

00371
2Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FORMACION DE PELICULAS DE CRISTALES
LIQUIDOS POLIMERICOS EN POLI(PROPILENO)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A
M. en C. EMILIO BUCIO CARRILLO

ASESORA: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA



MEXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

27316A

1999
1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno M. EN C. EMILIO BUCIO CARRILLO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) (Clave 582) ante el siguiente jurado:

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| Presidente: | Dr. Joaquín Palacios Alquisira |
| Primer Vocal: | Dr. Takeshi Ogawa Murata (IIM) |
| Segundo Vocal: | Dra. Alicia Negrón Mendoza (ICN) |
| Tercer Vocal: | Dr. Rafael Herrera Nájera |
| Secretario: | Dr. Manuel Navarrete Tejero |
| Primer Suplente: | Dr. Roustam Aliev (ICN) |
| Segundo Suplente: | Dr. Javier Cruz Gómez |

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 24 de agosto de 1999.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

*Esta Tesis se desarrolló en el
Laboratorio de Macromoléculas del
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM*

ABREVIATURAS

| | |
|-------------|--|
| Ci | Curies |
| CL | Cristal Líquido |
| CLM | Cristal Líquido Polimérico |
| CA-g-PP | Cloruro de acrilóilo injertado en polipropileno |
| D | Dosis de radiación |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| DMAEMA | Dimetilaminoetilmetacrilato |
| DMAPMAA | Dimetilamonopropilmetacrilamida |
| DMAEMA-g-PP | Dimetilaminoetilmetacrilato injertado en polipropileno |
| g | gfaft (injerto) |
| GPC | Cromatografía de Permeación en Gel |
| I | Intensidad de radiación |
| ICN | Instituto de Ciencias Nucleares |
| IR | Infrarrojo |
| KGy | Kilogray |
| PE | Polietileno |
| PET | Poli(tereftalato de etileno) |
| PC | Policarbonato |
| PLM | Microscopio de Luz Polarizada |
| PP | Polipropileno |
| P_w | Peso molecular peso promedio |
| P_n | Peso molecular número promedio |
| SEM | Microscopio Electrónico de Barrido |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| T_m | Temperatura de fusión |
| T_i | Temperatura isocrítica |

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es obtener nuevos polímeros con propiedades de cristal líquido (LC) e investigar sus características. El método empleado en la modificación del polipropileno (PP), es el injerto inducido por radiación γ de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) o cloruro de acrilato (AC) con diferentes cristales líquidos (ácido-p-butoxibenzoico, ácido-p-hexilbenzoico, etc.) en polipropileno modificado con polyDMAEMA y polyAC; en forma no covalente y covalente, respectivamente, con los cristales líquidos empleados.

El injerto inducido por radiación de DMAEMA en PP, por el método de preirradiado en aire con rayos gamma, se realizó en una solución de monómero en benceno. El injerto de AC en PP se realizó por los métodos de irradiación directa e irradiación indirecta en presencia de vapor del monómero; posteriormente se realizó la esterificación con un cristal líquido disuelto en cloroformo.

Se estudió la cinética de injerto de DMAEMA y AC en PP, encontrándose las condiciones óptimas. Así como la obtención de varios cristales líquidos poliméricos.

El PP, los copolímeros de injerto de PP con polyDMAEMA y polyAC, así como los cristales líquidos poliméricos, se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos-X, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y Microscopio de Luz Polarizada (PLM).

SUMMARY

Aim of this thesis is to obtain a new Polymeric composition containing components with properties of liquid crystal (LC) and investigation of their characteristics. Method of polypropylene (PP) modification via radiation graft polymerization (grafting) of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) or acryloyl chloride (AC) with following immobilization of different liquid crystalline organic compounds (p-butoxybenzoic acid, p-hexylbenzoic acid, etc.) onto modified PP has been proposed. Grafted polyDMAEMA and polyAC can form non-covalent and covalent, respectively, chemical bonds with the LC used.

Radiation grafting of DMAEMA onto PP, γ -preirradiated in air, was carried out from monomer solution in benzene. Grafting of AC onto PP was performed by mutual irradiation (direct method) of polymer and monomer, the latter was used in liquid or vaporous state. Immobilization of the LC onto modified PP was carried out by means of direct interaction of grafted polymer with LC in chloroform solution.

Kinetics of the DMAEMA and AC graft polymerization onto PP has been investigated, and optimal conditions of grafting has been found. Effectiveness of the LC immobilization onto modified PP has been determined.

Starting PP, PP with grafted polyDMAEMA and polyAC as well as modified PP with immobilized LC were characterized by the following techniques: Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Polarized Light Microscopy (PLM).

AGRADECIMIENTOS

AGRADEZCO AL CONACYT POR LA BECA OTORGADA DURANTE MIS ESTUDIOS DE DOCTORADO.

A MIS SINODALES POR EL TIEMPO DEDICADO EN LA REVISIÓN DE ESTA TESIS BAJO ESTAS CONDICIONES DIFÍCILES. GRACIAS DR. JOAQUÍN PALACIOS, DR. TAKESHI OGAWA, DRA. ALICIA NEGRÓN, DR. RAFAEL HERRERA, DR. MANUEL NAVARRETE, DR. ROUSTAM ALIEV Y DR. JAVIER CRUZ.

AGRADEZCO A LA ESCUELA MEXICANA CANADIENSE DE INGLÉS, PLANTEL COPILCO, POR LA ENSEÑANZA DEL INGLÉS, PARA CUMPLIR CON EL REQUISITO DE POSESIÓN DEL IDIOMA. GRACIAS A TODOS MIS MAESTROS.

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. Susana Castillo por el apoyo durante el desarrollo de esta tesis.

Al Sr. Salvador Ham por su colaboración en el soplado de vidrio y elaboración de las ampollitas utilizadas en esta tesis.

A la I.Q. Leticia Baños por su colaboración en la obtención de los difractogramas de rayos-X

A la Srta Bertha Milla por su colaboración secretarial.

Al Fís. Antonio Ramírez por su ayuda en el área de cómputo

Al Sr. Saúl Trujillo por su apoyo en el laboratorio.

A la Q. Carmen Vázquez por su colaboración en la determinación de los análisis de DSC

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

A mis compañeros de laboratorio por su apoyo.

Quiero agradecer muy en especial a la Dra. Guillermina Burillo, por este tiempo, durante el cual me dirigió las tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado con gran profesionalismo.

A Dios por que una de las cosas mas grandes que tengo en la vida.

A mis padres por brindarme su apoyo en todo momento.

A mis hermanas y hermanos por su cariño.

A mis amigos los Frailes Dominicanos por que se que siempre serán mis amigos. Jorge Rafael y Angel muchas gracias por todo

INDICE

| | Pág. |
|--|------|
| CAPITULO I | |
| <i>Introducción</i> | 5 |
| | |
| CAPITULO II | |
| <i>Objetivos</i> | 9 |
| | |
| CAPITULO III | |
| <i>Generalidades</i> | 12 |
| 3.1 <i>Macromoléculas</i> | 13 |
| 3.1.1 <i>Introducción</i> | 13 |
| 3.1.2 <i>Propiedades físicas</i> | 13 |
| 3.1.3 <i>Cristalinidad</i> | 14 |
| 3.1.4 <i>Copolímeros</i> | 15 |
| 3.2 <i>Injertos inducidos por radiación gamma</i> | 17 |
| 3.2.1 <i>Introducción</i> | 17 |
| 3.2.2 <i>Irradiación directa</i> | 17 |
| 3.2.3 <i>Irradiación directa en presencia de vapor</i> | 18 |
| 3.2.4 <i>Preirradiación oxidativa</i> | 18 |
| 3.2.4 <i>Preirradiación</i> | 19 |
| 3.3 <i>Cinética de injerto inducida por radiación</i> | 20 |
| 3.3.1 <i>Cinética de polimerización e injertos por radiación</i> | 20 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.4 | <i>Efecto de varios factores en polimerización y velocidad de injerto</i> | 26 |
| 3.4.1 | <i>Efecto de la intensidad de radiación</i> | 26 |
| 3.4.2 | <i>Efecto de la dosis</i> | 26 |
| 3.4.3 | <i>Efecto de la temperatura</i> | 27 |
| 3.4.4 | <i>Efecto de la concentración</i> | 27 |
| 3.4.5 | <i>Efecto del disolvente</i> | 27 |
| 3.4.6 | <i>Efecto del espesor</i> | 28 |
| 3.5 | <i>Radiactividad</i> | 29 |
| 3.5.1 | <i>Rayos γ</i> | 29 |
| 3.5.2 | <i>Partículas β</i> | 29 |
| 3.6 | <i>Cristales líquidos</i> | 31 |
| 3.6.1 | <i>Cristales líquidos termotrópicos</i> | 31 |
| 3.6.2 | <i>Cristales líquidos liotrópicos</i> | 31 |
| 3.6.3 | <i>Cristales líquidos poliméricos vía no-covalente</i> | 32 |
| 3.6.4 | <i>Cristales líquidos poliméricos</i> | 33 |
| 3.6.5 | <i>Aplicaciones de los cristales líquidos</i> | 33 |
| 3.7 | <i>Técnicas de caracterización en polímeros</i> | 34 |
| 3.7.1 | <i>Espectroscopia de Infrarrojo (IR)</i> | 34 |
| 3.7.2 | <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i> | 34 |
| 3.7.3 | <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i> | 34 |
| 3.7.4 | <i>Difracción de Rayos X</i> | 35 |
| 3.7.5 | <i>Microscopio Electrónico de Barrido</i> | 35 |
| 3.7.6 | <i>Microscopio de Luz Polarizada</i> | 36 |

CAPITULO IV

| | | |
|-----|---|----|
| | <i>Desarrollo experimental de los cristales líquidos poliméricos vía no-covalente</i> | 37 |
| | <i>Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno</i> | 38 |
| 4.1 | <i>Desarrollo experimental</i> | 38 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1.1 | <i>Injerto por el método de irradiación directa</i> | 39 |
| 4.1.2 | <i>Injerto por el método de preirradiación</i> | 40 |
| 4.1.3 | <i>Injerto por el método de irradiación directa en presencia de vapor del monómero</i> | 41 |
| 4.2.1 | <i>Pruebas de hinchamiento</i> | 43 |
| 4.3.1 | <i>Formación de sales poliméricas</i> | 43 |
| 4.4.1 | <i>Unidad estructural y ruta de síntesis</i> | 45 |
| 4.5.1 | <i>Caracterización</i> | 48 |

CAPITULO V

| | | |
|-------|--|----|
| | <i>Desarrollo experimental de los cristales líquidos poliméricos vía covalente</i> | 51 |
| | <i>Injerto de cloruro de acrililo en polipropileno</i> | 52 |
| 5.1 | <i>Desarrollo experimental</i> | 52 |
| 5.2.1 | <i>Injertos de monómeros vinílicos por medio de enlaces covalentes</i> | 53 |
| 5.3.1 | <i>Unidad estructural y ruta de síntesis</i> | 55 |

CAPITULO VI

| | | |
|-----|---|-----|
| | <i>Resultados y discusión de los Cristales líquidos poliméricos vía no-covalente</i> | 56 |
| 6.1 | <i>Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno</i> | 58 |
| 6.2 | <i>Hinchamiento de los copolímeros de dimetilaminoetilmetacrilato-g-polipropileno</i> | 62 |
| 6.3 | <i>Sales Poliméricas</i> | 64 |
| 6.4 | <i>Difracción de Rayos-X</i> | 67 |
| 6.5 | <i>Espectroscopia de Infrarrojo</i> | 68 |
| 6.6 | <i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i> | 82 |
| 6.7 | <i>Microscopio de Luz Polarizada</i> | 104 |
| 6.8 | <i>Microscopio Electrónico de Barrido</i> | 120 |

CAPITULO VII

| | |
|--|-----|
| <i>Resultados y discusión de los Cristales líquidos poliméricos vía covalente</i> | 124 |
| <i>7.1 Injerto de cloruro de acrilóilo en polipropileno</i> | 125 |
| <i>7.2 Hinchamiento de los copolímeros de cloruro de acrilóilo-g-polipropileno</i> | 128 |
| <i>7.3 Difracción de Rayos-X</i> | 129 |
| <i>7.4 Espectroscopia de Infrarrojo</i> | 130 |
| <i>7.5 Microscopio de Luz Polarizada</i> | 132 |

CAPITULO VIII

| | |
|---------------------|-----|
| <i>Conclusiones</i> | 136 |
| <i>Bibliografía</i> | 139 |

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

Los cristales líquidos han sido estudiados desde 1888 por Friederich, Lehman y Friedel (18, 19), su descubrimiento ha conducido a numerosas aplicaciones (moduladores de flujo, pantallas de computadoras, etc.).

Debido a problemas técnicos en la utilización de estos cristales líquidos (CL), numerosos investigadores han llevado a cabo estudios acerca de sistemas de CL dispersados en un polímero, como una matriz sólida, que facilita su proceso tecnológico (16); en donde el cristal líquido forme parte de la cadena principal o lateral de un polímero, o de ambas, ampliando así el número de aplicaciones (almacenamiento de información, gradientes de temperatura, etc.)

Sin embargo, la síntesis de estos compuestos a menudo es difícil y presenta complicaciones, debido a la complejidad de la estructura requerida, la cual origina que no sean miscibles (5).

La formación de sales de un polímero con un grupo funcional susceptible de formar sal con un grupo de una molécula relativamente pequeña con propiedades de CL ha sido investigada desde hace sólo unos cuantos años por Lehn (27), más tarde por Bazuin (28), por Ogawa (16). Lo anterior solucionó el problema de la dificultad en la síntesis, sin embargo, los polímeros que pueden ser utilizados para formar sales o algún otro tipo de interacción como por ejemplo puentes de hidrógeno entre las moléculas, son muy higroscópicos y frecuentemente presentan propiedades mecánicas débiles. Esto representa un gran problema, ya que se ha observado que un cambio en la humedad del sistema, puede hacer desaparecer las propiedades de cristal líquido del sistema (16). También se ha trabajado en la preparación de mezclas del polímero DMAEMA y DMAPMAA con cristales líquidos derivados de ácido benzoico (2), pero en éste caso se encontró que al someter a calentamiento las películas, el cristal líquido o compuesto mesógeno, se separa de la mezcla y en algunos casos sublima, además de presentar una alta higroscopicidad.

Para resolver este problema se pueden formar sales con copolímeros de injerto en donde se tenga un polímero transparente, hidrofóbico y con buenas propiedades mecánicas en el que se injerte un monómero funcional que generalmente es hidrofílico y con este copolímero de injerto con propiedades mejoradas y mucho menos hidrofílicas, se podrán formar las sales correspondientes con compuestos que tengan propiedades de cristal líquido (5, 9, 45).

En la obtención de copolímeros podemos combinar propiedades de dos o más polímeros para llenar necesidades industriales o alcanzar nuevos conocimientos acerca de sus posibilidades de transformación (22).

En la literatura se encuentra un gran número de trabajos sobre la obtención de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante. El injerto de ácido acrílico en polietileno ha sido estudiado por numerosos autores (23, 24, 25, 26).

En el ICN se han obtenido copolímeros de injerto en películas de polietileno (PE) de baja densidad con monómeros vinílicos con grupos funcionales susceptibles de formar sales, tales como: dimetilamino propilacrilamida, dimetilamipropilmetacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilato (2) y acrilato de 2-bromoetilo (1). Al realizar el injerto de dimetilaminoetilmetacrilato y dimetilaminopropilmetacrilamida en polietileno de baja densidad; se encontró en ambos caso un injerto superior al 100%, el cual hemos encontrado, es el porcentaje óptimo para la formación de sales con los derivados de ácidos benzóicos estudiados; las cuales presumiblemente presentarían propiedades de cristal líquido. Al caracterizar estas sales por calorimetría diferencial de barrido y microscopio de luz polarizada se observó solamente un punto de fusión a una temperatura aproximada de 110 °C y la mesofase esperada a 170-190 °C del cristal líquido polimérico (DMAEMA con ácido-p-octiloxibenzoico) (5) no se observa debido a que el punto de fusión del polietileno es más bajo que el del cristal líquido solo. Debido al bajo punto de fusión que presenta el PE, y que la mesofase de la mayoría de los CL estudiados y en general un gran número de cristales líquidos presentan su mesofase arriba de esta temperatura, se pensó en el injerto de una matriz polimérica con punto

de fusión superior, empleando poli(tereftalato de etileno) (PET), policarbonato (PC), polipropileno (PP) y los monómeros mencionados anteriormente con lo cual se eliminaría el problema presentado con el PE y se incrementaría la posibilidad de obtener cristales líquidos poliméricos con un número mayor de cristales líquidos; pero de acuerdo a investigaciones en proceso, en el caso del PET y PC no se han podido obtener porcentajes de injerto superiores a 40%, por lo que se pensó en la utilización del PP como una matriz polimérica, la cual tiene un punto de fusión superior al de PE, de alrededor de 167 °C.

Aunque no se han realizado estudios sobre el injerto del DMAEMA en PP, se piensa que investigando los diversos métodos de injerto por radiación, existentes y por medio de la variación de los parámetros fundamentales que intervienen en un injerto por radiación, y por medio del estudio de la cinética del proceso, se podrá obtener el injerto óptimo para la formación posterior de las sales poliméricas.

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es obtener un copolímero de injerto capaz de formar sales con algún otro compuesto que contenga un grupo funcional especial como un cristal líquido, y/o compuesto con propiedades de óptica no lineal, etc., donde la sal formada da lugar a propiedades peculiares de electro-óptica, para lo cual es de gran importancia tener una base sólida y transparente. La formación de sales incrementa la concentración del grupo funcional en la matriz polimérica y el polímero en el que se efectúa el injerto nos da las propiedades deseadas de transparencia y baja absorción de agua que no presentan las sales poliméricas sencillas.

Ya que no se conocen estudios sobre el injerto de éste monómero vinílico por medio de la radiación ionizante y de que sólo se tienen escasos estudios sobre el injerto de acrilamida en polipropileno (PP) (30), ácido acrílico en fibras de PP (31, 32), ácido acrílico en películas de PP (35), se estudiará la cinética de reacción del injerto de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno.

Se encontrarán las condiciones óptimas de preparación del copolímero de injerto del N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno, por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis de radiación o preirradiación, disolvente, método de injerto (irradiación directa y preirradiación oxidativa), concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.

Posteriormente a la síntesis del copolímero de injerto, un objetivo más es realizar la formación de sales poliméricas entre DMAEMA-g-PP y compuestos que presentan propiedades de cristal líquido (ácidos p-benzóicos, alquil tolano ($C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4$)); además de encontrar las condiciones adecuadas para que la sal formada en el injerto conserve sus propiedades de cristal líquido. Para alcanzar este objetivo se realizarán pruebas de hinchamiento del copolímero de injerto, empleando un disolvente compatible con los cristales líquidos y que hinche la matriz del copolímero de injerto, pero no lo disuelva y se

estudiará la formación de sales poliméricas a diferentes porcentajes de injerto.

En forma paralela se tiene un objetivo más que es la realización del estudio del injerto de un cristal líquido monómero derivado de acrilato en polipropileno por medio de una ruta alterna de síntesis, ya que la obtención directa de un cristal líquido derivado de acrilato es muy difícil, debido a que el monómero es susceptible de polimerizar durante el transcurso de la síntesis. Mediante esta ruta alterna, se injerta cloruro de aciloilo en el polipropileno y a continuación se esterifica con un compuesto mesógeno con terminación en OH.

CAPITULO III

GENERALIDADES

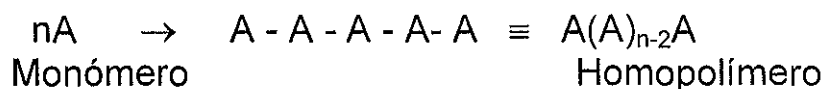
GENERALIDADES

3.1 MACROMOLECULAS

3.1.1 Introducción

Antes de 1930 se creía que los polímeros eran agregados coloidales de muchas moléculas pequeñas. Sus propiedades se atribuían a diversas fuerzas atractivas que mantenían unidos los componentes. El trabajo pionero de Staudinger sentó las bases para nuestra comprensión moderna de los polímeros, demostrando que éstos son en realidad macromoléculas. Staudinger recibió el premio Nobel de química en 1953 por sus trabajos, mientras que Flory recibió el mismo premio en 1974 por el desarrollo de métodos para el estudio de las propiedades de las macromoléculas.

Los polímeros están compuestos de secuencias repetitivas de unidades de monómeros unidas por enlaces covalentes. Cuando todas las unidades de monómeros son idénticas, se forma un homopolímero (8, 10).



3.1.2 Propiedades físicas

Las principales características de los polímeros son consecuencia de la naturaleza y ordenación covalente de las unidades de los monómeros. Como resultado de interacciones enlazantes y antienlazantes, se tienen polímeros con una variedad de características físicas.

Una clasificación de los polímeros se basa en su comportamiento al ser calentados. Los polímeros que se reblandecen

o funden y que después solidifican, recuperando sus propiedades originales al enfriarse, son termoplásticos. Los polímeros que se reblandecen o funden al calentarlos, convirtiéndose en sólidos infusibles, son termoestables o termofijos.

Los polímeros termoestables se vuelven rígidos al calentarse como consecuencia de una polimerización adicional o entrecruzamiento. Los grupos funcionales que permanecen después de una polimerización incompleta son la fuente de los centros reactivos requeridos para que exista el carácter termoestable.

La propiedad de fusión de un polímero es importante por lo que respecta a la utilización de dicho polímero en la fabricación de productos comerciales. Muchos plásticos moldeables son modelados mientras están fundidos, siendo entonces calentados adicionalmente para que se conviertan en sólidos rígidos de las formas deseadas.

Las propiedades físicas de los polímeros se modifican a menudo mediante aditivos que mejoran sus propiedades. Como ejemplo tenemos los plastificantes, los cuales son líquidos relativamente no volátiles que se mezclan con los polímeros para que alteren sus propiedades por intrusión entre las cadenas poliméricas. Los polímeros plastificados suelen ser más flexibles que los polímeros puros. Para prolongar la vida de los polímeros se utilizan estabilizantes y antioxidantes. Para reducir la tensión superficial y mejorar las cualidades de manejo de películas plásticas se adicionan lubricantes, etc.

3.1.3 Cristalinidad

Los polímeros son mezclas de macromoléculas con estructuras y pesos moleculares similares que exhiben algunas propiedades características promedio. Los polímeros no cristalizan exactamente del mismo modo que lo hacen los compuestos puros.

Algunos polímeros poseen muchas de las características físicas de los cristales y se dice que son cristalinos. Largos segmentos de cadenas poliméricas lineales se hallan orientados de manera regular unos respecto a otros. Tales regiones cristalinas de un polímero se denominan cristalitos.

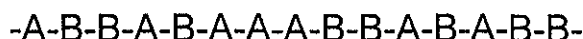
Los polímeros que contienen grupos funcionales polares muestran una considerable tendencia a ser cristalinos. La orientación se ve ayudada por la alineación de los dipolos de las diferentes cadenas.

Los grupos polares no son un prerrequisito necesario para la cristalinidad. Pueden prepararse polietileno y polipropileno cristalinos. Las irregularidades tales como puntos de ramificación, unidades de co-monomero y entrecruzamiento conducen a polímeros amorfos.

3.1.4 Copolímeros (11)

La copolimerización tiene lugar cuando una mezcla de dos o más monómeros polimerizan de manera que cada clase de monómeros participa en la cadena polimérica. Un copolímero puede presentar propiedades muy diferentes a las de una mezcla de los homopolímeros individuales. La estructura fundamental resultante de la copolimerización depende de la naturaleza de los monómeros y de las velocidades relativas de las reacciones de los monómeros con la cadena polimérica en crecimiento. La copolimerización se lleva a cabo de tal forma que a los copolímeros se les puede clasificar en tres grupos principales: al azar, de bloque e injerto.

En los copolímeros al azar las unidades monoméricas se distribuyen fortuitamente a lo largo de la cadena. Así, la estructura de un copolímero al azar se puede representar como:

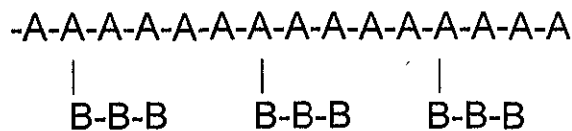


Los copolímeros de bloque son el resultado de la unión de los radicales terminales de dos macromoléculas distintas sometidas a irradiación, por lo cual se obtiene un tipo de copolímero de la forma siguiente:



Los copolímeros de injerto son macromoléculas que se componen de dos o más partes poliméricas diferentes. De acuerdo a esta definición, pareciera que los copolímeros de injerto se pueden

considerar como resultado de la combinación química de dos macromoléculas químicamente diferentes y se representan como:



El hecho de que los copolímeros de injerto contengan secuencias largas de dos diferentes unidades monoméricas les confiere propiedades únicas. Así, los copolímeros de injerto combinan propiedades características de ambos polímeros, en cambio, los copolímeros al azar generalmente exhiben propiedades intermedias de los dos homopolímeros básicos.

Dado que la combinación de las dos partes poliméricas puede conducir a una estructura deseada, esto nos lleva por principio a la obtención de ciertos polímeros con propiedades altamente específicas, las cuales se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

3.2 INJERTOS INDUCIDOS POR RADIACION GAMMA

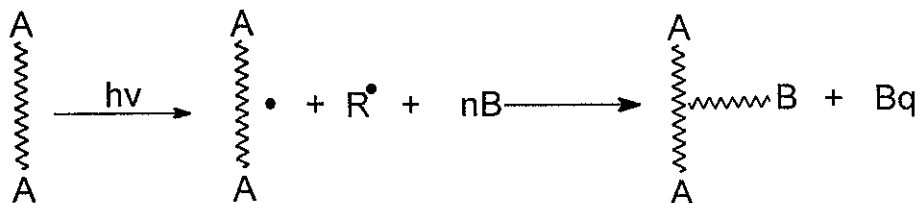
3.2.1 Introducción

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto nos conduce a numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dando como resultado copolímeros de injerto.

El injerto inducido por radiación es un método bien conocido, los cuales han sido reportados desde la década de los 60 (6). Estos se pueden obtener en sustratos tales como fibras o películas, con monómero en fase líquida, vapor o solución. El primer método empleado para obtener injertos es el de preirradiación, actualmente existen cuatro métodos para obtener injertos: preirradiación, preirradiación oxidativa, irradiación directa e irradiación directa en fase vapor.

3.2.2 Irradiación directa

En este método se pone en contacto la película que se desee injertar y un monómero diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente para obtener un copolímero de injerto. Por este método; hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado; lo cual se puede contrarrestar adicionando un inhibidor. En este método se puede variar la dosis de irradiación y concentración de monómero (6).

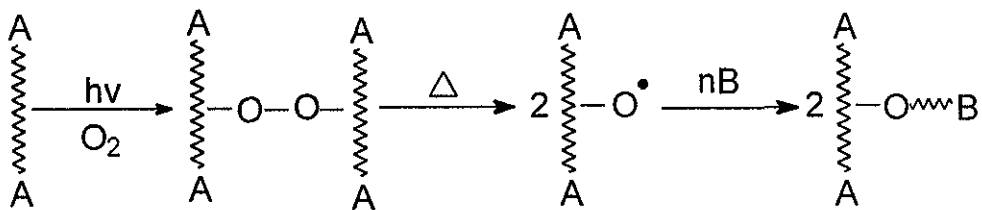


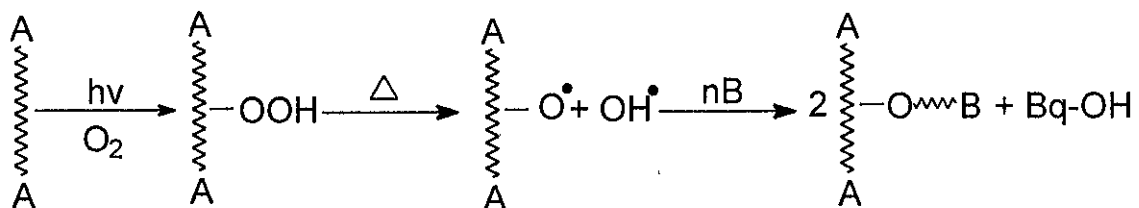
3.2.3 Irradiación directa en presencia de vapor

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

3.2.4 Preirradiación oxidativa

Como su nombre lo dice; primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una solución monómero-solvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxido correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación, etc (6).





3.2.5 Preirradiación

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto con un monómero o solución de monómero sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacción es similar al método directo, solo que se evita la formación de homopolímero (6).

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

3.3 CINÉTICA DE INJERTO INDUCIDA POR RADIACION

Los injertos inducidos por radiación se pueden producir por mecanismos vía radicales libres, iónico y mezcla de ambos.

Mecanismo vía radicales para injertos inducidos por radiación.

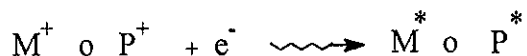
El injerto dependerá de la difusión del monómero en el polímero, de la cinética y de la polimerización del monómero, principalmente.

3.3.1 Cinética de polimerización e injertos por radiación

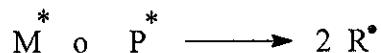
La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



El electrón es capturado por un ión M^+ o P^+ produciendo moléculas excitadas



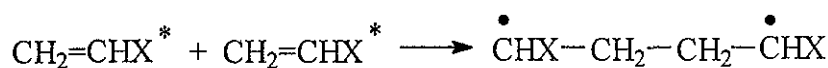
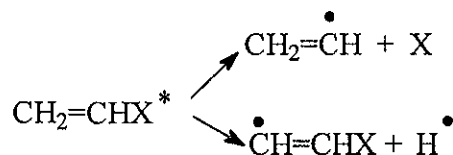
La molécula con energía de excitación de 8 a 15 eV se descompone en radicales:



Análogamente las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente formando M^{**} o P^{**} cuando la energía de irradiación es pequeña para su ionización:



Puede haber varios caminos para la formación de radicales del monómero dependiendo de la E de unión de X y H



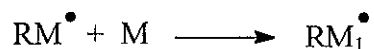
En la irradiación de polímeros se pueden formar varios radicales. Los macro radicales formados en una matriz polimérica con sitios activos que promueven la iniciación del injerto.

La velocidad de iniciación de polimerización se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$V_i = \frac{G_R I}{100 N_A} \quad [=] \quad \frac{\text{mol}}{\text{l sec}} \quad I [=] \text{ eV/l sec}$$

$$\text{Donde: } G_R = \frac{[M] N_A 100}{I t}$$

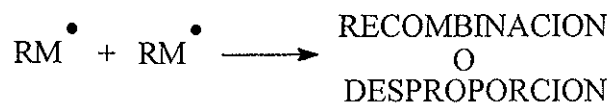
Reacción de propagación:



Velocidad de propagación:

$$V_p = k_p [RM^\bullet] [M]$$

Reacción de terminación:



Velocidad de terminación:

$$V_t = k_t [RM^\bullet]^{2*}$$

La velocidad total de polimerización se expresa:

$$V = -d[M]/dt = k_p [RM^\bullet] [M]$$

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

$$V_i = V_t \quad 0$$

$$\frac{G_R I}{100 N_A} = k_t [RM^\bullet]^2$$

$$[RM^\bullet] = \left[\frac{G_R I}{k_t 100 N_A} \right]^{0.5}$$

Substituyendo:

$$V = \frac{K_p}{K_t^{0.5}} \left[\frac{G_R I}{k_t 100 N_A} \right]^{0.5} [M]$$

La velocidad de iniciación se puede expresar:

$$V_i = k_i I$$

Esta ecuación es análoga a la de velocidad de iniciación química:

$$V_i = k_i [In]$$

Si: $G_R I / 100 N_A$

$$k_i I = k_t [RM^\bullet]^2$$

$$[RM^\bullet] = \frac{K_i^{0.5} I^{0.5}}{K_t^{0.5}}$$

Nota:

$$* V_t = k_t [RM^\bullet]^2 \text{ DESPROPORCION}$$

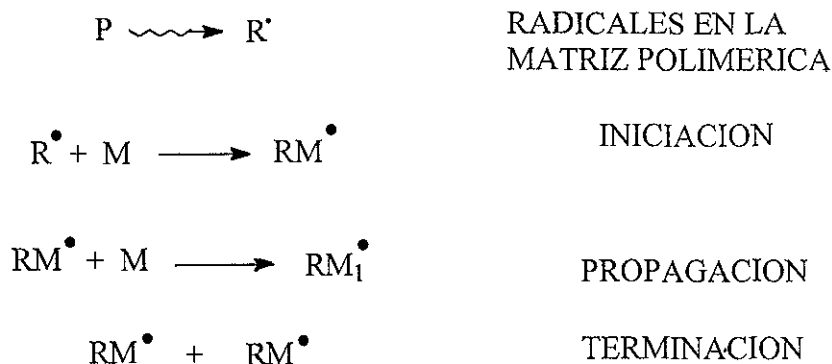
$$V_t = 2k_t [RM^\bullet]^2 \text{ RECOMBINACION}$$

Substituyendo:

$$V = \frac{k_i^{0.5} k_p I^{0.5}}{k_t^{0.5}} [M]$$

La velocidad de polimerización mediante radiación por medio de radicales libres es proporcional a $I^{0.5}$ y $[M]$.

El proceso de injerto difiere del de polimerización en el paso de iniciación; otras consideraciones para injertos:



$$V_i = k_i [R^\bullet] [M]$$

$$V_p = k_p [RM^\bullet] [M]$$

$$V_t = k_t [RM^\bullet]^2$$

Usando el principio del estado estacionario y considerando las ecuaciones de cinética vistas anteriormente:

Donde $V_i = V_t$

$$k_i [R^\bullet] [M] = k_t [RM^\bullet]^2$$

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

Velocidad de Injerto

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

Nota:

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

El índice de polimerización (P_n) está determinado por la relación de velocidad de polimerización e iniciación:

$$\bar{P} = \frac{V}{V_i} = \frac{k_i^{0.5} k_p I^{0.5}}{k_t^{0.5} k_i I} [M] = \frac{k_i^{-0.5} k_p I^{-0.5}}{k_t^{0.5}} [M]$$

3.4 EFECTO DE VARIOS FACTORES EN POLIMERIZACION Y VELOCIDAD DE INJERTO

La velocidad de polimerización depende de la naturaleza del monómero; por ejemplo el acetato de vinilo polimeriza 100 veces más rápido que el estireno. Así para tener mayor rendimiento $G_{R'}(P) > G_{R'}(M)$ (el rendimiento radioquímico de asociación de radicales del polímero deberá ser mayor que el del monómero); es decir, se requiere un mayor rendimiento de polimerización del monómero que se esta injertando (de lo contrario no se lleva a cabo el proceso o el rendimiento es bajo) (6).

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

3.4.1 Efecto de la intensidad de radiación

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece. Debido a la recombinación de los radicales producidos, la velocidad de radicales en injertos en muchos casos es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación $V \sim I^{0.5}$ (6).

3.4.2 Efecto de la dosis

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

La auto-aceleración causada por un incremento de viscosidad en el sistema, puede ocasionar una posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización, pero que no afecte la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso) (6).

La formación de nuevos radicales no sólo en el monómero, también en polímeros (en formación). Los radicales poliméricos pueden iniciar una polimerización (auto-catálisis).

3.4.3 Efecto de la temperatura

La velocidad de polimerización o de injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis etc. puede haber una homopolimerización. Como se mencionaba anteriormente a mayor temperatura se incrementa el porcentaje de injerto hasta llegar a una temperatura óptima que no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz a injertar (6).

