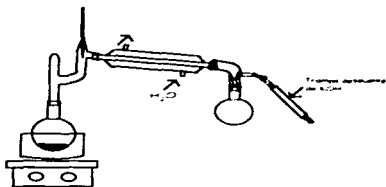


Figura B.1

La destilación sencilla o a presión atmosférica, es utilizada en el caso en que el producto que se desea purificar o separar, no descomponga a la temperatura de ebullición o cercana a ella. En el equipo utilizado, como lo muestra la figura, se hace uso de una trampa desecante, cuyo objetivo es mantener el producto de destilación seco, sobre todo en el caso del manejo de sustancias higroscópicas.

Destilación a baja presión

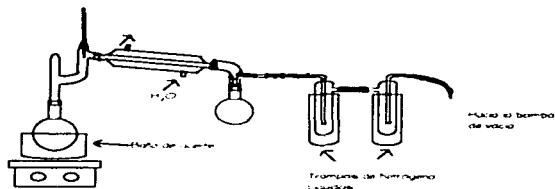


Figura B.2

La destilación a baja presión, se emplea en los casos en que el compuesto a purificar o separar descomponga fácilmente al aumentar la temperatura. Por ello a través de este método de destilación se reduce la presión en el sistema con una bomba al vacío, y por consecuencia, se presenta la disminución de la temperatura a la que destila el compuesto.

Es necesario tener un control exhaustivo en las variables a controlar tal como son la presión, y la temperatura, ya que de lo contrario la destilación no se lleva adecuadamente. En el caso de sustancia de tipo lacrimógeno, se hace uso de dos trampas de Nitrógeno líquido (esquematizado en la figura del equipo), con lo cual se evita de una mejor forma el paso de los vapores del producto destilado hacia la bomba y la posterior salida al ambiente. Además, este tipo de destilaciones con monómeros se debe llevar a cabo en una campana de extracción de gases, tomando las debidas precauciones.

Concentración Rotavapor (baja presión)

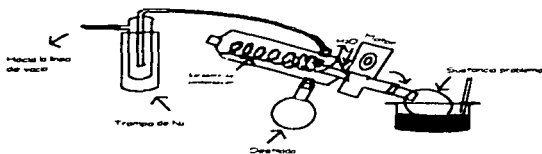


Figura B.3

Al igual que en el caso de destilación a baja presión, en concentración con rotavapor, se emplea una bomba de vacío, con el mismo fin de bajar la presión y con ello la temperatura de ebullición del destilado. El equipo cuenta con un motor, el cual hace girar al matraz en donde se localiza la sustancia a concentrar, calentando por medio de un baño de agua. Para este tipo de destilación, es necesario el control de tres variables: La presión, temperatura, y las revoluciones por minuto del matraz. Se emplea así mismo una trampa de N_2 líquido para evitar que los vapores pasen hacia la bomba, lográndolo por medio de la condensación de los vapores del destilado en esta trampa.

Filtración y secado a Vacío



Figura B.4

La filtración al vacío se realiza de forma más rápida y efectiva en comparación que el filtrado por gravedad. Entre otras aplicaciones la filtración a vacío es útil para lavar algún sólido, en la separación de impurezas insolubles cuando se lleva a cabo la cristalización, etc.



Figura B.5

El secado a vacío como su nombre lo indica, nos sirve para eliminar humedad u otros disolventes indeseados de los compuestos sólidos de una manera pronta y efectiva, extrayendo la humedad por medio de la succión debida al vacío que se crea, permitiendo con ello que el compuesto quede completamente seco.

Cristalización

El método de purificación por cristalización, es empleado para purificar sólidos. Primeramente, se elige un disolvente en el que el sólido a temperatura ambiente, sea poco o insoluble y que al aumentar la temperatura hacia el punto de ebullición del disolvente, el sólido sea completamente soluble en él.

