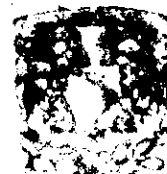
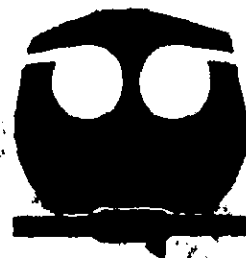




UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SEMINARIOS PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

FORMACION DE  
CRISTALES LIQUIDOS POLIMERICOS  
VIA INTERACCIONES NO-COVALENTES

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**QUIMICA**

PRESENTA

**DULCE ELIZABETH VARGAS FLORENCIA**

MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

205-02



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.

**JURADO ASIGNADO :**

Presidente	Profa. Guillermina Burillo Amezcua
Vocal	Profa. Trinidad Martínez Castillo
Secretario	Prof. Emilio Bucio Carrillo
1er. Suplente	Profa. Ma. del Pilar Carreón Castro
2do. Suplente	Prof. Baldomero Gómez Reyes.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

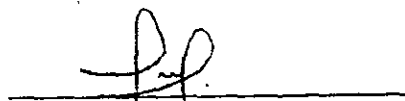
Asesor



---

Dra. Guillermina Burillo Amezcua

Sustentante



---

Dulce E. Vargas Florencia

ESTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO A MI FAMILIA :

A MIS PADRES,

A MI ABUELITA,

A MIS HERMANOS

POR TODAS SUS ENSEÑANZAS, SU APOYO

Y SOBRE TODO POR TENER FÉ EN MI.

Gracias mamá...  
porque esto,  
también es fruto de tu esfuerzo

A Francisco,  
porque juntos hemos aprendido  
un poco del arte de amar...  
¿Adivina qué?

## Agradecimientos

Agradezco profundamente a la UNAM por mi formación.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por haberme permitido la realización de esta tesis.

A mi asesora, la Dra. Guillermina Burillo Amézcuca por su atinada dirección de tesis, su apoyo incondicional y consejos no sólo en el ámbito científico, sino en la formación de todo ser humano.

Al Profesor Orlando Abrajan por su ayuda y asesoría en los trámites de titulación.

A mis compañeros de Laboratorio de Macromoléculas del ICN, a la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro, al M. C. Emilio Bucio Carrillo, al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde y al Sr. Saúl Trujillo.

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

A la Q. Carmen Vázquez y en especial a Abraham E. Reyes Pallares por su apoyo en la obtención de los análisis térmicos (DSC).

Al M. en Fís. Epifanio Cruz por su apoyo técnico en el Gammabeam.

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

A la Srita. Bertha Milla por su apoyo en el Depto. Química de Radiaciones en Macromoléculas.

A las Sritas Ma. de la Luz Escamilla Moya, Ma. Magdalena Sierra Flores, y a Luis Sánchez Domínguez por su apoyo con respecto al material bibliográfico.

Al Fís. Antonio Ramírez por el auxilio en el área de cómputo.

**A mis amigos Químicos,**

A Estelita (y su inseparable Rulo) porque a pesar de que nunca te acuerdas de mi cumpleaños, creo que mucha de tu influencia se ve reflejada en lo que soy (Química).

A Rafael y Raúl, mis inseparables compañeros y amigos de toda la carrera, gracias por su apoyo y su amistad.

Al vic32 por todos los debrayes compartidos y ejercer presión sobre mí para terminar esto.

A todos mis demás compañeros de generación : Irene, Carolina, Liliana, Ana, Rina, Greys, Marina, Anel, Luis, Poncho, Emiliano, Andrés, y a los que no, Ruloxxx, Germán y Alán, por las clases y laboratorios compartidos. Especialmente a **Kenia** porque gracias a tu "impulso", este trabajo lo terminé antes de lo planeado...  
p.d. ¡"Echale ganitas"!!!

**A los externos,**

A **Mauricio**, porque a pesar de estar tan lejos (Japón) has estado cerca de mí, sobre todo, cuando más lo necesito.

A *Juan Carlos*, por las buenas (¿malas?) influencias...

A toda la banda, **RENÉ-KATIA, OCTAVIO-ESTHER, DANIEL-ALE, RUBÉN-NANVI, GABRIEL-GUILLE** por tantos y tantos momentos tan chidos.

A **Mamá Morfina** y su siempre mar...

A María, Fabiana, Valeria, Noêmia, Carlos y Angelo por enseñarme a amar y respetar a su país y claro a bailar samba y falar ao português.

A Ingrid por la frase célebre que me ayudó a decidirme a irme lejos, lejos.... "te regaló tu libertad!". Y espero no tener que ir el próximo año con San Antonio.

A la familia Nuñez por haberme apoyado técnica y emocionalmente.

# INDICE

Capítulo 1	
Introducción.....	1
Capítulo 2	
Objetivos.....	3
Capítulo 3	
Generalidades.....	4
<b>3.1 Aspectos generales de los polímeros.....</b>	<b>4</b>
3.1.1 Clasificación de Polímeros.....	4
3.1.2 Características del polietileno.....	5
3.1.3 Copolimerización.....	5
<b>3.2 Química de Radiaciones en Macromoléculas.....</b>	<b>7</b>
3.2.1 Modificación de polímeros mediante radiación.....	7
3.2.2 Radiaciones ionizantes.....	8
3.2.2.1 Rayos gamma.....	9
3.2.2.2 Fuentes de rayos gamma para procesos de radiación.....	9
3.2.2.3 Unidades usadas en radiación.....	10
<b>3.3 Copolímeros de injerto mediante radiación.....</b>	<b>11</b>
3.3.1 Aspectos generales.....	11
3.3.2 Injerto por el método directo.....	11
3.3.3 Injerto por el método de preirradiación oxidativa.....	12
3.3.4 Injerto por preirradiación (iniciación por radicales atrapados.....	13
3.3.5 Reticulación de dos polímeros diferentes.....	14
<b>3.4 Cristales Líquidos.....</b>	<b>15</b>
3.4.1 Antecedentes históricos.....	15
3.4.2 Definición.....	15
3.4.3 Tipos generales de cristales líquidos.....	16
3.4.4 Clasificación de cristales líquidos.....	19
3.4.4.1 Cristales líquidos termotrópicos.....	20
3.4.4.1.A Moléculas en forma de barra.....	20
a) Fase nemática.....	20



b) Fase esméctica.....	21
c) Fase colestérica.....	22
3.4.4.1.B Moléculas en forma de disco.....	22
3.4.4.2 Cristales líquidos liotrópicos.....	23
<b>3.5 Cristales Líquidos Poliméricos.....</b>	<b>25</b>
3.5.1 Introducción.....	25
3.5.2 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal.....	26
3.5.3 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral.....	26
3.5.4 Fases líquido cristalina en cristales líquidos poliméricos.....	27
3.5.5 Cristales líquidos poliméricos combinados.....	29

## Capítulo 4

Parte Experimental.....	30
<b>4.1 Injerto de DMAPMAA en PE.....</b>	<b>30</b>
4.1.1 Purificación de materias primas.....	31
4.1.2 Preparación de injertos.....	31
4.1.3 Purificación y obtención del porcentaje de injerto.....	32
<b>4.2 Síntesis de los cristales líquidos.....</b>	<b>33</b>
4.2.1 Síntesis del cristal líquido (-COOH).....	33
4.2.2 Síntesis del cristal líquido (-OH).....	35
<b>4.3 Formación de cristales líquidos poliméricos (sales poliméricas).....</b>	<b>36</b>
4.3.1 Metodología para la formación de sales.....	37
<b>4.4 Caracterización.....</b>	<b>38</b>
4.4.1 Infrarrojo.....	38
4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ).....	38
4.4.3 Análisis térmico (Calorimetría Diferencial de Barrido).....	39
4.4.4 Microscopía de Luz Polarizada.....	40
4.4.5 Difracción de rayos-X.....	42

## Capítulo 5

Resultados y Discusión.....	43
<b>5.1 Copolímeros de Injerto.....</b>	<b>43</b>
<b>5.2 Cristales Líquidos.....</b>	<b>43</b>
<b>5.3 Cristales Líquidos Poliméricos.....</b>	<b>44</b>
<b>5.4 Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>44</b>
<b>5.5 Caracterización de los Cristales Líquidos.....</b>	<b>46</b>
5.5.1 IR.....	46
5.5.2 RMN ( $^1\text{H}$ ).....	48

5.5.3 DSC.....	51
5.5.4 MLP.....	53
5.5.5 Difracción de rayos-X.....	57
<b>5.6 Caracterización de los Cristales Líquidos Poliméricos.....</b>	<b>60</b>
5.6.1 IR.....	60
5.6.2 DSC.....	66
5.6.3 MLP.....	74

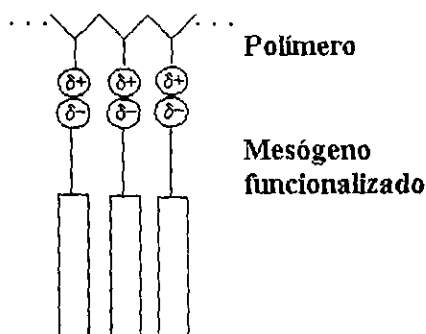
## Capítulo 6

Conclusiones.....	80
-------------------	----

Bibliografía.....	83
-------------------	----

## 1. INTRODUCCIÓN (Ref. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

Los *cristales líquidos poliméricos* de cadena lateral son materiales altamente funcionales [1,2,3]; existen muchos tipos de estos materiales, aunque tradicionalmente son diseñados mediante una **unión covalente** como conector entre el polímero principal y una molécula orgánica rígida (unidad mesogénica de bajo peso molecular) como grupo colgante [1,4]. Recientemente, sin embargo, se ha demostrado que para la formación de este tipo de materiales, pueden ser usados enlaces no-covalentes tales como interacciones electrostáticas que están basadas primariamente en enlaces de puente de hidrógeno o enlaces ión-ión [5]. A continuación se presenta un esquema idealizado de este concepto :



*Figura 1.1. Esbozo de la formación de cristal líquido polimérico mediante enlaces no-covalentes.*

La arquitectura mostrada puede ser aproximada al funcionalizar un cristal líquido (mesógeno) de baja masa molar estándar en uno de sus extremos y mezclarlo con un polímero, en el que existen grupos complementarios que interactúan específicamente para formar el cristal líquido polimérico [6].

Los mesógenos que sirven como cadena lateral más frecuentemente usados tienen grupos ciano, nitro o alcoxi como unidades terminales debido a que estos grupos inducen interacciones intermoleculares dipolo-dipolo, que contribuyen a la estabilidad total de la mesofase. Cuando estos polímeros son usados para dispositivos electro-ópticos, la presencia de tales dipolos es también de gran importancia en el alineamiento de los mesógenos cuando se aplica un campo eléctrico [4]. En nuestro caso, utilizaremos grupos funcionales ácido carboxílico y alcohol terminal.

Nuestra estrategia es utilizar también enlaces de hidrógeno como una interacción molecular responsable de mesomorficidad total para crear una nueva clase de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral. Este enlace de hidrógeno es una de

las interacciones claves para agregados moleculares en la naturaleza. Sin embargo, el enlace de hidrógeno en el pasado, ha sido considerado como desfavorable para la cristalinidad líquida termotrópica, excepto para unos pocos sistemas [4].

Cuando el polímero anfitrión y el compuesto funcional huésped tienen ciertas interacciones químicas tales como la formación de interacciones electrostáticas (sales poliméricas), las concentraciones de las moléculas huéspedes pueden ser incrementadas para aumentar su funcionalidad.

Las sales poliméricas estudiadas por diversos investigadores (que consisten en un polímero funcional hidrofílico y una molécula pequeña con propiedades de cristal líquido) tienen desventajas como la falta de resistencia mecánica, opacidad en las películas, higroscopicidad, etc. Se ha pensado así, que injertando tales materiales en filmes hidrofóbicos se mejorarían las propiedades de la película. En este trabajo, el DMAPMAA fue injertado por medio de radiación gamma, en una película de polietileno comercial (PE) y varios cristales líquidos fueron unidos a las películas injertadas a través de la formación de sales [7].

## 2. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo principal, la síntesis de *crisales líquidos poliméricos* a partir de la formación de sales poliméricas a través de *crisales líquidos termotrópicos* y *copolímeros de injerto* de DMAPMAA en PE, para formar materiales resistentes con mejores propiedades ópticas.

Para esto se llevo a cabo :

- i) La síntesis de varios crisales líquidos con un grupo funcional terminal adecuado en su molécula para la formación de las sales.
- ii) La formación del copolímero de DMAPMAA-g-PE empleando radiación gamma; posteriormente llevar a cabo la formación de la sal polimérica. sales.
- iii) La caracterización tanto de los crisales líquidos como de las sales poliméricas formadas.

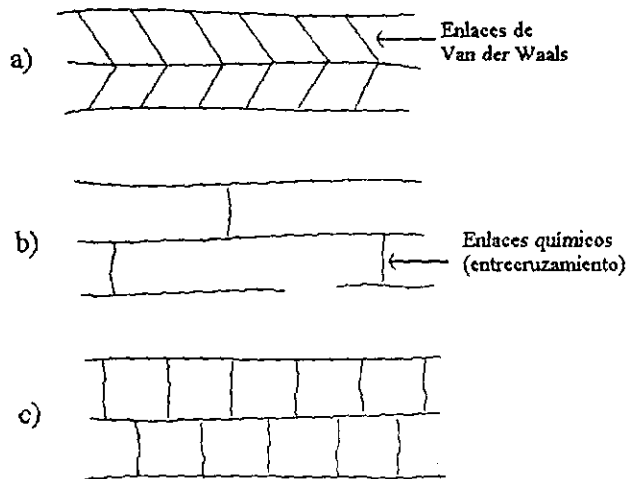
### 3. GENERALIDADES

#### 3.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS POLÍMEROS

(Ref. 8, 9, 10, 11, 12, 13)

##### 3.1.1 Clasificación de polímeros

Estructuralmente los polímeros pueden clasificarse en varios grupos, termoplásticos, termofijos y caucho. La distinción básica entre los tres tipos se basa en las relaciones intermoleculares, tal como se muestra en la siguiente figura 3.1 :



*Figura 3.1. Clasificación de polímeros de acuerdo a sus relaciones intermoleculares.  
a) Termoplásticos, b) Termofijos, c) Caucho.*

Los termoplásticos tienen sólo atracciones secundarias (enlaces de van der Waals) entre las cadenas moleculares. Estas atracciones se contrarrestan con facilidad al calentar la resina y ello da como resultado la fusión del polímero.

Los cauchos naturales o sintéticos tienen cadenas moleculares que se mantienen unidas por medio de unos cuantos enlaces químicos llamados de entrecruzamiento. El calor hace que estos materiales se vuelvan muy elásticos, pero no se funden.

Los termofijos tienen un alto grado de entrecruzamiento. Este tipo de plásticos es relativamente insensible al efecto del calor cuando no se alcanza su temperatura de descomposición [8].

### 3.1.2 Características del Polietileno

El polietileno es tal vez el polímero más simple, está compuesto por cadenas de unidades  $-\text{CH}_2-$  repetidas. Se produce por una polimerización por adición del etileno,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Las propiedades del polietileno dependen de la manera en la que se polimeriza. Cuando se sintetiza a partir de compuestos organometálicos a presión moderada (15 a 30 atm), el producto es polietileno de alta densidad, HDPE (por sus siglas en inglés). Bajo estas condiciones, las cadenas de polímero crecen hasta longitudes muy grandes y masas moleculares promedio de varios miles. Cuando el etileno es polimerizado a altas presiones (1000-2000 atm), temperaturas elevadas (190-210°C) y catalizado por peróxidos, el producto es el polietileno de baja densidad, LDPE. Esta forma de polietileno tiene masas molares entre 20,000 a 40,000 gramos. El LDPE es relativamente suave debido a su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) debajo de 0°C y en la mayoría de los casos, es usado en la producción de películas plásticas como las usadas en bolsas de plástico.

#### Propiedades :

Buena resistencia al desgarre,  
De traslúcido a opaco,  
Bajo resistencia al calor,  
Bajo precio,  
Muy fácil de procesar.

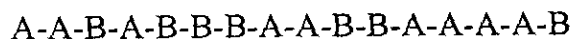
#### Aplicaciones :

Botellas, paquetes,  
Películas, bolsas, cubierta de cables,  
Tubos para juguetes, cinta de máquina de escribir, etc.

### 3.1.3 Copolimerización

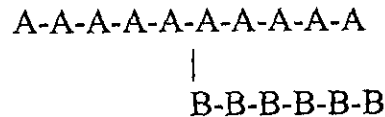
Un copolímero es por definición [9] un polímero que consiste de dos o más unidades monoméricas químicamente diferentes.

1) En un **copolímero al azar**, las unidades monoméricas están distribuidas al azar a lo largo de su cadena. La estructura de un copolímero AB al azar puede ser expresada sistemáticamente como :



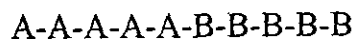
*Figura 3.2. Copolímero al azar.*

2) Un **copolímero de injerto** es una macromolécula que está compuesta de dos o más polímeros químicamente diferentes. La estructura de un copolímero de injerto AB puede ser representado en la siguiente manera :



*Figura 3.3. Copolímero de injerto.*

3) Un **copolímero de bloque** es una estructura donde las macromoléculas A y B están unidas juntas vía uno de los finales de la cadena :



*Figura 3.4. Copolímero de bloque 1:1.*

El hecho de que los copolímeros de injerto contengan largas secuencias de dos unidades monoméricas diferentes confiere algunas propiedades únicas a este tipo de macromoléculas. Un copolímero de injerto, puede combinar algunas de las propiedades características de ambos polímeros, mientras que los copolímeros al azar exhiben propiedades que son intermedias entre estos de los dos homopolímeros básicos.

En la última década se han sugerido nuevos métodos para la preparación de copolímeros de injerto por técnicas químicas convencionales. La característica común de la mayoría de los métodos es que se crea un sitio activo en una macromolécula preexistiendo, por ejemplo, del tipo A. Este sitio activo puede ser o un radical libre o un grupo químico que puede llegar a estar envuelto en una polimerización iónica o en un proceso de condensación. Un copolímero de injerto es obtenido por este polímero A "activado" vía cuatro diferentes procesos químicos :

- i) la polimerización de adición de un monómero vinílico B iniciado por el polímero activado A.
- ii) la combinación de dos radicales libres poliméricos A· y B·;
- iii) la policondensación de un monómero B en un grupo reactivo del polímero A;
- iv) la condensación de dos macromoléculas A y B, ambos conteniendo grupos reactivos apropiados.



### 3.1.3.1 Cinética de copolimerización

Se han desarrollado varios métodos de radiación química para la preparación de copolímeros de injerto; y se encontró que los métodos químicos de radiación para la preparación de copolímeros de injerto son más fáciles de manejar que la mayoría de las técnicas químicas y ambos tipos de procesos son comparables en el costo. Los métodos de injerto por medio de la química de radiaciones, pertenecen a la absorción no-selectiva de la radiación en la materia, y pueden ser usados para preparar cualquier combinación deseada de polímeros. Las reacciones de injerto pueden conducir homogéneamente a lo largo de capas gruesas de polímero o limitado a la zona de superficie de cualquier espesor [9].

## 3.2 QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS

### 3.2.1 Modificación de Polímeros por medio de Radiación (Ref. 10, 11)

La modificación es un cambio deseable en las propiedades de un polímero; se pueden introducir o eliminar ciertas cualidades. En general, existen dos tipos de modificación :

-Modificación estructural, que consiste en modificar a la macromolécula reteniendo la estructura química de las cadenas.

-Modificación química, que es la formación de enlaces covalentes entre las cadenas o con la introducción de moléculas que se enlazan con la cadena original.

La aplicación de radiaciones ionizantes hace posible tanto la iniciación o intensificación de algunos procesos, como la modificación de propiedades en los materiales irradiados. La absorción de radiación ionizante en polímeros produce la formación de radicales libres o de iones, entonces, según la naturaleza del polímero, se puede reticular (entrecruzamiento) o degradar. Para poder predecir si un polímero sigue un camino u otro, existen las siguientes reglas empíricas :

-Los polímeros que contengan al menos un hidrógeno en cada carbono, se reticularán predominantemente.

-Los polímeros que contengan carbonos cuaternarios o halógenos, se degradarán (aunque existen excepciones, como por ejemplo al irradiar teflón fundido).

Propiedades tales como estabilidad térmica, resistencia a disolventes, agentes químicos y dureza, aumentan cuando el polímero se entrecruza o disminuyen cuando se degrada, debido a que estas propiedades dependen del peso molecular. Si se lleva a cabo la polimerización por medio de radiación y el monómero se reticula, se obtiene un producto con mejores propiedades que si se hiciera por métodos convencionales.

Uno de los métodos de modificación de polímeros, es la formación de copolímeros de injerto por medio de radiación ionizante, que es la adición de un monómero distinto a una cadena polimérica. Las ventajas que presenta este método de preparación con respecto a los convencionales son :

- a) Es posible injertar todo tipo de monómeros en cualquier polímero, aún en aquellos que presentan dificultad para polimerizarse por métodos convencionales.
- b) La obtención de copolímeros de injerto con alto grado de pureza, ya que en su preparación no se requieren catalizadores.
- c) No son necesarias condiciones extremas para llevar a cabo el injerto.
- d) Es posible efectuar injertos de polímeros sólidos.

### 3.2.2 Radiaciones ionizantes (Ref. 9)

Los términos “radiación ionizante” y “radiación de alta energía” cubren un gran número de diferentes tipos de radiaciones, algunas de las cuales son fuentes de partículas cargadas que ionizan directamente las moléculas del medio irradiado, aunque los mismos términos se usan también para designar otros tipos de radiación como los fotones.

Este segundo grupo de radiaciones comprende ondas electromagnéticas de alta energía (rayos-X y gamma). De acuerdo a esta definición, las radiaciones ionizantes son capaces de producir iones directa o indirectamente en un medio compuesto de elementos comunes tales como aire o agua. Esto implica que la energía de la radiación es más alta que los potenciales de ionización de  $N_2$ ,  $O_2$ , u  $H_2O$ , es decir de 10 a 15eV.

### 3.2.2.1 Rayos Gamma

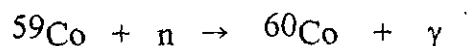
Los rayos-X y rayos gamma son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza de la luz visible o ultravioleta pero de una longitud de onda mucho más corta. Los rayos-X se generan cuando los electrones rápidos son detenidos al golpear un obstáculo sólido. Los rayos gamma son idénticos en naturaleza con los rayos-X pero el término es usado para radiaciones electromagnéticas emitidas por el núcleo de isótopos radiactivos naturales o artificiales.

### 3.2.2.2 Fuentes de rayos gamma para procesos de radiación

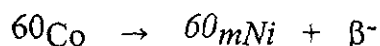
Más de 1000 radionúclidos diferentes emiten rayos gamma, pero sólo dos son los más usados para procesos de radiación, el  $^{60}\text{Co}$  y el  $^{137}\text{Cs}$ . Se tiene bien determinado la vida media de estos y se sabe que decaen en isótopos estables. Las propiedades de la radiación emitida, están bien definidas y se pueden predecir con gran aproximación.

Los rayos gamma pueden ser creados por una conversión interna de un núcleo atómico radiactivo, esto es, inestable. El  $^{60}\text{Co}$  emite fotones de 1.17 y 1.33 MeV, lo que corresponde a una longitud de onda aproximadamente de  $10^{-12}\text{m}$  (1pm). Por comparación, la longitud de onda de la luz visible es alrededor de  $5 \times 10^{-7}\text{m}$  (500nm). Tanto el  $^{60}\text{Co}$  como el  $^{137}\text{Cs}$  son producidos en reactores nucleares, el  $^{60}\text{Co}$  por irradiación del isótopo estable de cobalto ( $^{59}\text{Co}$ ) y el  $^{137}\text{Cs}$  por la separación química de los productos de fisión nuclear.

