

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

PELICULAS POLIMERICAS DE CRISTALES LIQUIDOS POR MEDIO DE INJERTOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
GERARDO CEDILLO VALVERDE



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"
DIRECCIÓN DE LA CARRERA
DE INGENIERÍA QUÍMICA
OF/082/009/97**

C. Gerardo Cedillo Valverde
Presidente.

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: *I. Q. Miguel José Flores Galaz*

Vocal: *Dra. Guillermina Burillo Amezcua*

Secretario: *Q. Yolanda García Rojas*

Suplente: *Q. F. B. Enriqueta Castrejón Rodríguez*

Suplente: *M. en C. Roberto Mendoza Serna*

ATENTAMENTE
"LO HUMANO EJE DE NUESTRA REFLEXIÓN"
México, D.F., 21 de Abril de 1997

Ing. Magín Enrique Juárez Villar
Director de la Carrera

Dedicatoria.

A mis padres y hermanos.

Ya que cuento con su apoyo y cariño en todo momento de mi vida, además de que constituyen gran parte de ésta meta.

A mis familiares.

Por brindarme en algún momento de su vida sus consejos y algo más, en especial a mis abuelos.

A mis amigos.

Por que su amistad no tiene valor ni descripción, a todos los de la Preparatoria Popular, a los del grupo Despertar Latino, a los de FES Zaragoza, a los del Instituto de Ciencias Nucleares. En especial a Lupita, por permitirme ser algo más que amigo y por muchas cosas más...

A quien utilice ésta tesis.

Agradecimientos.

Agradezco profundamente a la Universidad Nacional Autónoma de México, por la preparación que da, tanto a mí como a mucha gente.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por haber sido el lugar donde realice mis estudios de licenciatura.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, por haberme dado la oportunidad de ser su estudiante asociado y permitirme desarrollar ésta tesis.

A la Dirección General de Asuntos para el Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por su apoyo económico para el desarrollo del presente trabajo, con el proyecto IN102195 ICN.

A mi asesora, la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, ya que en todo momento del desarrollo del presente trabajo estuvo para apoyarme.

A los Doctores Takeshi Ogawa Murata y Sergei Fomine por auxiliarme en la síntesis de los cristales líquidos.

A los compañeros del Laboratorio de Macromoléculas del ICN, por auxiliarme en diferentes tareas; la Dra. María del Pilar Carreón Castro, al M. en C. Emilio Bucio Carrillo y al Sr. Saúl Trujillo Arias.

A la I. Q. Leticia Baños por su apoyo en la obtención de los difractogramas de Rayos X.

Al Pas. en Fís. Antonio Ramírez Fernández por el auxilio en el área de computo.

Al M. en Fis. Enrique Cruz Martínez por su apoyo desinteresado en diferentes programas de computo.

Al Sr. Salvador Ham Lizardi por su colaboración e instrucción en el soplado de vidrio y fabricación de ampollitas.

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

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

A todo el personal del ICN.

Resumen.

La modificación de polímeros es un camino de gran interés en la obtención de nuevos materiales, a su vez ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de una gran variedad de polímeros sintéticos. La unión de polímeros y cristales líquidos mediante reacciones haciendo uso de radiación ionizante, da como resultado el desarrollo de copolímeros de injerto de cristales líquidos. Los copolímeros de injerto son materiales capaces de reunir características que no pueden ser alcanzadas por los diferentes copolímeros sintetizados por métodos convencionales, además son importantes desde el punto de vista tecnológico, pues estos llegan a ser polímeros funcionalizados, que pueden llegar a tener usos diversos, desde aplicaciones en optoelectrónica hasta biomateriales.

Inicialmente se trató de sintetizar un cristal líquido monomérico, pero no fue posible, ya que el cloruro de acrilato (CLAC) es un monómero bastante reactivo. Entonces se optó por una ruta alterna, sintetizando un cristal líquido con terminación en OH (GACL) y fue hecho reaccionar con un injerto de cloruro de acrilato en polietileno (copolímero CLAC-PE). El copolímero CLAC-PE puede ser obtenido mediante la radiación gamma, entonces cualquier compuesto orgánico que contenga al grupo funcional OH, puede ser esterificado.

Fueron utilizadas películas de polietileno de baja densidad (PEBD) de 5x1cm como sustrato y se compararon los diferentes métodos de injerto para encontrar las condiciones óptimas de injerto, así como la influencia de diferentes variables involucradas tanto en el injerto como en la esterificación, a saber: solventes, concentración, intensidad de radiación y dosis.

Se esterificó con el cristal líquido GACL y con diferentes alcoholes primarios (metanol, propanol, hexanol y octanol). Finalmente fue obtenido un copolímero de injerto de cristal líquido a una concentración de 256%P/P, el cual muestra la propiedad de cristal líquido haciendo el análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido y por Microscopía de Luz Polarizada.

Contenido

Contenido	I
Introducción.	III
Objetivo.	v
Abreviaturas.	vi
1 Antecedentes.	1
1.1 Desarrollo histórico.	1
1.2 Polímeros	3
1.2.1 Clasificación de los polímeros.	4
1.2.2 Fuerzas moleculares y enlace químico en polímeros.	5
1.2.3 Estructura y propiedades de los polímeros.	7
1.3 Cristales líquidos	9
1.3.1 Estructura molecular de los cristales líquidos.	10
1.3.2 Clasificación de los cristales líquidos	12
1.3.3 Cristales líquidos poliméricos	15
1.4 Química de radiaciones en polímeros.	16
1.4.1 Radiación gamma (γ)	16
1.4.2 Interacción de radiación con la materia	18
1.4.3 Unidades usadas en radiación	20
1.4.4 Radiación de polímeros	21
1.5 Copolímeros	23
1.5.1 Clasificación.	24
1.5.2 Copolímeros de injerto	26
1.6 Polímeros funcionales.	32
2 Métodos de caracterización.	35
2.1 Espectroscopía de IR.	36

2.2	Espectroscopia de RMN.	37
2.3	Difracción por rayos X.	37
2.4	Análisis termogravimétrico (TGA).	38
2.5	Microscopía de luz polarizada (MLP).	38
2.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	39
3	Parte experimental.	40
3.1	Síntesis del cristal líquido monomérico.	40
3.2	Síntesis del cristal líquido con terminación en $-OH$	44
3.3	Injertos.	44
3.3.1	Injertos preliminares.	47
3.3.2	Injertos esterificados con alcoholes.	49
3.3.3	Injertos de cristal líquido esterificados con GACL.	52
4	Análisis de resultados.	54
4.1	Síntesis.	55
4.1.1	Síntesis del MCL.	55
4.1.2	Síntesis del cristal líquido con terminación en alcohol.	56
4.2	Injertos.	61
4.2.1	Injertos preliminares.	61
4.2.2	Injertos de alcoholes.	66
4.2.3	Injertos del mesógeno con terminación en alcohol (Injertos de cristal líquido).	70
5	Conclusiones.	81
	Apéndices.	82
A	Fuente de radiación gamma.	83
B	Bandas en espectroscopías.	85
C	Entidades físicas auxiliares.	87
C.1	Múltiplos y submúltiplos de unidades en radiación.	87
C.2	Conversiones útiles.	87
C.3	Constantes físicas.	88
C.4	Ecuaciones.	88
D	Caracterización del polietileno.	89
	Bibliografía.	91

Introducción.

En los últimos años, muchos campos de la ciencia han revolucionado directa o indirectamente gracias a la ciencia de los materiales, un ejemplo de ellos son, la electrónica y la biotecnología. El requerimiento cada vez mayor de nuevos materiales que puedan tener aplicaciones tanto científicas como tecnológicas, aplicados a la agilitación de procesos industriales es cada vez mayor, por lo tanto surge la necesidad de crear nuevos materiales los cuales no sean demasiado costosos y además tengan la mayor calidad así como menor costo de producción en comparación con otros similares.

Un grupo de materiales bastante grande y complejo inmerso dentro de la química orgánica son los denominados **polímeros**, los cuales constan de cadenas muy grandes de moléculas y por lo tanto de altos pesos moleculares. La utilidad de integrar un compuesto que tenga uno o varios grupos funcionales con características específicas, el cual será definido en el presente trabajo como "*compuesto funcional*" (CF), en un sustrato o matriz polimérica es de gran importancia, pues ello redundaría en la obtención de un *polímero funcional*. De la gran variedad de compuestos funcionales, un grupo interesante tiene la capacidad de poder presentar propiedades sólido-líquidas en determinadas condiciones, ellos son los denominados **cristales líquidos** (CL). La conjunción de los dos grupos anteriores da como resultado el desarrollo de los *cristales líquidos poliméricos* (CLP), dichos compuestos presentan propiedades mecánicas y eléctricas no usuales a diferencia de otros materiales, de ahí que tienen un amplio rango de aplicación; que va desde la optoelectrónica, hasta su uso en sistemas biológicos.

El uso de radiaciones con fines científicos en la actualidad es de gran importancia ya que brinda grandes ventajas en diversos campos de la ciencia, al tiempo que sigue abriendo más áreas de estudio y facilita el traspasar fronteras que anteriormente parecían imposibles. La química de radiaciones a pesar de sus riesgos ha jugado un papel importante en el mejoramiento de diversos materiales, en este caso basta con señalar que el uso de radiaciones facilita la formación de radicales libres, los cuales hacen posible que se efectúen reacciones químicas, entre ellas la polimerización y la modificación de polímeros (reticulación e injerto).

Mediante el empleo de reacciones químicas las propiedades de un sustrato polimé-

rico pueden mejorar notablemente; un campo muy interesante derivado de la combinación de cristales líquidos e injertos por radiación, es la formación de copolímeros de injerto, así el polímero huésped puede ser elegido según las propiedades requeridas, por ejemplo su elasticidad, transparencia, resistencia térmica, etc.

En el presente trabajo se interrelacionan los polímeros y los cristales líquidos, por medio de la química de radiaciones, con el fin de obtener un nuevo tipo de materiales de alta tecnología. En primer lugar, se trató de sintetizar un monómero con las características de cristal líquido, el cual fuese capaz de reaccionar por medio de la radiación ionizante con un sustrato, el cual consiste en películas de polietileno de baja densidad (PEBD). Sin embargo la síntesis de tal monómero no fue posible debido a la gran reactividad del cloruro de acríloilo (CLAC), ya que fue el compuesto elegido como molécula aportadora del doble enlace para el monómero, por lo cual fue necesario estudiar una técnica alterna.

Como el CLAC es un monómero muy reactivo, surge la necesidad de hacer injertos de CLAC en PEBD, como intermediario en la síntesis del copolímero de injerto de cristal líquido, lo cual simplifica la ruta de síntesis. Finalmente se logró sintetizar un compuesto con las características de cristal líquido, el cual contenía al grupo alcohol y así reaccionar con el copolímero de injerto CLAC-PEBD, por medio de una reacción de esterificación.

Objetivo.

Obtener películas flexibles que contengan en su superficie una capa delgada de injerto de cristal líquido (CL), unida directamente al polímero.

- a) Sintetizar un monómero vinílico que presente las propiedades de un CL.
- b) Efectuar pruebas de los diferentes métodos de injerto por radiación ionizante (γ) e injertar el monómero de CL por el método más conveniente.
- c) Caracterización del copolímero obtenido por los métodos correspondientes, para verificar que en realidad se ha llegado a los resultados pretendidos.

Abreviaturas.

ATR: Reflectancia total atenuada.

CL: Cristal líquido.

CLAC: Cloruro de acrililo.

CLP: Cristal líquido polimérico.

DMA: Dimetilamina.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry.)

FTIR: Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

GACL: Cristal líquido con terminación en alcohol.

HexOH: Hexanol.

IR: Infrarrojo.

MCL: Monómero de cristal líquido.

MD: Método directo.

MDPV: Método directo en presencia de vapor.

MeOH: Metanol.

MLP: Microscopía de luz polarizada.

Mon: Monómero.

MPO: Método de preirradiación oxidativa.

OctOH: Octanol.

PE: Polietileno.

PEBD: Polietileno de baja densidad.

Abreviaturas.

vii

PM: Peso molecular.

PropOH: Propanol.

R- γ : Rayos gamma.

RMN: Resonancia magnética nuclear.

RX: Rayos X.

Solv: Solvente.

TGA: Análisis termogravimétrico.

T_g: Temperatura de transición vítrea.

Capítulo 1

Antecedentes.

1.1 Desarrollo histórico.

Los *crisales líquidos* (CL) de bajo peso molecular son conocidos desde hace más de cien años, el descubrimiento fué llevado a cabo por el b6tanico austriaco F. Reinitzer en 1888; quien se percató de que algunos compuestos orgánicos derivados del colesterol parecían tener dos puntos de fusión. El observó que al calentar cristales de benzoato de colesterol a 145°C el sólido se convertía en un líquido turbio y éste a su vez en un líquido claro y transparente a 179°C; al realizar el proceso inverso observó a las mismas temperaturas transformaciones opuestas. Debido a que además los cambios observados iban acompañados de absorción o emisión de calor, dependiendo de si la temperatura aumentaba o disminuía y como el volumen cambiaba en forma abrupta, Reinitzer concluyó que la sustancia en realidad exhibía dos cambios o transiciones de fase sucesivas.

En 1889 F. Lehmann, cristal6grafo alemán construyó un microscopio de luz polarizada con platina de calentamiento y aparato de proyección, con el cual descubrió que el líquido turbio intermedio posee propiedades ópticas y una estructura molecular muy parecida a la de un cristal sólido, por lo cual lo bautizó con el nombre de *crystal líquido*. Durante el primer tercio de este siglo estos compuestos presentaron gran interés y fueron muy estudiados, sin embargo debido a que aún en esos momentos no se tenía clara la concepción de la materia estos quedaron en el olvido [14]. Sin embargo gracias al gran desarrollo alcanzado en el segundo tercio de este siglo en otros campos de la ciencia como: semiconductores, química de polímeros, física at6mica y el espectacular desarrollo de la electrónica provocaron un proceso de miniaturización de dispositivos electrónicos que ocasionó el auge y renacimiento de los CL. De este modo a principios de los años sesenta los CL son recordados, resurgiendo como uno de los campos más activos de la investigación científica interdisciplinaria con grandes posibilidades de aplicación tecnológica.

Por otro lado también se sabe de la existencia de cristales líquidos poliméricos (CLP); el reconocimiento de su existencia fue debido a polipeptidos de origen tanto biológico como sintético, en 1950, con el estudio del poli(α -benzil-L-glutamato) se encontró que formaban organizaciones de CL en diferentes disolventes (liotrópicos). Las empresas Du Pont y Akzo desarrollaron la producción de poliamidas aromáticas que presentaban este comportamiento en forma de fibras de gran fuerza, posteriormente fueron descubiertos los CLP termotrópicos, aunque ya antes se habían patentado algunos poliésteres que mostraban este comportamiento. Cabe hacer mención que estos han adquirido importancia en los últimos 30 años.

La naturaleza sintetiza polímeros desde tiempos muy remotos, el hombre primitivo usó los polímeros naturales para obtener herramientas y armas. Las primeras síntesis tuvieron lugar en el siglo XIX cuando el hombre empezó a modificar los polímeros naturales; de este modo los polímeros pasaron a ser materiales de gran importancia, aún cuando no se comprendía bien su química, el nombre de polímero comenzó a ser aceptado al final de la década de 1920. Así el concepto de polimerización ha llegado a revolucionar nuestra vida cotidiana en los últimos 50 años, incluyendo reacciones de adición, heterocíclicas y de radicales libres.

A mediados de los sesentas se realizó la investigación para el desarrollo de los principios científicos de la modificación de las propiedades de los polímeros por la radiación, así como el diseño de instrumentos de química de radiaciones.⁽²⁾ La parte final de los sesentas, fue caracterizada por una intrusión general de la tecnología de radiación en la industria. Algunos de los procesos de radiación que actualmente siguen siendo usados en la industria a nivel planta piloto son, entre los más promisorios:

- Reticulación de películas de polietileno (PE) y PE para aislamiento de cables.
- Preparación de polímeros porosos.
- Preparación de películas y tubos termoendurecidos.
- Preparación de plásticos reforzados.
- Endurecimiento de recubrimientos poliméricos.
- Endurecimiento de goma de latex natural.
- Modificación radioquímica de la madera.
- Vulcanización de plásticos extrudidos y cristalizados.
- Modificación de fibras y refuerzos para materiales poliméricos.

En los últimos años la síntesis y utilización de materiales poliméricos funcionalizados exhibe un desarrollo progresivo, en virtud de que este es un campo de gran

interés por la posibilidad de manipular sistemas que combinen las únicas propiedades de partes convencionalmente activas y polímeros de alto peso molecular. Así la utilización de estos polímeros basada en sus específicos grupos funcionales activos, abre un campo amplio y de potencial crecimiento, debido a sus aplicaciones tanto científicas como tecnológicas.

1.2 Polímeros

La existencia de moléculas de gran tamaño da origen a la ciencia de las *macromoléculas* las cuales tienen su origen en sistemas biológicos desarrollando funciones importantes, sin embargo a través del tiempo estas han llegado a ser sintetizadas por el hombre de tal manera que superan en número a las de origen biológico. Estas son formadas haciendo reaccionar entre si unidades moleculares similares y sencillas denominadas *monómeros*, de aquí que dichas sustancias sean conocidas con el nombre de *polímeros*. En pocas palabras un polímero está formado por la unión de muchas "unidades repetitivas" las cuales son equivalentes o similares al "monómero" o material de partida desde el cual el polímero es formado.

A partir de la modificación de polímeros naturales inicia el desarrollo de este campo, en la actualidad se han desarrollado muchos productos sintéticos, los cuales no tienen analogía en la naturaleza, los compuestos poliméricos están divididos dentro de los tres siguientes tipos:

Elastómeros: Materiales con elasticidad particular, poseen alto grado de elasticidad que pueden volver a su forma original, sus moléculas son alargadas y delgadas y se alinean cuando se estira el material. La diferencia con respecto a las fibras es que, cuando se elimina la fuerza de estiramiento las moléculas no permanecen extendidas y alineadas, y vuelven a sus formas originales favorecidas por la entropía, es decir las fuerzas originales necesarias para sujetarlas en dicho ordenamiento son débiles.

Estos materiales no poseen grupos muy polares o lugares aptos para puentes de hidrógeno, sus cadenas se conectan entre si por enlaces cruzados ocasionales.

Fibras: Están constituidos por trocitos de material alargado y delgado en forma de hilos, caracterizados por su gran resistencia tensil (a la tracción) a lo largo de la fibra. A nivel molecular las moléculas son alargadas, delgadas y filiformes, además se hallan estiradas una al lado de la otra, es decir alineadas en la dirección de la fibra. En última instancia su fuerza reside en la fuerza de los enlaces químicos de las cadenas poliméricas. El alineamiento es logrado por el estiramiento del material polimerizado, una vez alineadas las moléculas permanecen así puesto

que su tendencia por volver a doblarse y enrollarse es superada por atracciones intermoleculares fuertes

En una palabra vence a la entropía, generalmente su alto grado de orientación molecular es acompañado por una cristalinidad apreciable, además de que poseen grupos polares.

Plásticos: Son materiales los cuales pueden moldearse en forma de láminas, tubos, transformar en pinturas para superficies, o moldearse en numerosas formas para piezas y objetos. Su estructura molecular es de dos tipos generales:

1. *Moléculas largas* (lineales o ramificadas). Pueden ser más o menos cristalinas y se ablandan por calentamiento; razón por la cual son llamados *termoplásticos*.
2. *Moléculas de red espacial*. Tienen muchos enlaces cruzados formando estructuras tridimensionales aunque irregulares y rígidas, el calentamiento inclusive puede llegar a generar más enlaces cruzados adicionales, razón por la cual son llamados *termofijos*.

Las propiedades de una molécula varían al modificar su tamaño, lo cual repercute tanto en su punto de fusión como en su resistencia, es decir existe cierta proporcionalidad entre tamaño y propiedades. De acuerdo al número de unidades repetitivas en la cadena polimérica, se mide el *grado de polimerización* con el cual puede encontrarse el peso molecular del polímero.

1.2.1 Clasificación de los polímeros.

Existen diferentes formas en la clasificación de los polímeros; por la constitución de su cadena, por su forma de obtención, por su forma molecular, etcétera. Aquí sólo mencionaremos las necesarias para comprender nuestros objetivos.

Por la clase de unidades monoméricas que constituyen al polímero, se tienen: *Homopolímeros* y *copolímeros*, mientras que los primeros se refieren a que todas las unidades monoméricas del polímero son idénticas, los segundos constan de más de una clase de monómero, siendo posible una gran variedad de ordenaciones de los monómeros Figura 1.1. En el presente trabajo nos enfocaremos básicamente a los polímeros del segundo tipo (copolímeros de injerto).

Otra forma, referida a su tipo de estructura a nivel molecular, los divide en polímeros *lineales*, *ramificados* y *entrecruzados*. Los lineales como su nombre lo indica son polímeros en los cuales cada monómero (excepto las unidades terminales), debe de formar un enlace en cada uno de sus extremos; en cambio los ramificados, son copolímeros los cuales contienen un monómero con tres o cuatro puntos por los cuales



Figura 1.1: Clasificación de polímeros en cuanto al tipo de unidades monoméricas.

se unen a otras unidades de monómero mediante enlaces covalentes. Los primeros dos son también llamados polímeros *termoplásticos* debido a que son solubles y funden o reblandecen por la acción del calor. En el caso de los terceros se da la unión entre diferentes cadenas poliméricas de manera lateral; de tal modo que se forma una red tridimensional entre todos los polímeros interconectados, estos también son llamados *termofijos*, debido a que son insolubles y no funden al aplicarles calor. Figura 1.2.