3.4.4 Efecto de la concentración

De esta variable, la concentración de monómero dependerá de la velocidad del injerto. También la concentración de monómero utilizada dependerá del método empleado (preirradiación o directo). Por ejemplo, si utilizamos el método directo no es conveniente manejar concentraciones de monómero superior a 80% porque hay una mayor tendencia a formar homopolímero que a injertar, y por el contrario si se utiliza el método de preirradiación se debe utilizar concentración de monómero superior al 50%, ya que a concentraciones más pequeñas el injerto será muy pobre porque hay menor cantidad de radicales que copolimerizarán la matriz polimérica (6).

3.4.5 Efecto del disolvente

En el caso de la irradiación del sistema: polímero-monómero-disolvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sea similar. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el

disolvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el disolvente empleado debe disolver al monómero, pero no disolver a la matriz polimérica a injertar así como al copolímero de injerto. Dicho disolvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar. En el caso más simple, cuando no existe transferencia de E de excitación entre los componentes, la velocidad de iniciación es:

$$V_i = [G(R)_m f_m + G(R)_s f_s] \times [I/100N_A]$$

Donde $G(R)_m$ y $G(R)_s$ son los rendimientos de radicales del monómero y del solvente, f_m y f_s son las fracciones molares de los mismos, en este caso la velocidad de polimerización es:

$$V = K_p k_t^{0.5} [M] \times \{[G(R)_m f_m + G(R)_s f_s] \times [I/100N_A]\}^{0.5}$$

Donde N_A es el Número de Avogadro

3.4.6 Efecto del espesor

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

3.5 RADIATIVIDAD

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo (15).

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principalmente: neutrones, partículas α , partículas β , y rayos γ .

3.5.1 Los rayos γ

Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer (15).

3.5.2 Las partículas β

Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente 1/1836 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado 1 lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma

en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica (15).

3.6 CRISTALES LIQUIDOS

El descubrimiento de los cristales líquidos se debe a F. Reinitzar (1888) quien trabajó con benzoato de colesterilo. Los cristales líquidos son compuestos que contienen propiedades intermedias entre el estado sólido y líquido; varios sistemas biológicos exhiben propiedades de cristal líquido como la retina del ojo humano o los tejidos y músculos del hombre; mas un ejemplo tecnológico que puede explicar claramente lo que es y para que se utilizan los cristales líquidos son las imágenes digitales que aparecen en las pantallas de televisión, y de computadoras, en las ya comunes calculadoras y relojes digitales (18, 19).

Los cristales líquidos se clasifican en liotrópicos y termotrópicos; los primeros dependen del disolvente empleado, los últimos de la temperatura.

3.6.1 *Los cristales líquidos termotrópicos*

Son aquellos compuestos en los que la propiedad de cristal líquido esta en función de la temperatura. Pueden formar fases nemáticas en la cual las moléculas están alineadas paralelamente entre si, a lo largo de sus ejes. En las fases nemáticas se puede adquirir una superestructura óptica activa; es el caso de moléculas con simetría especular o mezclas racémicas; llamada mesofase nemático-quiral. Fases esméticas en las cuales se muestra un mayor grado de orden (bi o tridimensional) que semeja más a cristales sólidos. Generalmente son más viscosas que las nemáticas. Fases discóticas; en estas fases las moléculas tienen un arreglo a lo largo del eje en el plano de la capa y paralelamente de cada una. El eje alineado de cada capa esta rotado por un pequeño ángulo con respecto a la capa adyacente (18, 19).

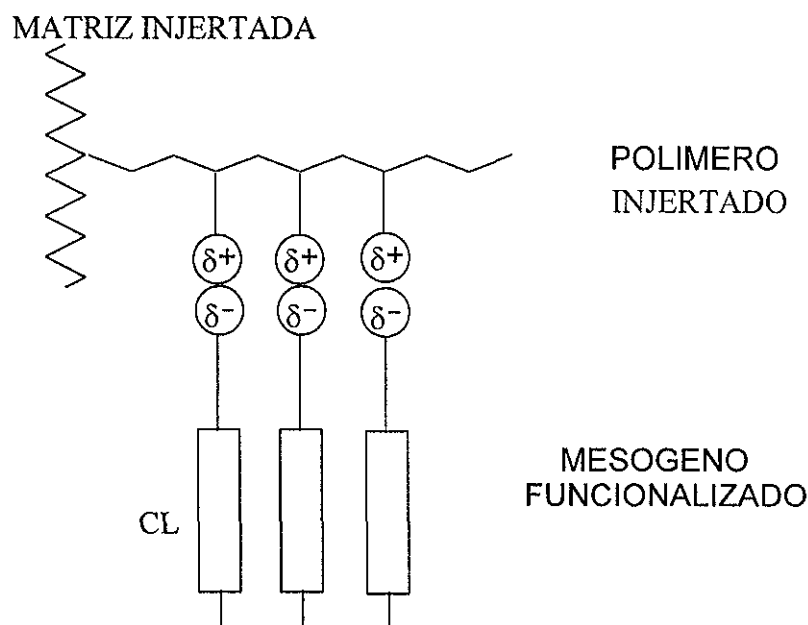
3.6.2 *Los cristales líquidos liotrópicos*

Son aquellos que presentan la propiedad de cristal líquido en función de la concentración y tipo de disolvente. Pueden forma fases

hexagonales: las cuales constituyen agregados cilíndricos de moléculas de surfactante, empaçadas con geometría hexagonal. Fases laminares: en esta estructura el agua se encuentra entre bicapas de moléculas anfifílicas. Fases cúbicas: las moléculas de surfactante se agregan en esferas, que a su vez se empaқан en una red cúbica centrada en el cuerpo (18, 19).

3.6.3 Cristales líquidos poliméricos vía no-covalente

Al inicio de la década de los 90 Geraldin Bazuin (27, 28) aporta a la ciencia una nueva modalidad para obtener cristales líquidos poliméricos, los cuales se caracterizan por uniones no covalentes entre un material polimérico y un cristal líquido (de bajo peso molecular). Este concepto de interacción electrostática se representa esquemáticamente de la siguiente forma:



Las uniones no-covalentes juegan una parte importante en los cristales líquidos poliméricos (CLP), ya que pueden inducir el

mesomorfismo. Recientemente se ha demostrado que las uniones no-covalentes presentan ventajas en la construcción molecular de los CLP.

La creación de los CLP con uniones no-covalentes se les puede clasificar dentro de la química supramolecular, en donde en forma separada el polímero y el compuesto de bajo peso molecular no exhiben propiedades de cristal líquido, pero si la presentan una vez unidos.

3.6.4 Los cristales líquidos poliméricos (18, 19)

Presentan diferentes tipos de estructura y son principalmente cristales líquidos termotrópicos. Además, la relación del número de mesógenos por unidad respectiva es variable. Igualmente los mesógenos pueden encontrarse tanto en la cadena principal como en cadenas laterales del polímero.

3.6.5 Aplicaciones de los cristales líquidos (18, 19)

En la actualidad existen numerosas aplicaciones de los cristales líquidos en la vida diaria:

Los cristales líquidos termotrópicos de bajo peso molecular se utilizan en "displays" (pantallas).

Los cristales líquidos poliméricos (CLP) tienen menos éxito en pantallas debido a su tiempo de respuesta más lento. Una aplicación potencial de los CLP en la que el tiempo de respuesta no es crítico, es el de sistemas de almacenamiento de información óptica, lo cual se ha explorado ampliamente aunque no lo suficiente para su utilización comercial.

Los copolímeros formados de un polímero amorfo y uno cristalino, comprenden dos clases de polímeros generalmente incompatibles; los cristales líquidos de las macromoléculas resultantes actúan como el enlace entre estos dos materiales distintos, además orientar las moléculas en todo el sistema.

Otra aplicación, es modular o controlar el flujo en algún proceso.

3.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION EN POLIMEROS (EMPLEADAS EN ESTA TESIS)

Dadas las necesidades de nuestra sociedad es muy importante la síntesis de nuevos compuestos, para una posible aplicación en la industria; es aquí donde juega un papel importante la caracterización de un nuevo compuesto, ya que existen técnicas complementarias con las cuales podemos saber los grupos químicos presentes, comportamiento térmico, grado de cristalinidad, resistencia mecánica, etc.

3.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de IR ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. Sus aplicaciones de tipo analítico la han convertido en una herramienta indispensable en el laboratorio químico. La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada por debajo de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda (14).

3.7.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica es bastante sencilla con la cual se puede ver la resistencia térmica de los compuestos con respecto a un programa de variación de temperatura; es decir, en una gráfica de % de pérdida de peso vs Temperatura se puede saber la temperatura de descomposición de una muestra.

3.7.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o

cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. El método es uno de los más importantes en la determinación de las mesofases de un cristal líquido (13).

3.7.4 Difracción de Rayos-X

Esta técnica nos ayuda a determinar el ordenamiento en la estructura de un compuesto, es decir; si el compuesto tiene un alto ordenamiento presentará una estructura cristalina; si por el contrario, no hay ordenamiento el compuesto presenta una estructura amorfa. Las gráficas representativas de esta técnica se llaman difractogramas; cuando se presentan máximos orientados se considera que el compuesto es cristalino y cuando no hay máximos, sino una zona ancha de dispersión el compuesto es amorfo.

Cuando se utiliza esta técnica con una platina de calentamiento controlada, es muy útil en la determinación de un cristal líquido polimérico (12).

3.7.5 Microscopio Electrónico de Barrido

Con esta técnica podemos saber la estructura de la superficie de la película injertada ya que esta técnica hace un barrido de la superficie. La preparación de las muestras requiere un recubrimiento de oro; además con la ayuda del microscopio se puede saber el tamaño aproximado de la cadena injertada y si el injerto es homogéneo o heterogéneo.

3.7.6 Microscopio de Luz Polarizada

Por medio del microscopio de luz polarizada se observa si hay birrefringencia (reflexión de luz por planos orientados); al calentar se puede observar si hay cambios cristalinos en el estado fundido o no hasta la temperatura isotrópica donde no hay reflexión de luz y la superficie es negra. Esta técnica al igual que el DSC ayuda a identificar si un compuesto presenta propiedades de cristal líquido.

CAPITULO IV
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS
VIA NO-COVALENTE

INJERTO DE DIMETILAMINOETILMETACRILATO EN PP

4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL (3, 4, 17)

Para obtener copolímeros de injerto, en esta tesis se emplean tres métodos: irradiación directa, irradiación directa en presencia de vapor del monómero y preirradiación oxidativa. Dependiendo de la naturaleza del monómero se emplea el método que presente el porcentaje de injerto deseado, películas homogéneas y transparentes.

El monómero empleado en la preparación de los copolímeros de injerto se destila a vacío para eliminar el inhibidor e impurezas. El N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) empleado es de Aldrich (No. 23,490-7) con 98% de pureza, punto de ebullición 182-192 °C n_D^{20} , densidad de 0.933 g/ml.

El polipropileno (PP) con el que se trabaja es de aproximadamente 0.07 mm de espesor; los fragmentos utilizados son de 1 cm de ancho por 5 cm de largo, 71% de área cristalina determinada por el método de difracción de Rayos-X, un peso molecular $M_n = 39,000$, $M_w = 179,000$ determinado por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), se empleó un equipo de Varian 9002 e integrador Varian 4400, en el IIM-UNAM. Se purifican con metanol agitando magnéticamente durante 2 horas y se seca a vacío para eliminar el disolvente empleado en su purificación.

Se trabaja a una intensidad de radiación aproximadamente constante para poder comparar los resultados obtenidos variando dosis de irradiación o, temperatura y tiempo de reacción, concentración de monómero, etc. El intervalo de dosis de radiación se asignará después de hacer un estudio del porcentaje de injerto en función de la dosis.

Se utiliza una fuente de rayos gamma de ^{60}Co Gammabeam 651PT con una actividad de 55,800 Ci (julio 1999) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

4.1.1 Injerto por el método de irradiación directa

Para injertar por este método se procede:

a) Se purifican las películas de polipropileno con metanol para eliminar impurezas y se secan a vacío para garantizar que estén libres de humedad y disolvente (metanol).

b) Se pesa la película de polipropileno y se coloca en una ampolleta de vidrio (pyrex).

c) En la misma ampolleta se agrega una solución monómero-disolvente a una concentración conocida, el volumen empleado debe cubrir en su totalidad la película que se desee injertar.

d) Se degasifica la ampolleta para que quede libre de oxígeno y se sella a vacío.

e) Se irradia las ampolletas a la dosis deseada, a una intensidad constante.

f) Se abre la ampolleta, se separa el copolímero de injerto del homopolímero formado y del monómero residual. Se purifica el copolímero de injerto con un disolvente que disuelva al homopolímero, pero no al copolímero de injerto; se agita magnéticamente durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado en el sistema.

g) La película injertada se seca a vacío y se pesa; por diferencia de pesos establecemos el porcentaje de injerto, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Injerto} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

Donde:

W = Peso final, W₀ = Peso inicial

h) Finalmente se caracterizan las películas injertadas, mediante IR, DSC, Rayos-X, SEM y PLM.

4.1.2 Injerto por el método de preirradiación

Se siguieron los pasos:

a) Se purifican las películas de polipropileno con metanol para eliminar impurezas y se secan a vacío.

b) Se irradia el polipropileno a una dosis deseada en presencia de aire, a una intensidad de dosis constante, de esta forma se producen peróxidos e hidroperóxidos en las películas.

c) Se pesa el polipropileno y se coloca en una ampolleta de vidrio (pyrex).

d) Se agrega una solución monómero-disolvente a una concentración conocida, para cubrir en su totalidad la película de polipropileno.

e) Degasificar la ampolleta con el sistema polipropileno-monómero-disolvente hasta quedar libre de oxígeno y se sella a vacío.

f) Se coloca la ampolleta en un baño de temperatura controlada a la temperatura y tiempo de reacción deseados, para la formación de radicales a partir de los peróxidos e hidroperóxidos formados.

g) Se abre la ampolleta y se purifica el copolímero de injerto; empleando un disolvente del homopolímero formado pero que no sea un disolvente del copolímero, se agita magnéticamente por un período de 24 horas para garantizar la obtención de una película libre de residuos e impurezas.

h) Las películas se secan a vacío y se pesan, para calcular el porcentaje de injerto, empleando la misma fórmula del método de irradiación directa.

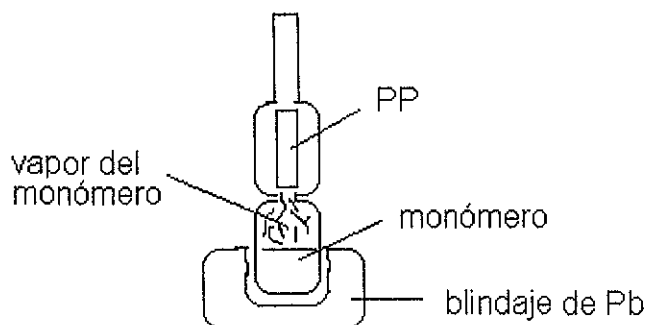
i) Se caracterizan las películas de injerto mediante IR, DSC, Rayos-X, SEM y PLM.

Nota: Se varió la dosis de preirradiación, temperatura y tiempo de reacción hasta encontrar las condiciones óptimas.

4.1.3 Injerto por el método de irradiación directa en presencia de vapor del monómero a injertar

Para emplear este método, al igual que en los antes mencionados; es importante tener la película completamente limpia y seca.

a) Se pesa la película de polipropileno y se coloca en una ampollita de vidrio (pyrex), diseñada de tal forma que la película no esté en contacto con la solución monómero-disolvente.



b) Se agrega la solución monómero-disolvente a una concentración conocida, empleando una jeringa con la finalidad de que la solución no esté en contacto con la película (sólo deben llegar los vapores).

c) Se degasifica la ampollita para que ésta quede libre de oxígeno y se sella a vacío.

d) La ampollita libre de oxígeno se coloca en un recipiente de plomo, cubriendo (blindando) únicamente la solución monómero-

disolvente, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película que está en contacto con los vapores de la disolución.

e) Se irradian las ampollitas a la dosis deseada, a una intensidad constante.

f) Se abre la ampollita, se separa el copolímero de injerto del homopolímero formado.

g) Se purifica el copolímero de injerto, para tenerlo libre de impurezas y/o homopolímero formado.

h) La película injertada se seca a vacío y se pesa para calcular el incremento en peso (%), empleando la fórmula antes mencionada.

i) El copolímero obtenido se caracteriza mediante IR, Rayos-X y PLM.

4.2.1. Pruebas de hinchamiento

Se realizan pruebas de hinchamiento de los copolímeros para conocer las condiciones óptimas para la formación de la sal, la cual será más fácil cuanto mayor sea el hinchamiento, las cuales consisten en:

- a) Se pesa la película del copolímero de injerto.
- b) Se coloca el copolímero de injerto en metanol (se emplea este disolvente, ya que hincha el PP y disuelve los cristales líquidos empleados en la formación de las sales poliméricas) a una temperatura controlada de 25 °C durante un intervalo de tiempo comprendido entre 15 minutos y 24 horas (sin agitación magnética); para saber el tiempo necesario para alcanzar el máximo hinchamiento.
- c) Retirar la película del disolvente cuando cumpla el tiempo deseado de hinchamiento (en este caso alcanzó el máximo hinchamiento a 2 horas), secarla con un papel absorbente y pesarla inmediatamente. Colocar la película nuevamente en el disolvente para continuar el hinchamiento.
- d) Repetir el paso anterior hasta alcanzar el máximo hinchamiento o hinchamiento límite.

Nota: El porcentaje de hinchamiento se calcula por diferencia de pesos; con la formula empleada para el cálculo del porciento de injerto.

4.3.1 Formación de sales poliméricas

Sabiendo el tiempo mínimo necesario para alcanzar el máximo hinchamiento, se procede a la formación de las sales:

- a) Pesar el copolímero de injerto, calcular el número de mol de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en la película. Se conoce el peso del PP antes y después de injertar, conociendo los gramos injertados de DMAEMA se realiza la siguiente operación:

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{peso molecular (g/mol)}}$$

Donde:

m = masa de DMAEMA

PM = peso molecular de DMAEMA (157 g/mol)

b) Colocar en un pesafiltro el copolímero de injerto y uno de los ácidos-p-benzoicos en una solución de metanol (este disuelve los ácidos-p-benzoicos e hincha la película).

c) Agitar magnéticamente durante 24 horas, posteriormente se saca de la solución la película, se purifica con metanol y se lleva a peso constante.

d) Se pesa la sal polimérica obtenida.

e) Calcular el número de moles del incremento correspondiente al ácido-p-benzoico; conociendo el número de mol de DMAEMA y del ácido-p-benzoico se calcula porcentaje de sal formada. Conociendo el incremento de peso correspondiente a los gramos de cristal líquido se emplea la fórmula $n=m/PM$. Sabiendo el número de mol de DMAEMA y del cristal líquido, se obtiene el porcentaje de formación de sal de la siguiente forma:

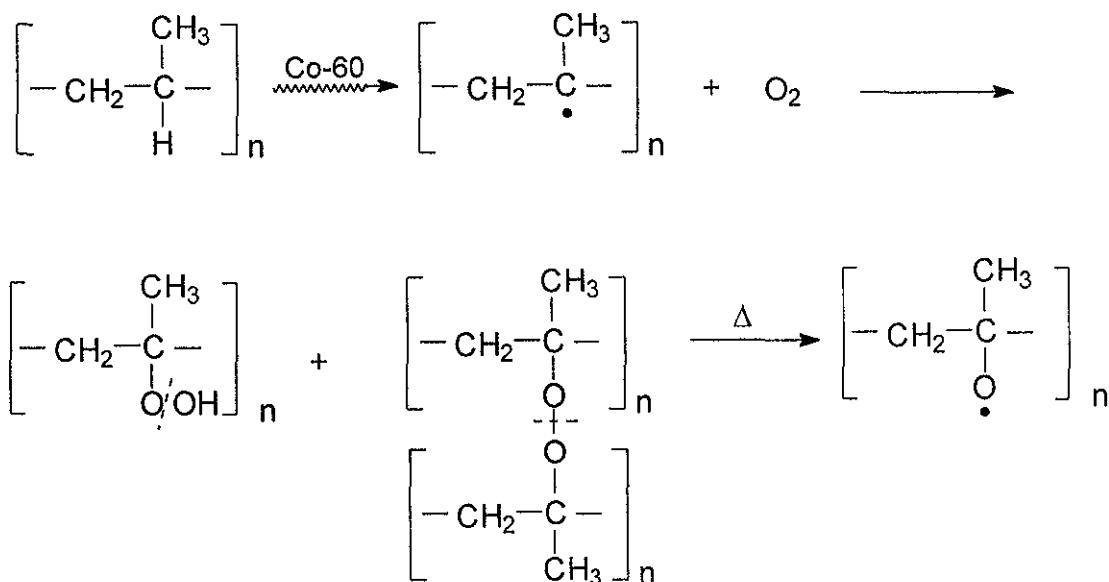
$$\begin{array}{l} X \text{ mol de DMAEMA} \quad \text{—————} \quad 100 \% \\ X \text{ mol de cristal líquido} \quad \text{—————} \quad Y \% \end{array}$$

Donde:

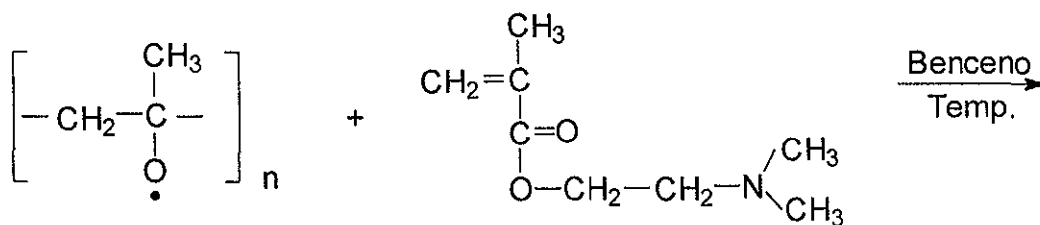
Y es el porcentaje de sal formado

4.4.1 Unidad estructural y ruta de síntesis del Injerto de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno:

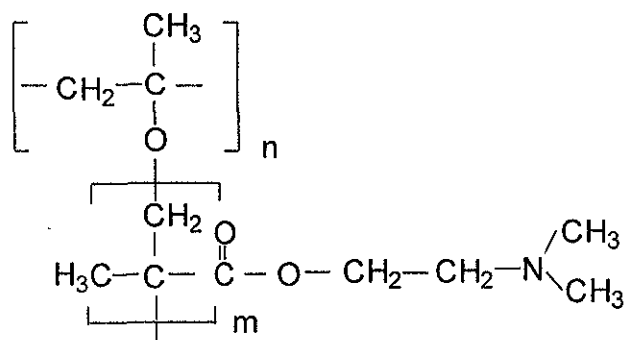
Empleando radiación gamma, se irradia el polipropileno (PP) en presencia de aire; mediante este proceso el PP pierde un hidrógeno, generándose el radical libre, el cual interacciona con el oxígeno y se generan peróxidos e hidroperóxidos.



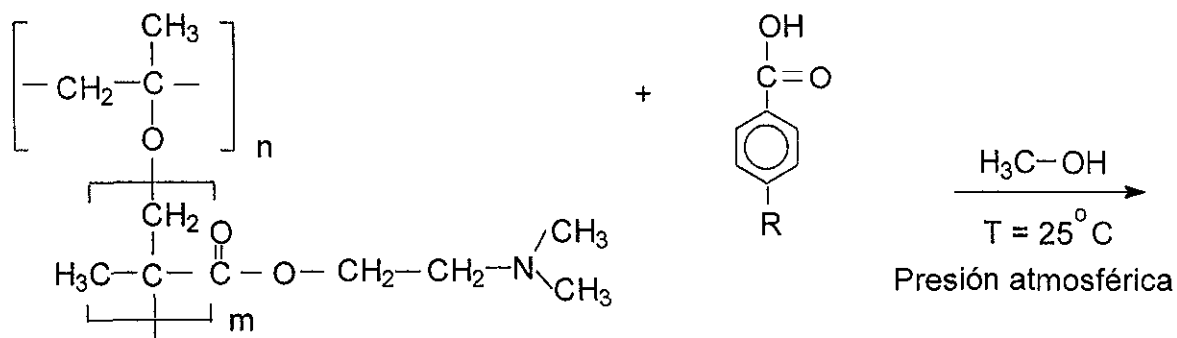
Los peróxidos e hidroperóxidos en la película de PP, se someten a calentamiento para dar origen a los radicales libres, los cuales están en contacto con la solución DMAEMA-benceno, dando inicio al injerto.



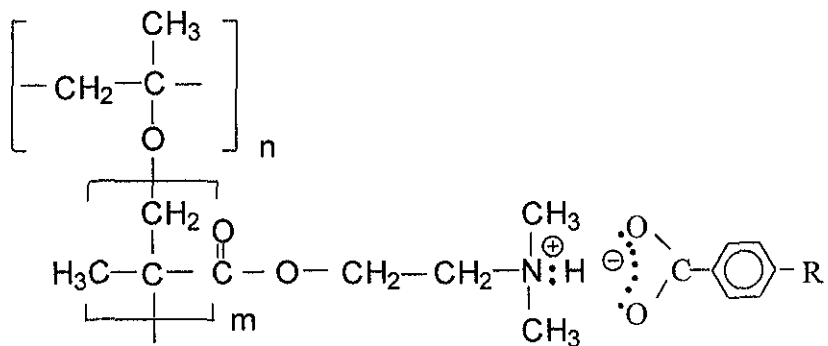
Después de someter el sistema a temperatura y tiempo de reacción, se obtiene el copolímero de injerto con la siguiente estructura:



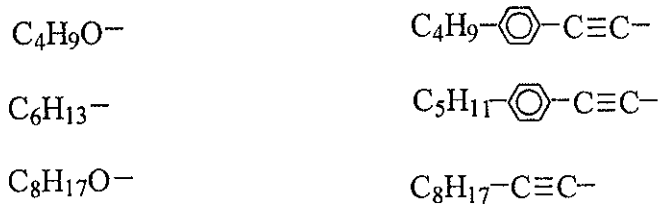
El copolímero de injerto se pone en contacto con uno de los derivados de ácido benzoico, empleando metanol ya que este hincha la película DMAEMA-g-PP y disuelve el ácido benzoico.



Formándose así la sal polimérica.



Donde R =



4.5.1 Caracterización

La caracterización se lleva a cabo por medio de las siguientes técnicas:

1) FTIR. Se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin-Elmer 1600 Series acoplado a un 7475A Plotter Hewlett Packard, utilizando una celda de Reflexión Total Atenuada (ATR) Perkin-Elmer. La caracterización se realizó en el Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM. La espectroscopia de IR ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. Sus aplicaciones de tipo analítico la han convertido en una herramienta indispensable en el laboratorio químico. La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda.

2) Difracción de Rayos-X. Para la caracterización por esta técnica se utilizó un Difractómetro Siemens D-500 con un monocromador de grafito acoplado a un tubo de rayos X de anticátodo de cobre y un software "Diffrac at de Socabim". El análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM. Esta técnica nos ayuda a determinar el ordenamiento en la estructura de un compuesto, es decir; si el compuesto tiene un alto ordenamiento presentará una estructura cristalina; si por el contrario, no hay ordenamiento el compuesto presenta una estructura amorfa. Las gráficas representativas de esta técnica se llaman difractogramas; cuando se presentan máximos orientados se considera que el compuesto es cristalino y cuando no hay máximos, sino una zona ancha de dispersión el compuesto es amorfo. Cuando se utiliza esta técnica con una platina de calentamiento controlada, es muy útil en la determinación de un cristal líquido polimérico.

3) Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS). El calorímetro empleado en el análisis es un Perkin-Elmer DSC-7. La caracterización se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM. Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. El método es uno de los más importantes en la determinación de las mesofases de un cristal líquido.

4) Análisis Termogravimétrico (TGA). Se utiliza un analizador termogravimétrico 951 de DuPont Instruments controlado por un analizador térmico 990. Se usó un analizador del Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM. Esta técnica es bastante sencilla con la cual se puede ver la resistencia térmica de los compuestos con respecto a la temperatura; es decir, en una gráfica de porcentaje de pérdida de peso vs Temperatura se puede saber la temperatura de descomposición de una muestra.

5) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). La caracterización se llevó a cabo con un microscopio Jeol JSM-5200, ubicado en el Instituto de Física; UNAM. Con esta técnica podemos saber la estructura de la superficie de la película injertada ya que esta técnica hace un barrido de la superficie. La preparación de las muestras requiere un recubrimiento de oro; además con la ayuda del microscopio se puede saber el tamaño aproximado de la cadena injertada y si el injerto es homogéneo o heterogéneo.

6) Microscopio de Luz Polarizada. La caracterización por esta técnica se realizó en Instituto de Investigaciones en Materiales. Por medio del microscopio de luz polarizada se observa si hay birrefringencia (reflexión de luz por planos orientados); al calentar se puede observar si hay cambios cristalinos en el estado fundido o no hasta la temperatura isotrópica donde no hay reflexión de luz y la superficie es negra. Esta técnica al igual que el DSC ayuda a identificar si un compuesto presenta propiedades de cristal líquido.

CAPITULO V
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS
VIA COVALENTE

INJERTO DE CLORURO DE ACRILOILO EN PP

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para obtener copolímeros de injerto, se emplearon tres métodos: irradiación directa, irradiación directa en presencia de vapor del monómero y preirradiación oxidativa; descritos anteriormente.

El cloruro de acrililo empleado en la preparación de los copolímeros de injerto se destiló a vacío para eliminar el inhibidor e impurezas. El monómero es de Aldrich (No. A2,410-9) con 96% de pureza, punto de ebullición 72-76 °C n_D^{20} , densidad de 1.114 g/ml.

El polipropileno (industrial) empleado es de las mismas características que en el injerto de DMAEMA-g-PP.

Se trabajó a varias intensidad de radiación (2.4, 3.1 y 7.0 kGy/h), empleando una fuente de rayos gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651PT) con una actividad de 55,800 Ci (julio 1999).

La caracterización se llevó a cabo por medio de las técnicas: FTIR, Difracción de Rayos-X, Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopio de Luz Polarizada.

5.2.1 Injertos de monómeros vinílicos por medio de enlaces covalentes.

En este caso la síntesis del injerto se realizó en dos partes, primero se injerta el monómero de cloruro de acrililo o metacrililo, por cualquiera de los tres métodos antes mencionados (Capítulo 5), y posteriormente se esterifica con un alcohol u otro compuesto que posea un grupo mesógeno.

Para su síntesis por el método directo se llevan a cabo los siguientes pasos:

a) Pesar una película de polipropileno, colocarla en una ampolla, agregar una solución conocida de cloruro de acrililo e irradiar a varias dosis e intensidades de radiación (el tiempo de irradiación dependerá de la dosis e intensidad de radiación).

b) La película cloruro de acrililo-g-PP se purifican con un disolvente (cloroformo) seco (libre de humedad), agitando magnéticamente hasta eliminar el homopolímero y los residuos de monómero.

c) Posteriormente se realiza la esterificación con metanol, ya que este compuesto es más estable, evitando así una posible hidrólisis del grupo acrililo.

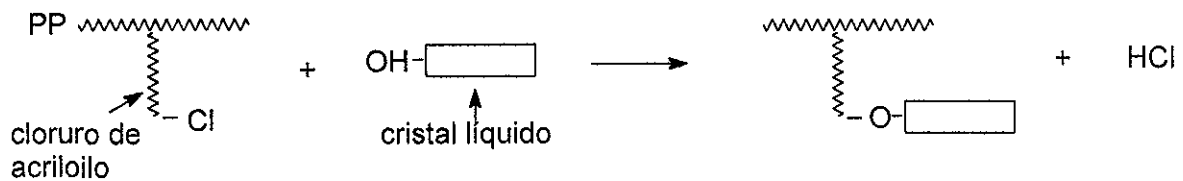
d) Finalmente se seca y se pesa la película para saber el porcentaje de injerto, empleando la misma fórmula de los otros métodos.

La esterificación con metanol para estudiar la cinética de la formación del injerto se realizó manteniendo la dosis, intensidad de radiación, concentración de monómero, temperatura y tiempo de reacción. Se repitió nuevamente el injerto de cloruro de acrililo a porcentajes cercanos al 100%, en este caso se esterificó con un cristal líquido (disuelto en cloroformo) que contenga un grupo mesógeno para tratar de obtener un cristal líquido polimérico sin la

necesidad de formar sales; es decir, injertar un cristal líquido directamente en el polipropileno.

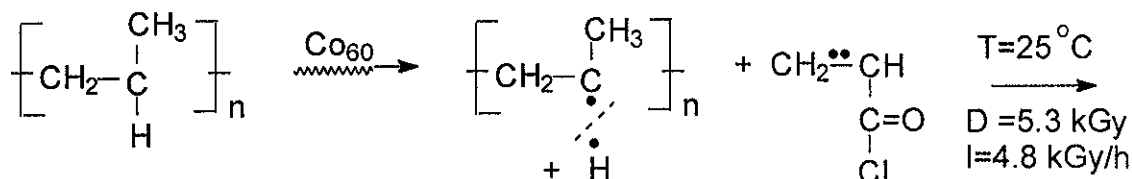
Nota: El estudio preliminar de la cinética de injerto de cloruro de acrililo en polipropileno, en el cual se esterifica con metanol, es debido a que los cristales líquidos son caros, se sintetizaron en el laboratorio (no se pueden comprar), el metanol por el contrario es muy barato.

El método alternativo (usual) sería la síntesis de acrilato con un grupo mesógeno y su posterior injerto por radiación, sin embargo se ha encontrado, que con frecuencia se homopolimeriza el monómero de acrilato durante su síntesis, antes de ser injertado debido a que es un monómero muy reactivo. En este caso se obtiene el injerto de cloruro de acrililo en polipropileno en el cual únicamente se substituye el cloro por el cristal líquido, como se puede ver en el siguiente esquema:

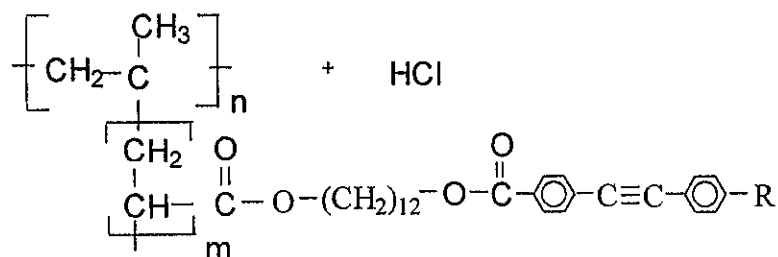
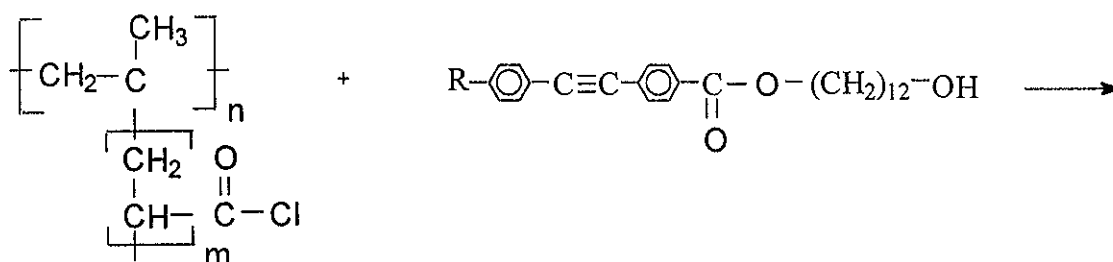


5.3.1 Unidad estructural y ruta de síntesis del injertos de monómeros vinílicos en polipropileno

Se irradia el polipropileno (PP) en atmósfera inerte, empleando radiación gamma; mediante este proceso el PP pierde un hidrógeno, generándose los radicales libres, los cuales están en contacto con el cloruro de acrililo, dándose así el inicio del injerto.