El  $^{60}\text{Co}$  se produce por irradiación intencional del isótopo estable del  $^{59}\text{Co}$  con un flujo alto de neutrones en reactores nucleares. Debido a la captura de neutrones es formado el isótopo radiactivo:



el  $^{60}\text{Co}$  decae con una vida media de 5.2714 años (NCRP 1985a) en  $^{60}\text{Ni}$  estable :

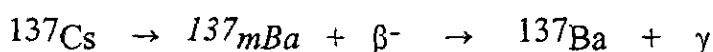


Este proceso es acompañado por la emisión de dos fotones gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV, con una eficiencia de 100% para ambos fotones. La energía del fotón P, emitida del  $^{60}\text{Co}$  para cada desintegración es entonces :

$$\begin{aligned}
 P &= (1.17 + 1.33) \times 10^6 && = 2.5 \times 10^6 \text{ eV} \\
 &&& = 2.5 \times 10^6 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} \\
 &&& = 4 \times 10^{-13} \text{ J}
 \end{aligned}$$

La alta eficiencia del proceso de captura del neutrón, acoplado con la vida media del proceso de decaimiento, hace que el  $^{60}\text{Co}$  pueda ser producido con una alta actividad específica (aprox.  $10^{16}$  Bq /kg) que es importante para la eficiencia de las fuentes.

Por otro lado, uno de los muchos productos de la fisión del  $^{235}\text{U}$ , es que el  $^{137}\text{Cs}$  y grandes cantidades de este isótopo son producidas durante la operación de un reactor nuclear, como una parte de sus desechos radiactivos. En su decaimiento el  $^{137}\text{Cs}$  produce un fotón en su desintegración :



El tiempo de vida media es de 30 años (NCRP 1985a), y la energía del fotón es 0.662 MeV. La eficiencia de la producción del fotón es del 85% y la energía emitida por la desintegración es así cerca de 4 veces más pequeña que la que se produce en el  $^{60}\text{Co}$ .

### 3.2.2.3 Unidades usadas en radiación (Ref 10, 12)

La dosis absorbida de radiación ionizante es la relación de la energía transferida de la radiación ionizante a la masa en un volumen característico.

$$D = d E/dm$$

De acuerdo al sistema internacional de unidades, la unidad de medida de radiación absorbida es el Gray (Gy) que se define como la cantidad de radiación absorbida que transfiere 1 Joule (J) de energía a 1 kg de masa.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ Ev/g}$$

El rad es la unidad para medir la dosis absorbida que resulta de la absorción de 100 ergios de energía por gramo de materia, su equivalencia con el Gy se menciona a continuación :

$$\begin{aligned}
 1 \text{ rad} &= 0.01 \text{ Gy} \\
 1 \text{ Mrad} &= 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}
 \end{aligned}$$

### 3.3 COPOLÍMEROS DE INJERTO MEDIANTE RADIACIÓN (Ref. 9)

#### 3.3.1 Aspectos generales de la radiación de injerto

La copolimerización de injerto resulta de la combinación química de dos macromoléculas de diferente naturaleza química y debido a que las radiaciones crean realmente "sitios activos" en los polímeros, se sabe que numerosos procesos de química de radiaciones que envuelven macromoléculas, pueden, en principio, conducir a la producción de copolímeros de injerto. Los cuatro métodos más importantes para llevar a cabo la copolimerización mediante radiación son los siguientes:

- i) radiación directa de un monómero sobre un polímero
- ii) injerto sobre polímeros preirradiados en aire con formación de peróxidos
- iii) injerto por preirradiación en atmósfera inerte o a vacío
- iv) reticulación de dos polímeros diferentes

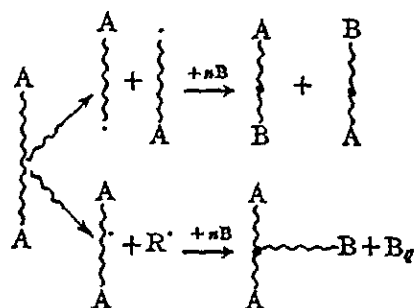
Estos métodos involucran procesos de radicales libres. Es posible, promover el injerto vía reacciones de condensación envolviendo varios grupos reactivos que pueden ser introducidos en los polímeros por irradiación en presencia de agentes seleccionados propiamente. Así, los grupos -OH, -C=O y -COOH son formados en la mayoría de los polímeros bajo irradiación en aire; grupos -Cl y -Br son introducidos fácilmente por irradiación del polímero en presencia del halógeno correspondiente o por irradiación en solución. Otros grupos reactivos pueden ser unidos al polímero por irradiación de la red en la presencia de aditivos orgánicos. Por otra parte, se puede esperar el injerto iónico en ciertos casos, particularmente por irradiación a bajas temperaturas.

#### 3.3.2 Injerto por el Método Directo

El método más simple de química de radiaciones para producir copolímeros de injerto, se deriva directamente del estudio de radiaciones ionizantes. Este método es la irradiación simultánea polímero-monómero en una ampollita de vidrio sellada al vacío. Ambos pueden estar en solución, algunas veces el monómero sirve de solvente del polímero. También el sustrato puede ser un sólido suspendido en un monómero líquido o en fase vapor. Por este método, se obtienen rendimientos muy altos de copolimerización, sin embargo, al no ser selectivas las radiaciones, generan radicales libres tanto en el polímero como en el monómero, facilitando la formación de homopolímero y dificultando la purificación del copolímero. Para suprimir la formación de homopolímero, en los

casos en que es mayor la formación de homopolímero, es necesario agregar un inhibidor.

La reacción se puede escribir sistemáticamente :



*Figura 3.5. Mecanismo de reacción de la irradiación de un polímero A en presencia de un monómero B por el método directo.*

La reacción de arriba se espera si A es un polímero del tipo degradante; entonces el producto resultante es un “copolímero de bloque”. Por otra parte, si A se reticula con la radiación, la reacción de abajo es más probable de que ocurra y conduce a la formación de un copolímero de injerto y de moléculas homopolimerizadas, de acuerdo a la reactividad del monómero a injertar y de las condiciones de injerto.

### 3.3.3 Injerto por el método de Preirradiación Oxidativa

Este es un segundo método de injerto, derivado de la observación de que la irradiación de un polímero A en presencia de oxígeno conduce a la formación de un polímero peroxidizado A(O<sub>2</sub>). Los peróxidos al ser calentados forman radicales peróxido, los cuales pueden ser usados en una reacción subsecuente para iniciar la polimerización de un monómero y esto conduce a la formación de copolímero de injerto AB.

Pueden aparecer dos situaciones diferentes, dependiendo de si son formados diperóxidos o hidropéroxidos en el polímero irradiado. En el caso de formar peróxidos, la reacción puede ser escrita así :

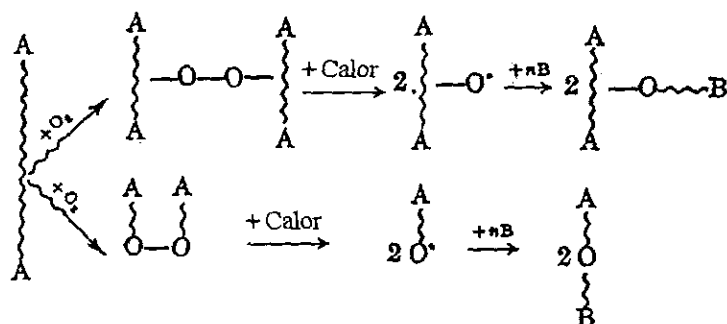


Figura 3.6. Mecanismo de reacción de la irradiación de un polímero A en presencia de oxígeno, con una reacción subsecuente con el monómero B para formar el copolímero de injerto AB.

Aquí, otra vez, los copolímeros de bloque o de injerto se espera que se formen dependiendo de si el polímero A es del tipo reticulante o degradante. En esta reacción la no-homopolimerización ocurre más que por la transferencia de cadena del monómero o por la iniciación térmica.

Por otro lado, si la peroxidación de A conduce a hidroperóxidos, se espera la siguiente reacción :

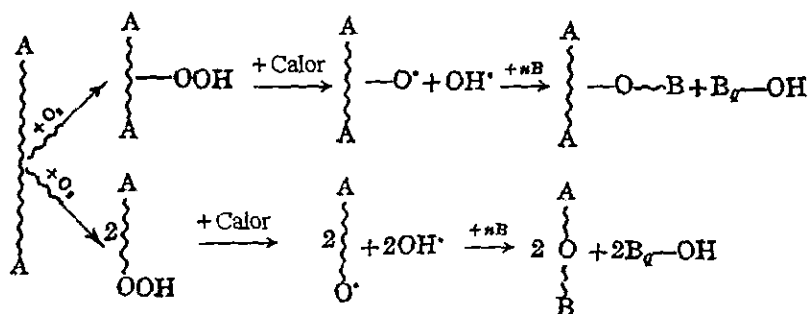


Figura 3.7. Mecanismo de reacción de la peroxidación de A que conduce a hidroperóxidos.

La disociación térmica del hidroperóxido da un copolímero de injerto y moléculas homopolimerizadas.

### 3.3.4 Injerto por preirradiación (iniciación por radicales atrapados)

La presencia de radicales atrapados se ha detectado en muchos polímeros irradiados. Estos radicales, de los cuales la mayoría son presumiblemente poliméricos, se pueden usar a fin de iniciar una copolimerización por injerto. Para este propósito, el polímero irradiado en vacío o en una atmósfera inerte, se pone

en contacto con el monómero, el cual se puede difundir en el polímero y de esta manera, llegar a los lugares donde están los radicales atrapados.

Idealmente este método conduce a un máximo de injerto y a un mínimo de homopolimerización. Sin embargo, el rendimiento se ve afectado por diversos factores de tipo técnico, los cuales disminuyen el porcentaje de injerto, como por ejemplo: la temperatura, la presencia de oxígeno y el tiempo de permanencia del monómero con el polímero irradiado.

### 3.3.5 Reticulación de dos polímeros diferentes

Un método muy simple de injerto por radiación esta basado en la reticulación de una mezcla íntima de dos polímeros A y B. Si ambos polímeros son del tipo reticulante, se espera la siguiente reacción :

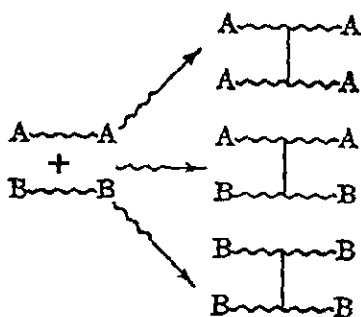


Figura 3.8. Mecanismo de reacción de la reticulación de dos polímeros diferentes mediante radiación.

Si uno de los polímeros, por ejemplo B se degrada, se puede esperar todavía la formación de estructuras injertadas tales como :

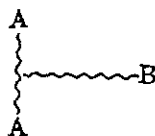


Figura 3.9. Estructura injertada esperada si el polímero B se degrada.



## 3.4 CRISTALES LÍQUIDOS (Ref. 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 25)

### 3.4.1 Antecedentes históricos

El estudio de cristales líquidos comienza en 1888 cuando el botánico austriaco Friedrich Reinitzer observa que algunos compuestos orgánicos derivados del colesterol parecían tener dos puntos de fusión. Más específicamente, observó que al calentar los cristales de estas sustancias a  $145^{\circ}\text{C}$  el sólido se transformaba en un líquido totalmente claro y transparente a  $179^{\circ}\text{C}$ . Reinitzer también realizó el proceso inverso; enfrió el líquido transparente observando que exactamente a las mismas temperaturas anteriores ocurrían las transformaciones opuestas. Como además, los cambios observados iban acompañados de absorción o emisión de calor, dependiendo de si la temperatura aumentaba o disminuía y, como el volumen del sistema cambiaba en forma abrupta, Reinitzer concluyó que la sustancia en realidad exhibía dos cambios o transiciones de fase sucesivas. Reinitzer es acreditado como el descubridor de una nueva fase de la materia, la fase líquido-cristalina.

Después el cristalógrafo alemán F. Lehmann descubrió que el líquido turbio intermedio entre los cristales y el líquido transparente poseía propiedades ópticas y una estructura molecular muy parecida a la de un cristal sólido y lo nombró como cristal líquido en 1889. Debido a prejuicios y/o suposiciones con respecto a que las tres fases de la materia (sólido, gas, líquido) describen todas las posibles fases de la materia se abandonó el estudio de estos materiales hasta los años treinta de este siglo, cuando otros campos de la ciencia como la física de semiconductores, la química de polímeros, la física atómica o el desarrollo de la electrónica, obligaron a la miniaturización de los dispositivos electrónicos. Esto produjo el renacimiento y el auge de los cristales líquidos hasta nuestros días [14].

### 3.4.2 Definición

La diferencia entre **cristales** y **líquidos**, las dos fases de la materia condensada más comunes, es que las moléculas en un cristal son ordenadas mientras que en líquido no. El orden en un cristal es usualmente posicional y orientacional, es decir que las moléculas son restringidas a ocupar sitios específicos en una red y poner sus ejes moleculares en direcciones específicas. Por otro lado, las moléculas en los líquidos se difunden ampliamente a través del contenedor de la muestra, con los ejes moleculares desordenados frenéticamente. Muchas fases con más orden que el presente en líquidos pero menos orden que el típico de los cristales también existen en la naturaleza. Estas fases son agrupadas juntas y llamadas **cristales líquidos**, ya que muestran propiedades normalmente asociadas con líquidos y con cristales [14].



Figura 3.10. Ejemplificación del orden en algunas de las fases de la materia condensada.

La fase de *cristal líquido* es normalmente denominada como **mesofase** o **mesomórfica**. El término mesomórfico es derivado del prefijo meso- que está definido en el diccionario como “una palabra elemento significando mitad;” y el término “-morfic” que está definido como “una terminación adjetiva correspondiente al *morf* o forma”. Así, el orden mesomórfico implica alguna “forma”, u orden, que está “en la mitad” o intermediario entre los líquidos y cristales. El nombre cristal líquido fue sugerido por investigadores que lo encontraron más descriptivo, y los dos son usados sinónimamente. Aunque estudios posteriores encontraron que, una fase mesomórfica o de cristal líquido, debía tener más simetría que cualquiera de los 230 grupos espaciales que caracterizan a los cristales [15].

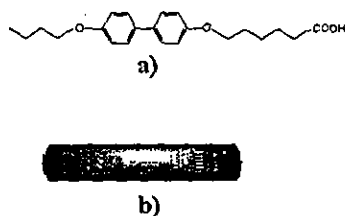
### 3.4.3 Tipos Generales de Cristales Líquidos

#### 3.2.3.1 Estructura Molecular

Considerando la estructura geométrica de las moléculas, los cristales líquidos pueden ser divididos en varios tipos :

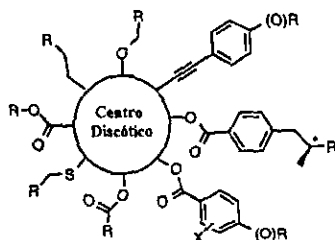
- En forma de barra (calamíticos)
- En forma de disco (discóticos)

Las moléculas “clásicas” de cristales líquidos, son en forma de barra y de acuerdo a una propuesta moderna pueden ser llamados también “calamíticos” (derivado de la palabra griega calamos=barra), figura 3.11. En la actualidad hay más de veinte mil compuestos de este tipo, quince mil de los cuales están compilados en libros en tablas [16].



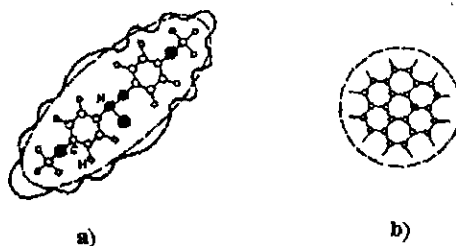
**Figura 3.11.** Estructura geométrica de moléculas de cristales líquidos en forma de barra, a) Estructura molecular, b) Representación gráfica.

Las moléculas de cristales líquidos en forma de disco (o discóticas) fueron descubiertas por Chandrasekhar *et al*, y Billard *et al* en 1977 [16]. Ahora muchas especies químicas discóticas están disponibles, y pueden existir en varios arreglos moleculares. Hay compuestos discóticos con 3, 4, 6, 8 o hasta 9 sustituyentes, siendo el núcleo central más o menos plano.



**Figura 3.12.** Estructura geométricas de moléculas de cristales líquidos en forma de disco.

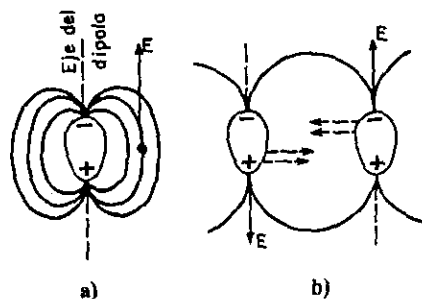
La asimetría molecular presente en los cristales líquidos tiene una consecuencia muy importante: los átomos dentro de la molécula se sitúan preferentemente a lo largo del eje de la molécula o bien en el plano definido por la molécula misma, dando lugar a una estructura molecular complicada, como se ilustra en la siguiente figura 3.13:



**Figura 3.13.** Nubes electrónicas provocadas por los enlaces entre los átomos de moléculas de cristales líquidos en forma a) de barra, b) de disco.

Cada átomo consta de un núcleo con carga eléctrica positiva rodeado por una nube de electrones con carga eléctrica negativa que compensa exactamente la del

núcleo, de manera que los átomos, y por tanto las moléculas, son eléctricamente neutros. Esta disposición de los núcleos y nubes electrónicas produce una distribución de cargas bastante compleja dentro de la molécula, figura 3.14 :



**Figura 3.14. a) Líneas de fuerza del campo eléctrico de un dipolo, b) fuerza de atracción entre dipolos.**

Esta configuración no es estática, sino que cambia cuando dos moléculas se acercan entre sí. Cuando esto ocurre, las nubes electrónicas son las primeras en entrar en contacto y se repelen por tener cargas del mismo signo, es decir, las fuerzas intermoleculares son repulsivas y tienden a alejar a las nubes electrónicas con respecto a sus núcleos. Como esto ocurre en cada átomo, en las moléculas alargadas el efecto neto podemos describirlo imaginando que la presencia de una molécula de cristal líquido produce una distorsión en la distribución de carga eléctrica de la otra molécula. De modo que la carga positiva neta de los núcleos queda separada una cierta distancia de una carga negativa de igual magnitud. A esta configuración de carga se le llama un dipolo eléctrico y a la línea que une ambas cargas se le llama eje del dipolo, que coincide con el eje largo de la molécula. Una molécula de cristal líquido induce la formación de dipolos eléctricos en las moléculas vecinas. Es más fácil que la nube electrónica se desplace con respecto al núcleo positivo a lo largo del eje de la molécula que transversalmente a él —a lo largo del eje corto— aunque esto último depende de la estructura molecular.

Cada configuración de cargas eléctricas crea un campo eléctrico  $E$  en el espacio que la rodea. La estructura espacial específica de cada campo, es decir, como varía su magnitud con la posición y cuál es su dirección en cada punto, es una propiedad de cada configuración de carga, pero es precisamente a través de este campo como cada configuración ejerce fuerzas sobre otras cargas eléctricas. En el caso del dipolo eléctrico la estructura de campo está representada por las *líneas de fuerza* que se muestran en la figura 3.14 a) y sus propiedades son tales que, si en la región ocupada por este campo se coloca otro dipolo, las fuerzas que el campo del primero produce fuerza a que los dipolos se orienten como se muestra en la figura b. Es decir, la mayor parte de los átomos de una molécula trata de situarse al lado de los átomos de la otra, de modo que las cargas del

mismo signo se sitúen lo más cerca unas de otras. El resultado neto es que así se genera una fuerza atractiva entre los dipolos. Entonces, cuando dos moléculas de un cristal líquido se encuentran separadas a distancias mayores que sus dimensiones, las moléculas se atraen. Es claro que de acuerdo a este modelo simplificado de la interacción entre moléculas se sigue que debe existir una distancia entre ellas para la cual las fuerzas atractivas y repulsivas se equilibren y, en consecuencia, la configuración relativa de las moléculas sea la más estable y la más favorable desde el punto de vista energético. Por lo tanto es de esperarse que las moléculas de cristal líquido tienden a adoptar esta configuración manteniendo sus ejes dipolares o planos característicos paralelos entre sí. Así, debido a la estructura de sus moléculas, y en especial debido a la asimetría de las mismas, un cristal líquido adopta configuraciones altamente ordenadas. Aunque el mecanismo de interacción molecular que hemos descrito es básicamente el mismo que genera el orden en los cristales sólidos. No debe olvidarse una diferencia esencial entre ambos sistemas: en todo momento los cristales líquidos, permanecen en estado líquido, lo cual implica que los centros de masa de sus moléculas no forman una red periódica sino que fluyen manteniendo el orden en la orientación común de sus ejes moleculares [14].

### 3.4.4 Clasificación de Cristales líquidos

#### Por sus propiedades químicas

Los cristales líquidos se pueden clasificar de acuerdo a sus propiedades químicas en dos grandes grupos<sup>1</sup>:

*-Cristales Líquidos Termotrópicos*

*-Cristales Líquidos Liotrópicos*

Estos dos grupos consisten de muchos tipos de fases con diferentes estructuras y diferentes propiedades. Se distinguen por el mecanismo que maneja su autoorganización pero son similares en muchos aspectos, a continuación se da la descripción de cada uno.

---

<sup>1</sup>Existe una tercera clasificación de CL en donde la mesofase se presenta por cambios en la presión.

### 3.4.4.1 Cristales Líquidos Termotrópicos

Los cristales líquidos termotrópicos existen en dependencia de la temperatura, es decir, las transiciones al estado líquido cristalino se inducen por la elevación de la temperatura de un sólido y/o la disminución de la temperatura de un líquido; esto se observa sólo en ciertos intervalos de temperatura. Los cristales líquidos termotrópicos que son estables arriba del punto de fusión del compuesto son llamados *enantiotrópicos*. En ciertos casos el estado líquido cristalino es sólo estable a temperaturas abajo del punto de fusión y puede ser obtenido sólo con el decremento de la temperatura, fases de esta clase, son llamadas *monotrópicas* [16].

#### Cristales Líquidos termotrópicos

##### Estructura y clasificación de las fases líquido-cristalinas

Las estructuras de las fases líquido cristalinas son caracterizadas por el arreglo de las moléculas, la conformación de las moléculas y la interacción intermolecular. Estructuras de fase similar pueden ser formadas por moléculas que pertenecen a clases completamente diferentes desde el punto de vista químico. Esto se explica al mostrar algunas de las estructuras más importantes.

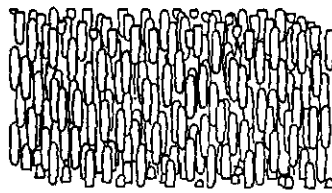
#### 3.4.4.1.A Cristales Líquidos Termotrópicos de Moléculas en Forma de Barra

La mayoría de los cristales líquidos termotrópicos están compuestos de moléculas en forma de barra. Siguiendo la nomenclatura propuesta por Friedel en 1922, se pueden clasificar en tres tipos, dependiendo de la mesofase exhibida en : *nemáticos*, *esméticos* y *colestéricos* [17].

##### a) Fase Nemática

La fase nemática "clásica" exhibe orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él, esto se observa en la figura 3.15. De este modo, respecto a la posición de sus centros de masa, un nemático se comporta como un líquido ordinario y sus moléculas se mueven caóticamente. En cambio, difiere totalmente de un líquido ordinario en que sus moléculas se orientan y al moverse mantienen sus ejes paralelos a una dirección común. Cabe señalar que por supuesto, este orden nunca es perfecto, sólo ocurre a temperaturas moderadas cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir totalmente este orden

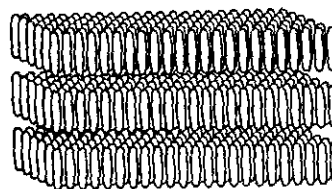
de orientación. Otras propiedades como la densidad, son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido cristalina que puede formarse. En efecto, cuando el número de moléculas por unidad de volumen es elevado, o sea, cuando la densidad es grande, las moléculas están más cerca unas de otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo cual favorece la aparición de orden tanto de orientación como de posición en el cristal líquido. Sin embargo estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación los cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo que flotan en el nemático o que se adhieren a la superficie del recipiente. Esta característica fue el origen del nombre *nemático* que en griego significa hilo [14].