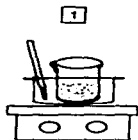


Figura B.6

Ya elegido el disolvente, el producto a purificar, es vertido en el disolvente en el cual no se disuelve a temperatura ambiente, se incrementa la temperatura hacia el punto de ebullición del disolvente, y entonces el compuesto se disuelve totalmente.

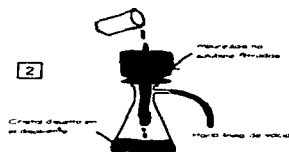


Figura B.7

Estando completamente solubilizado el sólido, la disolución se filtra a vacío, logrando una mayor rapidez de filtrado. Con ello, el sólido que se desea purificar disuelto ya en el disolvente, es filtrado a través del embudo, quedando las impurezas, mismas que son insolubles en el disolvente, atrapadas en el embudo.



Figura B.8

Una vez separada la disolución de las impurezas, se vierte en un cristalizador.



Figura B.9

La disolución se deja reposar a temperatura ambiente. Ya formados los cristales, se filtran al vacío y se lavan con disolvente frío.

Los cristales lavados, son transportados hacia el secado al vacío, y estando perfectamente secos se determinan las propiedades correspondientes.

Extracción Líquido-Líquido

El método de extracción Líquido-Líquido, se usa, como su nombre lo indica, para extraer un compuesto presente en una fase, por medio de otra en la cual el compuesto es más soluble. En seguida se explica de forma general, de qué trata este método de separación y purificación.

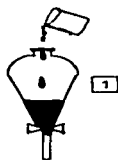


Figura B.10

Primeramente se agrega la disolución en donde se encuentra disuelto el producto a purificar en el embudo de extracción.

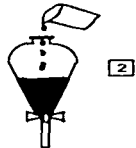


Figura B.11

Se vierte el disolvente de extracción, el cual debe ser inmisible con el primer disolvente. Se observan entonces dos fases, quedando en la parte inferior aquella que presenta mayor densidad.

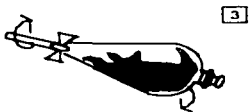


Figura B.12

El embudo de extracción se tapa y se voltea como se indica en la figura, abriendo la llave para que salga el vapor formado. Es cerrada entonces la llave y se agita, con el fin de que el compuesto pueda pasar al disolvente deseado, en el cual es más soluble.

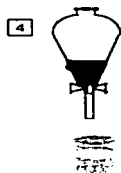


Figura B.13

Después, se deja reposar hasta que las dos fases se definan nuevamente y dependiendo en cuál de las fases se haya extraído el compuesto, se procede a separar la disolución de extracción.

APENDICE C
PROPIEDADES FISICAS DE SUSTANCIAS EMPLEADAS

Sustancia	Fórmula	P.M g/mol	densidad g/cc	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Precauciones
Acetato de Etilo	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.108	0.895	-	77.2	Inflamable, mantener alejado del calor
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58.08	0.791	-94	56	Inflamable
Acido p-bromobenzoico	BrC ₆ H ₄ COOH	201.02	-	148-150	-	Tóxico
Acido clorhídrico	HCl	36.47	1.19	-	-	Corrosivo
Cloruro de acrililo	H ₂ C=CHCOCl	90.51	1.114	-	72-76	Inflamable, corrosivo, lacrimógeno
Cloruro de bis(trifenilfosfina) Paladio II	((C ₆ H ₅) ₃ P) ₂ PdCl ₂	701.89	-	-	-	Higroscópico
Cloruro de metacrililo	H ₂ CC(CH ₃)COCl	104.54	1.070	-	95-96	Inflamable, corrosivo, lacrimógeno
Cloruro de Tionilo	SOCl ₂	118.97	1.631	-105	79	Lacrimógeno, corrosivo
Decilalcohol	CH ₃ (CH ₂) ₉ OH	158.29	0.829	7	231	Irritante
Dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	73.10	0.944	-61	153	Irritante
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46.06	0.789	-115	78.3	Inflamable. Vapores nocivos
Eter etílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	0.726	-	34.6	Líquido altamente inflamable, irritante
Fenilacetileno	C ₆ H ₅ CCH	102	0.930	-	142-144	Inflamable, lacrimógeno
Heptanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	116.20	0.822	-36	176	Inflamable
Hidróxido de sodio	KOH	56.11	-	380	-	Tóxico corrosivo
Glicol 1-12-dodecanodiol	HO(CH ₂) ₁₂ OH	202.34	-	81-84	189-12mm	Tóxico
Metanol	CH ₃ OH	32.04	0.79	-97	64.7	Inflamable tóxico
Piridina	C ₅ H ₅ N	79.10	0.98	-42	115.60	Inflamable irritante
Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	60.10	0.804	-127	97	Inflamable irritante
Sulfato de Magnesio	MgSO ₄	120.37	1.67	-	-	Altamente higroscópico
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	93.13	0.86	-95	110.0	Tóxico
Trietilamina	(C ₂ H ₅) ₃ N	101.19	0.726	-7	88.8	Inflamable, corrosivo
Trietilfosfina	(C ₂ H ₅) ₃ P	262.29	-	79-81	377	Irritante
Yoduro cúprico	CuI	190.44	5.62	605	-	Muy sensible al oxígeno