Figura 1.2: Clasificación en cuanto a comportamiento con el calor y solventes.

Así mismo, con respecto al mecanismo por el cual se obtienen ó el tipo de polimerización se dividen en tres diferentes tipos: por radicales libres, por ionización (iónica) y por coordinación.

1.2.2 Fuerzas moleculares y enlace químico en polímeros.

En los sistemas poliméricos existen uniones químicas primarias ó enlaces primarios, que corresponden a las fuerzas de unión átomo-átomo y las secundarias, que corresponden a las fuerzas intermoleculares.

Enlaces primarios.

Por medio de la mecánica cuántica se explica como se unen los átomos en las moléculas así como la naturaleza del enlace, está indica que un átomo consiste de un

núcleo pequeño en el cual está concentrada la masa y la carga positiva, alrededor existen nubes o capas de electrones relativamente lejanas, en el extremo de estas existen pérdidas de electrones que saltan; los cuales son llamados electrones de valencia, y que son usados por las reacciones químicas para la formación de enlaces primarios.

La configuración más estable para muchos átomos (a excepción del hidrógeno) poliméricos importantes es completar en su última capa ocho electrones, denominado *octeto*; dentro de este tipo de enlaces tenemos el enlace iónico, el enlace covalente y el enlace covalente coordinado. Los ángulos de enlace de unión sencilla son entre 105° y 113° no muy lejos del ángulo tetraédrico de 109° de los estudios de las posiciones de los átomos y moléculas.

Enlaces secundarios.

Existen fuerzas ocultas entre las moléculas cuando las valencias covalentes de las moléculas están saturadas, dichas fuerzas son conocidas como valencias secundarias, fuerzas intermoleculares ó fuerzas de Van der Waals. Existen tres tipos dentro de las cuales la primera y la tercera contribuyen en gran medida a las propiedades físicas de los polímeros.

1. **Fuerzas dipolares.** Cuando diferentes átomos en una molécula transportan cargas iguales y opuestas, la molécula es llamada polar o se dice que tiene momento dipolar. En distancias grandes una molécula actúa como un sistema eléctricamente neutro, pero en distancias moléculares el tamaño de la separación llega a ser tan significativo que conlleva a una fuerza intermolecular de atracción neta. La magnitud de tal energía depende del alineamiento mutuo entre dipolos, la orientación molecular de este microsistema siempre es opuesto a la agitación térmica, de aquí que la fuerza dipolar es fuerte dependiendo de la temperatura.
2. **Fuerzas de inducción.** Una molécula polar también influye en moléculas alrededor que no tienen momento dipolar permanentemente, el campo de dicha molécula causa desplazamientos significantes los cuales inducen un momento dipolar. Dicha fuerza entre dipolos (permanente e inducido) es denominada "fuerza de inducción", la facilidad con la cual los desplazamientos electrónicos y nucleares son hechos es denominado "polarizabilidad" de la molécula. La energía de la fuerza de inducción es siempre pequeña e independiente de la temperatura.
3. **Fuerza de dispersión.** Todas las moléculas tienen un momento dipolar dependiente del tiempo que tiene un promedio arriba de cero y el cual aumenta desde diferentes configuraciones instantáneas entre los electrones y el núcleo. Dichas fluctuaciones conducen a perturbaciones en las nubes electrónicas de

los átomos vecinos y elevan las fuerzas atractivas denominadas "fuerzas de dispersión". Dichas fuerzas son independientes de la temperatura, ocasionalmente estas fuerzas son llamadas "fuerzas de Van der Waals".

Interrelación entre fuerzas intermoleculares

Existe una interrelación entre fuerzas intermoleculares; dentro de éstas se encuentra el enlace de hidrógeno, el cual puede ser considerado de carácter electrostático o iónico, este enlace ocurre entre dos grupos funcionales de la misma o diferentes moléculas. El hidrógeno es generalmente atacado por un grupo ácido (donador de protones, grupos hidroxil, carboxil, amina ó amida), el otro grupo debe ser básico, generalmente oxígeno, carbonilos, éter ó hidróxilos, nitrógeno (como aminas y amidas) y ocasionalmente halógenos. La asociación de moléculas polares, provoca efectos estructurales importantes en polímeros polares.

Es necesario señalar que las fuerzas secundarias son de gran importancia en la formación de compuestos químicos estables, ellas conducen a mejorar la agregación de las moléculas separadas dentro de las fases sólida y líquida. Por ello varias propiedades físicas son determinadas a partir de estas fuerzas.

En cuanto a polímeros éstas dan las restricciones en cuanto a movimiento molecular en la ausencia de entrecruzamientos, y son un mayor determinante en la naturaleza de los polímeros. Si las fuerzas intermoleculares son bajas, así como la energía cohesiva y las moléculas tienen cadenas relativamente flexibles a ellas es fácil aplicar esfuerzos; obteniéndose propiedades generalmente asociadas con los elastómeros. Algunas veces hay altas densidades de energía cohesiva acompañadas en algunos casos por volúmenes de grupos laterales obteniéndose cadenas rígidas características en los plásticos típicos. Si la energía cohesiva es altamente fija, los materiales exhiben alta resistencia al esfuerzo y buenas propiedades mecánicas, típicas de fibras; especialmente donde la simetría molecular es favorable por cristalización.

La rigidez o flexibilidad de la cadena es ampliamente determinada por el impedimento a la rotación libre cerca del enlace sencillo carbón-carbón en la cadena polimérica.

1.2.3 Estructura y propiedades de los polímeros.

La ordenación geométrica de los átomos en una cadena de polímero, puede dividirse convenientemente en dos categorías:

- a) *Configuracional*: Configuraciones fijadas por los enlaces químicos en una molécula (estereoisomería).

b) **Conformacional:** Ordenaciones que surgen por rotación alrededor de enlaces simples, ya sea en solución o en estado fundido.

El tamaño de las macromoléculas no afecta mayoritariamente sus propiedades químicas, estas difieren de las moléculas convencionales en sus propiedades físicas y son ellas las que determinan sus funciones especiales. Los polímeros forman sólidos constituidos por zonas de "cristalinidad" llamadas cristalitas, alojados en el material amorfo, el grado de cristalinidad de un polímero expresa su composición en cristalitas.

Un polímero no existe totalmente en forma cristalina, aunque hubiese una regularidad estructural molecular que hiciera pensar que esto es posible, dicho problema es a causa del tamaño de la molécula lo cual redundaría en una entalpía desfavorable y una entropía favorable. Lo que permite una irregularidad en las moléculas, así como un mal empaquetamiento impidiendo que actúen fuerzas intermoleculares. El problema se encuentra con el tamaño de la molécula: cuando comienza la solidificación crece la viscosidad del material, lo que obstaculiza el movimiento de las moléculas y dificulta que encuentren el arreglo regular necesario para la formación del cristal.

En esta parte cabe resaltar que al enfriar un polímero fundido se alcanza un punto conocido como "temperatura de transición vítrea" (T_g), en dicho punto los materiales poliméricos sufren un marcado cambio en sus propiedades, asociado con la suspensión virtual de su movimiento molecular local. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro, se requiere energía térmica. Si la temperatura es bastante baja, no está disponible la cantidad de energía requerida.

Abajo de la T_g los polímeros amorfos tienen propiedades asociadas con vítrios inorgánicos, como dureza, rigidez, fragilidad y transparencia. Cuando la temperatura de transición vítrea es más baja algunos polímeros pueden cristalizar a temperaturas más bajas que las de su punto de fusión.

No todos los polímeros son capaces de cristalizar, algunos de los requerimientos son:

- Estructura geométricamente regular.
- Que los átomos o grupos sustituyentes en la cadena sean suficientemente pequeños que no dejen espacios irregulares.

Las propiedades de un polímero cristalino son muy deseables ya que son fuertes, rígidos y regularmente más resistentes a solventes que los polímeros no cristalinos, dicha cristalinidad puede ser mejorada por cualquiera de los dos caminos siguientes:

1. Incremento de fuerzas intermoleculares:

- Selección de polímeros altamente polares.

- Uso de polímeros de cadena rígida.

Lo cual ayuda a incrementar el punto de fusión, así como a obtener mejores propiedades mecánicas, resultando plásticos capaces de competir con metales y cerámicas para aplicaciones ingenieriles y de altas temperaturas.

2. Las propiedades de un polímero cristalino pueden ser mejoradas para materiales en forma de fibra para el proceso de orientación o alargado, el resultado es el incremento de esfuerzo, rigidez y estabilidad dimensional asociadas con fibras sintéticas.

1.3 Cristales líquidos

La materia generalmente se encuentra en cualquiera de los tres estados de agregación convencionales: sólido, líquido o gaseoso; cada estado de agregación está relacionado con el estado energético de los átomos. Existen ciertos compuestos de naturaleza orgánica que tienen la capacidad de exhibir un comportamiento dual entre los estados sólido y líquido ya sea en solución, o en un determinado rango de temperatura; dichos compuestos son denominados *cristales líquidos*. Los cuales son de gran interés, puesto que su capacidad para presentar propiedades duales sólido-líquidas los sitúa en un lugar especial dentro de la naturaleza, estos poseen tanto las características de flujo de un líquido como cierto ordenamiento estructural entre sus átomos característico del estado sólido, así como propiedades ópticas.

La fase líquido-cristalina es denominada también *mesofase*, *fase intermedia* o *fase mesomórfica* y a los compuestos que presentan tal mesofase son llamados *compuestos mesogénicos* o *mesógenos*. Cabe mencionar que de estos los más importantes a nivel comercial son los termotrópicos, en los cuales se combinan puntos de fusión bajos y mesofases altas.

Algunas de las características generales de los CL es que el orden que presentan es suficiente para impartir algunas propiedades de sólido como por ejemplo *birefringencia*¹, además de que la naturaleza de sus fuerzas intermoleculares son tan delicadas, que son tan sensibles a perturbaciones externas como, cambios de temperatura, presión, campos eléctricos y magnéticos así como a vapores extraños. De modo que su uso es bastante apropiado para monitorear ciertos cambios con gran exactitud.

Describiendo el comportamiento de un CL a medida que aumenta la temperatura, se puede indicar que a temperaturas bajas se tiene un sólido cristalino; a medida que aumenta la temperatura se llega a su punto de fusión, apartir de éste se tiene un líquido cristalino, es decir inicia la mesofase, así conforme se eleva la temperatura, se

¹Doble índice de refracción

llega al punto de aclaramiento, en este punto termina el intervalo de líquido cristalino y posteriormente se llega a un líquido isotrópico (Fig. 1.3). Para observar los fenómenos que presentan los CL, es importante el uso de un microscopio de luz polarizada con platina de calentamiento, el cual es una herramienta importante en la caracterización de un CL.

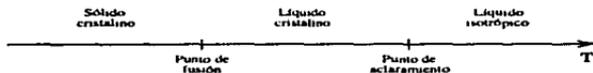


Figura 1.3: Comportamiento de un cristal líquido conforme aumenta la temperatura.

1.3.1 Estructura molecular de los cristales líquidos.

Una molécula de cristal líquido está constituida por tres partes principales, las cuales son:

1. **Parte mesógena:** Es un grupo rígido, el cual posee dobles o triples enlaces en su estructura.
2. **Parte flexible:** La cual está constituida por enlaces sencillos, como grupos alquilo de cadena larga.
3. **Parte cristalizadora:** La cual es un grupo que se encarga de facilitar la cristalización, por ejemplo un grupo carbonilo.

Las moléculas de un cristal líquido son alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco (Fig. 1.4), debido a ello, dicha asimetría molecular provoca que los átomos dentro de la molécula se sitúen preferentemente dentro de la molécula o en el plano definido por la molécula misma, lo cual da lugar a una estructura molecular complicada, los enlaces atómicos producen una distribución complicada en las moléculas.

Cuando dos moléculas se acercan entre sí sus nubes electrónicas son las primeras que entran en contacto y se repelen por tener cargas del mismo signo, así a distancias comparables con las dimensiones moleculares, las fuerzas intermoleculares son repulsivas y tienden a alejar a las nubes electrónicas y en consecuencia a las moléculas. Además dicha repulsión provoca el desplazamiento relativo de las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos, de esta manera una molécula alargada produce una distorsión de carga eléctrica de la otra molécula, de modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada cierta distancia de una carga negativa de igual magnitud. Por lo tanto se llega a una configuración de "dipolo eléctrico" como se observa en la

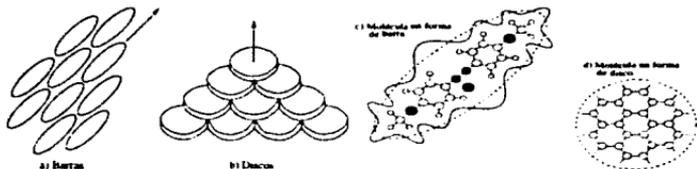


Figura 1.4: Formas moleculares de los cristales líquidos y nubes electrónicas.

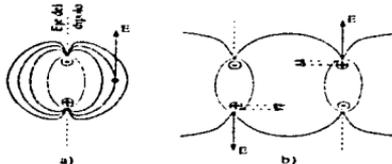


Figura 1.5: a) Líneas de fuerza del campo eléctrico de un dipolo. b) Fuerzas de atracción entre dipolos

Figura 1.5 y a la línea que une ambas cargas se le llama eje del dipolo, el cual coincide con el eje largo de la molécula.

Así se dice que una molécula de cristal líquido induce la formación de dipolos eléctricos en las moléculas vecinas, es conveniente señalar que la nube electrónica se desplace con respecto al núcleo positivo a lo largo del eje de la molécula, que transversalmente a él dependiendo de la estructura de la molécula.

Cada configuración de cargas eléctricas crea un campo eléctrico (E) en el espacio que le rodea, la estructura espacial de cada campo varía su magnitud, según su posición y su dirección. A través de este campo cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas, en el caso de un dipolo eléctrico la estructura de tal campo esta representada por sus "líneas de fuerza" y si en la región ocupada por este campo se coloca otro dipolo, las fuerzas que el campo del primero produce, obligan a que los dipolos se orienten en tal forma que cargas del mismo signo se sitúen lo más cerca unas de otras. Así se genera una fuerza atractiva entre los dipolos, cuando

dos moléculas de cristal líquido se encuentran separadas a distancias mayores que sus dimensiones, las moléculas se atraen.

De antemano debe de entenderse que debe de existir una distancia en la cual las fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas se equilibren y en consecuencia la configuración relativa de las moléculas sea la más estable y favorable desde el punto de vista energético. Por lo cual es de esperarse que las moléculas de un cristal líquido tiendan a adoptar una configuración manteniendo sus ejes dipolares ó planos característicos, paralelos entre sí, lo cual conlleva a considerar que estas substancias adoptan configuraciones altamente ordenadas, sus centros de masa no forman una red periódica, sino que fluyen manteniendo el orden en la orientación común de sus ejes moleculares.

1.3.2 Clasificación de los cristales líquidos

De acuerdo a las condiciones en las cuales los CL pueden presentar la mesofase se dividen en dos grupos principales²:

- $$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{-Termotrópicos} \\ 2\text{-Liotrópicos} \end{array} \right.$$

La diferencia entre estos dos tipos, radica en que mientras los primeros presentan la fase ó comportamiento *líquido-cristalino* en un intervalo de temperatura, los segundos lo presentan bajo ciertas condiciones químicas o en solución.

Debido al orden que presentan las moléculas de un CL en la mesofase, en 1922 Friedel hace la clasificación de los cristales líquidos de acuerdo con el tipo de arreglos moleculares ó fases que pueden formar, en tres grupos:

- $$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{-Nemáticos} \\ 2\text{-Esméticos} \\ 3\text{-Coolestéricos} \end{array} \right.$$

Fase nemática. Su nombre deriva del griego hilo, exhiben orden en la orientación de sus moléculas y desorden en la posición de sus centros de masa, las moléculas pueden moverse lateralmente, girar al rededor del eje común o deslizarse paralelamente a él (Fig. 1.6).

Respecto a la posición de sus centros de masa se comporta como un líquido ordinario, pero difiere con respecto a la orientación de sus moléculas, ya que al moverse mantiene sus ejes paralelos a una dirección común. Dicho orden nunca es perfecto y sólo ocurre a temperaturas moderadas y cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir el orden de orientación. De

²Recientemente ha salido otra clase denominada *barotrópicos*, los cuales responden a cambios de presión.

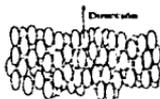


Figura 1.6: Fase nemática: Orden en la orientación, pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.

hecho estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación, los cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo. Constituyen la fase más desordenada de los cristales líquidos.

Fase esméctica. Su nombre deriva del griego que designa a una sustancia parecida al jabón, constituye la fase más ordenada, en esta fase las moléculas tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, como paquetes de huevo ordenados uno arriba de otro. Sus ejes moleculares son paralelos entre sí y perpendiculares a las capas planas, las moléculas pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en donde se encuentran. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden de posición en sus centros de masa, que en el caso más ordenado existe un arreglo regular parecido al de la red de un sólido, en donde hay orden y repetición en cada dirección (Fig. 1.7)

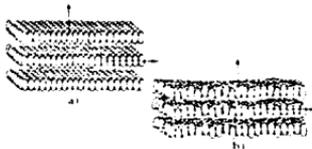


Figura 1.7: Fase esméctica. a) Con orden en la orientación de los ejes moleculares así como en la posición de sus centros de masa. b) Sin orden de posición y comportamiento nemático en cada plano.

Se puede decir que los esmécticos son nemáticos por planos, además dado que es un líquido sus diferentes capas se deslizan en mayor o menor grado unas sobre otras.

Fase colestérica. Poseen una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol, razón por la cual se le llama colestérica. En esta fase las moléculas se acomodan en capas superpuestas pero con la diferencia de que los ejes moleculares se orientan en dirección paralela al plano de las capas y dicha dirección cambia de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, provocando que el eje de orientación al pasar de un plano a otro describa una trayectoria helicoidal, tal comportamiento se muestra en la Figura 1.3.

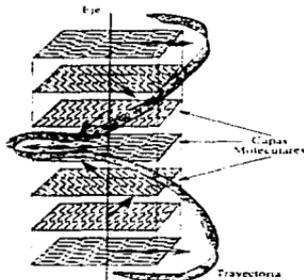


Figura 1.3: Fase colestérica: la dirección de orientación molecular en cada plano describe una trayectoria helicoidal.

Además de la temperatura otros factores como la densidad son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido-cristalina que puede formarse. Cuando la densidad es grande las moléculas están unas más cerca de las otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo que favorece la aparición de orden de orientación, así como de posición en el cristal líquido.

A temperaturas bajas y densidades moderadas la arquitectura molecular de los cristales líquidos, favorece la aparición de una dirección especial a lo largo de la cual se orientan las moléculas alargadas o perpendicularmente a ella en las moléculas en forma de disco. La existencia de una dirección preferida afecta el comportamiento óptico del material, tal dirección preferida es denominada "eje óptico".

De este modo un rayo de luz que incide sobre el cristal líquido, formando un ángulo con el eje óptico, puede transformarse en luz de color ya que la velocidad de la luz en

el fluido depende de la dirección de propagación respecto a dicho eje. Sin embargo además del cambio de color puede ocurrir que el rayo sea dividido en dos rayos cuyas intensidades relativas varíen dependiendo de la dirección del rayo incidente con el eje óptico, dicho fenómeno fue definido con anterioridad como "birrefringencia" (ver pág. 9).

1.3.3 Cristales líquidos poliméricos

La síntesis de CLP involucra la combinación de unidades mesogénicas con cadenas poliméricas y existen dos maneras para lograr tal fin: una es que los mesógenos se incorporen a la cadena principal y la otra es que los mesógenos se unan a cadenas flexibles del polímero como grupos laterales (Fig. 1.9). Cabe mencionar que en el segundo caso los grupos mesogénicos se unen a la cadena vía un espaciador flexible, ya que de no ser por estos últimos sería difícil que se presentase el fenómeno de cristalinidad líquida.

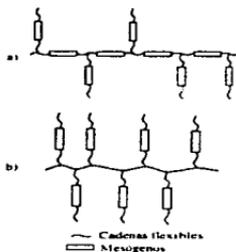


Figura 1.9: Arreglo de los mesógenos en los CLP.

Así hoy en día hay una constante demanda en la síntesis de CL en los cuales se combinan puntos de fusión muy bajos y puntos de aclaramiento altos, así en éste ámbito los CLP juegan un papel importante en el desarrollo de nuevos compuestos con estas propiedades.

En el presente trabajo se desean obtener películas de un polímero, elegido según sus características físicas y químicas requeridas; como por ejemplo, elasticidad, transparencia, resistencia al ataque químico, etc., a las cuales se les va a injertar un cristal líquido que contenga dobles ligaduras (monómero vinílico).

1.4 Química de radiaciones en polímeros.

El empleo de la radiación ionizante juega un papel importante en el desarrollo del presente trabajo, ya que ésta es la clave para el desarrollo de las reacciones, pues hacen el papel de iniciador. Por lo tanto es necesario tener un panorama general en cuanto al conocimiento de éstas, tanto de su origen, efectos en la materia así como sus mecanismos de reacción. Esta parte se enfocará a la radiación gamma y a la química de la radiación en polímeros.