*Figura 3.15. Fase nemática en cristales líquidos termotrópicos en forma de barra. Esta fase exhibe orden de orientación pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.*

### b) Fase esméctica

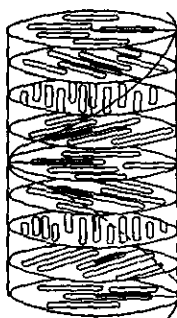
En contraste con los nemáticos, que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esmécticos constituyen la fase más ordenada. Tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, pero con sus ejes moleculares perpendiculares a estos planos y paralelos entre si. Como en los nemáticos, las moléculas de esméctico también pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en que se encuentran. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden de posición de sus centros de masa. En el caso más ordenado se produce un arreglo regular muy parecido al de la red de un sólido, en el que hay orden y repetición en cada dirección, ver figura 3.16 :



*Figura 3.16. Fase esméctica de cristales líquidos termotrópicos en forma de barra. Esta fase presenta orden de orientación de los ejes moleculares y orden en la posición de sus centros de masa.*

### c) Fase colestérica

La tercera clase de cristales líquidos en forma de barra, posee una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol y por esta razón se le llama colestérica. Como en los esmécticos, las moléculas de colestéricos también pueden acomodarse en capas superpuestas, pero con una diferencia crucial: los ejes moleculares se orientan en una dirección paralela al plano mismo de las capas. Más aún, esta dirección cambia ligeramente de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, y en consecuencia el eje de orientación, al pasar de un plano al otro, describe una trayectoria en forma de hélice, como se indica en la figura 3.17 :



*Figura 3.17. Fase colestérica de cristales líquidos termotrópicos en forma de barra. Aquí se muestra la dirección de orientación molecular en cada plano de la fase colestérica que describe una trayectoria helicoidal (línea discontinua).*

#### 3.4.4.1.B Cristales líquidos de moléculas en forma de disco

La primera molécula de cristal líquido en forma de disco, ahora generalmente referido como cristales líquidos discóticos, fueron preparados e identificados en 1977. Desde entonces un gran número de compuestos discóticos han sido sintetizados y una variedad de mesofases descubiertas.

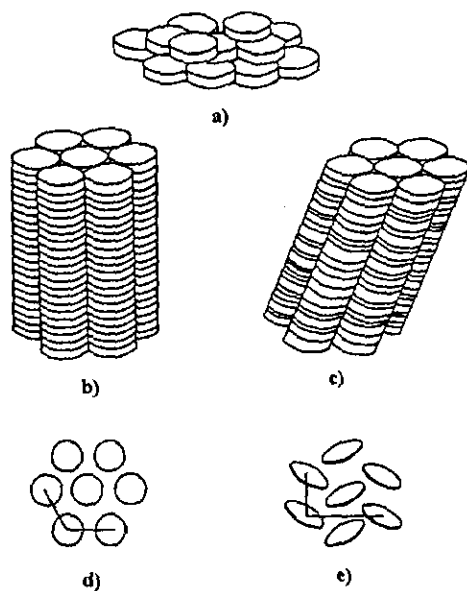
Los compuestos en forma de disco muestran polimorfismo<sup>2</sup> en sus mesofases. Estructuralmente, la mayoría de ellos caen en dos distintas categorías: la *columnar* y la *nemática*.

Hay diferentes clases de estructuras columnares y de fases discóticas nemáticas. En la estructura columnar, las moléculas están apiladas una sobre otra construyendo columnas que pueden ser adaptadas en variantes hexagonales,

<sup>2</sup> Habilidad de existir en más de una estructura cristalina.



tetraedrales e inclinadas, como se muestra en la figura 3.18. A lo largo del eje de las columnas, puede existir el orden o desorden a largo rango de las moléculas.



**Figura 3.18.** Diferentes estructuras de cristales líquidos termotrópicos en forma de disco : a) nemáticos, b) columnares, c) columnares inclinados, d) hexagonales (vista desde arriba), e) tetraedrales (vista desde arriba).

Hay compuestos en forma de disco que exhiben sólo una mesofase, aunque también se conocen ejemplos de polimesomorfismo<sup>3</sup>. En algunos casos las fases discóticas nemáticas se presentan a temperaturas más altas que las de la columnar, en otros casos el comportamiento inverso puede ser encontrado. Con respecto a la existencia de las fases ordenadas o desordenadas no se puede derivar una regla de secuencia [16].

#### 3.4.4.2 Cristales Líquidos Liotrópicos

En contraste con mesofases termotrópicas, las transiciones liotrópicas aparecen por la acción combinada de compuestos polares (amfifílicos) y ciertos solventes, e.g. agua y no por un cambio en la temperatura. La aparición de este tipo de mesofase depende de la concentración y la temperatura.

Los cristales líquidos liotrópicos son preparados de dos o más componentes. Como ya se mencionó, uno de los componentes es un amfifilo es decir, un compuesto que contiene una cabeza con grupo polar unido a una o

<sup>3</sup> Habilidad de existir en más de una mesofase.

más cadenas hidrocarbonadas y el otro algún solvente que puede ser agua. Un ejemplo familiar de tal sistema es jabón (dodecil sulfato de sodio) en agua. Conforme el agua contenida se incrementa, se obtienen varias mesofases.

Los cristales líquidos liotrópicos aparecen abundantemente en la naturaleza, siendo omnipresentes en sistemas vivientes (se ha observado que las membranas celulares están formadas de bicapas lipídicas que pueden presentar comportamiento de cristal líquido); sus estructuras son muy complejas y están siendo estudiadas todavía [18].

### 3.5 CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS

(Ref. 16, 17 18, 19, 22, 23, 24, 25)

#### 3.5.1 Introducción

Los cristales líquidos poliméricos (CLP) son una clase de materiales que combinan las propiedades de los polímeros con las de los cristales líquidos. En general, éstos “híbridos” muestran las mismas mesofases características de los cristales líquidos ordinarios, reteniendo todavía muchas de las propiedades útiles y versátiles de los polímeros.

Para que los polímeros normalmente flexibles exhiban las características de los cristales líquidos, los mesógenos (CL) en forma de disco o en forma de barra, deben ser incorporados dentro de sus cadenas. La colocación de los mesógenos juega un gran papel en la determinación del tipo de CLP que es formado :

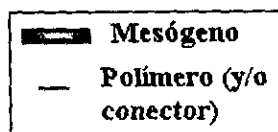
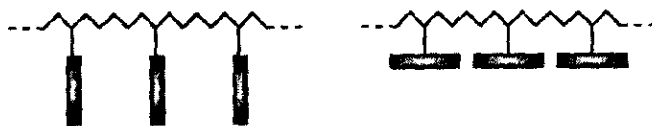
i) Los **Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal** ó **CLP-CP** son formados cuando el mesógeno es parte misma de la cadena principal del polímero.

ii) Por otro lado, los **Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral** ó **CLP-CL** son formados cuando los mesógenos son conectados como cadenas laterales al polímero, por un “puente” flexible, llamado el espaciador.

#### Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal CLP-CP



#### Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral CLP-CL

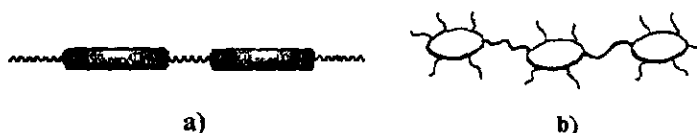


*Figura 3.19. Ejemplificación de cristales líquidos poliméricos de cadena principal y lateral con mesógenos en forma de barra.*

Otros factores que influyen en el comportamiento mesomórfico de los polímeros, son, la presencia de espaciadores flexibles largos, un peso molecular bajo y una alternación regular de unidades rígidas y flexibles a lo largo de la cadena principal [25].

### 3.5.2 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal

Los cristales líquidos poliméricos de cadena principal (CLP-CP) consisten de unidades monoméricas mesogénicas repetitivas, como se ilustra en la figura 3.20:



*Figura 3.20. Cristales Líquidos Poliméricos de cadena principal:  
a) en forma de barra, b) en forma de disco.*

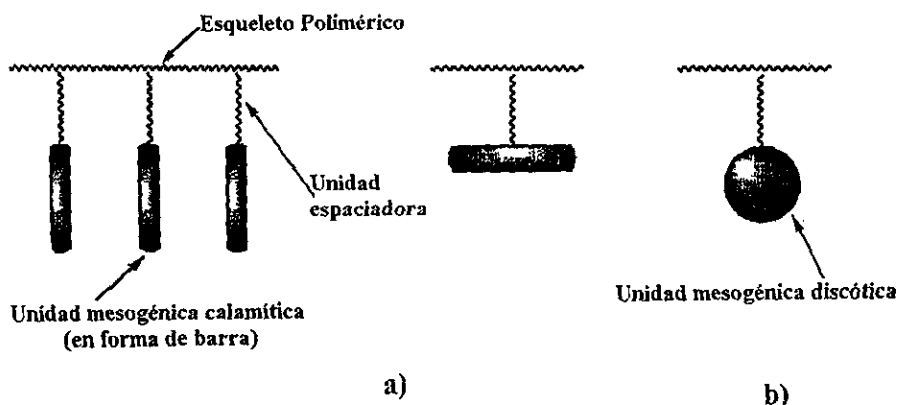
Estas unidades monoméricas deben ser anisotrópicas y bifuncionales (una función en cada extremo) para facilitar la polimerización y la generación de mesofases. Los cristales líquidos poliméricos de cadena principal pueden ser contruidos de unidades en forma de barra (calamíticas) o en forma de disco (discóticas) por un proceso de condensación.

Los cristales líquidos poliméricos de cadena principal tienen unidades mesogénicas repetitivas que forman una cadena larga (ver figura 3.20). Si las unidades de unión son largas y flexibles, entonces resulta un polímero semiflexible; sin embargo, si las unidades mesogénicas están directamente unidas en el polímero, éste será muy rígido.

Tanto el grado de flexibilidad como la composición estructural, determinan las propiedades mesomórficas de los CLP-CP [18, 25].

### 3.5.3 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral

Los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLP-CL), fueron descubiertos en 1978 cuando Ringsdorf y colaboradores insertaron una unidad espaciadora flexible entre el esqueleto del polímero y las rígidas unidades mesogénicas, (figura 3.21) :



*Figura 3.21. Cristales Líquidos Poliméricos de cadena lateral.*  
*a) CLP-CL calamíticos, b) CLP-CL discóticos.*

Los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral consisten de moléculas estructurales mesogénicas que "cuelgan" de un esqueleto polimérico (figura 3.21). Las unidades mesogénicas y la naturaleza estructural del esqueleto polimérico es muy variable. Las unidades mesogénicas (usualmente calamíticas pero existen muchos del tipo discótico) se encuentran separados del esqueleto del polímero por largas unidades espaciadoras que usualmente son varias unidades metilénicas ( $-\text{CH}_2-$ ), frecuentemente con ester ( $-\text{CO}_2-$ ) o unidades de eter ( $-\text{O}-$ ) en el punto de la unión. La unión de unidades mesogénicas calamíticas esta usualmente en una posición terminal. Debido al gran número de posibles unidades mesogénicas combinadas con las diferentes alternativas estructurales, no es sorprendente que un enorme número de CLP-CL han sido preparados y evaluados [17, 18].

### 3.5.4 Fases líquido-cristalinas en Cristales Líquidos Poliméricos

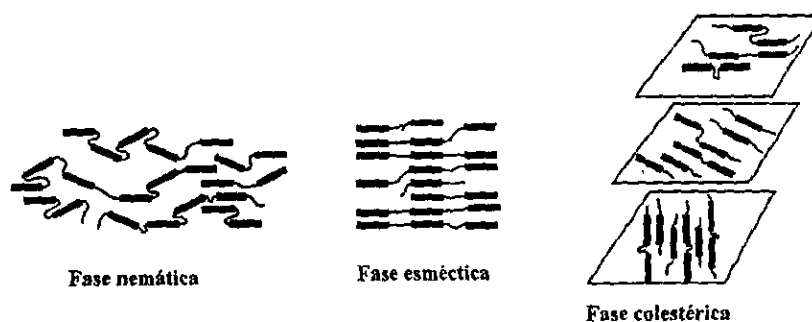
Los cristales líquidos poliméricos exhiben las mismas fases líquido cristalinas y mesofases exhibidas por los mesógenos de baja masa molar

Los CLP-CP, a diferencia de mesógenos de baja masa molar, son compuestos de unidades de cadena que varían en tamaño. Esta distribución de tamaño en las cadenas permite un amplio rango de fusión en la fase líquido cristalina y un amplio rango en el cual, el polímero se aclara a un líquido isotrópico. Por eso, las regiones bifásicas (fases líquido-cristalinas) se encuentran en un amplio rango de temperaturas. En estos compuestos se han encontrado fases líquido cristalina nemáticas y esmécticas. Los polímeros rígidos, de diferentes tamaños de cadena, tienen difícil empaquetamiento en forma de capas y usualmente exhiben una fase nemática. Los polímeros con unidades flexibles entre las moléculas mesogénicas pueden arreglarse fácilmente en forma de capas. Estos espaciadores flexibles juegan el mismo papel de las cadenas terminales en los cristales líquidos de baja

masa molar, así, las unidades espaciadoras más largas provocan la tendencia esméctica. Los CLP-CP tienden a ser cristalinos con muy altos puntos de fusión.

En los CLP-CL el esqueleto polimérico flexible tiene una fuerte tendencia a adoptar una conformación enrollada al azar. Cuando las unidades mesogénicas se unen directamente al esqueleto polimérico flexible, tienen una fuerte tendencia a adoptar un arreglo anisotrópico<sup>4</sup>. Estas dos características son completamente antagónicas, y cuando los grupos mesogénicos están directamente unidos al esqueleto, entonces la dinámica del esqueleto domina a la tendencia de los grupos mesogénicos a orientarse anisotrópicamente; por eso, el comportamiento mesomórfico no se genera. Sin embargo, si se emplea una molécula espaciadora flexible, para separar las unidades mesogénicas del esqueleto, entonces las dos diferentes tendencias, tanto la del mesógeno (orientación anisotrópica) como la del esqueleto polimérico (arreglo al azar) pueden tolerarse dentro de un mismo sistema polimérico. Los esqueletos poliméricos afectan las propiedades mesomórficas de los CLP-CL, pues la molécula espaciadora no desacopla totalmente la unidad mesogénica del esqueleto debido a que parte del espaciador se alinea con la unidad mesogénica; sólo se genera un desacoplamiento impedido cuando la molécula del espaciador es más larga. La longitud del espaciador influye en la naturaleza de la mesofase exhibida y el esqueleto polimérico influye en la estabilidad térmica. El uso de esqueletos flexibles favorece un amplio rango de mesofase pues las unidades mesogénicas pueden tener más "independencia" y así, se pueden ordenar más fácilmente [16, 17, 19, 22, 23, 24, 25].

Sin embargo, la identificación de las mesofases generadas por los polímeros resulta más difícil que para materiales de baja masa molar.



**Figura 3.22.** Mesofases que presentan los cristales líquidos poliméricos de cadena principal en forma de barra.

<sup>4</sup> En cristales líquidos esto es debido al alineamiento y la forma de las moléculas.

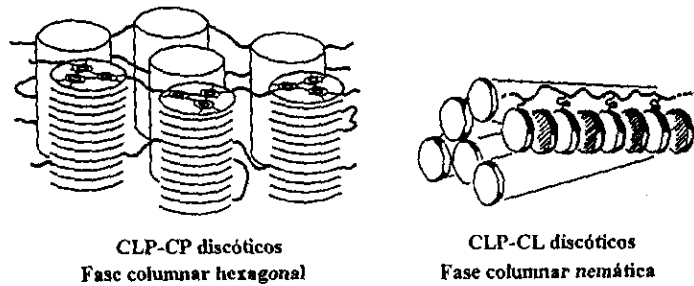


Figura 3.23. Algunas mesofases que presentan cristales líquidos poliméricos discóticos.

### 3.5.5 Cristales Líquidos Poliméricos Combinados

Una tercera clase de cristales líquidos poliméricos, son los cristales líquidos poliméricos combinados (figura 3.24). Estos polímeros, combinan las características de los CLP-CP y CLP-CL. Las unidades mesogénicas de cadena lateral pueden estar unidas a la cadena principal mesogénica por dos caminos, vía una unidad espaciadora [18]:

- i) Por medio de una unidad enlazante (figura 3.24a) o
- ii) Por medio de la unidad mesogénica (figura 3.24b);

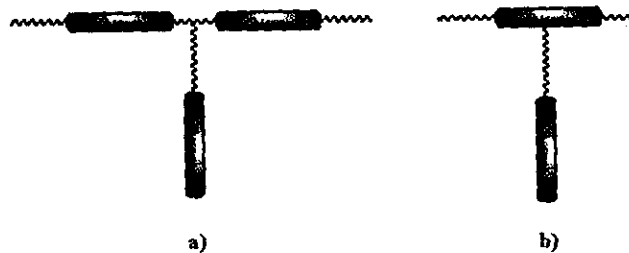
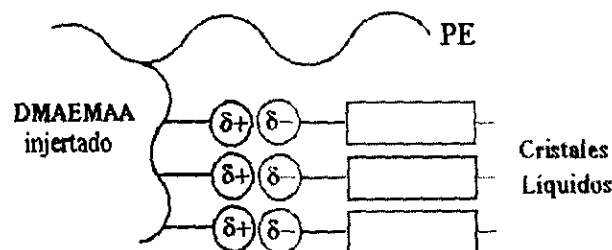


Figura 3.24. Cristales Líquidos Poliméricos Combinados, a) por medio de una unidad enlazante, b) por medio de una unidad mesogénica.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

(Ref. 5, 10, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38)

Como ya se ha mencionado, este trabajo contribuye al desarrollo del reciente concepto de nuevos materiales poliméricos líquido-cristalinos que están basados en enlaces no-covalentes. Un esquema idealizado de este concepto, se ilustra a continuación :



*Figura 4.1. Esquema idealizado del concepto de nuevos materiales poliméricos líquido-cristalino que esta basado en enlaces no-covalentes.*

en términos generales, se parte de una cadena lineal de polímero, en este caso polietileno de baja densidad (LDPE), que como se sabe, no presenta grupos funcionales capaces de formar sales, debido a esto, es injertado con el monómero dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMAA) que presenta en uno de sus extremos, un grupo funcional capaz de formar sales (grupo amino y grupo amido) y a su vez, este copolímero de injerto se hace reaccionar con un cristal líquido, también con un grupo funcional complementario que interactuará específicamente con el grupo funcional del copolímero de injerto.

### 4.1 INJERTO DE DMAPMAA EN PE

En un trabajo previo [26], se estudió, mediante radiación gamma, la preparación de copolímeros de injerto del (DMAPMAA) N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida en (PE) polietileno de baja densidad por el método directo.

Para esto, se determinó también cómo influían la temperatura de irradiación, la dosis total, el tipo de monómero, la intensidad de radiación y la concentración de monómero en el rendimiento de injerto.

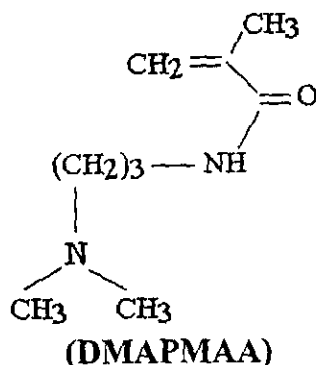
Debido a que, aunque ya se había estudiado previamente el injerto de DMAPMAA en PE y no se contaba físicamente con películas injertadas, se



obtuvieron las condiciones necesarias para reproducir este trabajo experimental y obtener los copolímeros de injerto para la formación de sales.

#### 4.1.1 Purificación de materias primas

El monómero utilizado, el N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMAA), cuya estructura es la siguiente :



N,N-Dimetilaminopropilmetacrilamida

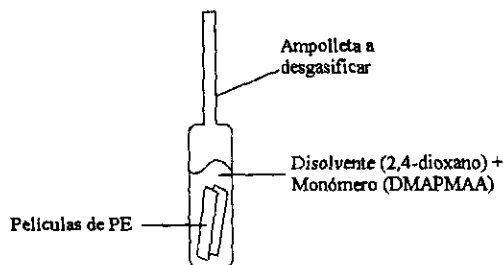
se destiló a baja presión (aproximadamente a 0.025 mm Hg) para eliminar cualquier producto de homopolimerización que llega a formarse cuando se almacena por algún tiempo.

El polietileno de baja densidad, proporcionado por PEMEX, se cortó en tiras de 5cm x 1cm y se lavó con metanol para eliminar cualquier tipo de impureza orgánica presente en la superficie. Este lavado se lleva a cabo durante aproximadamente 2 horas en metanol seco y puro. Las tiras se secan al vacío y se guardan.

#### 4.1.2 Preparación de injertos

En el trabajo anterior, [26] se había probado la preparación de injertos por el método de preirradiación y no se lograron buenos rendimientos, por eso, en este trabajo, se utilizó el método de irradiación directa que era el que mejor rendimiento había dado.

En una ampollita de vidrio, se colocan dos tiras de polietileno de 5cm x 1cm (previamente pesadas y marcadas, para tenerlas identificadas) junto a una disolución de DMAPMAA en 1,4-Dioxano como disolvente (30/70 % en volumen Monómero/Disolvente), figura 4.2. Esta ampollita se desgasifica para eliminar los gases presentes en la mezcla monómero-polímero y se sella al vacío.



**Figura 4.2.** Ampolleta que se desgasifica y sella, conteniendo las películas del polímero y el monómero a injertar.

La ampolleta se mete al irradiador, en donde recibe una dosis determinada de radiación, a una intensidad de radiación determinada previamente mediante dosimetría utilizando el método de Fricke [27, 28] y a una temperatura dada. En este caso, se tuvieron las siguientes condiciones de irradiación:

<p><b>T= 46-48°C</b>  <b>Monómero: DMAPMAA</b>  <b>Disolvente: 1,4-Dioxano</b>  <b>I = 1.8 kGy</b>  <b>Concentración: 30/70 % en</b>  <b>volumen Monómero/Disolvente</b></p>
--

#### 4.1.3 Purificación y obtención del injerto (%)

La preparación de injertos por el método directo, involucra reacciones de homopolimerización del monómero, debido a esto, es necesario eliminar el homopolímero formado de la mezcla de reacción, después de haber sido irradiada. Así, se abre la ampolleta y la mezcla de reacción se deja en agitación en metanol hasta disolver completamente el homopolímero formado y obtener en peso constante las películas injertadas.

El rendimiento del injerto se expresa como la relación entre el peso del injerto y el peso del polímero original, o en términos de porciento de injerto por medio de la siguiente expresión [10] :

$$R = 100\left(\frac{P_f - P_i}{P_i}\right) \quad (4.1)$$

donde

**R** es el rendimiento en porciento,

**P<sub>i</sub>** es el peso inicial del polímero

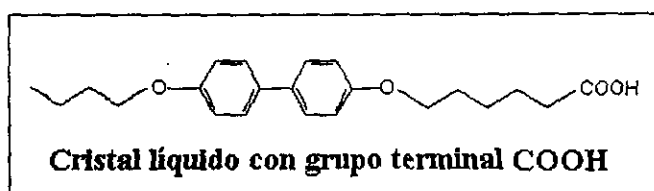
**P<sub>f</sub>** es el peso del polímero injertado.

## 4.2 SÍNTESIS DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS

Para lograr la interacción entre el copolímero de injerto previamente sintetizado y el cristal líquido, se precisa que éste último contenga un grupo funcional adecuado. Debido a esto se sintetizaron dos cristales líquidos con el mismo número de carbonos y estructura similar, aunque diferente grupo funcional en uno de los extremos (-COOH y -OH).

