



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

128



FACULTAD DE QUÍMICA

DISEÑOS MACROMOLECULARES
CON POLÍMEROS DE INJERTO Y BIPYRIDIL
POR ENLACES NO-COVALENTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ABRAHAM EMMANUEL REYES PALLARES



MÉXICO, D.F.

2000



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:

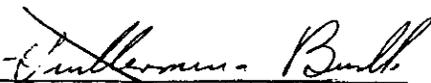
Presidente	Prof. J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Profa. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
1er. Suplente	Profa. Josefina Elizalde Torres
2do. Suplente	Profa. María de los Angeles Martínez Olmedo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Laboratorio de Caracterización de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

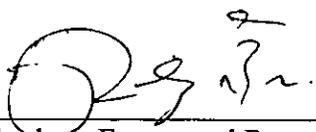
Asesor del tema:


Dra. Guillermina Burillo Amezcua

Supervisora Técnica:


Q. Carmen Vázquez Ramos

Sustentante:


Abraham Emmanuel Reyes Pallares

*"Porque las cualidades invisibles de [Dios]
se ven claramente desde la creación del mundo
en adelante, porque se perciben por las cosas hechas,
hasta su poder sempiterno y Divinidad, [...]."
Romanos capítulo 1, versículo 20.*

*Gracias Amoroso Padre Celestial Jehová, por darme
el Don de la Vida y por Tu presencia invisible en
todo lo visible de este trabajo...'*

A mi Mamy...

*No fue posible que vieras este trabajo terminado,
pero espero verte pronto de nuevo y decirte que
fue dedicado a ti especialmente.
(San Juan 5:28,29; 11:25; Hechos 24:15)*

*Dedico esta tesis a mis Padres:
El Sr. Pablo Reyes
y la Sra. Ana Ma. Pallares
Gracias papá y mamá...
por proveerme las oportunidades, y todo lo
necesario para aprovecharlas.*

*A tres personas entre seis mil millones,
a mis hermanos:
Pablín, Lili y Pau.
Más allá de cualquier cosa que pudiera
escribir, los amo...*

*A mis nuevos hermanos:
Alberto y Clau.
Ustedes también son geniales... Gracias.*

*A mis mejores amigos:
Oswaldo, Rodrigo y Dominic.
Gracias por Siempre
estar allí.*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua:

Muchas gracias por su dirección tan diestra en todo momento del desarrollo de este trabajo, por la oportunidad de colaborar con usted y por su amistad y paciencia.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos:

Gracias por su enseñanza en todo este tiempo que hemos trabajado juntos, por su confianza en mí al haberme propuesto como candidato para la realización de este proyecto, por su acertada supervisión técnica y por su amistad.

A los Doctores:

J. Manuel Navarrete Tejero y Joaquín Palacios Alquisira por su colaboración y observaciones.

A la M. en C. Susana Castillo Rojas por su apoyo técnico en la determinación de infrarrojos.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo y a la M. en C. Patricia Sadurní Castillo, por su ayuda en diferentes tareas envueltas en la realización de este trabajo, así como a mis compañeros y personal del Laboratorio de Macromoléculas del ICN; en especial al Sr. Saúl Trujillo Arias.

A la Srita. Ma. Magdalena Sierra Flores por su auxilio con el material bibliográfico.

A todas aquellas personas que en alguna forma contribuyeron para este trabajo.

A mi *Alma Mater*: La Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química, por la formación que en ellas he recibido en todos estos años, y que mucha más gente recibe.

Índice

CAPÍTULO I

Introducción 1

CAPÍTULO II

Objetivos 5

CAPÍTULO III

Antecedentes 7

3.1 Cristales Líquidos 8

3.1.1 Generalidades 8

3.1.2 Tipos Generales de Cristales Líquidos 11

3.2 Cristales Líquidos Poliméricos 17

3.2.1 Generalidades 17

3.2.2 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal 18

3.2.3 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral 20

3.2.4 Fases de los Cristales Líquidos Poliméricos 21

3.3 Polímeros 23

3.3.1 Generalidades 23

3.3.2 Morfología de los Polímeros 23

3.3.3 Clasificación de los Polímeros 26

3.3.4 Mecanismos de Síntesis de Polímeros 31

3.4 Química de Radiaciones en Macromoléculas 36

3.4.1 Generalidades 36

3.4.2 Interacción de la Radiación con la Materia 38

3.4.3 Preparación de Copolímeros de Injerto Utilizando 40

Radiaciones Ionizantes

CAPÍTULO IV

Técnicas Experimentales 45

4.1 Obtención de los Copolímeros de Injerto y las Sales 46

4.2 Técnicas de Análisis 50

CAPÍTULO V	
Resultados y Discusión	54
5.1 Mecanismo de Reacción	55
5.2 Resultados	56
5.3 Análisis de Resultados	58
CAPÍTULO VI	
Conclusiones	77
Bibliografía	80

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Introducción

Desde que comenzó su estancia en la tierra, el hombre ha utilizado y modificado el medio en el que se ha desenvuelto y lo que éste le ha proporcionado. Su supervivencia y evolución cultural han estado íntimamente ligadas a la manipulación y transformación constantes de los materiales que lo han rodeado.

Esta relación tan íntima del hombre con su medio se puede comprender cuando pensamos en el hecho de que el hombre mismo está formado de materia; por lo que su modo de vida está ligado a las propiedades básicas de esta. Siendo así, a lo largo del tiempo, el hombre ha empleado su razonamiento con el fin de satisfacer sus necesidades haciendo uso de las propiedades de la materia, a las cuales el mismo está supeditado.

Para satisfacer sus necesidades de abrigo, comida, salud, y no solo eso, sino también para proporcionarse comodidades, el hombre ha utilizado su capacidad de razonar tanto para sustituir materiales malos, ya agotados o de difícil elaboración, como para reducir los efectos nocivos de los usos de algunos, y aun para mejorar las propiedades de otros ya existentes.

Por mucho tiempo la mayoría de las necesidades humanas fueron satisfechas con materiales de origen natural; podríamos pensar, a modo de ejemplo, en el uso de piedras y otros materiales naturales – celulosa, almidones, pieles, algodón, lana, etc. – con formas determinadas, como utensilios de caza, de defensa y para otros menesteres (los Aztecas utilizaron el caucho para hacer artículos elásticos e impermeabilizantes). Sin embargo, no fue sino hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando nació la industria basada en la química orgánica. El primer paso importante se dio cuando Wöhler sintetizó urea a partir de compuestos inorgánicos en 1828, lo cual arrojó por tierra la creencia alquimista en una ‘fuerza vital’ para producir compuestos orgánicos. La química orgánica no solo se limitó a transformar las sustancias, sino que desarrolló toda una serie de procesos químicos radicalmente nuevos para obtener materiales artificiales, sintéticos, a partir del carbón mineral, el petróleo o los productos agrícolas.

Los compuestos orgánicos naturales que han proporcionado al hombre vestido y alimentación poseen una característica muy particular: todos ellos están formados por moléculas gigantes a las que actualmente se les denomina *polímeros*.

Se sabe que los polímeros están formados de cadenas de moléculas donde cada eslabón es un monómero que se repite las veces que sea necesario hasta alcanzar un alto peso molecular. Sus fórmulas químicas se presentan como un múltiplo entero del monómero y de ahí surgió el nombre de polímero (del griego *poly* que significa ‘muchos’, y *meros* ‘partes’). Como mencionamos anteriormente, los polímeros pueden encontrarse en la naturaleza – como proteínas, celulosa, seda, etc.; algunos autores se refieren a estos como ‘biopolímeros’ –, mientras que muchos otros – polietileno, poliestireno, etc. – solo se pueden producir por rutas sintéticas. En algunos casos, los polímeros que encontramos en la naturaleza pueden ser producidos también en forma sintética – como el caucho, al cual se le conoce en su forma sintética como poliisopreno –. Los mismos principios aplican a todos los polímeros.

En 1907 Leo Baekeland produjo el primer polímero sintético; la hoy famosa baquelita (polímero producido por la condensación de fenol y formaldeído). Algunas de las propiedades de los polímeros sintéticos no las poseen los materiales naturales; por ejemplo, su ligereza, su baja conductividad térmica y eléctrica, su resistencia a la degradación biológica y ambiental, su facilidad de transporte, instalación y preparación, su colorido y además, su capacidad casi ilimitada para tomar cualquier tamaño o forma.

Los polímeros tienen una lista interminable de usos: se utilizan en la elaboración de muebles, materiales de construcción, armazones de aparatos electrónicos, juguetes, pieles sintéticas, tubería conductora de fluidos como sangre o suero, aislamiento de conductores de electricidad, circuitos electrónicos, elementos de prótesis médicas y odontológicas, etc.

En la actualidad, la modificación de polímeros es un tema de gran interés en la obtención de nuevos materiales. A menudo es posible obtener polímeros con propiedades nuevas y deseables, lo cual se logra mediante la unión de dos o tres unidades diferentes que se repiten en las cadenas del polímero. A estos polímeros con dos unidades diferentes que se repiten en sus cadenas se les conoce como copolímeros (en el caso menos frecuente donde se tienen tres especies químicas que se repiten se les conoce como terpolímeros). Una de las rutas de modificación hace uso de la radiación ionizante para desarrollar copolímeros, a los cuales se conoce como copolímeros de injerto.

El auge de la química orgánica en el siglo XIX llevó también al descubrimiento del estado líquido cristalino cuando en 1888 Rinitzer y Lehmann investigaban algunos derivados del colesterol. Al igual que el campo de los polímeros, el campo de los cristales líquidos se desarrolló rápidamente en las décadas siguientes y lo sigue haciendo.

Los cristales líquidos son sustancias que presentan propiedades únicas. Fluyen como los líquidos, pero tienen las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos. Su campo de aplicación es muy grande y sigue creciendo (pantallas super delgadas y de alta definición, termosensores, etc.).

En vista de lo anterior, podemos comenzar a imaginar la gran utilidad que pueden tener aquellos materiales que unen a los polímeros con los cristales líquidos. Esta unión se ha llevado a cabo y ha dado lugar a los Cristales Líquidos Poliméricos.

Debido a su estado fluido, los cristales líquidos presentan problemas técnicos en su procesamiento; por ejemplo, en ocasiones se deben aplicar selladores para mantener al cristal líquido confinado, lo que aumenta significativamente el costo del proceso. Para facilitar su proceso tecnológico, numerosos investigadores han llevado a cabo estudios sobre cristales líquidos dispersados en un polímero. La primera aproximación fue llevar a cabo mezclas mecánicas por medio de soluciones de ambas especies, sin embargo, se presentaron dos clases de problemas: Si ambos componentes eran muy miscibles las propiedades se perdían, y por otro lado, si no lo eran al enfriar la mezcla se separaban formando dos fases.

Más adelante se intentó hacer dispersiones de cristales líquidos en polímeros haciendo que estos formaran parte de la molécula de polímero, ya fuera en la cadena principal o en cadenas laterales. Sin embargo, la síntesis de estos compuestos a menudo es difícil y presenta complicaciones debidas a la complejidad inherente de las estructuras requeridas; de hecho, las más de las veces el proceso de síntesis queda inconcluso.

Finalmente, al inicio de la década de los 90 Geraldine Bazuin aporta a la investigación una nueva modalidad para obtener cristales líquidos poliméricos, los cuales se caracterizan por uniones no covalentes entre un material polimérico y un cristal líquido (de bajo peso molecular), ambos con grupos funcionales susceptibles de formar sales. Esto solucionó el problema de la dificultad de síntesis porque se puede sintetizar el polímero y el cristal líquido por separado. Sin embargo, los polímeros susceptibles de formar sales o algún otro tipo de interacción (como puentes de hidrógeno) son muy higroscópicos y frecuentemente presentan propiedades mecánicas débiles; de hecho un cambio de humedad en el sistema puede hacer desaparecer sus propiedades de cristal líquido.

Para resolver este problema se pueden formar sales con copolímeros de injerto en donde se tenga un polímero hidrofóbico y con buenas propiedades mecánicas en el que se injerte un monómero funcional que generalmente es hidrofílico y con este copolímero de injerto con propiedades mejoradas y mucho menos hidrofílicas, se podrán formar las sales correspondientes con compuestos que tengan propiedades de cristal líquido. Este último concepto es en el cual entra el presente trabajo.

En nuestro caso los polímeros hidrofóbicos son el teflón y el polietileno, el monómero funcional hidrofílico es el ácido acrílico y el cristal líquido de bajo peso molecular es el bipyridil.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo – como lo indica su título – es obtener cristales líquidos poliméricos por uniones no covalentes, a partir de copolímeros de injerto (en este caso de ácido acrílico en diferentes películas poliméricas), utilizando el biperidil como mesógeno. A lo anterior se le conoce como: “Diseño Macromolecular”.

Para alcanzar ese objetivo, se llevaran a cabo los siguientes pasos generales:

- Formación de copolímeros de injerto de diferentes películas poliméricas con ácido acrílico por el método de preirradiación oxidativa, utilizando radiación gamma.
- Obtención de cristales líquidos poliméricos por medio de la formación de sales de los copolímeros respectivos con biperidil. Esto se puede lograr a través de la inducción de injertos mediante radiación gamma y a continuación la unión del cristal líquido (biperidil) por medio de puentes de hidrógeno.
- Caracterización de los cristales líquidos poliméricos obtenidos, utilizando las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía de Luz Polarizada (MLP).

Pensando en aquellas personas a quienes este trabajo esta dedicado – algunas de las cuales no han tenido mucho contacto con la química como ciencia por diferentes circunstancias – nos hemos planteado un segundo objetivo: Presentar un trabajo tan claro como sea posible para que sea asequible a “toda” persona. Esto se basa en uno de los principios de Jan Amos Comenius (precursor de la pedagogía moderna), que dice: “Todo lo que no comunica sentido no se puede comprender, ni valorar [...]”. (1)

De tal manera que intentamos expresar en términos sencillos – hasta donde es posible – los diferentes conceptos envueltos en la realización de este trabajo.

CAPÍTULO III

Antecedentes

3.1 Cristales Líquidos (ref. 2-4)

3.1.1 Generalidades

En 1888 el botánico austriaco Friedrich Reinitzer observó que un material conocido como benzoato colestérico tenía dos puntos de fusión distintos. En sus experimentos Reinitzer aumentó la temperatura de una muestra sólida y observó que el cristal se tornaba en un líquido opaco; al seguir aumentando la temperatura, el material de nuevo se volvía claro, un líquido transparente. Por este trabajo, a Reinitzer a menudo se le da el crédito por haber descubierto una nueva fase de la materia; la fase líquido cristalina. Desde entonces comenzó el estudio de los cristales líquidos.

Los cristales líquidos son únicos en sus propiedades y usos y, en tanto la investigación en este campo continúe y se desarrollen nuevas aplicaciones, los cristales líquidos estarán y de hecho están jugando un papel importante en la tecnología moderna.

La característica distintiva del estado líquido cristalino es la tendencia que presentan las moléculas (mesógenos) de apuntar a lo largo de un eje común, llamado el director. Las moléculas que componen un sólido generalmente poseen dos tipos de orden: posicional y de orientación. Esto quiere decir que los centros de masa de las moléculas ocupan lugares específicos y los ejes moleculares apuntan en ciertas direcciones. Cuando el sólido se funde en líquido, los ordenes de posición y orientación desaparecen; en este estado, los centros de masa no tienen lugares preferidos, y no hay direcciones preferidas para los ejes moleculares. Cabe mencionar que las moléculas en un sólido pueden cambiar sus posiciones y orientación ligeramente debido a movimiento térmico, pero sus nuevas posiciones están generalmente arregladas en un lado o plano específico y el movimiento se lleva a cabo con respecto a una geometría específica; por ejemplo, si un sólido tiene ocho moléculas arregladas en forma de cubo (cada molécula sería una arista), estas ocho moléculas se moverán manteniendo sus distancias relativas y así el "cubo completo" terminará en otra posición. Por otra parte, en el estado líquido, las moléculas se difunden libremente a través de toda la muestra y los centros de masa se mueven en direcciones aleatorias.

El orden de orientación característico del estado líquido cristalino se encuentra entre los extremos puestos por las fases sólida y líquida. Aquí estamos hablando de que estas sustancias fluyen como lo hace un líquido, pero aun poseen las características de un sólido cristalino. Este es el origen de los términos: cristal líquido, estado mesogénico, mesofase, fase mesomórfica y fase líquido cristalina, todos los cuales son utilizados como sinónimos.

Los materiales que son cristales líquidos tienen diferentes características en común; entre estas se encuentran: una estructura molecular en forma de barra o disco, rigidez de la molécula en su eje más largo, dipolos fuertes y/o substituyentes fácilmente polarizables.

Note el alineamiento promedio para cada una de las fases en la siguiente figura 3.1:

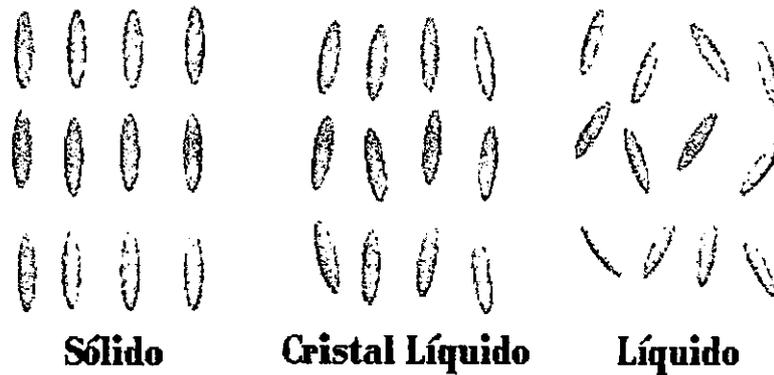


Figura 3.1 Orden característico en algunas fases de la materia condensada.

Como se desprende de la figura y mencionamos anteriormente, generalmente se acepta que el cristal líquido presenta un estado de mayor orden que un líquido (isotrópico) ordinario. Sin embargo, el límite con respecto a los sólidos cristalinos es menos claro. Los cristales líquidos poseen una mayor movilidad inter e intramolecular que los sólidos clásicos. Muchos tipos de cristales líquidos tienen menor grado de orden que los sólidos cristalinos, no obstante, existen diferentes tipos de cristales líquidos esméticos altamente ordenados que poseen orden en las tres dimensiones y son designados como fases cristalinas por algunos autores.

Por otro lado, están las estructuras sólidas con cierto grado de movilidad inter e intramolecular (cristales plásticos, cristales condís, fases rotatorias), las cuales, no son excluidas parcialmente o al menos de alguna forma están relacionadas con el estado líquido cristalino.

El estado líquido cristalino puede ser descrito a través de sus ordenes de posición, de orientación y de conformación. Mientras que el orden en la posición es importante para caracterizar los diferentes estados líquido cristalinos (nemático, esmético, etc.), el orden conformacional es una medida de cómo los anillos y los grupos funcionales están orientados en la molécula. Para cuantificar estos ordenes, tanto el posicional como el conformacional, se han definido algunos parámetros, a los que apropiadamente se les llama "parámetros de orden".

La tendencia a formar capas que se presenta en los cristales líquidos esméticos, se puede describir por una densidad promedio de los centros de masa $\rho(z)$, la cual varía en forma senusoidal a lo largo del eje normal a las capas (aquí denotado por el eje z). La amplitud de la parte senusoidal ψ , describe la cantidad de orden posicional y puede ser utilizado como parámetro de orden:

$$\rho(z) = \rho_0 [1 + \psi \cos(2\pi z/d)]$$

donde ρ_0 es la densidad promedio y d es la distancia entre capas.

Otro parámetro de orden, es aquel que describe el orden orientacional. Tradicionalmente, este parámetro de orden se expresa como sigue (figura 3.2):

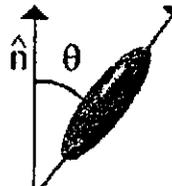
$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$


Figura 3.2 Parámetro de orden para caracterizar a los cristales líquidos.

En los cristales líquidos nemáticos, en los cuales existe una dirección preferida por los ejes más largos de las moléculas (a ésta dirección se le conoce como director), existe una función promedio de la distribución orientacional $\langle \cos^2 \theta \rangle$, donde θ es el ángulo entre el eje más largo de la molécula y el director. El paréntesis triangular en la función denota el promedio de todas las moléculas de la muestra; en un líquido isotrópico este promedio del término coseno es cero y por lo tanto, el parámetro de orden es cero también. Para un cristal perfecto el valor de este parámetro toma la unidad, mientras que los valores típicos para los cristales líquidos se encuentran en el intervalo comprendido entre 0.3 y 0.9. Los parámetros de orden decrecen en magnitud mientras la temperatura aumenta y eventualmente toman el valor de cero. Esto se ilustra en la siguiente figura (3.3) para un cristal líquido nemático.

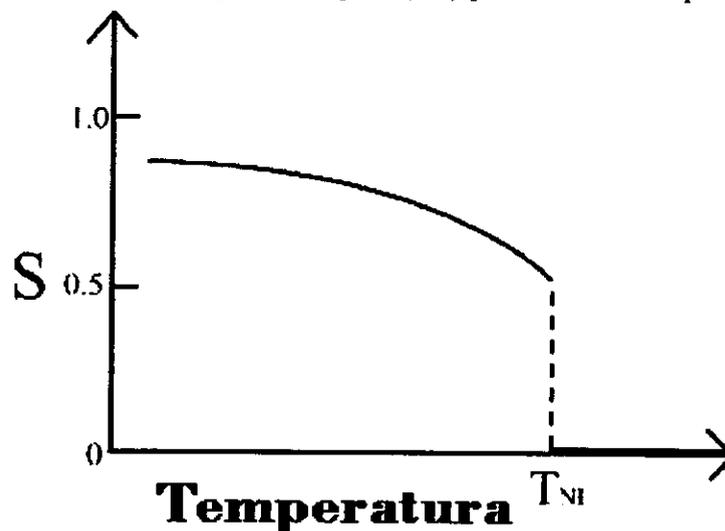


Figura 3.3 Comportamiento tipo de los parámetros de orden respecto a la temperatura.