El copolímero de injerto obtenido se pone en contacto con el cristal líquido (disuelto en cloroformo) y se substituye el cloro por esté último.



Donde R = H, C₅H₁₁, C₇H₁₅

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS

VIA NO-COVALENTE

Cristales líquidos poliméricos vía no-covalente

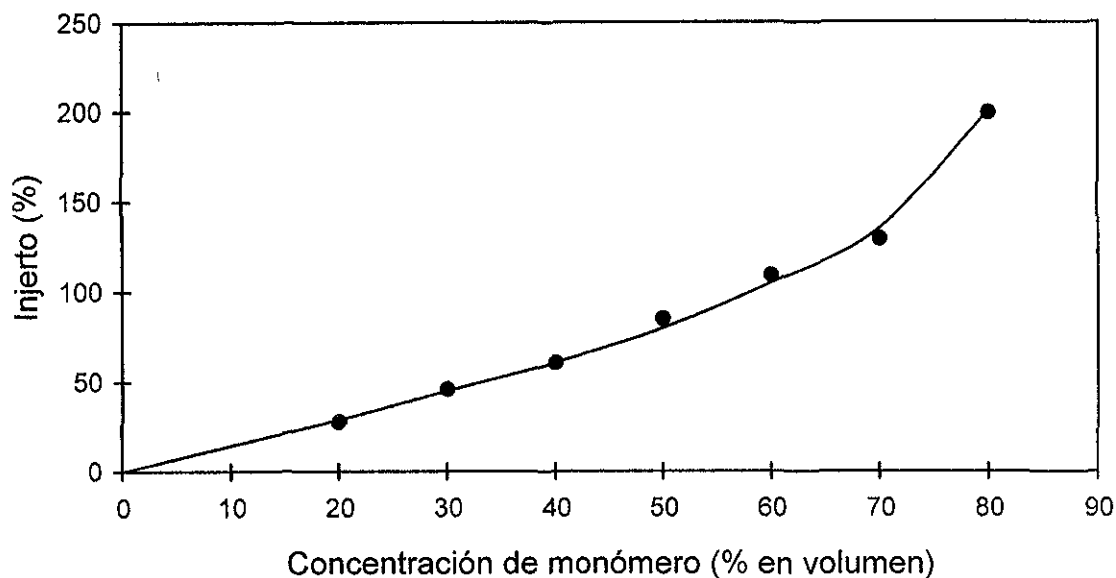
Para obtener los cristales líquidos poliméricos vía no-covalente, fue necesario realizar el injerto de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) en polipropileno (PP), para lo cual se estudiaron los siguientes parámetros: concentración de monómero, dosis de irradiación, temperatura y tiempo de reacción.

Se realizan pruebas de hinchamiento de los copolímeros para conocer las condiciones óptimas para la formación de la sal, la cual será más fácil cuanto mayor sea el hinchamiento.

Encontrando los parámetros del injerto de DMAEMA-g-PP, se realizó la formación de las sales poliméricas, las cuales dan origen a los cristales líquidos poliméricos vía no-covalente, empleando los siguientes derivados de ácidos benzoicos: ácido-p-butoxibenzoico, ácido-p-butiltolan-p'-benzoico, ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico, ácido-p-hexilbenzoico, ácido-p-octiloxibenzoico y ácido-p-octinilbenzoico.

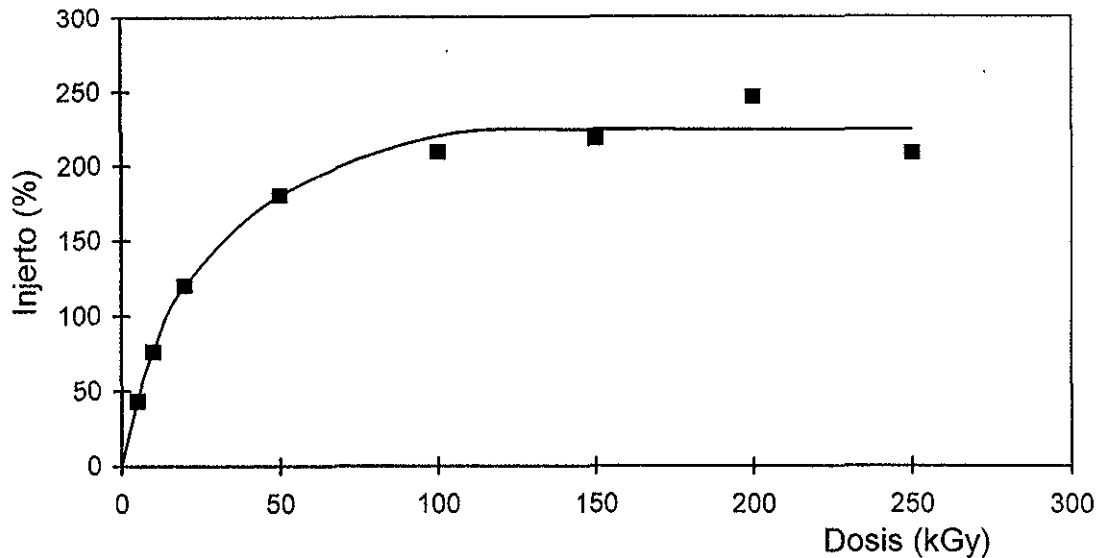
La caracterización se llevó a cabo por varios métodos con la finalidad de obtener resultados en las diferentes etapas de preparación del cristal líquido polimérico.

Figura 6.1.1 Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno en función de la concentración, dosis de preirradiación 250 kGy, $I=5.5$ kGy/h, temperatura 45 °C, tiempo de reacción 14 h.



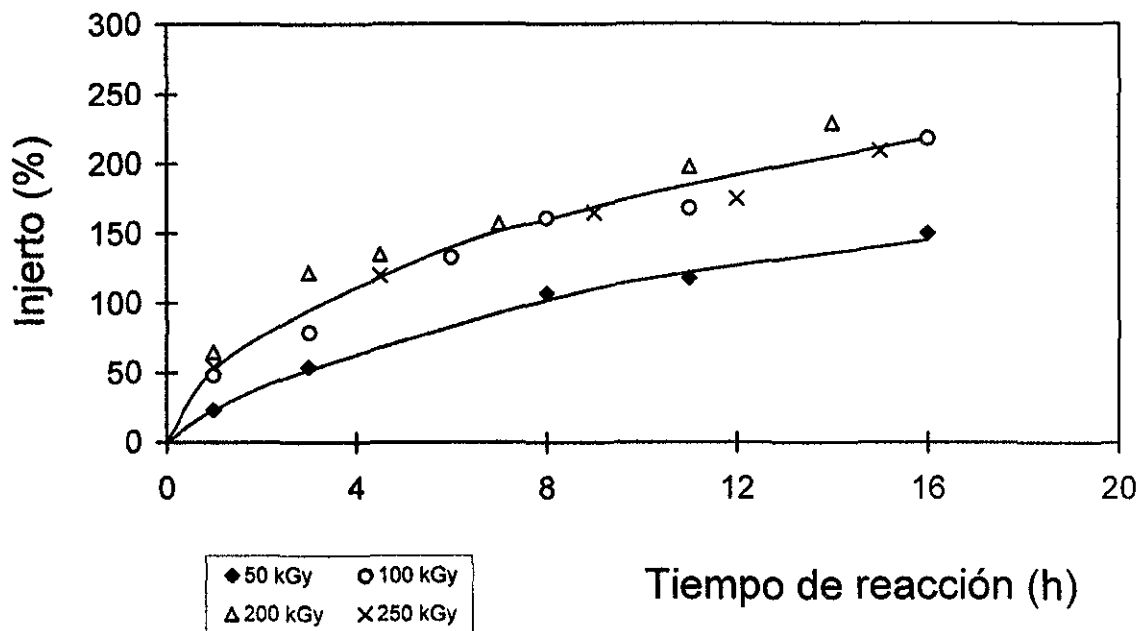
La gráfica de porcentaje de injerto en función de la concentración de monómero, nos indica que a medida que se incrementa la concentración de dimetilaminoetilmetacrilato se incrementa el porcentaje de injerto; esto se debe a que a mayor concentración, se mejora la difusión del monómero en el sistema ya que en este caso el monómero es un buen agente de hinchamiento del PP, favoreciendo el injerto (hay que recordar que a mayor hinchamiento, mayor difusión y mayor porcentaje de injerto). En este caso se utiliza benceno como disolvente, ya que no presenta efectos secundarios con la radiación. Como se puede apreciar en la gráfica la mejor concentración es 80% de monómero, pero desafortunadamente a esta concentración hay una gran cantidad de homopolímero formado, se requiere lavar la película con algún disolvente común (metanol, benceno, tolueno) por un par de días. Debido a lo antes mencionado, se trabajó a una concentración 60/40 monómero/disolvente (% en volumen); en este caso sólo se requiere de un par de horas para lavar la película obtenida y el porcentaje de injerto es el deseado.

Figura 6.1.2 Injerto de dimetilaminoetilmacrilato en polipropileno en función de la dosis, $I=10$ kGy/h, concentración monómero/disolvente 60/40, temperatura $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción 14 h.



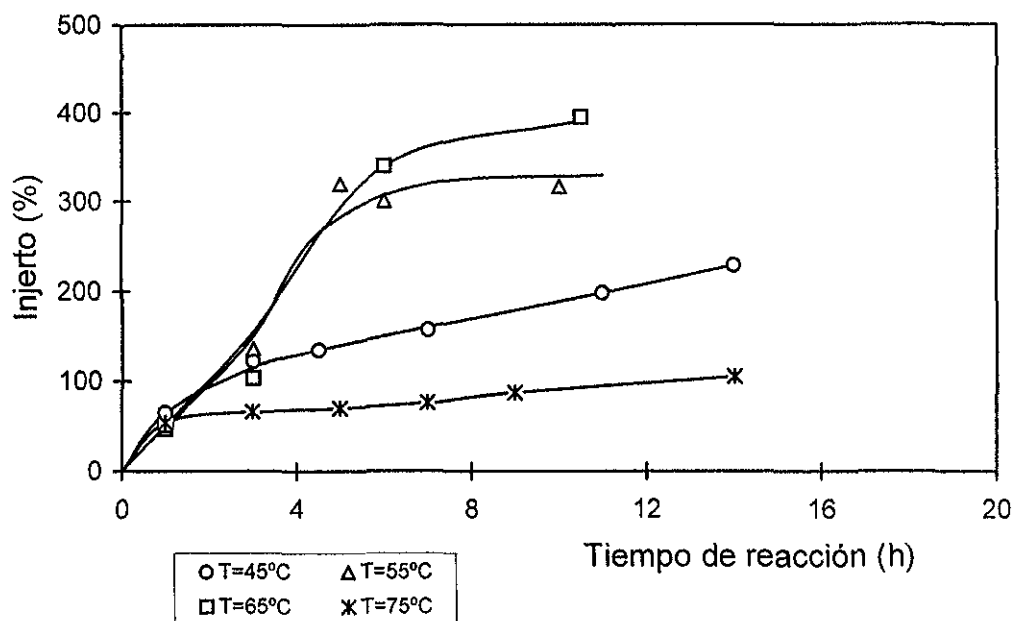
La gráfica de porcentaje de injerto en función de la dosis de preirradiación, nos muestra que a medida que se incrementa la dosis se incrementa el injerto (%) hasta una dosis de 100 kGy, después de esta, se llega a la meseta. A dosis de preirradiación de 100, se alcanza un máximo en la formación de peróxidos e hidroperóxidos, los cuales por calentamiento ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan origen a la formación de radicales libres e iniciar el injerto. No hay incremento en el injerto a dosis de preirradiación superiores, debido a que hay saturación de radicales libres, los cuales se recombinan entre si.

Figura 6.1.3 Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno en función del tiempo de reacción, $I=10$ kGy/h, concentración monómero/disolvente 60/40, temperatura 45 °C, a diferentes dosis de preirradiación



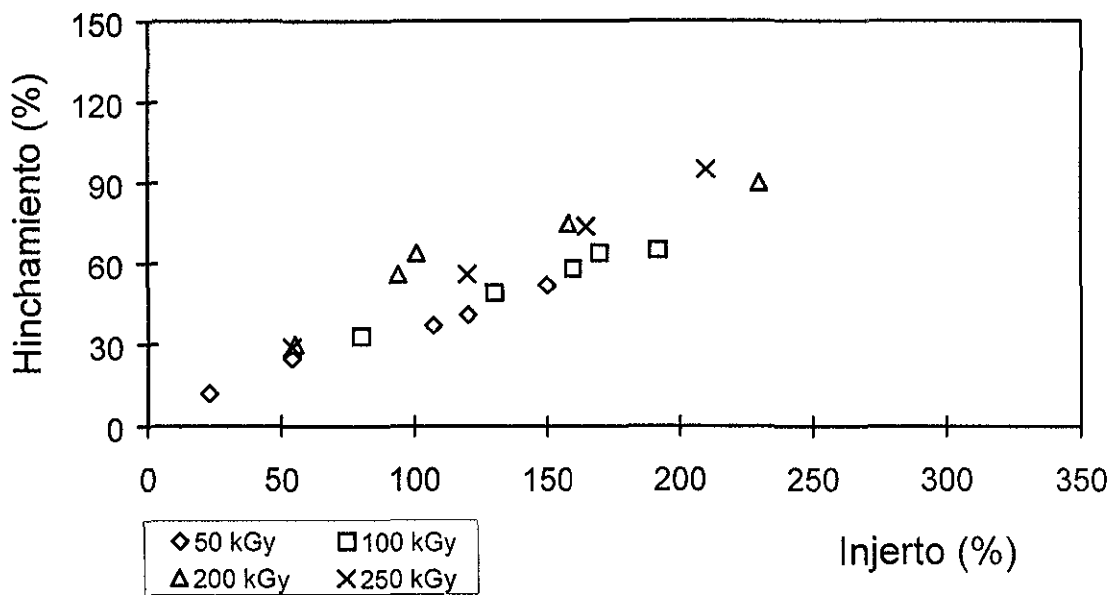
En la gráfica de porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, se observa que a dosis entre 50 y 100 kGy hay mayor incremento en el injerto al aumentar el tiempo de reacción. Al igual que en la figura 6.1.2 se manifiesta que al incrementar la dosis de preirradiación aumenta el injerto; hay un traslape en las curvas realizadas a 100, 200 y 250 kGy por el mismo efecto explicado en la gráfica anterior. Al aumentar el tiempo de reacción, aumenta el % de injerto. Se considera que calentar a 45 °C es adecuado durante 14 hr, a tiempos mayores el porcentaje de injerto no aumenta en forma apreciable, ya que casi todos los radicales libres formados en el proceso han reaccionado (Bucio 1997). La vida media de estos radicales podría medirse por medio de EPR, esto podría realizarse en estudios posteriores.

Figura 6.1.4 Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno en función del tiempo de reacción, $I=10$ kGy/h, concentración monómero/disolvente 60/40, a diferentes temperaturas, dosis de preirradiación de 200 kGy.



Después de encontrar los parámetros de dosis de preirradiación, tiempo de reacción y concentración de monómero, se procedió a realizar el injerto a diferentes temperaturas de reacción; lo que se puede ver en la presente gráfica es que al incrementar la temperatura de reacción en el intervalo de 45 a 65 °C incrementa el porcentaje de injerto, arriba de 65 °C el injerto decrece. Lo anterior se debe a que al incrementar la temperatura, aumenta la difusión y velocidad de propagación del monómero hasta una temperatura óptima, arriba de esta hay una probabilidad mayor de recombinación de los radicales en formación, que inhibe la reacción y puede haber disolución del PP.

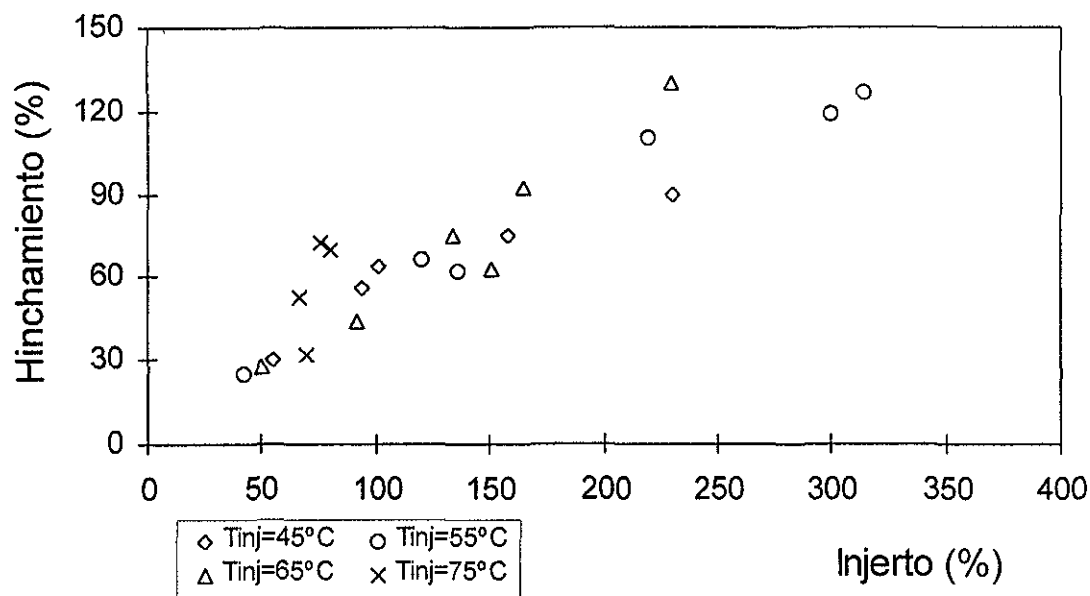
Figura 6.2.1 Hinchamiento en metanol a 25 °C del Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno, en función de porcentaje de injerto. I=10 kGy/h, concentración de monómero 60%, temperaturas de injerto = 45 °C, tiempo de hinchamiento 2 h.



Se eligieron 2 horas de hinchamiento porque inicialmente se realizó éste a diferentes tiempos, iniciando en 5 minutos y se encontró que en 2 horas se tenía el hinchamiento límite (sin agitación magnética).

Después de obtener los copolímeros de injerto se hace la prueba de hinchamiento; ya que este es un factor importante que favorece la formación de sales poliméricas. En la gráfica 6.2.1 se puede ver que hay un incremento del hinchamiento al aumentar el injerto; pero no hay gran diferencia en cuanto a la dosis de preirradiación utilizada sobre todo entre las dosis más bajas 50 y 100 kGy y entre 200 y 250 kGy, lo cual significa que la estructura del injerto y largo de las cadenas es similar.

Figura 6.2.2 Hinchamiento en metanol a 25 °C del Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polipropileno, en función de porcentaje de injerto. $I=10$ kGy/h, concentración de monómero 60%, dosis de preirradiación = 200 kGy, tiempo de hinchamiento 2 h.



Al igual que en la figura 6.2.1 se observa que a mayor injerto mayor porcentaje de hinchamiento; es decir que al incrementar el injerto la película absorbe mayor cantidad de disolvente (metanol), lo cual indica que el tamaño de las cadenas injertadas es mayor al incrementar el porcentaje de injerto; además podemos ver que las cuatro gráficas a diferentes temperaturas presentan la misma tendencia; es decir las películas presentan un cierto grado de hinchamiento debido al % de injerto y no a las diferentes temperaturas de trabajo en su formación, excepto a 75 °C en donde hay posible disolución del polipropileno.

6.3 Formación de Sales Poliméricas de DMAEMA-g-PP con diferentes Cristales Líquidos.

Se conoce el peso del PP antes y después de injertar; conociendo los gramos injertados de DMAEMA se realiza la siguiente operación:

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{peso molecular (g/mol)}}$$

Donde:

m = masa de DMAEMA

PM = peso molecular de DMAEMA (157 g/mol)

Se calcula el número de moles del incremento correspondiente al ácido-p-benzoico; conociendo el número de mol de DMAEMA y de los ácido-p-benzoico, se calcula porcentaje de sal formada. Conociendo el incremento de peso correspondiente a los gramos de cristal líquido se emplea la fórmula $n=m/PM$. Sabiendo el número de mol de DMAEMA y del cristal líquido, se obtiene el porcentaje de formación de sal de la siguiente forma:

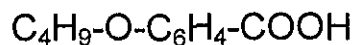
X mol de DMAEMA ————— 100 %

X mol de cristla líquido ————— Y %

Donde:

Y es el porcentaje de sal formado

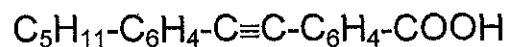
Resultados obtenidos de la formación de sales poliméricas de DMAEMA-g-PP a diferentes porcentajes de injerto.



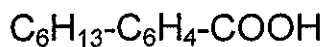
| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 220 | 3.43×10^{-4} | 2.30×10^{-4} | 67 |
| 200 | 2.05×10^{-4} | 0.88×10^{-4} | 43 |
| 130 | 1.98×10^{-4} | 0.90×10^{-4} | 46 |
| 122 | 1.09×10^{-4} | 0.38×10^{-4} | 35 |
| 100 | 1.13×10^{-4} | 0.45×10^{-4} | 34 |
| 65 | 0.40×10^{-4} | 0.16×10^{-4} | 41 |
| 48 | 0.76×10^{-4} | 0.40×10^{-4} | 52 |
| 46 | 1.17×10^{-4} | 0.37×10^{-4} | 52 |



| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 160 | 1.25×10^{-4} | 0.39×10^{-4} | 32 |
| 120 | 1.03×10^{-4} | 0.26×10^{-4} | 25 |
| 100 | 0.59×10^{-4} | 0.12×10^{-4} | 21 |
| 45 | 0.39×10^{-4} | 0.21×10^{-4} | 53 |



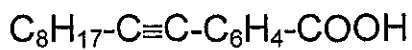
| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 160 | 1.18×10^{-4} | 0.30×10^{-4} | 26 |
| 120 | 0.92×10^{-4} | 0.37×10^{-4} | 40 |
| 80 | 1.48×10^{-4} | 0.25×10^{-4} | 17 |
| 65 | 0.60×10^{-4} | 0.20×10^{-4} | 34 |



| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 140 | 1.59×10^{-4} | 0.33×10^{-4} | 21 |
| 110 | 1.83×10^{-4} | 1.01×10^{-4} | 55 |
| 101 | 1.25×10^{-4} | 0.58×10^{-4} | 47 |
| 92 | 1.01×10^{-4} | 0.59×10^{-4} | 58 |

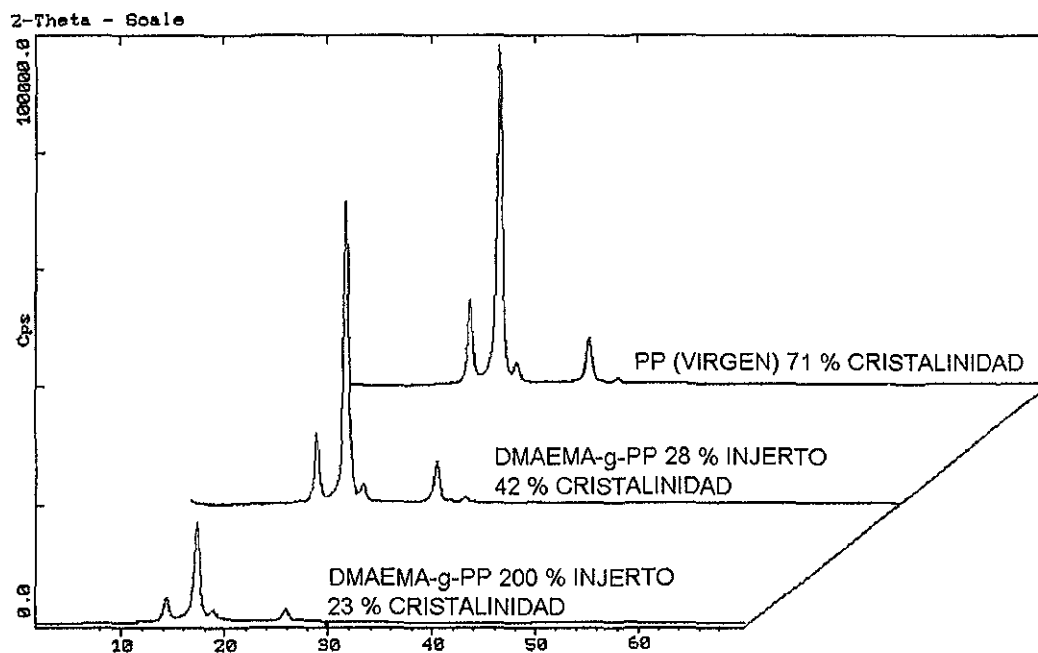


| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 200 | 1.00×10^{-4} | 0.24×10^{-4} | 23 |
| 200 | 1.60×10^{-4} | 0.34×10^{-4} | 21 |
| 150 | 2.23×10^{-4} | 0.86×10^{-4} | 39 |
| 120 | 0.87×10^{-4} | 0.19×10^{-4} | 22 |
| 109 | 1.00×10^{-4} | 0.30×10^{-4} | 30 |
| 107 | 1.69×10^{-4} | 0.74×10^{-4} | 44 |
| 92 | 1.22×10^{-4} | 0.49×10^{-4} | 40 |
| 65 | 0.35×10^{-4} | 0.05×10^{-4} | 15 |



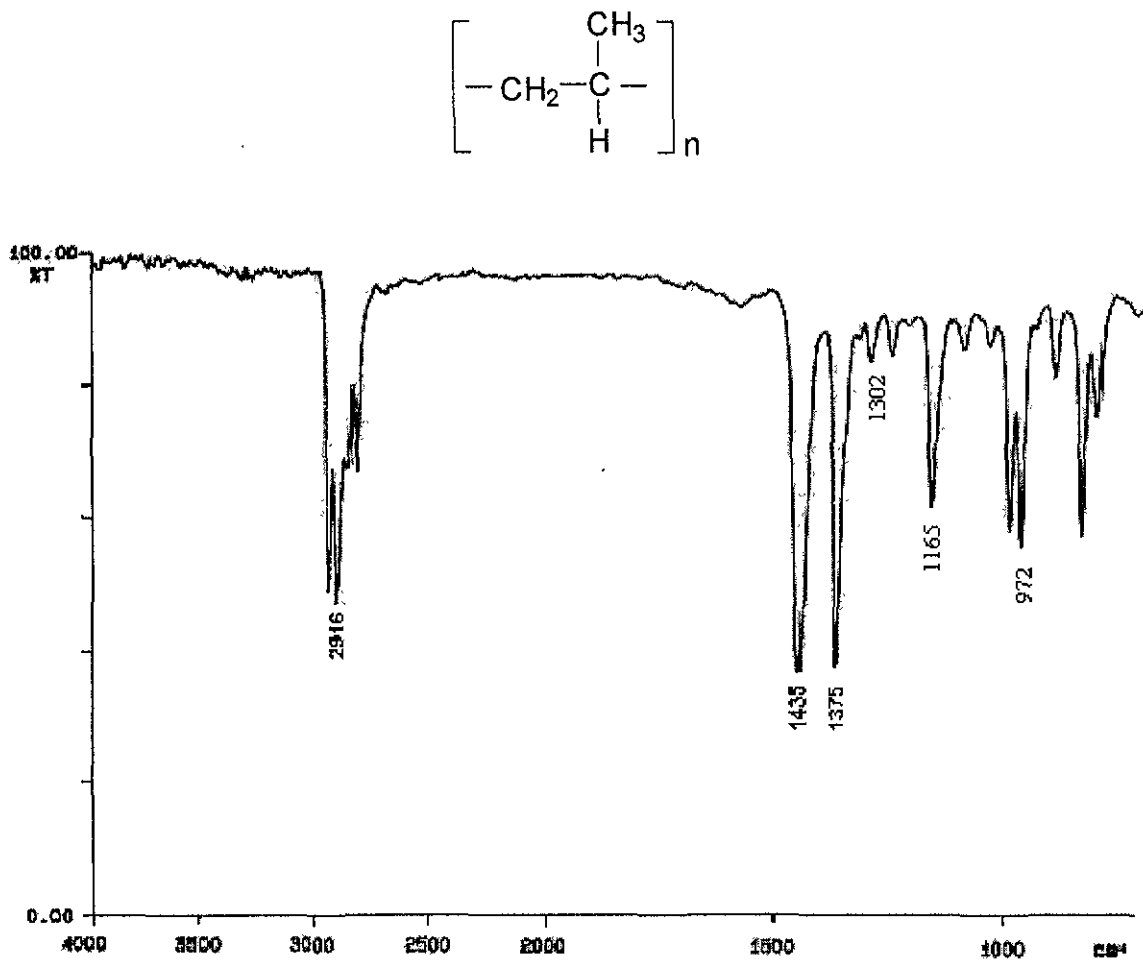
| Injerto (%) | DMAEMA (mol) | CL (mol) | Sal (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 160 | 1.19×10^{-4} | 0.59×10^{-4} | 49 |
| 100 | 0.94×10^{-4} | 0.52×10^{-4} | 56 |
| 65 | 0.39×10^{-4} | 0.22×10^{-4} | 58 |

Figura 6.4.1 Difractograma de rayos-X del injerto de dimetilamino etilmetacrilato en polipropileno.



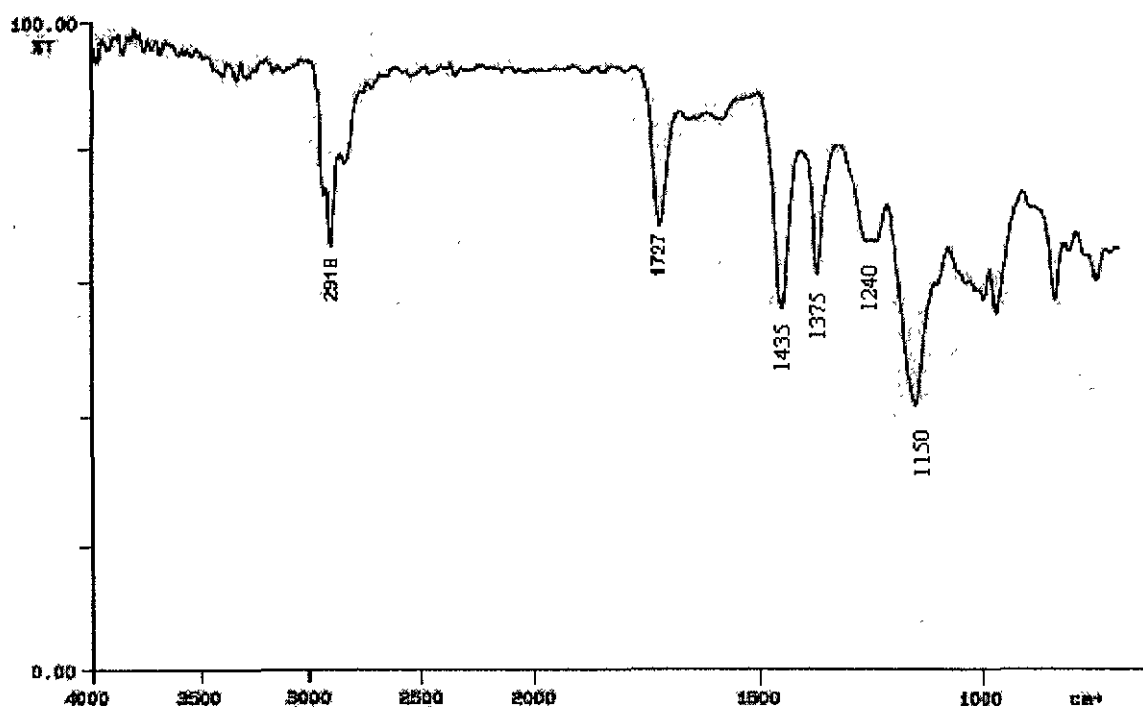
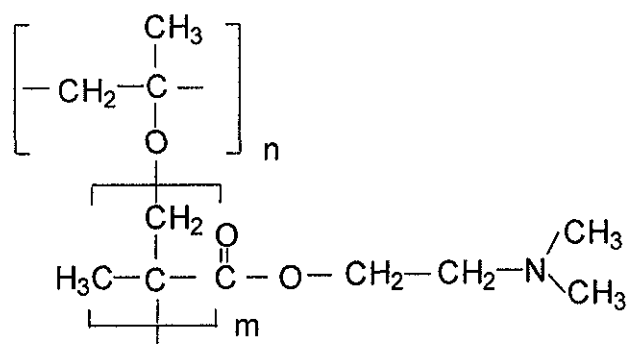
En este difractograma se puede observar que el polipropileno (PP) es cristalino por la presencia de máximos orientados con una cristalinidad relativa o área cristalina de 71%. Se sabe que el dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) es amorfo (Bucio 1997); las películas de DMAEMA-g-PP indican que a medida que se incrementa el injerto disminuye el área cristalina, como se puede observar en las películas estudiadas a diferentes injertos, 28% y 200% con una área cristalina de 42% y 23% respectivamente (41, 46).