1.4.1 Radiación gamma (γ)

Los núcleos atómicos pueden pasar de un estado energético a otro mediante la emisión de radiaciones, entonces se puede decir que los núcleos son radiactivos, dicho proceso es denominado *decaimiento radiactivo*, el cual sucede de manera espontánea y sin que se pueda impedir. Cada decaimiento va acompañado de al menos una radiación, dicha energía es perdida por el núcleo siendo la fuerza nuclear el origen de tal energía, la cual da a las radiaciones sus dos características más útiles: poder penetrar materia y poder depositar su energía en ella.

El decaimiento nuclear es causado por un excedente de masa-energía en el núcleo, la emisión entonces es la que auxilia para lograr una mayor estabilidad o equilibrio en el átomo. Los rayos gamma (γ) son fotones, es decir paquetes de radiación electromagnética (EM), no tienen carga ni masa y únicamente constituyen energía emitida en forma de radiación EM. Cuando un núcleo emite un rayo γ , se mantiene como tal sólo que en un estado de menor energía.

La *energía de decaimiento* entre dos estados dados es siempre la misma, debido a que los núcleos sólo pueden existir en niveles de energía fijos (energía cuantizada), la cual está dada por la diferencia entre los niveles involucrados en el decaimiento. Dicha energía puede incluso servir para identificar al núcleo; las radiaciones γ son monoenergéticas debido a que provienen de un solo tipo de decaimiento.

El término relacionado con el decaimiento es la *actividad*, las unidades de actividad son el Becquerel (Bq) y el Curie (Ci) que es la actividad de un gramo de radio y se definen respectivamente como:

$$1 \text{ Bq} = \frac{1 \text{ desintegración}}{\text{seg}} \quad 1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \frac{\text{desintegraciones}}{\text{seg}}$$

La representación gráfica de la desintegración radiactiva de cada núcleo se representa en un *esquema de decaimiento*, en la Figura 1.10 se muestra el del isótopo cobalto 60 (^{60}Co), ya que es la fuente de radiación empleada en este trabajo.

La simbología de tal diagrama se explica a continuación:

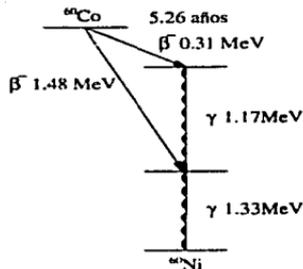


Figura 1.10: Esquema de decaimiento radiactivo correspondiente al ^{60}Co .

- — — — — Representa estados excitados en que pueden estar los núcleos, diferentes núcleos se encuentran separados, creciendo su número atómico (Z) hacia la derecha.
- ↘ — Indica transiciones por emisión radiactiva.
- ==== — La diferencia de niveles muestra la "escala vertical de energías" que es la energía disponible en cada decaimiento dada por la separación entre estados correspondientes.

Así el decaimiento por cada partícula cargada implica una flecha diagonal y la emisión de un rayo γ una flecha vertical.

Algunos de los radioisótopos más empleados en la industria son el ^{32}P , ^{137}Cs y el ^{60}Co . Es necesario señalar que cada núclido decae de modo distinto, es decir sus esquemas pueden llegar a ser muy complejos, cada modo tiene un cierto porcentaje, y no existen modos de decaimiento iguales, así pueden haber decaimientos secuenciales en varios pasos, hasta llegar al estado base (estado de menor energía). Los rayos γ siempre son originados de la creación de un estado excitado del núcleo final, dicho núcleo decae mediante transiciones "isoméricas".

1.4.2 Interacción de radiación con la materia

Lo que sucede con la radiación al atravesar por la materia es de gran importancia para diversos campos, su empleo se basa en dos propiedades importantes que son:

Penetración de la materia. Ya que las radiaciones penetran de diferente modo la materia

Deposito de energía. Ya que es capaz de calentar a la materia irradiada.

Su importancia radica en su origen, ya que es nuclear ó atómico sus efectos son iniciados a nivel atómico; cuando una radiación penetra un material lo que encuentra a su paso únicamente son electrones y núcleos atómicos, pero tendrá interacciones más abundantes con los electrones que con los núcleos (por cada núcleo hay Z electrones), ya que están en mayor abundancia que los núcleos.

Los efectos más comunes son la ionización y la excitación atómica del material, a los cuales pueden seguir cambios químicos y el deposito de energía en el material, lo que da lugar a una elevación en la temperatura. La energía promedio para producir ionización en un elemento depende de su número atómico, en los elementos ligeros es de decenas de electrón-Volts (eV); para el aire es de 34eV. No toda la energía se va en ionizar de tal modo que energías de varios MeV son capaces de producir unos 100,000 pares ión electrón en aire.

La manera detallada de como es producida la ionización es distinta para cada tipo de radiación y su energía, por lo cual es conveniente separar los tipos de radiación en cuatro grupos según su interacción con la materia, tal interacción se encuentra ilustrada en la Figura 1.11.

1. Partículas pesadas cargadas positivamente, por ejemplo:

- Partículas alfa
- Protones e iones pesados energéticos.

2. Partículas ligeras cargadas, por ejemplo:

- Electrones.
- Betas.
- Positrones.

3. Radiaciones electromagnéticas, por ejemplo:

- Rayos X.
- Rayos γ .

4. Los neutrones.

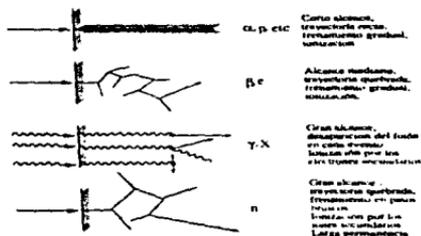


Figura 1.11: Interacción de las diferentes radiaciones con la materia

El paso de la radiación electromagnética por la materia

Este tipo de radiación transfiere su energía por tres diferentes métodos a los electrones del material. Así tanto los Rayos X como los Rayos γ dependiendo de su energía pueden atravesar muchos centímetros sin sufrir ningún proceso ni afectar la materia que cruzan, posteriormente sufren alguno de tres efectos (Fig. 1.12), depositando ahí gran parte de su energía.

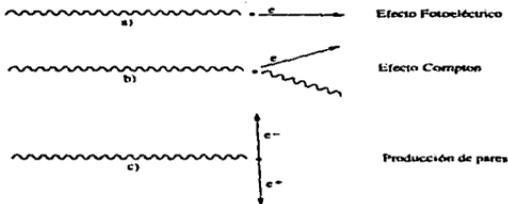


Figura 1.12: Tres maneras en que los rayos γ interaccionan con la materia.

- a) Efecto fotoeléctrico. El fotón se encuentra con un electrón de las capas más internas del átomo del material, al cual le transfiere su energía, desapareciendo

el fotón original; adquiriendo dicho electrón toda la energía del fotón en forma de energía cinética, suficiente para desligarlo del átomo y ser convertido en proyectil.

- b) **Efecto Compton.** El fotón choca con un electrón (primario) de las capas más externas del átomo como si fuera un choque entre dos esferas elásticas, el electrón secundario gana sólo una parte de la energía del fotón y el resto se queda con el fotón original que es desviado con menor energía.
- c) **Producción de pares.** Se producen cuando un fotón energético interactúa con el campo eléctrico de un núcleo, aquí el fotón se transforma en un par electrón-positrón debido a que la suma de las masas del par es de 1.02MeV^3 , éste fenómeno puede darse únicamente si la energía del fotón es mayor a esta cantidad.
- Si la energía del fotón original es mayor que dicha cantidad el excedente es repartido entre electrón y positrón, como energía cinética pudiendo ionizar al material. El positron al final de su trayecto forma un positronio, después se aniquila produciéndose dos fotones de aniquilación de 0.51 MeV cada uno.

Cabe señalar que cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones, a bajas predomina el efecto fotoeléctrico, a medianas (1MeV) el Compton y a mayores de 1.02 la producción de pares.

1.4.3 Unidades usadas en radiación

Las unidades aceptadas internacionalmente han sido definidas por la Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR), dichas unidades están dadas en el SI y son el *Bequerel*, el *Gray* y el *Sievert*, que tienen basada su definición en el sistema MKS; las unidades antiguamente aceptadas y ahora desplazadas son el *Curie*, el *rad* y el *rem*. Para la definición de tales unidades fue necesario definir conceptos que permitieran medir y comparar las energías absorbidas.

Exposición: Es una medida de la ionización producida por una radiación y la unidad es el *Roentgen* (R), un R es definido como la exposición (X ó γ) recibida por unidad de masa de la sustancia a presión y temperatura normal:

$$1R \quad [=] \quad \frac{\text{Pares de iones}}{\text{Kg de sustancia}} \quad [=] \quad \frac{\text{Coulombs}}{\text{Kg de sustancia}} \quad [=] \quad \frac{J}{\text{Kg de sustancia}}$$

Dosis absorbida: Es la energía depositada por unidad de masa independiente del material del que se trate, por lo tanto es una unidad más general y es denominada como *Gray* (Gy).

³Aquí la suma de masas se indica en unidades de energía, ya que a escala atómica, según la fórmula de Einstein $E = mc^2$.

$$1Gy \text{ [=]} 1 \frac{J}{Kg} \text{ [=]} 100rad$$

Dosis equivalente: Es una medida de la equivalencia que existe entre los diferentes tipos de radiación, con lo cual es definido el *factor de calidad (Q)* para cada tipo de radiación, a saber:

Radiación	Q
RX y γ	1
Electrones (e^-)	1
Neutrones térmicos	2.3
Neutrones rápidos	10
Protones	10
Partículas α	20

Evaluar Q depende de la densidad de ionización de las diferentes radiaciones, y es muy aplicable en efectos biológicos; la unidad de dosis equivalente es el *Sievert (Sv)*, definido como:

$$1Sv = 1Gy \times Q = 100rem$$

1.4.4 Radiación de polímeros

La cantidad y presencia de transformaciones en un polímero depende del tipo de éste así como de su composición polimérica, condiciones de irradiación y los efectos en el momento de la radiación, ante y post radiación. Para manipular apropiadamente todos estos factores es necesario regular la proporción de radiación-transformaciones químicas, por medio de ello se asegura la selección o tratamiento del material con estabilidad máxima bajo condiciones de uso.

El cambio en la estructura y propiedades de los polímeros durante la radiación; es el resultado final de un gran número de procesos físicos y químicos consecutivos y mutuamente interconectados. Durante el curso de dichos procesos, nuevos intermedios y productos estables son formados provocando que algunos compuestos iniciales y estructuras sean descompuestos y cambiados.

El grado de cambio que tiene lugar, es caracterizado por la cantidad G definida como rendimiento de la radiación química, el cual determina el número de moléculas ó partículas activas formadas (o destruidas) resultado de las reacciones de radiación química durante la absorción de 100eV de la energía de la radiación por el sistema. De este modo G_R , G_{H_2} y G_C pueden designar respectivamente; el número de radicales, moléculas de hidrógeno y cadenas entrecruzadas formadas y G_D sería el número de cadenas partidas por 100eV de energía de radiación absorbida.

Los siguientes cambios estructurales pueden ocurrir en los polímeros debido a la radiación:

1. Formación de enlaces intermoleculares laterales.
2. Formación de enlaces intramoleculares.
3. Degradación (rompimiento de enlaces tanto de la cadena principal como de los grupos laterales).
4. Descomposición y formación de dobles enlaces insaturados y conjugados (vinil, vinileno y vinilideno).
5. Isomerización y ciclización (incluyendo isomerismo cis-trans).
6. Reacciones de polimerización.
7. Oxidación por radiación.
8. Cambio en el estado cristalino de el polímero.

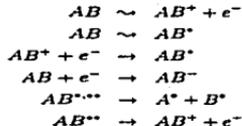
Debido a la interacción de la radiación ionizante con un sustrato polimérico son formados:

- a) Electrones libres.
- b) Iones positivos.
- c) Moléculas excitadas.

Al reaccionar estas partículas primarias dan lugar a una segunda generación de partículas intermediarias activas que son:

- Moléculas excitadas.
- Iones positivos y negativos.
- Radicales libres.
- Combinaciones de los anteriores (radicales ionizados).

Lo anterior puede explicarse tomando como modelo a la molécula AB de la siguiente manera:



Donde:

- ~ Indica la interacción de la radiación con la molécula.
- , •• Denotan moléculas en estados electrónicos; excitadas y superexcitadas.
- Son radicales libres.

Las concentraciones de los productos de las diferentes reacciones dependen de las intensidades de estos procesos de competencia, dependiendo de la energía, los electrones generados pueden causar ionización a una o tres moléculas y la excitación de más de seis moléculas. Una o varias cosas podrían ocurrir a un electrón, por ejemplo después de producir ionizaciones y excitaciones podría ser termalizado y absorbido por una molécula neutral, o podría ser recapturado por su ión emparentado —es decir por su ión hermano ya sea positivo ó negativo—, formando una molécula excitada. Las velocidades de renección también tienen influencia en dichas concentraciones.

La probabilidad de que un electrón sea capturado por su ión emparentado, depende de las características dieléctricas del medio y de la presencia de trampas profundas suficientemente hábiles para competir con las fuerzas de atracción coulombianas. La distancia crítica después de la cual el electrón está al menos libre de la influencia del campo magnético de su ión emparentado, es más que 50Å^4 en hidrocarburos y pocos Å en agua. Según algunos autores [2] siempre un ión positivo se encuentra a una distancia menor que 100Å del electrón.

Durante la irradiación de un polímero muchos de los electrones proyectados son capturados de nuevo por iones emparentados, conduciendo a la formación de moléculas altamente excitadas y consecutivamente a la formación de radicales libres.

1.5 Copolímeros.

Si se hace la polimerización simultánea de dos o más monómeros de diferente tipo se obtiene un copolímero, es decir un polímero que contiene dos o más tipos de monómeros en la misma molécula. La distribución de dichas unidades puede variar, desde un comportamiento totalmente aleatorio hasta una alternación estricta a lo largo de la cadena. Por copolimerización pueden obtenerse materiales que difieren de sus homopolímeros correspondientes, añadiendo así una nueva dimensión a esta tecnología.

Aproximadamente en 1911 fueron realizadas las primeras investigaciones para la obtención de este tipo de polímeros, los primeros copolímeros consistieron de olefinas y diolefinas con propiedades de goma, que fueron más usados que los homopolímeros de monómeros sencillos. En la década de los 30's se descubrió que los monómeros difieren marcadamente en su tendencia a entrar en un copolímero, en 1939 Staun-

⁴Å = Angstrom

dingier fraccionalizó un copolímero de cloruro de vinilo-vinil acetato fabricado de una muestra equimolar de los dos monómeros, encontrando que no existían cantidades equimolares de cada monómero, sin embargo existía proporción entre un monómero y otro. Posteriormente se verificó que otros monómeros copolimerizaban más rápido y podían fabricarse más ricos en un monómero que en otro, monómeros que homopolimerizaban con dificultad copolimerizaban con gran facilidad, pares de monómero que no polimerizaban por sí mismos producían copolímeros de alto peso molecular con monómeros en una proporción de 1:1 sin exceso de masa en la alimentación.

Aunque existe una variedad de tipos de copolimerización, en este trabajo sólo abarcaremos los aspectos principales acerca de la copolimerización, de los diferentes tipos sólo daremos una descripción general, puesto que se desviaría el objetivo del presente trabajo.

1.5.1 Clasificación.

Recientemente la habilidad para producir copolímeros, involucra largas secuencias de dos o más monómeros diferentes (copolímeros de bloque e injerto), los cuales conducen a nuevos productos con propiedades valiosas y únicas. A continuación hacemos hincapié en los diferentes tipos o formas de copolímeros existentes, como fue indicado anteriormente, los copolímeros son materiales que poseen como base de su estructura la unión de dos o más monómeros de diferente tipo y en diferentes ordenaciones ó arreglos, a saber:

- | | |
|---|-----------------|
| } | 1-C. al azar |
| | 2-C. ordenados |
| | 3-C. de bloque |
| | 4-C. de injerto |
| | 5-C. de red |

1. **C. al azar:** Son copolímeros en los cuales la distribución de las unidades monoméricas se da al azar a lo largo de la cadena polimérica, las propiedades de tales materiales resultan ser intermedias entre los homopolímeros de sus constituyentes. En la Figura 1.13a se muestra esquemáticamente el arreglo de los monómeros, en este caso \circ y \bullet representan las unidades monoméricas.
2. **C. ordenados:** En casos en los cuales el arreglo no es formado al azar, y surgen de la unión de compuestos difuncionales², como por ejemplo la obtención de un poliéster como producto de la reacción de condensación por la unión de un alcohol y un ácido difuncionales. El orden resultante del copolímero es de monómeros alternados, como se muestra en la Figura 1.13b.

²Un compuesto difuncional, es aquel que contiene en su estructura a dos grupos funcionales

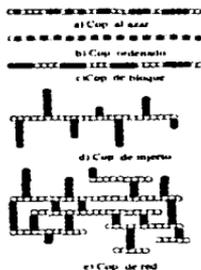


Figura 1.13: Diferentes arreglos en copolímeros

- 3. C. de bloque:** En este tipo de polímeros la distribución de las unidades monoméricas obedece a un cierto orden, es decir es un arreglo no azaroso, cadenas de monómeros del mismo tipo son sucesivas de tal modo que una secuencia de unidades monoméricas del mismo tipo son seguidas por secuencias de otro tipo. Este arreglo de monómeros es dado en la cadena principal, obteniéndose una estructura parecida a la Figura 1.13c.
- 4. C. de injerto:** En este caso a diferencia de los anteriores las partes laterales de la cadena juegan un papel importante en el arreglo de unidades, de tal modo que las cadenas de polímero se añaden a una cadena principal ("o columna vertebral") también polimérica. En pocas palabras la cadena principal de estos copolímeros consiste en un homopolímero, mientras que las cadenas injertadas o laterales también forman un homopolímero. Este tipo de arreglo se muestra en la Figura 1.13d.
- 5. C. de red:** Estos surgen como una derivación de los anteriores (de injerto), en los cuales se obtiene un arreglo en el cual se forman enlaces o puentes entre polímeros de injerto, equivalente a un entrecruzamiento en un homopolímero, el resultado es un copolímero entrecruzado (Fig. 1.13e).

Algunos autores suponen que es mejor la clasificación de los copolímeros en cuanto al arreglo de sus monómeros, que en cuanto a su modo de preparación; ya que coinciden en que su importancia radica en el arreglo de los monómeros en el copolímero

(Fig. 1.13). Es decir que, pueden surgir propiedades importantes cuando el arreglo de dos o más unidades monoméricas no es tan azaroso.

Desde hace tiempo (cincuenta años aproximadamente) se ha venido estudiando la posibilidad de producir formas especiales de copolímeros por medio de la radiación (copolímero de bloque e injerto). La importancia industrial de estos tipos se ha ido incrementando marcadamente en años recientes. Así la formación de copolímeros de injerto por medio de la radiación promete ser una excepcional y versátil herramienta en el logro de nuestro objetivo.

1.5.2 Copolímeros de injerto

Estos copolímeros surgen de la formación de un sitio activo en un punto de la molécula del polímero y exponiéndolo a un segundo monómero, muchos copolímeros de injerto son formados por el mecanismo de polimerización por radicales libres. La mayor reacción de activación es la de transferencia de cadena al polímero, en muchos casos la reacción de transferencia involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno. Por citar una reacción importante y comercial, es el injerto de estireno en goma de butadieno así como de los copolímeros acrilonitrilo-estireno en acrilonitrilo-butadieno por la producción de resinas ABS².

La radiación ionizante ó UV e iniciadores redox y otros métodos, pueden ser usados también para producir los radicales poliméricos los cuales conducen a copolímeros de injerto. El presente trabajo está delimitado a la obtención de copolímeros de injerto por medio de la radiación ionizante (radiación γ).

Mecanismo

En la preparación de un copolímero de injerto, una cadena de homopolímero es irradiado en presencia de unidades monoméricas, así los radicales formados lateralmente en la cadena de polímero son capaces de iniciar la polimerización de las unidades monoméricas existentes, este proceso se representa en la Figura 1.14.

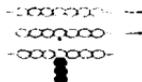


Figura 1.14: Formación de un copolímero de injerto.

²Acrilonitrilo-butadieno-estireno

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

A la fecha no hay algún fundamento teórico que prediga las propiedades de un copolímero de injerto, así como de sus constituyentes. No sólo es importante el número de posibles combinaciones de los dos constituyentes (o y ●), sino también la adición de cadenas laterales y el largo de estas unidades, así como la distancia que las separa. Sin embargo hay mucha investigación centrada en el estudio de ciertos injertos seleccionados.

La presencia de radicales atrapados en sólidos irradiados y los resultantes efectos de post-irradiación son conocidos desde hace años, en 1955 Restaino [6] mencionó la posibilidad de una polimerización en un sistema de dos fases (metilmetacrilato en estireno), en 1956 Chapiro [1] en un estudio de polietileno (PE) irradiado proporciona dos métodos para la preparación de copolímeros de injerto, el cual subsiguientemente extendió dicho estudio a otros sistemas poliméricos. En el primer método el PE es irradiado en la presencia de monómero, produciéndose los radicales a injertar sobre el PE, el segundo método (preirradiación) es debido a que cuando el PE es irradiado en presencia de aire, se forman puentes de peróxido los cuales llegan a ser inestables a la temperatura de 150°C, lo cual da lugar a radicales (Fig. 1.15).