### 4.2.1 Síntesis del cristal líquido con grupo funcional terminal (-COOH)

-Obtención del Mesógeno CL-4,6'Ácido :

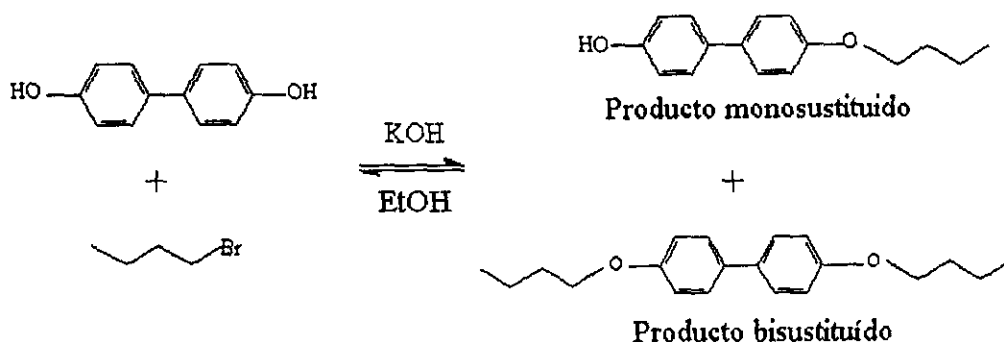


El mesógeno funcionalizado, nombrado CL-4,6'Ácido, fue preparado en dos pasos, usando el procedimiento estándar para la síntesis de éteres de Williamson. Se preparó inicialmente una solución 0.89M de KOH (en lentejas) en metanol seco. El reactivo inicial, el 4,4'bifenol fue neutralizado con la solución anterior y se colocó en un matraz bola de dos bocas. La solución se tornó amarillo verdosa, dejándose calentar hasta conseguir el reflujo (aproximadamente 4 horas).

Se mezcla en un vaso de precipitados 15ml de 1-bromobutano con metanol seco y se coloca en un embudo de adición por una de las bocas del matraz donde se lleva a cabo la reacción anterior. Se adiciona la solución del 1-bromobutano gota a gota mientras se sigue calentando la mezcla de reacción que cambia hacia un color amarillo.

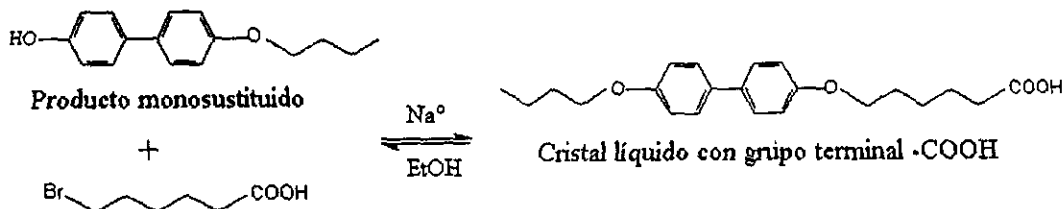
Se deja a reflujo durante 24 horas, aunque ya desde antes se puede apreciar la formación de un precipitado. Los productos, mayoría monosustituído y minoría bisustituído precipitan durante este tiempo. Se filtra en caliente y el filtrado se deja enfriar a temperatura ambiente, dejando evaporar un poco de disolvente para obtener más producto. El sólido obtenido se lava con metanol seco y se adiciona HCl acuoso 0.1M hasta que se forme una emulsión. La emulsión se agita por 30 minutos y entonces se filtra y se lava con agua. La pasta blanca resultante fue secada y disuelta en etanol, se filtra en caliente para remover cualquier indicio de producto bisustituído y se recristaliza dos veces.

**Reacción**



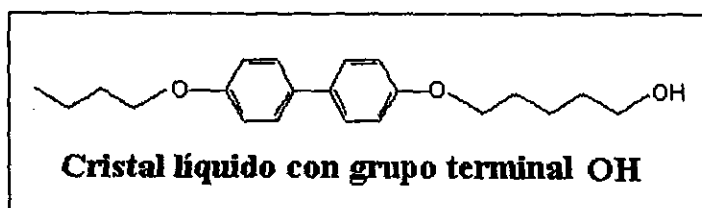
En un segundo paso, se prepara una solución 0.1M de Na<sup>o</sup> en etanol que son 2 equivalentes de sodio. El producto monosustituído fue adicionado, resultando una solución amarilla transparente del reflujo. Luego se disuelve por separado 1 equivalente de ácido 6-bromohexanoico en etanol para dar una solución 1M. Se adiciona de una vez la solución del ácido a la mezcla de reacción. Después de un reflujo de toda la noche la mezcla de reacción fue reducida a un cuarto de su volumen. El precipitado resultante fue colectado y lavado con etanol. Una vez seco, el producto final fue acidificado como se mencionó antes, seguido por 30 minutos de agitación, filtrando, lavando con agua y recristalizando de dicloroetano-cloroformo [5].

**Reacción**



### 4.2.2 Síntesis del cristal líquido con grupo funcional terminal (-OH)

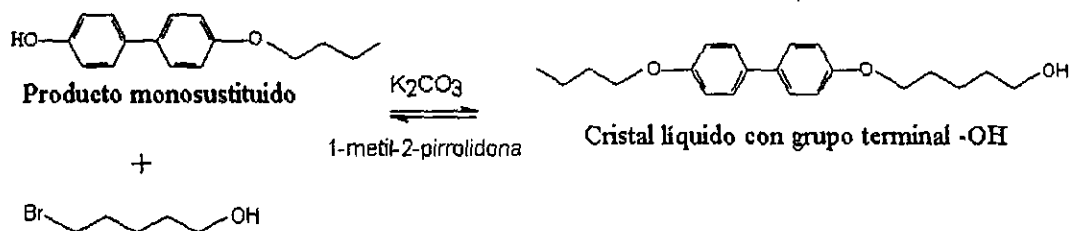
-Obtención del Mesógeno CL-4,6' Alcohol



Este mesógeno se sintetizó utilizando el producto del primer paso de la síntesis anterior, es decir el producto monosustituído.

Este producto monosustituído se adiciona a una solución de  $K_2CO_3$  en 1-metil-2-pirrolidona, para esto, se muele perfectamente el  $K_2CO_3$  para obtener una mayor superficie de contacto pues no se disuelve en el medio. Se deja en agitación y calentamiento, teniendo cuidado con la humedad pues la 1-metil-2-pirrolidona es sensible al aire y a la humedad. Después de agregar el producto monosustituído se deja calentar hasta reflujo. Luego, se agrega gota a gota el 6-bromo-1-hexanol a la mezcla de reacción. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina, después de 8 días de reflujo se evapora el disolvente al vacío pues su punto de ebullición es de  $250^\circ C$ . Se retira sólo una parte del disolvente y se agrega agua a la mezcla de reacción, en seguida se observa precipitado. Este precipitado se filtra y se lava con agua destilada. Se observa la formación de una pasta café. Se acidifica y se recrystaliza de metanol con carbón activado. Se obtiene un producto blanco, en forma de pasta. No se logró obtener un producto cristalino a pesar de probar varios disolventes y recrystalizarlo

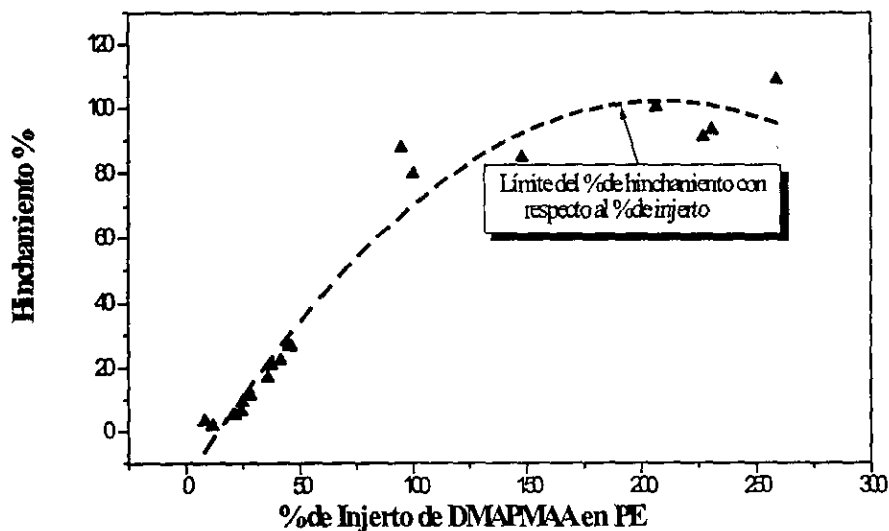
#### Reacción



### 4.3 FORMACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS (SALES POLIMÉRICAS)

Para poder realizar la formación de las sales poliméricas, se requiere de un medio líquido adecuado para la interacción, es decir un disolvente en el que el cristal líquido se disuelva perfectamente y que a su vez permita que las películas del copolímero de injerto puedan hincharse lo suficiente como para facilitar la difusión del cristal líquido hacia el copolímero.

Así, de las pruebas de hinchamiento en metanol realizadas a las películas injertadas [26], se construye una gráfica de porcentaje de hinchamiento contra porcentaje de injerto:



*Figura 4.3. Gráfica que muestra el límite de porcentaje de hinchamiento para diferentes muestras de injerto de DMAPMAA en PE.*

En donde se observa que el porcentaje de hinchamiento de las películas aumenta con respecto al porcentaje de injerto hasta llegar a un límite, aproximadamente en 80-100 porcentaje de injerto.

También se observa que los dos cristales líquidos sintetizados se disuelven perfectamente en metanol, por lo que la formación de sales se realiza en este disolvente.

#### 4.3.1 Metodología para la formación de sales :

⇒ Se requiere tener películas de injerto homogéneas, es decir que el injerto se haya realizado en forma homogénea en toda la superficie de la película;

⇒ Se pesa la película;

⇒ Se disuelve el cristal líquido en el disolvente elegido, es decir, que permita la disolución total del CL y que el copolímero de injerto se hinche adecuadamente (en este caso metanol);

⇒ Se coloca la película junto al CL disuelto en un pesafiltro;

⇒ Se deja agitando durante un par de días;

⇒ Se retira la película y se seca al vacío, se agita-saca-pesa hasta lograr que la película tenga un peso constante;

⇒ Se pesa la película;

## 4.4 CARACTERIZACIÓN

### 4.4.1 Infrarrojo (FTIR-ATR)

Una molécula esta vibrando constantemente, es decir, sus enlaces se alargan y se contraen unos con respecto a otros. Al pasar la luz infrarroja a través de una sustancia química, algunas frecuencias son absorbidas por el material, ocasionando cambios en las vibraciones de una molécula. Las frecuencias absorbidas son características de cada tipo de enlace. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. El espectro de infrarrojo ayuda a conocer la estructura de un compuesto, ya que nos indica los grupos funcionales que se encuentran en una molécula o que no están en ella. Según el estado de agregación de la muestra es la técnica que se utilizará, aunque en general, se prefiere que la muestra esté lo más traslúcida posible. En nuestro caso, las muestras son películas opacas, por lo que se utiliza un dispositivo especial que se agrega al espectrofotómetro llamado de reflexión atenuada (ATR) donde no se detecta el espectro absorbido sino el reflectado.

*El equipo utilizado para los tres tipos de compuestos que se estudiaron fue un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer 1600 Series, usando una celda de reflectancia total atenuada (ATR) propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.*

### 4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ RMN)

Ciertos átomos, al igual que los electrones, tienen núcleos con espín. El giro de estas partículas cargadas genera un momento magnético a lo largo del eje de giro, de modo que estos núcleos actúan como imanes de barra minúsculos. Uno de estos núcleos es el protón, el núcleo del hidrógeno ordinario  $^1\text{H}$ . Si se coloca un protón en un campo magnético externo, su momento puede alinearse con o contra el campo externo. La alineación con el campo es la más estable, debiendo absorberse energía para "invertir" el imán protónico minúsculo y así colocarlo alineado contra el campo, que es la situación menos estable.

Para obtener un espectro de resonancia, se mantiene constante la frecuencia de radiación y se varía la intensidad del campo magnético, pues para cierto valor de la intensidad del campo, la energía necesaria para invertir el protón coincide con la de la radiación, se produce la absorción y se observa una señal. Cada protón o más precisamente, cada conjunto de protones equivalentes tendrá un ambiente



ligeramente diferente de cualquier otro conjunto, por lo que requerirá una intensidad de campo aplicada ligeramente diferente para producir la misma intensidad de campo efectiva : la intensidad particular a la que se produce absorción.

Por lo tanto, para cierta radiofrecuencia todos los protones absorben a la misma intensidad de campo efectiva, pero a diferentes intensidades aplicadas. Esta última se mide y se utiliza para hacer el diagrama de absorción.

El resultado es un espectro con muchos picos de absorción que reflejan en el ambiente de protones, y dan una información detallada acerca de la estructura molecular, dependiendo del número de señales, las posiciones de las señales, las intensidades, el desdoblamiento.

Esta técnica se complementa con el espectro de IR para poder obtener una estructura aproximada de moléculas, en este caso de los cristales líquidos (moléculas orgánicas).

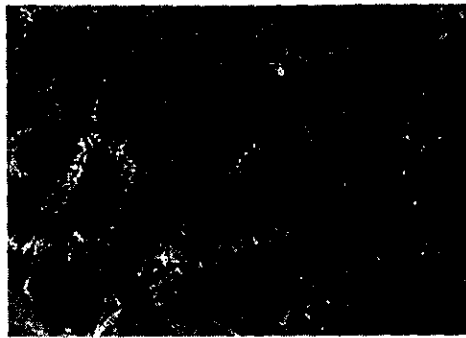
*Para la caracterización de cristales líquidos (moléculas orgánicas) se contó con un espectrómetro protónico de 300MHz que pertenece al Instituto de Química, UNAM.*

#### 4.4.3 Análisis térmico (Calorimetría Diferencial de Barrido)

De todas las técnicas termoanalíticas, esta es la más utilizada. Mide específicamente las temperaturas y flujos de calor asociados a las transiciones de los materiales. Estas mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de procesos endotérmicos (calor absorbido) o exotérmicos (calor liberado), así como cambios en la capacidad calórica. El DSC se utiliza principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

En nuestro caso, la calorimetría diferencial de barrido es una herramienta importante en la identificación de mesofases. Revela la presencia de transiciones de fase en un material por la detección del cambio de entalpía asociado con cada transición de fase. La identidad precisa de la fase(s) no puede ser obtenida, pero el nivel de cambio de entalpía envuelto en la transición de fase provee alguna indicación del tipo o fases envueltas. El DSC es usado en conjunto con microscopía de luz polarizada para determinar con más exactitud el tipo de mesofase que exhibe el material.

la bibliografía, que sirvieron de estándar para la identificación de texturas en este trabajo :



Textura de la Fase Esméctica A

*Figura 4.4. Textura óptica de la fase esméctica A, de un cristal líquido termotópico, obtenida en la mesofase a través del microscopio de luz polarizada.*



*Figura 4.5. Textura óptica de la fase colestérica de un cristal líquido termotópico, obtenida en la mesofase a través del microscopio de luz polarizada.*



*Figura 4.6. Textura óptica de la fase nemática, de un cristal líquido termotópico, obtenida en la mesofase a través del microscopio de luz polarizada.*

*Se usó un microscopio Olympus BH-2, BO71, con un controlador de temperatura Linkam TP92, acoplado a un monitor Sony HR trinitron y una impresora de video a color Hitachi VY-200A propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.*

#### **4.4.5 Difracción de rayos X**

Los rayos-X al chocar con las moléculas de una muestra, se difractan. Existen dos métodos generales de análisis por rayos-X, el de monocristal y el de polvos. El método de polvos utiliza especímenes policristalinos, los cuales pueden tener muchas formas físicas pero casi siempre es un polvo. Este método, tratado desde el punto de vista de la Ley de Bragg, representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy aproximadamente por uno de "reflexión". En nuestro caso, este método es muy útil para averiguar la morfología de las mesofases presentes en los cristales líquidos tanto a bajas temperaturas como a altas temperaturas.

*Se usó un equipo de Difracción de rayos-X (método de polvos) Siemens a bajas temperaturas, propiedad del Instituto de Materiales, UNAM.*

## 5. RESULTADOS

### 5.1 COPOLÍMEROS DE INJERTO

Al obtener las condiciones experimentales necesarias para la formación de los injertos de DMAPMAA en PE, se obtuvieron los siguientes resultados :

*Tabla 5.1. Dosis, Intensidad de Radiación, % de Injerto para DMAPMAA en PE.*

Condiciones:	
T= 46°C	
Monómero: DMAPMAA	
Disolvente: 1,4-Dioxano	
I = 18 kGy/hora	
Concentración: 30/70	
Dosis total (kGy)	Rendimiento (% de injerto)
8	38
10	70
11	100
13	187
15	209

Se intentó sintetizar una gama amplia de injertos, para que la formación de sales poliméricas incluyera películas con bajo y alto porcentaje de injerto y así observar las diferencias en el comportamiento/propiedades de las sales.

### 5.2 CRISTALES LÍQUIDOS

A partir de la síntesis mostrada (Cap. 4.2), se obtiene la siguiente tabla :

COMPUESTOS SINTETIZADOS	RENDIMIENTO (%)	PUNTO DE FUSIÓN <sup>1</sup> (°C)	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS
Monosustituído	79	167-183	Lentejas muy delgadas, blancas, muy brillosas
CL-COOH	85	130-156	Lentejas muy delgadas, blancas, muy brillosas
CL-OH	68	121-175	Polvo blanco, opaco sensible a la luz

*Tabla 5.2. Resultados obtenidos a partir de la síntesis de los cristales líquidos.*

<sup>1</sup> Medido con el Fisher, que no es tan exacto.

## 5.3 CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS

A partir de su formación mostrada (Cap. 4.3), se tiene la siguiente tabla :

% DE INJERTO (% en peso)	% DE SAL CON CL-COOH (% en mol)	% DE SAL CON CL-OH (% en mol)
37	55	23
70	62	18
100	95	8
209	98	22

Tabla 5.3. Rendimiento de la formación de Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral.

En general, se trató de estandarizar la técnica de formación de éste tipo de compuestos, pues no se tenía oportunidad de repetir más de dos veces su preparación debido al tiempo requerido para la síntesis de los injertos y para obtener resultados homogéneos.

De la tabla 5.3 se observa que el rendimiento en la formación de sales para el cristal líquido polimérico conteniendo el CL-OH se mantiene más o menos constante, lo que contrasta enormemente con el que contiene el CL-COOH pues éste último mientras más injerto se tenga, el porcentaje de formación de sal es mucho mayor.

## 5.4 CARACTERIZACIÓN

### 5.4.1 Técnicas de Caracterización

#### *Cristales Líquidos*

**IR** (Identificación de grupos funcionales)

**RMN <sup>1</sup>H** (Determinación de la estructura del compuesto)

**DSC** (Identificación de mesofases a partir del cambio de entalpía asociada a transiciones de fase)

**MLP** (Identificación de texturas ópticas de mesofases)

***Cristales Líquidos  
Poliméricos (Sales)***

***IR*** (Para observar el desplazamiento de señales y poder comprobar si existe formación de sal polimérica)

***MLP*** (Comparar texturas ópticas de mesofases presentes en estos sistemas, comparándolos con las de los cristales líquidos puros)

***DSC*** (Comparar las transiciones de temperatura de las mesofases obtenidas en estos sistemas con las de los CL a partir del cambio de entalpía asociada a estas transiciones de fase).

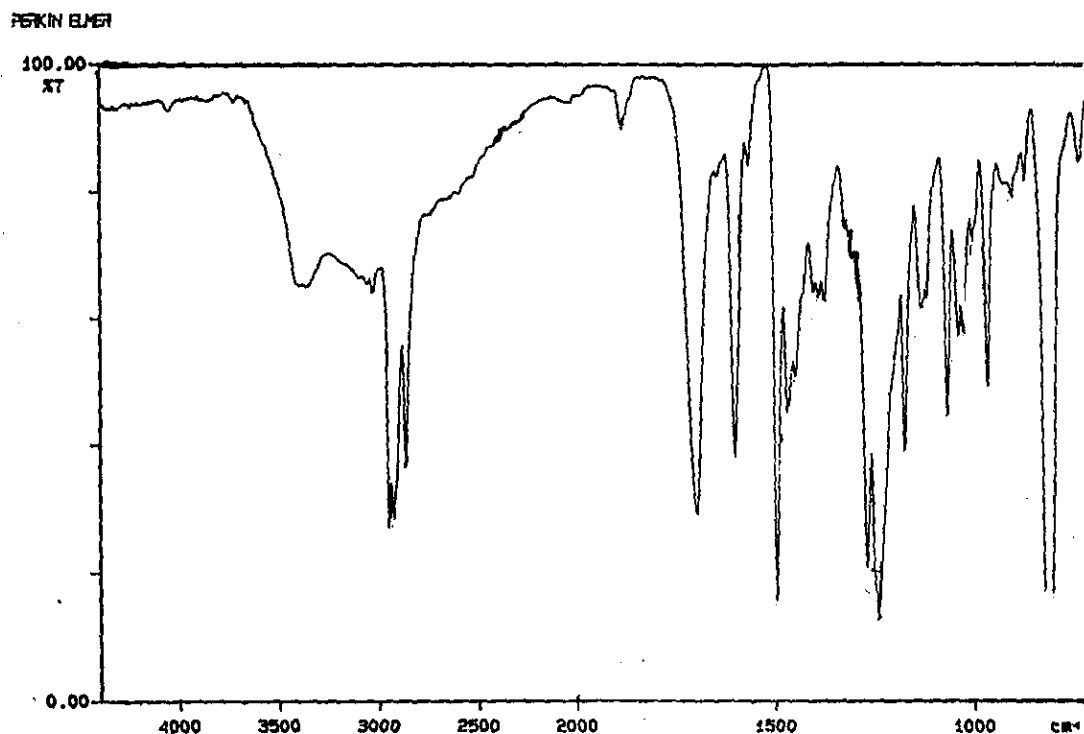
Debido a que en el trabajo anterior [26] se realizó toda la caracterización de los injertos de DMAPMAA en PE, en este trabajo, no se menciona esa parte.

## 5.4.2 Cristales Líquidos

### 5.4.2.1 FTIR-ATR

En este trabajo, es importante saber si las reacciones de formación de los cristales líquidos nos llevaron a los compuestos con grupo funcional terminal  $-\text{COOH}$  y  $-\text{OH}$ , pues estos grupos de unión serán importantes para la formación de los cristales líquidos poliméricos como se verá más adelante.

### Cristal líquido con grupo funcional ( $-\text{COOH}$ )



*Figura 5.1. Espectro de IR (FTIR-ATR) para el cristal líquido con grupo funcional terminal  $-\text{COOH}$ .*

El espectro de infrarrojo de ácidos carboxílicos está caracterizado por una absorción de estiramiento ancha, frecuentemente una serie de bandas sobrepuestas, de  $3300$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

En el estado libre, la banda de estiramiento de O-H es mucho más fuerte y aparece en  $3650\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , aunque los ácidos carboxílicos muestran una fuerte tendencia a formar asociaciones intermoleculares y en muchos casos tal banda sólo se observa cuando el espectro se corre a muy bajas concentraciones de muestra.

La banda de estiramiento del carbonilo del ácido carboxílico es fuerte y muy obvia, pero su posición está influenciada también por enlaces de hidrógeno y por conjugación. Así, dos bandas resultantes de las interacciones de acoplamiento de las vibraciones de estiramiento C=O y O-H aparecen a 1440-1395 y 1320-1210  $\text{cm}^{-1}$ . La asignación teórica y experimental de las bandas, se muestra en la tabla 5.4:

GRUPO FUNCIONAL	ASIGNACIÓN TEÓRICA ( $\text{CM}^{-1}$ )	BANDA QUE APARECE ( $\text{CM}^{-1}$ )
<i>O-H estiramiento</i>	3550-3500 (libre) 3300-2500 (asociado)	3370.1
<i>O-H deformación</i>	950-900	908.1
<i>Alquil-CO<sub>2</sub>H</i>	1725-1700	1702.2
<i>CO<sub>2</sub> Asimétrico</i>	1610-1550	1606

Tabla 5.4. Asignaciones para grupo funcional ácido carboxílico tanto teóricos como experimentales para el cristal líquido -COOH.