Figura 6.5.1 Espectro de Infrarrojo de polipropileno virgen



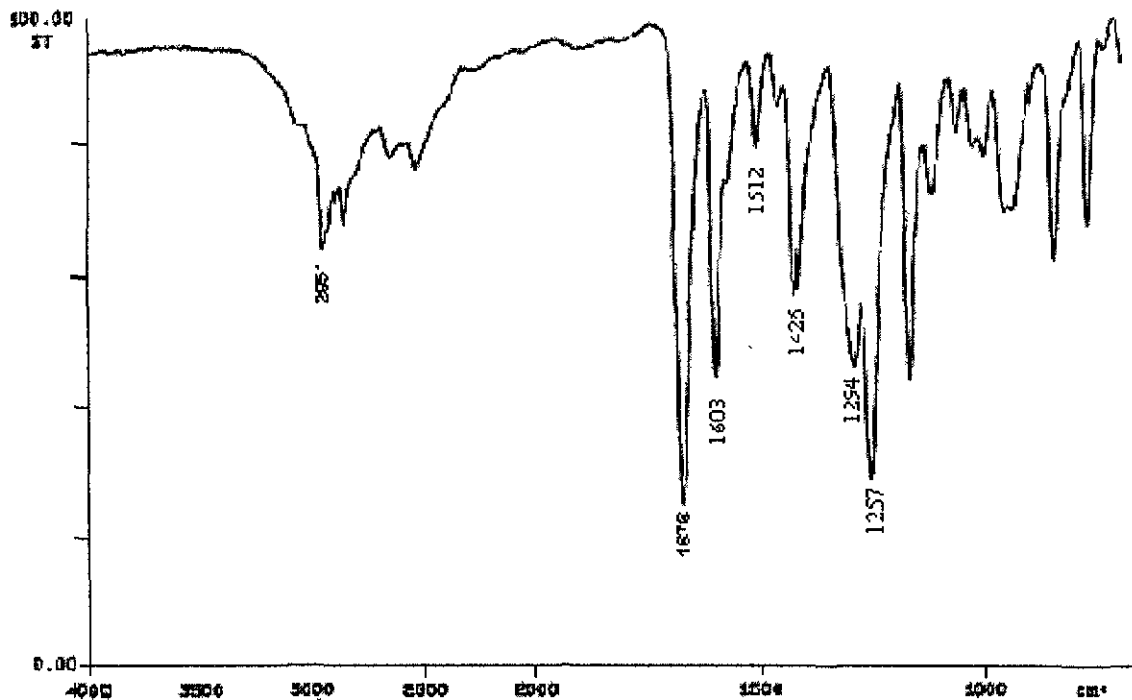
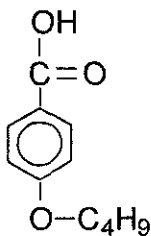
En el espectro de infrarrojo correspondiente al polipropileno virgen se pueden observar picos a longitudes de onda principales de 2916, 1435, 1375 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones CH_2 y CH_3

Figura 6.5.2 Espectro de Infrarrojo de DMAEMA-g-PP, 45% injerto



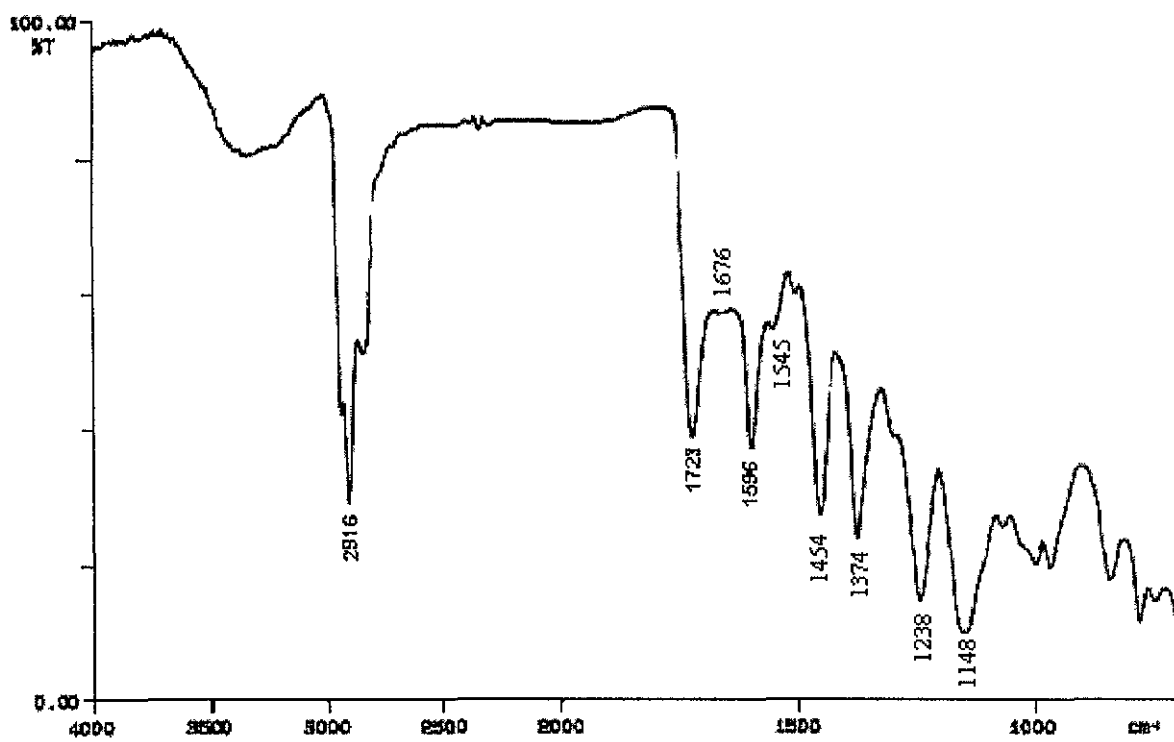
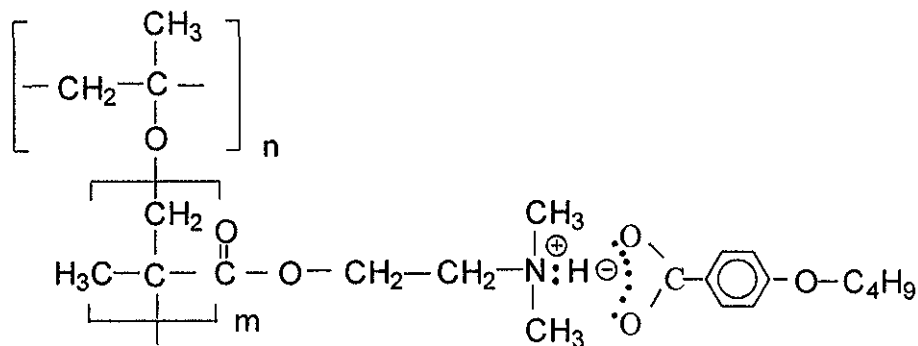
Injerto de DMAEMA-g-PP con un porcentaje de injerto de 45%, en este espectro se pueden observar bandas en 2918 cm^{-1} correspondiente a CH_2 y CH_3 , y la aparición de la banda en 1727 cm^{-1} indicando la presencia del C=O del acrilato, las bandas de 1435 y 1375 cm^{-1} corresponden al PP

Figura 6.5.3 Espectro de Infrarrojo del ácido-p-butoxibenzoico



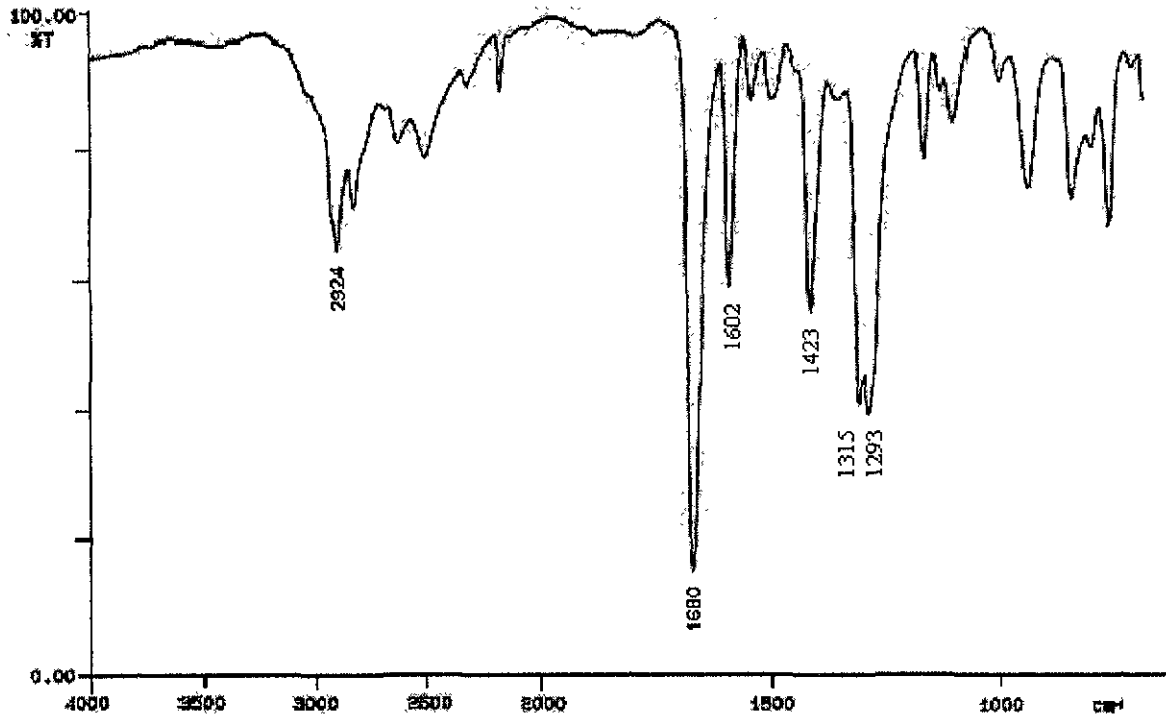
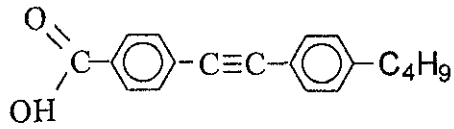
En este espectro de infrarrojo se puede observar la presencia de dos longitudes de onda importantes; 2951 cm^{-1} de CH_2 , CH_3 y 1676 cm^{-1} del $\text{C}=\text{O}$ del carboxilato y 1294 cm^{-1} correspondiente al dimero del ácido.

Figura 6.5.4 Espectro de Infrarrojo del sistema DMAEMA-g-PP con ácido-p-butoxibenzoico, 100% de injerto, 34% de sal.



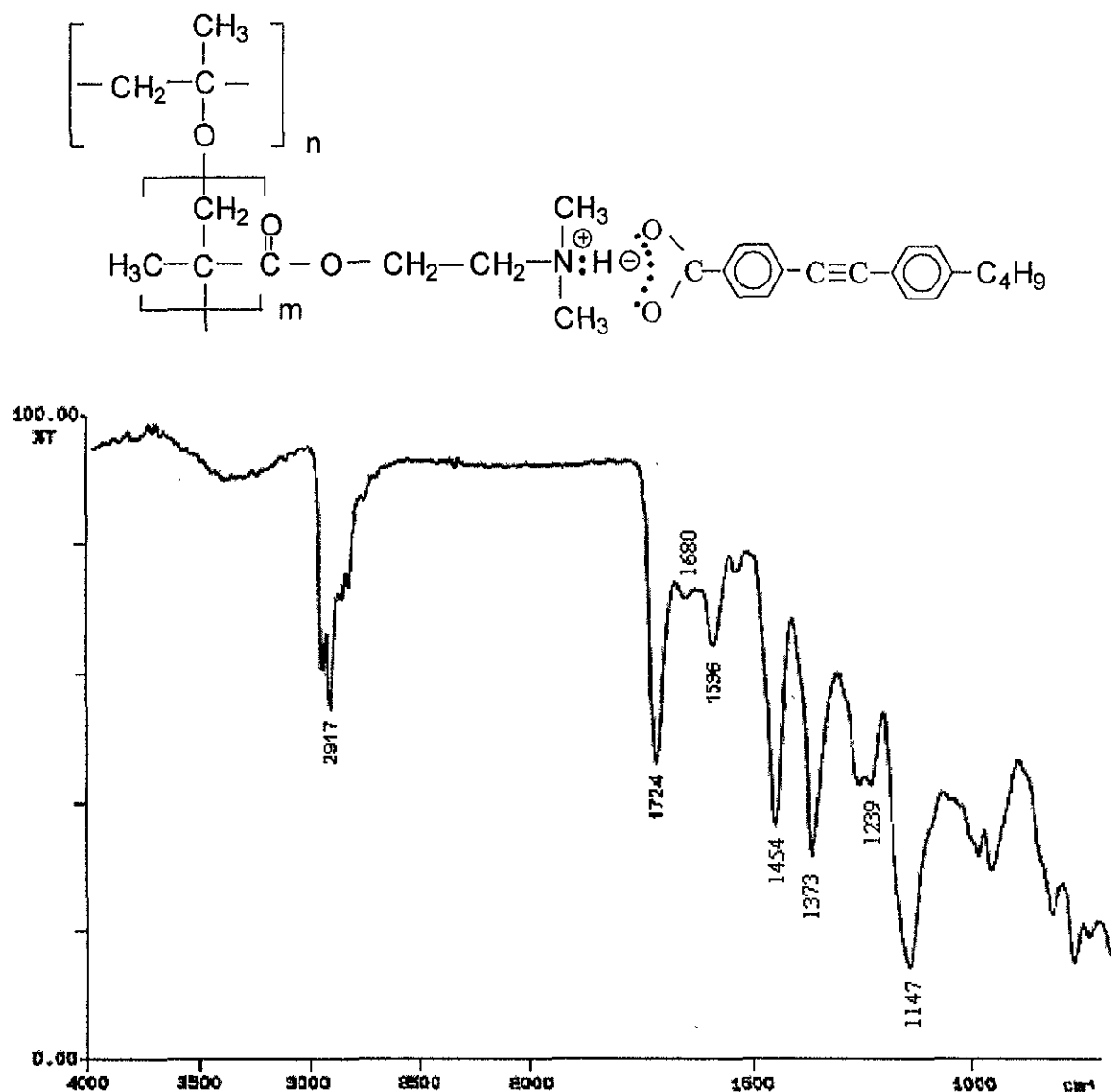
Este espectro corresponde a la sal polimérica de DMAEMA-g-PP con el ácido-p-butoxibenzoico, lo que se puede observar es la presencia de CH₂, CH₃ en 2916 cm⁻¹, C=O del acrilato en 1723 cm⁻¹, la casi desaparición de la longitud en 1676 cm⁻¹ del C=O del ácido-p-butoxibenzoico y la desaparición de la banda en 1294 cm⁻¹ del dimero, con lo cual se puede decir que hay formación de sal.

Figura 6.5.5 Espectro de Infrarrojo del ácido-p-butiltolan-p'-benzoico



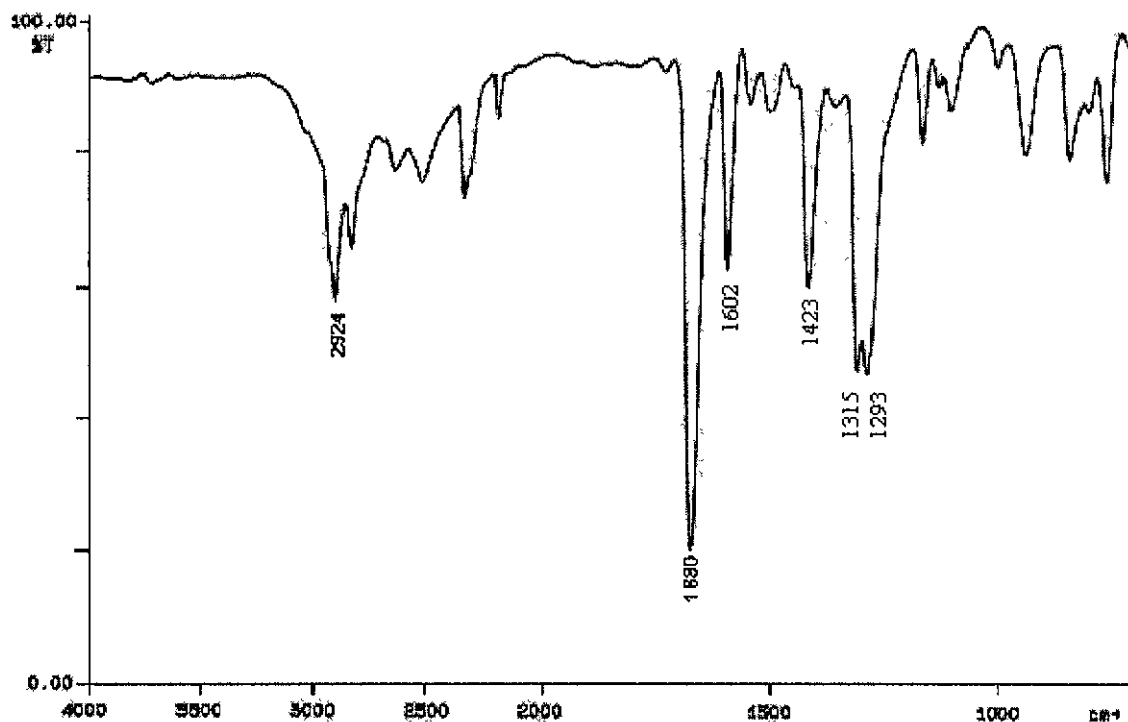
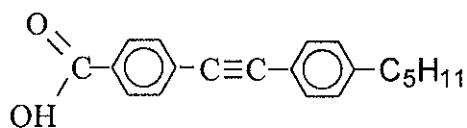
En este espectro se puede observar la presencia del C=O en 1680 cm⁻¹ y la banda en 1293 cm⁻¹ del dimero del ácido carboxílico, la cual sucede en todos los ácidos benzoicos y sus derivados

Figura 6.5.6 Espectro de Infrarrojo del DMAEMA-g-PP con ácido-p-butiltolan-p'-benzoico, 100% de injerto, 20% de sal.



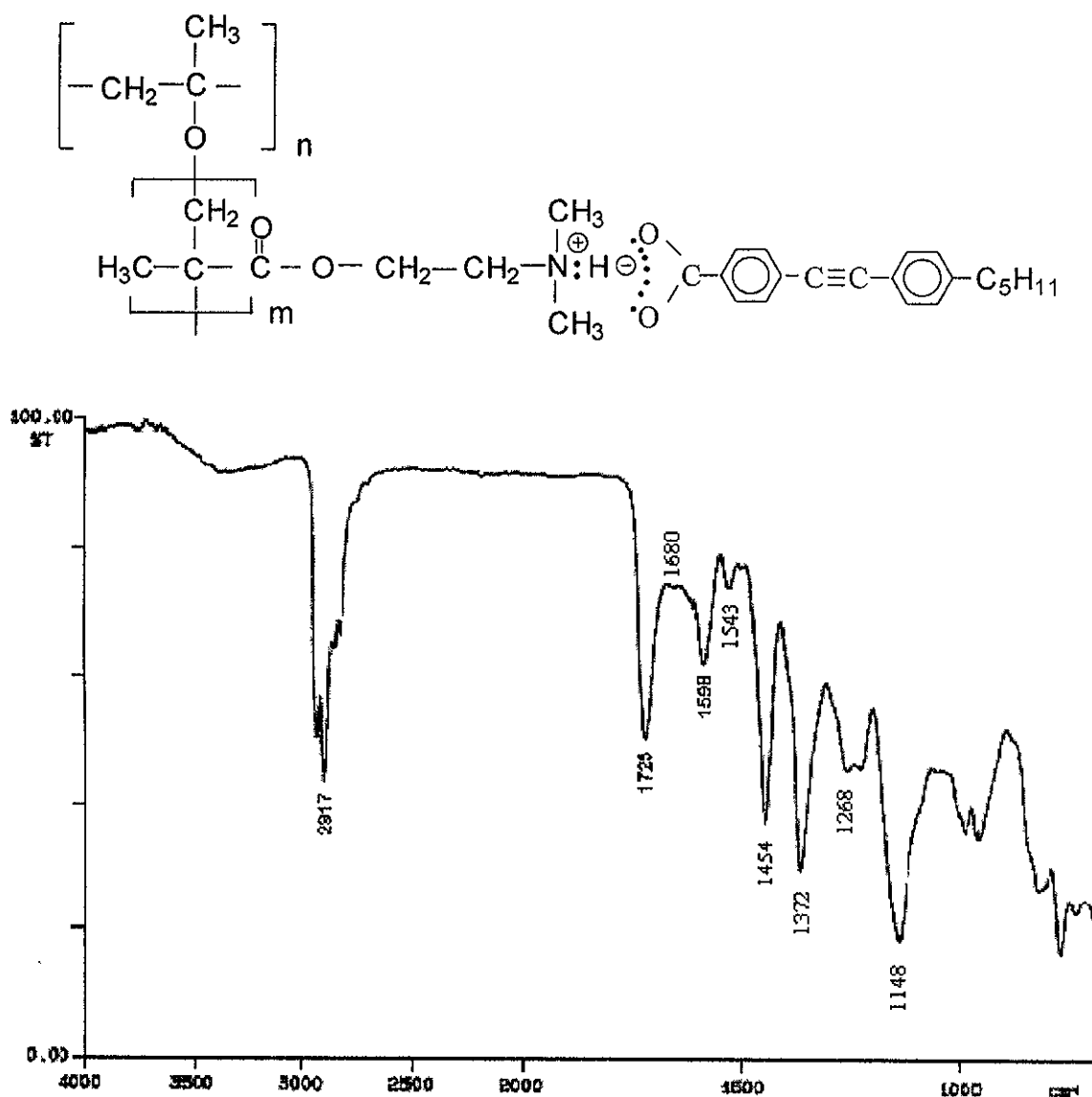
En este espectro se puede observar la presencia de CH₂, CH₃ en 2917 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹ de C=O del acrilato, el desplazamiento y casi desaparición de la banda del carbonilo de ácido benzoico (1680 cm⁻¹) debido a la interacción iónica al formar la sal. La desaparición o disminución de la banda (1293 cm⁻¹) en correspondiente al dimer del ácido benzoico.

Figura 6.5.7 Espectro de Infrarrojo del. ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico



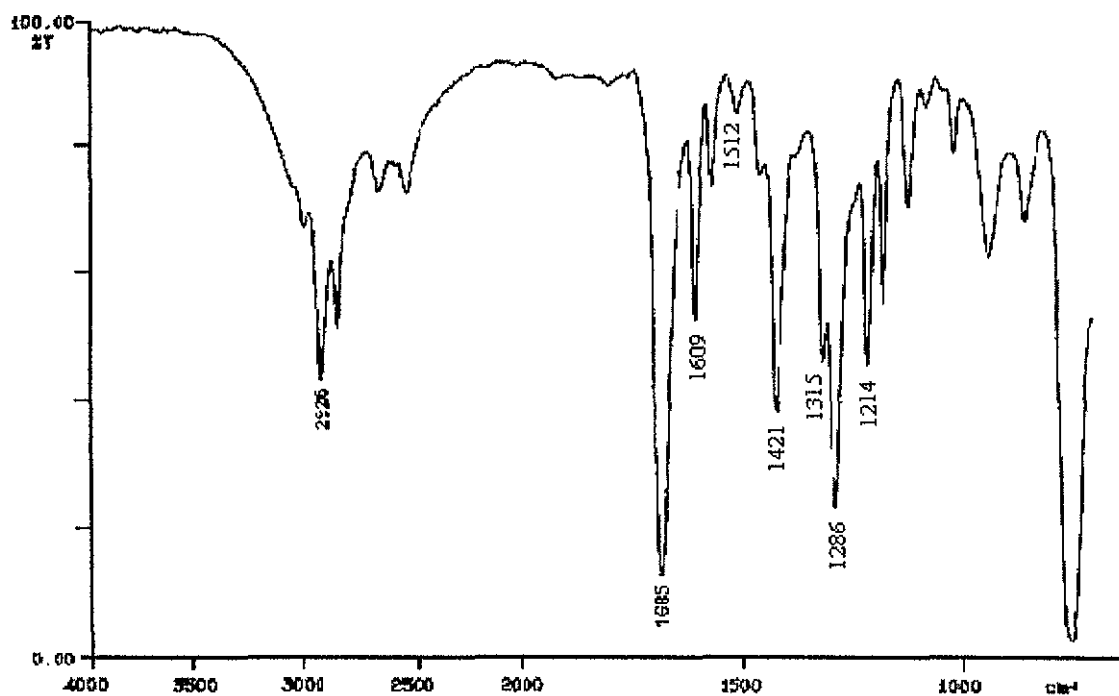
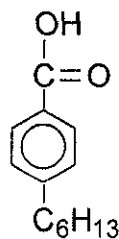
En este espectro de infrarrojo las longitudes de onda a destacar son 2924 cm^{-1} de CH_2 , CH_3 y 1680 cm^{-1} del $\text{C}=\text{O}$ del carboxilato y 1293 cm^{-1} correspondiente al dimero del ácido benzoico.

Figura 6.5.8 Espectro de Infrarrojo del sistema DMAEMA-g-PP con ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico, 120% de injerto, 40% de sal.



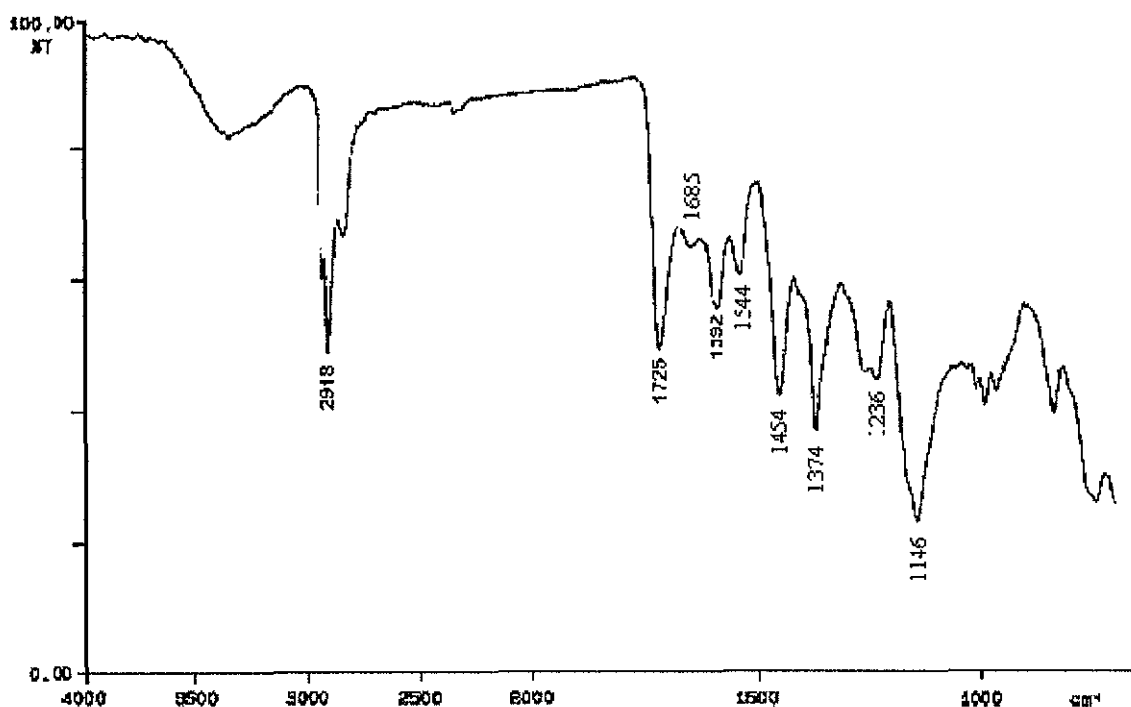
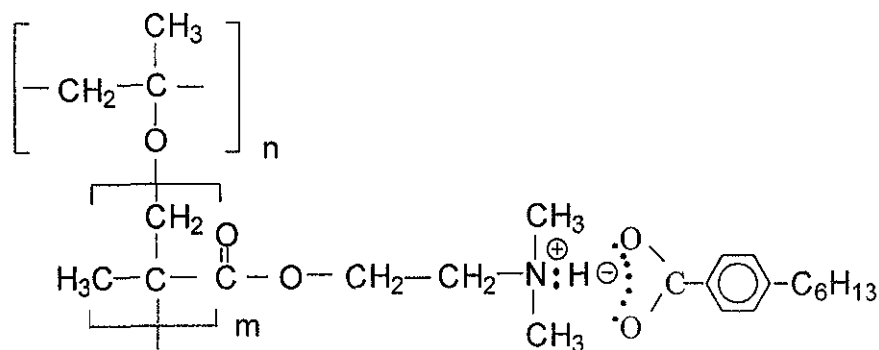
En este sistema se observa la presencia de CH₂, CH₃ en 2917 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹ del C=O del acrilato, la casi desaparición en 1680 cm⁻¹ correspondiente al C=O del ácido, además de la desaparición del dimero.

Figura 6.5.9 Espectro de Infrarrojo del ácido-p-hexilbenzoico.



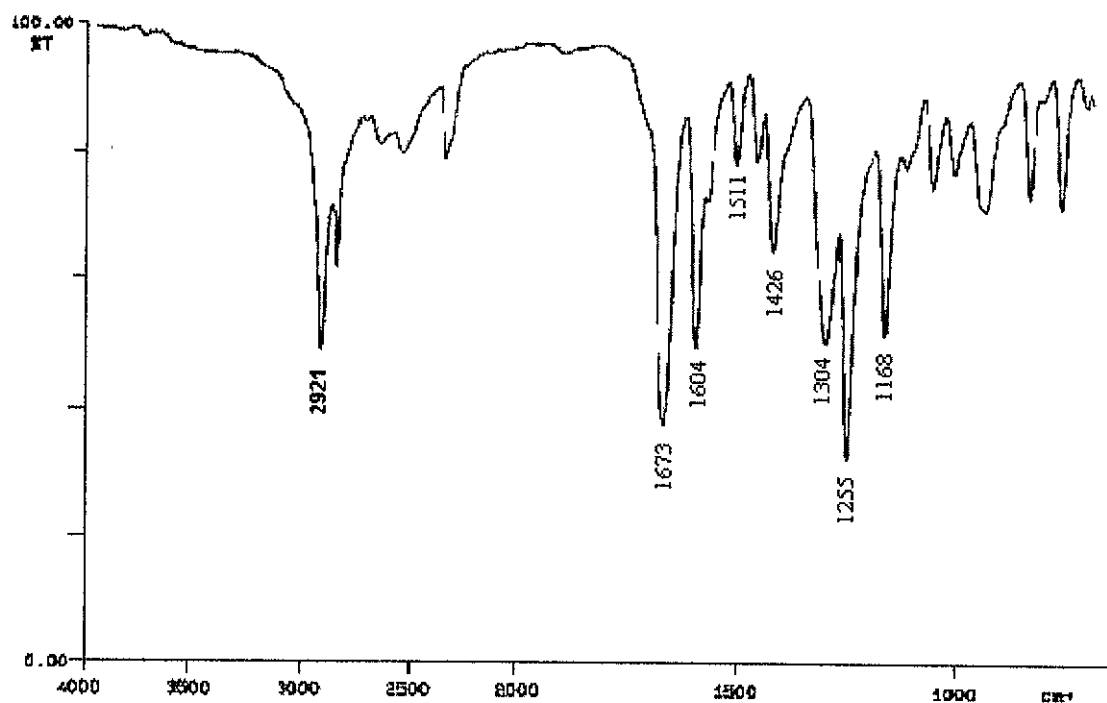
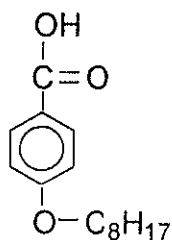
En el espectro se observa la presencia del C=O a 1685 cm^{-1} , el dimero en 1286 cm^{-1} ; al igual que los otros ácidos.

Figura 6.5.10 Espectro de Infrarrojo del DMAEMA-g-PP con ácido-p-hexilbenzoico, 92% de injerto, 58% de sal.



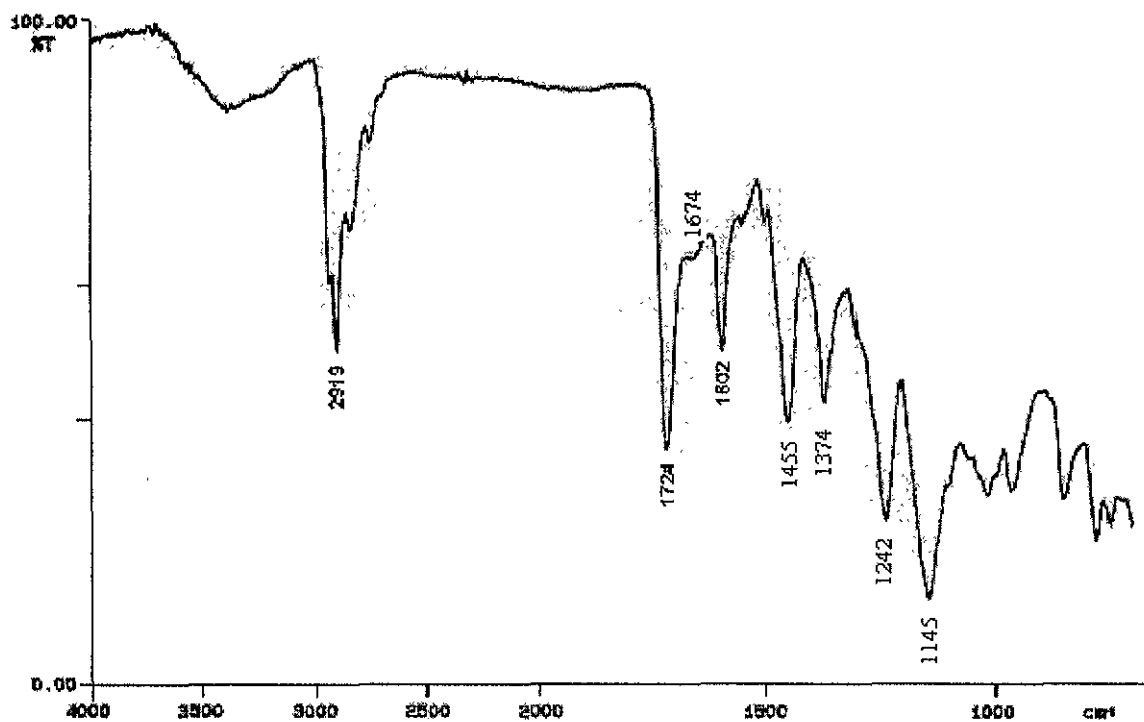
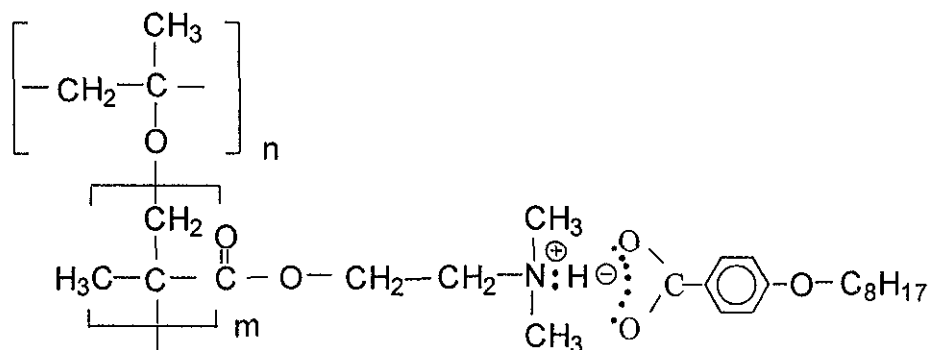
En este espectro de infrarrojo podemos ver la presencia de CH_2 , CH_3 , y los $\text{C}=\text{O}$ correspondientes al acrilato, la considerable disminución en 1685 cm^{-1} del carbonilo del ácido benzoico, desaparición de la banda del dimero en 1286 cm^{-1} .

Figura 6.5.11 Espectro de Infrarrojo del ácido-p-octiloxibenzoico.



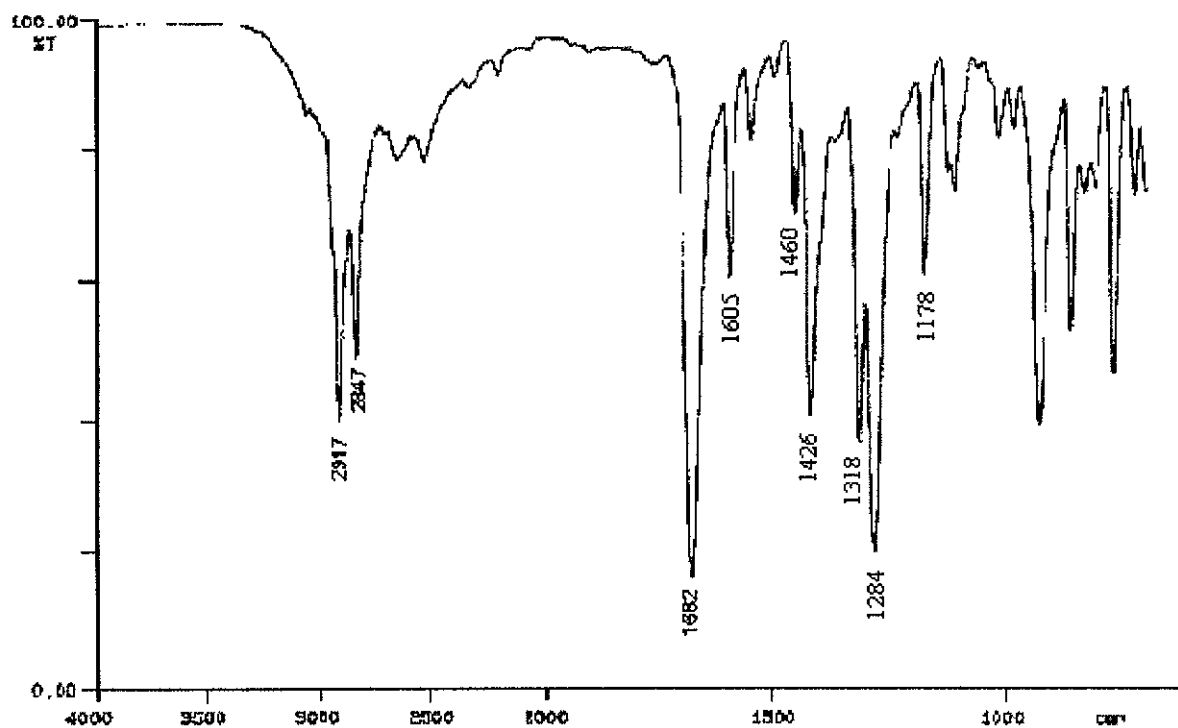
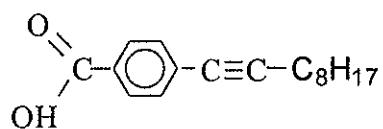
En este espectro de infrarrojo se observa una longitud de onda a 1673 cm^{-1} indicando la presencia del C=O de un ácido carboxílico, en 1304 cm^{-1} indica la presencia del dímero del ácido en 1304 cm^{-1} .