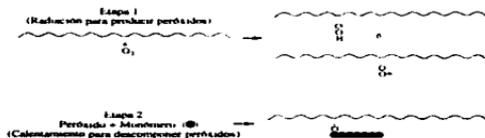


Figura 1.15: Formación de radicales peróxido.

En el segundo método el polímero es irradiado en presencia de oxígeno y posteriormente es calentado en presencia de monómero, los radicales formados por la descomposición de los enlaces de peróxido son usados con el propósito de ser injer-

tados, lo cual da grandes ventajas debido a que el injerto puede ser llevado a cabo en cualquier tiempo y el riesgo de formación de homopolímero es bastante reducido. En los dos métodos la forma original del polímero puede ser conservada durante el proceso, dando grandes ventajas cuando el copolímero es difícil de llevar a un proceso de moldeado.

Sin embargo también existe la posibilidad de producir radicales atrapados, llevando a cabo la irradiación de los polímeros en vacío, los cuales pueden hacerse reaccionar posteriormente con el monómero, pero se dice que provoca baja concentración de radicales.

Ventajas y desventajas.

Algunas de las ventajas de los copolímeros de injerto son las siguientes:

1. Incremento del punto de sostenimiento.
2. Obtención de productos duros, transparentes y amorfos.
3. Obtención de copolímeros insolubles en muchos solventes.
4. Injertos superficiales dan lugar a superficies hidrofílicas e imprimibles.

Las cuales constituyen sólo unas de las pocas aplicaciones potenciales de la tecnología de injertos. En contraparte existen cuatro principales problemas para la investigación de polímeros injertados:

1. Preparación del material a injertar (compatibilidad y difusión).
2. Consideración de técnicas de radiación:
 - Efecto de la intensidad y dosis.
 - Valores de G_R para la formación de radicales en los sustituyentes.
3. Estructura del sistema injertado.
 - Número y longitud de cadenas ramificadas, formación de enlaces y efecto de la cristalinidad residual.
4. Evaluación de las propiedades físicas y químicas de los materiales injertados en términos de sus constituyentes químicos y su estructura.

Diferentes injertos.

Muchos de los injertos tienen lugar en una atmósfera inerte (N_2) y posteriormente el injerto es medido por la subsiguiente disolución del homopolímero no injertado, un sistema altamente viscoso reduce la probabilidad de mutua terminación de cadenas.

Experimentalmente es fácil injertar estireno en PE a dosis del orden de $1Mrad$, obteniéndose un material rígido y con una baja elongación al rompimiento así como con un reducido esfuerzo tensil. En el injerto de acrilonitrilo en PE (1957) la alta reactividad del monómero ocasiona la formación de una considerable cantidad de homopolímero el cual es altamente indeseable para los injertos. Un mejoramiento es obtenido irradiando la película de PE en agua, saturada con acrilonitrilo. A intensidades de radiación entre 0.18 y $0.36Mrad/h$ la cantidad de material injertado no es proporcional a la dosis, sin embargo un injerto conteniendo 10% molar de acrilonitrilo fue obtenido de una solución saturada, sujeta a una dosis de $0.3Mrad$ e intensidad de $0.18Mrad/h$.

Con 2-vinilpiridina una rápida velocidad de injerto en el PE fue observada a una dosis de $0.1Mrad$, pero el producto obtenido fue frágil. También fue injertado el monómero vinil carbazol a un 20% de solución, con el cual se obtuvo una mejor resistencia a los solventes y un mayor punto de ablandamiento en comparación con el PE, así como una fragilidad reducida en comparación con el polivinilcarbazol.

Desde un punto de vista técnico superficies de materiales injertados, especialmente fibras son de considerable interés, algunos injertos pueden ser convenientes para usarse como membranas de intercambio iónico (copolímero de estireno sulfonado-polietileno), el PE sirve como límite de hinchamiento a la membrana y da una resistencia mecánica adecuada.

Injertos y cristalinidad.

La cristalinidad es muy importante, puesto que proporciona información acerca de los sitios de injerto y sobre la estructura del material. Chapiro [1] en 1957 indicó que el hinchamiento del injerto no sólo depende del porcentaje de injerto, sino también de la temperatura a la cual el injerto tiene lugar (método de preirradiación) y el tiempo de hinchamiento.

En el PE el hinchamiento sólo tiene lugar arriba de $110^{\circ}C$ debido a que a esa temperatura es destruida la cristalinidad del PE. Algunos injertos hinchan hasta un valor límite, otros muestran hinchamiento en dos etapas, mientras que otros vuelven a disolverse completamente. Injertos realizados a altas temperaturas y con un alto o bajo grado de injerto dan un producto soluble, la explicación de este comportamiento está asociada con la estabilidad de los cristales de PE y con la formación de un

polímero de red.

- A una *temperatura baja de injerto*, muchos cristales de PE permanecen sin ser alterados, el subsecuente calentamiento en un solvente hace que la insolubilidad de dichas partes reduzca en gran medida el porcentaje de hinchamiento.
- En cambio en un *injerto a altas temperaturas* (por ejemplo 95 – 135°C), puede dar lugar a un injerto más uniforme y el polímero injertado puede disolverse. Las altas temperaturas hacen que la movilidad del monómero aumente y haya un incremento en la probabilidad de mutuas terminaciones de cadena.
Las uniones producidas entre moléculas de PE convierten al injerto en una estructura de red, con un grado finito de hinchamiento, el cual depende del número y tamaño de la red [1].

Una forma por la cual se puede medir la cristalinidad es por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para el PE de baja densidad (PEBD) dicha curva muestra una transición a aproximadamente 115°C ([1]), que es la temperatura de fusión de los cristalitas, los cambios en la forma de tal curva podrían indicar el efecto del injerto en el tamaño y número de tales cristalitas.

Como por ejemplo injertos entre PE y acrilonitrilo muestran que en injertos muy bajos hay poco cambio en la temperatura de transición, lo cual demuestra que los cristales no son afectados por el injerto, esto indica que las ramificaciones ocurren primariamente en las regiones amorfas susceptibles a ataques y no interfieren en las subsiguientes recristalizaciones de más porciones lineales.

Conforme se eleva el por ciento de injerto del material, la temperatura de esta transición va disminuyendo hasta que esta se vuelve totalmente inapreciable, lo cual puede ser debido a la mezcla de ramificaciones largas con el ensanchamiento de PE lineal no injertado, evitando este último la recristalización

Métodos de injerto.

Existen diferentes técnicas para realizar el injerto de diferentes monómeros en un polímero, por medio de radiación ionizante (γ o de e^- acelerados); algunos de los métodos los describimos a continuación:

1. **Directo (MD).**- En el que se irradian las películas y el monómero en solución al mismo tiempo, en atmósfera inerte. En este método las películas de sustrato están en contacto con el monómero en solución a diferentes concentraciones, el solvente utilizado fue tolueno, en la ampollita son introducidas inicialmente las películas y posteriormente es agregada la solución del monómero, el volumen

necesario por ampollita es tal que cubra a las películas (aprox. 7ml). Posteriormente esta es desgasificada y sellada, quedando lista para irradiar (Fig. 1.16).

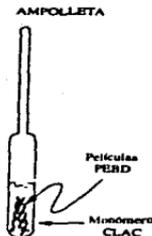


Figura 1.16: Ampollita para el MD.

2. **Directo en presencia de vapor (MDPV).**- Se irradian las películas en presencia de vapor del monómero, una vez que están selladas a vacío. La ampollita usada en este método, es fabricada de manera que las películas se injertan sólo estén en contacto con los vapores del monómero, por lo cual la ampollita consta de dos bulbos; a los cuales llamaremos superior e inferior. En el inferior se deposita el monómero y en el superior las películas de sustrato. con una pequeña bolita de fibra de vidrio es obstruido el conducto que une a los dos bulbos, de modo que deje pasar el vapor de monómero y no deje pasar a la parte inferior las películas.

La cantidad requerida de monómero es de aproximadamente 7ml por ampollita; una vez preparada la ampollita esta es desgasificada y sellada. La irradiación se realiza con la ayuda de una capsula de plomo, la cual contiene una abertura en su centro en la cual cabe el bulbo inferior de la ampollita y es utilizada con el fin de evitar la polimerización del monómero (Fig. 1.17), así como para garantizar el suministro de vapor de monómero durante la irradiación y para ahorrar monómero.

3. **Preirradiación oxidativa (MPO).**- Las películas son irradiadas antes de ser injertadas, inicialmente se irradia a las películas de PE en presencia de aire, ya

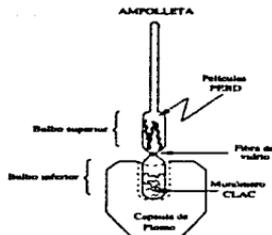


Figura 1.17: Ampollita empleada en el MDPV.

que este proporciona el oxígeno necesario para la formación de radicales peróxidos en la película de PE, los cuales son estables a temperatura ambiente.

Posteriormente las películas son introducidas en una ampollita, en la cual también es depositada una solución de monómero, la ampollita es desgasificada y sellada, posteriormente es calentada en baño de agua a diferentes tiempos y temperaturas, para que tenga lugar la reacción de injerto, pues a temperaturas elevadas los radicales peróxidos son inestables.

Cabe hacer mención que existen diferentes variables involucradas en estos métodos, de modo que se puede variar la temperatura de reacción, la concentración, el solvente, la dosis de radiación, la intensidad, etc., por ello el injerto por medio de radiación ionizante es un método muy versátil, aún para injertar en polímeros que sufren degradación al ser irradiados.

Por lo tanto es posible hacer el copolímero de injerto de cualquier cristal líquido monomérico en cualquier polímero, de este modo el CL podría penetrar en todo el volumen de la película o solamente en la superficie, y puede tener ramificaciones largas o cortas, todo esto según los requerimientos que se tengan. Para lograr lo anterior se tendrían que probar los diferentes métodos de injerto.

1.6 Polímeros funcionales.

La funcionalización efectiva de un polímero depende de su forma física, solvatación, porosidad, reactividad química y estabilidad. Tales factores son cruciales en el

diseño de un nuevo polímero reactivo y pueden ser influenciados por las condiciones empleadas durante su preparación.

Los polímeros funcionales son macromoléculas que contienen grupos funcionales o compuestos funcionales, ellos tienen gran ventaja sobre las moléculas pequeñas con los mismos grupos funcionales. Sus usos están relegados a los grupos funcionales y a su naturaleza polimérica, cuyas propiedades características dependen principalmente del extraordinario gran tamaño de las moléculas.

El ataque de los grupos funcionales a un polímero es frecuentemente el primer paso para la preparación de un polímero funcional para un uso específico; sin embargo la propia elección del polímero a modificar es un factor importante para su posterior aplicación, también para sintetizar polímeros alifáticos y aromáticos, un amplio número de polímeros naturales son funcionalizados y usados como materiales reactivos. Así mismo polímeros inorgánicos son modificados con grupos funcionales reactivos y usados en procesos en los cuales se requieren diferentes condiciones de servicio.

En principio los grupos activos pueden ser parte del esqueleto del polímero, estar enlazados a la cadena principal como un grupo colgante unido directamente ó vía un grupo espaciador. El grupo funcional requerido puede ser introducido dentro del soporte polimérico de la cadena, mediante:

1. Incorporación durante la síntesis del soporte mismo, a través de polimerización y copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados.
2. Modificación química de una determinada matriz polimérica preformada, no funcionalizada.
3. Por la combinación de los métodos 1 y 2.

Cada una de las cuales tiene sus ventajas y desventajas y sólo uno de ellos puede preferirse para la preparación de un polímero funcional en particular, cuando el otro sea totalmente impráctico. La elección de cualquier camino dependerá principalmente de las propiedades físicas y químicas requeridas del nuevo material para una aplicación específica.

Usualmente los requerimientos del sistema individual deben ser detalladamente examinados para tener en cuenta todas las ventajas de cada una de las técnicas de preparación.

La transformación de un polímero en un nuevo material, por medio de reacciones químicas es de gran interés, así mismo existen numerosos ejemplos en diversos campos de modificaciones químicas de polímeros los cuales han sido utilizados en la industria. Uno de los caminos a seguir en la funcionalización de un polímero es el de injertar un

compuesto funcional⁷ (CF) para modificar sus propiedades, la radiación ionizante es el único método que hace posible el injerto de cualquier monomero vinílico o alílico en un polímero, en este trabajo se utilizó radiación gamma ($R-\gamma$).

En el presente trabajo se trata de injertar un CF con características de CL en un sustrato polimérico, el cual sería una película de polietileno (PE), la conjunción de un polímero más un CL daría lugar a un material con características y propiedades especiales que serían de gran interés para diversos campos de la ciencia y la tecnología con lo cual se obtendría un "copolímero de injerto de un cristal líquido".

⁷ *Compuesto funcional:* Una molécula que contiene uno o más grupos funcionales, del mismo o diferente tipo.

Capítulo 2

Métodos de caracterización.

En la determinación de la naturaleza de una sustancia desconocida es necesario someterla a ciertas pruebas o ensayos, las cuales son capaces de suministrar información valiosa que va desde estructura molecular hasta características físicas de tal sustancia. La caracterización de compuestos orgánicos es una gran herramienta en la verificación de los resultados obtenidos, pues consta de diversos métodos los cuales suministran un conjunto de datos que auxilian en la conclusión del objetivo. Existen diferentes métodos tanto en la caracterización de polímeros, como en la de compuestos orgánicos.

Ya que la caracterización de compuestos obtenidos fue de acuerdo a los métodos que estuvieron al alcance, estos se emplearon tanto para la caracterización en la síntesis del cristal líquido como en la de los injertos, de acuerdo a la flexibilidad de cada técnica. Las fuentes de caracterización de las que se dispuso fueron:

- a) *Espectroscopía de infrarrojo (IR)*: En la elaboración de los espectros de IR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin-Elmer 1600 Series, usando una celda de reflectancia total atenuada (ATR), propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Además se contó con un espectrómetro Nicolet modelo 510P, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- b) *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)*: Para la elaboración de espectros RMN por esta técnica fue utilizado un espectrómetro protónico Varian de 60MHz, propiedad de la Facultad de Química, UNAM.
- c) *Análisis por difracción de rayos X*: El equipo empleado para el desarrollo de los difractogramas de RX fue un difractómetro Siemens D-500 con monocromador de grafito, acoplado a un anticatodo de cobre y un software "Diffnac at de Socabim", propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

- d) *Análisis termogravimétrico (TGA)*. En la elaboración de las curvas descomposición vs temperatura se usó un analizador termogravimétrico 951 de Dupond Instruments controlado por un Analizador térmico 990, propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- e) *Microscopía de luz polarizada (MLP)*. Para observar el comportamiento líquido cristalino tanto del cristal líquido, como de las películas injertadas, se usó un microscopio Olympus BH-2, BO71, con un controlador de temperatura Linkam, TP92, acoplado con un monitor Sony HR trimtron y una impresora de video a color Hitachi VY-200A, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- f) *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*¹. Para la elaboración de los diagramas entalpía vs temperatura fue empleado un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Cabe señalar que una técnica auxiliar en el laboratorio fue la técnica de cromatografía de capa fina, ya que sólo fue una referencia cualitativa en cuanto a un criterio inmediato de pureza. En las siguientes secciones definiremos más que nada el fundamento teórico de cada una de las técnicas que fueron empleadas en la caracterización de los productos obtenidos.

2.1 Espectroscopía de IR.

El espectro de IR es una propiedad altamente característica de un compuesto orgánico, puesto que ayuda a conocer la estructura de un compuesto ya que indica los grupos funcionales que se encuentran en una molécula. La absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula, ésta vibra constantemente, sus enlaces se alargan y contraen unos con respecto a otros, es decir un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características absorbiendo luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. Este método de caracterización es muy versátil pues puede aplicarse a muestras sólidas, líquidas y gaseosas, están a la disposición células para trabajar a altas y bajas temperaturas así como accesorios para trabajar con mucha comodidad y facilidad.

Los espectros IR de los polímeros son muy simplificados debido a la gran cantidad de átomos implicados, ya que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia y como consecuencia aparecen en el espectro como una única banda de absorción además de la rigurosidad de las reglas de absorción.

¹Por sus siglas en inglés "Differential scanning calorimetry"

El espectro de absorción infrarroja de un mismo polímero puede variar dependiendo del estado cristalino o amorfo, debido a que pueden existir interacciones específicas intermoleculares en el polímero cristalino, que dan lugar a la agudización o separación de ciertas bandas y además pueden existir algunas conformaciones específicas en una de las dos fases, pero no en la otra, dando bandas que son características exclusivamente del material cristalino o amorfo. En ciertos casos estas diferencias pueden hasta dar un porcentaje de cristalinidad en un polímero.

En el apéndice B es mostrada la tabla de bandas de absorción características en los espectros de IR.

2.2 Espectroscopia de RMN.

La espectroscopia RMN es la herramienta más poderosa de que se dispone, pues tiene la ventaja de que permite el estudio del movimiento y posiciones de los protones, que no son detectados por otros métodos. Esta técnica se basa en en la propiedad del espín poseído por los núcleos cuyo número atómico y número másico no son pares, midiendo básicamente el momento angular y su momento magnético asociado.

La aplicación de un campo magnético fuerte al material que contiene tales núcleos, desdobra a los niveles de energía en dos, que representan los estados con espín paralelo y antiparalelo al campo. Las transiciones entre los estados da lugar a una absorción o emisión de energía, con lo que se observa una señal. Con frecuencia son utilizados disolventes deuterados puesto que estos no contribuyen con su propia resonancia.

La frecuencia que absorbe el protón depende del campo magnético que el protón percibe, y esta densidad de campo no es la misma que la aplicada, por tanto para cierta radiofrecuencia todos los protones absorben a la misma intensidad de campo efectiva, pero a diferentes intensidades aplicadas. El resultado es un espectro con muchos picos de absorción, que reflejan diferencias en el ambiente de los protones, y dan información detallada acerca de la estructura molecular.

En el Apéndice B es mostrada la tabla de desplazamientos químicos de protones en espectros de RMN.

2.3 Difracción por rayos X.

Es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia con estructuras comparables, en tamaño, a la longitud de la onda de la radiación. Las longitudes de onda de los RX son comparables a las distancias interatómicas en los cristales, la información obtenida a partir

de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos. Si las estructuras se disponen de un modo ordenado o retículo, las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones especiales específicas, el conocimiento de dichas condiciones proporciona información, que se refiere a la geometría de las estructuras dispersantes.

Estos rayos de una longitud de onda dada se difractan sólo a unas determinadas orientaciones específicas de la muestra, por lo cual existen dos formas en las cuales se puede construir el difractograma de la muestra, estas son utilizando un único cristal o por la utilización de polvo de pequeños cristales. El segundo método es más conveniente, pero suministra menos información que un cristal único, ya que este permite estudiar una por una cada una de las orientaciones del cristal en comparación con el de polvos en el que las partículas de polvo se orientan al azar.

Los datos de difracción de RX proporcionan abundante información acerca de los aspectos cualitativos del desorden en la estructura de un cristal, puesto que el desorden produce un ensanchamiento de los máximos de difracción, es difícil de obtener medidas cuantitativas de desorden, a causa de que el ensanchamiento de los máximos de difracción se originan tanto en cristalitas de pequeños tamaños como por distorsiones en el interior de los cristales grandes.

2.4 Análisis termogravimétrico (TGA).

En este análisis se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición, extensión del curado en polímeros de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros, y composición de polímeros con relleno, así como otras muchas.

2.5 Microscopía de luz polarizada (MLP).

Esta es un tipo de microscopía por reflexión de la luz, la cual es valiosa para examinar la textura de polímeros sólidos opacos, con lo cual se pueden observar detalles sin algún tipo de distorsión óptica. En esta se aprovecha la capacidad de poder mover el plano de la luz polarizada por parte de los materiales cristalinos, tomándose como punto de fusión cristalino la temperatura a la que desaparecen las últimas trazas de cristalinidad cuando se utiliza un microscopio de polarización con platina calefactora.

2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

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

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

En la Figura 2.1, se puede observar una curva característica correspondiente a este tipo de análisis para un polímero. Prácticamente todos los procesos químicos y físicos involucran cambios de entalpía ó calor específico, por lo cual el DSC es una herramienta de gran importancia en la determinación de un cristal líquido. El rango de operación de tales equipos es de -200°C a 750°C .

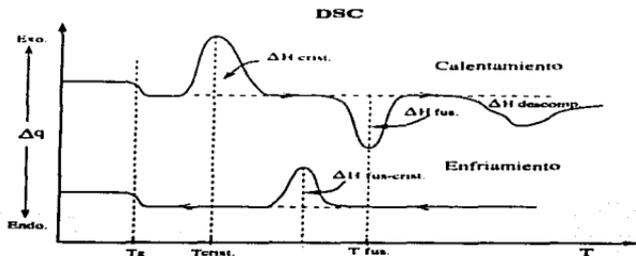


Figura 2.1: Gráfica típica de DSC para un polímero.

Capítulo 3

Parte experimental.