Debido a que el orden puede ser alterado por el cambio de temperatura, una fase líquido cristalina puede transformarse en otra (polimorfismo); ahora bien, la tendencia que tienen las moléculas de los cristales líquidos de apuntar hacia el director nos lleva a una condición conocida como anisotrópica. Este término quiere decir que las propiedades de un material dependen de la dirección en la que son medidas; por ejemplo, es mucho más fácil cortar un pedazo de madera a lo largo de la veta que contra ésta – los leñadores cortan la leña colocando los pedazos parados, no acostados –. La naturaleza anisotrópica de los cristales líquidos es la responsable de que éstos materiales presenten sus propiedades ópticas tan únicas, las cuales son explotadas por científicos e ingenieros en una gran variedad de aplicaciones.

3.1.2 Tipos Generales de Cristales Líquidos

3.1.2.1 Por la estructura de sus fases

Existen muchos tipos de fases en el estado líquido cristalino dependiendo del orden que presente el material. Las estructuras de estas diferentes fases dependen y se caracterizan por el arreglo de las moléculas, la conformación de estas y la interacción intermolecular. De lo anterior podemos entender el por qué se pueden encontrar estructuras de fase similar aunque las moléculas que compongan esas fases similares provengan de clases completamente diferentes desde el punto de vista químico. Cuando clasificamos las fases de los cristales líquidos, primero que nada podemos distinguir entre dos tipos principales: una con un orden nemático y otra con orden esméctico. En los siguientes renglones explicaremos el comportamiento de las diferentes fases de los materiales líquido cristalinos.

a) Fases Nemáticas

Su nombre se deriva de la palabra griega para hilo (su orientación da lugar a estructuras microscópicas en esa forma). La fase nemática de los cristales líquidos se caracteriza por el hecho de que sus moléculas pueden moverse libremente en todas direcciones, lo que quiere decir que no tienen orden posicional, pero en promedio sí tienen la tendencia de apuntar sus ejes más largos en la misma dirección (hacia el director). En la siguiente figura (3.4), note que las moléculas apuntan verticalmente, pero no se encuentran arregladas en un orden particular.

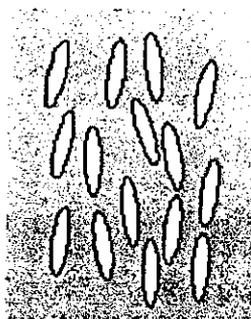


Figura 3.4 Fase nemática de los cristales líquidos.

Como se mencionó anteriormente, los cristales líquidos son materiales anisotrópicos y las propiedades físicas del sistema varían con el alineamiento promedio que se tiene con el director. Si el alineamiento es grande, el material es muy anisotrópico, por otro lado, si el alineamiento es pequeño, el material es casi isotrópico.

Una clase especial de cristal líquido nemático se denomina “quiral nemático”. Quiral se refiere a la habilidad única de reflejar selectivamente un componente de la luz polarizada. El término quiral nemático es sinónimo de colestérico. Hablaremos de este tipo de mesofase más adelante.

b) Fases Esméticas

La palabra “esmétrico” se deriva de la palabra griega para jabón. Se le da este nombre porque la capa delgada y resbalosa que a menudo se encuentra en las jaboneras es, de hecho, un tipo de cristal líquido esmétrico.

Las moléculas que componen este tipo de fase muestran un grado de orden translacional que no está presente en la fase nemática. En el estado esmétrico, las moléculas mantienen el orden orientacional característico del nemático, pero más aun, tienen la tendencia de alinearse ellas mismas en capas o planos. El movimiento de las moléculas de un plano a otro está restringido, y se puede observar a los planos fluir unos con respecto a otros. El hecho de que exista más orden en este estado quiere decir que es más cristalino que el nemático.

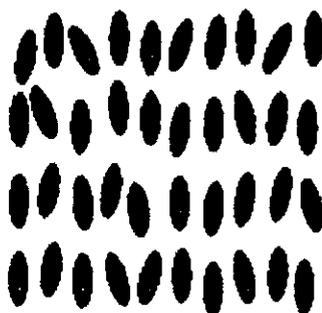


Figura 3.5 Modelo de fase esmétrica de los cristales líquidos.

Se ha observado que muchos compuestos forman más de un tipo de fase esmétrica, y hasta ahora se han identificado 12 de estas variaciones. Sin embargo solo hablaremos aquí de las más distintivas.

El caso más simple es la fase esmétrica-A, la cual se caracteriza porque el director es perpendicular al plano esmétrico y no existe un orden particular de las moléculas en las capas. Las sustancias que presentan la fase ‘A’ a menudo exhiben la fase C también, a una temperatura más baja. En esta fase las moléculas tienen el mismo orden aleatorio en las capas, pero hay una cierta inclinación relativa al plano normal. El ángulo de inclinación normalmente aumenta cuando la temperatura disminuye.

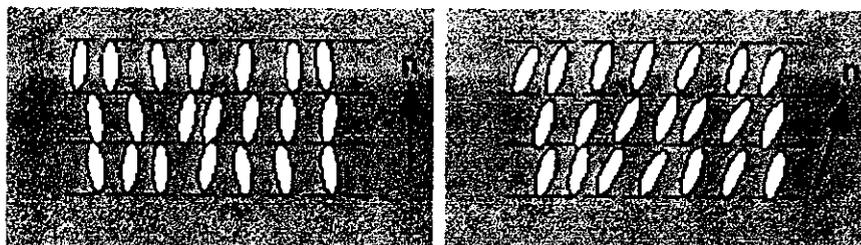


Figura 3.6 Fase esmétrica-A (derecha) y fase esmétrica-C (izquierda).

Las demás fases esmétricas son aun más cristalinas en el sentido de que presentan algún orden posicional en sus capas. Por ejemplo, pueden exhibir un orden hexagonal en estas, como es el caso de la fase esmétrica-B. En otras mesofases esmétricas, las moléculas se ven afectadas por las capas que hay arriba y debajo de ellas, por lo que se puede observar un cierto orden tridimensional. La fase esmétrica-G es un ejemplo de este tipo de arreglo.

c) Fases Colestéricas

Esta fase recibe su nombre por sus antecedentes históricos (el descubrimiento de Friedrich Reinitzer con el benzoato colestérico). Los cristales líquidos colestéricos (o quiral nemáticos) están típicamente compuestos de moléculas mesogénicas nemáticas que contienen un centro quiral que produce fuerzas intermoleculares que favorecen el alineamiento entre las moléculas con un pequeño ángulo entre ellas.

El concepto de la quiralidad tiene gran importancia; es un concepto estrictamente geométrico y no tiene ninguna dependencia de las diferentes fases que existen en los cristales líquidos. Un objeto quiral tiene una forma tal que su imagen en el espejo no puede ser superpuesta sobre su imagen natural. El ejemplo más práctico es el de nuestras manos; nuestra mano izquierda es la imagen especular de la mano derecha, pero estas no se pueden superponer. El concepto queda claro cuando nos tratamos de poner un guante izquierdo en nuestra mano derecha; no se puede.

Un objeto puede ser quiral o aquiral (o tiene o no simetría con su imagen especular), no puede ser ambos. No es un estado de la materia y por lo tanto no puede haber 'transición de fase' de quiral a no-quiral o viceversa. Si una sustancia líquido cristalina consiste de moléculas quirales, eso se denota colocando un asterisco después de la letra que denota el tipo de fase (N^* , C^* , etc.).

Como se mencionaba, la quiralidad produce fuerzas intermoleculares que favorecen el alineamiento entre las moléculas con un ligero ángulo entre ellas. Esta propiedad nos lleva a la formación de una estructura que podemos visualizar como una columna compuesta de capas nemáticas bidimensionales muy delgadas, donde el director va cambiando de dirección con respecto a las capas inferiores y superiores. De hecho, en esta estructura los directores van formando una hélice continua sobre el plano normal como se puede apreciar en la flecha negra de la siguiente figura (3.7 derecha):

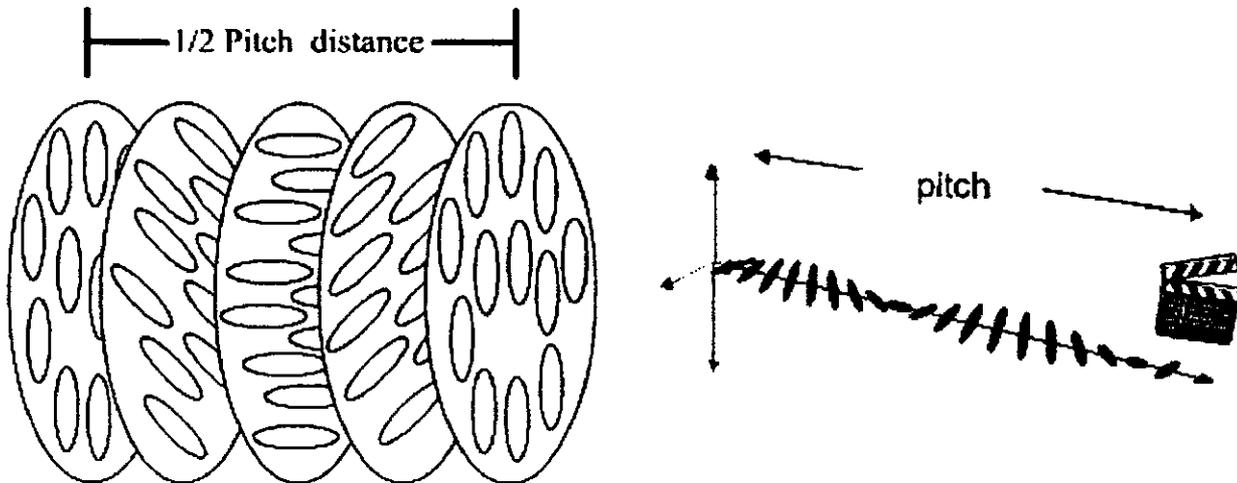


Figura 3.7 Fase colestérica o quiral nemática. Estas son simplemente representaciones de los muchos mesógenos quirales nemáticos orientados alrededor del director dentro de las capas infinitesimalmente pequeñas. No debe confundirse con el arreglo planar que se encuentra en las mesofases esmélicas.

Una característica importante de la mesofase colestérica es el “pitch”. El pitch, p , se define como la distancia que le toma al director dar una vuelta completa en la hélice, como se muestra en la figura superior (3.7).

Una consecuencia de la estructura helicoidal de la fase quiral nemática, es su habilidad para reflejar selectivamente la luz de longitudes de onda iguales a su pitch, de tal manera que se reflejará un color determinado cuando el pitch sea igual a la longitud de onda de luz de ese color en el espectro del visible. Este efecto se basa en el cambio gradual de la dirección del director entre capas sucesivas, cambio que depende de la temperatura; si la temperatura cambia, el pitch cambia y eso resulta en la alteración de la longitud de onda de luz reflejada. Si aumentamos la temperatura de las moléculas, les damos más energía térmica (mayor capacidad de movimiento), lo que aumenta la magnitud del ángulo con el cual cambia el director, y de esta manera disminuye el pitch. De forma similar, si disminuimos la temperatura la longitud del pitch del cristal líquido quiral nemático aumenta. Esto hace posible que se puedan construir termómetros que reflejen la temperatura del ambiente que están midiendo mediante reflejar un color determinado (por ejemplo, los termómetros que se ponen en las peceras, o los que dan la condición en la que se encuentran algunas baterías – pilas –).

d) Fases Columnares

Las fases a las cuales hemos hecho referencia hasta este punto están conformadas por moléculas alargadas, en forma de barra; de hecho se ha mencionado mucho el aspecto de que ‘su eje más largo’ apunta hacia el director. Estos son los cristales líquidos “clásicos”, y de acuerdo a una propuesta moderna, deben ser llamados “calamíticos” (nombre derivado de la palabra griega “calamos”, que significa “barra”). Sin embargo, también existen los cristales líquidos conformados por moléculas en forma de disco. Estas moléculas son compuestos con 3, 4, 6, 8, o hasta 9 sustituyentes cuyo centro de unión es más o menos plano.

Estructuralmente, la mayoría de los cristales líquidos discóticos caen en dos distintas categorías: la nemática (de la cual ya hemos hablado) y la columnar.

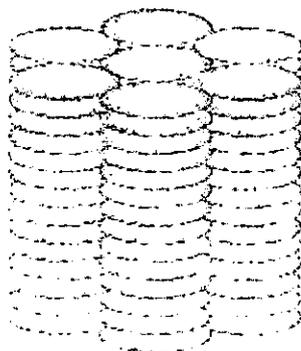


Figura 3.8 Fase columnar de los cristales líquidos.

Como se puede observar en la figura (3.8), en la estructura columnar las moléculas están “empacadas” una sobre otra, construyendo así un arreglo cristalino bidimensional. Como sucede en el caso de los cristales líquidos calamíticos, el arreglo de las moléculas entre las columnas y el arreglo de las columnas mismas, puede llevarnos a nuevos tipos de mesofases.

Recientemente se han presentado las “mesofases tubulares” como un nuevo tipo de fases columnares; consisten en moléculas macrocirculares con agujeros centrales.

3.1.2.2 Por las condiciones en las que pueden presentar la mesofase

Esta clasificación divide a los cristales líquidos en tres grupos principales:

- Cristales Líquidos Termotrópicos
- Cristales Líquidos Liotrópicos
- Cristales Líquidos Anfotrópicos

a) Termotrópicos

Los cristales líquidos termotrópicos existen en ciertos intervalos de temperatura, es decir, dependen de esta. La mesofase se presenta al elevar la temperatura de un sólido, o disminuir la temperatura de un líquido.

Los cristales líquidos termotrópicos que presentan mesofase estable por encima de la temperatura de fusión del compuesto se llaman *enantiotrópicos*. En ciertos casos, la mesofase solamente es estable a temperaturas por debajo del punto de fusión y solo pueden ser obtenidas disminuyendo la temperatura; los compuestos de este tipo se denominan *monotrópicos*.

b) Liotrópicos

Los cristales líquidos liotrópicos pueden estar formados por la acción combinada de compuestos polares (amfifílicos) y ciertos disolventes, por ejemplo, agua. Existen en ciertas regiones dependiendo de la concentración y de la temperatura.

c) Anfotrópicos

Estos compuestos pueden presentar comportamiento mesomórfico por efecto de la temperatura como los cristales líquidos termotrópicos, o también por efecto del disolvente como los cristales líquidos liotrópicos. Ejemplos bien conocidos de este tipo de cristales líquidos son las sales alcalinas de ácidos alifáticos de cadena larga.

Existe aun una cuarta mesofase que se presenta por cambios en la presión.

3.2 Cristales Líquidos Poliméricos (ref. 4-5)

3.2.1 Generalidades

Los Cristales Líquidos Poliméricos (PLCs por sus siglas en inglés) son una clase de materiales que combinan las propiedades de los polímeros con aquellas de los cristales líquidos. Estos “híbridos” muestran la misma mesofase característica de los cristales líquidos ordinarios, pero más aun, mantienen las propiedades útiles y versátiles de los polímeros.

Para que los polímeros flexibles normales muestren las características de cristal líquido, se deben incorporar dentro de sus cadenas elementos en forma de barra o disco (llamados mesógenos). La posición de los mesógenos juega un papel importante en la determinación del tipo de PLC que se forma. Los Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal o CLP-CP's son formados cuando los mesógenos forman parte ellos mismos de la cadena principal de un polímero. Por otro lado, los Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral o CLP-CL's son formados cuando los mesógenos son conectados como cadenas laterales al polímero por un “puente” flexible (llamado espaciador).

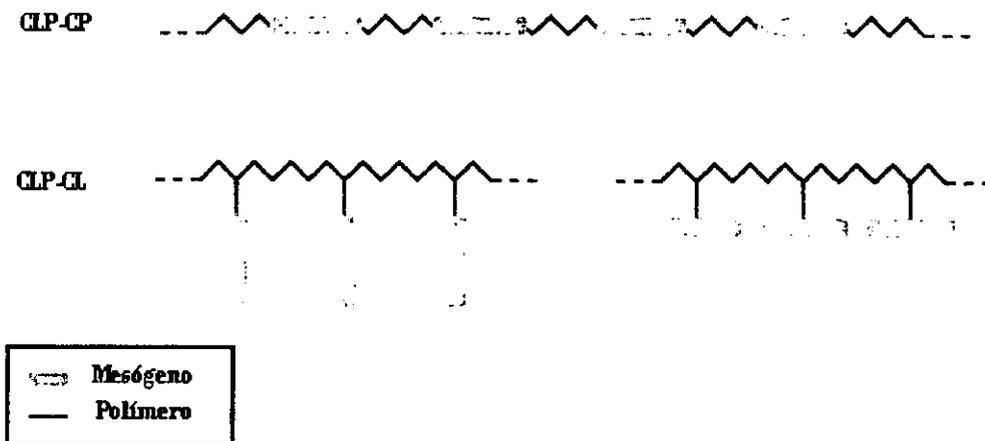


Figura 3.9 Tipos de cristales líquidos poliméricos.

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

3.2.2 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Principal

Los cristales líquidos poliméricos de cadena principal se forman cuando se incorporan elementos rígidos a la cadena principal de polímeros flexibles. Estas regiones rígidas a lo largo del polímero le permiten orientarse de manera similar a los cristales líquidos ordinarios, y por tanto desplegar sus características. Existen dos grupos distintos de CLP-CP's, que se diferencian por la manera en que están formadas las regiones rígidas.

El primer grupo de cristales líquidos poliméricos de cadena principal se caracteriza por sus monómeros rígidos en forma de barra. Típicamente estos monómeros están formados por varios anillos aromáticos, los cuales proveen el tamaño necesario. La siguiente figura (3.10) muestra un ejemplo de este tipo de CLP-CP.

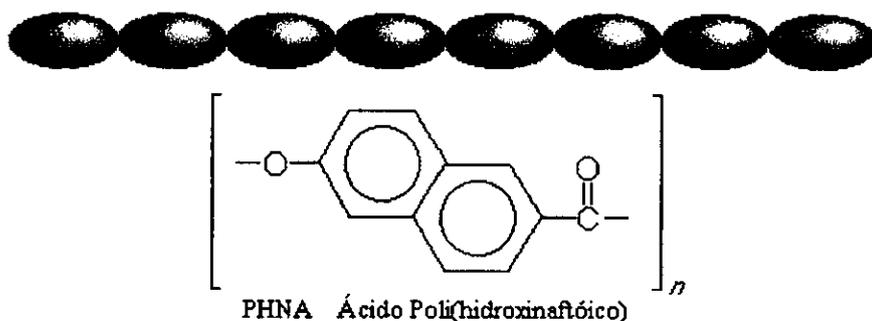


Figura 3.10 Cristal líquido polimérico de cadena principal con mesógenos acoplados.

El segundo grupo – y el más predominante – de los cristales líquidos poliméricos de cadena principal difiere en el hecho de que incorpora un mesógeno directamente dentro de la cadena. Para hacer más clara la diferencia: en el primer grupo los mesógenos actúan como áreas rígidas, y estas generalmente están conformadas por dos o más anillos aromáticos que proveen la suficiente restricción de movimiento, como para permitir al polímero mostrar propiedades de cristal líquido. Esta dureza necesaria resulta de restricciones en la rotación causadas por impedimento estérico y resonancia. Otra característica de los mesógenos en ese primer grupo es su radio axial. El radio axial se define como el largo de la molécula dividido por su diámetro ($\alpha = L/d$). Por resultados experimentales se ha llegado a la conclusión de que estas moléculas deben tener un radio axial mayor a tres, de otra forma, las moléculas no tendrían la forma de barra suficiente como para desplegar las características de cristal líquido.

El segundo grupo difiere del primero en que los mesógenos están separados o “desacoplados” por un puente flexible llamado “espaciador”. El desacoplamiento de los mesógenos provee movimiento independiente a las moléculas, lo cual facilita el alineamiento apropiado. La figura siguiente (3.11) muestra este tipo de cristales líquidos poliméricos de cadena principal.

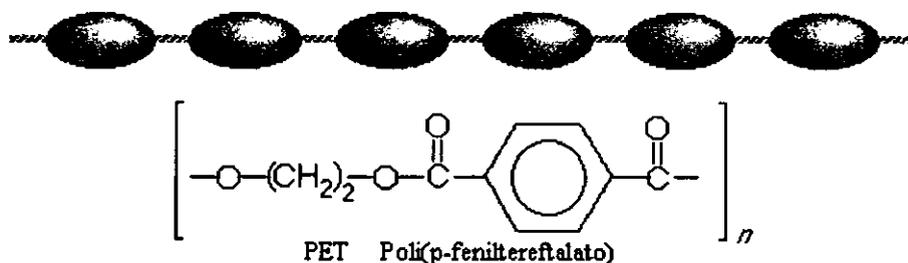


Figura 3.11 Cristal líquido polimérico de cadena principal con mesógenos desacoplados.