Figura 6.5.12 Espectro de Infrarrojo del sistema DMAEMA-g-PP con ácido-p-octiloxibenzoico, 200% de injerto y 21% de sal.



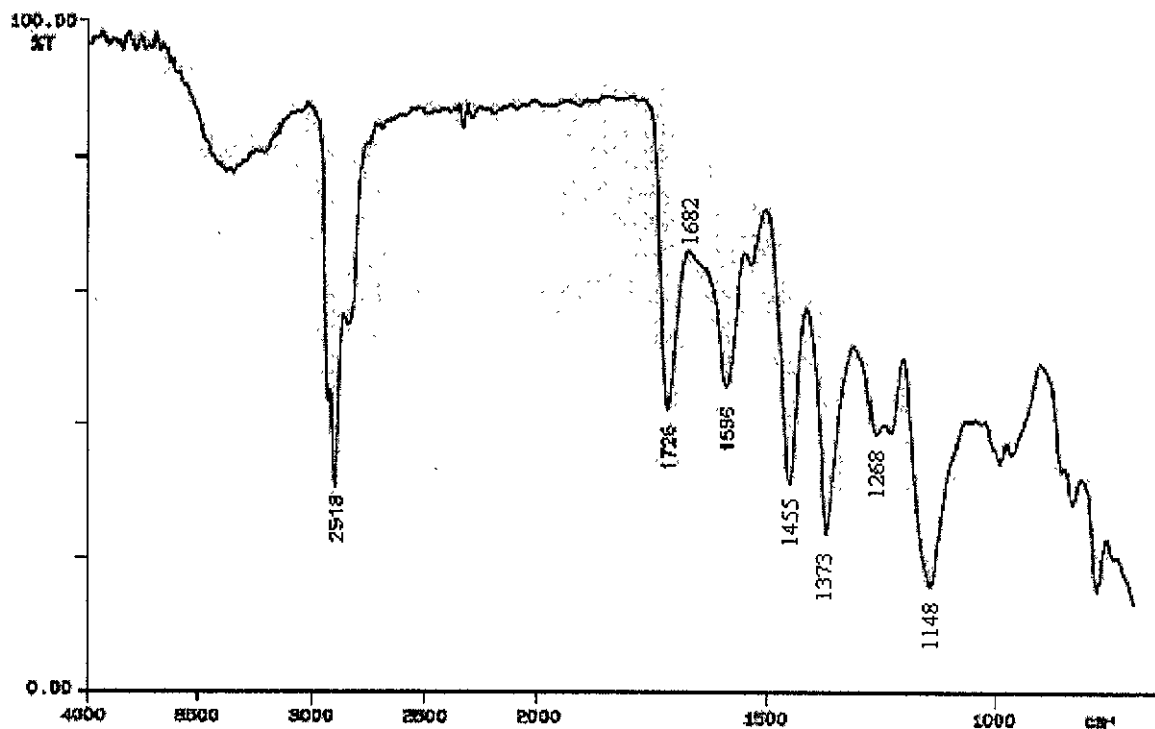
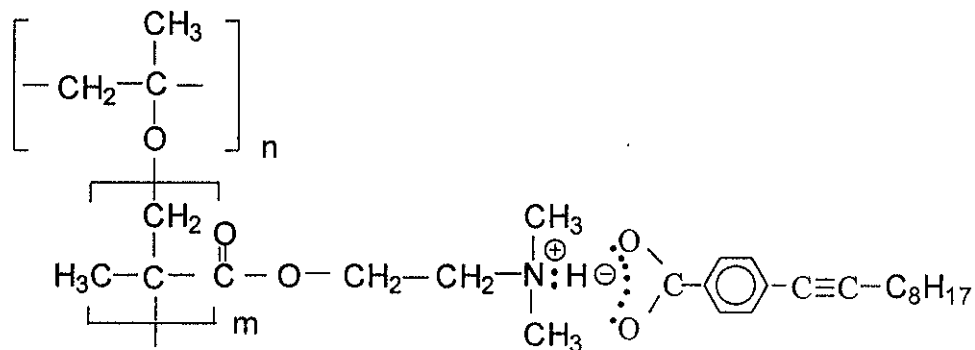
En este sistema podemos observar que el espectro de infrarrojo presenta las longitudes de onda de CH₂, CH₃ en 2919 cm⁻¹, C=O del acrilato en 1724 cm⁻¹ y desaparición de las longitudes de onda en 1674 cm⁻¹, 1304 cm⁻¹ del carbonilo del ácido carboxílico y dimero respectivamente.

Figura 6.5.13 Espectro de Infrarrojo del ácido-p-octinilbenzoico.



En este espectro sólo se puede destacar la presencia del C=O en 1682 cm^{-1} y la del dimero en 1284 cm^{-1} .

Figura 6.5.14 Espectro de Infrarrojo de sistema DMAEMA-g-PP con ácido-p-octinilbenzoico 160% de injerto, 49% de sal.



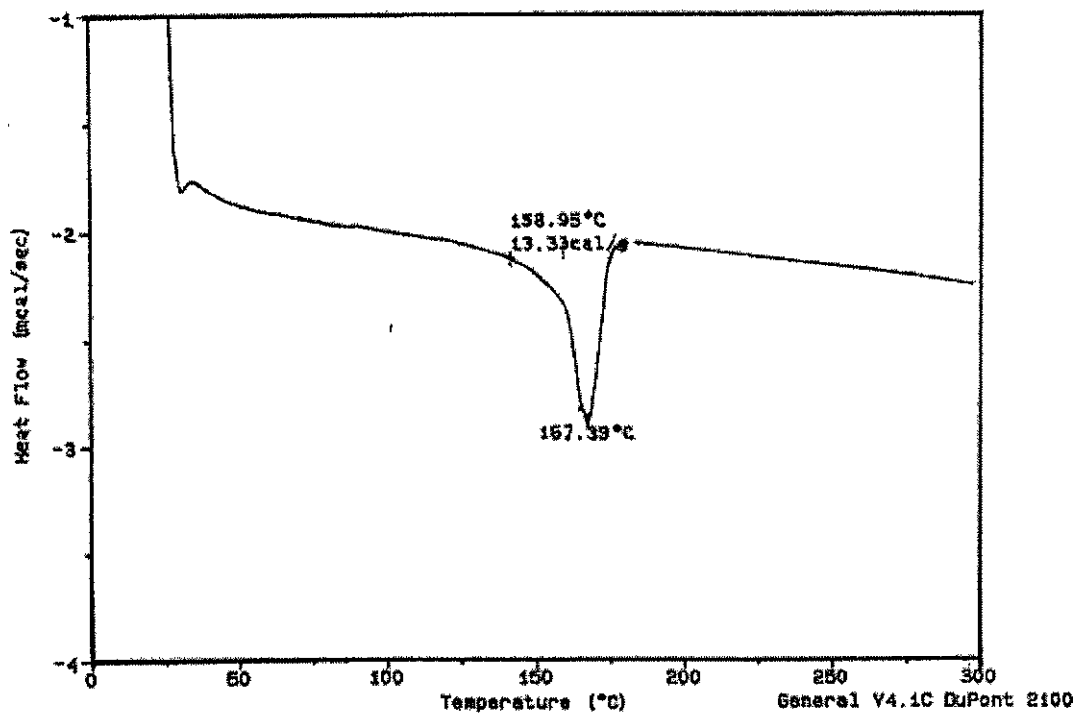
En este sistema al igual que en los casos anteriores se observa la presencia de las longitudes de onda de CH_2 , CH_3 y $\text{C}=\text{O}$ del acrilato en 1726 cm^{-1} , la desaparición de la banda del carbonilo del ácido benzoico (1682 cm^{-1}) y la nula presencia del dimero en 1284 cm^{-1} ; indicando la formación de sal.

6.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, como fusión o una transición cristalina, reacciona químicamente o tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor, se puede observar mediante DSC. En el presente trabajo se estudió por DSC modulado, porque sin este la T_g fue muy difícil observar, para las transiciones cristalinas se realizó el estudio a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min), encontrando que 5 °C/min nos daba mayor información. Si se quiere obtener información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g), se debe realizar el estudio de la muestra mediante un sistema modulado; el cual solo requiere un programa de computo, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto, para obtener información sobre los arreglos cristalinos y/o puntos de fusión, se debe emplear el método tradicional a 5 °C/minuto, si se quiere información sobre la mesofase de un cristal líquido polimérico, se requerirá someter a calentamiento y enfriamiento dos o tres veces para determinar las entalpías de estos procesos y que haya una buena diferenciación de los picos.

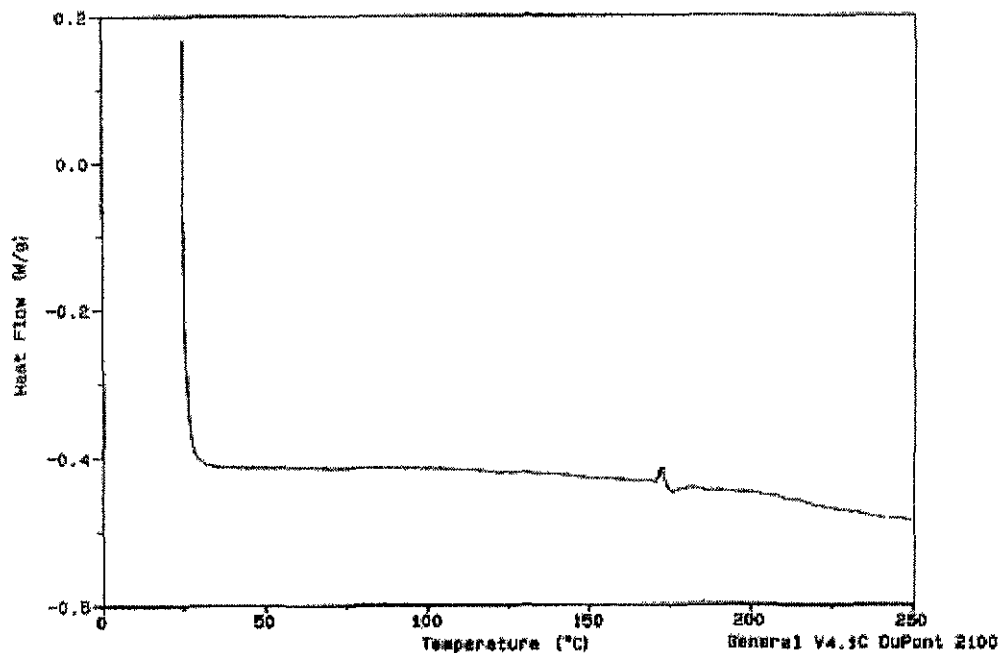
En este caso el N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, polipropileno virgen, los cristales líquidos y los copolímeros de DMAEMA-g-PP; fueron caracterizados mediante el método tradicional en el cual se corre la muestra a una velocidad de 5 °C/minuto. Para los cristales líquidos poliméricos en forma de sal, se emplea el método antes mencionado y el sistema modulado a 2 °C/minuto, además de calentar y enfriar la misma muestra un par de veces para obtener la mejor información.

Figura 6.6.1 Calorimetría Diferencial de Barrido del polipropileno virgen (PP).

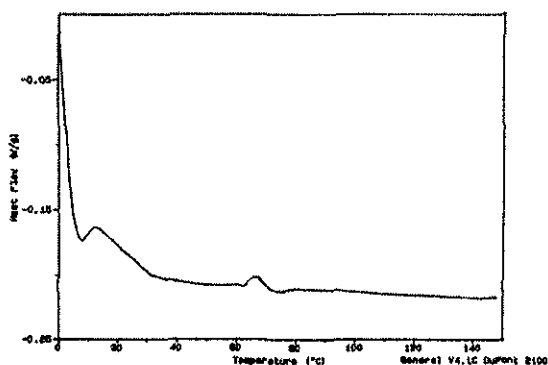


El polipropileno virgen presenta un punto de fusión en 167 °C. La temperatura de transición vítrea reportada en la bibliografía es de -17 °C (Boyer 1997).

Figura 6.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido del poli(N,N-Dimetilaminoetilmetacrilato) (poliDMAEMA).

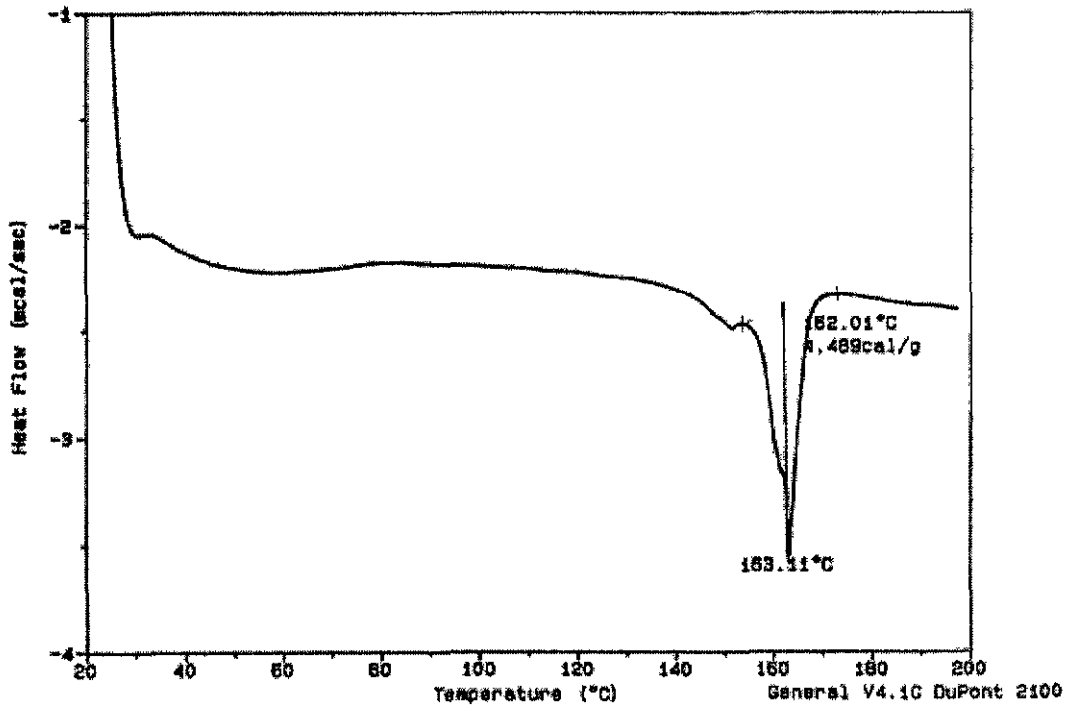


El homopolímero de N,N-Dimetilaminoetilmetacrilato no presenta cambios, sólo reblandece,. El DSC se corrió a una velocidad de 5°C/minuto.

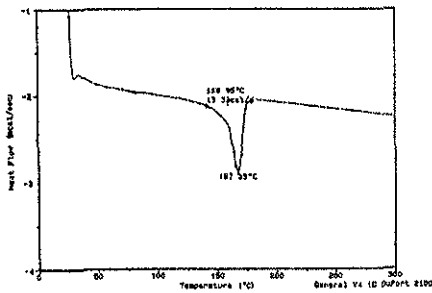


A diferencia del primer termograma, este se corrió con el sistema modulado; se puede observar la temperatura de transición vítrea $T_g \approx 20^\circ\text{C}$, la señal pequeña $\approx 65^\circ\text{C}$ es una impureza.

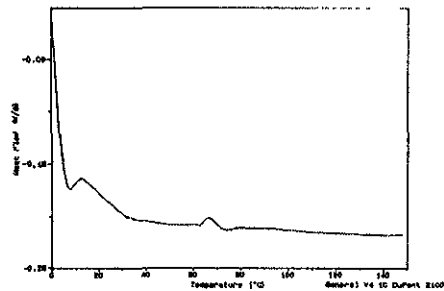
Figura 6.6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido del copolímero de injerto DMAEMA-g-PP, 130% injerto



El copolímero DMAEMA-g-PP tiene un punto de fusión en 163 °C, hay un corrimiento de aproximadamente 4 °C, el cual se puede comparar con el DSC del PP virgen ($T_m = 167$ °C).

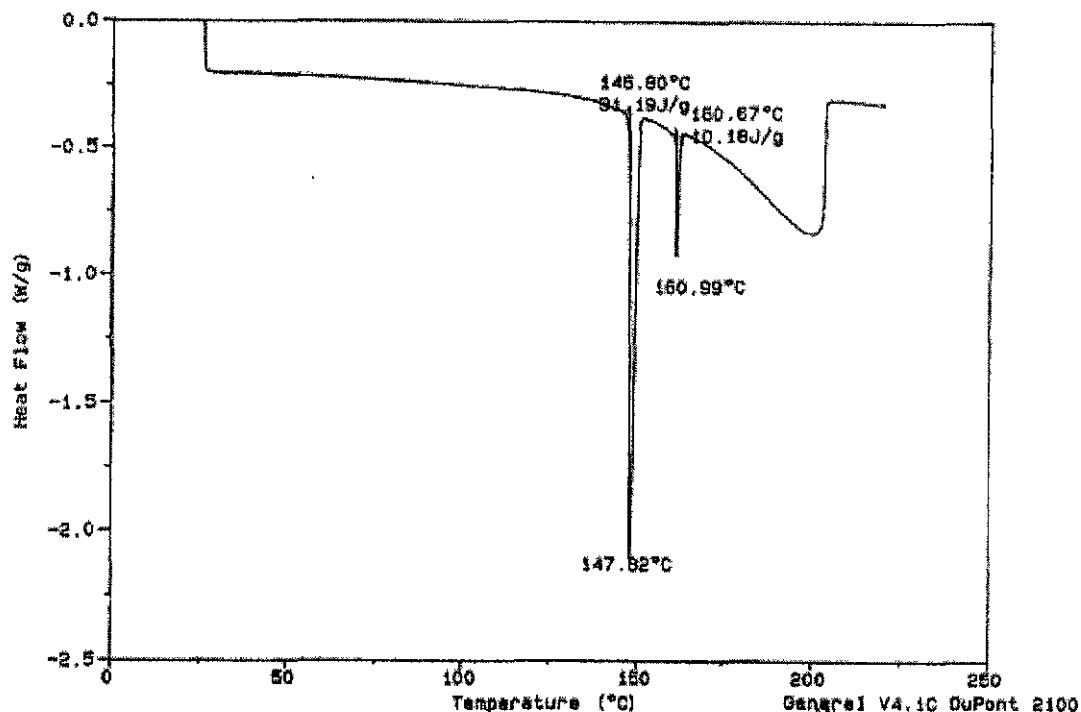


DSC del PP virgen



DSC del DMAEMA

Figura 6.6.4 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-butoxibenzoico



El ácido-p-butoxibenzoico presenta dos endotermas a 147 °C, 161 °C, correspondientes a la mesofase del cristal líquido. El DSC se corrió a una velocidad de 5 °C/minuto, este ácido es un cristal líquido nemático.

Figura 6.6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica de DMAEMA-g-PP con ácido-p-butoxibenzoico.

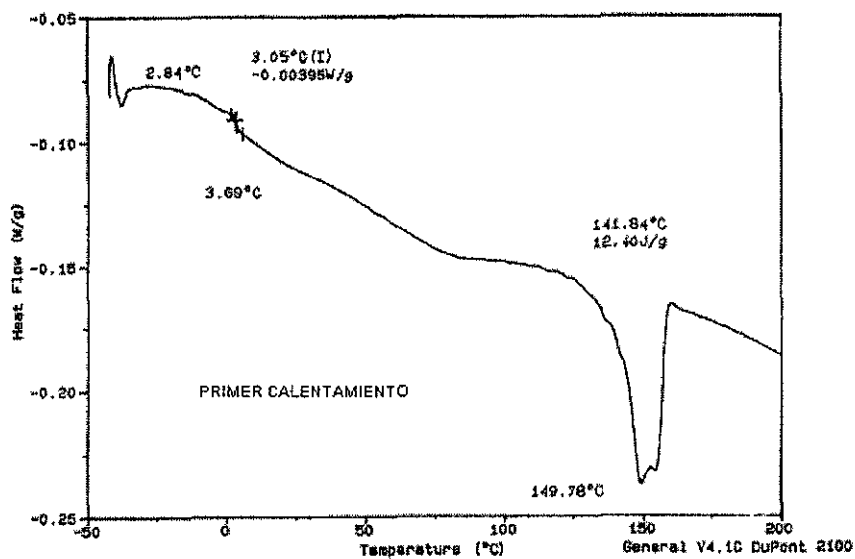


Figura 6.5.5-A

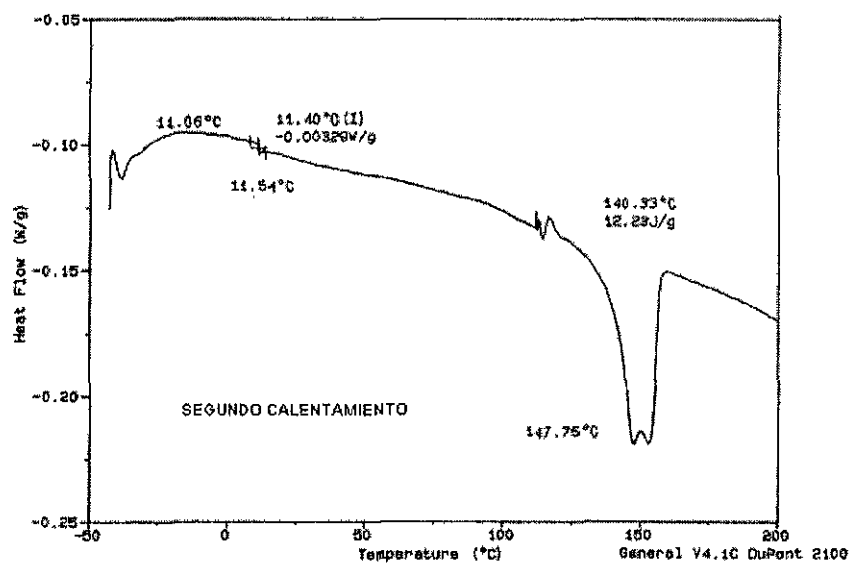


Figura 6.5.5-B

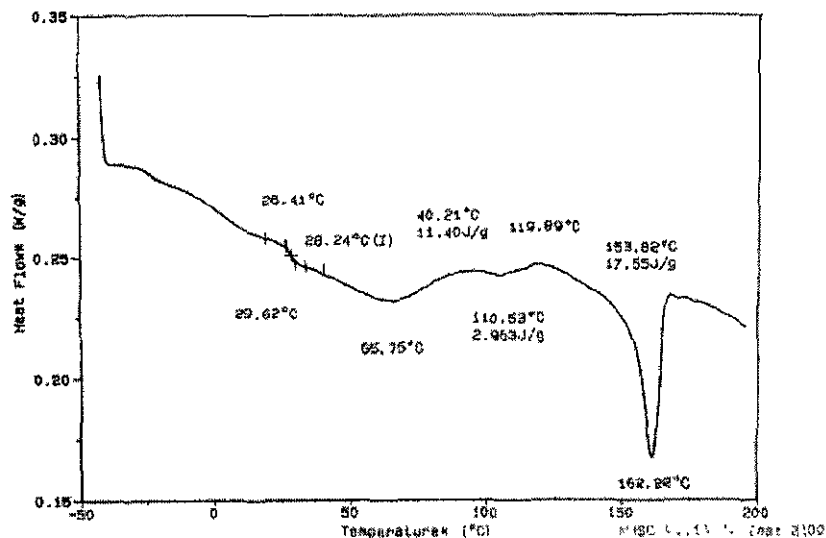


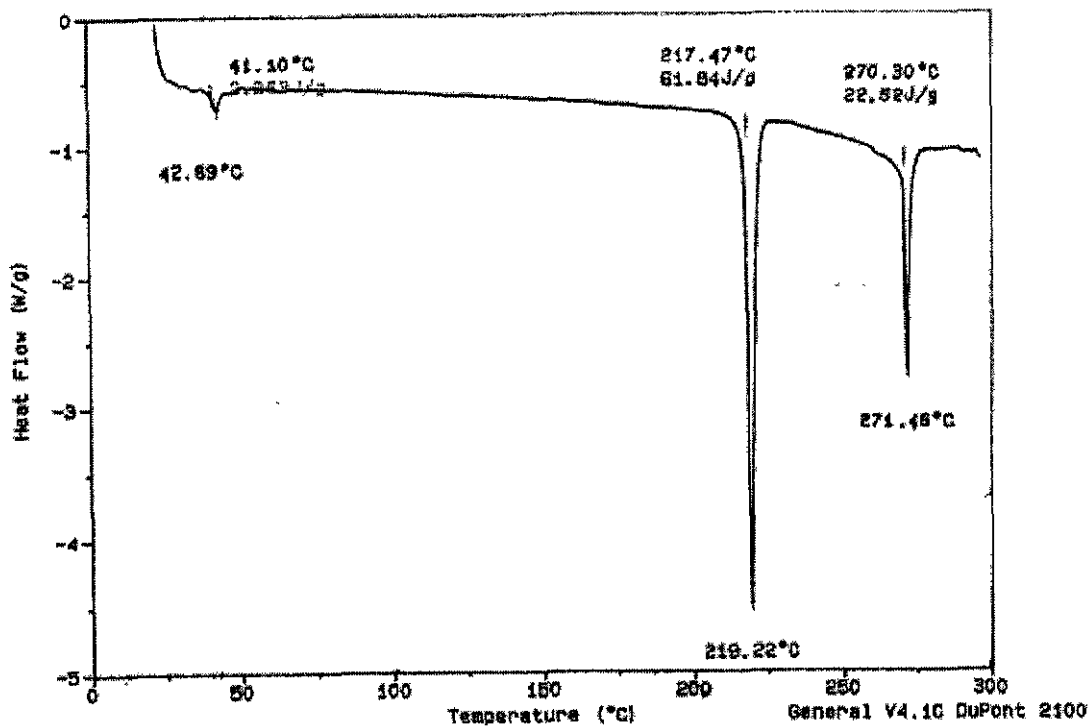
Figura 6.5.5-C

Figura 6.6.5-A primer calentamiento de la sal polimérica, se observa una $T_g = 3.69$ °C del DMAEMA, un punto de fusión a 150 °C del PP (17 °C por debajo del PP virgen).

Figura 6.6.5-B segundo calentamiento de la sal polimérica, se observa la $T_g = 11.54$ °C del DMAEMA (hubo un pequeño corrimiento comparado con el primer calentamiento), un punto de fusión a 148 °C del PP y otra señal cerca de dicho punto de fusión (19 °C menos que el PP virgen).

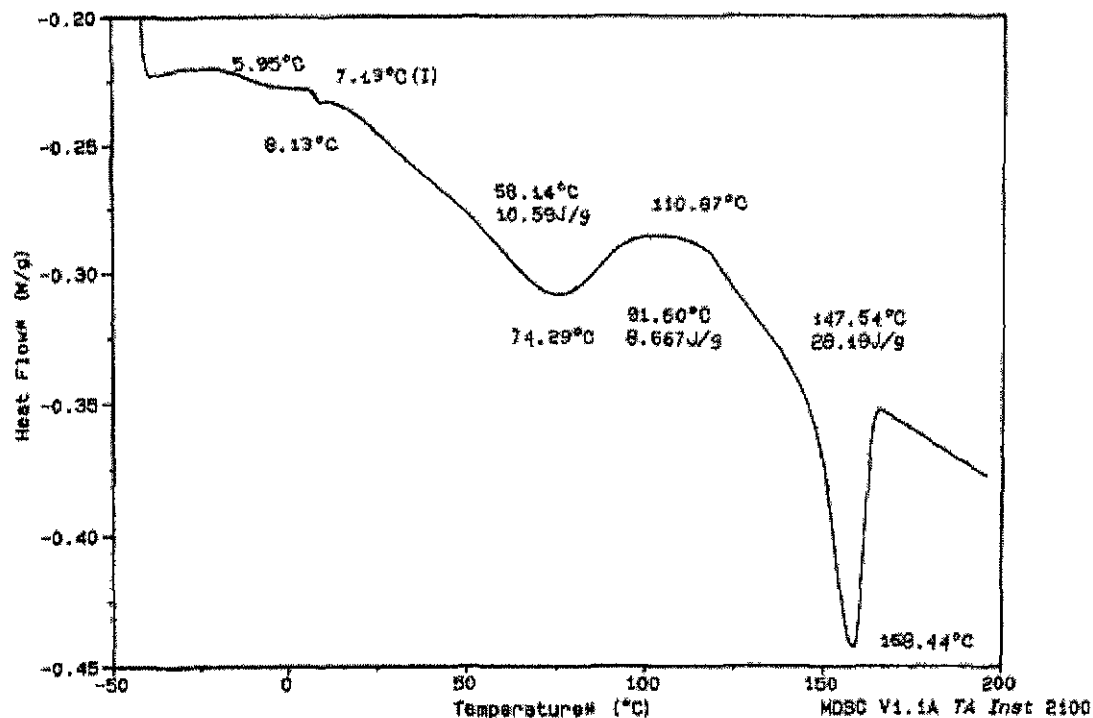
Figura 6.6.5-C en este caso se utilizó el sistema modulado donde la muestra se corrió a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto, la T_g de 28.24 °C corresponde al metacrilato (DMAEMA), la endoterma ancha es difícil explicar, pero puede ser debida a una disociación o arreglo en la orientación de la sal del cristal líquido a 65 °C y una 2da. endoterma a 110 °C y el punto de fusión a 162 °C del PP.

Figura 6.6.6 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-butiltolan-p'-benzoico.



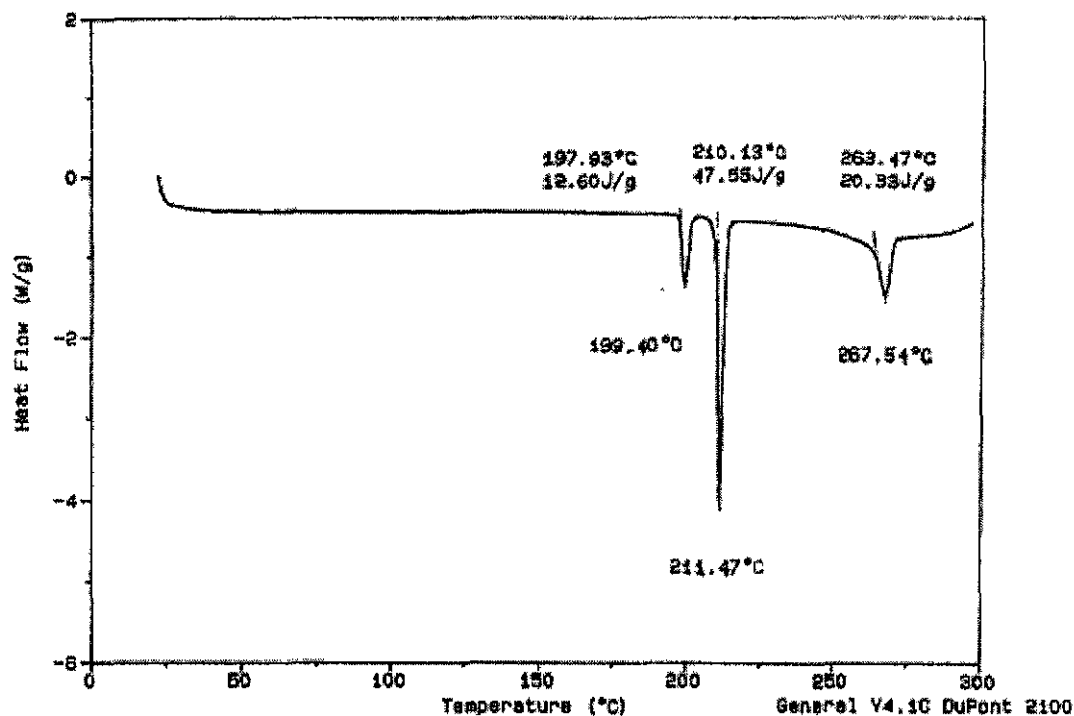
El ácido-p-butiltolan-p'-benzoico presenta varios cambios o arreglos cristalinos, 43 °C, 219 °C, 271 °C, característico de un cristal líquido. El DSC se corrió a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.

Figura 6.6.7 Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-butiltolan-p'-benzoico,



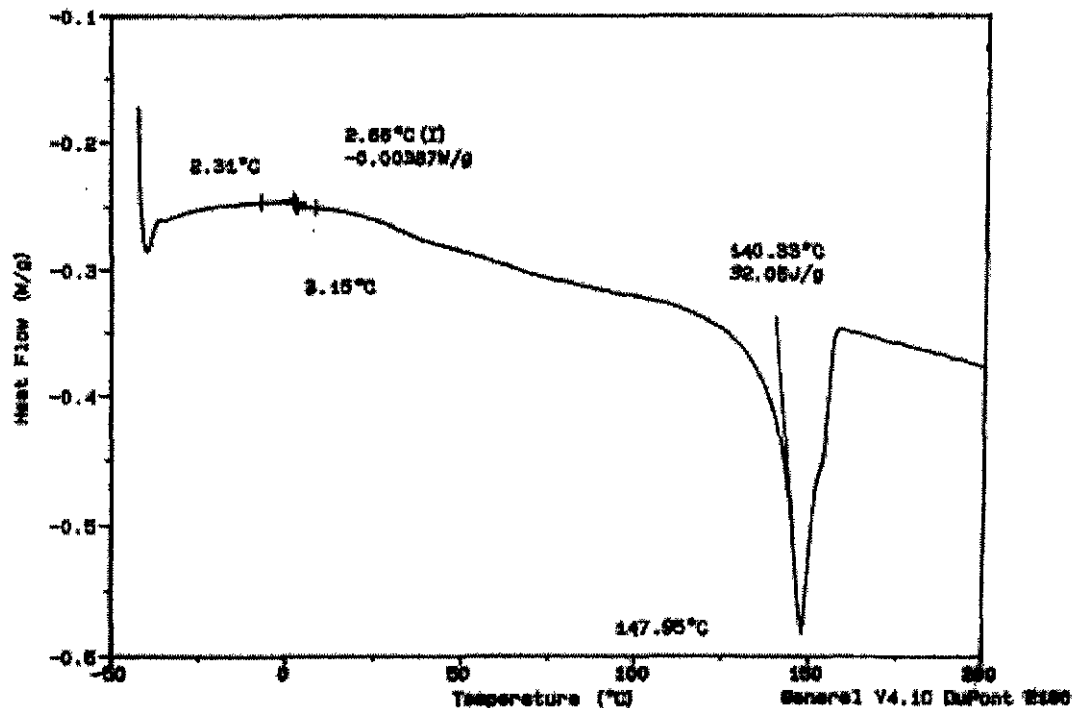
El DSC de la sal polimérica se corrió a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto por el método modulado, el cual presenta varios cambios, la $T_g = 8.13$ °C del DMAEMA, un arreglo cristalino a 74 °C y $T_m = 158$ °C, correspondientes al PP; no se observa la mesofase del cristal líquido polimérico ya que sus temperaturas T_m y T_i son más altas que la T_m del PP, no se siguió calentando para poderlas observar ya que el DMAEMA-g-PP se descompone a temperatura cercana a 200 °C se podría decir que en este compuesto tenemos un sistema congelado del cristal líquido (CL). El presente CL no es apreciable a un injerto de PP con DMAEMA, se requiere otras cuyas temperaturas de la mesofase sean inferiores a 200 °C.