Con el objetivo de que se tenga una visión general de la parte experimental, el trabajo fue dividido en dos partes, las cuales fueron:

1. Síntesis de un monómero de cristal líquido (MCL).
2. Injertos.

Es decir se requería sintetizar un "*cristal líquido monomérico*" para su posterior injerto en polietileno de baja densidad (PEBD)¹, es necesario señalar que dicho compuesto debería de presentar la fase líquido-cristalina (mesofase) en un cierto intervalo de temperatura, característica de estos compuestos. Sin embargo en esta parte se presentaron problemas, debido a que no fue posible la síntesis de tal compuesto por la gran reactividad del cloruro de acrililoilo (CLAC), ya que es el compuesto que suministra en la parte final de la síntesis el doble enlace del monómero. Al tratar de sintetizar el compuesto vinílico final, este polimeriza fácilmente evitando poder ser injertado. Por lo cual se optó por una ruta de síntesis alterna.

En la obtención de injertos del cristal líquido en PEBD, fue necesario inicialmente determinar si el injerto de un monómero así como el de un cristal líquido tenía verificativo y posteriormente determinar las condiciones más óptimas en las cuales se pudiese efectuar, ya que existen diferentes variables que pueden ser manipuladas, tales como: método de injerto, dosis e intensidad de radiación y concentración de monómero a injertar, entre otros.

3.1 Síntesis del cristal líquido monomérico.

Esta parte de la tesis fue realizada en el laboratorio de síntesis de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. La verificación del término en cada reacción fue monitoreada por medio de la cromatografía en capa fina, así como por

¹Sus siglas en inglés son LDPE (low density polyethylene).

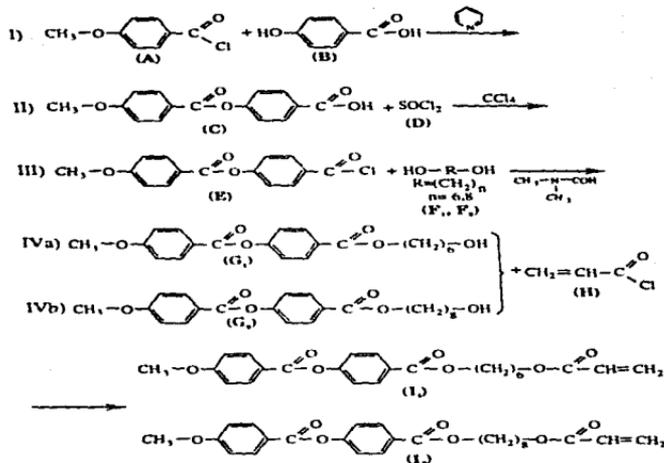


Figura 3.1: Esquema de reacción para la obtención del MCL.

espectroscopía FTIR y en algunas reacciones midiendo únicamente el pH. Inicialmente se siguió un esquema de reacción para obtener el cristal líquido monomérico (MCL), la secuencia de reacciones es presentada en la Figura 3.1 y la metodología experimental se muestra en la Figura 3.2.

De este modo al tratar de hacer varios intentos de purificación se concluyó que era imposible la purificación de los productos obtenidos (I_2) e (I_1), debido a que se había formado un homopolímero. Por lo cual fue concluido que es imposible o muy difícil la formación de un monómero de cristal líquido de este compuesto utilizando CLAC; ya que es un compuesto altamente polimerizable, por lo cual hubo que tomar otra decisión.

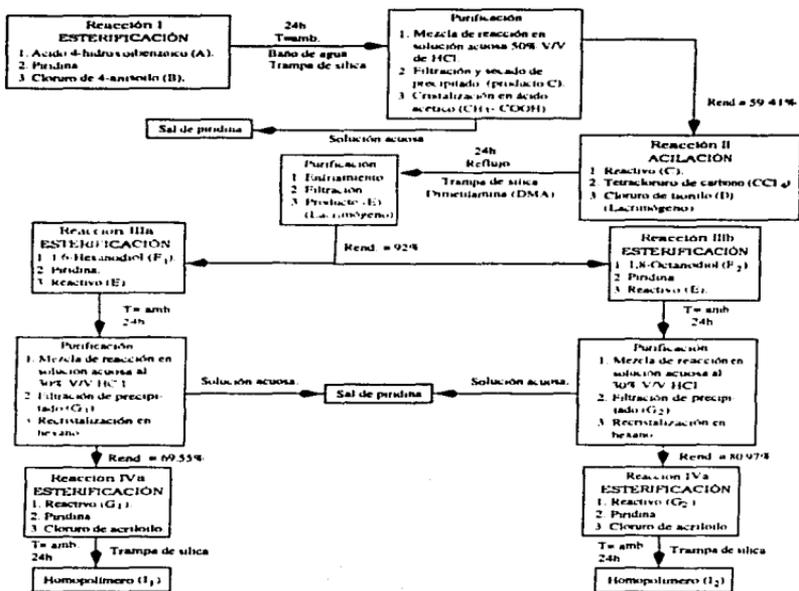


Figura 3.2: Diagrama de flujo el cual muestra los pasos experimentales, para la obtención del cristal líquido monomérico.

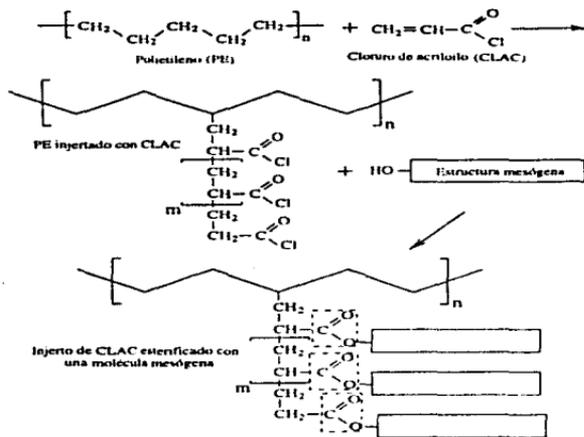


Figura 3.3: Representación de la ruta alterna para la obtención de películas poliméricas de cristal líquido.

La alternativa consistió en injertar el monómero de CLAC a películas de polietileno, para posteriormente por medio de una reacción de esterificación unir al cristal líquido. Por lo tanto el requisito será que la molécula de cristal líquido deberá de contener el grupo funcional hidróxi ($-\text{OH}$) en un extremo de su molécula, es decir se deberá de obtener un alcohol con las características de un cristal líquido. La idea es concebida en el esquema de la Figura 3.3.

Debido a que se había llevado tiempo la síntesis de los compuestos anteriores se decidió optar por una síntesis que involucrará menos reacciones así como menos tiempo.

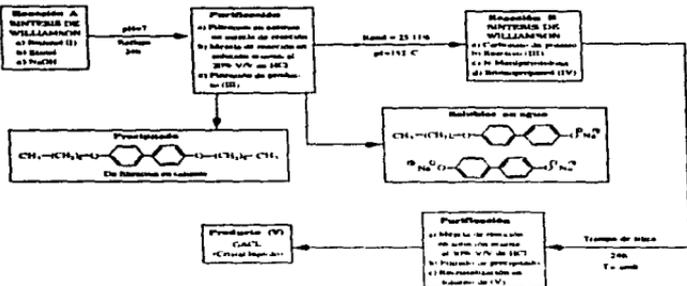


Figura 3.5: Diagrama de flujo, el cual muestra los pasos experimentales involucrados en la síntesis del cristal líquido GACL.

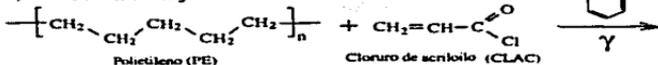
2. **Esterificación.** En este paso la película injertada con CLAC se hace reaccionar con un alcohol, el nombre de la reacción involucrada en este caso se denomina "reacción de esterificación". Es decir en esta parte el injerto de CLAC es capaz de reaccionar con una molécula que contiene al grupo funcional hidroxilo ($-OH$).

Debido a que prácticamente se partió de cero en esta investigación, inicialmente hubo que fijar un método, y también la dosis de irradiación (D) así como la intensidad (I) de ésta, tales variables tienen un papel importante en el porcentaje de injerto.

Para la elaboración de muestras para irradiar, se contó con una línea de vacío con una presión de aproximadamente 0.30mmHg, en la cual se desgasificaron las ampollitas mediante congelación y descongelación del monómero, con nitrógeno líquido; para lograr extraer al máximo el aire atrapado que pueda inhibir la reacción de injerto (Fig. 3.7). Una vez terminada esta operación, la ampollita es sellada, quedando lista para ser irradiada.

Los injertos fueron efectuados inicialmente de manera cualitativa, con el fin de tener resultados claros acerca del injerto del cristal líquido y de la compatibilidad de métodos, por lo cual hubo que ensayar los diferentes métodos y dosis. Independientemente del método fueron usadas películas de PEBD de 5cm de largo por 1cm de ancho y con un espesor de 0.11mm, las cuales deben de estar bien lavadas y secas para su posterior irradiación, además deben ser pesadas e identificadas por medio de

I) Reacción de injerto.



(II) Reacción de esterificación.

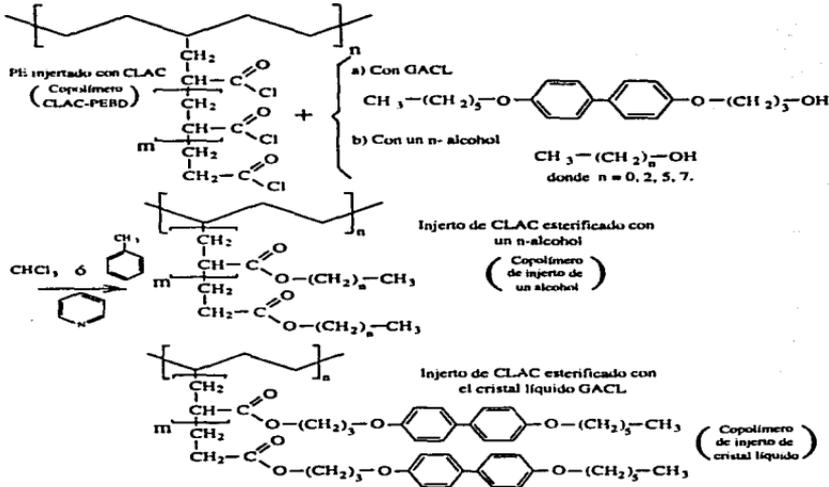


Figura 3.6: Ruta para la síntesis de películas poliméricas por medio de injerto.

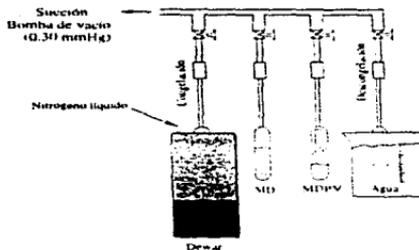


Figura 3.7: Línea de vacío utilizada en la elaboración de ampollitas para irradiación.

pequeños cortes. Para efectuar los injertos es necesario tener todos los reactivos y solventes bien purificados, con el fin de obtener resultados más reproducibles.

En la elaboración de las ampollitas fueron utilizados tubos de ensaye marca Pyrex acoplados a tubos de vidrio de 15 cm, el CLAC y la piridina utilizados fueron de Aldrich Chemical Company y los solventes como tolueno, cloroformo y metanol así como el HCl de J. T. Baker S.A. de C.A.

Con el fin de lograr el objetivo, esta parte del trabajo fue dividida en tres etapas principales, que fueron:

1. Injertos preliminares.
2. Injertos esterificados con alcoholes.
3. Injertos de cristal líquido esterificados con GACL.

Los injertos fueron caracterizados por las siguientes técnicas, entre ellas: espectroscopía FTIR, TGA, DSC, MLP, y RX, los cuales son mostrados en el capítulo 4.

3.3.1 Injertos preliminares.

En esta parte se ensayaron tres métodos de injerto, con el fin de verificar que método o métodos eran convenientes para lograr buenos porcentajes de injertos, ya que no se disponía de un punto de partida específico. Aquí se buscaba que la película se mantuviese en buenas condiciones una vez injertada, es decir que el PE conservase en gran medida sus propiedades, además de no sufrir degradación una vez injertado.

Una vez realizado lo anterior, se tendría una evaluación de los tres métodos y se dispondría de una base para seguir adelante, los métodos ensayados son los siguientes:

- a) Método directo en presencia de vapor (MDPV).
- b) Método directo (MD).
- c) Método de preirradiación oxidativa (MPO).

Después de realizar la reacción de injerto se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

1. Por medio de un corte en la parte superior del bulbo que contiene las películas de PE, éstas son extraídas y llevadas inmediatamente a esterificación.
2. Las soluciones de esterificación son:
 - (a) Cristal líquido (GACL) + tolueno + piridina.
 - (b) Metanol + piridina (testigo).

La reacción es llevada a cabo en pesafiltros de tal modo que se evite el contacto al máximo con el ambiente, agitándose durante 24 horas. La cantidad de piridina es la estequiométrica, con el fin de capturar el HCl generado en la reacción.

3. Una vez concluida la esterificación, las películas son enjuagadas en metanol o en cloroformo e inmediatamente pesadas para poder sacar el porcentaje de hinchamiento en dichos solventes. Este lavado también tiene el fin de esterificar partes no esterificadas de películas esterificadas con GACL, en el caso del MeOH. Con respecto al cloroformo ($CHCl_3$), sólo es utilizado con el fin de enjuagar las películas esterificadas.
4. Las películas son pasadas a un desecador y son secadas a vacío, para sacar su peso una vez bien secas, éste peso será el que indicará el porcentaje de injerto.

a) Método directo en presencia de vapor (MDPV).

En un primer intento se usó una ampollita en la cual se agregaron por triplicado las películas de PE, una vez sellada fue irradiada a una dosis de 1.62Mrad, posteriormente las películas fueron extraídas para su esterificación en una solución de tolueno, GACL y un exceso de piridina para capturar el HCl generado. Esta solución contenía 0.0023 mol de GACL para reaccionar con el CLAC injertado.

Las películas injertadas experimentan un incremento en su área, sin embargo salieron corrugadas, duras y quebradizas.

En un segundo intento por este método se hizo una corrida por el MDPV, variando la dosis, ésta vez se utilizó una de 0.8Mrad, obteniéndose dos películas con un 152% de injerto, ésta vez se utilizaron 0.00391mol de GACL; según los datos del primer intento por éste método. Estas películas experimentaron algunas zonas deformadas además de una pequeña elevación en su área.

En ambos casos fueron usados injertos esterificados en metanol como testigo.

b) Método directo (MD).

En una ampollita fueron agregadas dos películas de PEBD, después fue agregada una solución 60/40%V/V de CLAC en tolueno, después fue degasificada y sellada a vacío. Una vez preparada la ampollita, fue irradiada a una dosis de 0.54Mrad. Las películas irradiadas fueron extraídas de la ampollita y esterificadas en una solución de GACL en tolueno, la cantidad de GACL utilizada fue de 0.0012mol agregando unas gotas de piridina, la reacción tiene lugar en un pesafiltros.

En las películas obtenidas el único cambio experimentado fue un pequeño cambio en su área, el porcentaje de injerto fue de 95.7%.

c) Método de preirradiación oxidativa (MPO).

En un principio fueron irradiadas seis películas de PE a una dosis de 20Mrad en un tubo de ensaye, posteriormente de dos en dos fueron agregadas en tres ampollitas, las cuales contenían al monómero en solución con CLAC a diferentes concentraciones, las cuales fueron: 50/50, 75/25 y 100/0.

Una vez listas las ampollitas fueron degasificadas y selladas a vacío, para posteriormente ser sometidas a un baño de temperatura en agua caliente a 65°C durante 24 horas. Al término del baño las películas fueron extraídas para ser esterificadas con metanol, agregando unas gotas de piridina. Cada par de películas fueron agregadas en su pesafiltros correspondiente. La reacción de esterificación duró 24 horas, obteniéndose películas, que no experimentaron algún cambio, lo cual indica que éste método no es conveniente.

En la Tabla 3.1 se resumen todos los resultados correspondientes a esta sección.

3.3.2 Injertos esterificados con alcoholes.

Con el fin de tener una base sólida en cuanto a injertos por el MD y de conocer la influencia de la longitud de la cadena de los compuestos a esterificar, se decidió construir curvas en base a alcoholes primarios de diferentes longitudes, puesto que por este método es necesario manejar variables tales como dosis, concentración y

Método	MDPV	MDPV	MD	MPO		
Concentración (Mon/Solv) %V/V	100/0	100/0	60/40	50/50	75/25	100/0
Dosis (Mrad)	1.62	0.54	0.8	20	20	20
%injerto (%P/P)	435	95.7	152	-	-	-

Tabla 3.1: Resultados de los injertos preliminares.

porcentaje de injerto, que son las que nos interesan más. El método fue elegido debido a que según los injertos preliminares resultan mejores películas injertadas.

Debido a que este método involucra el establecer las variables como dosis y concentración (D y C), la metodología empleada fue la siguiente:

1. Efecto de la concentración.

- Arbitrariamente se fijó a una dosis de 0.54Mrad con diferentes concentraciones monómero/tolueno, a saber: 20, 30, 40, 70 y 90%V/V.
- En cada ampollita fueron agregadas dos películas de PE con el fin de tener resultados más confiables.
- Una vez injertadas fueron esterificadas con metanol ($C/H_3 - OH$), obteniéndose datos con los cuales fue posible la construcción de una curva.

La curva construida indicó mayor porcentaje de injerto a la concentración de 90% (Fig. 3.8), además de una menor polimerización del monómero a medida que aumentaba la concentración de este.

2. Variación de la dosis.

- Las dosis elegidas fueron las siguientes: 0.07, 0.15, 0.3, 0.54 y 0.6Mrad.
- Solución de concentración monómero/solvente 90/10V/V.
- En cada ampollita fueron agregadas cuatro películas, de las cuales cada una fue esterificada con un alcohol primario de diferente longitud, a saber en orden creciente: metanol, propanol, hexanol y octanol.

En dichas películas pudo observarse que después de irradiar, a menor dosis el monómero era más viscoso que a mayores dosis, a 0.6Mrad el monómero en solución polimeriza por completo impidiendo la extracción de las películas de PE injertadas. A partir de tales injertos fue posible construir curvas correspondientes a los diferentes alcoholes de % de injerto vs dosis, los resultados están representados en la Figura 3.9.

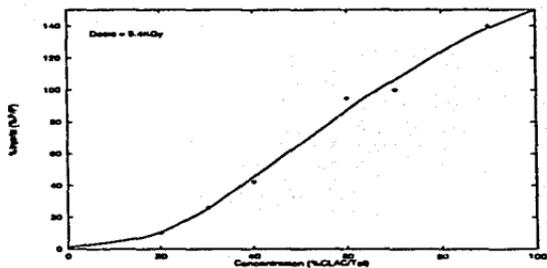


Figura 3.8: Curva que mostra o comportamento do % de injeção de metanol com respeito a la concentración de monómero, a una dosis de 0.54Mrad.

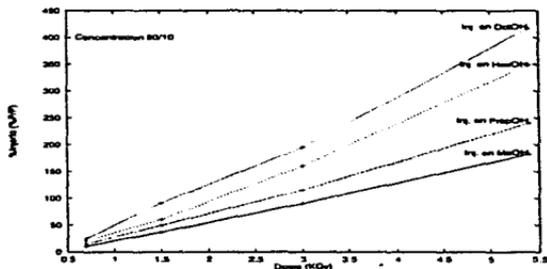


Figura 3.9: Curva que muestra el comportamiento del % de injección de diferentes álcoois primários con respecto a la dosis a una concentración de 90% de monómero.

tiempo (hr)	0.25	0.5	1	2	4	8	24
$\phi - CH_3$	9.64	11	11.6	13.38	13.6	13.7	--
$CHCl_3$	15.28	18.3	18.42	19.1	19.32	--	--
Dioxano	3.4	4.3	5	--	--	--	--
$Cl - CH_2 - CH_2 - Cl$	5.5	5.5	6.1	--	--	--	--
$\phi - CL$	12	13.5	15	--	--	--	--
Xileno	12	12.35	13	--	--	--	--

Tabla 3.2: Porcentaje de hinchamiento del PE en diversos solventes a la temperatura ambiente (20°C).

3.3.3 Injertos de cristal líquido esterificados con GACL.

Para hacer los injertos lo mejor posible se procedió a encontrar al solvente más conveniente para nuestros fines, por lo cual fue necesario identificar un solvente el cual tanto disolviese al cristal líquido GACL como hinchará más al PE. Se determinó que el mejor solvente para el GACL era el cloroformo ($CHCl_3$). Se realizaron varias pruebas de hinchamiento a temperatura ambiente del PE en diferentes solventes, encontrándose los resultados mostrados en la Tabla 3.2.

El mejor solvente fue el $CHCl_3$ ya que es el que mejor hincha al PE a comparación de los otros y de este modo facilita la reacción de esterificación. El modo en que fueron realizados, fue utilizar una ampollita para cada porcentaje de injerto a obtener, utilizándose dos películas por cada ampollita, de las cuales una fue esterificada en GACL y otra en metanol como testigo. En la esterificación en GACL, la película fue enjuagada con $CHCl_3$ antes de ser esterificada, con el fin de retirar el CLAC no injertado y el homopolímero formado.

Auxiliándose de las curvas de injertos esterificados con metanol a diferentes dosis, se logró obtener una base para predecir que porcentaje de injerto se obtendría a partir de cierta dosis. Así podría experimentarse jugando con los resultados anteriores, por lo cual inicialmente fueron fijados diferentes porcentajes de injerto a cubrir, los cuales fueron: 50, 100, 200, 400%, es decir relacionándose el % de injerto con la dosis.