3.2.2.1 Problemas con el intervalo de temperatura

Es difícil crear cristales líquidos poliméricos que muestren comportamiento mesogénico en los intervalos de temperatura en los que nos es conveniente trabajar. De hecho, muchas veces, la temperatura a la cual se tiene el comportamiento de cristal líquido se encuentra por arriba del punto donde el polímero comienza a descomponerse. Este problema puede ser evitado en una o más de las siguientes formas:

El primer método para disminuir la temperatura de fusión del polímero envuelve el arreglo de los monómeros en la cadena. Si las moléculas se colocan juntas en una orientación aleatoria (cabeza con cabeza, cabeza con cola, etc.) las interacciones entre cadenas sucesivas se minimizarán, lo cual a su vez permite tener una menor temperatura de fusión.

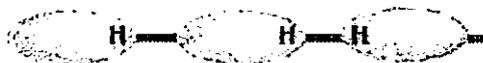


Figura 3.12 Orientación aleatoria de un polímero ('H' simboliza 'cabeza').

Otro método para disminuir la temperatura hasta un intervalo útil envuelve la copolimerización. Si se puede crear un copolímero aleatorio, la regularidad de las cadenas se reduce enormemente, lo cual ayudará a minimizar las interacciones entre las cadenas mediante el rompimiento de la simetría, y esto por su parte, disminuirá la temperatura de fusión del polímero. El siguiente dibujo (3.13) muestra cómo la irregularidad de los sustituyentes de un polímero puede llevar a la disminución de las interacciones.



Figura 3.13 Copolímeros aleatorios.

Finalmente, se pueden introducir defectos dentro de la estructura de la cadena, lo cual disminuirá la temperatura de fusión del polímero. Este método crea "torcimientos" de 120 grados en la cadena, lo cual altera la habilidad de alinearse de los polímeros vecinos. Desafortunadamente, esto también decrece la longitud sostenida efectiva del polímero; de modo que si se introducen muchos torcimientos se puede llegar a anular cualquier comportamiento de cristal líquido que pudiera presentarse.

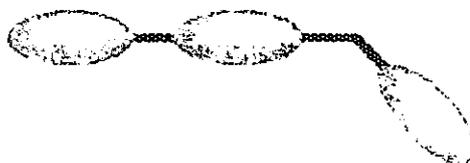


Figura 3.14 Introducción de defectos en la cadena de polímero.

3.2.3 Cristales Líquidos Poliméricos de Cadena Lateral

Se ha demostrado que los cristales líquidos poliméricos de cadena principal a menudo no muestran comportamiento mesogénico en intervalos de temperatura amplios. Sin embargo, los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral pueden ampliar ese intervalo. Estos materiales se forman cuando las unidades mesogénicas se unen al polímero como cadenas



laterales.

Figura 3.15 Esquema de cristal líquido polimérico de cadena lateral

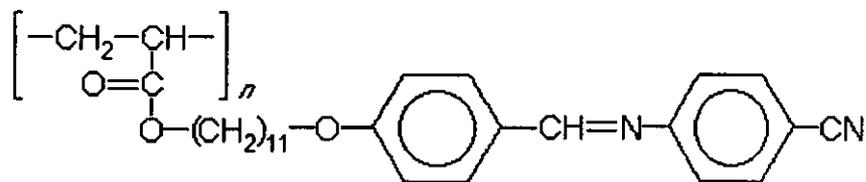
Los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral tienen tres componentes estructurales primordiales: La cadena principal, los espaciadores y los mesógenos. La versatilidad de los CLP-CL está dada por el hecho de que estas tres estructuras pueden variarse en muchas formas.

3.2.3.1 La Cadena Principal

La cadena principal de un cristal líquido polimérico de cadena lateral es el elemento al cual las cadenas laterales están unidas. La estructura de la cadena principal puede jugar un papel muy importante al determinar si el polímero muestra comportamiento de cristal líquido o no. Típicamente, los polímeros de cadena principal rígida tienen temperaturas de transición vítrea elevadas y por ello a menudo es difícil que se observe el comportamiento de cristal líquido. Sin embargo, para disminuir esta temperatura la cadena principal del polímero se puede hacer más flexible.

3.2.3.2 El Mesógeno

Quizás la parte más importante de un cristal líquido polimérico de cadena lateral es el mesógeno. Lo que causa el comportamiento de cristal líquido es el alineamiento de estos grupos. Comúnmente, el mesógeno está formado de dos o más anillos aromáticos unidos por un grupo funcional. El siguiente diagrama es una unidad típica que se repite en un cristal líquido de cadena lateral. Nótese el espaciador de unidades de metileno y el mesógeno de anillos aromáticos.



3.2.3.3 El Espaciador

Como sus contrapartes de cadena principal, los mesógenos ligados como grupos laterales a la cadena principal en los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral tienen la capacidad de orientarse porque los espaciadores les permiten tener movimiento independiente. Nótese en la siguiente figura (3.16) que aunque el polímero pueda tener una conformación entrecruzada, todavía se puede dar la orientación de los mesógenos debido a la acción de desacoplamiento del espaciador.

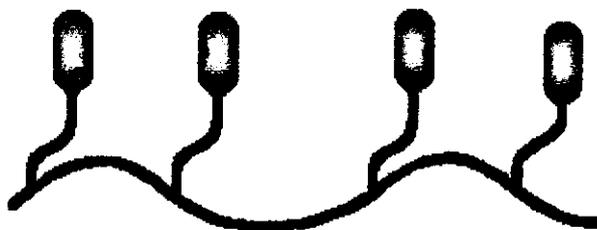


Figura 3.16 Cristal líquido polimérico de cadena lateral con espaciadores entre el polímero y el mesógeno.

La estructura del espaciador es un factor determinante muy importante en los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral. Generalmente, el espaciador consiste en dos a cuatro grupos metileno (CH_2) ligados juntos en línea. Como consecuencia, la longitud del espaciador tiene un profundo efecto en la temperatura y el tipo de las transiciones de fase. Usualmente, la temperatura de transición vítrea decrece cuando la longitud del espaciador aumenta. Los espaciadores pequeños tienden a llevar hacia fases nemáticas, mientras que los espaciadores grandes llevan a fases esmécticas.

3.2.4 Fases de los Cristales Líquidos Poliméricos

Los cristales líquidos poliméricos forman las mismas mesofases que los cristales líquidos ordinarios. Para comprender sus propiedades es importante que entendamos la forma en que sus moléculas se alinean.

Los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral muestran una tendencia a separar la cadena principal de los grupos mesogénicos laterales. Esto se logra en la fase esméctica donde los grupos mesogénicos y las cadenas principales forman capas individuales.

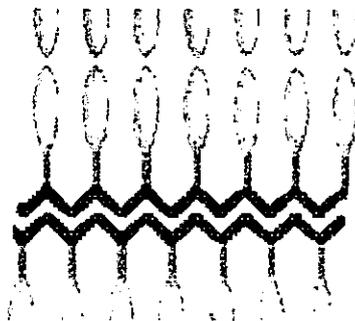


Figura 3.17 Fase esméctica de los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral.

Muchos cristales líquidos poliméricos de cadena lateral forman lo que se conoce como configuración de “doble cresta” (double comb). Esta estructura se forma cuando las cadenas laterales apuntan hacia fuera de la cadena principal en forma alternada. La configuración de doble cresta permite a los polímeros formar las capas características de la fase nemática.

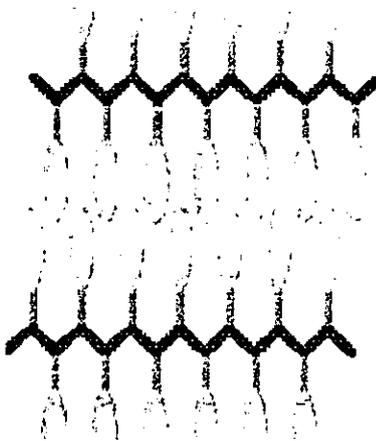


Figura 3.18 Fase nemática de los cristales líquidos poliméricos de cadena lateral.

Debido a que sus cadenas laterales están conectadas en forma aleatoria, los polímeros atácticos además de los copolímeros no pueden formar esta estructura.

3.3 Polímeros (ref. 6-10)

3.3.1 Generalidades

Los polímeros son una clase extensa de materiales que consisten de muchas moléculas pequeñas (llamadas monómeros) que se pueden conectar entre sí para formar cadenas largas (un polímero típico puede incluir decenas de miles de monómeros). Debido a su gran tamaño, los polímeros están clasificados como macromoléculas.

Durante siglos el hombre a sabido obtener ventaja de la versatilidad de los polímeros en la forma de aceites, resinas y gomas. Sin embargo, no fue sino hasta la revolución industrial que comenzó a desarrollarse la industria moderna de los polímeros. En los últimos años de la década de 1830 Charles Goodyear tuvo éxito en producir una forma del hule natural muy útil a través de un proceso conocido como "vulcanización". Unos 40 años después, se comercializó de forma exitosa el celuloide (un plástico duro formado por nitrocelulosa). A pesar de esos avances, el progreso en la ciencia de los polímeros fue lento hasta la década de 1930 cuando se desarrollaron materiales como el vinil, neopreno, poliestireno y nylon. La introducción de estos materiales revolucionarios impulsó enormemente la investigación de los polímeros; investigación que continua hasta nuestros días.

Teniendo una cantidad incomparable de propiedades, los polímeros como el algodón, la lana, el caucho, el teflón, y en general todos los plásticos, son utilizados ahora en casi toda industria. Los polímeros sintéticos y naturales pueden producirse en un intervalo mucho muy amplio de dureza, resistencia mecánica, resistencia térmica, densidad y aun precio. Con la investigación continua que se hace en la ciencia y las aplicaciones de los polímeros, estos juegan un papel importante y siempre creciente en nuestra sociedad.

3.3.2 Morfología de los Polímeros

La forma de las moléculas y la manera en que están arregladas en un sólido son factores importantes para la determinación de las propiedades de los polímeros. Desde los polímeros que se deshacen con solo tocarlos hasta los que se utilizan en chalecos a prueba de balas, la estructura molecular, conformación y orientación de los polímeros puede tener un efecto bastante considerable en las propiedades macroscópicas del material.

El concepto general de auto-ensamblaje entra en la organización de las moléculas en la micro y macro escalas debido a que éstas se pueden arreglar en estructuras más y más ordenadas. La cristalización, sobre la cual discutiremos más adelante, es un ejemplo de un proceso de auto-ensamblaje, tal como lo es la organización por orientación – de la cual ya hemos hablado – que presentan los cristales líquidos.

3.3.2.1 Cristalinidad

En este punto necesitamos hacer una distinción entre materiales *cristalinos* y *amorfos*, para entonces poder mostrar cómo estas formas coexisten en los polímeros. Consideremos la comparación entre el vidrio, un material amorfo, y el hielo que es cristalino. A pesar de sus características comunes como dureza, y ser materiales claros que pueden fundirse, aparece una diferencia cuando los vemos entre polarizadores cruzados, como se ilustra abajo (figura 3.19):

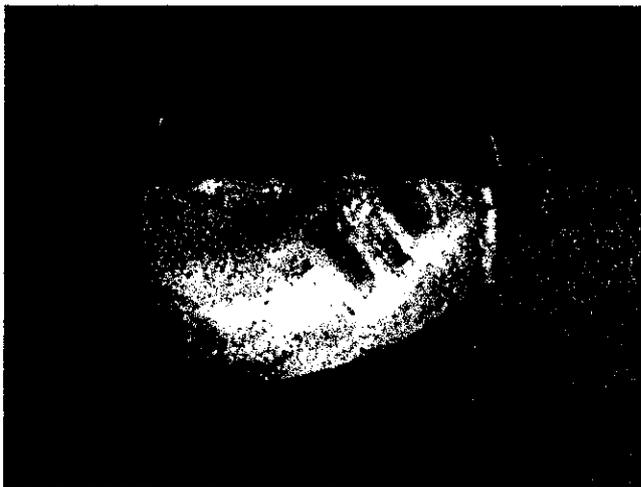


Figura 3.19 Vidrio y hielo vistos a través de un polarizador.

La estructura cristalina altamente ordenada del hielo cambia las propiedades aparentes de la luz polarizada, y el hielo se ve brillante. El vidrio y el agua, que carecen de estructura altamente ordenada, ambos se ven oscuros.

La morfología amorfa del vidrio lleva a propiedades muy diferentes de aquellas de los sólidos cristalinos. Esto se puede ilustrar con el proceso de calentamiento, donde la aplicación de calor al vidrio lo lleva de ser un material sólido frágil a temperatura ambiente, a ser un líquido viscoso. En contraste, la aplicación de calor al hielo lo lleva de sólido a líquido. La fusión de sólidos cristalinos conlleva cambios notables en las propiedades ópticas durante el proceso de fusión cuando se observa a través de vidrios polarizados.

Las razones para los diferentes comportamientos recaen principalmente en la estructura de los sólidos. Los materiales cristalinos tienen sus moléculas arregladas en direcciones repetitivas. La sal de mesa tiene una de las estructuras atómicas más simples con sus átomos componentes, Na^+ y Cl^- , arreglados en hileras alternadas y la estructura de un pequeño cubo. La sal, el azúcar, el hielo y la mayoría de los metales son materiales cristalinos. Como tales, todos poseen la tendencia a tener estructuras regulares altamente ordenadas. En contraste, los materiales amorfos tienen sus moléculas arregladas en forma aleatoria y en largas cadenas que se tuercen y curvean unas alrededor de las otras, creando grandes regiones sin arreglos morfológicos.

La morfología de los polímeros es semicristalina. Esto quiere decir que forman mezclas de material cristalino y amorfo, y funden en un intervalo de temperatura en lugar de hacerlo en una sola temperatura o punto de fusión. El material cristalino muestra un alto grado de orden dado por el plegado y empaquetado de las cadenas de polímero. La estructura amorfa no muestra orden y las cadenas se encuentran enredadas como se aprecia en la siguiente ilustración (figura 3.20).

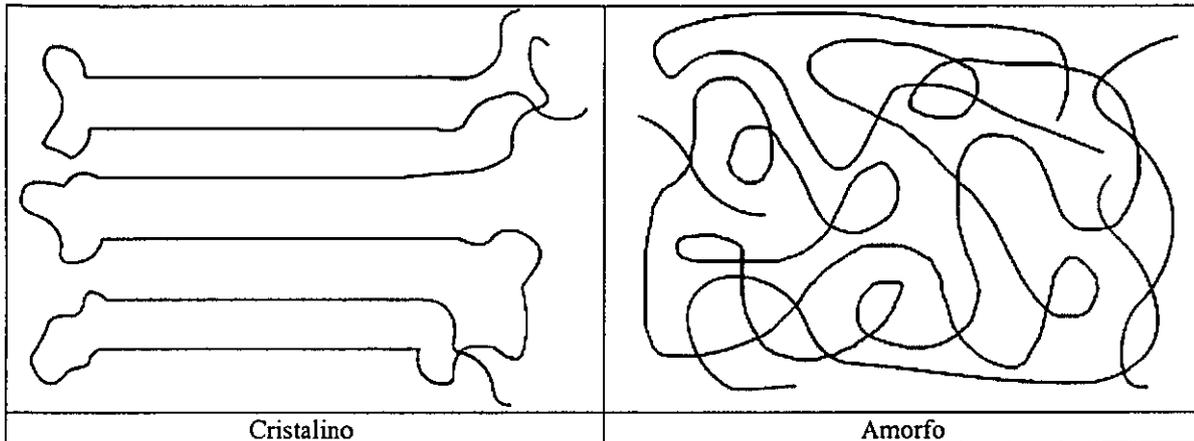


Figura 3.20 Comparación de las estructuras cristalina y amorfa.

Existen algunos polímeros que son completamente amorfos, pero la mayoría son una combinación de regiones desordenadas rodeando a las cristalinas, como en el siguiente diagrama (figura 3.21):

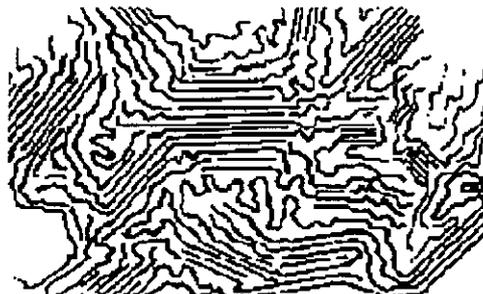


Figura 3.21 Estructura de un polímero.

Se forma un sólido amorfo cuando las cadenas tienen muy poca orientación a través de la masa del polímero. La *temperatura de transición vítrea* (T_g) es el punto en el cual un polímero endurece para convertirse en un sólido amorfo. Se utiliza este término porque – si pensamos en un enfriamiento –, el polímero se convierte en un sólido amorfo que tiene propiedades similares a las del vidrio. En el estudio de los polímeros y sus aplicaciones es importante entender el concepto de temperatura de transición vítrea, T_g . Mientras la temperatura del polímero decrece por debajo de su T_g , un comportamiento rígido, quebradizo, se acentúa. Si la temperatura aumenta por encima de su T_g , el polímero se vuelve más plástico.

En general, valores de T_g por debajo de la temperatura ambiente definen el dominio de los elastómeros y valores por encima de la temperatura ambiente definen a los polímeros de estructura rígida.

3.3.3 Clasificación de los Polímeros

Miles de polímeros han sido sintetizados y es muy probable que se sinteticen más en el futuro. Afortunadamente, todos los polímeros pueden ser clasificados en uno de dos grupos basándonos en sus características de procesabilidad, o también pueden ser clasificados por el tipo de mecanismo de polimerización. También se puede hacer una clasificación más específica basándonos en la estructura del polímero, lo cual facilita la discusión de sus propiedades.

3.3.3.1 Termoplásticos y Termofijos

La primera distinción entre diversos tipos de polímeros se hizo mucho antes de que se tuviera un conocimiento concreto de su estructura molecular. Fue una distinción puramente fenomenológica, basada en su reacción a los procesos de calentamiento y enfriamiento.

Se notó que ciertos polímeros se reblandecían con el calentamiento y entonces se les podía hacer fluir cuando se les aplicaba un esfuerzo. Cuando se les enfriaba, entonces regresaban a su estado sólido o naturaleza plástica de nuevo. Estos polímeros son conocidos como *termoplásticos*. Por analogía, el hielo y la soldadura - aunque no son polímeros - se comportan como termoplásticos; si se les calienta pasan a un estado que puede fluir, si se enfrían regresan a su estado sólido y este proceso se puede repetir cuantas veces se desee.

Otros polímeros, aunque se les puede calentar hasta el punto de reblandecerlos y hacerlos fluir al aplicarles un esfuerzo, eso sucede *solo una vez*; no es un proceso reversible. Cuando se les calienta, esto los lleva a una reacción de "curado" (formación de enlaces entre las ramificaciones que forman el polímero; lo que se conoce como entrecruzamiento). En algunas ocasiones estos materiales salen de su proceso o reacción de síntesis en su estado curado. Cuando estos polímeros *termofijos* son calentados posteriormente, en última instancia este último proceso lleva a la degradación y no al reblandecimiento y a su flujo. De nuevo, por analogía, un huevo y el concreto se comportan como termofijos. Si un huevo se calienta, queda cocido, y el enfriamiento no lo lleva a su estado inicial; más aun, el calentamiento posterior solo lo descompondría.

Es importante mencionar que si los termoplásticos se someten a procesos de calentamiento continuos, en última instancia también se degradarán, pero generalmente se reblandecen a temperaturas debajo de su punto de degradación.

3.3.3.2 Por su Estructura

Mientras aumentaba el entendimiento de la estructura molecular de los polímeros, surgieron tres categorías principales: Lineales, ramificados y entrecruzados.

a) Polímeros Lineales:

Un polímero lineal consiste de una cadena larga - o esqueleto de átomos - a la cual los grupos substituyentes se encuentran unidos. El polietileno es uno de los ejemplos más simples. Usualmente los polímeros lineales son solubles en algún solvente.

b) Polímeros Ramificados:

Un polímero de este tipo se puede visualizar como un polímero lineal con ramas de la misma estructura básica de la cadena principal. Los polímeros ramificados a menudo son solubles en los mismos solventes que sus correspondientes polímeros lineales. De hecho, se parecen mucho a los polímeros lineales en muchas de sus propiedades. De cualquier forma, se les puede distinguir de los polímeros lineales por su baja tendencia a cristalizar, por su diferente viscosidad en solución y por su comportamiento frente a la luz. Los polímeros altamente ramificados pueden hincharse en ciertos líquidos sin disolverse completamente.

c) Polímeros Entrecruzados:

Un polímero entrecruzado, de malla o red, es aquel en el cual existen enlaces químicos entre las cadenas que lo componen. Tales materiales usualmente se pueden hinchar en algunas sustancias, pero no se pueden disolver. De hecho, esta insolubilidad puede ser utilizada como un criterio aceptable de una estructura entrecruzada. Más aun, la magnitud del hinchamiento del polímero en un líquido depende de la densidad del entrecruzamiento: entre mayor entrecruzamiento, menor hinchamiento. Si el grado de entrecruzamiento es lo suficientemente alto, el polímero puede ser un sólido rígido, de alto punto de fusión, que no se hincha en ningún solvente; tal es el caso del diamante.