Figura 6.6.8 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico.



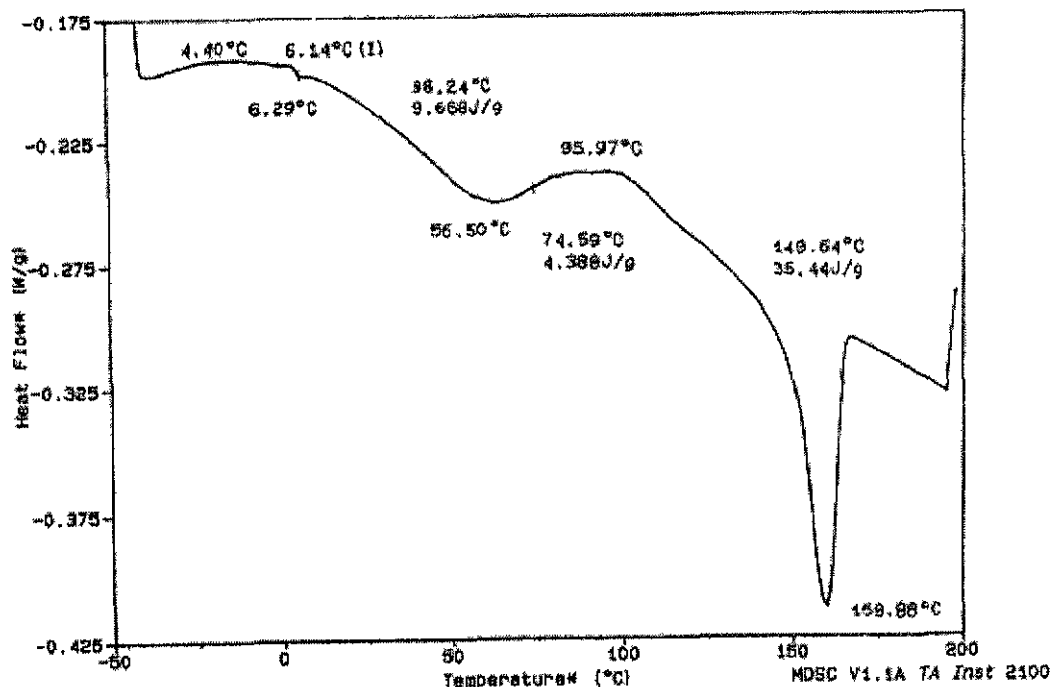
El DSC correspondiente al ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico presenta varios cambios correspondientes a la mesofase, en el rango de temperatura de 199 a 211 °C (como se observó en el Microscopio de Luz Polarizada) y $T_i = 267$ °C.

Figura 6.6.9-A Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-pentitolan-p'-benzoico.



El DSC del presente cristal líquido polimérico se corrió a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto, se puede observar que la T_g del DMAEMA y la T_m del PP disminuyen con la adición del cristal líquido

Figura 6.6.9-B Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-pentitolan-p'-benzoico.



En este caso el DSC modulado se corrió a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto. En este caso particular si se observa la $T_g = 6.29$ °C del DMAEMA, no se observa la T_m del cristal líquido, se requiere calentar a mayor temperatura, una pequeña endoterma a $T = 56$ °C (igual que en las otras sales poliméricas) y la $T_m = 159$ °C del PP.

El DSC del cristal líquido empleado es el siguiente:

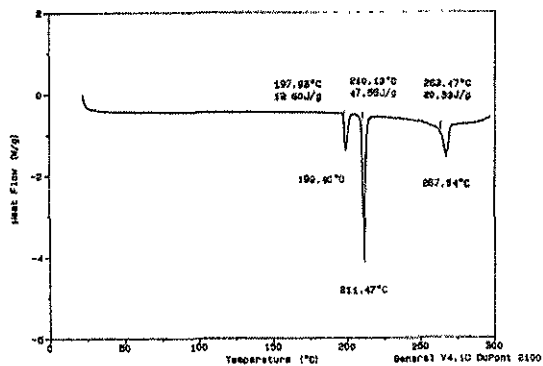
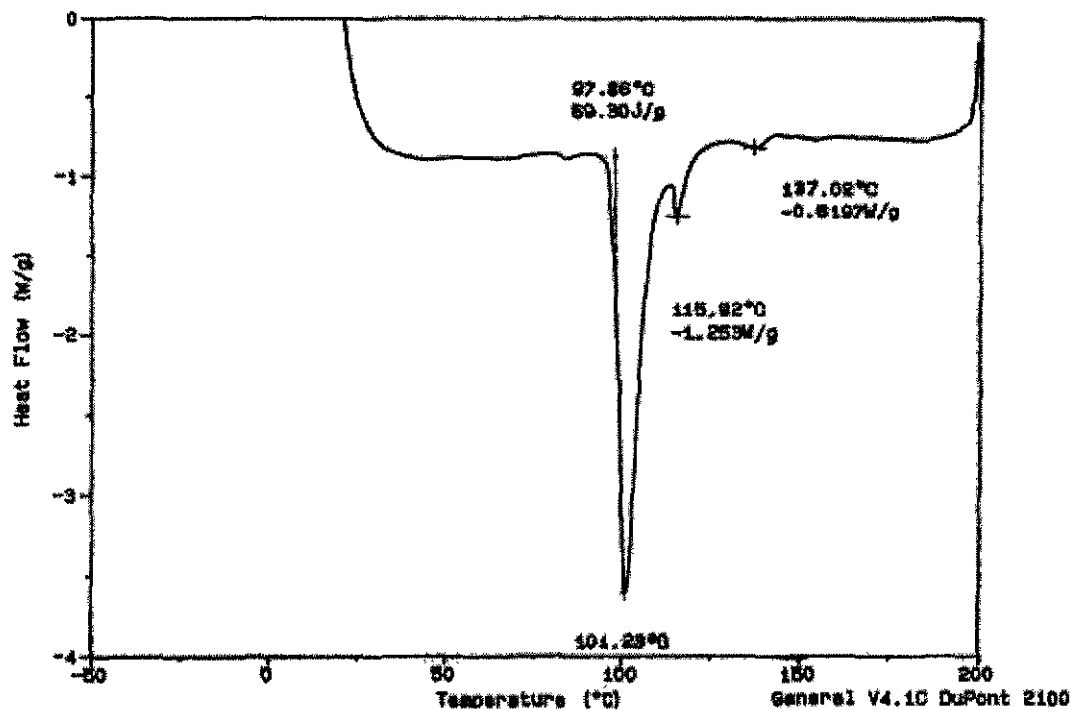
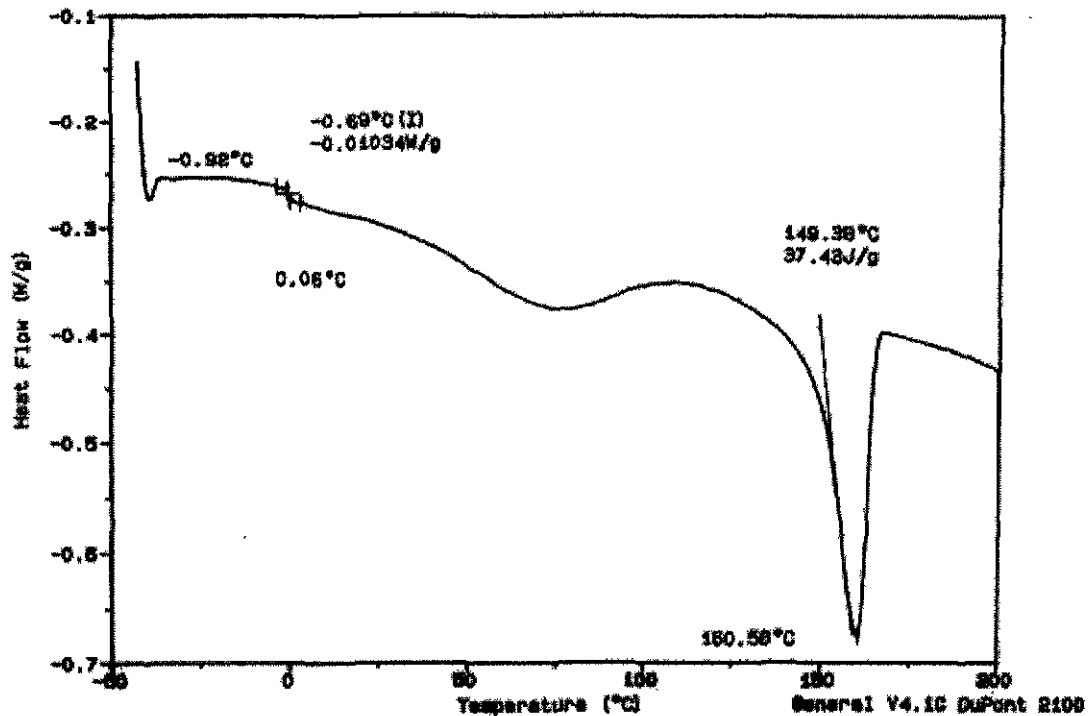


Figura 6.6.10 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-hexilbenzoico.



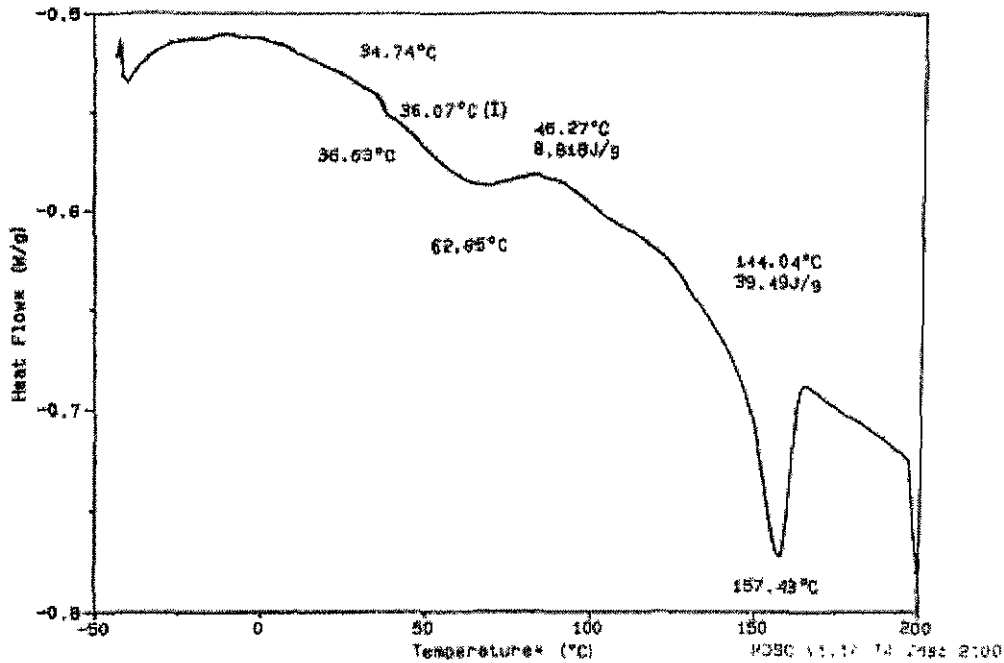
El ácido-p-hexilbenzoico presenta el punto de fusión $T_m = 101\text{ }^\circ\text{C}$ y su T_i (temperatura isocrítica) a $115\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 6.6.11-A Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-hexilbenzoico.



La sal polimérica en un primer calentamiento presenta una T_g no bien definida a $0.06\text{ }^\circ\text{C}$ y una $T_m = 160\text{ }^\circ\text{C}$ del PP; este intervalo de temperatura puede considerarse la mesofase del sistema. En un segundo calentamiento presenta la $T_g = 6.88\text{ }^\circ\text{C}$ y la $T_m = 145\text{ }^\circ\text{C}$. En ambos casos (1er. y 2do. Calentamiento), la muestra se corrió a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ con el sistema tradicional.

Figura 6.6.11-B Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-hexilbenzoico.



El presente DSC modulado se corrió a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto; se observa la T_g del metacrilato (DMAEMA) a 36 °C, la T_m del PP disminuye como en los casos anteriores en presencia del cristal líquido, una pequeña endoterma a T= 62 °C, y el punto de fusión a T= 157 °C del PP.

El DSC del ácido-p-hexilbenzoico es el siguiente:

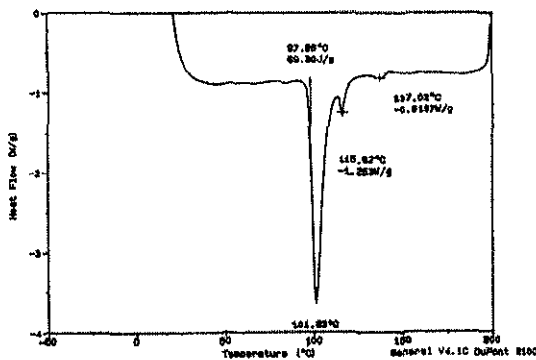
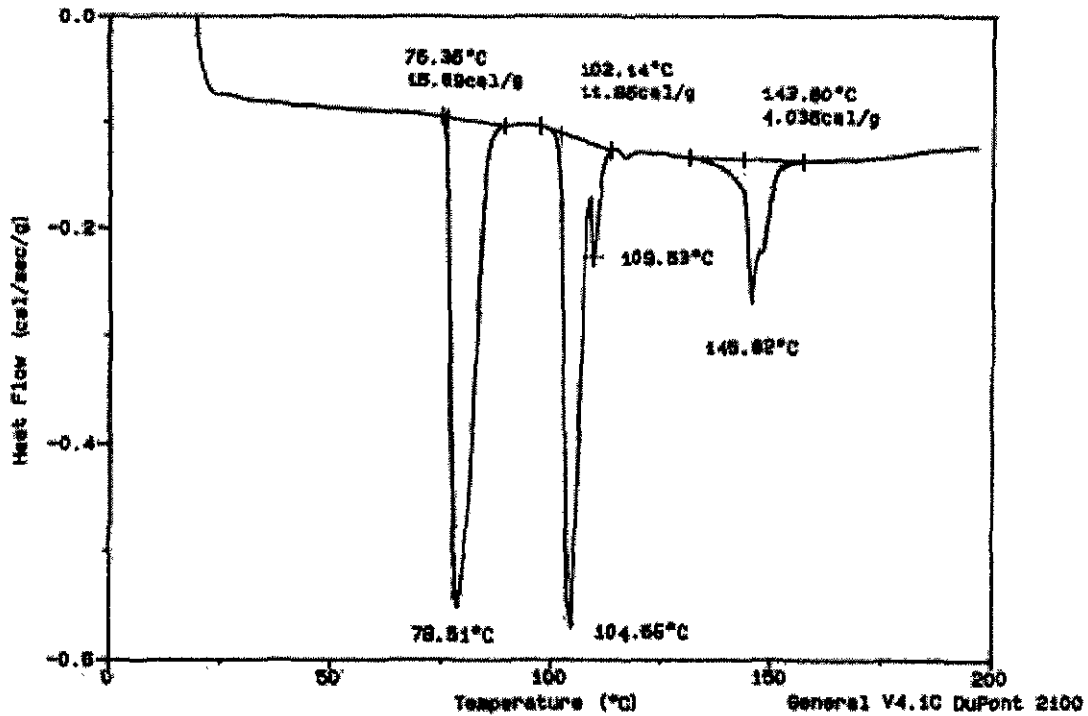


Figura 6.6.12 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-octiloxibenzoico



El ácido-p-octiloxibenzoico presenta varios cambios, una fase esméctica en el rango de 78.51 a 104.56 °C y después una fase nemática 109.53 a 145.82 °C; característico de un cristal líquido. La muestra se sometió a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto por el método tradicional.

Figura 6.6.13 Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-octiloxilbenzoico.

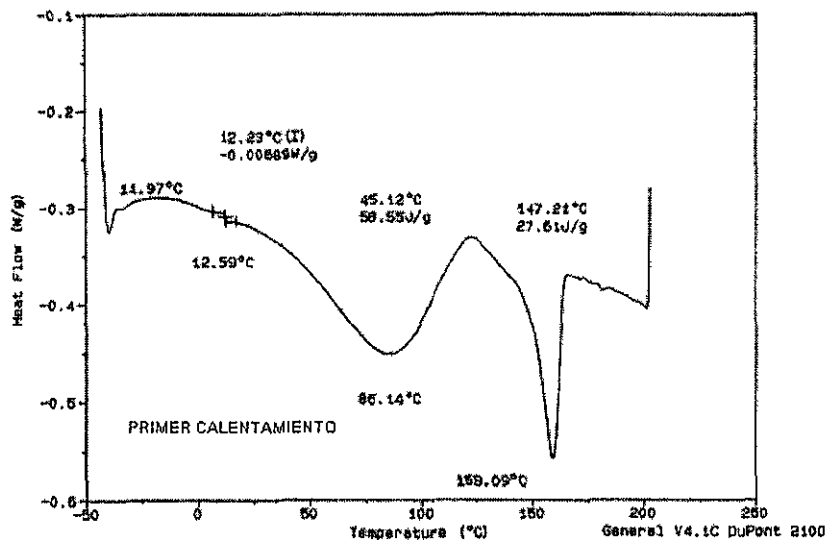


Figura 6.5.13-A

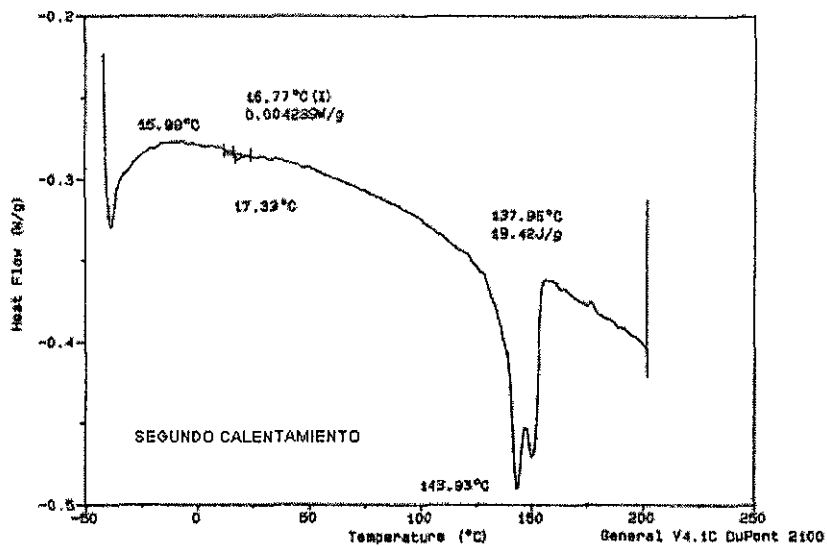


Figura 6.5.13-B

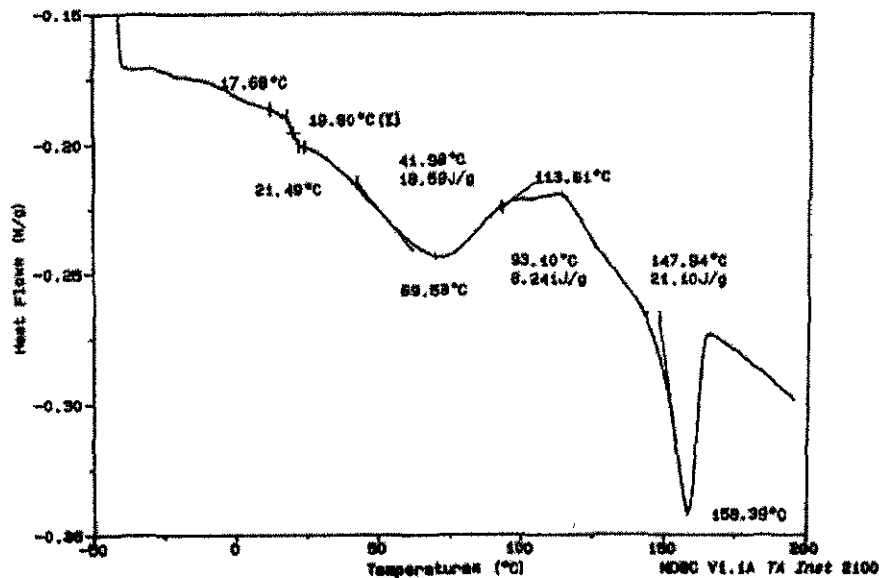


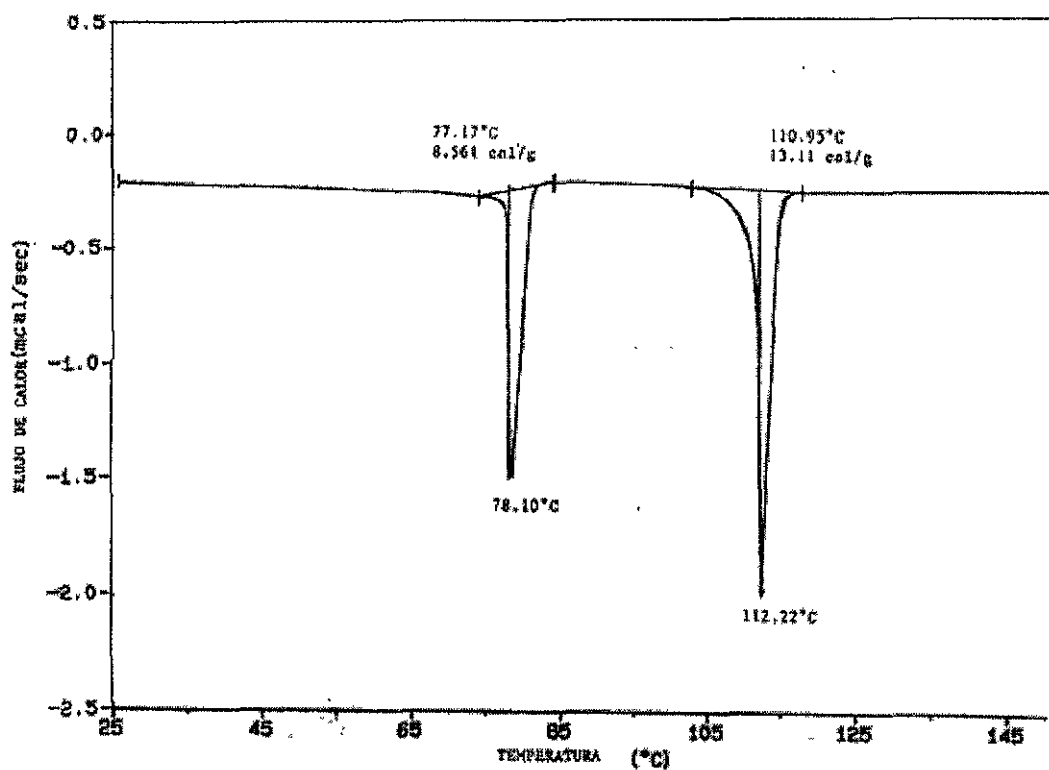
Figura 6.5.13-C

Figura 6.6.13-A primer calentamiento de la sal polimérica a 5 °C/min, se observa una $T_g = 12.59$ °C, una pequeña endoterma la endoterma ancha a 86 °C coincide con la T_m del cristal líquido y con lo que se ha encontrado en otros sistemas que podrá ser un rearrreglo cristalino o separación de la sal del cristal líquido y el copolímero de injerto, como en los casos anteriores una disminución de T_m del PP cristalino y su punto de fusión a $T = 159$ °C. Velocidad de calentamiento 5 °C/minuto.

Figura 6.6.13-B en este segundo calentamiento, se definen mejor las transiciones y se observa el desdoblamiento de mayor temperatura, el primero de los cuales a 143 °C correspondiente a la T_i del cristal líquido y una mayor temperatura de T_m del PP. No se observa el arreglo cristalino de la endoterma ancha que se observó a 86 °C en el primer calentamiento.

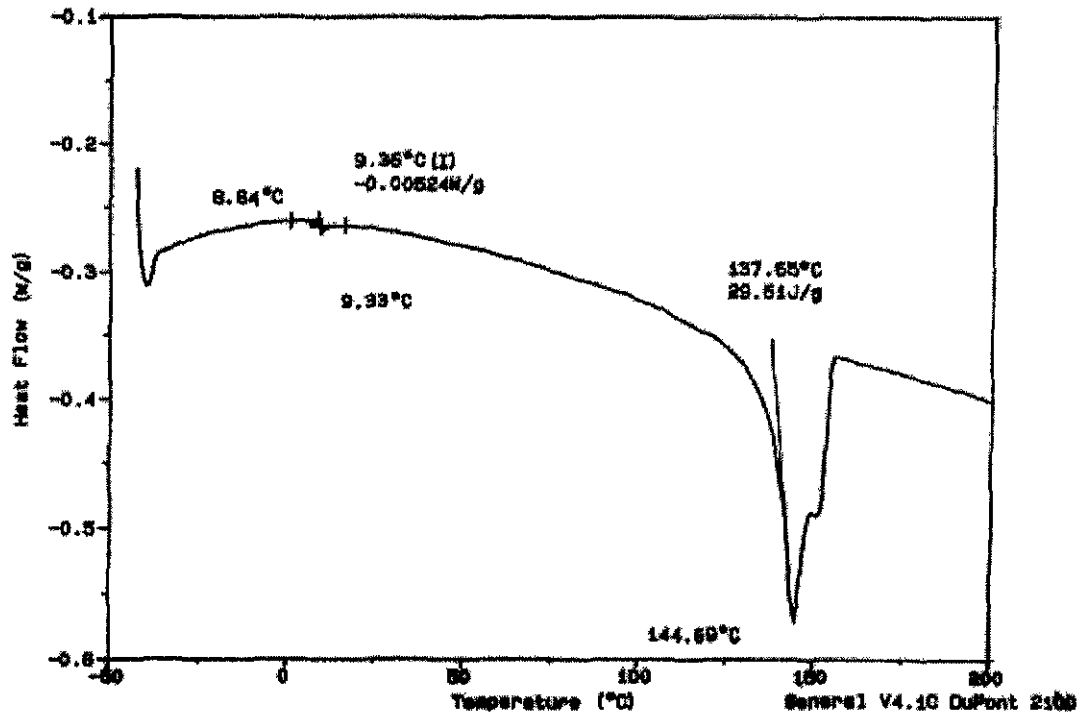
Figura 6.6.13-C por medio del DSC modulado, se observa la $T_g = 21.5$ °C del metacrilato (DMAEMA), el arreglo cristalino a 69.5 °C, y la T_m del PP.

Figura 6.6.14 Calorimetría Diferencial de Barrido del ácido-p-octinilbenzoico.



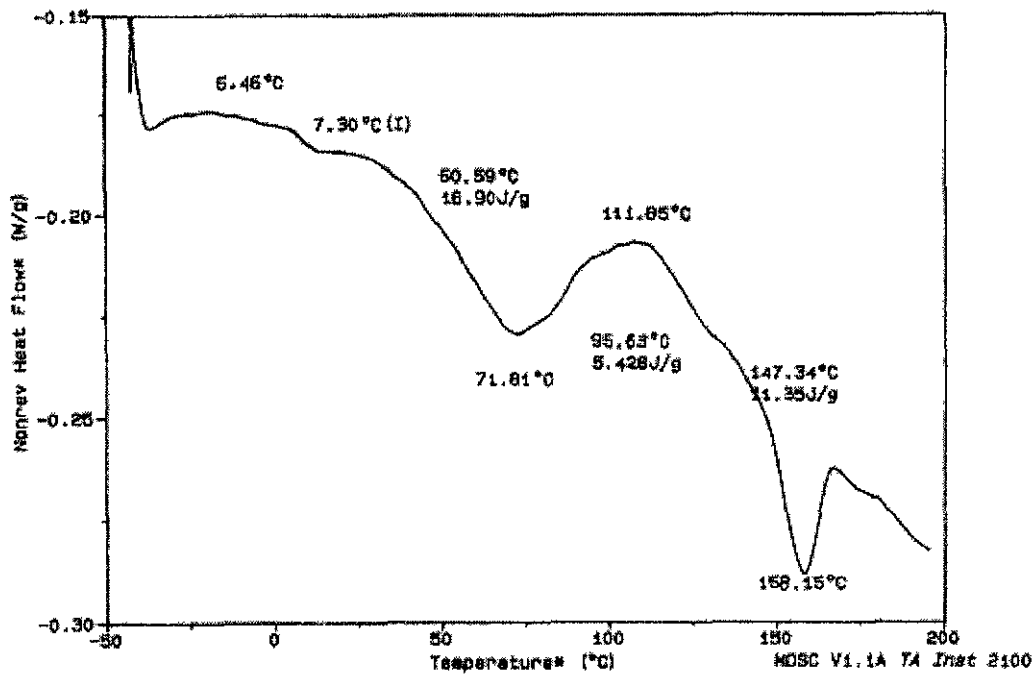
El presente termograma presenta dos endotermas, correspondiente a la fase nemática del cristal líquido, T_m a 78 °C y la T_i a 112 °C.

Figura 6.6.15-A Calorimetría Diferencial de Barrido de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-octinilbenzoico.



En un primer calentamiento presenta una T_g a 12 °C del DMAEMA y T_m a 147 °C del PP pero a menor temperatura debido a la presencia del cristal líquido, en el segundo calentamiento presenta T_g = 9.33 °C, T_m = 144.69 °C.

Figura 6.6.15-B Calorimetría Diferencial de Barrido modulado de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-octinilbenzoico.

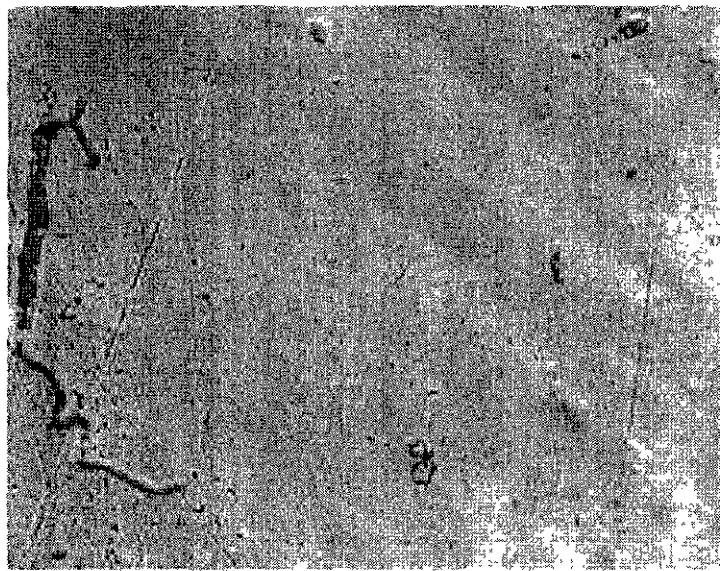


Como en los casos anteriores se observan, T_g a 7.3 °C del DMAEMA, rearrreglo cristalino a 71.81 °C y un punto de fusión (T_m) del PP a 158 °C. En todos los caso se observa disminución de la T_m del PP, un rearrreglo cristalino intermedio y solo en el caso de ácido-p-otiloxibenzoico se observa claramente la T_i del cristal líquido

Tabla de DSC de las sales poliméricas DMAEMA-g-PP con diferentes ácidos benzoicos.

| p-X-C ₆ H ₄ -COOH X: | DMAEMA-g-PP | | DSC (calentamiento) |
|---|-------------|---------|--|
| | Injerto (%) | Sal (%) | |
| PP virgen | | | T _m = 167.4 °C |
| Poli(DMAEMA) | | | T _g ≈ 20 °C |
| DMAEMA-g-PP | 130 | | T _m = 163 °C |
| C ₄ H ₉ -O | 220 | 67 | T _g = 28.24 °C T _m = 162 °C |
| C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -C≡C- | 120 | 25 | T _g = 8.13 °C T _m = 158 °C |
| C ₅ H ₁₁ -C ₆ H ₄ -C≡C- | 65 | 34 | T _g = 6.29 °C T _m = 159 °C |
| C ₆ H ₁₃ - | 100 | 47 | T _g = 36 °C T _m = 157 °C |
| C ₈ H ₁₇ -O | 65 | 15 | T _g = 21.49 °C T _m = 158 °C |
| C ₈ H ₁₇ -C≡C- | 100 | 56 | T _g = 7.3 °C T _m = 158 °C |

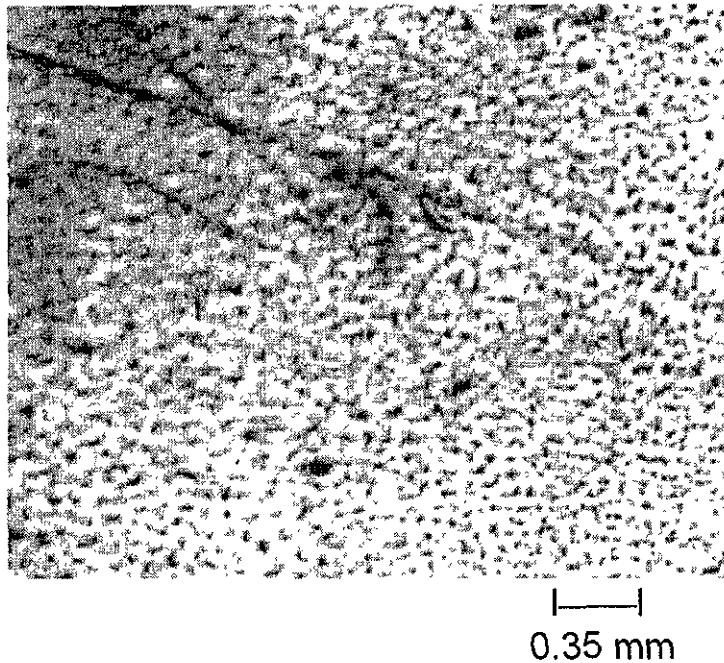
Figura 6.7.1 Microscopio de Luz Polarizada del polipropileno Virgen a 34 °C (primer calentamiento).



|—|
0.35 mm

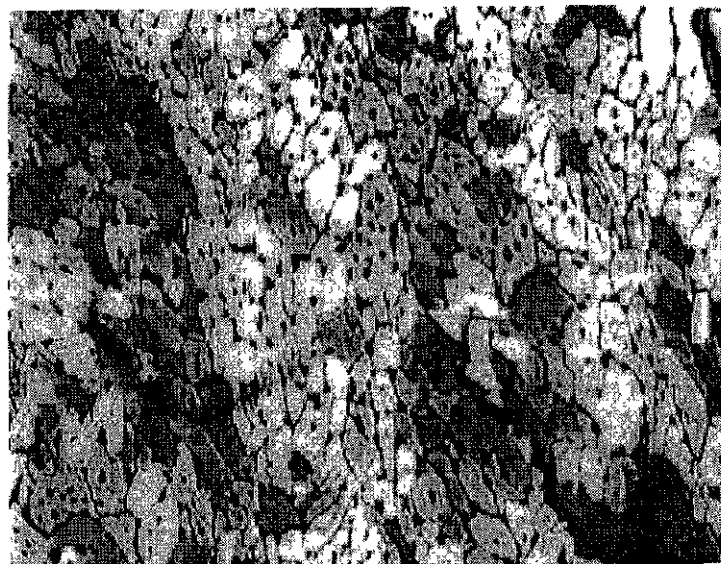
Como se puede ver el polipropileno no es birrefringente presenta una estructura definida, las rayas en la fotografía corresponden a posibles fracturas del material debido al maltrato como dobléz, rayado, etc.

Figura 6.7.2 Microscopio de Luz Polarizada del DMAEMA-g-PP, 160% de injerto, T= 33 °C (primer calentamiento).