El tratar de llegar a un 400% de injerto por el MD, resulta difícil, puesto que como se encontró en la parte de injertos de diferentes alcoholes (Fig. 3.9, pag. 51), que a la dosis de 0.6Mrad el monómero en solución polimeriza completamente, se decidió optar por el MDPV debido a los antecedentes de los que se dispuso (ver pag. 48), del cual se eligió una dosis de injerto de 1.65Mrad, con el fin de llegar a un mayor porcentaje de injerto, de aquí, por este método, fue alcanzado un 262.27% de injerto.

Debido a que aún no se podía lograr un 400% de injerto, fue necesario hacer otro

Método	MD	MD	MD	MD	MDP'V	MDP'V
Concentración	90/10	90/10	90/10	100/0	100/0	100/0
Dosis (Mrad)	0.25	0.35	.54	0.81	1.65	1.33
%injerto (%P/P')	50.33	108	207	99.13	262.27	256

Tabla 3.3: Resultados de injertos en GACL a diferentes dosis.

intento por este método, así fue elegida una dosis de 1.33Mrad con lo cual se alcanzó un injerto de 256%. Debido al comportamiento observado en la gráfica de injertos de $CH_3 - OH$, fue practicado un injerto más, esta vez sin el uso de una solución en la reacción de injerto; por lo tanto fue usado cloruro de acrilóilo a una dosis de 0.81Mrad, obteniéndose un 99.13% de injerto. Los resultados de esta serie de injertos son mostrados en la Tabla 3.3.

Capítulo 4

Análisis de resultados.

El objetivo de esta sección, es la discusión de los resultados obtenidos en la parte precedente, enfocandonos principalmente en los resultados de las diferentes caracterizaciones efectuadas. En este análisis se sigue un orden similar a la parte experimental:

1. Síntesis.
 - (a) MCL- Monómero de cristal líquido.
 - (b) CL - OH síntesis del cristal líquido con terminación en alcohol.
2. Injertos.
 - (a) Preliminares.
 - (b) De alcoholes.
 - (c) Injertos de mesógeno con terminación en alcohol.

Para cada sección se muestran y son analizados los diferentes diagramas de las caracterizaciones con la siguiente secuencia:

1. Espectros IR y RMN.
2. Análisis elemental.
3. Análisis térmico (TGA y DSC).
4. Microscopía de luz polarizada.
5. Difracción de rayos X.

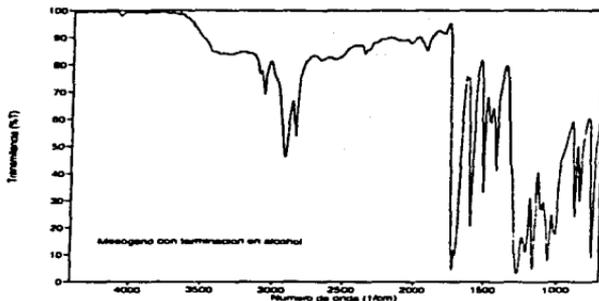


Figura 4.1: Espectro de IR correspondiente al monómero de cristal líquido antes de esterificar (mesógeno con terminación en alcohol).

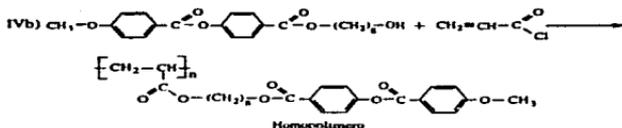
4.1 Síntesis

4.1.1 Síntesis del MCL.

Con respecto al monómero de cristal líquido, simplemente se muestra el espectro IR del compuesto G_2 hasta su forma de alcohol, ya que como se mencionó en la parte anterior (pag. 40) no fue posible purificar a tal producto; por lo cual únicamente presentamos el espectro IR. En dicho espectro (Fig. 4.1) se visualizan las bandas de éste compuesto correspondientes al enlace $O-H$ en 3437cm^{-1} y $C-O$ en 1093cm^{-1} que además corresponden a los grupos carboxilo y al éter (CH_3-O-) y principalmente las bandas correspondientes a los enlaces aromáticos en 1604 y 1514cm^{-1} así como la correspondiente al enlace $C=O$ del éster en 1736cm^{-1} .

Esta síntesis suministra información de lo difícil que resulta integrar un doble enlace en ésta molécula, pues tal introducción provoca una reacción de polimerización y por consiguiente la formación de un homopolímero como es mostrado en la Figura 4.2.

Ya que el CLAC es muy reactivo, puesto que es un derivado del ácido acrílico, del cual se conoce como muy reactivo, por lo que provoca simultáneamente la polimerización del CLAC y la reacción de tal polímero con la molécula de alcohol, ya sea G_1

Figura 4.2: Reacción de formación del homopolimero de I_2 .

o G_2 . Posiblemente la reacción tenga que efectuarse a temperaturas más bajas que la ambiente, pues posiblemente esto evitaría la reacción de polimerización, que quizás se genere por la reacción entre $Cl-$ y $OH-$; pero de ésta forma no es muy probable la reacción de esterificación.

4.1.2 Síntesis del cristal líquido con terminación en alcohol.

Como se mencionó en la parte experimental: fue necesario elegir una síntesis alterna, debido al tiempo consumido en la síntesis anterior y con el fin de no desviarse del objetivo, se optó por una síntesis más sencilla. Tal síntesis sólo involucró la obtención de un cristal líquido en dos reacciones, el cual puede definirse como un compuesto mesógeno que contiene al grupo alcohol (OH) y así pudiese reaccionar con el CLAC injertado.

Espectroscopía de IR: Haciendo lectura de tal espectro (Fig. 4.3), se puede ver que en primer lugar aparece la banda correspondiente a $O-H$ en $3285cm^{-1}$, la cual es reafirmada en la región de $1200cm^{-1}$ a $1400cm^{-1}$ en conjunto con los enlaces $C-O$ correspondientes a los grupos éteres, también aparecen las bandas correspondientes a los enlaces aromáticos $C-H$, los cuales son complementados en la región de sobretonos en $1600-2000$ y las bandas características de $C=C$ en 1606 y $1500cm^{-1}$. También las bandas $C-H$ de CH_2 y CH_3 entre 2800 y $3000cm^{-1}$, reafirmandose respectivamente en 1471 y $1374cm^{-1}$.

Espectroscopía de RMN: En tal espectro fue posible corroborar los diversos grupos funcionales existentes que habían sido identificados por espectroscopía IR (Fig. 4.4). Las bandas correspondientes a los protones de anillos aromáticos $HC=CH$, aparecen en un tetraplete entre 6 y $8ppm$, el hidrógeno del grupo $-OH$ en $4ppm$. Por otro lado, una banda correspondiente a los protones de $-(CH_2)-$ en $2.2ppm$, además de un triplete entre 1 y $2ppm$ correspondientes a grupos $-(CH_2)-(CH_2)-$ unidos y finalmente una banda en $0.5ppm$ correspondiente al CH_3 . Cabe señalar que integrando la curva correspondiente a las

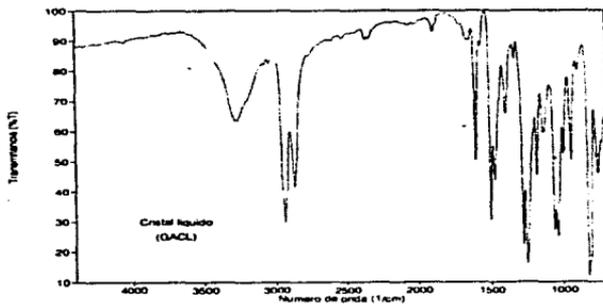


Figura 4.3: Espectro de IR correspondiente al cristal líquido GACL.

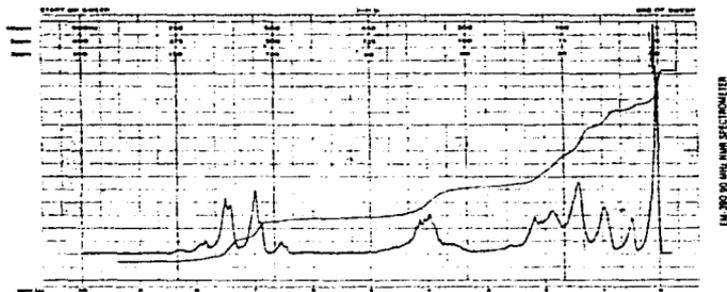


Figura 4.4: Espectro de RMN correspondiente al cristal líquido GACL.

diferentes señales, se obtiene un total de 28 protones, que son los correspondientes a la molécula de GACL.

Análisis elemental (AE): Este fue llevado a cabo por *Desert Analytics Laboratory* en Tucson Arizona, con lo cual se encontró que según la fórmula de GACL ($CH_3 - (CH_2)_5 - O - \phi - \phi - O - (CH_2)_3 - OH$), su peso molecular (PM) es de 328g/gmol de esta manera según cálculos teóricos con relación a porcentajes de cada elemento tenemos:

$$\%N_E = \frac{NM_E}{M_{GACL}}$$

Donde:

- $\%N_E$ es el porcentaje del elemento X en la molécula.
- N el número de átomos en la misma.
- M_E el peso molecular de un elemento (C, O ó H).
- M_M el peso molecular de la molécula.

De tal modo que efectuando los calculos respectivos a cada elemento constitutivo de la molécula y comparado con los obtenidos por AE, se obtienen los resultados de la Tabla 4.1.

Elemento	Porcentaje teórico	Porcentaje Experimental
C	76.83	76.56
O	14.63	15.02
H	8.54	8.42

Tabla 4.1: Porcentaje teórico comparado con el obtenido experimentalmente.

TGA: Este análisis revela que aproximadamente hasta 201°C el compuesto es estable (Fig. 4.5), y aproximadamente a 300°C sufre otra descomposición.

DSC: El compuesto en realidad (GACL) posee un comportamiento mesógeno, pues son verificadas dos exotermias; una a 73°C y otra a 158°C, lo cual muestra dos cambios de fase, típicos en un cristal líquido (Fig. 4.6). Lo anterior suministra información acerca de las temperaturas de fusión del cristal o una transición cristalina, así como el punto de fusión o aclaramiento ("clearing point"), en el cual existe la transición de una fase líquida organizada a un líquido desorganizado.

Difracción de rayos X: Se muestra únicamente la cristalinidad de nuestro compuesto a la temperatura ambiente, el % de cristalinidad fue de 67% (Fig. 4.7).

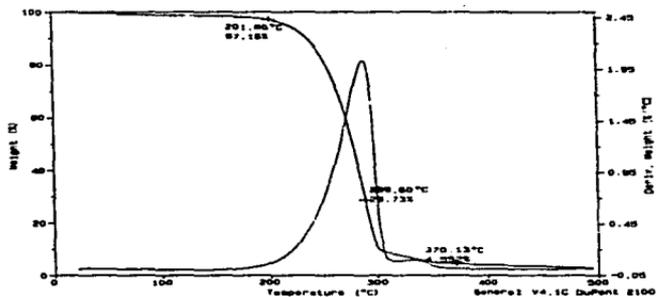


Figura 4.5: Diagrama de análisis termogravimétrico (TGA), correspondiente al GACL.

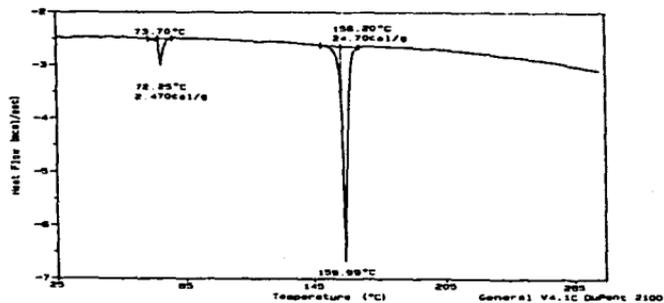


Figura 4.6: Diagrama de calorimetría diferencial de barrido (DSC), correspondiente al GACL.

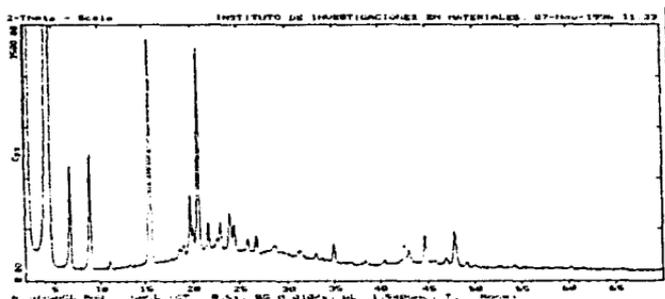


Figura 4.7: Difractograma de rayos X del cristal líquido GACL.

MLP: Se observa que dicho compuesto presenta mesofase en el intervalo de temperatura entre 150 y 165°C (Fig. 4.8); es decir que a 150°C el compuesto funde sin alterarse el comportamiento cristalino, finalmente a 160°C termina dicho comportamiento, pues la muestra llega al punto de aclaramiento, lo que indica que se tiene un líquido sin ordenamiento.

Según las caracterizaciones espectroscópicas (IR y RMN), así como el análisis elemental, demuestran que efectivamente se trata de la estructura $CH_3 - (CH_2)_5 - O - \phi - \phi - O - (CH_2)_3 - OH$. El TGA revela que el material es puro y además no sufre degradaciones además de tener un buen rango de utilización (hasta 200°C aprox.); el difractograma de RX muestra que efectivamente se trata de un compuesto cristalino. Sin embargo dos análisis que van en contradicción, son el DSC y la MLP, los puntos de fusión no coinciden, este comportamiento puede explicarse debido a que la MLP no es una técnica muy exacta para la detección del punto de fusión de un cristal líquido, ya que el DSC es una técnica que considera contribuciones de diferentes variables termodinámicas a la entalpía de la muestra.



Figura 4.8: Fotografía del cristal líquido GACI, en su mesofase, a una temperatura de 155°C.

4.2 Injertos.

4.2.1 Injertos preliminares.

Como se indicó en la parte experimental (Ver Sec. 3.3.1, pag. 47), el objetivo era verificar en realidad que el injerto había tenido lugar, de tal modo que únicamente se hizo la caracterización de las películas por los siguientes métodos, ya que se tenían al alcance y eran los mas convenientes en el caso de películas injertadas:

1. Espectroscopia IR
2. TGA
3. DSC
4. MLP

En la tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos en la parte experimental.

Método	MDPV	MDPV	MD
Concentración (Mon/Solv) %V/V	-	-	60/40
Dosis (Mrad)	1.62	0.54	0.8
%injerto (%P/P)	435	95.7	152

Tabla 4.2: Resultados de los injertos preliminares.

Debido a que no es posible hacer espectroscopia a las películas injertadas con cloruro de acrilóilo (CLAC), ya que dicho injerto es muy reactivo con la humedad

presente en el ambiente, es necesario someter a dichos injertos a una reacción de esterificación. Del IR de las películas injertadas, se observa una banda correspondiente al grupo carbonilo ($C=O$) del grupo funcional éster ($-COO-$), en 1735cm^{-1} , además de dos bandas provocadas por los enlaces $C-O$ entre 1050 y 1300cm^{-1} .

Espectroscopia IR: Los métodos por los cuales se obtuvieron buenos resultados fueron el MD y MDPV:

1. **MD:** Aparece la banda correspondiente a la esterificación en 1730cm^{-1} , la cual es debida a la vibración del $C=O$ del carbonilo del éster, el cual se reafirma en las bandas de 1112 y 1164cm^{-1} correspondientes al enlace $C-O$ del mismo (Fig. 4.9). Estas últimas se hallan combinadas con las de los grupos éter unidos a los anillos aromáticos ($\phi-O$) en 1048 y 1240cm^{-1} ; con relación a estos últimos, son verificadas dos bandas características en 1500 y 1600cm^{-1} , para las cuales se indica una posición parasustituida en la banda de 818cm^{-1} . Los grupos metilo y metileno (CH_2 y CH_3) son detectados por sus vibraciones $C-H$ en 2848 y 2914cm^{-1} , reafirmandose cada uno por sus vibraciones $C-C$ en 1462cm^{-1} para el primero y 1376cm^{-1} para el segundo, además se muestra una banda en 720cm^{-1} para $-(CH_2)_n-$.
2. **MDPV:** Se pueden ver que la banda correspondiente a aromático de 1600cm^{-1} se encuentra desplazada hasta 1646cm^{-1} , aparece también la banda correspondiente a 1500cm^{-1} en 1536cm^{-1} , una tercera banda correspondiente a un fenil ($-\phi$) conjugado con un grupo insaturado o con pares de electrones libres, en 1580cm^{-1} , la cual es muy pequeña (Fig. 4.9). El corrimiento de las bandas es debido a que se tiene un sistema con diferentes grupos funcionales condensados, de tal modo que parte de las vibraciones $C-C$ de CH_2 , hacen que ésta banda aparezca en 1450cm^{-1} . Las bandas de $R-O-\phi$ son observadas en 1240 y 1062cm^{-1} , y las correspondientes al éster en 1276 y 1156cm^{-1} .

TGA: En los TGA (Fig. 4.10), puede observarse que las películas correspondientes a tales injertos; por el MD la película que presenta un 95% de injerto, es estable hasta los 200°C , después de tal temperatura el injerto descomponen, con respecto al injerto de 435% por el MDPV, se muestra que éste pierde parte de su peso hasta aproximadamente 250°C , lo cual indica que posiblemente exista alguna impureza debido a que en la esterificación se agregó un exceso de piridina, lo cual ocasionó diferencia de coloración en las películas. Después de dicha temperatura el injerto se descomponen, en relación al injerto de 152% por éste

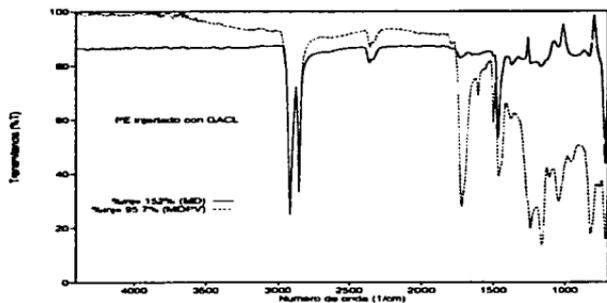


Figura 4.9: Espectro IR de dos películas injertadas con el cristal líquido GACL por el MD y por MDPV.

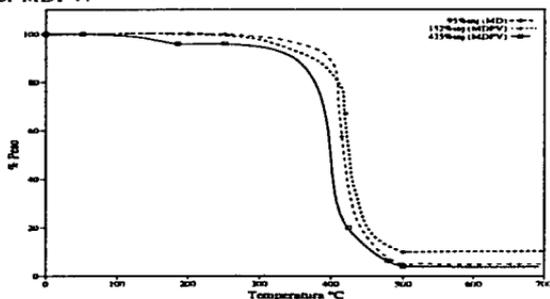


Figura 4.10: Análisis TGA de los "injertos preliminares" por MD (95%) y MDPV (435 y 152%).

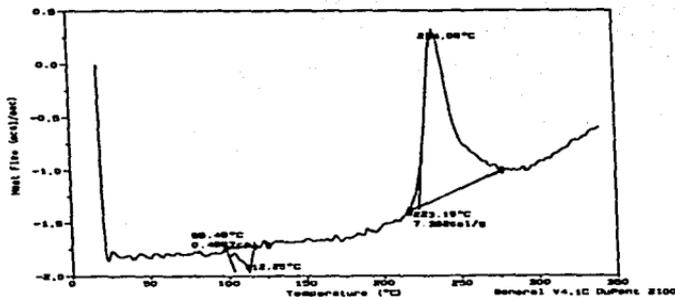


Figura 4.11: Caracterización por DSC de los insertos.

mismo método se observa que aproximadamente hasta 250°C es estable, después de tal temperatura, ésta película inicia su descomposición.

DSC: El análisis calorimétrico es análogo para ambos métodos (Fig. 4.11) mostrando un punto de fusión aproximadamente a 113°C, el cual es muy parecido al del PEBD¹; no se alcanzan a ver más cosas interesantes de tal diagrama. Lo anterior puede ser debido a que las películas una vez insertadas salieron muy deterioradas en su superficie (corrugadas), lo que provoca que no se observen otros cambios significativos, pues tal irregularidad ocasiona que no exista un calentamiento uniforme de la superficie en tales películas.

MLP: La irregularidad de las películas insertadas también influye mucho en las observaciones al microscopio; inicialmente las películas se observan verdes y con algunas rasgaduras correspondientes al PE, con algunas partes negras parecidas a pequeñas montañas. En resumen, conforme se van calentando en todas las películas se observa fusión de una capa aproximadamente a los 120°C, la cual conforme se va fundiendo da lugar a la formación de una superficie parecida a granulos (Fig. 4.12), los cuales permanecen una vez que la película funde totalmente, en resumen no se observa un comportamiento parecido a un cristal líquido, pues no se ve la aparición de diferentes colores o coloración alguna. Al parecer se

¹115°C, marca PEMEX de 0.11mm de espesor

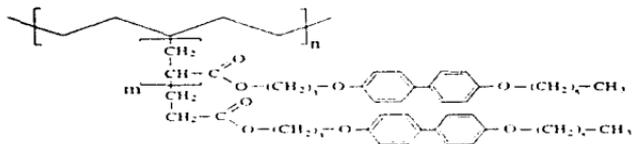
Figura 4.12: Formación de granulos en la MLP. $T=120^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.13: Copolímero de injerto obtenido.

observa el punto de fusión del PEBD aproximadamente a 120°C , pues debido a que la superficie de las películas es irregular, no se puede dar un calentamiento homogéneo de la superficie; lo que da lugar a no detectar un punto de fusión fijo.