Por lo anterior, se comprueba la existencia del ácido carboxílico terminal en la molécula.

### Cristal líquido con grupo funcional (-OH)

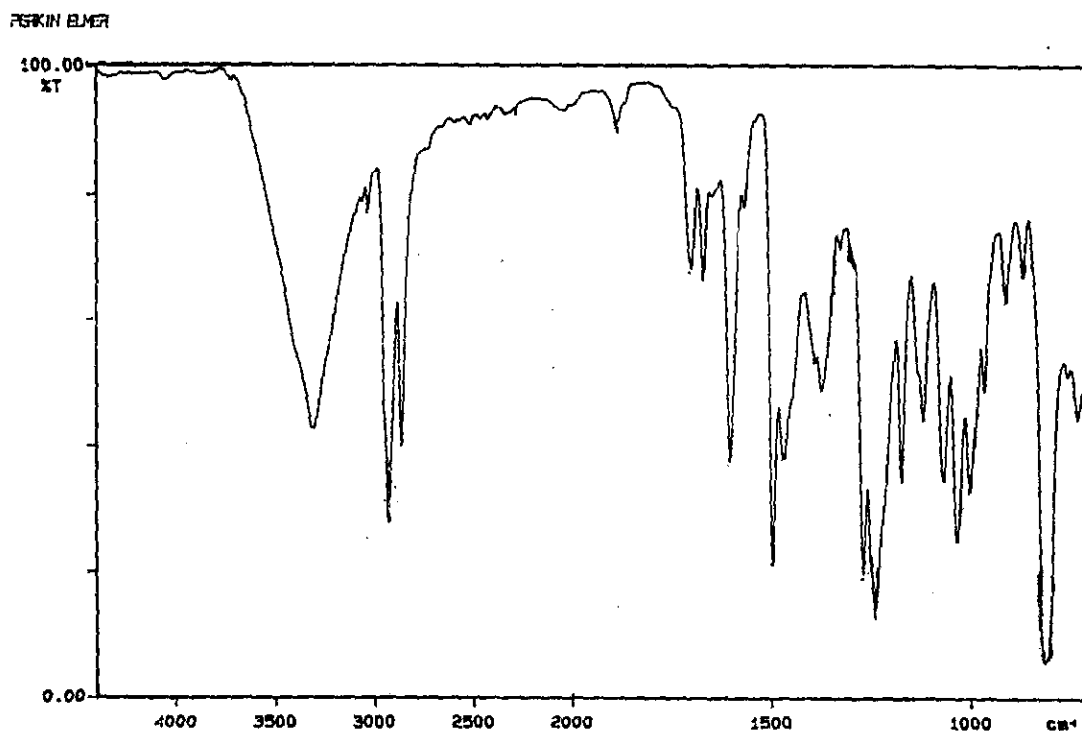


Figura 5.2. Espectro de IR (FTIR-ATR) para el cristal líquido con grupo funcional terminal -OH.



El espectro de infrarrojo de compuestos hidroxilados muestra una banda de estiramiento de O-H en  $3650-3200\text{ cm}^{-1}$  y deformaciones de O-H en el plano y fuera del plano en  $1450-1250$  y  $750-650\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, más las vibraciones de estiramiento C-O en  $1210-1000\text{ cm}^{-1}$ .

De estas absorciones, el modo de estiramiento O-H domina en el espectro; tal banda frecuentemente es ancha ( $40-50\text{ cm}^{-1}$ ), reflejando el desdoblamiento de energías resultado de muchas oportunidades de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre moléculas de compuestos hidroxilo y entre los compuestos y el solvente. El enlace intermolecular de hidrógeno se puede reducir con dilución. Similarmente, asociaciones solvente-soluto se pueden reducir con el uso de solventes de baja polaridad. La asignación teórica y experimental de las bandas, se da en la tabla 5.5:

GRUPO FUNCIONAL	ASIGNACIÓN TEÓRICA ( $\text{CM}^{-1}$ )	BANDA QUE APARECE ( $\text{CM}^{-1}$ )
<i>ROH...HOR polimérico</i>	3400-3200	3316
<i>ROH en el plano</i>	1450-1250	1376, 1329, 1272, 1246
<i>ROH fuera del plano</i>	750-650	736
<i>RCH<sub>2</sub>OH</i>	1075-1000	10005, 1038, 1071

*Tabla 5.5. Asignaciones para el grupo funcional hidroxilo terminal tanto teóricos como experimentales para el cristal líquido -OH.*

De la tabla y espectro anterior, también se comprueba la presencia del grupo hidroxilo terminal en la molécula de cristal líquido.

#### 5.4.2.2 RMN <sup>1</sup>H

Este tipo de espectroscopía se realiza para complementar la caracterización de las moléculas orgánicas (cristales líquidos), en donde se estudian los protones presentes y se realizó a las dos muestras de cristales líquidos :

## Cristal líquido con grupo funcional (-COOH)

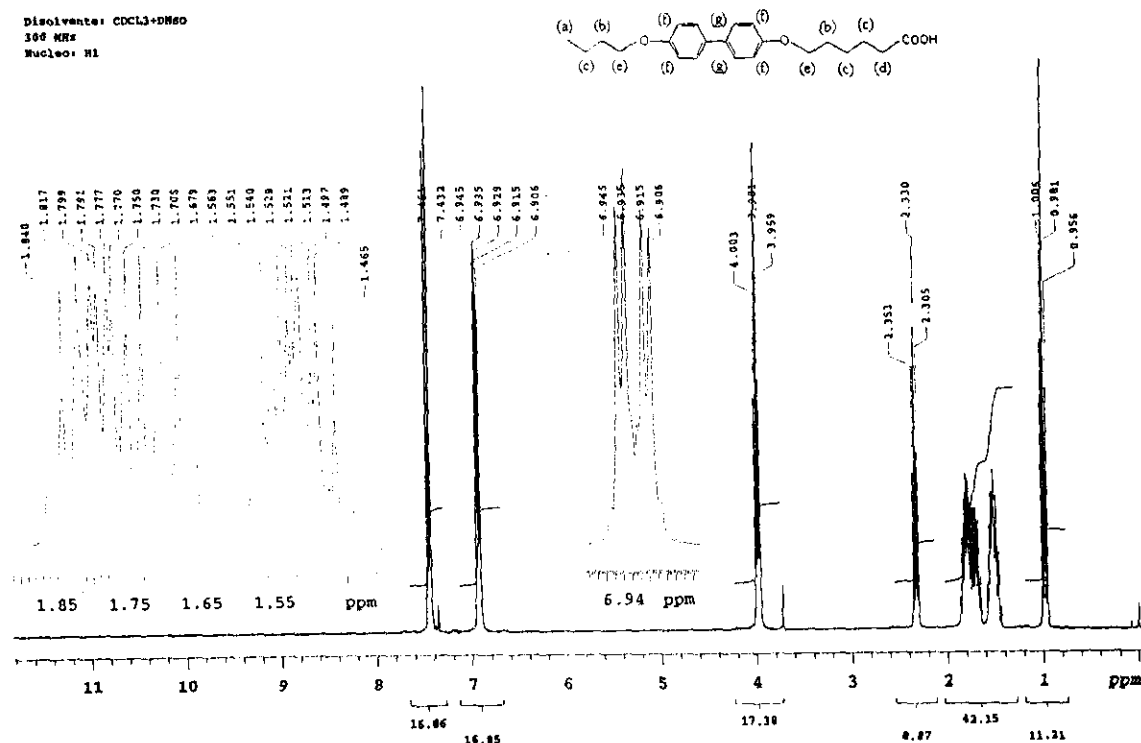


Figura 5.3. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para el cristal líquido con terminación -COOH.

En el espectro anterior, podemos observar que aparece un triplete en aproximadamente 1ppm que corresponde a los protones (a) del metilo terminal por su desplazamiento y porque integra para 3 protones. La señal en 1.55ppm corresponde a los protones (b) de metilenos pegados a metilenos unidos a oxígeno, por su desplazamiento y a que integra para 4. En 1.75ppm aparece un multiplete que corresponde a los protones (c), esta señal integra para 6 protones (3 metilenos equivalentes). La señal en 2.3ppm, que integra para dos, corresponde a los protones (d). En aprox. 4ppm aparece una señal que integra para 4 y que corresponde por su desplazamiento, a los metilenos pegados a oxígeno de éter y éste pegado a un ciclo, por lo que se desplazan a campo bajo. Las señales de los protones aromáticos, se encuentran en aprox. 6.9ppm (g) y en 7.4ppm (f) y cada una de estas señales integra para 4 protones. La señal del protón del ácido carboxílico no aparece porque generalmente estos compuestos tienen una fuerte tendencia a formar puentes de hidrógeno consigo mismos y aparecer como dímeros. De lo anterior, se comprueba la estructura del cristal líquido.

## Cristal líquido con grupo funcional (-OH)

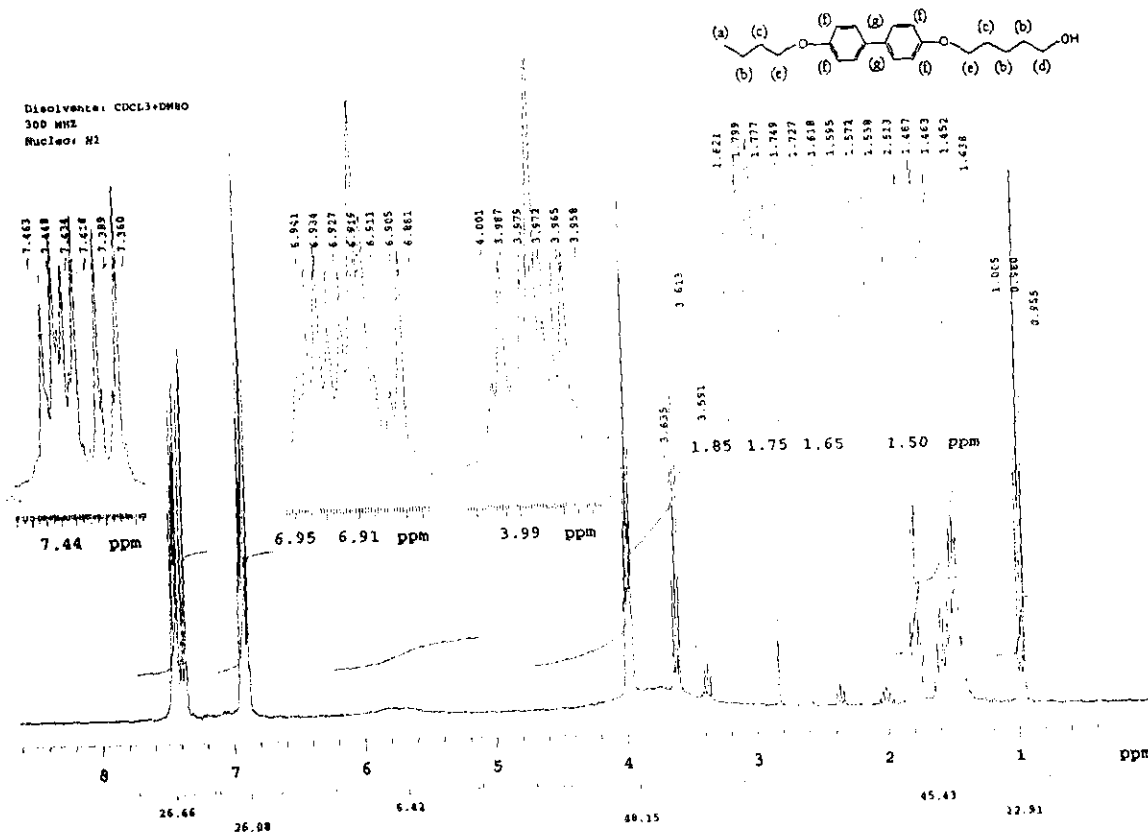


Figura 5.4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para el cristal líquido con terminación -OH.

Se puede apreciar que este espectro es muy similar al anterior; en aprox. 1ppm aparece una señal que integra para 3 y que corresponde a los protones (a) del metilo terminal. En 1.50ppm se encuentra la señal de los protones de los metilenos equivalentes (b), que integra para 6. La señal de los protones de los metilenos (c) que integra para 4, aparece en aprox. 1.8ppm. En 3.6ppm aparece una señal que integra para 2 y que corresponde a los protones (d), desplazados hacia campo bajo por estar en contacto con el oxígeno del -OH. En aprox. 4ppm aparece la señal de los protones (e), que esta desplazada por estar junto a un éter pegado a ciclo; la señal integra para 4 y está acoplada a las señales de protones aromáticos localizados en aprox. 7.4ppm (f) y 6.9ppm (g). La constante de acoplamiento entre los protones (f) y (e) es mayor que la constante de acoplamiento entre protones (g) y (e). En este caso, también la fuerte tendencia a formar enlaces por puentes de hidrógeno dificulta observar la señal del protón del alcohol terminal, que se encuentra como dímero.

### 5.4.2.3 DSC

Las curvas de DSC en este caso, nos indican el intervalo de temperaturas de transición de fase, o sea la mesofase presente en los cristales líquidos.

#### Cristal líquido con grupo funcional (-COOH)

Las señales de DSC (primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) para el compuesto se muestran en la figura 5.5. Una transición simple con un mínimo en  $137.12^{\circ}\text{C}$  se observa en el primer calentamiento, mientras que dos transiciones con su máximo en  $131^{\circ}\text{C}$  y  $121^{\circ}\text{C}$  se observan en las curvas de enfriamiento. Para el segundo calentamiento, se definen dos transiciones con sus mínimos en  $131^{\circ}\text{C}$  y  $142^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Estas dos transiciones tanto en el calentamiento como en el enfriamiento nos muestran las temperaturas de transición de la mesofase del cristal líquido; la definición de estas mesofases en el enfriamiento, se debe a que en el primer calentamiento las moléculas de cristal líquido aún no están suficientemente orientadas. En el primer calentamiento el CL se funde y entonces al enfriar, las moléculas se pueden "reacomodar", es decir "orientar", así que cuando se calienta por segunda vez, se reorientan más fácilmente. El rango de temperaturas de la mesofase se comprueba a través de MLP.

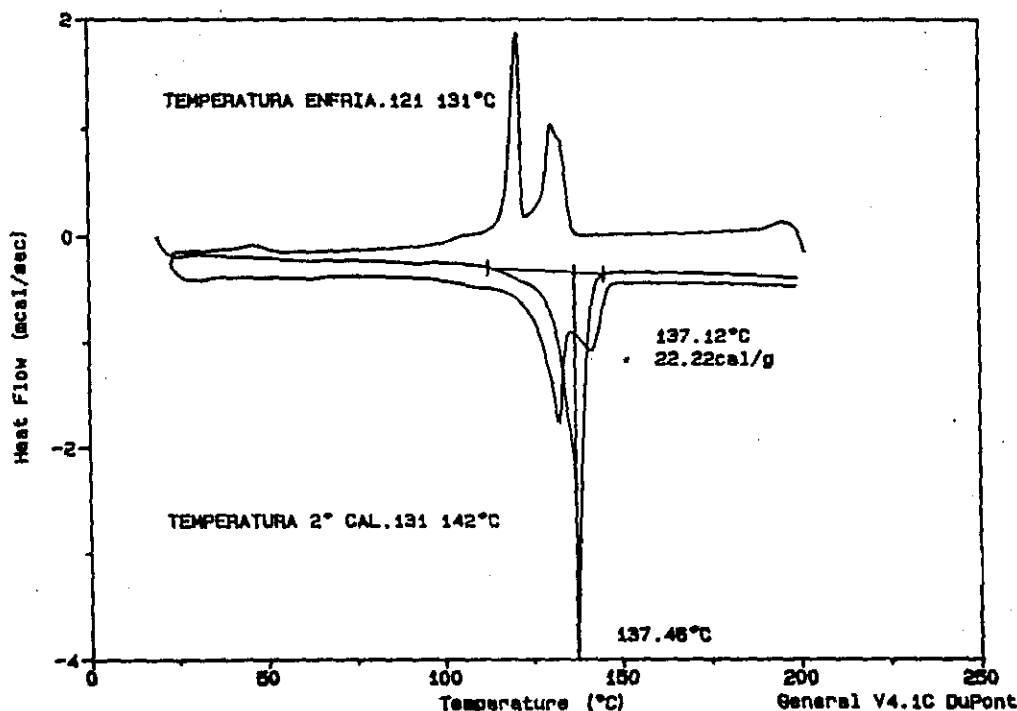


Figura 5.5. DSC para el cristal líquido con grupo funcional -COOH en uno de sus extremos, donde se observa las transiciones de temperatura de la mesofase.

### Cristal líquido con grupo funcional (-OH)

Las señales de DSC (también primer calentamiento, primer enfriamiento, y segundo calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) para este compuesto se muestran en la figura 5.6. En el primer calentamiento se observan dos transiciones con sus mínimos en  $124.61^{\circ}\text{C}$  y  $150.39^{\circ}\text{C}$ . En el enfriamiento se observan también dos transiciones con sus máximos en  $133.71^{\circ}\text{C}$  y  $118.82^{\circ}\text{C}$ . Para el segundo calentamiento, se observan dos temperaturas de transición igual que en el primer calentamiento, pero con sus mínimos en  $121$  y  $143^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Como se mencionó para el cristal líquido anterior, estas dos transiciones presentes tanto en los calentamientos como en los enfriamientos nos muestran el intervalo de temperatura de la mesofase.

Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL  $10^{\circ}/\text{MIN}$

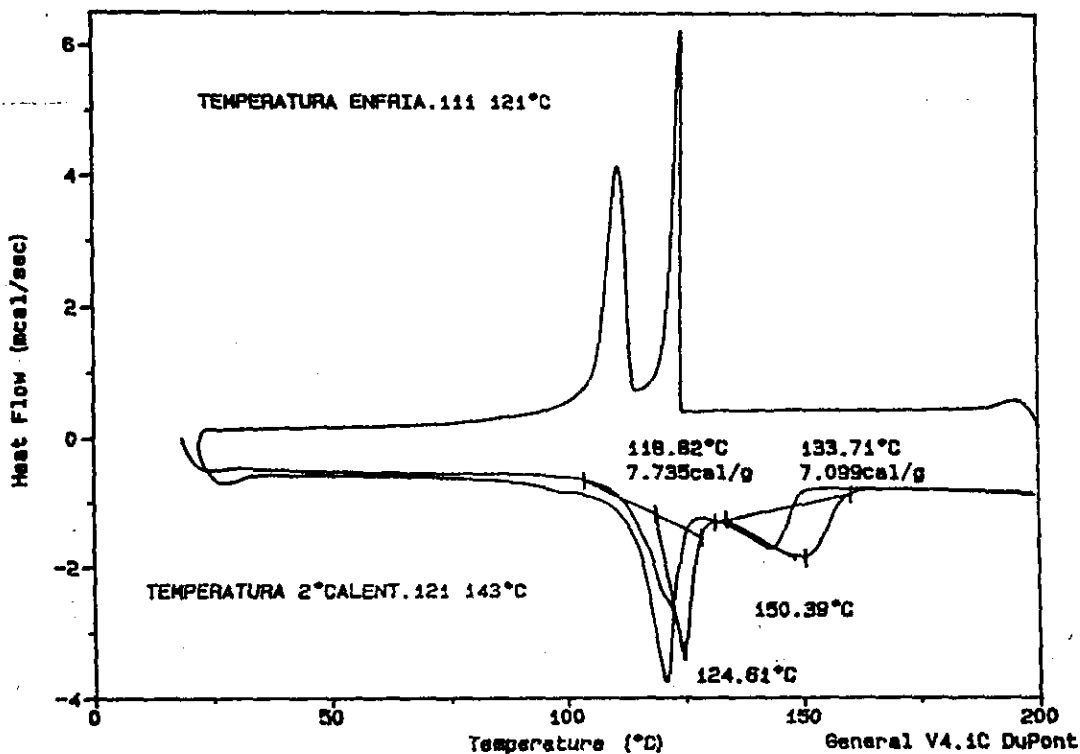


Figura 5.6. DSC para el cristal líquido con grupo funcional -OH en uno de sus extremos, donde se observa las transiciones de temperatura de la mesofase.

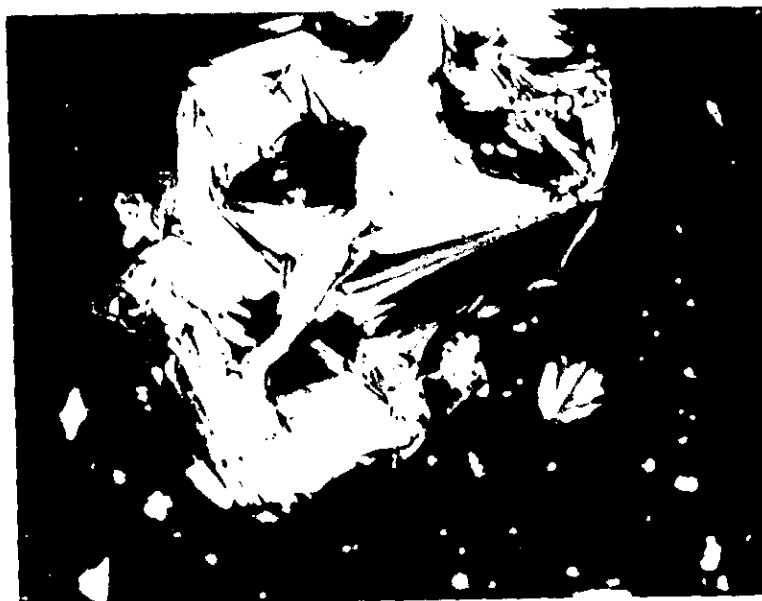
#### 5.4.2.4 MLP

##### Cristal líquido con grupo funcional (-COOH)

Las temperaturas de transición de la mesofase fueron confirmadas por microscopía de luz polarizada. En el primer calentamiento, a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , teniendo fondo completamente oscuro, comienzan a aparecer puntos luminosos en  $141^{\circ}\text{C}$ , aumentando hasta que se funde en  $157^{\circ}\text{C}$ . Al enfriar a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en  $155^{\circ}\text{C}$  (figura 5.7) se observa que comienzan a formarse, a alinearse una estructura tipo “gusanos” color oro, dando la sensación de que las moléculas se están acomodando. En  $154^{\circ}\text{C}$  (figura 5.8), sólo un grado después, se observa una estructura tipo “fan” o “abanico” color oro, característica de la estructura esméctica A. La temperatura de transición más baja esta marcada por el crecimiento de una textura colorida, figura 5.9, como una estructura “fan” con muchos colores. La muestra se solidifica en  $142^{\circ}\text{C}$ . La entalpía de las transiciones Esméctico A-Isotrópico es un orden de magnitud más alto que el usual; pero esto se debe, probablemente, a las interacciones por enlace de hidrógeno entre las moléculas de ácido. Las fotografías que se obtienen a través del Microscopio de Luz Polarizada, son las siguientes :



*Figura 5.7. Fotografía del cristal líquido (-COOH), tomada a  $155^{\circ}\text{C}$  (en la mesofase), al enfriar desde  $168^{\circ}\text{C}$ . Se observa que las moléculas comienzan a “orientarse” en estructuras tipo “gusanos” color oro.*



*Figura 5.8. Fotografía del cristal líquido (-COOH) tomada a 154°C (en la mesofase), al enfriar desde 168°C. Se observa una estructura tipo "fan", característica de la estructura esméctica A.*

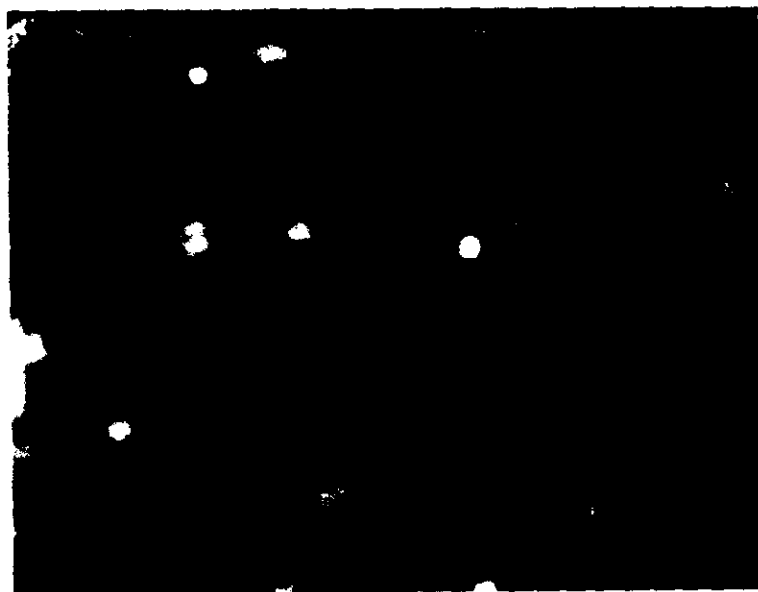


*Figura 5.9. Fotografía del cristal líquido (-COOH), tomada a 153°C (en la mesofase), al enfriar desde 168°C. Se observa un crecimiento de una textura colorida.*

### Cristal líquido con grupo funcional (-OH)

Para este compuesto, la presencia de la mesofase, también fue confirmada por microscopía de luz polarizada. En el primer calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , teniendo un fondo oscuro, aparecieron puntos luminosos en  $124^{\circ}\text{C}$ , o sea en donde comienza la mesofase (figura 5.10). Continúan apareciendo los puntos luminosos, hasta que en  $138^{\circ}\text{C}$  se homogeniza y aparece una mezcla de textura tipo "fan" (esméctico-A) y tipo colestérico TGB (Twist Grain Boundary), predominando el colestérico. El colorido de esta etapa crece hasta  $160^{\circ}\text{C}$  aproximadamente (figura 5.11). Al enfriar, en  $149^{\circ}$  se ve una textura tipo "fan" colorida completamente homogénea en toda la muestra y así permanece hasta  $136^{\circ}\text{C}$  (figura 5.12) en que comienza a observarse de nuevo la mezcla de texturas pero mucho más colorida, figura 5.13.