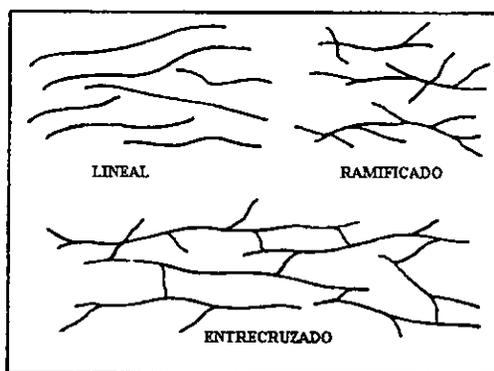


Figura 3.22 Clasificación de los polímeros por su estructura.

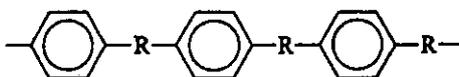
Con estos conceptos podemos regresar momentáneamente a los polímeros termoplásticos y termorígidos. Hablamos de que aquellos polímeros que pueden ser reblandecidos cuando se calientan para poder procesarlos y darles una forma deseada se llaman termoplásticos. Por esta propiedad los termoplásticos ya utilizados se pueden recuperar y reprocesar mediante la aplicación de calor y presión. En terminos prácticos, un polímero que no es entrecruzado, es un termoplástico. El poliestireno es un ejemplo importante de un termoplástico comercial. Otros ejemplos importantes son las poliolefinas (como el polietileno y polipropileno) y el cloruro de polivinilo (PVC).

Por otra parte, debido al entrecruzamiento, las cadenas de polímero pierden su habilidad para moverse unas respecto a otras y por ello el material exhibe un grado considerable de estabilidad dimensional. El polímero no se fundirá, no fluirá y por ello no podrá ser moldeado. Tales polímeros, como mencionamos anteriormente, se dice que son termofijos. Para obtener artículos útiles a partir de polímeros termofijos se debe interrumpir temporalmente el entrecruzamiento o llevarlo a cabo hacia el final del proceso. Tecnológicamente se prefiere trabajar con *prepolimeros*, que son sistemas parcialmente polimerizados que aun tienen la capacidad de fluir; el punto es lograr que el polímero fluya. Los polímeros termofijos también son insolubles debido a que el entrecruzamiento provoca un aumento tremendo en el peso molecular. A lo mucho, los polímeros termofijos solo se hinchan a medida que las moléculas del solvente penetran su malla. Es interesante reflexionar en el punto de que un artículo diseñado con un polímero termofijo puede ser considerado una molécula gigante si pensamos en el hecho de que las cadenas de polímero presentes están todas unidas químicamente. Así pues, podemos decir que una bola de boliche esta hecha de una sola molécula. Tales propiedades hacen que los polímeros termofijos sean idóneos para formar compositos, recubrimientos, y adhesivos. Los ejemplos principales de polímeros termofijos incluyen a las resinas de fenol-formaldehído y poliésteres insaturados.

3.3.3.3 Otras Estructuras Poliméricas:

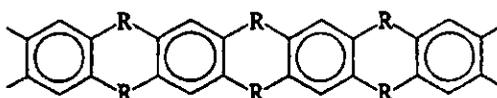
a) Polímeros Ciclolineales:

Son un tipo especial de polímeros lineales formados por sistemas de anillos unidos entre sí. A menudo se incorporan anillos de benceno en este tipo de polímeros, pero también se pueden utilizar compuestos heterocíclicos y anillos inorgánicos. Las propiedades de los polímeros ciclolineales se asemejan a aquellas de los polímeros lineales convencionales, excepto que la solubilidad de las especies ciclolineales es a menudo baja. Su tendencia a la cristalización puede ser muy alta.



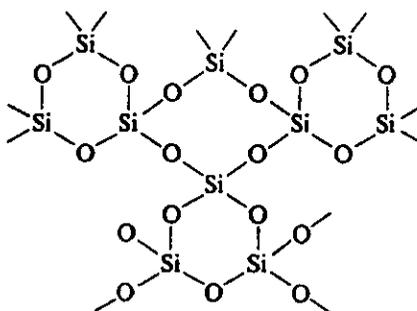
b) Polímeros en Escalera:

Como el nombre sugiere, un polímero en escalera consiste en moléculas lineales en las cuales dos cuerdas esqueléticas están unidas en una secuencia regular por unidades de entrecruzamiento. Estos polímeros - como es de esperarse-, tienen una estructura molecular más rígida que los polímeros lineales y son mucho menos solubles. Sin embargo, frecuentemente presentan muy buena estabilidad termica porque la disminución o pérdida del peso molecular debe ser precedida por la ruptura de dos enlaces químicos, uno en cada lado de la escalera.



c) Polímeros de Ciclomatriz:

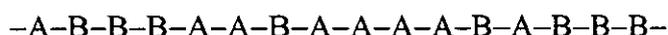
Se conocen muchos sistemas de polímeros en los cuales existen sistemas de anillos enlazados para formar una matriz tridimensional de unidades interconectadas. Estos materiales se conocen con el nombre de polímeros de ciclomatriz. Se pueden incorporar anillos orgánicos e inorgánicos en dichos sistemas, y los ejemplos más típicos son las estructuras que se encuentran en algunos silicatos minerales y en resinas de silicon. Debido a que se forma una red tridimensional de enlaces en estos sistemas, estos polímeros son altamente insolubles, rígidos y de un punto de fusión muy alto, además de ser usualmente muy estables a elevadas temperaturas. A menudo se encuentran estructuras de este tipo en resinas termofijas y en cubiertas para cables resistentes a la temperatura. Un ejemplo especial de este tipo de polímeros es el grafito. Éste tiene una estructura formada de hojas o capas de anillos aromáticos fusionados que se acomodan unas sobre otras, y que se mantienen en sus lugares respectivos por fuerzas de atracción débiles (del tipo Van der Waals)



d) Copolímeros:

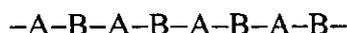
Un copolímero es un polímero formado por dos o más monómeros diferentes. Por ejemplo, si se permite que el estireno y el acrilonitrilo reaccionen en el mismo recipiente, se formará un copolímero que contendrá residuos de estireno y acrilonitrilo. Muchos polímeros sintéticos comerciales son copolímeros. Es importante mencionar que la secuencia de unidades monoméricas a lo largo de la cadena del copolímero puede variar de acuerdo al método o mecanismo de síntesis. Comúnmente se pueden encontrar tres tipos diferentes de arreglos de estas secuencias:

1.- Copolímeros Aleatorios.- En ellos no se encuentra una secuencia definida de las unidades monoméricas existentes. Un copolímero con monómeros del tipo A y B puede ser descrito por el siguiente arreglo:



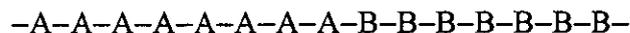
Los copolímeros aleatorios a menudo se forman cuando monómeros de tipo olefínico copolimerizan por un proceso del tipo de radicales libres (que analizaremos más adelante). Las propiedades de los copolímeros aleatorios usualmente son bastante diferentes de aquellas que poseen los homopolímeros relacionados.

2.- Copolímeros Regulares.- Como lo implica su nombre, los copolímeros regulares poseen una secuencia regular de alternación de las dos unidades monoméricas:



Cuando se tienen polimerizaciones olefínicas por mecanismos de tipo iónico se pueden producir copolímeros de este tipo. De nuevo, las propiedades del copolímero usualmente difieren en forma marcada de aquellas propiedades de los homopolímeros relacionados.

3.- Copolímeros de Bloque.- Los copolímeros de bloque contienen un bloque de un monómero conectado a un bloque del otro, como se ilustra en la siguiente secuencia:



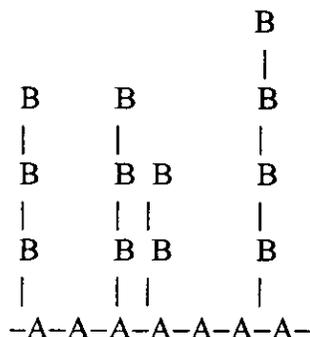
Este tipo de copolímeros usualmente se forma en procesos de polimerización iónica, y a diferencia de otros copolímeros, estos retienen muchas de las propiedades físicas características de los dos homopolímeros relacionados.

e) Terpolímeros:

Un terpolímero contiene tres unidades monoméricas diferentes. Estos se pueden secuenciar de manera aleatoria o en bloques.

f) Copolímeros de Injerto:

Un copolímero de injerto usualmente se prepara por la unión de dos polímeros diferentes. Por ejemplo, un homopolímero derivado del monómero A puede ser inducido a reaccionar con un homopolímero derivado del monómero B para producir el copolímero de injerto siguiente:



Los polímeros de injerto de este tipo se pueden preparar utilizando radiación gama o X para irradiar la mezcla de dos homopolímeros, o aun por la mezcla mecánica de los dos homopolímeros. De forma alternativa, un copolímero de injerto se puede preparar por la polimerización del monómero B a partir de sitios activos a lo largo de la cadena del polímero A. En general, los copolímeros de injerto presentan propiedades que están relacionadas a las de los dos homopolímeros.

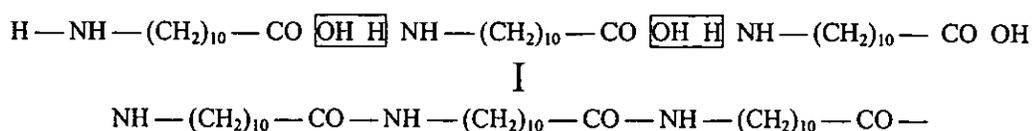
3.3.4 Mecanismos de Síntesis de Polímeros

El proceso por el cual se sintetiza un polímero o polimerización puede ser de dos tipos:

- Polimerización por crecimiento, por pasos o condensación.
- Polimerización por crecimiento de cadena o adición.

Aunque esta clasificación puede no ser universal, ha encontrado gran aceptación. De estos dos mecanismos pueden resultar diferentes estructuras de cadenas. En el primer caso, la polimerización por condensación consiste en la unión de moléculas polifuncionales con la eliminación de una molécula, que generalmente es el agua, pero que puede ser amoníaco u otro compuesto. A diferencia de la polimerización por adición se pueden aislar los intermediarios.

A título de ejemplo, se puede citar la reacción de un aminoácido consigo mismo para formar una proteína:



Por otro lado, la polimerización por adición es la reacción química entre monómeros que tienen doble enlace carbono-carbono o de tipo vinílico en su mayor parte. Hay excepciones como en el caso de los éteres cíclicos, como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehídos que se polimerizan también por este mecanismo. En este tipo de polimerización los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) no pueden aislarse puesto que son transitorios o de tiempo de vida media cortos.

La reacción se efectúa con rapidez mediante intermediarios de transición hasta obtener el polímero final. La primera etapa es la de iniciación y se pone en marcha con un iniciador de cadena que convierte una molécula de monómero en radical libre, o ion, o en un complejo metálico si se emplea un catalizador, como por ejemplo, de tipo Friedel-Crafts.

Los radicales libres o iones sufren reacciones de propagación, donde una vez iniciada la cadena, las unidades monoméricas se van añadiendo a ella con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta en fracciones de segundo. En consecuencia, la concentración del monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción.

Los tiempos de reacción tienen poco efecto sobre el peso molecular, pero permiten obtener mayores rendimientos.

En cualquier momento se tiene monómero sin transformar, cadenas completas de polímero y baja concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa puede darse el caso de que haya un radical polimérico en crecimiento que sustraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada, esta cadena de polímero ya terminada se convierte en radical y comienza de nuevo su crecimiento para dar lugar a una ramificación.

Por último, puede haber un paso de terminación de la cadena en el cual, el intermediario transitorio, que es la cadena de un polímero se estabiliza. En este proceso, el crecimiento de dicha cadena puede detenerse de dos maneras:

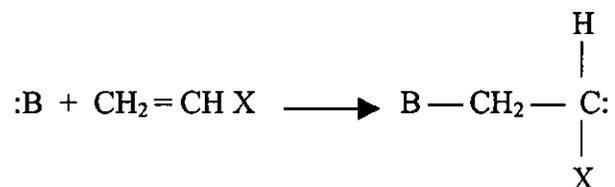
1) Desproporcionamiento: Cuando dos radicales se encuentran y se transfiere un protón de uno de ellos al otro para dar dos moléculas estables, una saturada y la otra con un doble enlace terminal.

2) Apareamiento de radicales o recombinación: Cuando dos radicales libres chocan cabeza con cabeza para formar una molécula estable con peso molecular igual a la suma de los pesos moleculares individuales de los radicales.

Las velocidades relativas de los procesos de iniciación, propagación y terminación se reflejan en el peso molecular, del cual dependen muchas propiedades del polímero. Si en el proceso la velocidad de iniciación es alta, la concentración de radicales libres será elevada y tendrán oportunidad de chocar entre sí para aparearse o desproporcionarse, dando un producto de bajo peso molecular. Se necesita una velocidad de iniciación baja y una velocidad de propagación alta para obtener polímeros de elevado peso molecular; también es necesario contar con una velocidad de terminación baja, porque si las velocidades de propagación y terminación son similares, no se obtiene un polímero de alto peso molecular.

Se puede manejar también la polimerización iónica, que puede ser de dos tipos: aniónica y catiónica.

El paso de iniciación de una polimerización aniónica consiste en la producción de un anión a partir de un monómero mediante una base fuerte.



Esta técnica es de altos costos, por lo que dicho procedimiento sólo se utiliza cuando no hay otro método de polimerización más económico y cuando el valor del producto justifica los elevados costos de producción, en este caso, el elevado costo del iniciador.

La propagación es similar a la que se da por radicales libres, pero en este caso, los iones tienden a solvatare y el poder de solvatación del medio puede afectar la velocidad de propagación.

La terminación es más complicada que en el caso de los radicales libres donde hay apareamiento o desproporcionamiento, ya que los iones negativos no pueden juntarse. Aquí el paso de terminación se efectúa cuando se transfiere un protón de algún disolvente, ácido débil, polímero o monómero, o bien, por una molécula pequeña generadora de cationes.

La polimerización catiónica se inicia mediante ácidos convencionales (H_2SO_4 , ClO_4H , PO_4H_3) y ácidos de Lewis que son donadores de protones y que producen iones carbonio (BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$). La propagación se produce igual que en la polimerización aniónica y la terminación se lleva a cabo cuando se transfiere un protón al ion contrario, quedando una molécula de polímero con insaturación terminal. A diferencia de las polimerizaciones aniónicas, el iniciador se regenera y puede proceder a generar otras cadenas o incluso a atacar al disolvente.

Dentro de los medios en que se realiza la polimerización por radicales libres – que como ya hemos explicado es un mecanismo de crecimiento de cadena o adición –, encontramos los siguientes, dependiendo de la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a dar al polímero.

a) Polimerización en masa

El monómero líquido se polimeriza por la reacción del calor en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. El medio de reacción se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse. Si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero, se precipita. El monómero y el iniciador se combinan en un reactor y se calientan a la temperatura necesaria durante un tiempo prefijado.

Este procedimiento aunque es el más sencillo, no siempre es el mejor, el polímero que se forma en algunas ocasiones precipita en el medio y otras puede disolverse en el monómero obteniéndose una masa viscosa que dificulta la transferencia de calor, además el calor no puede disiparse, por lo que el polímero puede carbonizarse o presentar huecos.

Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa, dificulta la agitación y el calentamiento uniforme. Además, las reacciones de polimerización al ser exotérmicas producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo.

b) Polimerización en solución

La reacción se efectúa en un disolvente que tiene la finalidad de absorber el calor y reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. Permite realizar una reacción más regular; el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución produce polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de grados de polimerización. Este proceso exige una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio y una vez que se obtiene el producto, el disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar costos altos de fabricación. Este método tiene la ventaja de que limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de una polimerización exotérmica. Este tipo de polimerización se utiliza para hacer polímeros que se utilizarán en forma disuelta en adhesivos y barnices.

Aunque tiene diferentes ventajas, presenta ciertos problemas; por ejemplo, problemas de purificación. Con frecuencia es difícil eliminar totalmente el disolvente del polímero; el polímero puede participar en reacciones de transferencia de cadena favoreciendo la formación de polímeros de bajo peso molecular. Sin embargo con los iniciadores que se manejan en la actualidad, en concentraciones bajas, se tienen rendimientos muy elevados.

c) Polimerización en suspensión

El monómero y el iniciador se suspenden en forma de gotas en una fase continua como el agua y puesto que tienen una superficie considerable con respecto a su volumen, la transferencia de calor al agua es rápida.

La suspensión se mantiene con una agitación continua también, de ser necesario, añadiendo un polímero soluble en agua para incrementar la viscosidad de la misma o estabilizar la suspensión.

Los materiales inorgánicos finamente divididos, como arcilla, talco, óxido de aluminio y carbonato de magnesio, ejercen un efecto estabilizante similar en la suspensión, pero la necesidad de eliminar estas sustancias es una de las desventajas asociadas a su empleo. La polimerización de las gotas de monómero suspendidas se provoca por la adición de iniciadores solubles en disolventes orgánicos y por la adición de calor. En este método es fácil aislar el polímero del medio de suspensión; otra gran ventaja de este método es el excelente control de peso molecular del polímero, el buen control de la reacción y la facilidad de disipar el calor de la polimerización.

d) Polimerización en emulsión

Este tipo de polimerización presenta la gran ventaja de sustituir por agua a los disolventes caros utilizados como medios de dispersión. Los monómeros al ser normalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan eventualmente en presencia de coloides protectores, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso. La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotitas de monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar muy probablemente en el interior de las gotas de monómero-polímero. Incluso las reacciones de terminación se efectúan en ellas, dicho de otro modo, las gotas emulsionadas de monómero puro no servirán más que de reserva del monómero. Éste será cedido al medio acuoso o a las gotas de polímero-monómero a medida que el monómero se polimeriza.

El resultado de la polimerización es un latex o emulsión acuosa del polímero, que puede emplearse directamente para ciertas aplicaciones. Es posible evaporar el disolvente del polímero o precipitarlo y obtener el polímero sólido, eventualmente en la forma de polvo. Este proceso tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas correspondientes a los productos que facilitan la emulsión.

3.4 Química de Radiaciones en Macromoléculas (ref. 11-14)

3.4.1 Generalidades

Los materiales radiactivos y la radiación pueden ser muy benéficos o muy peligrosos; todo depende de cómo se les utilice. Estos materiales son muy comunes y de hecho, encuentran lugar en nuestro vocabulario de muchas formas diferentes; por ejemplo, es bastante probable que haya utilizado estos términos en alguna conversación, o los haya visto como tema de noticias o en algún artículo:

Rayos X, rayos gamma, radiación, radiación ionizante, bombas nucleares, bombas de neutrones, fisión nuclear, quimioterapia, pruebas con Carbono 14, etc.

Todos estos términos están relacionados por el hecho de que tienen que ver con elementos nucleares, radiactivos, ya sean naturales o hechos por el hombre.

La radiación es energía que viaja en forma de partículas o de ondas en paquetes de energía llamados cuantos. Algunos ejemplos de su uso cotidiano son los hornos de microondas utilizados para cocinar la comida, las ondas de radio para televisores y radios, la luz y los rayos X utilizados en medicina. La radiación es un proceso natural y espontáneo por medio del cual un átomo inestable de un elemento emite o irradia su exceso de energía en la forma de partículas u ondas. En general, estas emisiones se denominan radiaciones ionizantes.

Dependiendo de la forma en que el núcleo del átomo pierde o libera este exceso de energía, puede resultar que el átomo se convierta en uno de la misma especie pero con menor energía, o en un átomo diferente porque su núcleo ha cambiado (el paso de un estado a otro en los átomos se conoce como decaimiento radiactivo).

La radiación fue descubierta en 1896 por Henri Becquerel, como una consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Röntgen, un año antes. Becquerel estaba trabajando con una sal de uranio cuando encontró que emitía radiaciones similares a los rayos X, con un considerable poder de penetración. El término actual: radiactividad, no aparece sino hasta 1898 en una publicación por Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la peblenda, un mineral conteniendo radio y uranio. Desde esa época, las radiaciones, los materiales que las emiten y sus aplicaciones han sido continuamente estudiadas, dando lugar a la creación de nuevas disciplinas científicas, entre las que se encuentran:

- a) La Radioquímica estudia las propiedades fisicoquímicas de los radioisótopos naturales y artificiales, los métodos para su obtención y purificación, el uso de trazadores radiactivos en la investigación química y los efectos químicos de las transformaciones nucleares.