El espectro IR muestra que efectivamente los grupos funcionales esperados se encuentran en las películas injertadas, sin embargo no es observable un comportamiento líquido cristalino por MLP y DSC; los TGA muestran que las películas se comportan como un único compuesto, debido a que únicamente se presenta una línea de descomposición, que no muestra algún cambio en su pendiente, de éste modo se puede decir que dicha película es un copolímero de injerto de la forma que se muestra en la Figura 4.13.

Cabe mencionar que el MD permite obtener películas con superficies menos corrugadas, debido a que la radiación es en solución, lo que posiblemente evita el deterioro de la película durante la reacción de injerto.

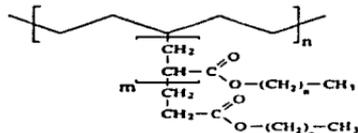


Figura 4.14: Pélcula injertada con CLAC y esterificada con un alcohol primario de 1-longitud.

4.2.2 Injertos de alcoholes.

La única caracterización que se usó en estos injertos fue la espectroscopía de IR, debido a que únicamente nos interesaba encontrar las bandas correspondientes a la reacción de esterificación. La estructura de la película una vez injertada y esterificada es la mostrada en la Figura 4.14.

1. **Injertos con metanol:** En el espectro de IR (Fig. 4.15), se observa la banda correspondiente al $C=O$ del éster de 1737 a 1733cm^{-1} , la cual es reafirmada con las bandas 1164 y 1260cm^{-1} de los enlaces $C-O$ los cuales indican que se trata de un injerto de metanol, además de que aparece la banda correspondiente a CH_3 en 1373cm^{-1} .

En la Figura 4.15 se puede observar que de acuerdo al incremento en el porcentaje de injerto, el porcentaje de transmitancia (NT) va disminuyendo, es decir la transmitancia es inversamente proporcional al porcentaje de injerto.

2. **Injertos con diferentes alcoholes:** Haciendo la comparación entre dos injertos en cuanto a espectros IR por un lado de metanol y por el otro de octanol, a la misma dosis encontramos las mismas bandas, sólo que en el caso del octanol estas son más pronunciadas y se encuentran un poco desplazadas con respecto a las del metanol, sin embargo corresponden a los mismos grupos funcionales (Fig. 4.16). Cabe hacer mención que respecto a los diferentes alcoholes el comportamiento es similar al del metanol.

En la parte experimental se observa el comportamiento del porcentaje de injerto con respecto a la concentración para el metanol (Fig. 3.8, pag. 51). Respecto al porcentaje de injerto a diferentes dosis, varía claramente de alcohol a alcohol debido a la longitud de cada uno, lo que redunda en su peso molecular (PM), sin embargo haciendo un

²Para evitar comparaciones entre los diferentes alcoholes utilizados, se comparan metanol y octanol debido a que el primero es un alcohol de corta longitud y el segundo es el de mayor longitud elegida.

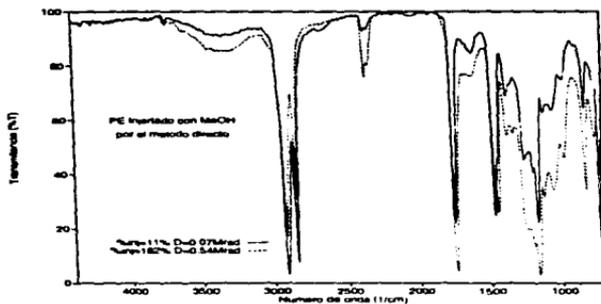


Figura 4.15: Espectro de IR el cual compara inyectos de metanol a diferentes concentraciones.

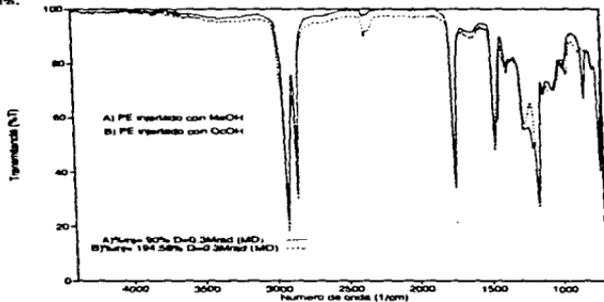


Figura 4.16: Espectros IR en los que se comparan los espectros correspondientes a inyectos esterificados en metanol y octanol.

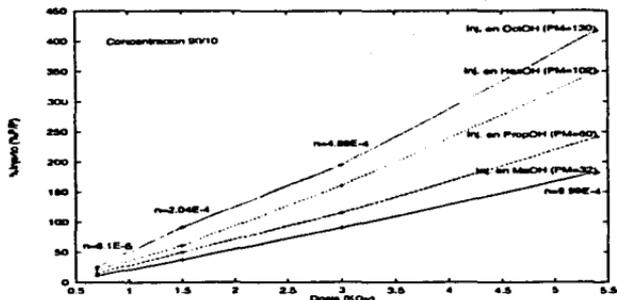


Figura 4.17: Gráfica en la cual se muestra el peso molecular respectivo a cada alcohol, además se muestra el promedio de moles inyectadas en cada dosis.

cálculo en base a moles inyectadas, se observa que en cada dosis las moles de cada alcohol son las mismas (Fig. 4.17).

Las moles fueron calculadas para una molécula de CLAC inyectada, ya que se supone que las películas tienen aproximadamente el mismo injerto, ya que las cuatro fueron irradiadas en la misma ampollita. Esto indica que para cada dosis existe aproximadamente el mismo número de lugares disponibles para esterificar. Tomando en cuenta a la cadena inyectada y esterificada es decir su peso, podríamos sacar algunas conclusiones interesantes, si esquematizamos como en la Figura 4.18. podemos encontrar que:

$$PM_{INJ} = PM_M + PM_F$$

Entonces para $M=0$ encontramos los valores mostrados en la Tabla 4.3. Y si aplicamos las siguientes fórmulas:

$$\%CLAC = \frac{PM_{CLAC}}{PM_{INJ}} \times 100 \quad [=] \quad \frac{Mol_{CLAC}}{Mol_{INJ}}$$

$$\%X-OH = \frac{PM_{OH}}{PM_{INJ}} \times 100 \quad [=] \quad \frac{Mol_{OH}}{Mol_{INJ}}$$

De las cuales surgen los resultados mostrados en la Tabla 4.4.

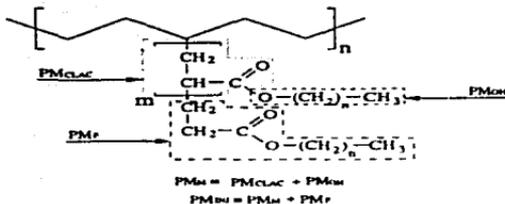


Figura 4.18: Injerto esquemático de CLAC esterificado en un alcohol primario.

Alcohol	L	PM_M	PM_{INJ}	PM_{OH}	PM_{CLAC}
Metanol	0	86	87	31	56
Propanol	2	114	115	59	"
Hexanol	5	156	157	101	"
Octanol	7	184	185	120	"

Tabla 4.3: Porcentajes para los diferentes componentes de los injertos de alcoholes a $M=0$.

Φ M	%CLAC	%MeOH	%CLAC	%PropOH
0	64.36	35.63	48.09	51.30
1	64.16	35.83	48.47	51.30
10	63.99	36.00	48.28	51.30
100	63.95	36.04	48.25	51.30
1000	63.95	36.04	48.24	51.30

Φ M	%CLAC	%HexOH	%CLAC	%OctOH
0	35.66	64.33	30.27	69.72
1	35.46	64.53	30.08	69.91
10	35.29	64.70	29.92	70.07
100	35.26	64.73	29.89	70.10
1000	35.25	64.74	29.89	70.10

Tabla 4.4: Porcentajes para los injertos de diferentes alcoholes conforme se va elevando el valor de M.

Alcohol	Promedio	Promedio
	%CLAC	%OH - esterif.
Inj MeOH	64.11	35.87
Inj PropOH	48.38	51.60
Inj HexOH	35.18	64.60
Inj OctOH	30.04	69.95

Tabla 4.5: Concentración promedio de cada compuesto en el injerto.

Por lo tanto para cada injerto de alcohol existe un porcentaje de injerto el cual involucra al CLAC y al alcohol esterificado, y puesto que en los diferentes injertos se tiende a un valor conforme aumenta la cadena injertada, es posible hacer un promedio entre los diversos valores (Tabla 4.5).

Y así de acuerdo con los gramos injertados podemos saber el porcentaje aproximado de CLAC, así como de alcohol esterificado y saber que porcentaje de injerto se puede obtener a una determinada dosis, además de la cantidad de mesógeno con terminación en alcohol para esterificar.

Cabe mencionar que los injertos obtenidos usando este método incrementan de tamaño, de acuerdo al porcentaje de injerto en cada alcohol así como en cuanto a la longitud de éste, parece que existe una proporcionalidad entre % de injerto y longitud del alcohol. De manera ilustrativa se puede describir un comportamiento del aumento de tamaño y tipo de alcohol como de la dosis como se ilustra en la Figura 4.19.

A el hecho del incremento de tamaño de la película, se suma el cambio en la consistencia de las películas, pues conforme incrementa la longitud del n-alcohol, la película de PEBD muestra más flexibilidad.

4.2.3 Injertos del mesógeno con terminación en alcohol (Injertos de cristal líquido).

Como pudo apreciarse en la parte experimental, fueron realizados varios injertos en los cuales al variarse la dosis de irradiación, pudo variarse el porcentaje de injerto a obtener. La caracterización de dichos injertos fue principalmente por:

- Espectroscopía IR
- TGA
- DSC
- Difracción de Rayos X
- MLP

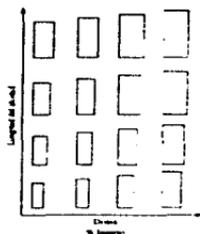


Figura 4.19: Diagrama cualitativo en el cual se muestra el comportamiento del aumento de tamaño en cada injerto esterificado en un n-alcohol con respecto a la dosis (longitud inicial del PEBD 5 x 1 cm).

Concentración 90/10 (Mon/Solv)			
Muestra	1	2	3
Dosis (Mrad)	0.25	0.35	0.54
%Inj. (%P/P)	50.33	108	207.37

Tabla 4.6: Resultados de los injertos por el MD.

Injertos por el MD

Inicialmente se practicaron tres injertos por el MD, tomando como base los datos de la gráfica de la Figura 3.9 (pag. 68), ya que las moles en cada dosis son constantes, era de esperarse porcentajes de injerto muy altos, ya que el GACL tiene un PM muy alto comparado con todos los alcoholes (328g/gmol). Sin embargo fueron obtenidos los resultados presentes en la Tabla 4.6.

Los porcentajes de injerto obtenidos son muy parecidos a los obtenidos por metanol, además de que exhiben un comportamiento similar, como puede notarse en la tendencia de los resultados. Estos no son acordes a los efectuados para los alcoholes restantes (ver Fig. 4.17, pag. 68), ya que el GACL tiene un peso molecular muy alto (328g/gmol, en comparación con el de los diferentes alcoholes), por lo cual el porcentaje de injerto se esperaría alto; sin embargo se tiene que tomar en cuenta que las moléculas de un cristal líquido son alargadas y planas, y además en comparación con los n-alcoholes es una molécula mucho más grande y con grupos aromáticos. Esta

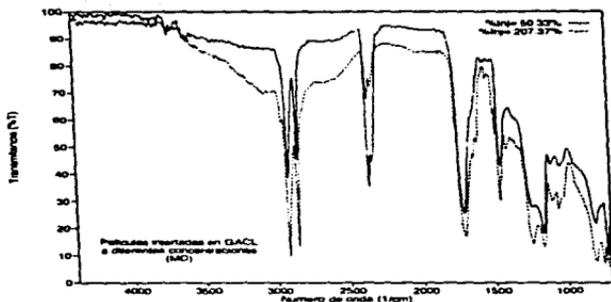


Figura 4.20: Espectros de IR traslapando dos concentraciones diferentes.

aseveración da lugar a pensar que pudiesen existir partes de homopolímero CLAC injertado que no esterificarán, sin embargo dichas partes sólo tienen alguno de cuatro caminos:

- 1—Estabilización del Cl del CLAC injertado que no pudo ser esterificado.
- 2—Reacción entre carbonilos de CLAC injertado.
- 3—Formación de ácido carboxílico en las zonas no esterificadas.
- 4—Desestabilización de partes de injerto que no esterificarán y desprendimiento de las mismas.

1. **Espectroscopía de IR:** Se observan las bandas correspondientes a la esterificación en 1735cm^{-1} , reforzadas con las bandas $C-O$ del éster y $\phi-O-C$ entre 1050 y 1300cm^{-1} . Pero cabe destacar la presencia de anillos aromáticos. éstas bandas son más visibles conforme se eleva el porcentaje de injerto, en la Figura 4.20, éstas bandas son claramente visibles en un injerto de 20.7% que en uno de 50.33%, en la de menor concentración existen éstas bandas como pequeñas deformaciones aproximadamente en 1500 , 1580 y 1600cm^{-1} , las cuales corroboran la existencia de los grupos aromáticos en la película injertada.

El mismo comportamiento es mostrado por el $C-H_3$ el cual se encuentra desplazado de 1350 a 1400cm^{-1} , la cual complementa la existencia del injerto.

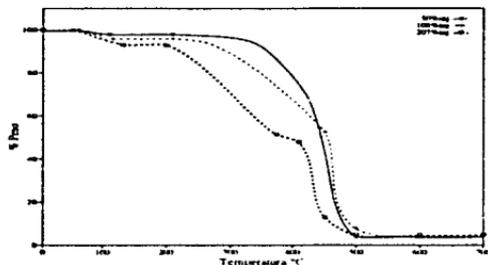


Figura 4.21: Caracterización por TGA correspondiente a diferentes concentraciones de injertos por el MD.

Si es comparado el injerto de 207% con el espectro del cristal líquido (GACL), podemos encontrar que los picos aromáticos se encuentran traslapados y otras bandas como las de CH_2 y CH_3 se encuentran desplazadas así como las de $\phi - O - C$.

2. **TGA:** El análisis termogravimétrico de estos injertos, arroja resultados interesantes puesto que se observa un comportamiento tal que conforme se incrementa el porcentaje de injerto (Fig. 4.21), parece que disminuye su temperatura de descomposición (T_{des}), ya que en todos los porcentajes es observada una pérdida inicial en el peso aproximadamente a $100^\circ C$ del 1 al 10%, lo cual es atribuido a la humedad absorbida por la película, ya que conforme se eleva el porcentaje de injerto es incrementada la cantidad de grupos hidrofílicos en la película de PE.

A un 50% de injerto se contempla una temperatura de descomposición de $480^\circ C$, al 100% de injerto aparecen dos, una pequeña descomposición a $380^\circ C$ y otra a $480^\circ C$, finalmente al 207% son observadas tres T_{des} ; la primera aproximadamente a $270^\circ C$, la segunda a $380^\circ C$ y la última a $420^\circ C$.

3. **DSC:** La calorimetría muestra un punto de fusión al rededor de $110^\circ C$ en los tres casos (Fig. 4.22), dicha temperatura corresponde a la temperatura de fusión del PEBD, el cual se incrementa conforme aumenta el porcentaje de injerto, ya que para un 100% de injerto se tiene un punto de fusión de $112^\circ C$, así como una

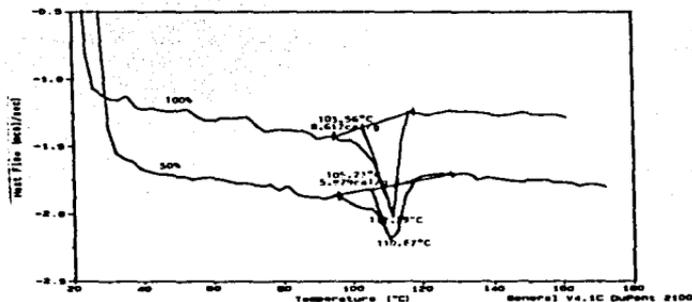


Figura 4.22: Caracterización por DSC correspondiente a los iniertos de 50% y 100%.

mayor energía de fusión 5.979 Cal/g a 50% inierto contra 8.617 Cal/g a 100%. Sin embargo es necesario mencionar que en ambos casos, no se logra ver un comportamiento de cristal líquido en las películas injertadas.

4. MLP: En la observación a temperatura ambiente se observa birrefringencia (ver pág. 9) en forma de una película verde con algunas zonas negras, las cuales no poseen ninguna orientación definida y en algunas zonas, estas partes son más negras que otras. Se puede contemplar que según aumenta el % de inierto, las películas dejan pasar en menor cantidad la luz, observandose partes más negras.

Sin embargo conforme se da este incremento aparecen una especie de helices y en algunos casos de cruces o estrellas de la forma mostrada en el Figura 4.23. por otra parte las rasgaduras correspondientes al PEBD van desapareciendo. Una vez que la película es calentada, aproximadamente a 110°C comienza a fundir. Se observa la aparición de bastantes formas circulares, las cuales van formando una malla en lo que antes era la película, una vez calentadas a 136°C las películas no regresan a su forma original (Fig. 4.24).

Esta película conforme se va acercando a los 100°C va perdiendo color, cabe señalar que después de que la película funde no es posible observarla con poca luz, ésta tiene que aumentarse, pues la película dificulta el paso de la luz, esto puede decir que la película se vuelve amorfa.



Figura 4.23. Fotografía y diagrama de la película dopada con GACL a 108% de injerto (T_{dop})



Figura 4.24. Fotografía y diagrama de la película dopada con GACL a 108% de injerto una vez calentada $T = 130^{\circ}C$

Injertos por MDPV

Como fue dicho en la parte experimental (ver pag. 52) el incremento en el porcentaje de injerto, lleva a retornar al MDPV utilizando dosis para las cuales se tratase de llegar a un 100% de injerto, los resultados fueron los que se muestran en la Tabla 4.7

1. **Espectroscopia IR:** La banda correspondiente a la esterificación (Fig. 4.25), mostró que a mayor concentración esta se encuentra más desplazada, es decir de 1735 a 1706cm^{-1} quizás debido a la influencia [26] del $-O-C=O$ que se encuentra muy cercano; esto hace que las bandas correspondientes a los enlaces $C=C$ aromáticos sean menos diferenciables y en algunos casos se encuentran, como es el caso de la banda en 1492cm^{-1} que se traslapa con los metileno. Las bandas correspondientes a los enlaces $C-C=O$ permanecen sin ningún cambio, en algunos casos la banda correspondiente al CH_2 es menos intensa.

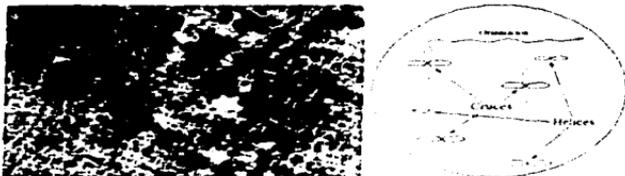


Figura 4.23: Fotografía y diagrama de la película injertada con GACL a 108% de injerto (T_{0ms})

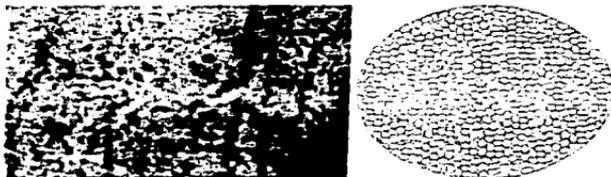


Figura 4.24: Fotografía y diagrama de la película injertada con GACL a 108% de injerto una vez calentada $T = 136^{\circ}\text{C}$

Injertos por MDPV

Como fue dicho en la parte experimental (ver pág. 52), el incremento en el porcentaje de injerto, lleva a retomar al MDPV, utilizando dosis para las cuales se tratase de llegar a un 100% de injerto, los resultados fueron los que se muestran en la Tabla 4.7.

1. **Espectroscopia IR:** La banda correspondiente a la esterificación (Fig. 4.25), mostró que a mayor concentración ésta se encuentra más desplazada, es decir de 1735 a 1706cm^{-1} quizás debido a la influencia [26] del $-\text{O}-\phi$ que se encuentra muy cercano; esto hace que las bandas correspondientes a los enlaces $\text{C}-\text{C}$ aromáticos sean menos diferenciables y en algunos casos se encimen, como es el caso de la banda en 1462cm^{-1} que se traslapa con los metilenos. Las bandas correspondientes a los enlaces $\text{C}-\text{O}-\phi$ permanecen sin ningún cambio; en algunos casos la banda correspondiente al CH_3 es menos intensa.

Muestra	1	2
Dosis (Mrad)	1.65	1.3
%Inj. (%P/P)	262.27	256.64

Tabla 4.7: Resultados de los injertos por el MD preliminares.

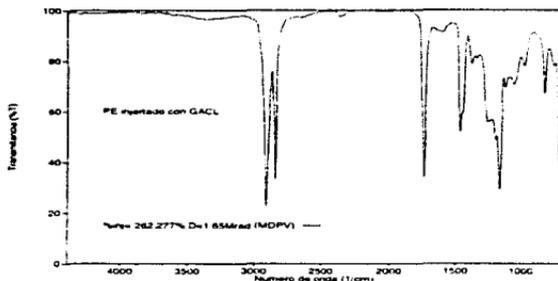


Figura 4.25: Espectro IR de un injerto esterificado con GACL, obteniéndose un 262.27% de injerto.