Las fotografías que se obtienen a través del Microscopio de Luz Polarizada, son las siguientes :

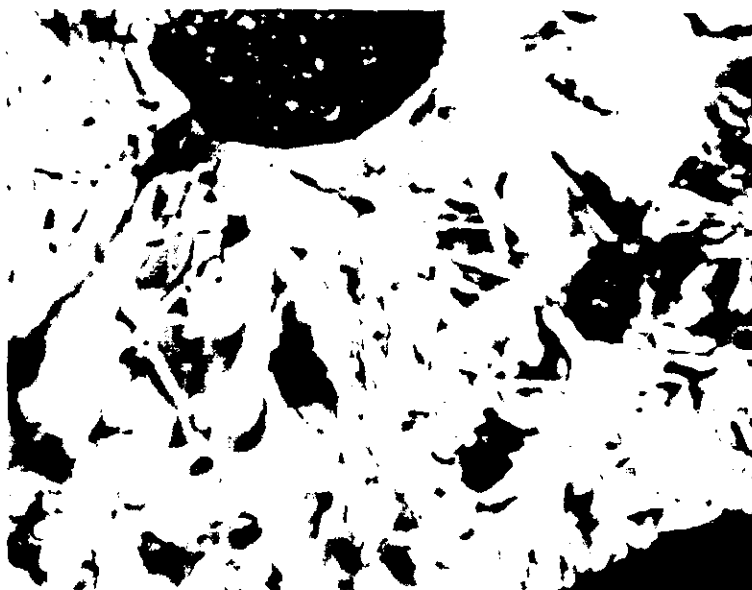


*Figura 5.10. Fotografía del cristal líquido (-OH), tomada en el primer calentamiento, a  $124^{\circ}\text{C}$ . Se observa la aparición de los puntos luminosos (en amarillo), comienzo de la mesofase.*





*Figura 5.11. Fotografía del cristal líquido (-OH), tomada en el primer calentamiento, a 156°C. Aparece una textura tipo "fan" (esmético-A)/"TGB" (colestérico), donde predomina la textura colestérica.*



*Figura 5.12. Fotografía del cristal líquido (-OH), tomada en el enfriamiento, a 149°C (mesofase), textura tipo "fan" (esmética-A) colorida y homogénea en toda la muestra.*



*Figura 5.13. Fotografía del cristal líquido (-OH), tomada en el enfriamiento, a 136°C (mesofase), donde se observa la mezcla de textura tipo "fan" colorida (esmética-A) y tipo colestérica TGB (en rojo y verde).*

#### 5.4.2.4 Difracción de rayos-X

Aunque la microscopía de luz polarizada nos provee evidencia para afirmar la existencia de una fase determinada de cristal líquido, un análisis detallado de rayos-X nos puede confirmar e identificar más precisamente esas fases. Una textura está relacionada con un grado de orden; así por ejemplo, la fase esmética está asociada con un orden a largo rango (orden bi o tridimensional) y generalmente está caracterizado por un patrón  $d$  (distancia interplanar) ( $d > 20 \text{Å}$ ) en su patrón de difracción de rayos-X. Por otro lado, ese nivel tan alto de ordenamiento, rara vez ocurre en los cristales líquidos nemáticos. Estos últimos están caracterizados por un ordenamiento unidimensional, y sus patrones de difracción tienen valores pequeños de distancia  $d$ . Generalmente, los valores de distancia  $d$  en el caso de fases nemáticas son del orden de  $4\text{-}5 \text{Å}$  [1]. Cabe aclarar que, existen equipos que pueden calentar la muestra mientras realizan el análisis de rayos-X para situarse en la mesofase y obtener datos más precisos sobre su naturaleza, pero en este caso, sólo se realizaron estudios a temperatura ambiente.

### Cristal líquido con grupo funcional (-COOH)

Del difractograma, figura 5.14, se observa que en el máximo orientado (pico más intenso) presente en ángulo  $2\theta=4.173$ , se tiene una distancia  $d$  de  $21.16\text{\AA}$ , lo cual, según [1], nos da indicio de una fase esméctica, pues  $d>20\text{\AA}$ . Lo cual concuerda perfectamente con las pruebas de DSC, y MLP que proponían una fase esméctica A. También se obtiene el porcentaje de cristalinidad, que en este caso es de 92.06%.

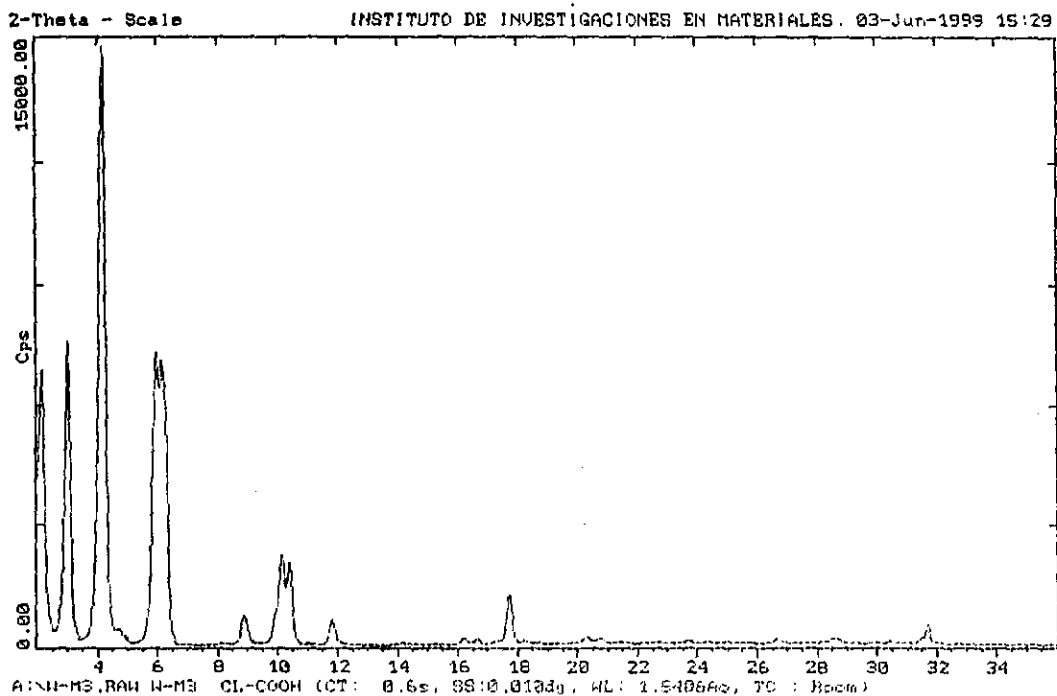


Figura 5.14. Análisis de difracción de rayos-X para el cristal líquido (-COOH) a temp. ambiente.

### Cristal líquido con grupo funcional (-OH)

De este difractograma, figura 5.15, se observa que en el máximo orientado, o pico más intenso, ( $2\theta=20.669$ ), se tiene una distancia  $d=4.2939\text{\AA}$ , lo cual, según [1], nos indica una fase nemática, pues  $d=4-5\text{\AA}$ . Este análisis se hizo a temperatura ambiente, por lo que no se puede confirmar que sea sólo una fase nemática, pues como se observó en el microscopio de luz polarizada, había indicios de una mezcla de fases, entre nemático y esméctico-A, que sólo se podría confirmar con un análisis de rayos-X con calentamiento.

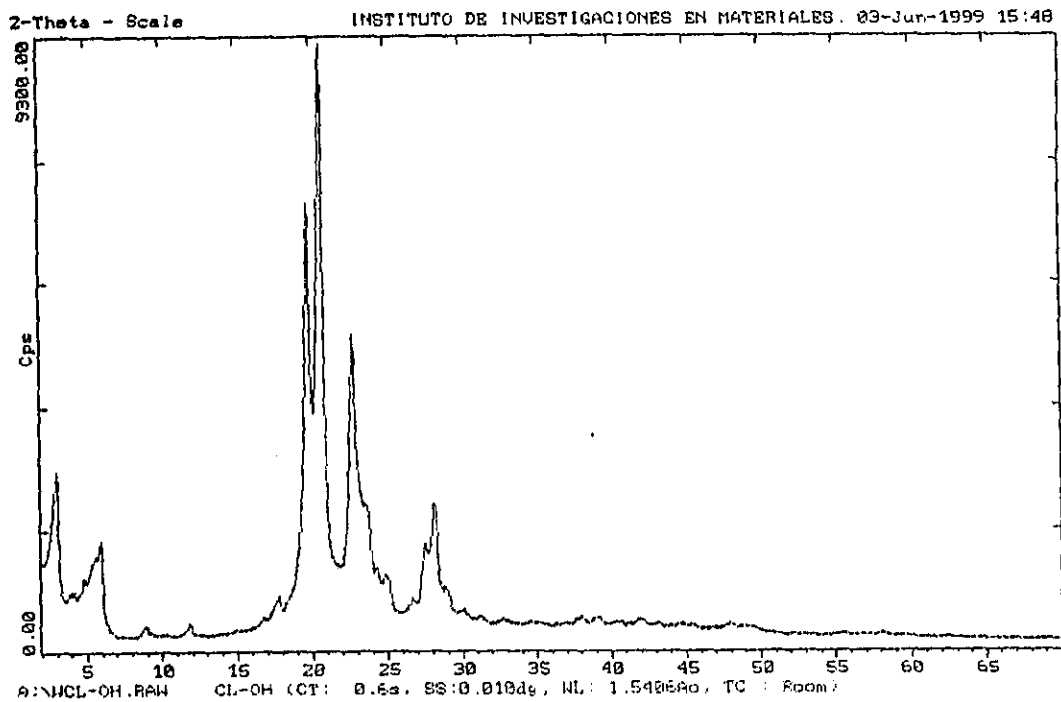


Figura 5.15. Análisis de difracción de rayos-X para el cristal líquido (-COOH) a temp. ambiente.

### 5.4.3 Cristales Líquidos Poliméricos (Sales Poliméricas)

#### 5.4.3.1 TFIR-ATR

Para corroborar la formación de algún tipo de interacción entre el injerto y el cristal líquido a través de sus grupos funcionales terminales de interés (amino, amido, alcohol, ácido), se compararon los espectros de IR de los injertos, CL y CLP.

#### Cristal Líquido Polimérico con CL-COOH

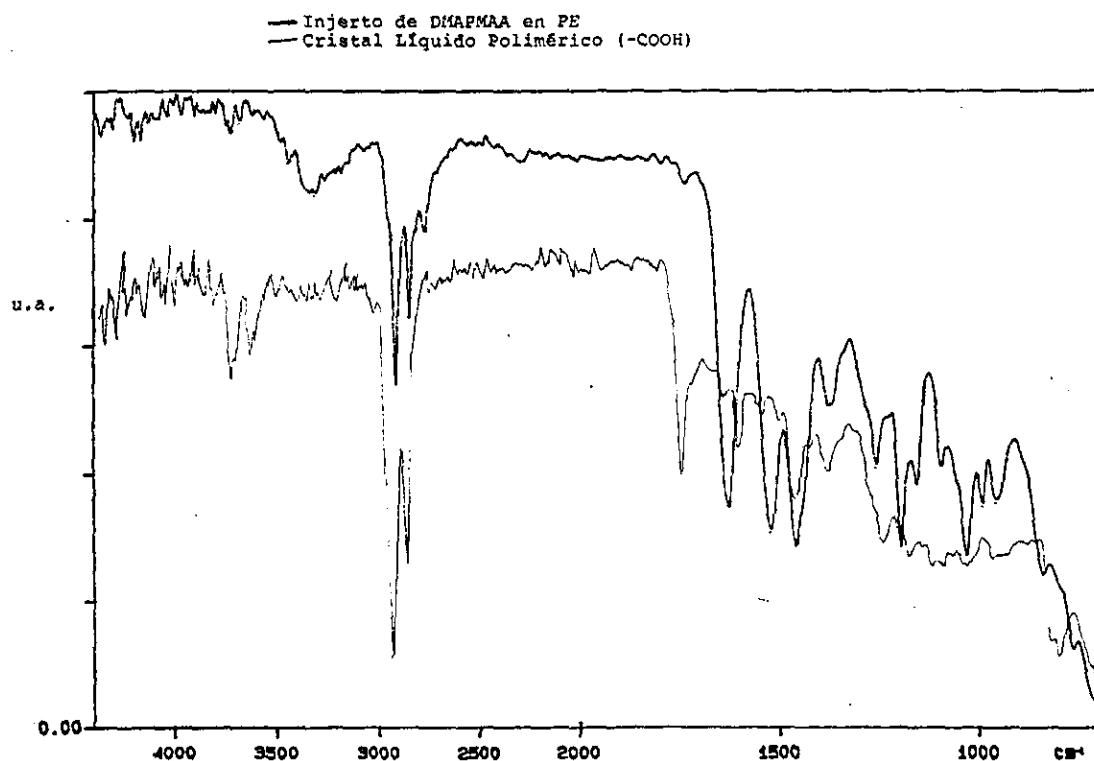


Figura 5.16. Comparación de los espectros de IR (FTIR-ATR) del injerto y CLP (-COOH).

Se hace la comparación entre el injerto y el cristal líquido polimérico, figura 5.16, y observamos las bandas características para amidas y aminas, que en este caso son los grupos funcionales que nos interesa observar, pues se desea saber el sitio específico de la interacción en la formación de este tipo de compuestos, tabla 5.6 :

GRUPO FUNCIONAL	ASIGNACIÓN DE BANDA (C <sup>-1</sup> )	BANDA QUE APARECE EN IR DE INJERTO (C <sup>-1</sup> )	BANDA QUE APARECE EN IR DE CLP-CL (COOH) (C <sup>-1</sup> )
<b>Amida</b> <i>R</i> <sub>2</sub> NH (estiramiento.) CONHR (estiramiento.)	3450-3200 ~3450	3319, 3446	Disminuye intensidad
<b>Amina</b> <i>R</i> <sub>2</sub> NH (deformaciones)	1650-1580	1631	Disminuye hasta casi desaparecer
<b>Amina terciaria</b> Sales de amina	1600-1460	1523, 1462	Se traslapan
<b>Carbonilo de amida</b> C=O (CONHR)	1685(libre) 1660 (asociado)	1631	Se desplaza hacia 1713

Tabla 5.6. Asignaciones teóricas y observadas para los espectros de IR de los CLP(CL-COOH) y el injerto.

En la tabla anterior, se observa que las bandas características para el grupo amido del injerto, disminuyen en intensidad o casi llegan a desaparecer en el espectro del CLP, lo que nos daría indicio de alguna interacción entre este grupo para formar puentes de hidrógeno con el grupo ácido del CL. Consideramos que el grupo amino terciario no participa en la interacción, debido principalmente al impedimento estérico y a porque sus bandas no pueden diferenciarse perfectamente.

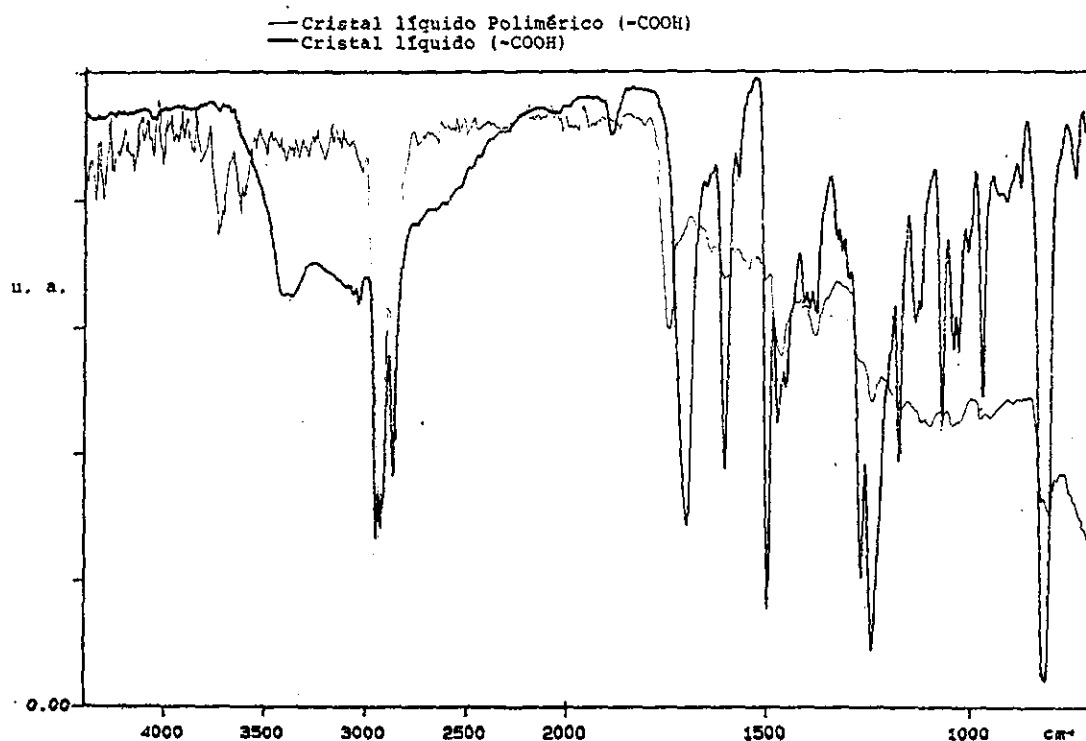


Figura 5.17. Comparación de los espectros de IR del CL y CLP (-COOH).

Haciendo una comparación entre los espectros de IR de los CLP y el CL-COOH figura 5.17, se observan los grupos de interés, en este caso, el grupo ácido (carbonilo e hidroxilo) del CL-COOH y su interacción con el grupo amido del injerto.

BANDA (VIBRACION)	RANGO DE FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	BANDA QUE APARECE EN IR DEL CL (cm <sup>-1</sup> )	BANDA QUE APARECE EN IR DEL CLP (cm <sup>-1</sup> )
O-H estiramiento	3550-3500 (libre) 3300-2500 (asociado)	3370.1	Aparecen unas bandas en 3700-3750
O-H deformación	950-900	908.1	Se traslapa
Alquil-CO <sub>2</sub> H	1725-1700	1702.2	Se desplaza hasta 1715
CO <sub>2</sub> Asimétrico	1610-1550	1606	Disminuye en intensidad

Tabla 5.7. Asignaciones teóricas y observadas para los espectros de IR del CL y CLP(CL-COOH).

En el espectro del CLP, se observa un decremento en la intensidad de la banda ancha centrada cerca de  $3370\text{-}3039\text{cm}^{-1}$  para el CL-COOH atribuida al OH dímero, lo que nos da indicio de un enlace por puente de hidrógeno. Y aparecen unas bandas entre  $3700\text{-}3750$ , que pueden atribuirse a grupos hidroxilo y que están desplazadas a más bajas frecuencias posiblemente debidos a interacciones polares con grupos que contienen nitrógeno.

En el CL puro, la región carbonilo está dominada por una banda fuerte en  $1702\text{cm}^{-1}$  atribuida al carbonilo con enlace de hidrógeno, indicando dimerización y una débil banda en  $1889\text{cm}^{-1}$  atribuida a carbonilo libre, cierta cantidad de grupos ácidos no asociados.

Se observa el crecimiento muy visible de una banda en aprox.  $1713\text{cm}^{-1}$  que corresponde a grupos carbonilos libres cuya absorción se desplaza a más bajas frecuencias debido a las interacciones polares con grupos que contienen nitrógeno, se ha reportado para piridinas adyacentes [5] aunque en este caso, sería con el grupo amido adyacente, lo que nos muestra la interacción existente.

## Cristal líquido polimérico con CL-OH

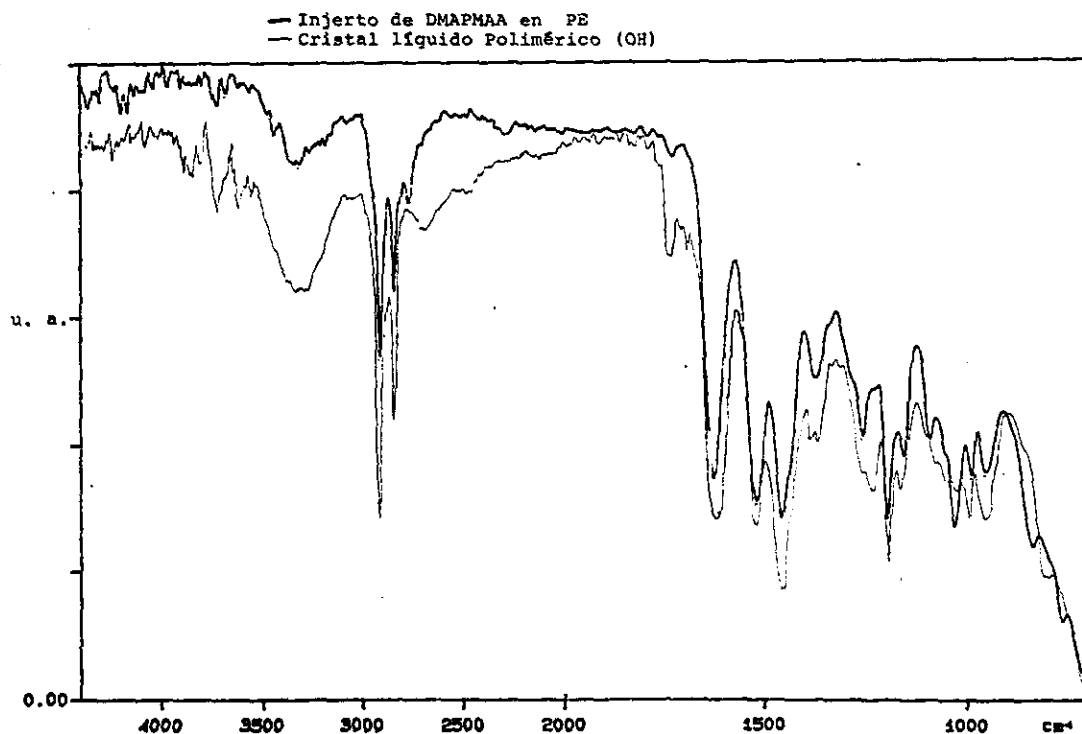


Figura 5.18. Comparación de los espectros de IR (FTIR-ATR) del injerto y CLP (-OH).