- b) La Química de Radiaciones se da a la tarea de estudiar los efectos químicos producidos por las radiaciones ionizantes, como la absorción de partículas pesadas, producción de pares, etc.
- c) La Química Nuclear estudia las partículas que forman el núcleo atómico, la configuración del mismo y los cambios de energía que en él tienen lugar.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principales:

- Partículas α (alfa)
- Partículas β (beta)
- Neutrones
- Rayos γ (gamma)

La siguiente figura (3.23) presenta las distancias relativas que pueden penetrar estos cuatro tipos diferentes de radiación:

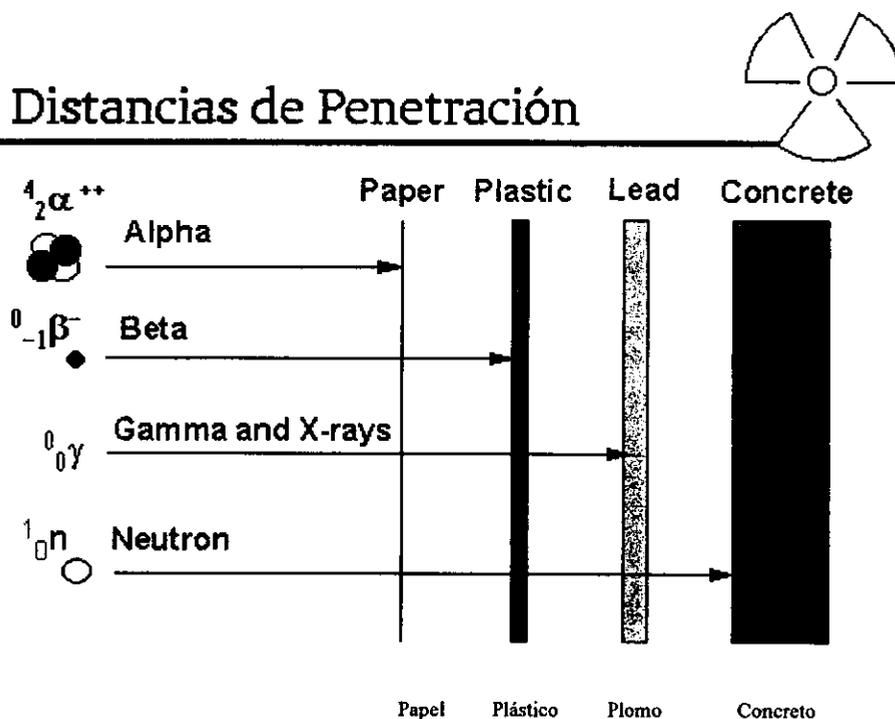


Figura 3.23 Distancias relativas de penetración de las radiaciones ionizantes.

Las radiaciones que son de nuestro interés en este trabajo son los rayos gamma (γ) (nótese que estos rayos pueden penetrar el plástico). Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo, o sea en los orbitales.

Los rayos γ son fotones, es decir, paquetes de radiación electromagnética; no tienen masa ni carga, por lo que un núcleo atómico que emite rayos γ se mantiene como tal, solo que en un estado de menor energía; a este tipo de decaimiento se le conoce como "transición isomérica" (al estado en el cual un átomo posee la menor energía posible se le conoce como 'estado base' o 'basal').

3.4.2 Interacción de la Radiación con la Materia

Las radiaciones presentan entre otras, dos características muy útiles, que son: poder penetrar la materia y poder depositar su energía en ella. Las radiaciones penetran de diferente modo la materia, además de que el depósito de energía es capaz de calentar a la materia irradiada.

Cuando la radiación penetra un material, lo que encuentra a su paso únicamente son electrones y núcleos atómicos, pero tendrá interacciones más abundantes con los electrones que con los núcleos porque los primeros son más abundantes. Los efectos más comunes son la ionización y la excitación atómica del material, a los cuales pueden seguir cambios químicos y el depósito de energía, lo que da lugar a la elevación de la temperatura. La energía promedio para producir ionización en un elemento depende de su número atómico y no toda la energía que penetra el material en forma de radiación se pierde en ionizar al material. La forma detallada en la cual es producida la ionización es distinta para cada tipo de radiación y su energía.

3.4.2.1 El Paso de la Radiación γ por la Materia

Dependiendo de su energía puede atravesar muchos centímetros sin sufrir ningún proceso ni afectar la materia que cruza; posteriormente sufre alguno de tres efectos, depositando allí su energía.

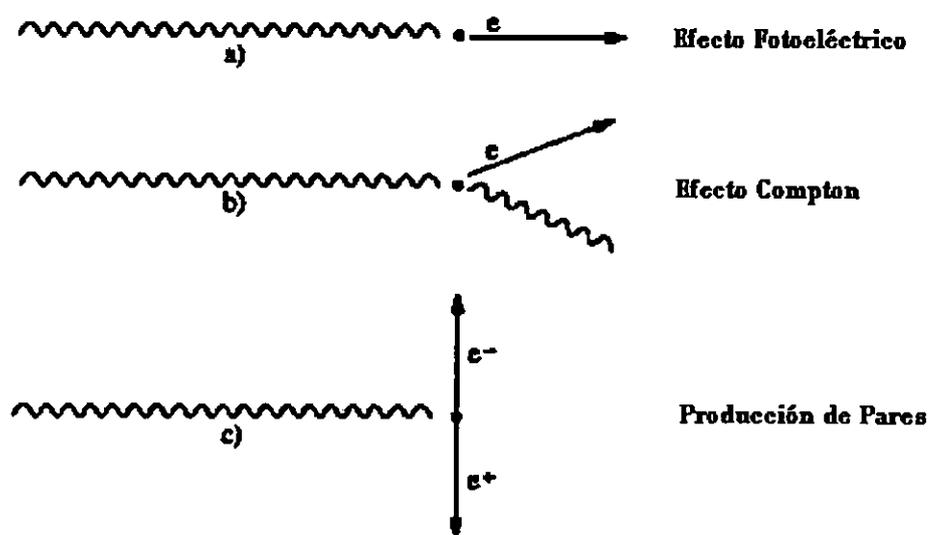


Figura 3.24 Efectos del paso de la radiación gamma a través de la materia.

a) Efecto Fotoeléctrico.- En la interacción fotoeléctrica, un fotón de energía $h\nu$ expulsa un electrón (llamado fotoelectrón) perteneciente a un átomo o molécula, y le da una energía $h\nu - b$, donde b es igual a la energía de enlace del electrón. El espacio que deja el electrón que ha sido lanzado de una capa interna es ocupado por un electrón perteneciente a una capa más externa, o sea de niveles superiores de energía, emitiéndose un rayo X con una energía característica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger.

En el efecto fotoeléctrico, los fotoelectrones son los principales responsables de la ionización producida por fotones de baja energía; es por ello que este efecto puede ser empleado para medir la energía de los rayos gamma. Esto se puede hacer determinando la ionización total causada por los fotoelectrones en un contador proporcional.

b) Efecto Compton.- En el fenómeno de dispersión de Compton el fotón incidente interactúa con un electrón orbital de un átomo del material absorbente. Los electrones pueden ser considerados como electrones libres, bajo tales circunstancias, la energía del fotón incidente es grande comparada con la energía de amarre del electrón. Si pensamos en dos esferas elásticas, el efecto Compton puede ser interpretado como una colisión elástica entre el fotón incidente y el electrón, por lo que siguiendo a la colisión, la energía se reparte entre el electrón que es lanzado y el fotón, que ahora se denomina 'fotón secundario' porque viaja en una dirección diferente del fotón que colisionó, y tiene menor energía. El fotón secundario puede interactuar con los átomos vecinos, hasta que se produce el efecto fotoeléctrico y es absorbido. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.

c) Producción de Pares.- En este tipo de absorción, el fotón primario desaparece y su energía se imparte a un par positrón electrón recién formado. Para que el proceso se lleve a cabo, el fotón incidente debe tener una energía mayor que la masa total del par; esto es, 1.02MeV (en este caso, la masa está dada en unidades de energía, por la ecuación de Einstein $E=mc^2$). Más aun, el proceso debe llevarse a cabo en el campo eléctrico del núcleo (o menos frecuentemente en el campo de un electrón). La energía excedente de la necesaria para producir el par, es impartida a las partículas recién formadas como energía cinética; la mayor parte de esa energía impartida va al positrón, el cual es repelido por el núcleo.

Es importante apuntar al hecho de que cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones. A baja energía predomina el efecto fotoeléctrico, a mediana (1MeV) el Compton y a mayores de 1.02 MeV la producción de pares.

3.4.2.2 Unidades de radiación:

El término “dosis” se utiliza para describir de manera cuantitativa la radiación recibida por una sustancia dada, colocada en un campo de radiación. El concepto de dosis y el término dosis en sí mismo es inherente al campo de la radioterapia, donde los pacientes reciben “dosis de radiación” de la misma forma como podrían recibir “dosis” de cualquier medicamento. Este concepto de dosis implica que se transfiere energía de la fuente de radiación a la sustancia irradiada (o al paciente), por lo que la dosis se expresa en ergs por gramo de material irradiado, o en unidades similares.

La *Intensidad de Radiación* está definida como la energía que fluye a través de un área perpendicular al rayo, por unidad de tiempo. Es expresada en ergs por centímetro cuadrado-segundo o en watts por centímetro cuadrado.

Cantidad de Radiación es el tiempo integral de la intensidad; es decir, la energía total que ha pasado la unidad de área perpendicular a la radiación. Se expresa en ergs por centímetro cuadrado.

Dosis Absorbida de cualquier radiación ionizante es la cantidad de energía impartida a la materia en el lugar de interés. Es expresada en rads. El rad es la unidad de dosis absorbida y es 100 ergs por gramo o $6.25E^{13}$ electron-volts por gramo.

Ha sido propuesta como nueva unidad de dosis absorbida el gray, que se abrevia Gy y se define como la cantidad de radiación absorbida que disipa 1 julio de energía por kilogramo de material. Su equivalencia con el rad es la siguiente:

$$1\text{Gy} = 100 \text{ rad, de donde } 1\text{rad} = 0.01\text{Gy.}$$

Razón de Dosis Absorbida es la dosis absorbida por unidad de tiempo y se expresa en rads por unidad de tiempo.

3.4.3 Preparación de Copolímeros de Injerto Utilizando Radiaciones Ionizantes

Se han desarrollado diversos métodos para la preparación de copolímeros de injerto por medio de técnicas químicas convencionales. El factor común en la mayoría de estos métodos es que se crea un sitio activo en una macromolécula preexistente, digamos del tipo A_p . Este sitio activo puede ser un radical libre o un grupo químico que pueda estar envuelto en una polimerización iónica o en un proceso de condensación. El polímero de injerto se obtiene de este polímero A_p “activado” vía cuatro diferentes procesos químicos:

- (1) la polimerización por adición del monómero B iniciada por el polímero activado A_p ;
- (2) la combinación de dos radicales libres poliméricos A_p^{\cdot} y B_q^{\cdot} ;

- (3) la policondensación de un monómero B en un grupo reactivo de polímero A_p ;
- (4) la condensación de dos macromoléculas A_p y B_q , ambas conteniendo grupos activos apropiados.

Diversos métodos radioquímicos han sido planteados para la preparación de copolímeros de injerto. La mayoría de estos están basados en los procesos del tipo (1) y (2). Algo digno de mención es que se encontró que los métodos radioquímicos para la preparación de copolímeros de injerto son más fáciles de manejar que la mayoría de las técnicas químicas, y ambos tipos de proceso son comparables en lo que a costo se refiere. Más aun, los métodos radioquímicos para obtener injertos son muy generales debido a la absorción no selectiva de la radiación por parte de la materia y por ello, al menos en principio, se pueden utilizar para obtener cualquier combinación de polímeros deseada. Las reacciones de injerto se pueden llevar a cabo de forma homogénea a lo largo de capas gruesas de polímero, o bien limitarse a una zona superficial de cualquier espesor.

Debido a que los copolímeros de injerto son el resultado de la combinación de dos macromoléculas de naturaleza química diferente y a que las radiaciones crean fácilmente "sitios activos" en los polímeros, numerosos procesos radioquímicos pueden llevarnos a la producción de copolímeros de injerto. Entre los diferentes métodos conocidos para este propósito, podemos englobar cuatro principales:

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

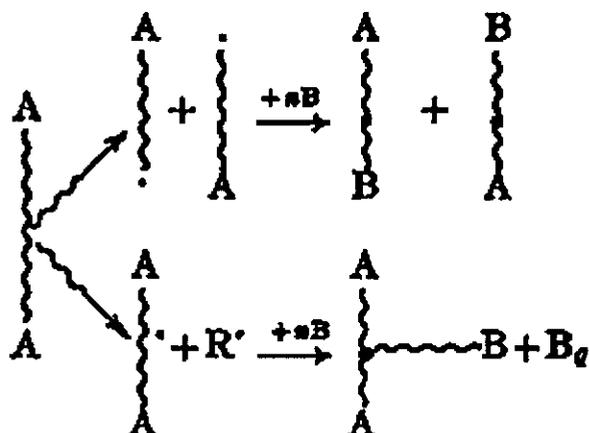
En todos estos procesos están involucrados los radicales libres.

3.4.3.1 Diferentes Métodos de Injerto por Radiación

a) Método Directo

El método radioquímico más simple para producir copolímeros de injerto se deriva directamente del estudio de las radiaciones ionizantes y la polimerización. Este método consiste en la irradiación simultánea polímero-monómero; ambos pueden estar en solución y de hecho, algunas veces el monómero hace las veces de solvente del polímero. También se puede trabajar con el polímero suspendido en un monómero líquido o en fase vapor. Por el método directo se obtienen rendimientos muy altos de copolimerización, sin embargo – como ya se ha explicado –, la radiación no es selectiva de tal suerte que los radicales libres se generan tanto en el polímero como en el monómero, facilitando la formación de homopolímero y dificultando la purificación del copolímero. Para limitar la formación de homopolímero es necesario agregar alguna clase de inhibidor.

La reacción puede ser escrita en forma esquemática como sigue:



La reacción anterior en su parte superior se espera si A_p es un polímero del tipo degradante; si esto es así, se espera un copolímero de bloque. Por otra parte, si A_p se reticula con la radiación, es más probable que ocurra la reacción de la parte de abajo del esquema; esto es, se tendrá un copolímero de injerto y moléculas homopolimerizadas, de acuerdo a la actividad del monómero a injertar y de las condiciones de injerto.

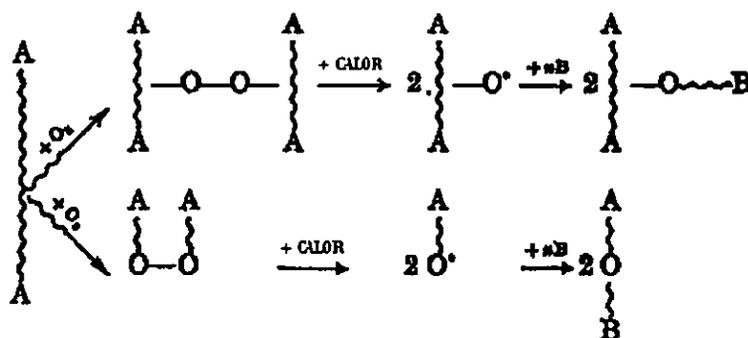
Para poder predecir si un polímero se reticula o se degrada con la radiación, existen las siguientes reglas empíricas:

- a) Los polímeros que contengan al menos un hidrógeno en cada carbono, se reticularán en forma predominante.
- b) Los polímeros que contengan carbonos cuaternarios o halógenos, se degradarán (aunque existen excepciones)

b) Injerto por el Método de Preirradiación Oxidativa

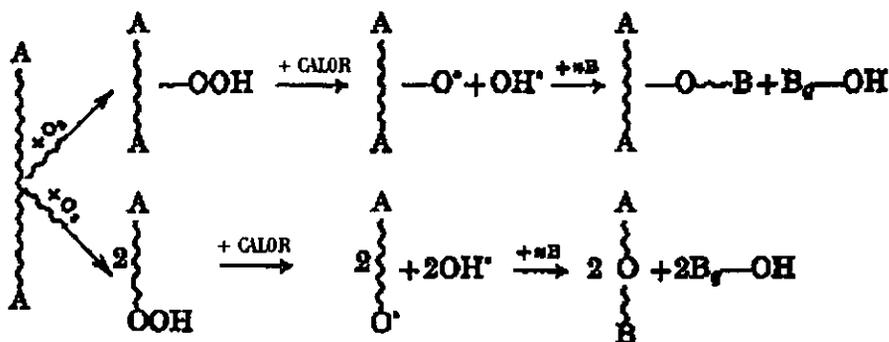
Este segundo método se deriva de la observación de que la irradiación de un polímero A_p en presencia de oxígeno lleva a la formación de un polímero peroxidado $A_p(O_2)$. Este polímero peroxidado puede ser utilizado en una reacción subsecuente (los peróxidos al ser calentados forman radicales peróxido) como iniciador de la polimerización de un segundo monómero y así llevar a la formación de copolímeros de injerto A_pB_q .

Se pueden presentar dos situaciones diferentes en este tipo de sistemas, dependiendo de si se forman peróxidos o hidroperóxidos en el polímero irradiado. En el primer caso la reacción se puede escribir esquemáticamente de la siguiente manera:



De nuevo, los copolímeros de bloque o de injerto se formarán según las reacciones esquematizadas, dependiendo de si el polímero A_p tiende a reticularse o degradarse. En este método la homopolimerización solo ocurre por transferencia de cadena al monómero o por iniciación térmica.

Por otra parte, si la peroxidación de A_p lleva a hidroperóxidos, entonces se puede esperar que las siguientes reacciones se lleven a cabo:



En este último esquema se puede ver que la disociación de los hidroperóxidos da lugar a la formación de un número equivalente de moléculas de polímero de injerto y homopolímero. Sin embargo, debido a que la homopolimerización de B se inicia mediante los radicales OH, este efecto se puede evitar en gran medida descomponiendo los hidroperóxidos a bajas temperaturas utilizando un sistema redox (reducción-oxidación). La ecuación química que rige este proceso es del siguiente tipo:



c) Preirradiación en Atmósfera Inerte o a Vacío (Iniciación por Radicales Atrapados)

Se ha detectado la presencia de radicales atrapados en muchos polímeros irradiados. Estos radicales – la mayoría de los cuales son especies poliméricas –, se pueden utilizar para iniciar la polimerización de injerto. Con este propósito, el polímero irradiado se pone en contacto con un monómero que pueda difundirse dentro del polímero y entonces alcanzar los radicales atrapados.

CAPÍTULO IV

Técnicas Experimentales

Técnicas Experimentales

4.1 Obtención de los copolímeros de injerto y las sales

El esquema que se presenta a continuación (figura 4.1) muestra el concepto idealizado que se desarrolla en el presente trabajo, que es el de los cristales líquidos poliméricos que están basados en enlaces no-covalentes:

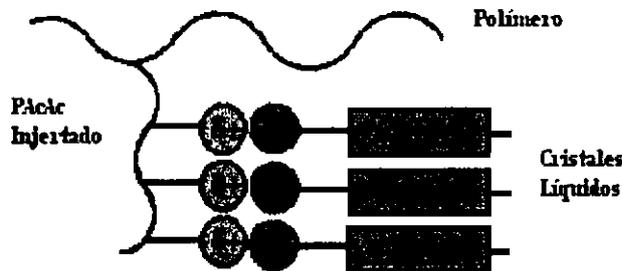


Figura 4.1 Esquema idealizado del concepto del enlace no-covalente entre el copolímero de injerto y el mesógeno.

Nosotros utilizamos el método de preirradiación oxidativa para obtener los copolímeros de injerto que a su vez serán utilizados para obtener las sales respectivas conteniendo la molécula que aporte el comportamiento líquido-cristalino (mesógeno) al copolímero. Se utiliza este método porque es que el proporciona los más altos porcentajes de injerto y menores problemas de purificación.

Para preirradiar los polímeros (teflón y polietileno), ambos se purifican en metanol para eliminar impurezas, después de lo cual se secan a vacío. Cortamos tiras de película de los polímeros de 1x3 cm. y las colocamos en un tubo de ensaye para enviarlas a irradiar a una fuente de rayos gama (Gammabeam 651PT) de ^{60}Co (Cobalto 60).

Las películas son irradiadas a una dosis deseada en presencia de aire para – como se discutió en el marco teórico – obtener peróxidos e hidroperóxidos en las películas. Una vez irradiadas, las películas se pesan (W_0) para introducir las en diferentes tubos de ensaye y formar las ampolletas en las que se llevará a cabo el proceso de desgasificación y reacción de copolimerización.

Para la fabricación de ampolletas es necesario contar con tubos de ensaye de vidrio y tubo de vidrio con las mismas características (en este caso utilizamos marca Pyrex); se lleva a cabo soplado de vidrio normal utilizando gas y oxígeno para la flama.

El proceso consiste en calentar el tubo de ensaye hasta obtener un color rojo vivo, lo cual indica que el vidrio está fundiendo. En este punto se hace girar el tubo de ensaye hasta observar que el diámetro de abertura comienza a disminuir; al mismo tiempo el tubo de vidrio se calienta de la misma forma teniendo cuidado de que su diámetro no disminuya demasiado y éste llegue a cerrarse.

Habiendo sido calentados simultáneamente al rojo vivo, se unen rápidamente y se siguen girando ambos hasta que la línea de unión desaparece, acción que favorecemos al soplar por el extremo libre del tubo de vidrio, lo cual también da forma a la ampolleta. El siguiente diagrama (figura 4.2) muestra una ampolleta terminada, a la cual se le ha introducido, además, la solución de monómero con la cual el polímero irradiado reaccionará.

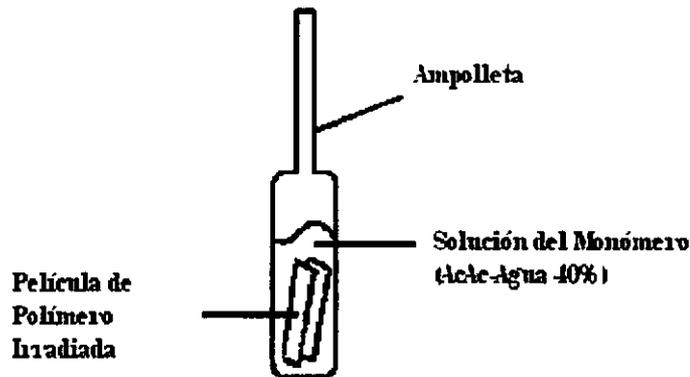


Figura 4.2 Esquema de una ampolleta terminada.