2. **TGA:** Se sigue un comportamiento similar a la parte anterior, ya que las películas están muy concentradas, es decir primero se nota una descomposición para el agua a 100°C , ya que el injerto absorbió humedad del ambiente, posteriormente pues debido a que dichos injertos son muy concentrados, sus temperaturas de descomposición se inician aproximadamente a los 250°C , una segunda a 370°C , finalmente la última a 450°C (Fig. 4.26).
3. **DSC:** Este muestra una temperatura de transición vítrea en 54°C , posteriormente a 78°C se muestra un punto de fusión, el cual se vuelve a repetir a 114°C ; lo cual muestra que efectivamente se trata de un cristal líquido (Fig. 4.27).
4. **MLP:** Esta observación mostró que a temperatura ambiente se posee una película que presenta pequeñas esferas, parecidas a gotas en la superficie de la película (Fig. 4.28), a partir de los 70°C la película comienza a oscurecer, hasta aproximadamente a 110°C , lo cual indica que ha llegado a su "clearing point" (punto de

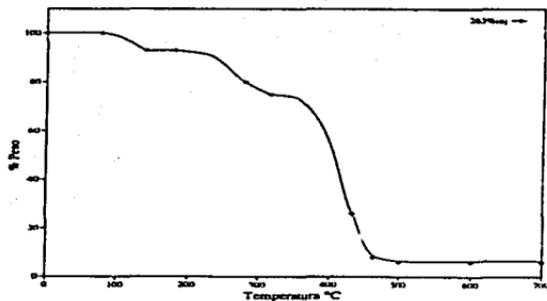


Figura 4.26: Caracterización por TGA del injerto del 263% (MDPV).

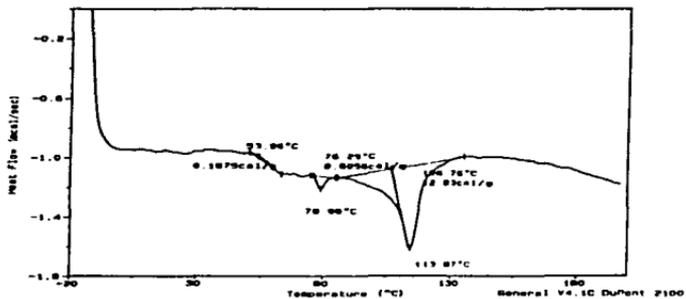


Figura 4.27: Caracterización por DSC (262.27% de injerto).



Figura 4.28: Fotografía de la MLP para el injerto de 262.27% a una temperatura de 50°C.

aclaramiento) o temperatura isotrópica, lo cual corrobora los resultados obtenidos en DSC.

De ésta manera, tanto por MLP como por DSC se verifica la existencia de una película injertada con un comportamiento de cristal líquido. En cuanto a los difractogramas de rayos X (Fig. 4.29), se muestra la diferencia entre la cristalinidad del PEBD, y de los injertos a diferentes concentraciones, estos muestran que:

Material	Cristalinidad
PEBD	62%
GACL	67%
Injerto 108%	16%
Injerto 263%	3.4%

Se puede decir que a medida que es incrementado el porcentaje de injerto en la película, la cristalinidad va disminuyendo. Otro aspecto importante que cabe resultar es que se pueden determinar apartir de los gramos injertados, el porcentaje correspondiente al cloruro de acrililo, así como el correspondiente al cristal líquido esterificado (Fig. 4.30). Entonces:

$$\text{Para } M=0: PM_{inj} = 383; PM_{GACL} = 327; PM_{CLAC} = 56$$

$$\Rightarrow \%GACL = 85.37; \%CLAC = 14.62$$

Además: $PM_m = 382$ y $PM_{CLAC_m} = 55$, así resumiendo en la tabla siguiente:

M	%CLAC	%GACL
1	14.50	85.49
10	14.41	85.58
100	14.40	85.59
1000	14.39	85.60

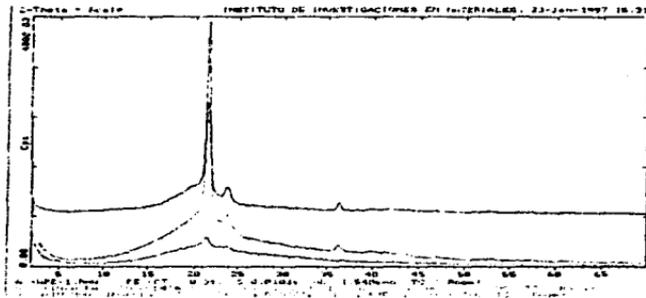


Figura 4.29: Difractogramas de rayos X correspondientes a diferentes porcentajes de inyecto en comparación con el PEBD.

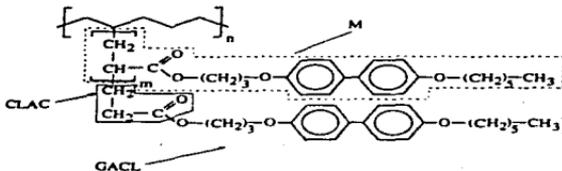


Figura 4.30: Diagrama esquematizado para un inyecto de CLAC esterificado en el cristal líquido GACL.

De éste modo es posible sacar un porcentaje, el cual resulta:

$$\%CLAC_{prom} = 14.46$$

$$\%GACL_{prom} = 85.52$$

En otro contexto, presentamos los datos correspondientes a TGA de las diferentes concentraciones de injerto que fueron logradas (Tabla 4.8), de lo cual se puede deducir que existe una temperatura de descomposición en común. En principio la del agua a 100°C; la cual desaparece al efectuar otro TGA de la película una vez que ésta ha sido sometida a un proceso de secado, las restantes temperaturas de descomposición tienen poco en común, pero son bastante similares. En pocas palabras las últimas tres tienden a disminuir conforme se eleva el porcentaje de injerto es decir, lo que puede dar información acerca del polímero al cual se llegó, es decir éstas tres resaltan que diferentes porcentajes de injerto corresponden a materiales similares pero con ciertas propiedades diferentes.

%inj.	1* - Desc. (°C)	2* - Desc. (°C)	3* - Desc. (°C)	4* - Desc. (°C)
50.33	100	490	-	-
108.09	100	290	490	-
207	100	280	390	490
256	100	270	360	470
263	100	260	380	450

Tabla 4.8: Temperaturas de descomposición de las diferentes fracciones constitutivas de las películas injertadas.

Capítulo 5

Conclusiones.

La síntesis de un cristal líquido monomérico, usando cloruro de acrilato (CLAC) como grupo aportador del doble enlace a un mesógeno que contiene al grupo funcional *OH* no es posible, pues el CLAC es un monómero bastante reactivo ya que provoca la polimerización; el producto resultante es el mostrado en la Figura 5.1. A pesar de que pudiese suponerse que se cuenta con un cristal líquido polimérico, éste producto es muy difícil de purificar, pues es un polímero altamente viscoso, dicho producto no se encuentra dentro del objetivo planteado.

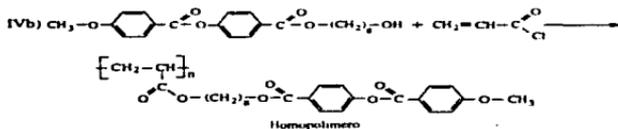


Figura 5.1: Polímero originado por la reacción entre CLAC y G_2 .

Una ruta de síntesis alterna conlleva a la obtención de un cristal líquido injertado en una película polimérica, inclusive abre un camino de gran importancia para la síntesis de polímeros funcionalizados. Por otra parte es posible sintetizar una molécula mesógena con características líquido cristalinas, la cual sea capaz de reaccionar. El injerto de CLAC en películas de PEBD es de gran importancia, ya que es un injerto reactivo el cual tiene a disposición una parte funcional capaz de reaccionar con diversos grupos funcionales. En otras palabras, un monómero injertado ofrece una variedad de ventajas que presentan cierto grado de dificultad.

La esterificación de injertos de CLAC con alcoholes primarios de diferente longitud, suministra una base firme sobre la cual se puede inferir en investigaciones posterior-

res, además de que facilita conocer el comportamiento de tal injerto con respecto a diferentes variables (dosis, concentración y % de injerto).

Los métodos de injerto mediante el empleo de la radiación ionizante, convenientes para este trabajo son: el MD y el MDPV, sin embargo cada uno tiene sus ventajas y desventajas. El primero presenta un límite de dosis para la cual es posible llevar a cabo el injerto; lo que a su vez redundaría en limitar el porcentaje de injerto hasta aproximadamente 200%, además es posible obtener películas con una superficie muy uniforme; además de que no presentan deterioro una vez injertadas. Respecto al segundo método, éste no presenta límite en lo referente al porcentaje de injerto a obtener; ello es muy relativo pues se obtienen películas de superficie muy irregular con porcentajes de injerto elevados, ya que todo el volumen libre disponible en la película de PE se encuentra ocupado por el injerto. Posiblemente a mayor dosis la película sufre entrecruzamiento.

Se obtuvieron películas poliméricas flexibles, las cuales contienen en su superficie una capa delgada de injerto de cristal líquido; además fue posible encontrar una concentración en la cual se presenta el comportamiento de cristal líquido, en el intervalo de temperaturas, entre 79°C y 114°C, esto fue observado por DSC y la concentración correspondió a 263%P/P. Dicho comportamiento no fue claramente visible por MLP, aunque parece ser que ésta es una técnica complementaria para determinar si en realidad se cuenta con un cristal líquido polimérico, otra técnica alterna sería efectuar la caracterización por un difractograma de rayos X con calentamiento -en la temperatura de la mesofase.

Por otro lado los diagramas de análisis termogravimétrico (TGA), muestran que conforme se incrementa la concentración del mesógeno en la película, la temperatura de descomposición disminuye, aunque ésta temperatura es más alta que las de los polímeros de acrilatos individuales.

Con los datos arrojados por este tipo de materiales, sería posible aplicarlos a otro tipo de compuestos funcionales, con los cuales se producirían otro tipo de polímeros funcionales. Este trabajo, suministra una base sólida sobre el comportamiento de los injertos de cristales líquidos en películas de PEBD.

Apéndice A

Fuente de radiación gamma.

Una vista superior del irradiador es la mostrada en la Figura A.1, en conjunto con algunas sus dimensiones.

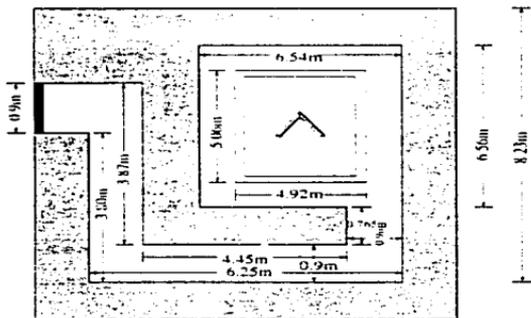


Figura A.1: Vista superior del *Gamma-beam 651-PT*.

En el diagrama de la Figura A.2. los números corresponden a las siguientes partes:

1. Barras de isótopo ^{60}Co .
2. Alberca.
3. Consola de control.
4. Laberinto.
5. Cámara de radiación.
6. Laberinto.
7. Cuarto de motores.
8. Extractor.
9. Cuarto de compresores.

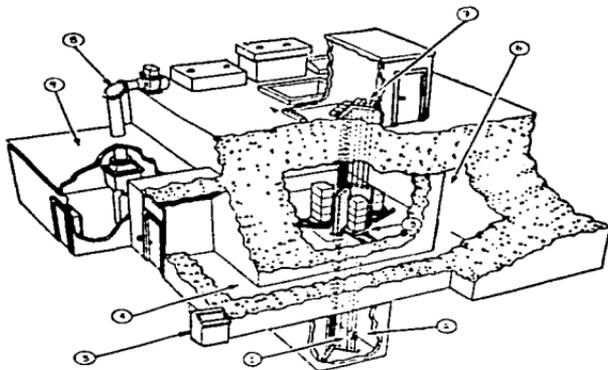


Figura A.2: Irradiador semindustrial tipo alberca *Gammabeam 651-PT* de Atomic Energy of Canada Limited.

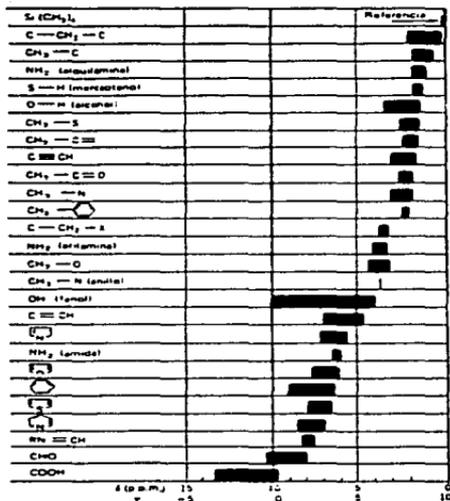


Figura B.2: Tabla de desplazamientos químicos de protones en espectros de RMN.

Apéndice C

Entidades físicas auxiliares.

C.1 Múltiplos y submúltiplos de unidades en radiación.

Prefijo	Significado	Número
m	mili	10^{-3}
μ	micro	10^{-6}
k	kilo	10^3
M	mega	10^6

C.2 Conversiones útiles.

$$1Ci = 3.7 \times 10^{10} Bq = 3.7 \times 10^4 MBq$$

$$1mCi = 3.7 \times 10^7 Bq = 37MBq$$

$$1Gy = 100rad$$

$$1cGy = 1rad$$

$$1Sv = 100rem$$

$$1mSv = 0.1rem$$

$$1\mu Sv = 0.1mrem$$

$$1J = 6.242 \times 10^{18} eV$$

$$1erg = 6.242 \times 10^{11} eV$$

$$1J = 10^7 erg$$

$$1J = 1CV$$

$$1uam = 1.660043 \times 10^{-26} kg = 931MeV$$

C.3 Constantes físicas.

Velocidad de la luz	$c = 3 \times 10^8 \text{ m}$
Constante de Plank	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV s}$
Carga elemental	$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa electrón	$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
Masa protón	$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
Masa neutrón	$m_n = 1.68 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
Constante de Avogadro	$N_a = 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}$

C.4 Ecuaciones.

$$E = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Apéndice D

Caracterización del polietileno.

Algunas caracterizaciones efectuadas al polietileno de baja densidad (PEBD) son las siguientes:

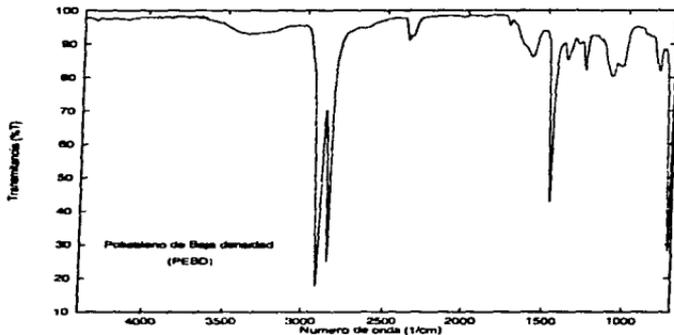


Figura D.1: Bandas de absorción en el espectro IR del polietileno.

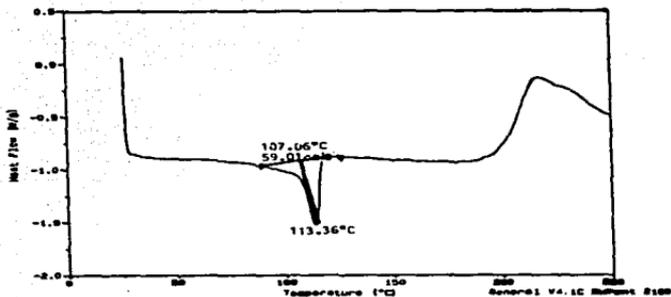


Figura D.2: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el polietileno.

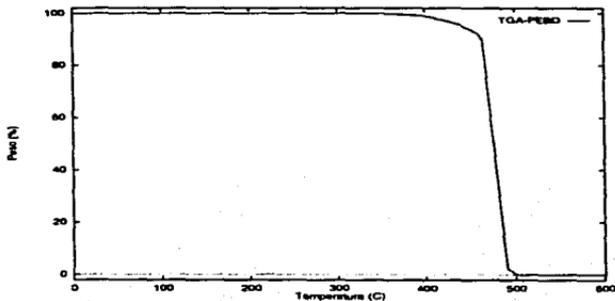


Figura D.3: Análisis termogravimétrico para el polietileno.

Bibliografía

- [1] Chapiro A.; **Radiation chemistry of polymeric systems**; Interscience publishers; Great Britain, 1962.
- [2] Makhlis F. A.; **Radiation physics and chemistry of polymers**; John Wiley & Sons; Israel, 1975.
- [3] Singh A. & Silverman J.; **Radiation processing of polymers**; Hanser publishers; Federal Republic of Germany, 1992.
- [4] Ivanov V. S.; **Radiation chemistry of polymers**; VSP Utrecht; Netherlands, 1992.
- [5] Roberts R.; **Radiation initiated polymerization and graft polymerization**; International Atomic Energy Agency; Viena, 1961.
- [6] Charlesby A.; **Atomic radiation and polymers**; Pergamon press; Great Britain, 1960.
- [7] Tabata Y., Ito T. & Tagawa S.; **CRC Handbook of radiation chemistry**; CRC Press; USA, 1991.
- [8] Mohler H.; **Reacciones químicas bajo irradiación**; Urmo; Bilbao, 1968.
- [9] Rickards C. J. y Cameras R. R.; **Las radiaciones II**; Col. La Ciencia desde México, SEP-FCE-CONACYT; México, 1991.
- [10] Isao I., Takanobu S., Sugo T., Takayama T., Okada T., Okamoto J., & Machi S.; *Graft polymerization of acid acrylic onto polyethylene film by preirradiation method I & II*; **J. App. Pol. Sci.**; Vol. 27, pp. 1043-1051, (1982); John Wiley & Sons inc.
- [11] Talrose V. R., Zubarev R. E., Basilets N. V., Yuranova I. T. & Kovalchuk A.; *Crosslinked and grafted structures based on side chain LC polymers*; **Pol. prep.**; Vol 37, No. 1, March 1996.

- [12] National Materials Advisory Board (NMAB); *Liquid crystalline polymers*; National Academy Press; USA 1991.
- [13] Kelker H. & Hatz R.; *Handbook of liquid crystals*; Verlag Chemie; West Germany, 1980.
- [14] García-Colín S. L. y Rodríguez Z. R.; *Líquidos exóticos*; Col La Ciencia desde México, SEP-FCE-CONACYT; México, 1992.
- [15] Mather P. T., Chaffe K. P., Haddad T. S. & Lichtenhan J. D.; *Synthesis and characterization of a semiflexible thermotropic LCP end-capped with poly-macromers*; *Pol. prep.*; Vol. 37, No. 1, march 1996.
- [16] Fischer H.; *Thermotropic liquid crystalline polymers in block and graft copolymers an overview and discussion of the interaction between morphological structure and the LC behavior of the polymers*; *Pol. prep.*; Vol 37, No 1, march 1996.
- [17] Billmeyer W. F. Jr.; *Textbook of polymer science*; 3rd Ed.; John Wiley & Sons; USA, 1984.
- [18] Akelah A. & Moet A.; *Functionalized polymers and their applications*; Chapman & Hall, Great Britain, 1990.
- [19] Sperling H. L.; *Introduction to physical polymer science*; 2nd Ed.; John Wiley & Sons; USA, 1992.
- [20] Ceresa R. J.; *Block and graft copolymerization.*; John Wiley; London, 1976.
- [21] Brandrup J. & Immergut E. H.; *Polymer Handbook*; 3rd Ed.; John Wiley & Sons; USA, 1989
- [22] Driver E. W.; *Química y tecnología de los plásticos*; C.E.C.S.A.; México, 1982.
- [23] *Comprehensive polymer science*; Vol. 1, Pergamon press; Great Britain, 1989.
- [24] Bodavari S., O'neil J. M., Heckelman E. P. & Smith A.; *The Merk Index 11th Ed.*; Merk & Co. Inc.; USA, 1989.
- [25] Perrin D. D. & Armarego W. L. F.; *Purification of laboratory chemicals*; 3rd Ed.; Pergamon press; Oxford, 1980; pp 168.
- [26] Bellamy L. J.; *The infrared spectra of complex molecules*; 3rd Ed.; Vol 1; Chapman & Hall; Great Britain, 1978.

- [27] Nakanishi K. & Solomon H. P.; **Infrared absorption spectroscopy**; 2^a. Ed.; Holden day inc.; United States of America. 1977.
- [28] Fieser F. L.; **Experimentos orgánicos**; Reverté; Barcelona. 1967.
- [29] Strobel A. H.; **Instrumentación química**; Centro regional de ayuda técnica (AID); México. 1968.
- [30] Morrison R. T. & Boyd N. R.; **Química orgánica**; 4^a Ed.; Fondo Educativo Interamericano; Mexico. 1985.
- [31] **Encyclopedia of chemical technology**; Kirk-Othmer; 3^a Ed.; Vol. 14, 16, 18 y 19; USA, 1981; pag. 395-427, 720-745, 645. 611.