BIBLIOGRAFIA

1. Aguirre Calderón, Ma. Eugenia, Tesis-Maestría, "*SINTESIS DE ACIDOS 4,4,ALQUILTOLAN CARBOXILICOS Y ESTUDIOS DE SUS COMPORTAMIENTOS TERMICOS DENTRO DEL POLI(METACRILATO DE N,N,-DIMETILAMINOETILO)*", Fac. de Ciencias, UNAM, México D.F., 1993.
2. Barrera Díaz Carlos, Tesis-Licenciatura "*SINETSIS DE P-P'-BUTADINILEN DIBENZOATOS DE N-ALQUILO (CRISTALES LIQUIDOS)*", Fac. de Quimica, UA Edo. De México, Toluca, 1995.
3. Birendra, Bahadur, et. al, "*LIQUID CRYSTALS. APLICATIONS AND USES*", Vol. 3, World Scientific, Singapore, 1992.
4. Brown Tehodore L., et. al, "*QUIMICA. LA CIENCIA CENTRAL*", 5a., Hall Hispanoamericana, México, 1993.
5. Carreón, Ma. Del Pilar, Tesis-Maestría, "*ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DE IR SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DE M-ALCADINILBENZAMIDAS*", UNAM, México D.F. 1993.
6. Ciferry Alberto, "*LIQUID CRYSTALLINITY IN POLIMERS. PRINCIPLES AND FUNDAMENTAL PROPERTIES*", VCH Publishers, New York, 1991.
7. Collings, Peter, "*LIQUID CRYSTALS, NATURE'S DELICATE PHASE OF MATTER*", Princeton University Press, USA, 1990.
8. Hans Kelker, Rolf Hertz, "*HANDBOOK OF LIQUID CRYSTALS*", Winheim, Florida, E.U., 1980.

9. Kirk-Othmer, *"ENCICLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY"*, 4a, Wiley Interscience, New York, 1993.
10. Lambert Brandsma, *"PREPARATIVE ACETYLENIC CHEMISTRY"*, 2a., Elsevier, New York, USA.
11. Mc Murry, John, *"FUNDAMENTALS OF ORGANIC CHEMISTRY"*, 3a, Publishing Company, USA, 1994.
12. Morrison y Boys, *"QUIMICA ORGANICA"*, 4a., Fondo Educativo Interamericano, México, 1985.
13. Perrin, D. *"PURIFICATION OF LABORATORY CHEMICAL"*, Pergamon Press, Inc London, 1990.
14. Skoog D. M., *"ANALISIS INSTRUMENTAL"*, 2a., Mc Graw Hill, México, 1989.
15. Willard-Hobart H., *"METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS"*, Continental, México 1984.