La solución monómero-disolvente de concentración conocida debe cubrir en su totalidad la película de polímero irradiada.

Debido a que la presencia de oxígeno inhibe la copolimerización por radiación, para evitar tener problemas de esta índole, es necesario eliminar este gas de las ampolletas y sellarlas perfectamente, lo cual requiere que se lleve a cabo una operación de desgasificación.

La operación de desgasificación consiste en colocar la ampolleta en un sistema de vacío para poder sustraer el oxígeno. Para ello primero se debe congelar la solución de monómero para evitar que ésta sea succionada por la bomba de vacío, lo cual se logra introduciendo la ampolleta en un baño de nitrógeno líquido mediante un recipiente Dewar (que es un tipo de recipiente aislante – semejante a un termo para café – que nos ayuda a manejar esta sustancia que en estado líquido tiene temperaturas del orden de los -150°C). Una vez que la solución se ha congelado, se procede a abrir las llaves del sistema de vacío y se dejan abiertas por un tiempo de 15 minutos para que salgan las burbujas de O_2 atrapadas. Cuando el tiempo ha transcurrido se procede a cerrar las llaves de vacío y a descongelar quitando el N_2 líquido y colocando un baño de agua para llegar a la temperatura ambiente.

Al descongelar se puede observar cómo las burbujas de O_2 atrapadas suben a la superficie de la solución de monómero. El proceso se lleva a cabo las veces que sea necesario con el objetivo de garantizar que ya no existe oxígeno en la muestra, lo cual se puede ver fácilmente por la disminución en la cantidad de burbujas desprendidas. El sistema de desgasificación está representado en el siguiente diagrama (figura 4.3):

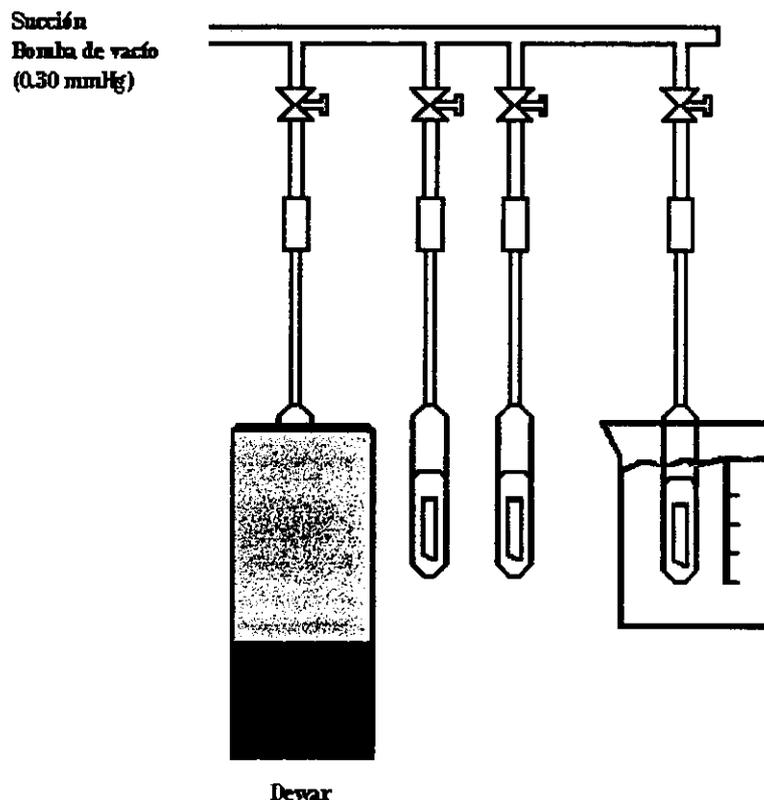


Figura 4.3 Sistema para la desgasificación de las ampollas.

Debido a que el solvente del monómero en este caso es agua, el anterior proceso de desgasificación se debe hacer con mucha precaución porque el agua al enfriar expande y por la diferencia tan marcada de temperaturas que se maneja, la ampollita puede romperse (aquí también interviene el factor de qué tan bien fabricada está la ampollita para poder resistir esfuerzos).

Una vez que se ha concluido con la desgasificación, se procede a sellar las ampollitas. Se utiliza un soplete con flama de gas y oxígeno. La operación se lleva a cabo con la solución congelada; para esto solo se calienta el tubo de vidrio y cuando comienza a reblandecerse se procede a hacer girar la ampollita y estirla (la parte superior está sujeta al sistema de vacío) sin dejar de apuntar la flama al tubo para evitar que exista ruptura del mismo y entre de nuevo aire a la ampollita.

La ampollita sellada es entonces colocada en un baño de temperatura controlada a la temperatura y tiempo de reacción deseados, lo que da lugar a la formación de radicales a partir de los peróxidos y los hidroperóxidos – según los esquemas de reacción que ya hemos analizado en el marco teórico –, y esto a su vez, lleva a la formación del copolímero.

Cuando el tiempo de reacción deseado ha transcurrido, se procede a abrir las ampollitas que ahora contienen al copolímero rodeado de homopolímero que también se ha formado. Para purificar el copolímero de injerto se emplea un disolvente del homopolímero que no sea un disolvente del copolímero, que en este caso es agua. El proceso de purificación se lleva a cabo con agitación magnética y cambiando el agua cada cierto tiempo para acelerar la dilución del homopolímero. Este paso puede tardar días, dependiendo de la cantidad de homopolímero que se haya formado. Incluso se puede recurrir a eliminar en forma mecánica el homopolímero por medio de literalmente 'arrancarlo' de la película de copolímero si éste parece no ceder fácilmente con el agua.

Una vez libres de residuos y de impurezas las películas se secan a vacío y se pesan para poder calcular el porcentaje de injerto con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ injerto} = [(W_f - W_0)/W_0] \times 100$$

Donde:

$$W_f = \text{Peso final}; W_0 = \text{Peso inicial.}$$

Para la formación de las sales poliméricas se coloca en un pesafiltro el copolímero de injerto y el biperidil en solución de metanol (que disuelve el biperidil e hincha las películas de copolímero). La solución contiene exceso de biperidil. Se agita magnéticamente durante 48 horas para posteriormente extraer la película de la solución, purificarla con metanol y secarla a vacío.

Se pesa la sal polimérica obtenida y con la ecuación anterior también podemos conocer el porcentaje de sal que se ha formado.

Para ambos sistemas, tanto con teflón como con polietileno, la dosis de radiación fue de 1 Mrad y la temperatura de reacción se fijó en 40°C. Estas condiciones fueron elegidas tomando como base el trabajo de la Maestra Patricia Sadurní (26) en su estudio del injerto de ácido acrílico en teflón y consultando la extensa bibliografía existente sobre el injerto de este ácido en ambos sistemas, en especial el estudio comparativo de B. D. Gupta y A. Chapiro (18, 19).

Aunque la literatura señala el uso de sal de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico para disminuir la homopolimerización como subproducto de reacción (16, 17, 20), nosotros recurrimos a manejar una temperatura de reacción baja (de 40°C) para disminuir la homopolimerización y evitar tener problemas posteriores al momento de purificar las membranas si se utiliza sal de Mohr.

4.2 Técnicas de Análisis

4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Las moléculas se encuentran permanentemente en estado vibracional y existen fundamentalmente dos tipos de vibración: alargamiento-acortamiento y deformación. Estas vibraciones sólo se dan a ciertos valores de frecuencia. Cuando se hace incidir radiación infrarroja a la misma frecuencia en materiales orgánicos (longitudes de onda entre 15.4-2.5 nm o número de onda de 650-4000 cm^{-1}), las moléculas absorben energía y la amplitud de dicha vibración se incrementa. Gracias a este fenómeno, es posible obtener lo que se conoce como espectro infrarrojo.

Debido a que 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 por lo tanto, nos 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.

Este método de caracterización es muy versátil pues puede aplicarse a muestras sólidas, líquidas y gaseosas utilizando los accesorios apropiados, además de que se encuentran a la disposición células para trabajar a altas y bajas temperaturas con mucha comodidad y facilidad. 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 en este trabajo fue un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer 1600 Series, utilizando una celda de reflectancia atenuada (ATR) con cristal Irtan-4TM, propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

4.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC), las propiedades térmicas de una muestra son comparadas con un material de referencia estándar que no presenta transiciones en el intervalo de temperatura de interés. Cada muestra se coloca en un pequeño recipiente (portamuestras) que a su vez es confinado a un ambiente adiabático (que no permite la salida o pérdida de calor) como se puede apreciar en la siguiente ilustración:

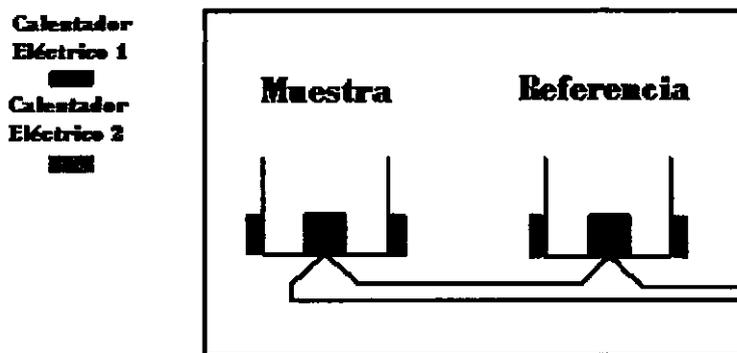


Figura 4.4 Esquema del interior de un aparato de DSC.

La temperatura de cada portamuestras es registrada por termopares y el calor se puede suministrar a cada muestra eléctricamente para así mantener ambas temperaturas iguales. El aparato traza una gráfica de la diferencia de energía que es suministrada a la muestra contra la temperatura promedio mientras ésta última se incrementa (por medio de un programa de computadora) y pasa a través de una o más transiciones térmicas, produciendo así, información importante sobre las transiciones.

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, como fusión o una transición cristalina, reacciona químicamente o tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor que podemos observar en el DSC. Esta técnica se puede utilizar en la detección de transiciones de fase mucho más sutiles, como en las que están envueltos los cristales líquidos. Los cambios estructurales sutiles de los cristales líquidos son reflejados por absorciones o emisiones de calor relativamente pequeñas. Esta técnica se utiliza principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, sin embargo, también es aplicable a metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos.

El intervalo de operación de estos equipos es de -150 a 750 °C; y el mismo depende de factores como el material de que están hechos los portamuestras, que generalmente es de aluminio y no soportan temperaturas por encima de los 550 °C sin alterar los resultados. También existen portamuestras de cobre, oro y platino que permiten manejar intervalos mayores de temperatura.

En la figura (4.5) se puede observar una curva característica correspondiente a este tipo de análisis para un cristal líquido. Podemos observar las absorciones de calor asociadas a los cambios estructurales por los que pasa el cristal líquido.

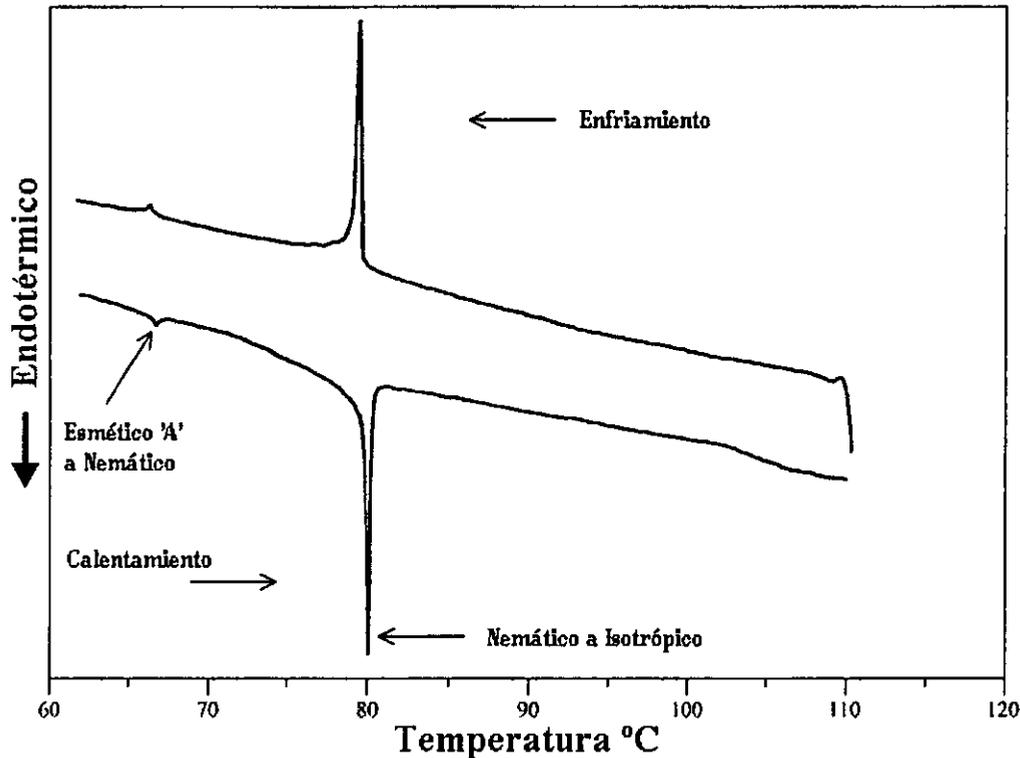


Figura 4.5 Curva característica de un análisis de DSC para un cristal líquido.

En la realidad no se puede obtener la identidad precisa de la fase, pero el nivel de cambio (endotérmico si hay absorción de calor y exotérmico si existe emisión de calor) envuelto en la transición de fase provee alguna indicación del tipo de fases envueltas. Junto con el microscopio de luz polarizada el DSC es utilizado para determinar con mayor exactitud el tipo de mesofase que exhibe el material.

La caracterización por DSC se llevó a cabo en atmósfera de Nitrógeno (gas inerte) a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para la elaboración de los diagramas de entalpía vs temperatura se emplearon dos calorímetros. Un calorímetro TA Instruments DSC 2010, propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM; y un segundo calorímetro, TA Instruments DSC 2010 acoplado a un sistema LNCA (para enfriamiento controlado con Nitrógeno Líquido) propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

4.2.3 Microscopía de Luz Polarizada (MLP)

Esta es un tipo de microscopía por reflexión de la luz, la cual es valiosa para examinar la textura de polímeros sólidos opacos. Esto se logra debido a que la luz con la que trabaja el microscopio pasa por un polarizador situado en la parte inferior – haciendo que la luz viaje sobre un plano determinado – y otro en la parte superior colocado a 90° de diferencia con respecto al primero.

Si la luz pasa por el primer polarizador y se encuentra con el segundo en un camino directo, se extinguirá; sin embargo, si algún objeto o sustancia que se encuentre en medio de estos dos polarizadores puede desviar o cambiar el plano en el cual viaja la luz hacia uno diferente, la luz no se extinguirá sino que pasará aun a través del segundo polarizador dándonos información relativa al arreglo de las moléculas dentro del medio.

El concepto anterior se conoce como 'birrefringencia', y es la reflexión de la luz polarizada por planos orientados. Así pues, si lo que se analiza es un líquido isotrópico – por no tener planos orientados – la luz no pasará por el analizador que se encuentra después del segundo polarizador. Por otra parte, cuando se analizan mesofases por microscopio de luz polarizada, la textura que se revela depende de cómo se alinea la muestra, además de que depende de la estructura de la fase de la molécula.

Una pequeña porción de la muestra se coloca entre dos cubreobjetos de vidrio y entonces los cubreobjetos son colocados en el portaobjetos del microscopio, que consiste en una platina de calentamiento conectada a un regulador de temperatura automático. Generalmente la temperatura se trabaja en el intervalo de -20 a 300 °C. Así pues, con este dispositivo al calentar se puede observar si hay cambios cristalinos en el estado fundido o no hasta la temperatura isotrópica (cuando la muestra pasa a líquido) donde no hay reflexión de la luz y la superficie es negra. Como se mencionó, esta técnica junto con el DSC nos ayuda a identificar si una determinada sustancia presenta mesofase o no; y en caso afirmativo, identificar el tipo de mesofase por medio del análisis de la textura óptica y por comparación con fotografías que se encuentran en la literatura.

El microscopio utilizado es un Olympus BH-2, BO71, con platina de calentamiento y 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 Ciencias Nucleares, UNAM.

CAPÍTULO V

Resultados y Discusión

Resultados y Discusión

5.1 Mecanismo de Reacción

El mecanismo general fue presentado en la sección 3.4.3.1 (b), con todas las posibilidades existentes, que son: obtención de peróxidos y/o hidroperóxidos, ambos con la posibilidad de formar copolímeros de bloque (si el polímero es del tipo degradante) y copolímeros de injerto (si el polímero es del tipo reticulante).

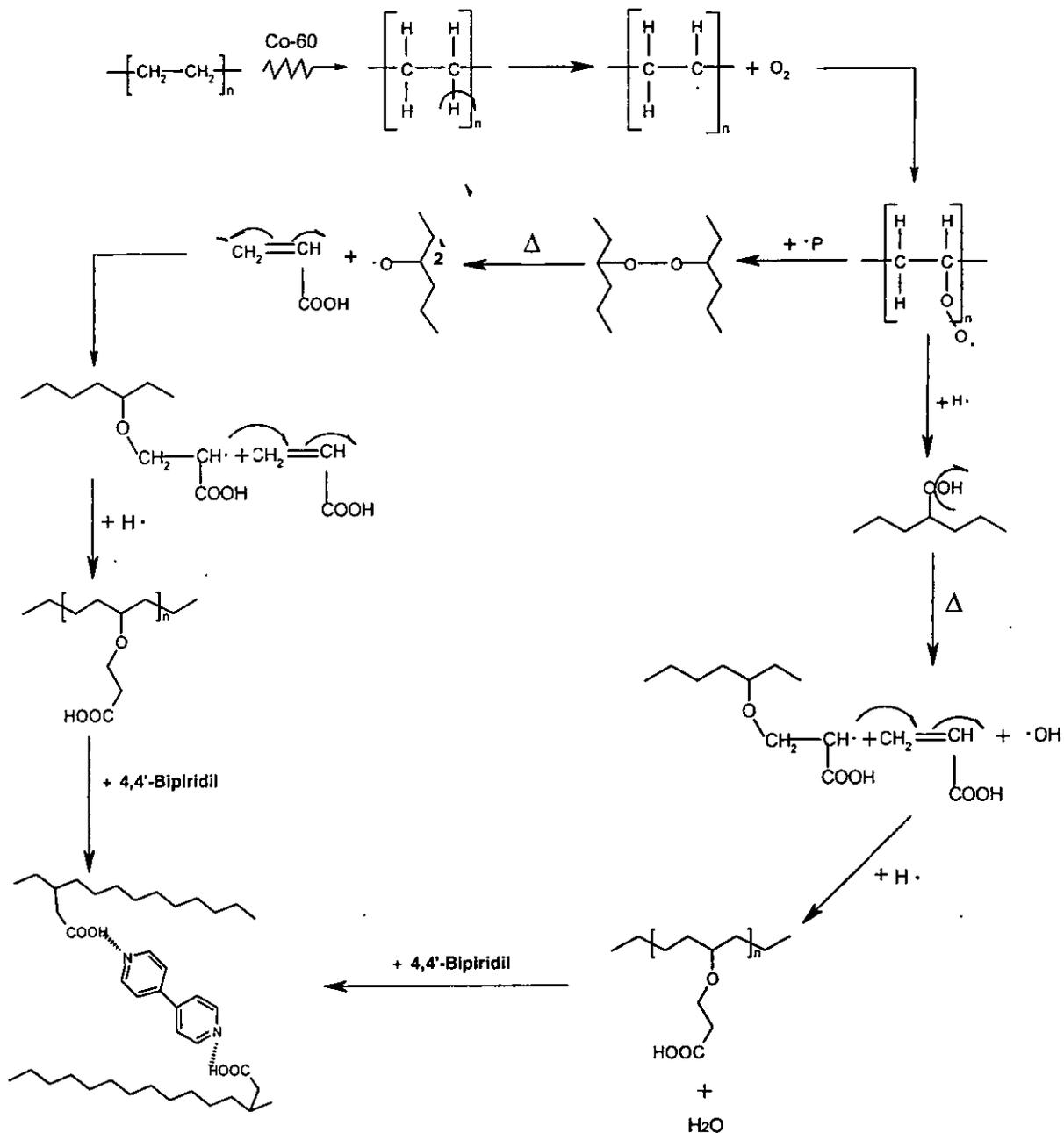


Figura 5.1 Mecanismo de reacción para la obtención del copolímero y de la sal, utilizando Polietileno.

Presentamos el caso del polietileno, pero al teflón le ocurre lo mismo; esto es así – aunque el teflón sea un polímero del tipo reticulante – debido a la dosis baja de radiación utilizada, lo cual previene la degradación del teflón. La diferencia es que en lugar de desprenderse un hidrógeno por la radiación, se desprende un F (flúor).

5.2 Resultados

La siguiente gráfica (figura 5.2), presenta la cantidad de injerto que se puede obtener con respecto al tiempo, en las condiciones experimentales a las que hemos hecho referencia, para el caso del Teflón:

Injerto de ácido acrílico en politetrafluoroetileno en función del tiempo de reacción, concentración 40% monómero - 60% disolvente, dosis de pre-irradiación 1Mrad y temperatura de 40°C.