Se hace la comparación entre los espectros de IR del injerto y el CLP (CL-OH) figura 5.18 y se observan las bandas características para aminas terciarias y amidas, tabla 5.8.

Grupos Funcionales	Rango Teórico (cm⁻¹)	BANDAS OBSERVADAS (cm⁻¹)	BANDAS OBSERVADAS (cm⁻¹)
<b>Amida</b> $R_2NH$ (estiramiento) $CONHR$ (estiram.)	3450-3200 ~3450	3319, 3446	Aumenta en intensidad, debido probablemente al grupo OH.
<b>Amina terciaria</b> $R_3N^+H$ (estiramiento)	2700-1800	2776	Aparece un hombro en 2770
<b>Amina</b> $R_2NH$ (deformaciones)	1650-1580	1631	1631
<b>Amina terciaria</b> Sales de amina	1600-1460	1523, 1462	1523, 1462
<b>Carbonilo de amida</b> $C=O$ ( $CONHR$ )	1685(libre) 1660 (asociado)	1631	Se mantiene igual en 1631

Tabla 5.8. Asignaciones teóricas y observadas para los espectros de IR de los CLP(CL-OH) y el injerto.



De donde observamos que las bandas características de la amida y amina terciaria no disminuyen en intensidad, ni se desplazan, por lo que podríamos sugerir que no hay una interacción fuerte en entre la amida y el grupo hidroxil del CL.

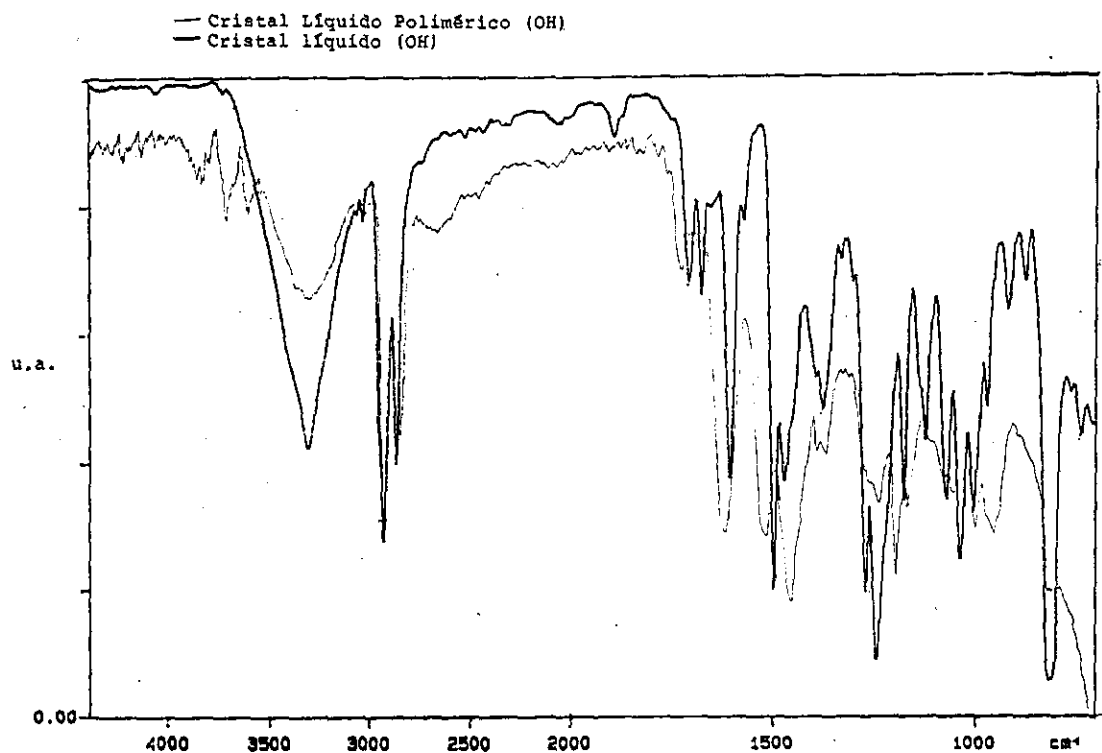


Figura 5.19. Comparación de los espectros de IR del CL-OH y CLP (-OH).

Comparando entre los espectros de IR del CL-OH y el CLP, figura 5.19, se observan los grupos de interés que en este caso son el grupo hidroxil del CL y cómo se modifica en el CLP.

GRUPO FUNCIONAL	ASIGNACIÓN TEÓRICA (CM⁻¹)	BANDA QUE APARECE EN IR DEL CL (OH) (CM⁻¹)	BANDA QUE APARECE EN IR DEL CLP-OH (COOH) (CM⁻¹)
ROH...HOR poliméri	3400-3200	3316	3316 aunque disminuye un poco en intensidad
ROH en el plano	1450-1250	1376, 1329, 1272, 1246	1376, 1329, 1272, 1246
ROH fuera del plano	750-650	736	736, aunque disminuye un poco
RCH <sub>2</sub> OH	1075-1000	1005, 1038, 1071	1005, 1038 aunque se traslapan

Tabla 5.9. Asignaciones teóricas y observadas para los espectros de IR del CL-OH y el CLP.

En el espectro anterior, aparecen unas bandas entre  $3700-3750\text{cm}^{-1}$  en ambos tipos de cristales líquidos poliméricos, posiblemente debidos también a grupos hidroxilo y que están desplazadas a más bajas frecuencias por interacciones polares con grupos que contienen nitrógeno.

Las bandas correspondientes al grupo  $-\text{OH}$  del CLP se conservan en el mismo lugar, aunque disminuyen un poco en intensidad, lo que nos da indicio de que pudiera existir interacción entre el grupo amido del injerto y el  $-\text{OH}$  del CL aunque no tan marcada como con el CLP-COOH.

### **Cristal Líquido Polimérico con los dos cristales líquidos**

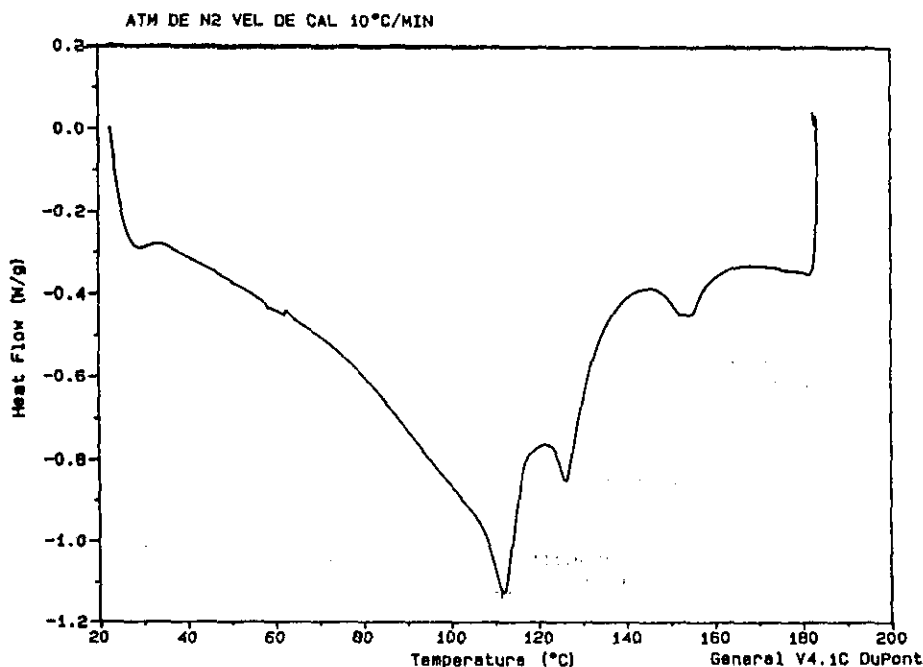
En general, en este espectro se observa que las bandas en  $3700-3750\text{cm}^{-1}$  presentes en los dos tipos de CLP, continúan apareciendo, así como también el hombro en  $\text{aprox. } 1715\text{cm}^{-1}$  crece bastante y en general, el espectro presenta bandas mucho más parecidas a las que hay en el CLP-COOH, por lo que se considera que la interacción presente en este último compuesto es mucho más fuerte que la presente en el CLP-OH.

### 5.4.3.2 DSC

En este caso, las curvas de DSC nos muestran los cambios que sufren las temperaturas de transición de fase de los cristales líquidos; es decir, si la mesofase permanece aún cuando estos últimos están interaccionando con el copolímero de injerto, o si se recorren o simplemente desaparecen.

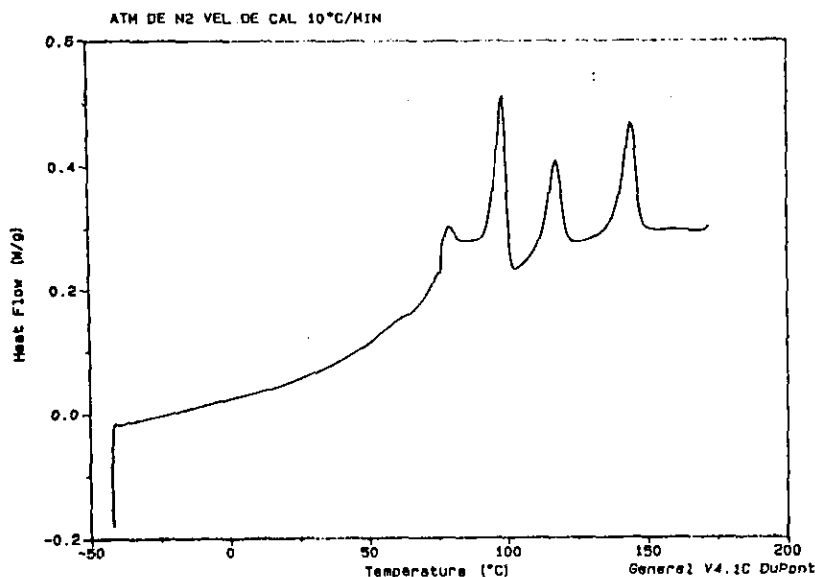
#### Cristal Líquido Polimérico con CL-COOH

En las siguientes figuras (5.20-5.22) se muestra uno de los ciclos (primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento a 10°C/min) para la muestra de cristal líquido polimérico con 100% de injerto/95% de sal, analizado por partes :



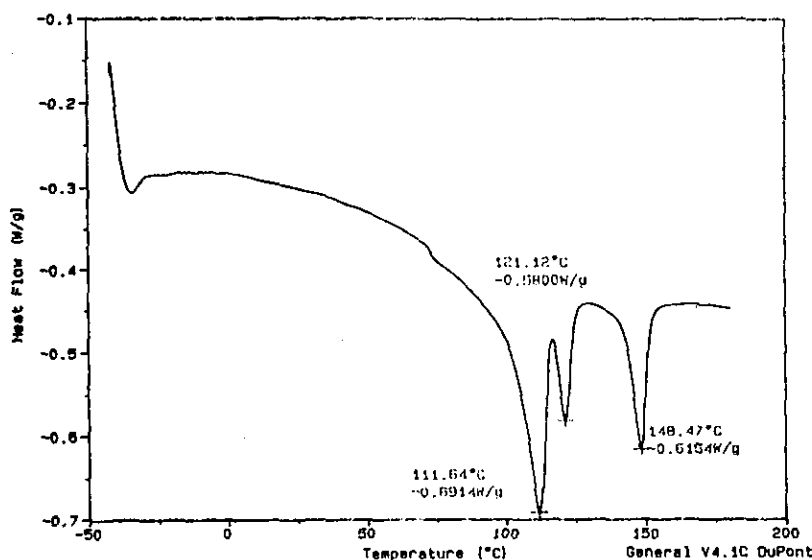
*Figura 5.20. DSC del primer calentamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con CL-COOH (100% injerto, 95% de sal)*

En el primer calentamiento, figura anterior, se observan tres transiciones, la primera es un mínimo en 111.61°C que corresponde a la transición de fusión del PE injertado, la segunda y la tercera transiciones son mínimos también y están en 126.47°C y en 153.79°C respectivamente y corresponden a la mesofase del cristal líquido presente en el CLP-CL.



**Figura 5.21.** DSC del enfriamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el cristal líquido polimérico con CL-COOH (100% de injerto, 95% de sal).

En el enfriamiento, figura 5.21, se observan 4 transiciones, la primera y segunda transición con sus máximos en  $144.07^{\circ}\text{C}$  y  $117.84^{\circ}\text{C}$  respectivamente, corresponden a la mesofase, la tercera transición esta en  $98.87^{\circ}\text{C}$ , corresponde a la solidificación del polietileno injertado y la cuarta transición esta en  $79.34^{\circ}\text{C}$  que probablemente sea debida a una cristalización en frío.



**Figura 5.22.** DSC de segundo calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para el cristal líquido polimérico con CL-COOH (100% de injerto, 95% de sal).

Como se observa en los DSC anteriores, la mesofase del cristal líquido se conserva, se modifican un poco las temperaturas, pues en el CL la mesofase está aproximadamente entre 131-142°C mientras que en el CLP está entre 121-149°C.

En el segundo calentamiento, figura 5.22, se observan 3 transiciones similares a las que se observan en el primer calentamiento, aunque con los picos de las transiciones de fase mucho más definidos. La primera transición esta en 111.64°C, la segunda y tercera transición están en 121.12°C y 148.47°C respectivamente. Si se observan los mínimos del primer calentamiento, se verán un poco anchos, en comparación con los mínimos del segundo calentamiento. Esto se debe a que en el primer calentamiento las moléculas de cristal líquido aún no están suficientemente orientadas, pero al fundirse el polietileno, el cristal líquido se puede "reacomodar" o "reorientar" en el polímero injertado, desacoplándose de éste último mediante el espaciador (monómero injertado). Y así, tanto en el enfriamiento como en el segundo calentamiento, los mínimos o máximos aparecen mucho más definidos pues las moléculas de cristal líquido se encuentran más orientadas.

En la siguiente tabla se muestran las temperaturas de transición de fase observadas en los cristales líquidos poliméricos que contienen al CL-COOH :

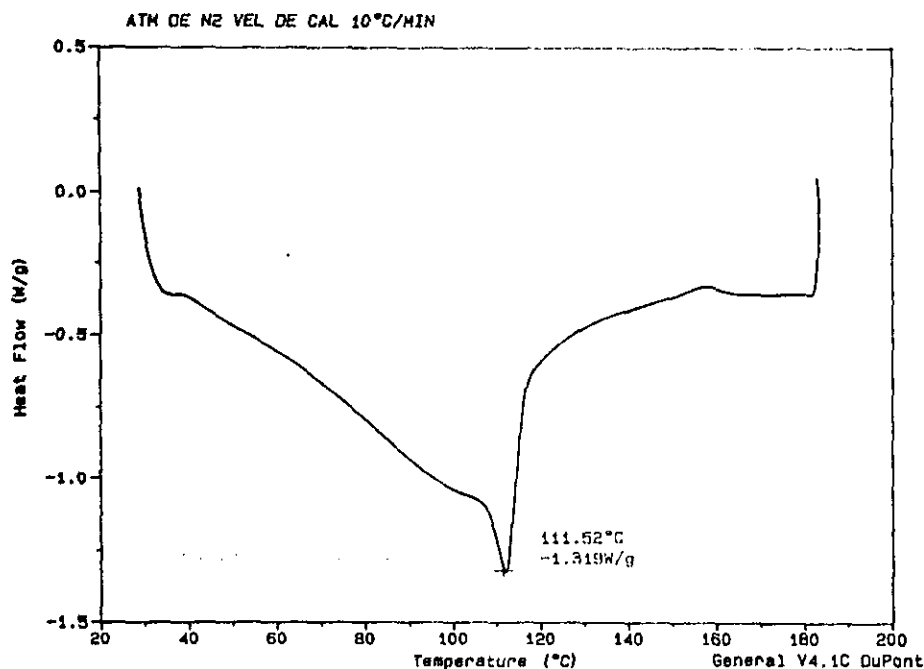
PRIMERA TRANSICIÓN		PRIMERA TRANSICIÓN			SEGUNDA TRANSICIÓN		
% de injerto	% de sal CL COOH	T fusión del injerto (°C)	Rango de mesofase	Rango de mesofase	T. Solidif. del injerto	T fusión del injerto	Rango de mesofase
95	-	112.42	-	-	-	-	-
38	56	112	126-147	138-122	100	112	126-142
100	98	112	127-154	144-118	99	112	121-149

Tabla 5.10. Temperaturas de fusión e intervalo de mesofase de los cristales líquidos poliméricos con CL-COOH a partir de su DSC.

De los DSC y tabla anteriores, se observa que existe una gran tendencia a formar cristales líquidos poliméricos (sales poliméricas) que incluyan al cristal líquido (-COOH) pues aunque se tenga poco injerto (38%), el porcentaje de sal sobrepasa el 50 por ciento de sal (56%). También se observa que las transiciones de la mesofase presente en el cristal líquido puro, se conservan aún estando en el cristal líquido polimérico, aunque esto también podría estar favorecido por la gran cantidad de sal formada.

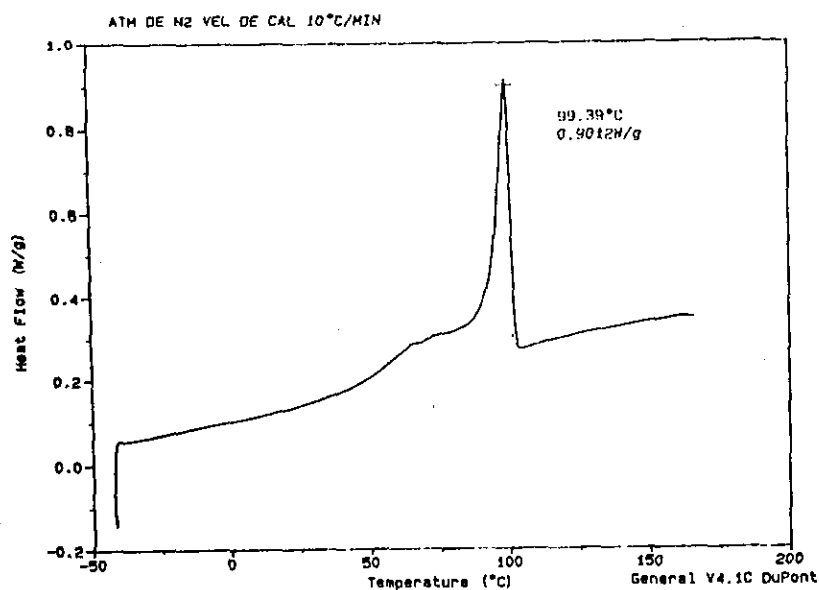
### Cristal Líquido Polimérico con CL-OH

Las señales de DSC (primer calentamiento, primer enfriamiento y segundo calentamiento a 10°C/min) muestran el comportamiento de la mesofase del cristal líquido polimérico con CL-OH, para la muestra con 100% de injerto, 8% de sal, figuras 5.23 –5.25:



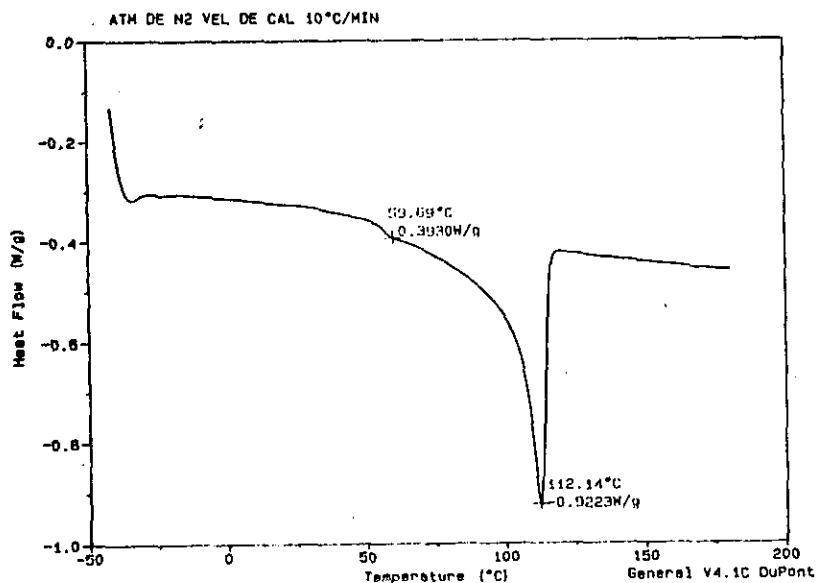
**Figura 5.23.** DSC del primer calentamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con CL-OH (100% de injerto, 8% de sal).

Si lo analizamos por partes, observamos que en el primer calentamiento, figura 5.23, se observa sólo una transición con su mínimo en 111.52°C debida a la transición de fusión del PE injertado y no se observan los picos debidos a las transiciones de la mesofase del cristal líquido -OH, esto probablemente debido a que la cantidad de sal formada es muy baja (sólo el 8%).



**Figura 5.24.** DSC del enfriamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con CL-OH (100% de inerte, 8% de sal).

En el enfriamiento, figura 5.24, se observa sólo una transición de fase con su máximo en 99.39°C, debida a la solidificación del PE injertado, y no se observan las transiciones de la mesofase del cristal líquido.



**Figura 5.25.** DSC del segundo calentamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con CL-OH (100% de inerte, 8% de sal).

Para el segundo calentamiento, figura 5.25, se observa una transición con su mínimo en 112.14°C que corresponde a la transición de fusión del PE injertado, como en el primer calentamiento, aunque el pico esta mucho más definido.

En la siguiente tabla se muestran las temperaturas de transición de fase observadas en los cristales líquidos poliméricos que contienen al CL-OH :

CONDICIONES DE CALENTAMIENTO		PRIMERO		ENFRIAMIENTO		SEGUNDO	
CONDICIONES DE CALENTAMIENTO (°C)		CONDICIONES DE CALENTAMIENTO (°C)		CONDICIONES DE CALENTAMIENTO (°C)		CONDICIONES DE CALENTAMIENTO (°C)	
% de injerto	% de sal CL-OH	T fusión del injerto	Rango de mesofase	Rango de mesofase	T. Solidif. del injerto	T fusión del injerto	Rango de mesofase
95	-	112.42	-	-	-	-	-
38	23	113	no aparece	no aparece	99.89	113	No aparece
100	8	112	no aparece	no aparece	99.39	112	No aparece

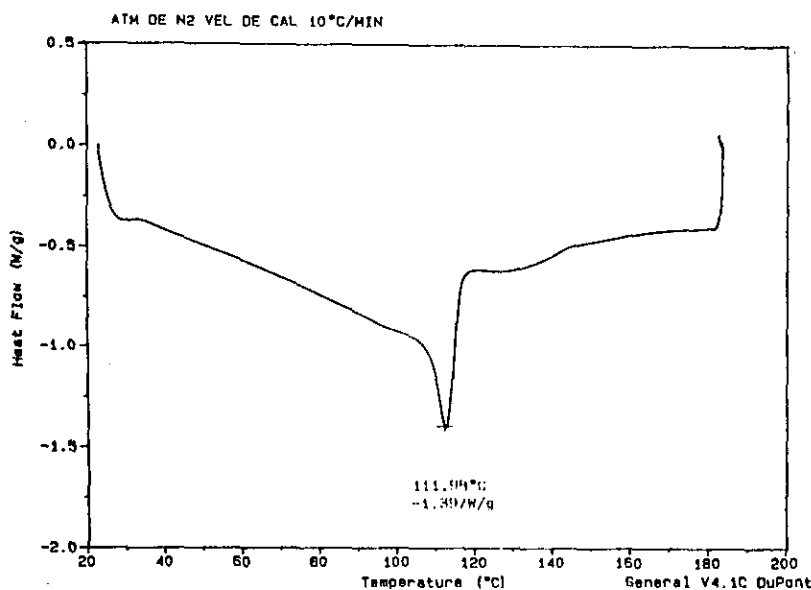
*Tabla 5.11. Temperaturas de fusión e intervalo de mesofase de los cristales líquidos poliméricos con CL-OH tomados de sus DSC.*

De los DSC y tabla anteriores, se observa que no existe una gran tendencia a formar cristales líquidos poliméricos (sales poliméricas) que incluyan al cristal líquido (-OH) por los bajos rendimientos de sal obtenidos, pues la formación de sal se mantiene constante (alrededor del 20%) a pesar de tener altos o bajos porcentos de injerto. Se observa que las transiciones de la mesofase del cristal líquido -OH no se conservan cuando el cristal líquido interacciona con el injerto, aunque esto también podría estar desfavorecido por la cantidad de sal formada.