En este caso si presenta birrefringencia, se puede observar una estructura ordenada, en la fotografía no claro, pero en el MLP se observan dos capas el fondo o parte inferior corresponde al PP y la parte superior a las cadenas injertadas del poli(DMAEMA).

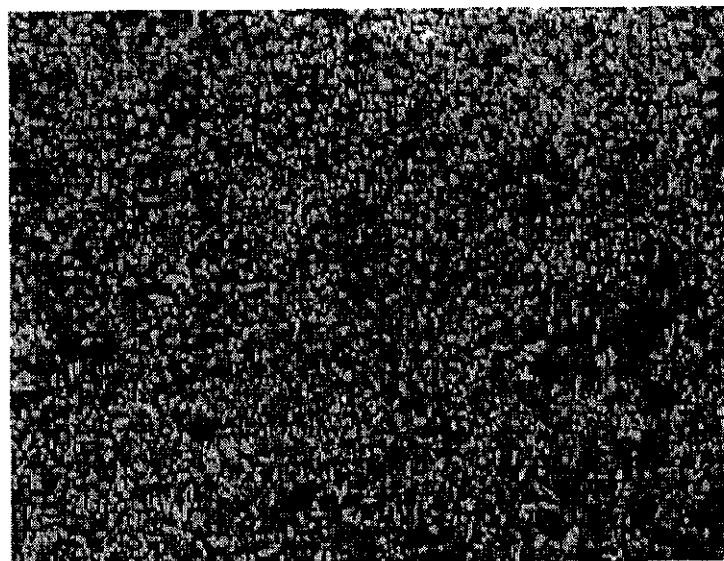
Figura 6.7.3 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-butoxibenzoico a 146 °C (primer enfriamiento).



—|—
0.35 mm

El ácido-p-butoxibenzoico presenta características de cristal líquido es birrefringente, presenta cristales coloridos a temperaturas cercanas al punto de fusión, los cristales son más luminosos, la mesofase tiene un rango muy pequeño de 147 a 151 °C en el que cambian los colores y a 151 °C su temperatura isocrítica con el obscurecimiento del material; en un 2º calentamiento se observan los mismos cambios

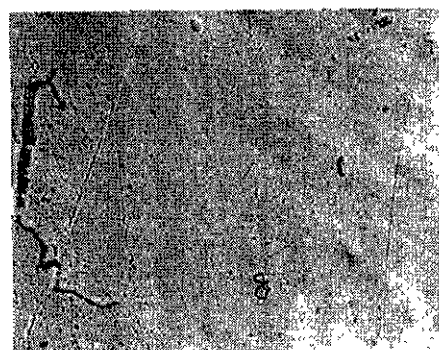
Figura 6.7.4 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-butoxibenzoico a 130 °C, 220% de injerto y 67 % de sal (primer calentamiento).



—|—|
0.35 mm



ácido -p-butoxibenzoico

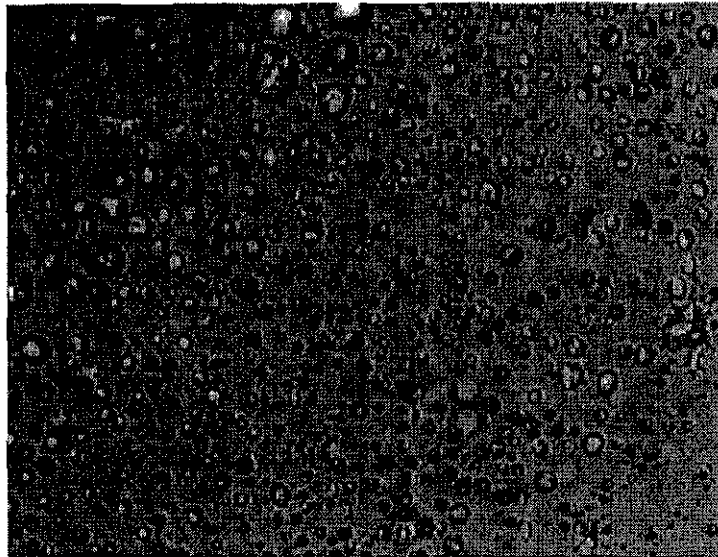


PP virgen

La sal polimérica a temperatura ambiente es birrefringente, a $T= 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa movilidad de los cristales, a temperatura de 130 a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparición de microcristales, después una película homogénea y colorida, a temperatura de $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ obscurecimiento, a $T= 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambio de color azul, rosa, naranja y verde, $T= 164\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presenta el punto de fusión del PP. Al enfriar retoma sus colores originales.

La temperatura isotópica T_i del cristal líquido sucede al mismo tiempo que la temperatura de fusión del PP en el cual se observan los diferentes cambios de color aún sin injerto.

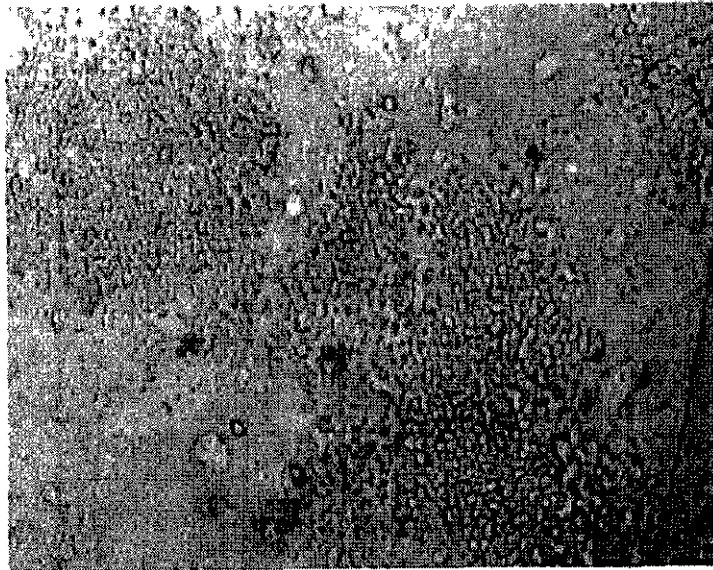
Figura 6.7.5 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-butitolan-p'-benzoico a 240 °C (primer calentamiento).



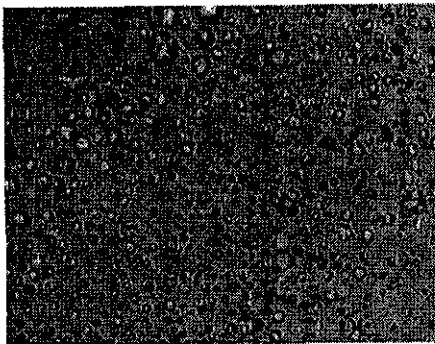
—|
0.35 mm

El ácido-p-butitolan-p'-benzoico a temperatura ambiente es birrefringente, a $T= 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparición de pequeños cristales, a $T= 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ cristales en forma de aguja, a $T= 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ cristales oscuros (negros), a $T= 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ fusión total y aparición de cristales en forma de esfera. Se enfría el material y se calienta por segunda vez, a $T= 206\text{ }^{\circ}\text{C}$ incrementa el colorido original y la superficie es homogénea, a $T= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia la fusión, a $T= 222\text{ }^{\circ}\text{C}$ funde completamente, a $T= 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ cristales en forma de esfera, a $T= 265\text{ }^{\circ}\text{C}$ movilidad de cristales, a $T= 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ fusión (superficie negra). En el segundo enfriamiento también retoma el colorido original. Este cristal líquido presenta su mesofases en el rango de temperatura de 220 a 270 °C, el cual coincide con el obtenido mediante DSC.

Figura 6.7.6 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-butiltolan-p'-benzoico a 135 °C (segundo calentamiento), 120% de injerto y 25 % de sal.



0.35 mm

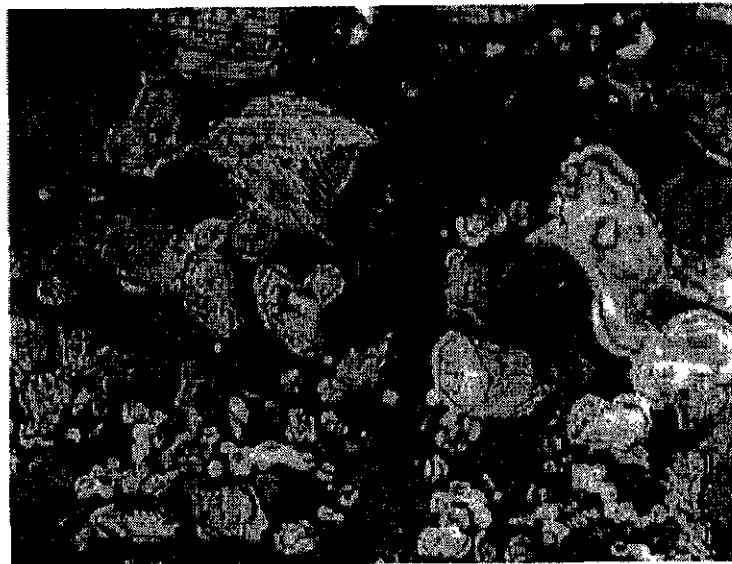


ácido-p-butiltolan-p'-benzoico

La sal polimérica a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta pequeños microcristales, a temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin cambios sin embargo en el DSC se observa una transición a $74.29\text{ }^{\circ}\text{C}$, a $T = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia la movilidad del copolímero DMAEMA-g-PP, a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ incremento

de microcristales, a $T = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$ color café, a $T = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$ funde completamente el PP y los cristales sin fundir (funden a $219\text{ }^{\circ}\text{C}$) miscibles en el, forman un líquido color café. Se enfría la película y se observa un cambio en forma de pequeños cristales.

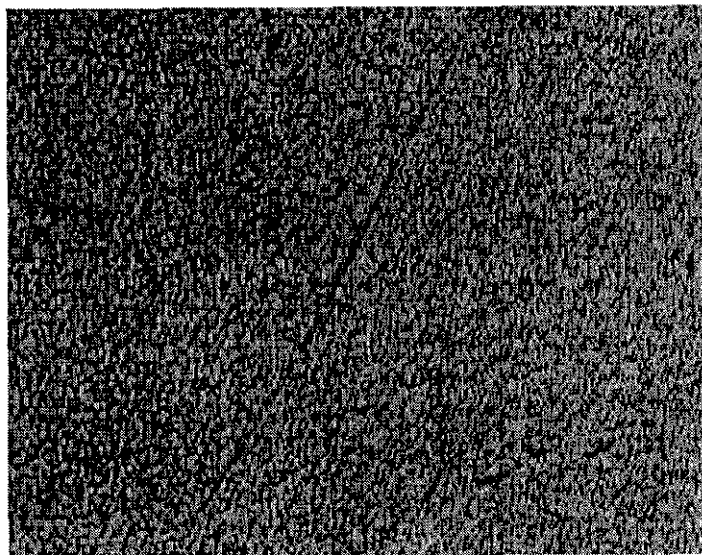
Figura 6.7.7 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico a 140 °C (segundo calentamiento).



0.35 mm

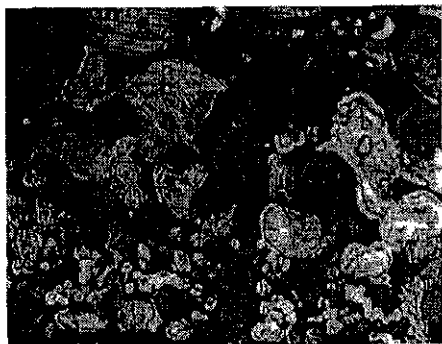
El ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico presenta una estructura cristalina birrefringente, a $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta cristales coloridos, $T = 206\text{ }^{\circ}\text{C}$ pequeños cambios cristalinos, cristales en forma de aguja de la forma nemática, a $T = 214\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia la fusión, cambios constantes de movilidad, $T = 269\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambios de color, $T = 276\text{ }^{\circ}\text{C}$ pantalla negra y termino de la mesofase. Enfriamiento, $T = 269\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambia en forma de esferas, $T = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambia de café a los colores a rojo, verde, azul, amarillo.

Figura 6.7.8 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico a 50 °C, 65% de injerto, 34% de sal (primer calentamiento).



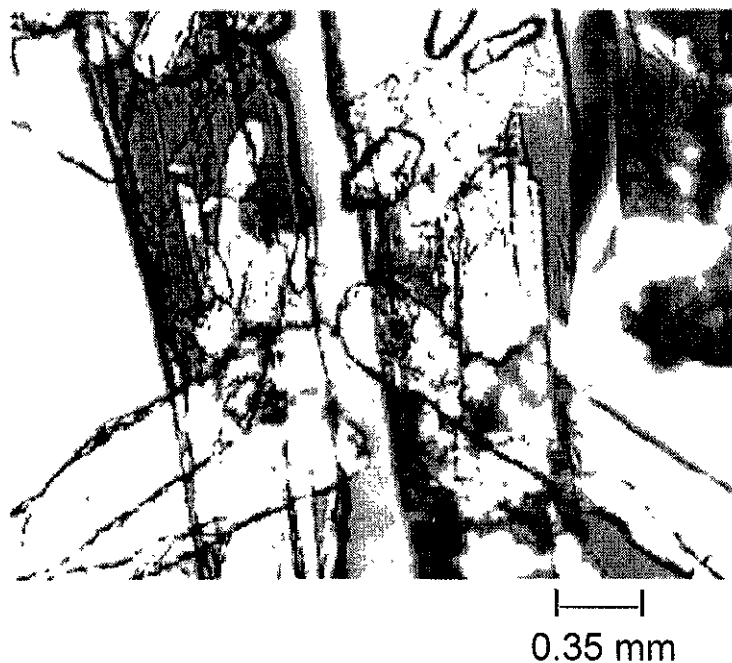
—|
0.35 mm

La sal polimérica tiene una estructura birrefringente homogénea, a temperatura de 24 °C hay bastantes cristales, a T= 70 °C sin cambios, a T= 157 °C inicia el punto de fusión de la fase esméctica del CL y corresponde también el punto de fusión del PP, a T= 168 °C termina el punto de fusión, cambio de color de azul verde a naranja, amarillo y rojo.

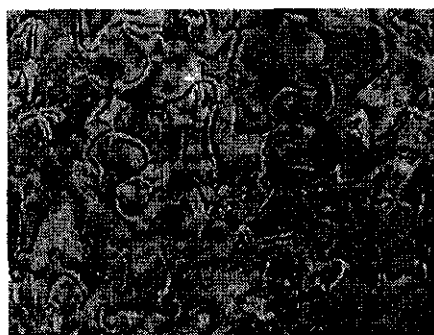


ácido-p-pentiltolan-p'-benzoico

Figura 6.7.9 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-hexilbenzoico a 25 °C.

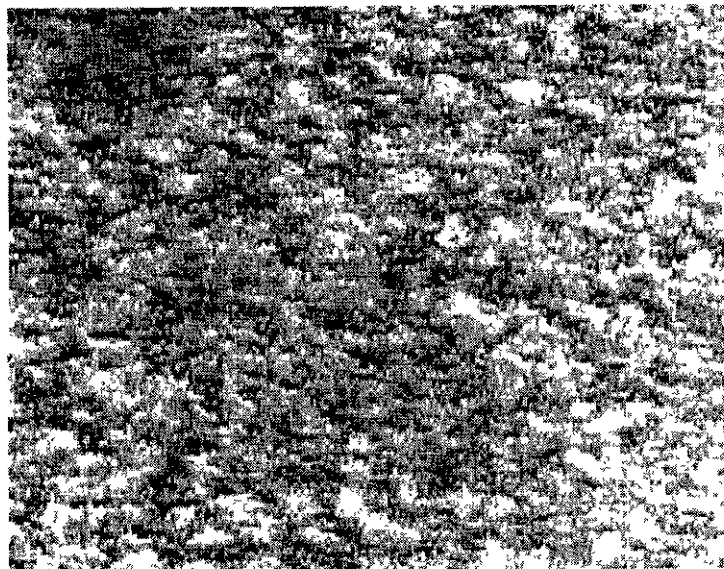


El ácido-p-hexilbenzoico presenta una estructura característica de un cristal; es decir presenta birrefringencia, a $T=96\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia el punto de fusión y la fase nemática del CL, a $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta colores azul y ros, $T=108\text{ }^{\circ}\text{C}$ color café oscuro, $T=111$ a $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ fusión total y pantalla negra, pero al enfriar retoma el colorido y la estructura original.



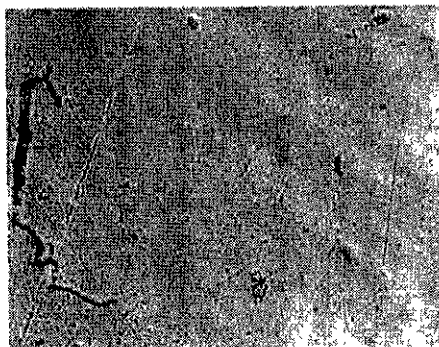
ácido-p-hexilbenzoico a $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (primer enfriamiento)

Figura 6.7.10 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-hexilbenzoico, 100% de injerto, 47% de sal (primer calenamiento).



0.35 mm

En este caso lo que se observa es una superficie ordenada, pero al mismo tiempo diferente con respecto al cristal líquido sólo y al copolímero de injerto. A $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ cristales pequeños, es inicia la fusión del CL, a $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia la fusión del PP, cambio de color verde a azul cielo, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ morado y punto de fusión.

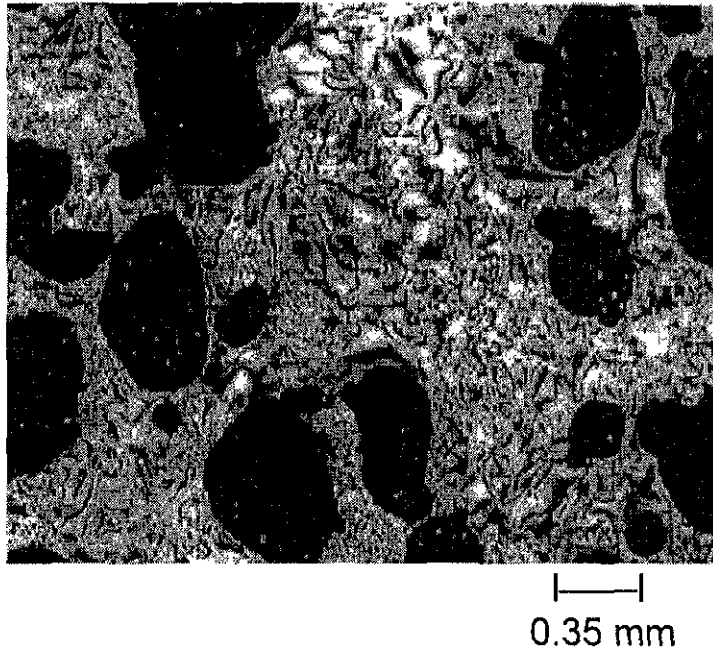


PP virgen



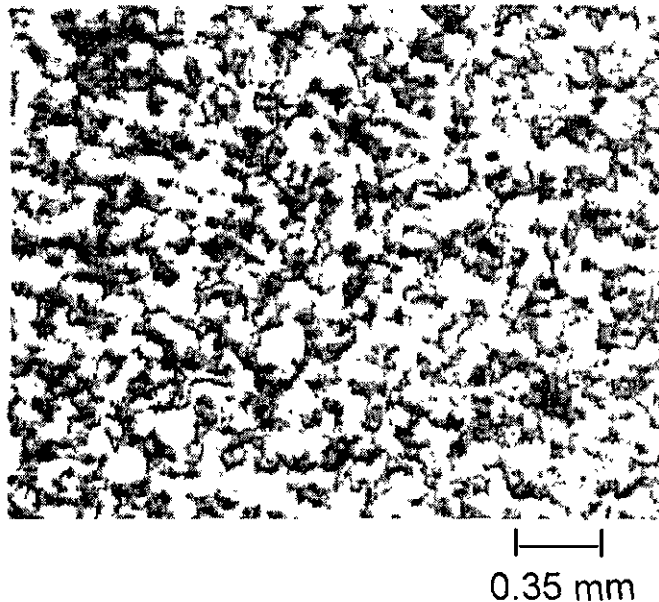
ácido-p-hexilbenzoico

Figura 6.7.11 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-octilozibenzoico, $T= 136\text{ }^{\circ}\text{C}$ (segundo calentamiento)



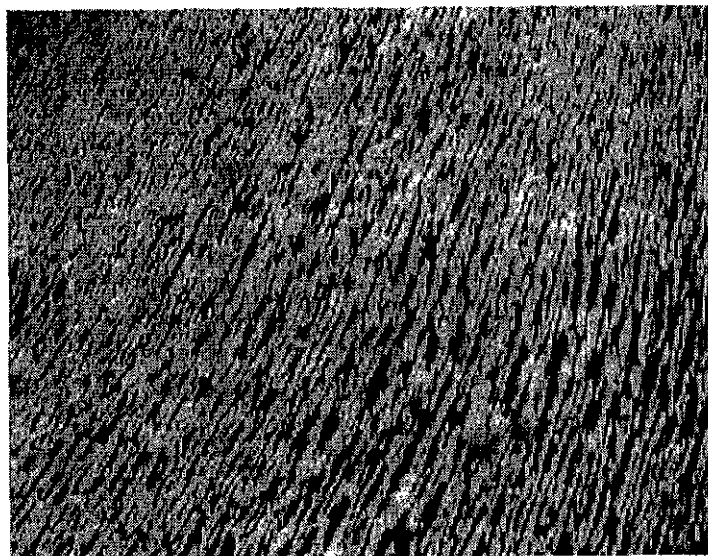
Material birrefringente, $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ cristales en forma de aguja, $T= 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ reacomodo de cristales, movilidad, y a la temperatura de $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia su punto de fusión correspondiente al cristal líquido y película colorida, a temperatura de $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambio a fase nemática, abundancia de microcristales y a $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ llegamos a la temperatura isotrópica del cristal líquido y fusión de los microcristales.

Figura 6.7.12 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-octiloxilbenzoico a 100 °C, 65% de injerto, 15% de sal (segundo enfriamiento).



La fotografía muestra una superficie ordenada; dependiendo del porcentaje de injerto y sal cambia un poco el tamaño de las cadenas, es decir a mayor injerto las cadenas del sistema se observan estructuras más pequeñas a 23 °C observamos la estructura birrefringente la cual permanece constante hasta la temperatura de fusión del PP la cual inicia a 157 °C y va cambiando de color azul a 157 °C, morado a 162 °C, anaranjado a 163 °C, amarillo a 166 °C y fusión completa a 168 °C; no se observan cambios aparentes en el CL como si fuera una estructura congelada hasta la fusión del PP, sin embargo la estructura original es reversible.

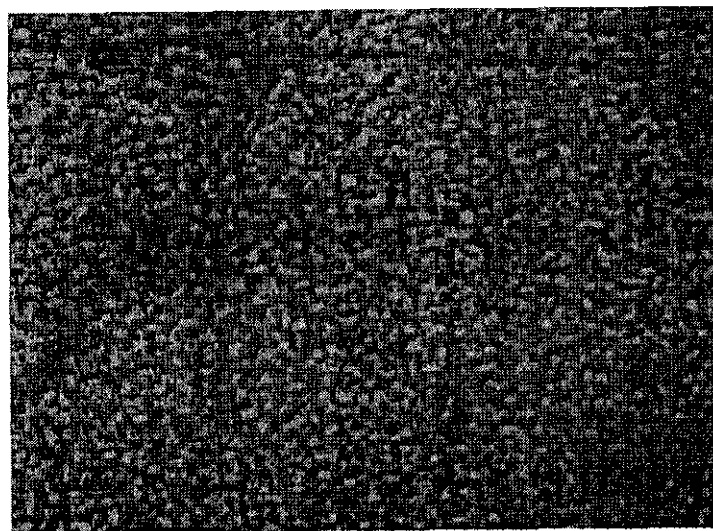
Figura 6.7.13 Microscopio de Luz Polarizada del ácido-p-octinilbenzoico, $T = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ (segundo calentamiento).



—|—|
0.35 mm

A temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ el cristal es birrefringente, a temperatura de $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia la mesofase y en el rango de 112 a $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ termino de la mesofase y el punto de fusión. Primer enfriamiento cambia inmediatamente, a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ hay un ordenamiento de cristales, en un segundo calentamiento a $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observan cristales en forma de aguja como en la fotografía.

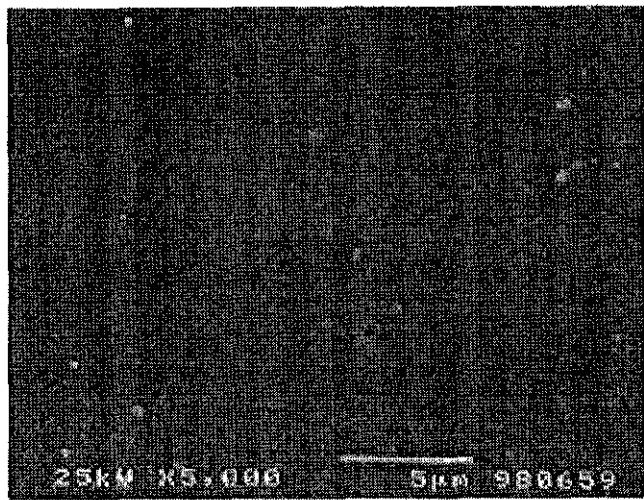
Figura 6.7.14 Microscopio de Luz Polarizada de la sal polimérica DMAEMA-g-PP con ácido-p-octinilbenzoico,, 100% de injerto, 56% de sal (primer calentamiento).



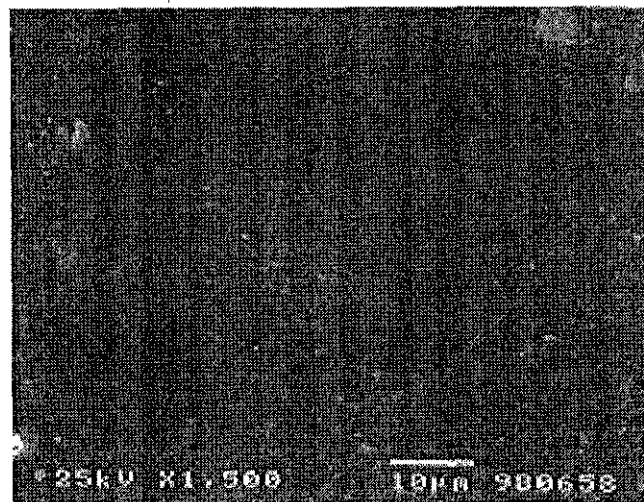
—|
0.35 mm

La sal polimérica a temperatura de 25 °C es birrefringente la estructura permanece congelada hasta la fusión del PP el cual inicia los cambios de color a 166 °C pasando de verde, al azul y al rojo, a 176 °C de rojo a azul, a 177 °C naranja, y finalmente a 181 °C fusión completa del sistema sin ninguna orientación.

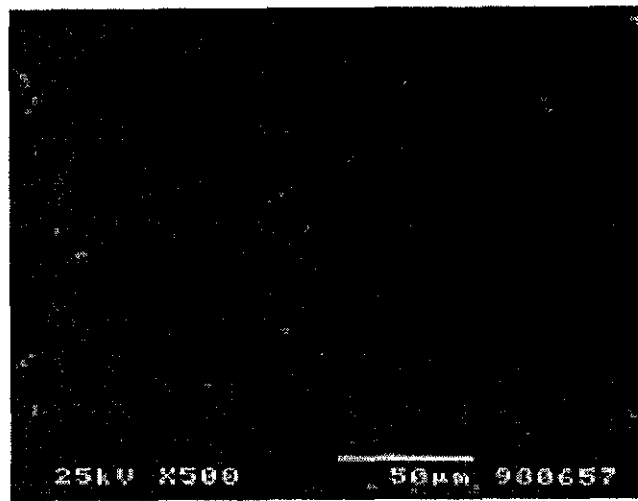
Figura 6.8.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del PP virgen



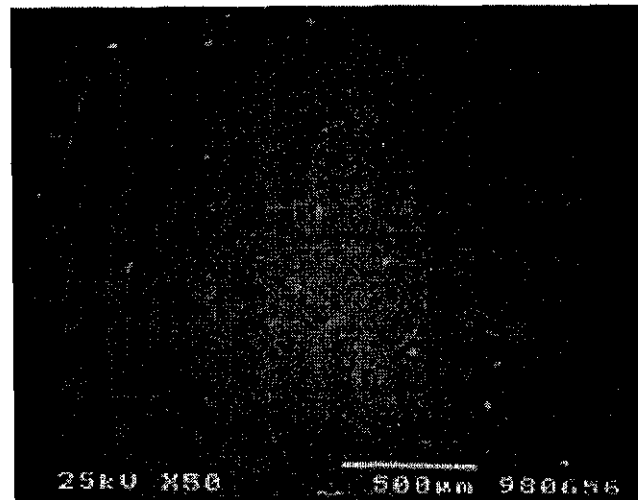
PP virgen



PP virgen



PP virgen



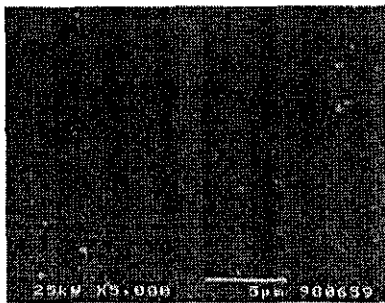
PP virgen

En las cuatro tomografías realizadas a diferentes escalas se observa una superficie lisa y homogénea, las rayas corresponden a posibles fracturas del material.

Figura 6.8.2 Microscopio Electrónico de Barrido del DMAEMA-g-PP
105% de injerto.



La tomografía correspondiente al copolímero de injerto es diferente comparada con la del PP; esto se debe a las pequeñas esferas injertadas del poli(DMAEMA).

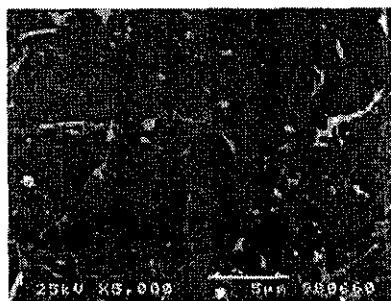


PP virgen

Figura 6.8.3 Microscopio Electrónico de Barrido de la sal polimérica de DMAEMA-g-PP con ácido-p-hexilbenzoico, 100% de injerto y 47% de sal.



En la tomografía de la sal polimérica podemos observar un ligero incremento en las esferas, esto es debido a que la molécula final es un poco más grande (comparada con la del sistema DMAEMA-g-PP), además es evidente el cambio las tomografías al ir modificando el PP virgen y el injerto.



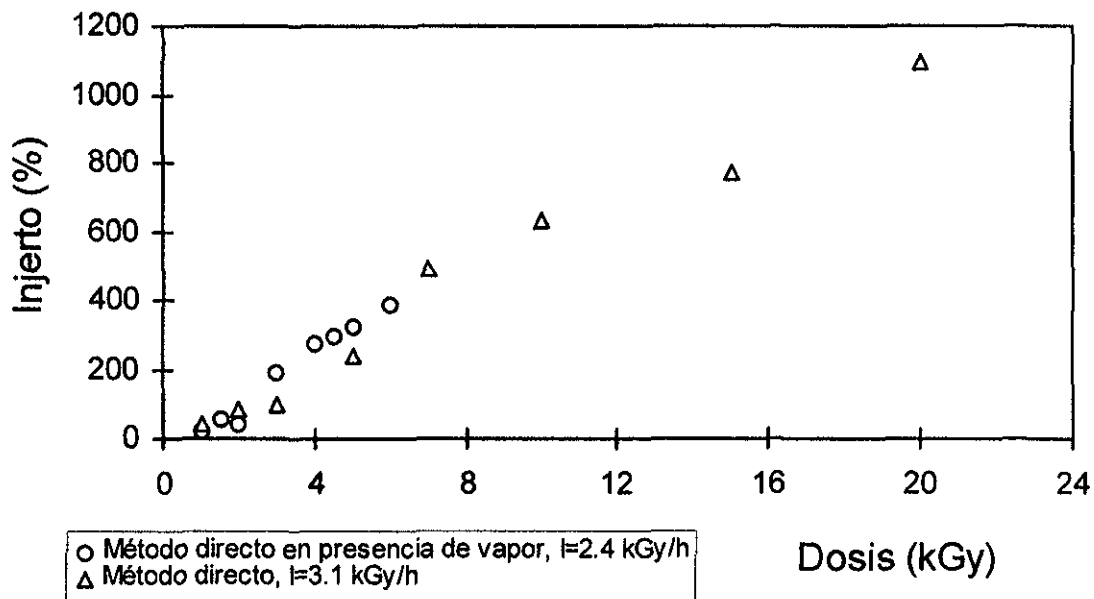
DMAEMA-g-PP 105%

CAPITULO VII

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS
VIA COVALENTE

Fig. 7.1.1 Injerto de cloruro de acrililo en polipropileno en función de la dosis por diferentes métodos de irradiación, esterificación con metanol. a) Método directo en presencia de vapor (100% de monómero), b) Método directo (70% de monómero en tolueno).

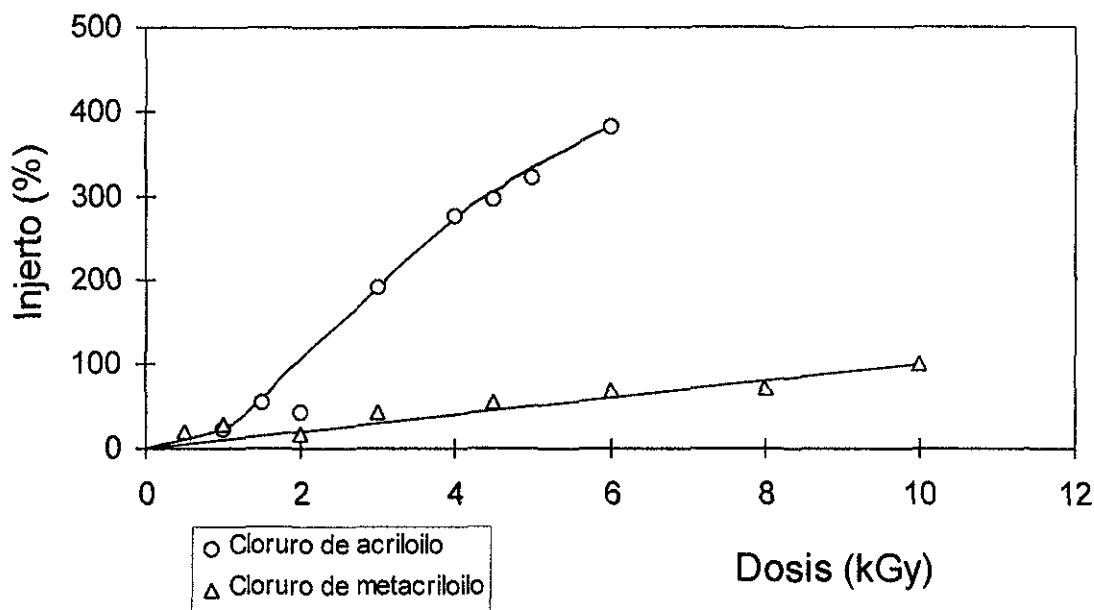


En esta gráfica se observa que tanto el método de irradiación directa como el de irradiación directa en presencia de vapor, presentan una cinética de injerto similar; en ambos casos se observa que a medida que se incrementa la dosis de irradiación, se incrementa el porcentaje de injerto.

No se continuó a dosis mayores de 20 kGy debido a que se obtuvo el porciento deseado (100%) y arriba de esta dosis hay formación de homopolímero, y en el caso del método directo el homopolímero formado precipita en el disolvente.