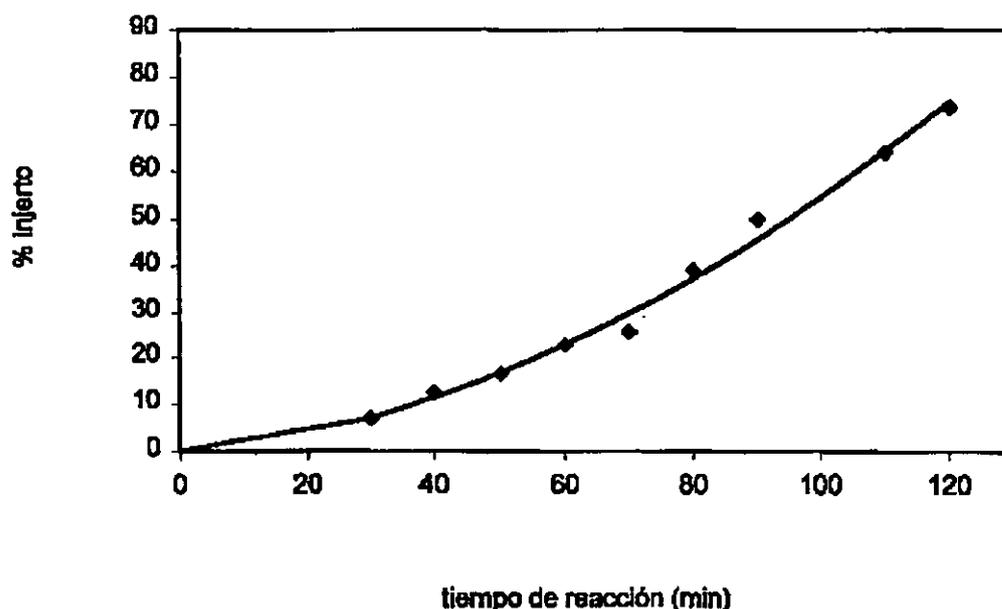


Figura 5.2 Por ciento de injerto contra tiempo para el Teflón.

En experimentos posteriores, se obtuvieron los siguientes resultados en forma cuantitativa una vez formado el sistema con el biperidil. Tabla (5.1):

**Películas de Teflón
(Dosis 1 Mrad)**

Núm. Muestra	2	3	4
θ_r [T 40°C]	50'	60'	80'
%injerto	52	89	132
%Sal (Biperidil)	8	17.8	22

Tabla 5.1 Resultados obtenidos para el Teflón. Incluye porcentaje de injerto y de sal.

donde: θ_r es el tiempo de reacción en minutos.

En estos experimentos posteriores los resultados difieren de aquellos presentados en la gráfica debido a factores experimentales que entran en juego, como lo es el que la bomba de vacío tenga mejor succión, mejor destilación del ácido acrílico, etc.

En el caso del polietileno, al realizar el procedimiento descrito, se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 5.2):

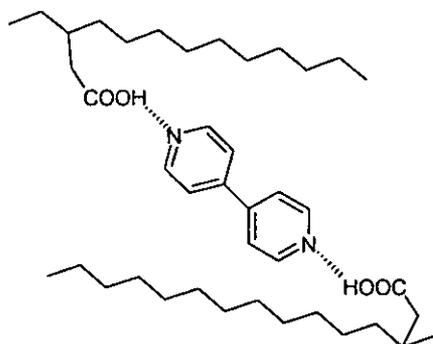
**Películas de Polietileno
(Dosis 1 Mrad)**

Núm. Muestra	22	23	24
θ_r [T 40°C]	75'	60'	45'
%injerto	228	208	153
%Sal (Bipiridil)	50	47	40

Tabla 5.2 Resultados obtenidos para el Polietileno. Incluye porcentaje de injerto y de sal.

(No presentamos una curva de porcentaje de injerto con respecto al tiempo porque el estudio de la cinética de reacción no se encuentra dentro de los objetivos de este trabajo.)

En este caso los porcentajes de injerto obtenidos son mucho más altos que en el caso del teflón, en donde se obtuvo un máximo de 132% de injerto después de 80 minutos de reacción. Además, si observamos los datos obtenidos para las muestras de polietileno, podemos verificar (utilizando como base 1g de polímero y guiándonos por los porcentajes obtenidos) que la razón del número de moles de ácido acrílico con respecto al bipiridil es de ≈ 3 ; en otras palabras, cada molécula de bipiridil estaría unida – según este cálculo – a tres moléculas de ácido acrílico. Sin embargo, sabemos que cuando el ácido acrílico se injerta, el proceso se lleva a cabo desde la superficie de la película del polímero hacia la matriz (13). A medida que el ácido acrílico se injerta, éste hincha la película de tal forma que las moléculas de ácido entrantes alcanzan cada vez más el centro de la película. Así, podemos esperar que parte de las moléculas del ácido acrílico no sean alcanzadas por el bipiridil, dando como resultado un menor número de moléculas de ácido acrílico formando sal. Sin embargo, este resultado preliminar nos lleva a pensar en una estructura como la siguiente:



donde el 4,4'-bipiridil se encuentra unido por sus dos extremos al copolímero de injerto.

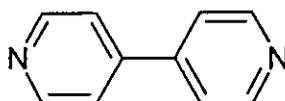
Para comprobar que realmente hemos obtenido el diseño macromolecular previsto, recurrimos a las técnicas de análisis especializadas que describen en forma cualitativa la existencia de las especies químicas y sus enlaces en las muestras obtenidas.

5.3 Análisis de Resultados

Lo que deseamos en este punto, es saber si tenemos la estructura diseñada en el compuesto obtenido; lo que se conoce como 'caracterizar' el compuesto.

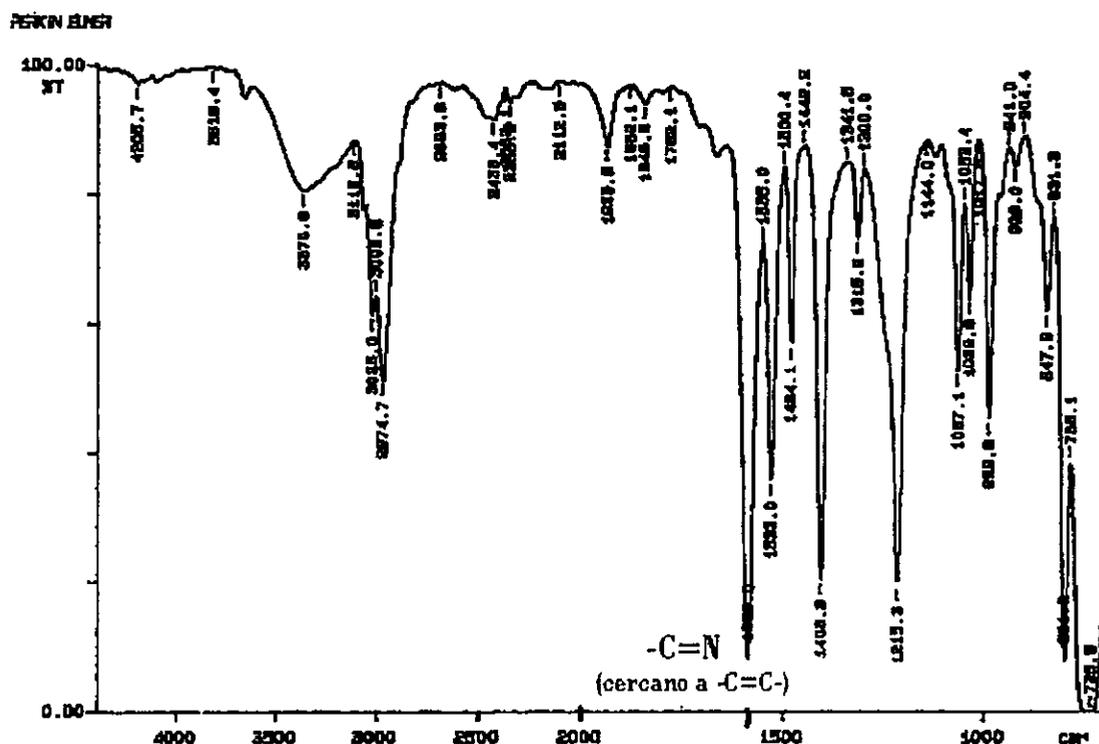
Por lo que respecta a la técnica de espectroscopía de infrarrojo, nos valemos de la información que encontramos en la bibliografía (21-25, 28) para conocer las bandas específicas en las que podemos encontrar los grupos químicos principales involucrados en la formación del diseño macromolecular, y lo que puede suceder con las mismas bandas a medida que se obtiene la sal respectiva. Para ello debemos partir del conocimiento de la estructura química de las sustancias implicadas, la cual mostramos a continuación.

Observamos que la molécula de 4,4'-Bipiridil tiene la siguiente formula:



Aquí el enlace característico es aquel enlace doble del carbono con el nitrógeno, que está cercano a un enlace doble carbono-carbono; esto es: —C=N cercano a —C=C— . Este tipo de enlace es de vital importancia al momento de hacer la caracterización de los compuestos por espectroscopía de IR, ya que solo aparecerá si la molécula de bipiridil se encuentra presente en ellos, dándonos así la certeza de que hemos formado la sal correspondiente.

El espectro que se obtuvo para esta sustancia (4,4'-bipiridil) es el siguiente (figura 5.3):

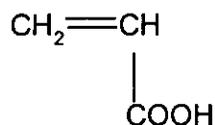


59/08/20 18:21
 31017: 16 scans, 4.Dcm-1, smooth, sbax
 BIPYRIDIL 96X

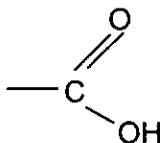
Figura 5.3 Espectro de IR para el 4,4'-Bipiridil (mesógeno).

Apreciamos en él el enlace —C=N (1589cm^{-1}) que será una base para nuestra caracterización final.

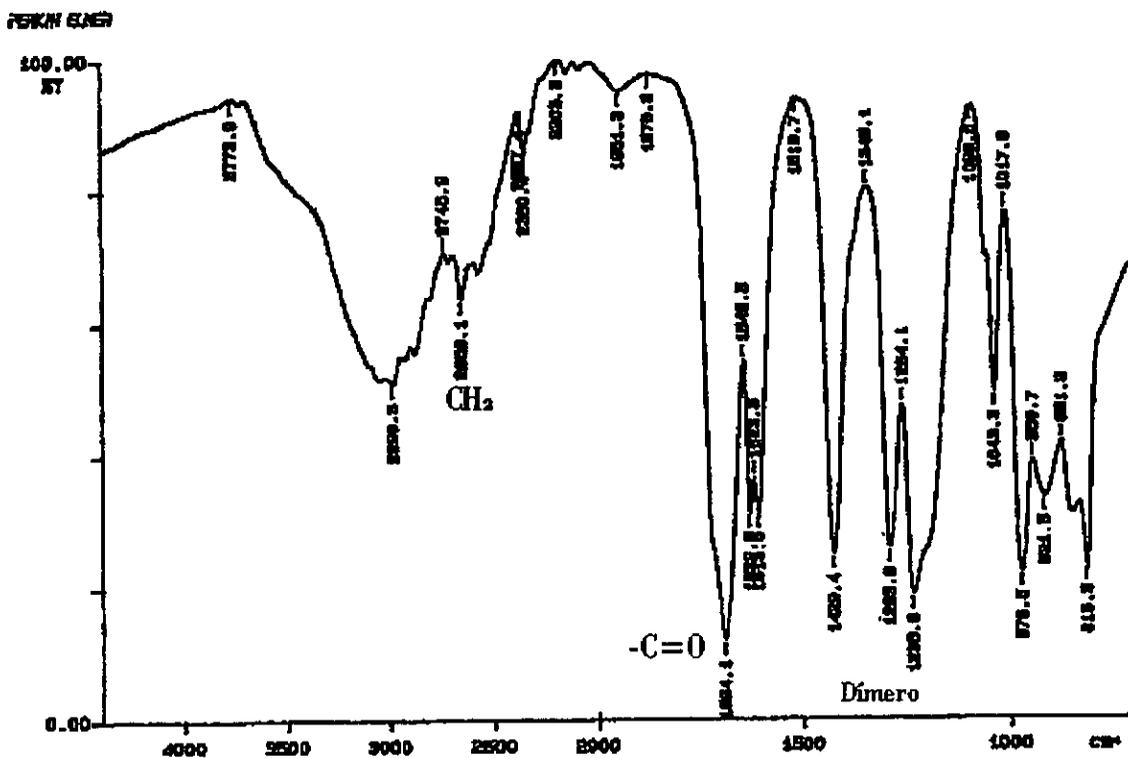
Otro espectro que nos servirá de guía es el del ácido acrílico; su fórmula es:



El grupo carboxilo (COOH) a su vez, presenta la siguiente configuración:



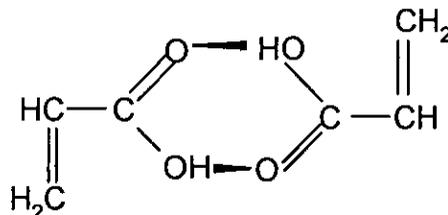
Así, dos enlaces más que nos ayudan en la caracterización de nuestros diseños macromoleculares son el —C=O (carbonilo) y el —C—OH (hidróxido) los cuales no se encuentran presentes en las fórmulas de los polímeros utilizados. El espectro del ácido acrílico es el siguiente (figura 5.4):



87/03/04 10:43
 60-cc 18 scans, 4.0cm-1, flat, smooth, sdsx
 Ácido acrílico (aldrich) destilado

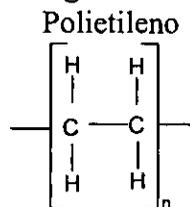
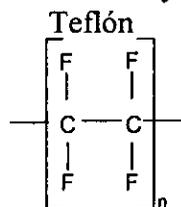
Figura 5.4 Espectro de IR del el Ácido Acrílico.

Están señaladas en el espectro las bandas características de esta sustancia (2659 cm^{-1} para CH_2 y 1694 cm^{-1} para CO) incluyendo la de formación del dímero del ácido (1293 cm^{-1}), que es un tipo de enlace que se puede pensar como sigue:



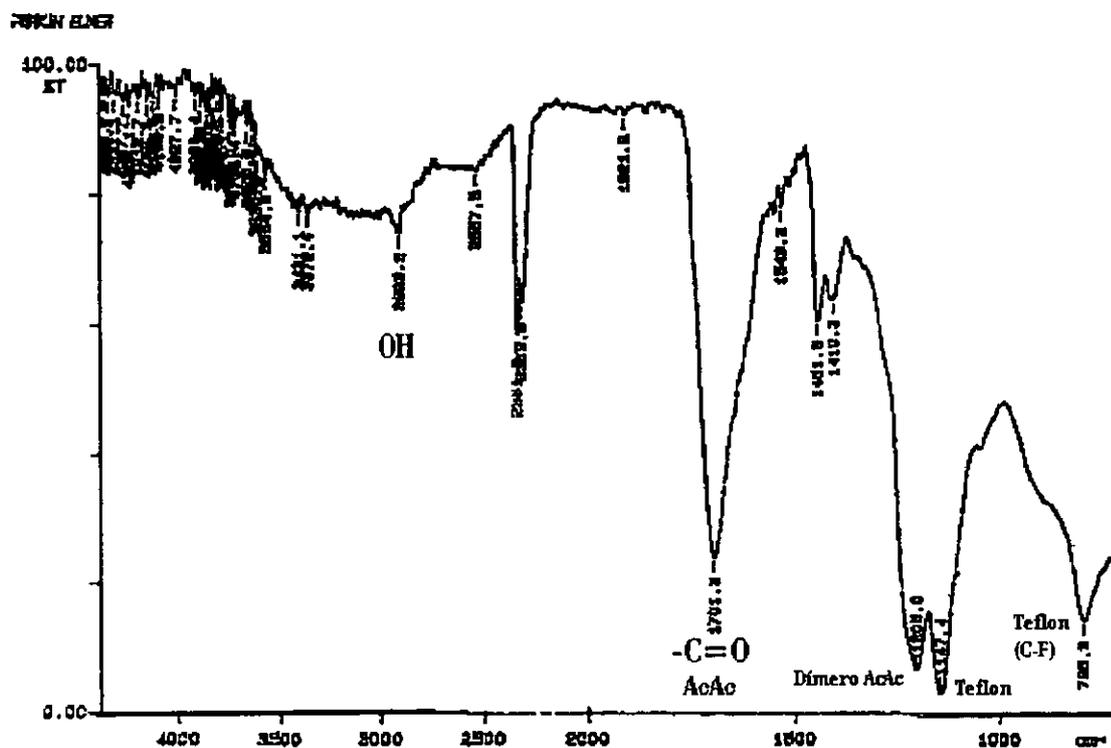
donde existe atracción entre el grupo hidróxido y el oxígeno de dos moléculas del mismo ácido acrílico. No aparece la banda para OH (alrededor de $3,400$) debido a la dimerización.

Para el caso del Teflón y el Polietileno tenemos las siguientes formulas químicas:



El punto importante es que ninguno de estos dos polímeros tiene un grupo carboxilo en su fórmula y por lo tanto, en su espectro no presentan las bandas características de las uniones OH y CO de este grupo como ya mencionamos.

El espectro obtenido para el teflón injertado con ácido acrílico es el siguiente (figura 5.5):

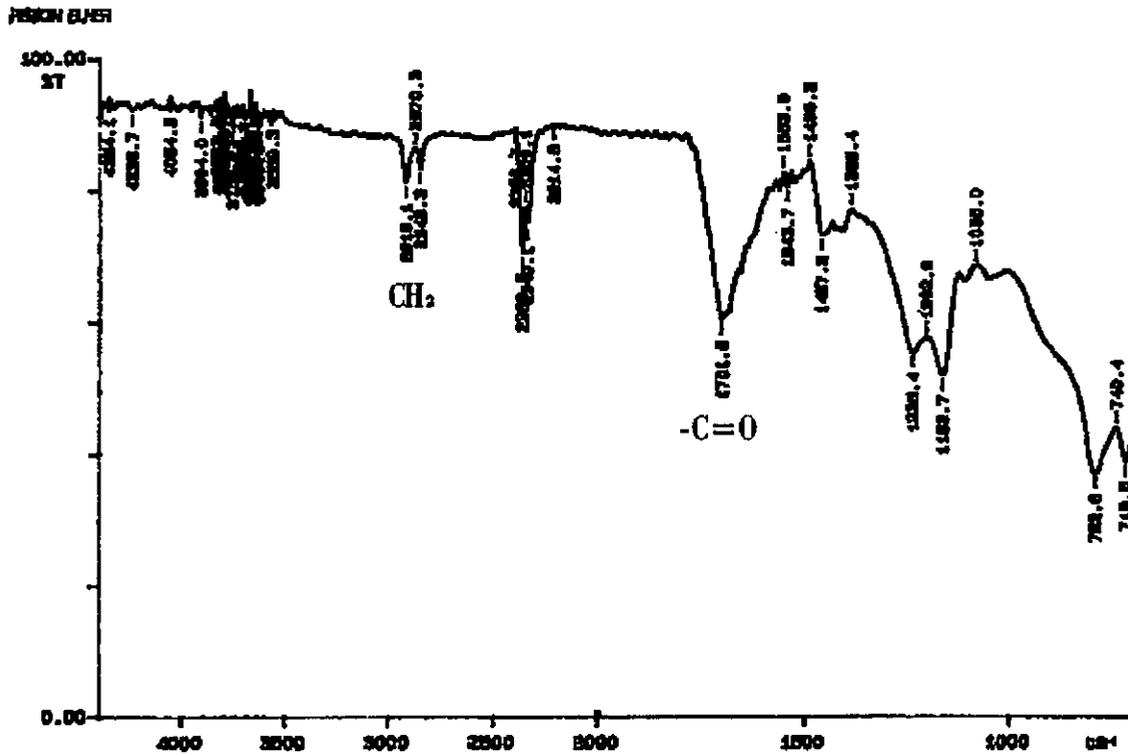


58/08/78 12:53
 X: 15 scans, 4.0cm-1, speed none, smooth, atax
 INVERTO AcA/PTFE 1=132.003
 Teflon

Figura 5.5 Espectro de IR para el Teflón injertado con ácido acrílico (AcAc-g-PTFE)

Obsérvese la aparición de las bandas correspondientes a los grupos OH (2930 cm^{-1}) y CO (1700 cm^{-1}), lo cual implica – por necesidad – la presencia del ácido acrílico injertado. Se puede observar también la presencia del enlace C-F (795 cm^{-1}) propio del Teflón.

En el sistema del polietileno, el espectro de infrarrojo se puede analizar en el siguiente espectro de IR (figura 5.6):



98/12/04 17:09
 Escaneo: 18 scans, 4.0cm-1, smeth, sbax
 M2: AcAc-g-PE

Figura 5.6 Espectro de IR del Polietileno injertado con ácido acrílico (AcAc-g-PE)

En este espectro también se observa la presencia del grupo -C=O (1700 cm^{-1}), lo que implica la existencia del injerto de ácido acrílico en el polietileno. También se puede observar la banda correspondiente al CH_2 (2916 cm^{-1}), lo cual es otro indicio de la presencia del ácido acrílico. Es importante mencionar que este análisis es cualitativo y por lo tanto el tamaño del pico no implica cantidades, sino la presencia de las especies únicamente.

Ahora bien, una vez que se ha comprobado la presencia del ácido acrílico injertado en los dos polímeros, procedemos a hacer el análisis de las sales obtenidas con el biperidil.