### **Cristal Líquido Polimérico con los dos cristales líquidos (-OH y -COOH)**

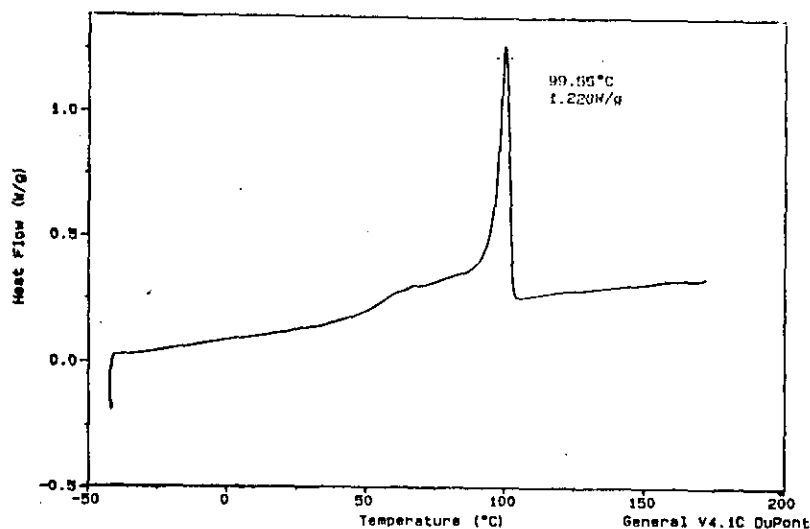
Las señales de DSC (primer calentamiento, primer enfriamiento y segundo calentamiento a 10°C/min) para la muestra de 100% de injerto/ 12% de sal, muestran el comportamiento de la mesofase de este Cristal líquido polimérico, figuras 5.26 - 5.28:





*Figura 5.26. DSC del primer calentamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con los dos cristales líquidos (100% de injerto, 12% de sal).*

En el primer calentamiento, figura 5.26, se observa una transición de fase con su mínimo en 111.98°C debido a la transición de fusión del PE injertado y no se observan transiciones debidas a la mesofase de ninguno de los dos cristales líquidos, aunque se observa una “panza”, que probablemente intente definir una transición entre 130-140°C que puede deberse al CL-COOH aunque como se sabe, el % de sal de los dos cristales líquidos fue muy bajo (12%).



*Figura 5.27. DSC del enfriamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con los dos cristales líquidos (100% de injerto, 12% de sal).*

En el enfriamiento, figura 5.27, se observa una transición de fase con su máximo en 99.55°C, debido a la transición de fusión del PE injertado. No se observan transiciones de la mesofase de ninguno de los dos cristales líquidos.

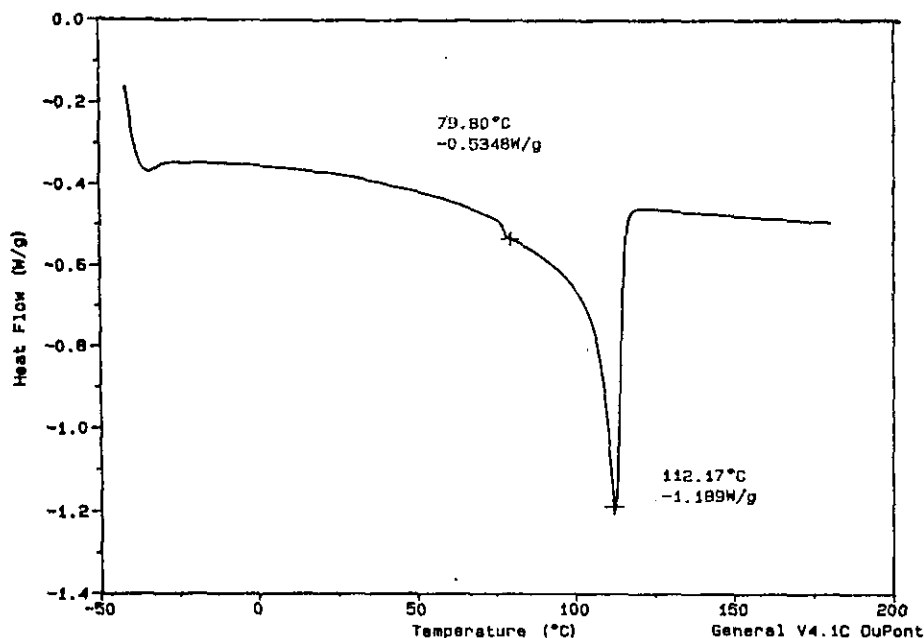


Figura 5.28. DSC del segundo calentamiento a 10°C/min para el cristal líquido polimérico con los dos cristales líquidos (100% de injerto, 12% de sal).

En el segundo calentamiento, figura 5.28, se observa una transición de fase con su mínimo en 112.17°C, debido como se ha dicho ya, a la fusión del PE injertado y tampoco se define ningún pico debido a la transición de las mesofases.

En la siguiente tabla se muestran las temperaturas de transición de fase observadas en el cristal líquido polimérico que contiene a los dos cristales líquidos :

PRIMERO CALENTAMIENTO (°C)			ENFRIAMIENTO (°C)			SEGUNDO CALENTAMIENTO (°C)		
% de injerto	% de sal CL-OH	% de sal CL-COOH	T fusión del injerto	Rango de mesofase	Rango de mesofase	T. Solidif. del injerto	T fusión del injerto	Rango de mesofase
100	12 % de los dos		112	No presenta	no presenta	100	112	no presenta

Tabla 5.12. Temperaturas de transición de fase en el CLP con ambos cristales líquidos, a partir de sus gráficas de DSC.

En la formación de sales con mezcla de cristales líquidos (-COOH y -OH) el rendimiento disminuye a sólo el 12% de formación de sal, parece ser que el OH que no favorece la formación de sal, inhibe también la formación de sal, al estar presente el CL-COOH, tal vez debido a una interacción entre los dos cristales líquidos por medio de puentes de hidrógeno.

### 5.4.2.3 MLP

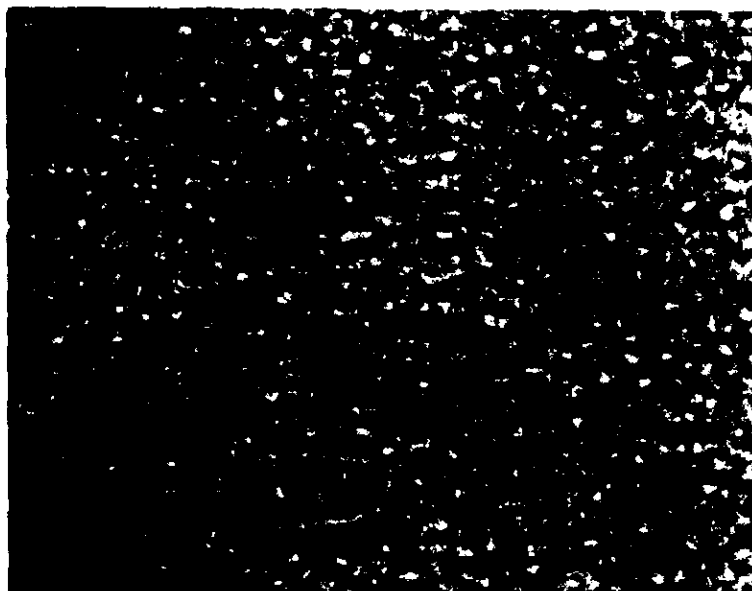
Las temperaturas de transición para este tipo de compuestos, fueron confirmadas por microscopía de luz polarizada, al igual que en el caso de los cristales líquidos puros.

### Cristales Líquidos Poliméricos con CL-COOH

Se observaron varias películas en el microscopio, pero se puso énfasis en las muestras de 100%injerto/95% sal y 38% injerto/56% sal pues son de las que se realizaron análisis de DSC.

#### Muestra 100% injerto/95% sal

En esta muestra, en el primer calentamiento, se observa desde temperatura ambiente hasta 80°C una textura con fondo color amarillo-rojizo con pliegues negros y puntos brillantes que suponemos son los cristales líquidos distribuidos por toda la superficie de la película. Si se observara sólo una película de injerto, se vería todo el fondo oscuro. Al llegar a 112°C (temperatura de fusión del PE injertado) a una velocidad de 5°C/min desaparece la textura aunque los pliegues negros siguen observándose. Entre 122 y 150°C comienza a intensificarse un color rojizo como fondo y los puntos brillantes comienzan a homogenizarse en toda la superficie (figura 5.29); las temperaturas en que se presenta esto concuerdan con las obtenidas a través del análisis de DSC. Se sigue calentando, y al llegar a 179°C el fondo se obscurece.



*Figura 5.29. Textura que se observa en el primer calentamiento, a 149°C (mesofase) del cristal líquido polimérico con CL-COOH (100% injerto/95% sal).*

#### **Muestra 38% injerto/56% sal**

En esta muestra, se observa en el primer calentamiento, una textura muy fina y color verde-amarillo. Se calienta hasta 113°C y no se observa cambio aparente. En 124°C comienzan a aparecer puntos brillantes, aumentando hasta 158°C como se observa en la figura 5.30, en donde está presente la mesofase. Al enfriar se observa que en 144-143°C comienza la mesofase, y en 133°C se observan zonas de puntos brillantes distribuidos en la superficie, tal y como se observaron para la muestra anterior, aunque no en toda la superficie, figura 5.31.



*Figura 5.30. Textura que se observa en el primer calentamiento, a 158°C (mesofase) del cristal líquido polimérico con CL-COOH (38% injerto/56% sal). Los puntos brillantes son cristales líquidos que están distribuidos en algunas partes de la superficie de la película polimérica.*

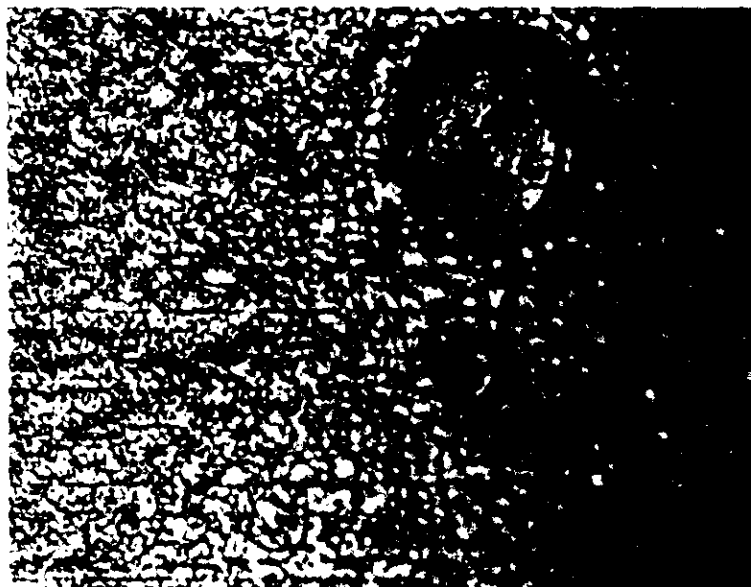


*Figura 5.31. Textura que se observa en el enfriamiento, a 133°C (mesofase) del cristal líquido polimérico con CL-COOH (38% injerto/56% sal), los puntos brillantes son cristales líquidos distribuidos en algunas zonas de la superficie de la película.*

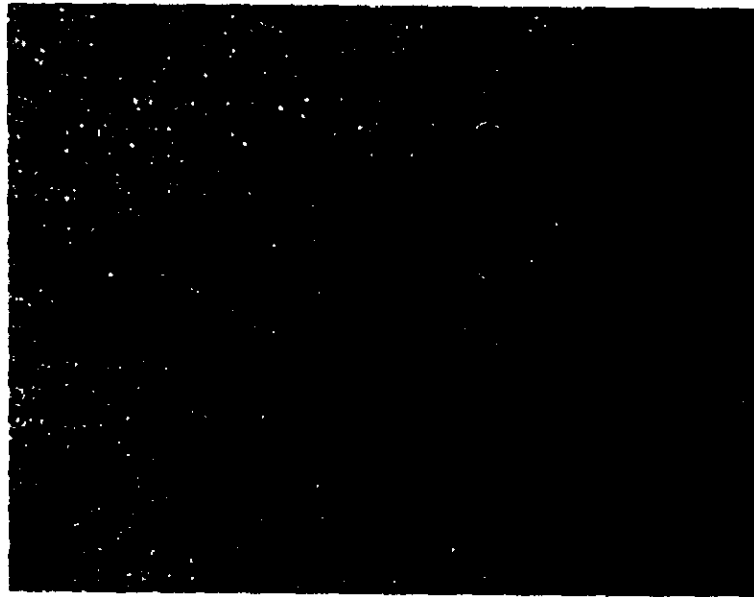
## Cristales Líquidos Poliméricos con CL-OH

### Muestra 100% injerto / 8% de sal

En esta muestra, se observa cuando se está comenzando a calentar una textura amarilla-naranja, y una zona donde parece que están juntos varios cristales líquidos, pues es una mancha grande con varios colores (figura 5.32). Esta apariencia se conserva hasta 106°C en que comienza a oscurecerse un poco el fondo hasta color rosa. Después de 111°C la textura disminuye, esto se lo atribuimos a que el PE injertado se funde, aunque la mancha del cristal líquido aún sigue. En 123°C se observa este cristal líquido como un líquido, en 130°C como un punto brillante. Se calienta hasta 160°C y se sigue observando ese punto brillante. Se enfría a 10°C/min hasta 80°C y aunque se vuelve a observar la formación de textura, el cristal líquido ya no presenta los colores. Calentando por segunda vez, observamos poca textura y nada de color en el cristal líquido, en 116°C comienza a oscurecerse (figura 5.33), se observa el fondo muy oscuro y nada brillante, lo que también concuerda con los análisis de DSC donde no se presentaba mesofase, lo que se puede deber a que es muy poca la cantidad de sal formada.



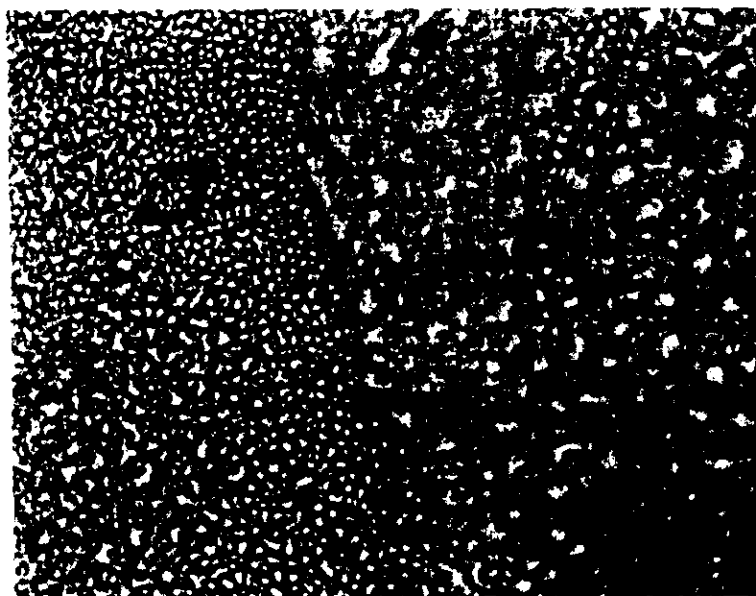
*Figura 5.32. Textura que se observa en el primer calentamiento, a 50°C, del cristal líquido polimérico con CL-OH (100% injerto/8% sal). El círculo de colores son cristales líquidos amonotonados*



*Figura 5.33. Textura que se observa en el segundo calentamiento, a 123°C del cristal líquido polimérico con CL-OH (100% injerto/8% sal). Se pierde la textura y los cristales líquidos pierden todo su color y brillo.*

### **Muestra 38% de injerto / 23% de sal**

En esta muestra, se observa en el primer calentamiento, una textura naranja-amarillo con algunos pliegues oscuros y algunos puntos brillantes distribuidos por grupos de puntos. En 78°C comienza a oscurecerse un poco, al llegar a 98°C se oscurece aún más, pero esas regiones de puntos brillantes conservan su brillo. En 120°C se observa todo completamente oscuro y hasta 150°C. Al enfriarse, en 149°C aparecen algunos puntos brillantes, se busca una zona donde estos puntos sean más abundantes y se obtiene la foto de la figura 5.34, donde los puntos son muy brillantes. Se supone que en este rango de temperatura se encuentra la mesofase, pero en los análisis de DSC no se observan las transiciones. Se calienta por segunda vez y entonces en 100°C comienza a oscurecerse, en 115°C más oscuro, en 120° los puntos brillantes se intensifican, esto dura hasta 170°C.



*Figura 5.34. Textura que se observa en el enfriamiento, a 149°C del cristal líquido polimérico con CL-OH (38% injerto/56% sal). En la mesofase se observa el fondo oscuro y los puntos brillantes se intensifican. En esta zona hay bastantes puntos distribuidos, en otras no.*

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la síntesis de sistemas con enlace de hidrógeno e interacciones electrostáticas (sales poliméricas) que pueden ser usados para construir un nuevo tipo de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral y conservar las propiedades de cristal líquido en sistemas de copolímeros de injerto.

Esto también constituye un nuevo tipo de reconocimiento molecular en agregados moleculares, debido a que la formación de estos complejos líquido-cristalino resultan del reconocimiento selectivo entre el injerto donador de enlace de hidrógeno y las moléculas de cristal líquido aceptoras.

Creemos que el propio control del enlace de hidrógeno induce enormemente el ordenamiento molecular de cristales líquidos termotrópicos. Nuestra aproximación inicial, envuelve al DMAPMAA injertado con su grupo amido, (capaz de la interacción de enlace por puente de hidrógeno) que fue introducido como un grupo colgante en el esqueleto de polietileno. Subsecuentemente la formación del complejo entre este polímero y la molécula de cristal líquido vía un proceso de auto-ensamblaje resulta en la formación de un mesógeno que estabiliza fuertemente la mesofase. El mesógeno nuevo fue formado a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el grupo amido y el grupo OH del ácido o alcohol respectivamente. En este caso, el simple enlace de hidrógeno entre el donador del enlace de hidrógeno y el aceptor, incrementa la longitud del diámetro del complejo enlazado de hidrógeno para proporcionar un producto altamente estable térmicamente.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Malik, S; Pradeep, K. Dahl; Mashelkar R.A. *Macromolecules*. 1995, 28, 2159-2164.
- [2] McArle, C. *Side Chain Liquid Crystal Polymers*; Blakie: Glasgow, 1989.
- [3] Ringsdorf, H; Wusterfeld, R. *Philos. Trans. R. Soc. London.A* 1990, 330,95.
- [4] Kumar, Uday; Kato, Takashi; Fréchet Jean M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6630-6639.
- [5] Brandys, F.; Bazuin ,C., G.; *Chem. Mater.* 1996, 8, 83-92.
- [6] Brandys, F.A.; Bazuin, G. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1993, 34, 186.
- [7] Burillo, G.; Bucio, E. *Radiation-grafting of N,N-dimethylaminoethylmetacrylate onto polyethylene films by preirradiation method.* Polymer Bulletin 38, pp. 587-594, 1997.
- [8] Driver Walter E. *Química y Tecnología de los plásticos.* Compañía Editorial Contiental, México 1982, pg. 15-55.
- [9] Chapiro A. *Radiation Chemistry and Polymer Systems.* Edit. Interscience, New York 1962.
- [10] Ivanov V. S. *Radiation Chemistry of Polymers.* 1ª. Edición en inglés, Edit. VSP BV. Holanda 1992.
- [11] Editado por Elsa reichman, curtis W. O'Donell J. *Irradiation of polymeric materials.* American Chemical Society, Washington, D.C. 1993.
- [12] McLaughlin, W.L.; Boyd, A.W.; Chadwick, K.H.; McDonald, J.C.; Miller, A. *Dosimetry for Radiation Processing.* Taylor and Francis, New York 1989, pgs 31-32.
- [13] Navarrete, M; Cabrera, Luis. *Introducción al estudio de los Radioisótopos.* 2ª. Edición, Editado por la UNAM, México 1993.

- [14] García-Colín Scherer Leopoldo, Rodríguez Zepeda Rosalío. *Líquidos Exóticos*. Colección “La ciencia desde México”, Fondo de Cultura Económica, México 1986.
- [15] Pershan P.S. *Structure of Liquid Crystal Phases. World Scientific Lecture Notes in Physics –Vol. 23*. Edit. World Scientific Publishing Co., Singapur 1988.
- [16] Hindú. *Liquid Crystals. Applications and uses*. World Scientific Publishing. 1ª. Reimpresión, Singapur 1993.
- [17] Chandrasekhar S. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press. 2ª. Reimpresión, Gran Bretaña 1992.
- [18] Collings Peter, J.; Hird, Michael. *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor & Francis Ltd, Londres 1997.
- [19] Woodward, Arthur E. *Atlas of Polymer Morphology. Capítulo VII Liquid Crystalline Polymers*, Hauser Publishers, Alemania 1989.
- [20] Patch, Graeme; Hope, G. *Preparation and properties of cholesteric liquid crystals*. *J. Chem. Educ.* 1985 (62) 454.
- [21] Verbit Lawrence. *Liquid Crystals synthesis and properties. An experiment for the integrated organic and physical laboratory*. *J. Chem. Educ.* 1972 (60) 900.
- [22] McArdle, C.B. *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie and Son Ltd, 1ª. Publicación, USA 1989.
- [23] Blumstein Alexandre. *Polymeric Liquid Crystals*. Plenum Press, New York 1985.
- [24] Donald A.M.; Windle, A.H. *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge Solid State Science Series. 1ª. Edición, Gran Bretaña 1992.
- [25] Virtual Textbook  
<http://ABALONE.PHYS.CWRU.EDU/tutorial/enhanced/files/textbook2.htm>
- [26] Oseguera Peña Marco A. Tesis de Licenciatura “Preparación de copolímero de injertos de DMAPAA y DMAPMAA en polietileno mediante el uso de radiaciones ionizantes”. Facultad de química, UNAM. México 1996.

- [27] Editado por Holm N.W.; Berry R. J. *Manual on Radiation dosimetry*. Marcel Dekker Inc. 1970.
- [28] Editado por Attix, F.H.; Roesch, W.C. *Radiation Dosimetry*. Vol. II. Academic Press (1966).
- [29] Morrison y Boyd. *Química Orgánica*. 2ª. Edición en español. Fondo Educativo Interamericano, México 1985.
- [30] Editado por Martha Sosa. *Química Inorgánica IV (Cuadernos de Posgrado No. 29)*. Facultad de Química, UNAM. México 1990.
- [31] Demus, D.; Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie; Weinheim, 1978.
- [32] Liquid Crystal Group – Chalmers University of Technology  
<http://fy.chalmers.se/lc/>
- [33] The Molecular Expressions Photo Gallery  
<http://www.microscopy.fsu.edu/micro/gallery.html>
- [34] Molecular Espressions : The Liquid Crystal Collection  
<http://www.microscopy.fsu.edu/micro/gallery/liqcryst/liqcryst.html>
- [35] LGC on line: The Art of Liquid Crystals  
<http://www.nip.upd.edu.ph/lcg/textures/index.html>
- [36] Bell Labs – Lucent Technologies  
<http://www.bell-labs.com/>
- [37] Liquid Crystal Institute. –Kent State University  
<http://www.lci.kent.edu>
- [38] Molecuar Expressions – Florida State University  
<http://micro.magnet.fsu.edu/>
- [39] Malik, S.; Pradeep, K. Dhal; Mashelkar R. A. *Macromolecules*. 1995, 28, 2159-2164.