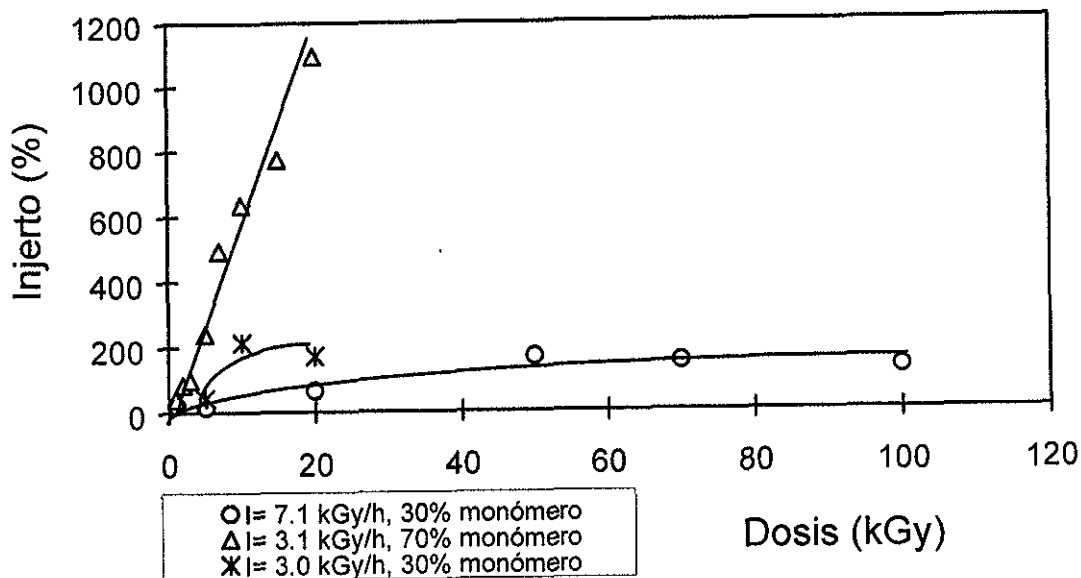
En el caso del método directo las películas son heterogéneas, sin embargo en el caso del método de vapor las películas son homogéneas, lo cual indica que es mejor emplear en método de irradiación directa en presencia de vapor del monómero.

Fig. 7.1.2 Injerto de cloruro de acrililo y metacrililo en polipropileno en función de la dosis, método de irradiación directa en presencia de vapor, esterificación con metanol, $I = 2.4 \text{ kGy/h}$.



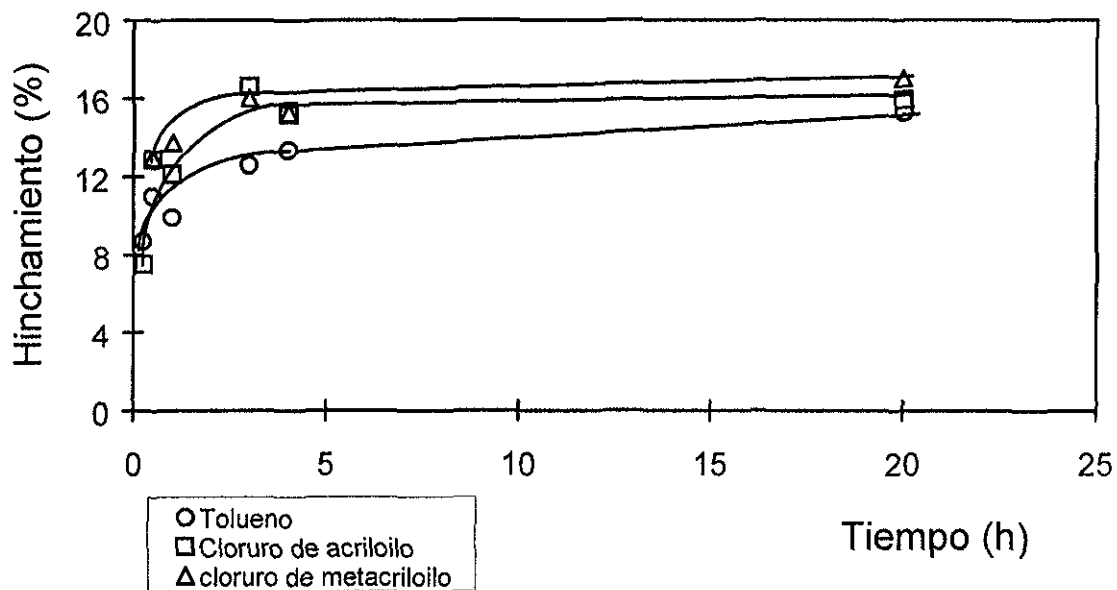
En esta gráfica se tiene el injerto por el método de irradiación directa en presencia de vapor, se observa que es mayor el porcentaje de injerto para el caso de cloruro de acrililo comparado con el cloruro de metacrililo; esto puede deberse a que la presencia del grupo meta tiene un impedimento estérico en el crecimiento de las cadenas injertadas y a una reactividad de polimerización menor de este último.

Fig. 7.1.3 Injerto de cloruro de acrililo en polipropileno en función de la dosis, método de irradiación directa en presencia de vapor, esterificación con metanol.



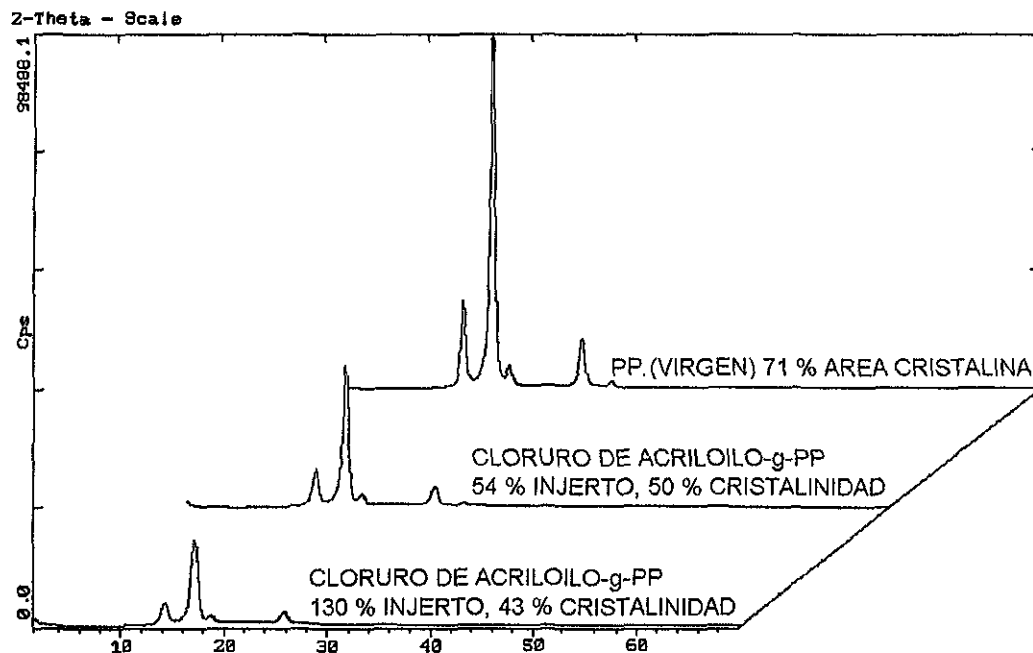
En esta gráfica se observa que la intensidad (I) no es un factor determinante, sino la concentración del monómero, a concentraciones de 30% de monómero este precipita en el disolvente, pero a mayor concentración de monómero, no hay precipitación del homopolímero en formación la presión de vapor es constante.

Figura 7.2.1 Hinchamiento de polipropileno a 25 °C, en función del tiempo



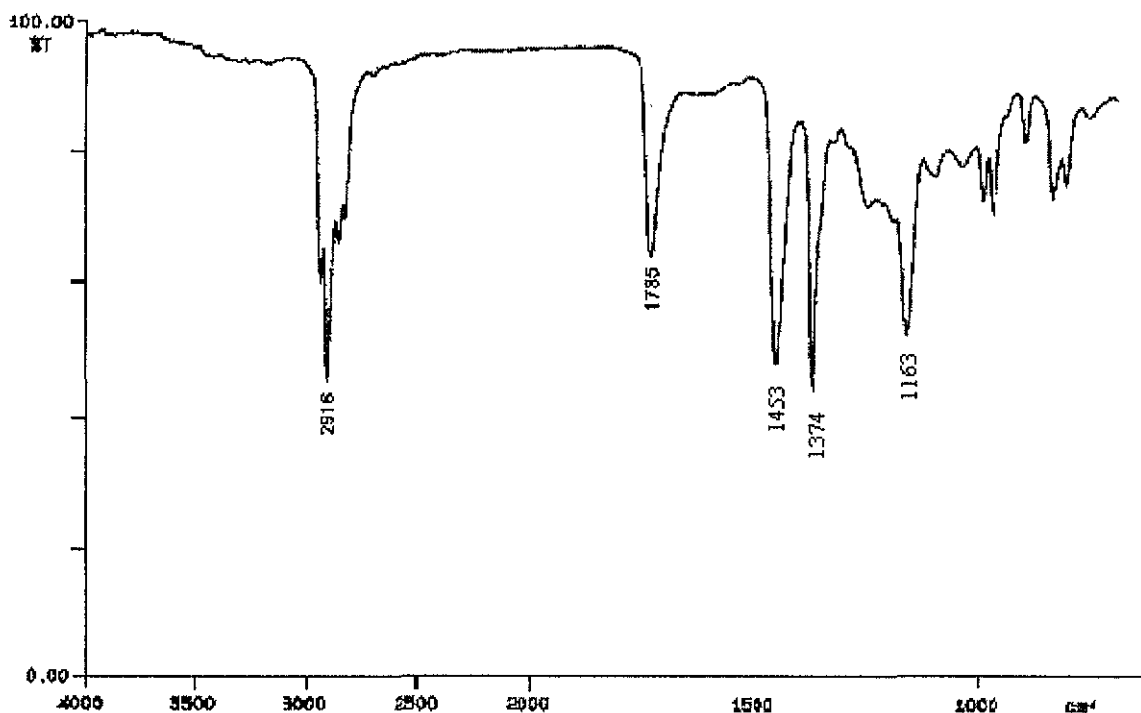
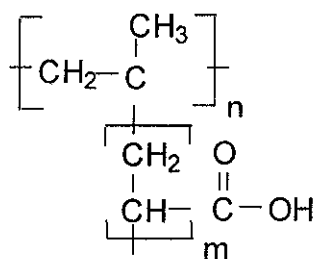
Esta gráfica se realizó con la finalidad de ayudar en la explicación del comportamiento del injerto de cloruro de metacrililo; para ello se realizaron pruebas de hinchamiento, se observa que el hinchamiento con tolueno es menor que el de los monómeros. También se puede ver que el hinchamiento de ambos monómeros cae en el mismo intervalo, por lo que se confirma el bajo porcentaje de injerto del cloruro de metacrililo, debido a la presencia del grupo meta (CH_3) y no debido al hinchamiento (ya que los tres casos el hinchamiento es similar); por tanto a la difusión del monómero en el polímero.

Figura 7.3.1 Difractograma de rayos-X del injerto de cloruro de acrilóilo en polipropileno.



Los espectros de difracción de rayos-X correspondientes al estudio del injerto de cloruro de acrilóilo en PP indican que el PP virgen presenta una área cristalina de 71% y al incrementar el porcentaje de injerto de cloruro de acrilóilo disminuye el área cristalina, con lo cual se confirma que se tiene una película de polipropileno injertada con cloruro de acrilóilo. PP (virgen), 54% de injerto y 130% de injerto presentan una área cristalina de 71%, 42% y 23% respectivamente (41, 46).

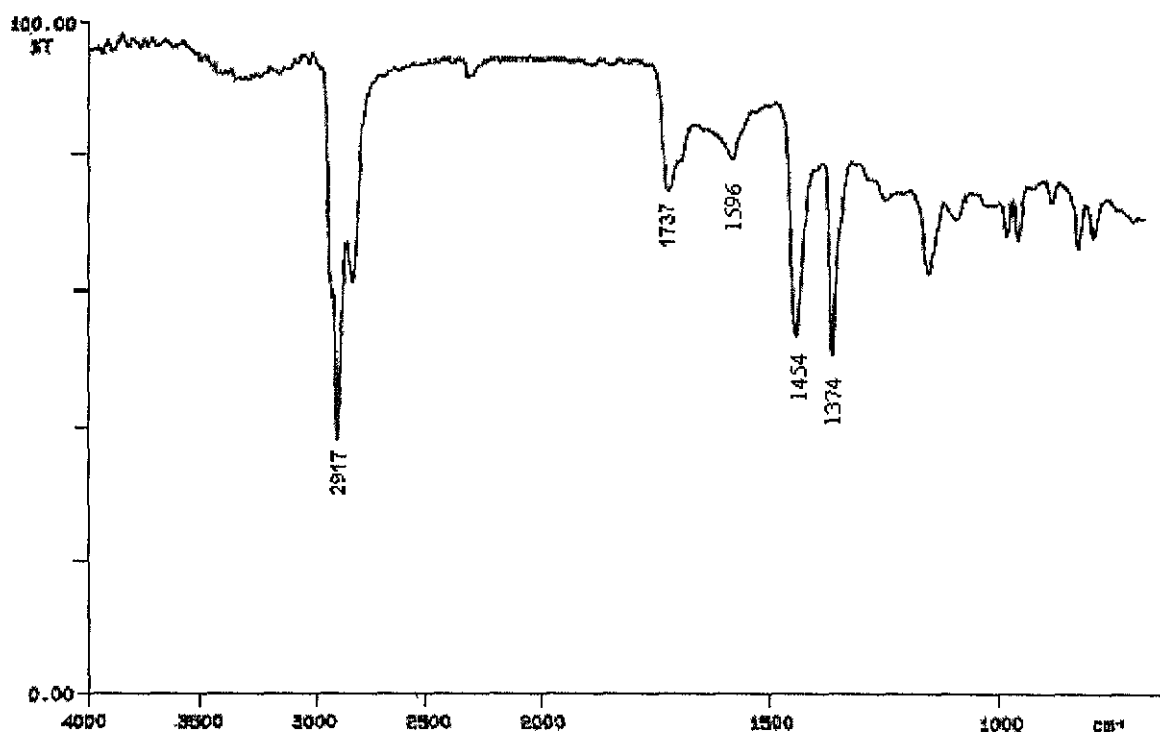
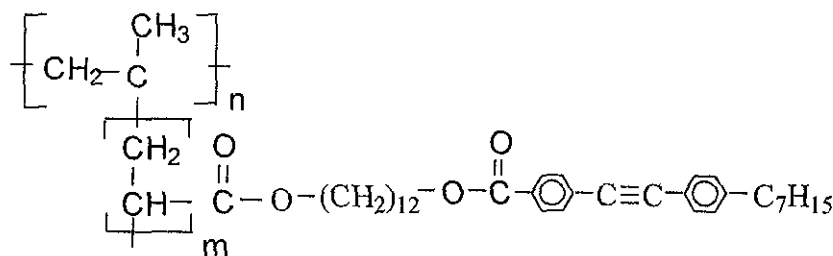
Figura 7.4.1 Espectro de Infrarrojo del copolímero de injerto de cloruro de acrililo con PP, esterificado con metanol, 40% de injerto



Espectro de infrarrojo del copolímero de injerto de cloruro de acrililo en polipropileno, presenta longitudes de onda a 2916 cm^{-1} correspondiente a CH_2 , CH_3 y 1735 cm^{-1} del $\text{C}=\text{O}$ del acrilato.

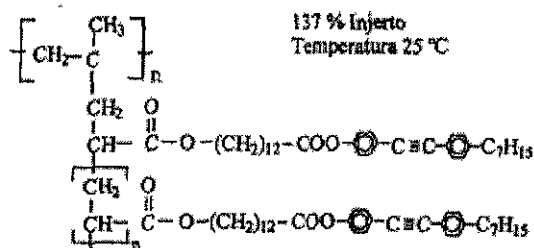
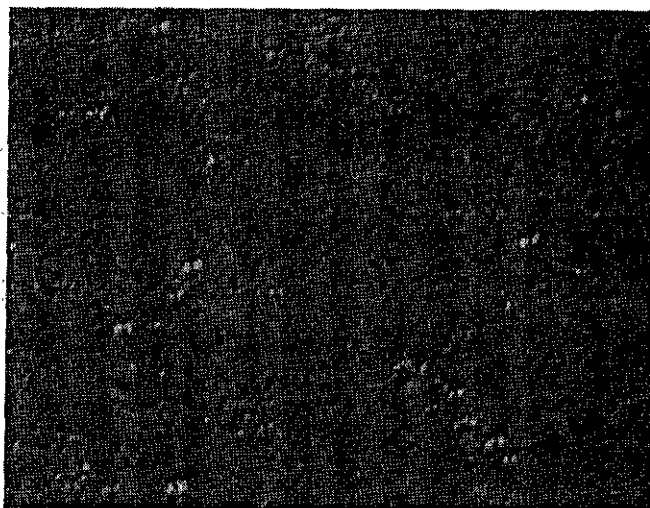
Figura 7.4.2 Espectro de Infrarrojo del sistema cloruro de acrililo-g-polipropileno, esterificado con:

$\text{OH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{15}$, 137% de injerto.



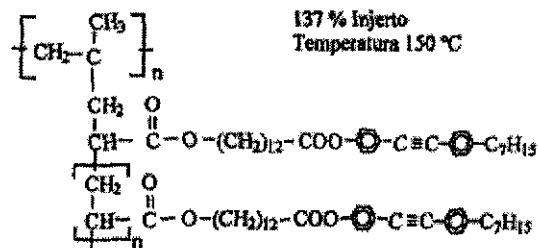
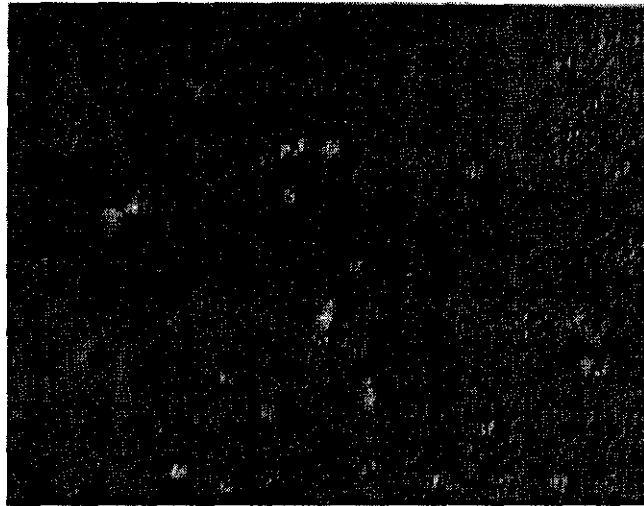
El espectro del injerto de un cristal líquido derivado de acrilato en polipropileno, presenta picos a longitudes de onda en 2917 cm^{-1} de CH_2 y CH_3 , 1737 cm^{-1} del $\text{C}=\text{O}$ del cristal líquido injertado en el sistema, no se puede observar la banda correspondiente a $\text{C}\equiv\text{C}$, también se observa que no hay banda apreciable de OH que podría ser debida al cristal líquido o a la hidrólisis del cloruro de acrililo sin esterificar.

Figura 7.5.1 Microscopio de Luz Polarizada del copolímero cloruro de acrililo-g-PP, esterificado con:
 $\text{OH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{15}$



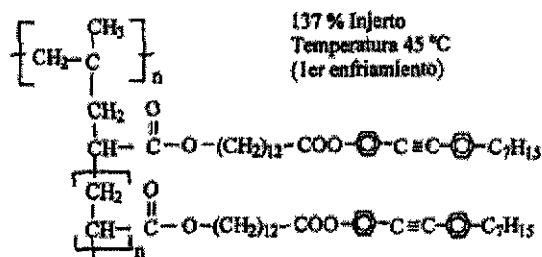
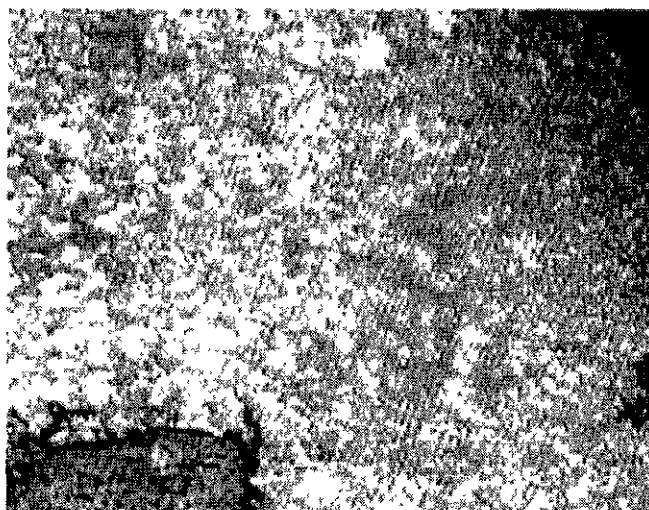
Podemos observar que el cristal líquido polimérico a temperatura ambiente ($T = 25\text{ °C}$) es birrefringente, y presenta puntos luminosos esparcidos en la matriz polimérica.

Figura 7.5.2 Microscopio de Luz Polarizada del copolímero cloruro de acrililo-g-PP, esterificado con:
 $\text{OH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{15}$



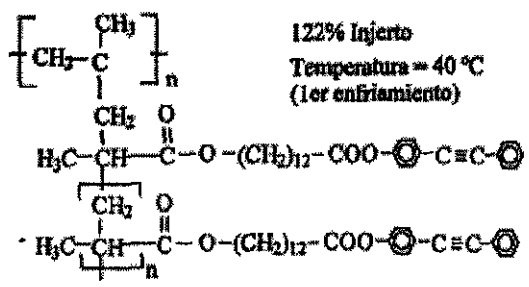
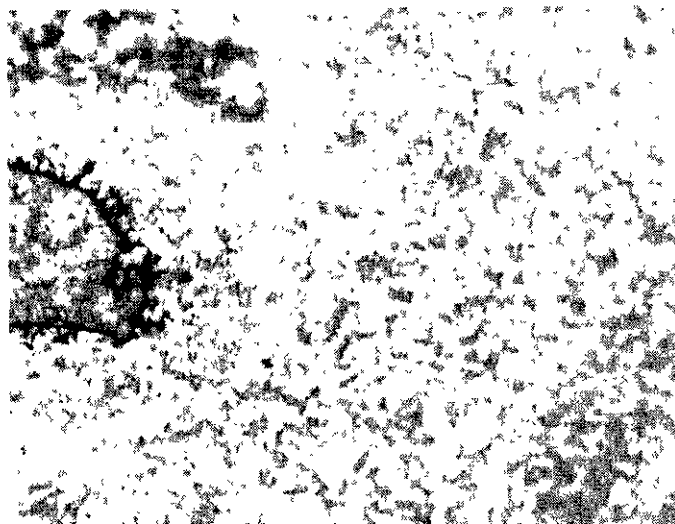
En esta fotografía se puede observar que al incrementar la temperatura ($T= 150\text{ }^\circ\text{C}$), incrementa la luminosidad y tamaño de la zona cristalina.

Figura 7.5.3 Microscopio de Luz Polarizada del copolímero cloruro de acrililo-g-PP, esterificado con:



Después de someter la película del cristal líquido polimérico, a un primer calentamiento y posterior enfriamiento ($T = 45\text{ }^\circ\text{C}$), se observa una estructura birrefringente más homogénea, debido a un reacondo y mayor orientación en el sistema.

Figura 7.5.4 Microscopio de Luz Polarizada del copolímero cloruro de metacrililo-g-PP, esterificado con:
 $\text{OH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$



En este caso se puede mencionar que hay un cierto ordenamiento y birrefringencia, menor al caso anterior en el que se tiene una cadena alquímica mayor que mejora las propiedades del cristal líquido.

CAPITULO VIII
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se obtuvo la formación de sales de copolímero de injerto con compuestos mesógenos y de injerto de acrilatos con su grupo mesógeno en una matriz polimérica de PP, así como las condiciones óptimas para la síntesis de estos.

En el caso de **los cristales líquidos poliméricos en forma de sal**, se realizó el injerto de DMAEMA-g-PP por el método de preirradiación, las condiciones óptimas encontradas son: concentración de 60% de monómero y 40 % de disolvente (benceno), dosis de preirradiación de 250 kGy, temperatura de reacción de 65 °C; obteniéndose injertos que van desde 40 a 400 % (porcentaje en peso), dependiendo del tiempo de reacción comprendido entre 1 y 15 horas. Una vez obtenido el injerto se realizó la formación de sal, con 6 diferentes cristales líquidos derivados de ácido benzoico (p-benzoicos, p-alquiltolan, p-alquiniil), logrando satisfactoriamente la formación de sales poliméricas en copolímeros de injerto; en este caso se logró la formación de un 15 a 60 % de sal (porcentaje en mol), dependiendo del porcentaje del injerto en el copolímero y el cristal líquido empleado.

Por lo que respecta a la caracterización podemos decir que por **Infrarrojo** se ve la presencia del C=O del acrilato en el DMAEMA-g-PP en 1720 cm^{-1} , en el cristal líquido el C=O se encuentra a 1680 cm^{-1} y el cristal líquido polimérico se observa la señal a 1720 cm^{-1} , pero la longitud de onda a 1680 cm^{-1} del C=O del cristal líquido donde se lleva a cabo la interacción disminuye considerablemente y se traslapa por algún corrimiento; con lo anterior se puede decir que si hay formación de sal, así como también desaparece la banda correspondiente a la formación del dímero en los ácidos benzoicos.

La **Difracción de Rayos-X** indica que al incrementar el porcentaje de injerto disminuye la cristalinidad.

Por **Calorimetría Diferencial de Barrido** (DSC) se puede ver un punto de fusión del PP virgen a 167 °C, un corrimiento en el punto de fusión del DMAEMA-g-PP a 164 °C y disminución de este al estar

presente el cristal líquido. Los diferentes cristales líquidos con los que se trabajó presentan varios cambios térmicos y las sales poliméricas presentan una temperatura de transición vítrea a temperatura inferior a la ambiente y en algunos sistemas se observaron las temperaturas de transición correspondientes a su mesofase; observándose en algunos casos estas transiciones sólo hasta el segundo calentamiento, lo cual nos indica que el material es un cristal líquido.

Por **Microscopio de Luz Polarizada** se puede ver que el polipropileno virgen presenta una estructura no birrefringente, anisotrópica y los derivados de ácido-p-benzoico presentan varios colores y cambios característicos de un cristal líquido en sus temperaturas de transición y las sales poliméricas presentan birrefringencia y un ordenamiento estructural, así como diversos colores, al ser sometidos a calentamiento desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión, este proceso es reversible siempre y cuando no se llegue a la temperatura de descomposición; con esta técnica además del DSC podemos decir que si se conservan las propiedades de cristal líquido en las sales poliméricas.

Por lo que respecta a **injertos derivados de acrilato en forma directa** se encontró un nuevo método para injertar un derivado de acrilato en forma sencilla; se trabajó con cloruro de acrililoilo y metacrililoilo, obteniéndose mejores resultados con el acrililoilo alcanzando injertos de 20 a 1200 % (porcentaje en peso), mientras que el metacrililoilo alcanzó solo un 100 %, esto es debido a la presencia del grupo meta. Para la síntesis se trabajó con tres métodos (preirradiación, directo y directo en fase vapor), siendo el mejor el directo en presencia de vapor ya que se lograron películas transparentes y homogéneas; con los otros métodos hubo formación de homopolímero el cual en algunos casos precipitó y el injerto fue heterogéneo. Las condiciones óptimas son como ya se mencionó método directo en presencia de vapor, 100% de monómero, intervalo de dosis de radiación 1 a 20 kGy.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. E. Bucio and G. Burillo. (1996). Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation method. *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 48, No.6, 805-810.
2. E. Bucio and G. Burillo. (1997). Radiation-grafting of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate onto polyethylene film by preirradiation method., *Polymer Bulletin* 38,587-594.
3. E. Bucio, R. Aliev and G. Burillo. (1998). Radiation grafting of dimethylaminoethylmethacrylate onto poly(propylene). *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 52, Nos. 1-6, 193-196.
4. E. Bucio and G. Burillo. (1995). Injertos inducidos por radiación de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en películas de polietileno (LDPE) por el método de preirradiación. *Memorias del XXXI Congreso Mexicano de Química; División Química de Polímeros Vol. II. Pag. 22 Mazatlán Sinaloa .*
5. G. Burillo, E. Bucio, E. Cervera and T. Ogawa. Studies on Salts of Amine-Containing Polymers with Benzoic acids. III. Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate-g-Polyethylene) with Benzoic Acids. Enviado en julio (1999) *J. of Appl. Polym. Sci.*
6. A. Chapiro (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York.
7. R. J. Woods and A. K. Pikaev (1994). *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. John Wiley & Sons, N.Y.
8. J. March; (1992), *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience.

9. W. E. Truce and P. S. Bailey; (1969), The mechanism of alcoholysis of carboxylic acid halides in the presence of triethylamine; *J. Org. Chem.*; 34, 1341.
10. J. Bellido (1986); *Macromoléculas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
11. I. Katime (1994); *Química Física Macromolecular*. Bilbao España.
12. Jenkins; *An introduction to X-ray powder diffractometry*. Philips (Eindhoven - Holland).
13. McNaughton (1975); *Calorimetría Diferencial de Barrido*. Perkin-Elmer Londres.
14. J. Morcillo (1981); *Espectroscopía Infrarroja*. Madrid España.
15. M. Navarrete y L. Cabrera (1993); *Introducción al Estudio de los Radioisótopos* Facultad de Química Edif. D. México.
16. Ma. E. Aguirre (1993); *Síntesis de Ácidos 4,4-Alquiltolan Carboxílicos y Estudios de sus Comportamientos Térmicos dentro del Poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo)*. Tesis de Maestría Facultad de Ciencias UNAM.
17. E. Bucio (1996); *Injertos de monómeros funcionales derivados de acrilato en películas de polietileno inducidos por radiación gamma*. Tesis de Maestría Facultad de Química UNAM.
18. P. Collings and M. Hird (1997); *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*.
19. P. Collings. *Liquid Crystals*. New Jersey 1990.
20. V. Y. Kabanov, R. E. Aliev and V. N. Kudryavtsev (1991). Present status and development trends of radiation-induced graft polymerization. *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 37, No.2, 175-192.

21. G. Ellinghorst, A. Niemoller, Vierkotten; (1983). Radiation Initiated grafting of polymer films, *Radiat. Phys. Chem.*; 22, No. 3-5, 635.
22. A. S. Hoffman, W. R. Gombotz, S. Venoyama, L. C. Dong and G. Schmer; (1986), Immobilization of enzymes and antibodies to radiation grafted polymers for therapeutic and diagnostic application; *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 27, No. 4, 265.
23. G. Hsiue and W. Huang; (1985), Preirradiation Grafting of Acrylic and Methacrylic Acid onto Polyethylene films: Preirradiation and Properties; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 30, 1023.
24. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi; (1982a) Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation Method. Part I.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 27, 1033.
25. I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi; (1982b) Grafted polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation Method. Part II.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 27, *ibid* pag. 1043.
26. K. Kaji; (1986), Distribution of grafted Poly(acrylic Acid) in polyethylene film; *Journal of Appl. Polym. Sci.*; 32, 4405.
27. C. G. Bazuin and A. Tork (1995). Generation of Liquid Crystalline Polymeric Materials from Non Liquid Crystalline Components via Ionic Complexation; *Macromolecules*, Vol. 28, No. 26.
28. F. A. Brandys and C. G. Bazuin (1996). Mixtures of an Acid-Functionalized Mesogen with Poly(4-vinylpyridine); *Chem. Mater.*, Vol. 8, No. 1.
29. X. Zhili, G. Harfeng, Q. Mengping, Y. Ye, W. Guoxiong and Ch. Baokang, (1993); Preparation of Biopolar Membranes Via Radiation Peroxidation Grafting; *Radiat. Phys. Chem.* 42, No. 4-6, 963.

30. I. Yu. Prazdnikova, R.R. Shifrina, S. A. Pavlov, M.A. Bruk, E. N. Teleshov (1989). Pre-radiation grafting of acrylamide from acetone solution onto polypropylene films irradiated in vacuum. *Vysokomol. Soedin, Polym Sci. URSS* vol. A, 31,1631.
31. M. H. Rao and K. N. Rao (1979). Radiation grafting of acrylic acid onto polypropylene fibers. *Polym. Bull.* 1, 727.
32. N. H. Taher, E. A. Hegazy, A. M. Dessouki and M. B. El-Arnauty Graft Copolymers Obtained by Radiation Grafting of Methacrylic Acid onto Polypropylene Films. (1989). *Radiat Phys Chem* Vol. 33 No.2, 129.
33. El-Nesr, E.M. Effect of Solvents on Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polypropylene. (1997). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 63, No. 3, 377.
34. Kaur, Barsola and Mirsa. Graft Copolymerization of Acrylonitrile and Its Binary Mixture with 4-Vinyl Pyridine onto Isotactic Polypropylene Powder by Preirradiation Method. (1995). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 56, No.10, 1198.
35. Poncicin-Epaillard, Chevet, Brosse. Modification of Isotactic Polypropylene by a Cold Plasma or an Electron Beam and Grafting of the Acrylic Acid onto These Activate Polymers (1994). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 53, No.10.
36. Kaur, Barsola and Mirsa. Radiochemical Graft Copolymerization of Methacrylonitrile and Binary Mixture of Methacrylonitrile with 4-Vinyl Pyridine onto Isotactic Polypropylene Fibers. (1994). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 51, No.2.
37. Kaur, Mirsa and Barsola. Graft Copolymerization of 4-Vinylitrile and Its Binary Mixture with 4-Vinyl Pyridine onto Isotactic Polypropylene Powder by Preirradiation Method. (1995). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 56, No.10, 1198.

38. I.K. Mehta, Cunil Kumar, G.S. Chauhan, and B. N. Misra. Grafting onto Isotactic Polypropylene. III. Gamma Rays Induced Graft Copolymerization of Water Soluble Vinyl Monomers. (1990). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 41, 1171.
39. M. Eman El-Nesr. Effect of Solvents on Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polypropylene. (1997). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 63, 377.
40. A. K. Mukherjee and B.D. Gupta. Radiation-Induced Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Polypropylene Fibers VI. Dyeing Behavior (1985). *Journal of Appl. Polym. Sci.*; Vol. 30, 4455.
41. H. Čačković, J. Loboda- Čačković, and R. Hosemann (1973). Paracrystallinity of hot stretched linear polyethylene cut in slices parallel to the fiber axis and graft copolymerized with styrene. *J. Polymer Sci. Symposium No. 42*, 591.
42. V.S. Ivanov (1992). *Radiation Chemistry of Polymers VSP Utrecht*.
43. Y.C. Nho, J. Chen and J.H. Jin (1999). Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiat Phys Chem Vol. 54, No.3*, 317.
44. A.A. Abdel-Fattah, F.I.A. Said, S. Ebraheem, M. El-Kelany, A.A. El Miligy (1999). Dyed acrylic-acid grafted polypropylene films for high-dose radiation dosimetry. *Radiat Phys Chem Vol. 54, No.3*, 271.
45. N.A. Platé and .S. L. Shnur Ivanov (1993). *Liquid Crystals Polymers*, Chapt. 6, Plenum Press, New York.
46. R.F. Boyer, (1997) "Transitions and Relaxations," in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, H. F. Mark and N. M. Bikales, (Eds), Wiley, Supplement No. 2, 745.

- 47 J. Chen, Y.C. Nho and J.S. Park (1998). Grafting polymerization of acrylic acid onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiat Phys Chem* Vol. 52, No. 1-6, 201.