Los siguientes espectros muestran lo que se encuentra para cada uno de los sistemas. Para el Teflón (figura 5.7):

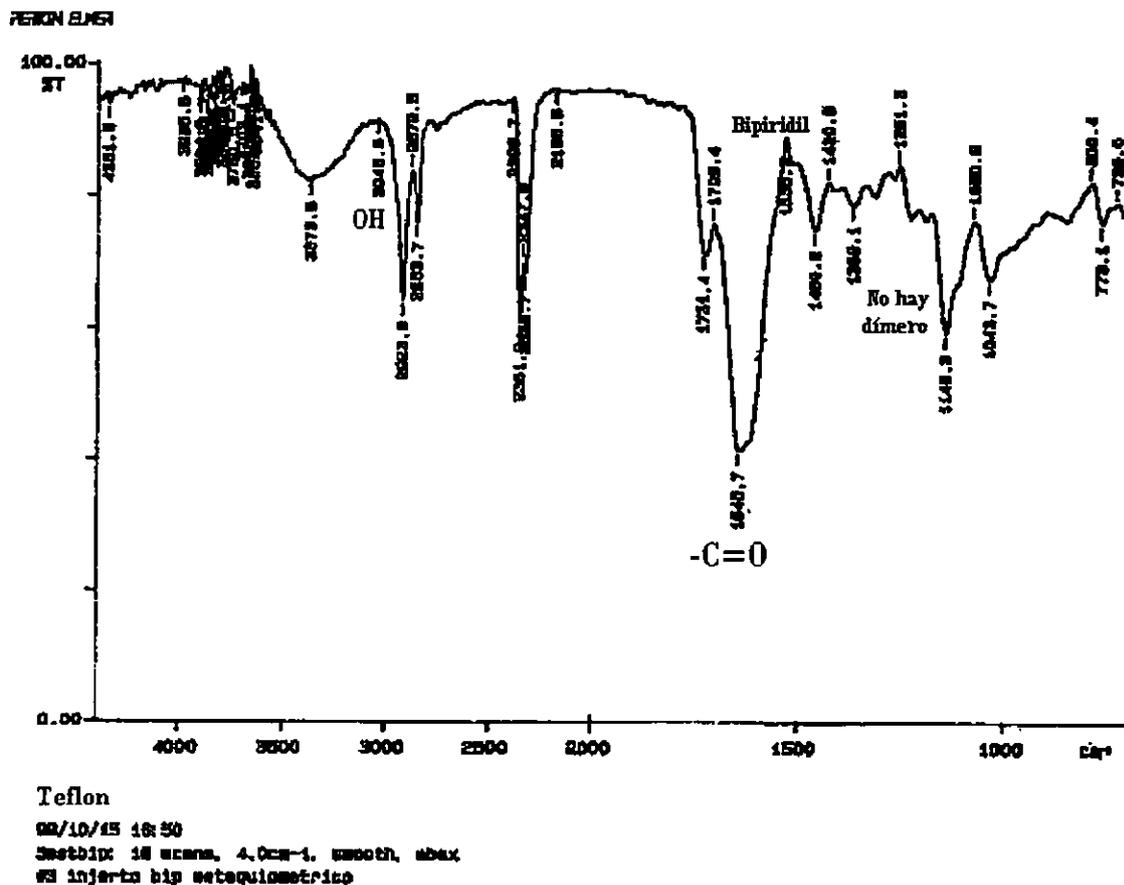


Figura 5.7 Espectro de IR de la sal de biperidil con Teflón.

En el espectro se observa la presencia del biperidil (enlace C=N, 1535 cm^{-1}) en la banda correspondiente. Como se mencionó, el pico indica presencia y no cantidad, por lo que la sola presencia del pico – por pequeño que sea – indica que se tiene el grupo específico. También es importante el hecho – observable en el espectro – de que no aparece el pico que indica la presencia del dímero del ácido acrílico, lo cual quiere decir que el grupo carboxilo ahora se encuentra formando el enlace no-covalente (puente de hidrógeno) con uno de los nitrógenos del 4,4'-biperidil en lugar de consigo mismo.

El punto anterior es importante porque en la bibliografía encontramos que el “trabajo hecho sobre mezclas de polímeros ha demostrado que la complejación entre una especie piridil y un ácido carboxílico pendiente es más fuerte que la dimerización del ácido” (24). De tal forma que lo que observamos en el espectro es algo esperado y comprueba el hecho de que se ha formado la sal, aunado al hecho de la aparición del pequeño pico del enlace C=N; es decir, tenemos dos pruebas distintas de la presencia de la molécula de 4,4'-biperidil.

Para el caso de la sal con el polietileno se tiene el siguiente espectro de infrarrojo (figura 5.8):

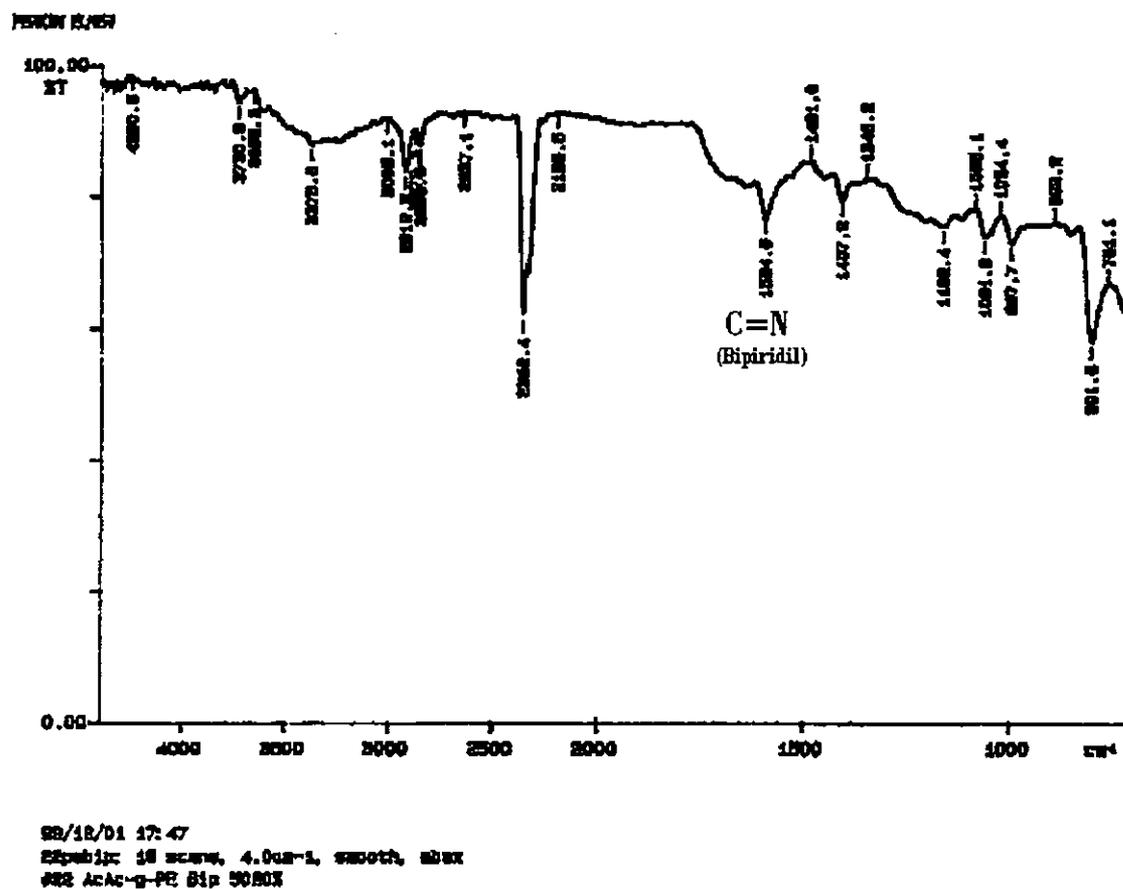


Figura 5.8 Espectro de IR para la sal de bipiridil con Polietileno.

En el espectro se observa, en forma más clara, la presencia de la banda del bipiridil (1594 cm^{-1}) en la estructura macromolecular.

El análisis anterior confirma los resultados cuantitativos obtenidos en el laboratorio al asegurarnos la presencia primero, del ácido acrílico injertado y segundo, del bipiridil como sal del copolímero de injerto. Ahora bien, al alterar la estructura de una molécula, esperamos que su comportamiento térmico se altere y eso también es indicio de presencia de nuevos grupos o en este caso, de la presencia de injerto del ácido acrílico y de la sal obtenida con el bipiridil.

Para poder hacer el análisis del comportamiento térmico, como en el caso de los espectros de Infrarrojo, primero mostraremos lo que le sucede al biperidil al someterle a un calentamiento, al igual que a los dos polímeros solos en un intervalo de temperatura que se encuentra determinado por el conocimiento de las temperaturas de transición de las sustancias. En este caso sabemos que el biperidil tiene una temperatura isotrópica entre 111 y 114°C (se llama temperatura isotrópica porque es el punto en el cual la sustancia pasa de cristal líquido a líquido isotrópico. No se le denomina punto de fusión debido a que la sustancia ya es un fluido antes de ese punto; aunque no es un líquido.).

En el caso del biperidil tenemos el siguiente termograma (figura 5.9):

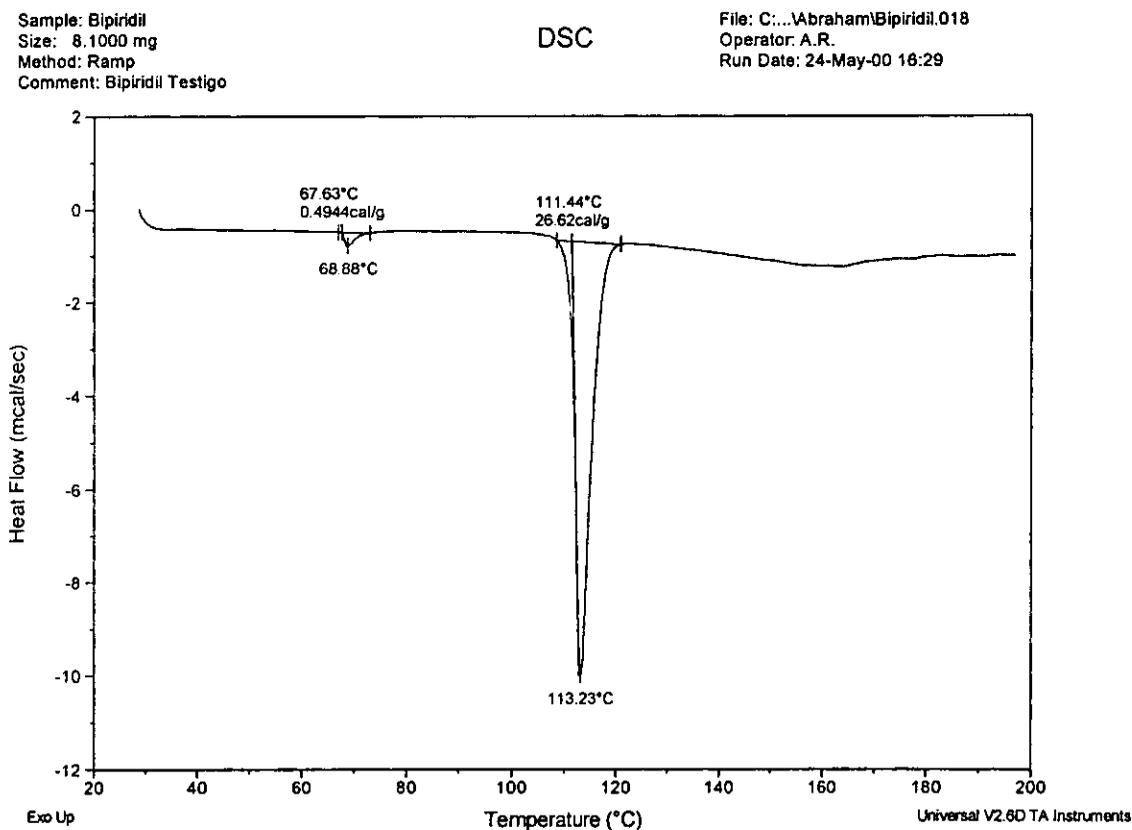


Figura 5.9 Comportamiento térmico del 4,4'-Biperidil. Velocidad de Calentamiento 10°C/min.
 (Vel. Cal. 10°C/min)

En los 68.88°C se aprecia un cambio en la sustancia. A partir de esta temperatura y hasta los 113.43°C, tenemos el comportamiento de cristal líquido o la mesofase. Los 113.23°C marcan la temperatura isotrópica, es decir, aquella temperatura en la cual el biperidil pasa a líquido. Además, se observa un cambio entre los 160 y 170°C, que aunque no está señalado, es producto de la descomposición del biperidil.

Por otro lado, los siguientes termogramas muestran lo que les sucede a los dos polímeros en el mismo intervalo de temperatura en el que analizamos el bipiridil.

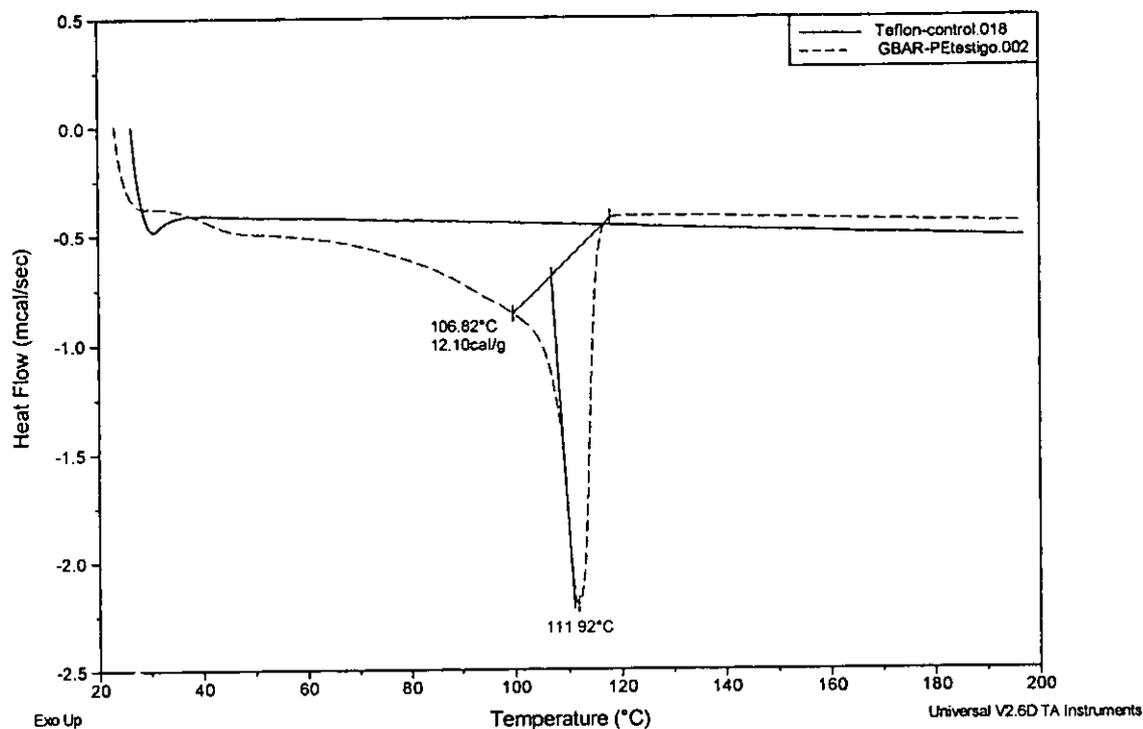


Figura 5.10 DSC de referencia para ambos polímeros, Teflón y Polietileno. (Vel. Cal. 10°C/min)

Podemos observar que en el intervalo de temperatura analizado (figura 5.10), el Teflón (representado en línea continua en el termograma) no presenta ninguna transición en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 a 200°C. De hecho, el Teflón funde a los 328°C; el pico que se encuentra a la izquierda del termograma se da por el hecho de que toda vez que comienza a realizarse el análisis de una muestra, la señal del DSC se envía 'a ceros' y eso es lo que sucede cuando la señal se estabiliza. En el caso del bipiridil también se observa, solo que debido a que la escala en el flujo de calor es mucho mayor, el pico desaparece frente al pico de temperatura isotrópica. El efecto aparecerá también en termogramas subsecuentes, pero no se tomará en cuenta por la razón comentada.

Con el polietileno de referencia (en línea punteada) solo se observa la temperatura de fusión del mismo como único cambio que sufre en los 111.92°C.

Al obtener el injerto del ácido acrílico en los dos polímeros esperaríamos observar un cambio en el comportamiento térmico de ambos polímeros. Para registrar ese cambio en el comportamiento en forma óptima, primero realizamos una serie de análisis en el DSC para conocer la velocidad de calentamiento que nos proporciona esos datos óptimos.

Generalmente, cuando la velocidad de calentamiento en el DSC es menor, esa velocidad pequeña permite que uno pueda observar pequeñas transiciones que de otro modo, con un calentamiento a mayor velocidad, pasarían inadvertidas. Sin embargo, no siempre sucede así. Existe la posibilidad de que una velocidad de calentamiento sea demasiado pequeña, y esto traiga como consecuencia el que no aparezcan los picos de las transiciones (cambios puntuales), sino solamente aumentos y descensos de calor graduales, en cuyo caso, también existe la pérdida de información. De tal manera que se debe llevar a cabo – como primera aproximación en un estudio de este tipo –, un estudio a diferentes velocidades.

Llevamos a cabo ese estudio con el polietileno porque es el polímero con el que logramos obtener mayores porcentajes de ácido acrílico injertado (208% de injerto, muestra #23.). Se observaron los siguientes resultados (figura 5.11):

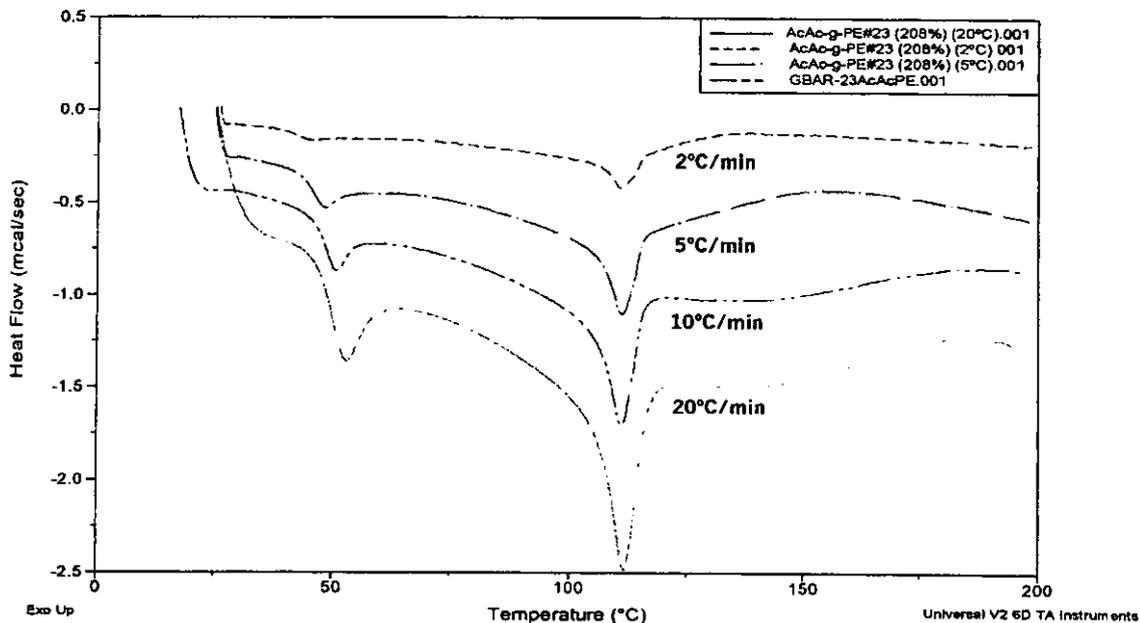


Figura 5.11 Estudio comparativo de los análisis por DSC para encontrar la velocidad de calentamiento óptima en el análisis. (2, 5, 10 y 20°C/min).

En la gráfica se encuentran superpuestos cuatro termogramas realizados a diferentes velocidades; de arriba hacia abajo, las velocidades de calentamiento son: 2°C, 5°C, 10°C y 20°C por minuto. Lo que podemos observar es que, a medida que aumentamos la velocidad de calentamiento, mejor resolución se obtiene de los picos que representan las transiciones.

Lo anterior nos llevaría a escoger la velocidad de 20°C/min como la óptima; sin embargo, debido a que estaremos analizando también el comportamiento del sistema cuando se ha obtenido la sal con el 4,4'-bipiridil – la cual se encuentra en pequeña proporción con respecto al ácido acrílico injertado y al polímero –, escogemos la velocidad de 10°C/min. Esta velocidad de calentamiento tiene buena resolución e impide que exista pérdida de información con respecto a transiciones pequeñas. Así pues, todos los análisis siguientes se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, a menos que se señale lo contrario.

Ya se puede observar – en el estudio de las velocidades – el hecho de que existe un cambio en el comportamiento térmico del polietileno debido al injerto del ácido acrílico, tal y como se esperaba que sucediera. Ahora bien, esperaríamos lo mismo para el caso del teflón.

Para el teflón injertado (132% de injerto) podemos observar el siguiente comportamiento térmico (figura 5.12):

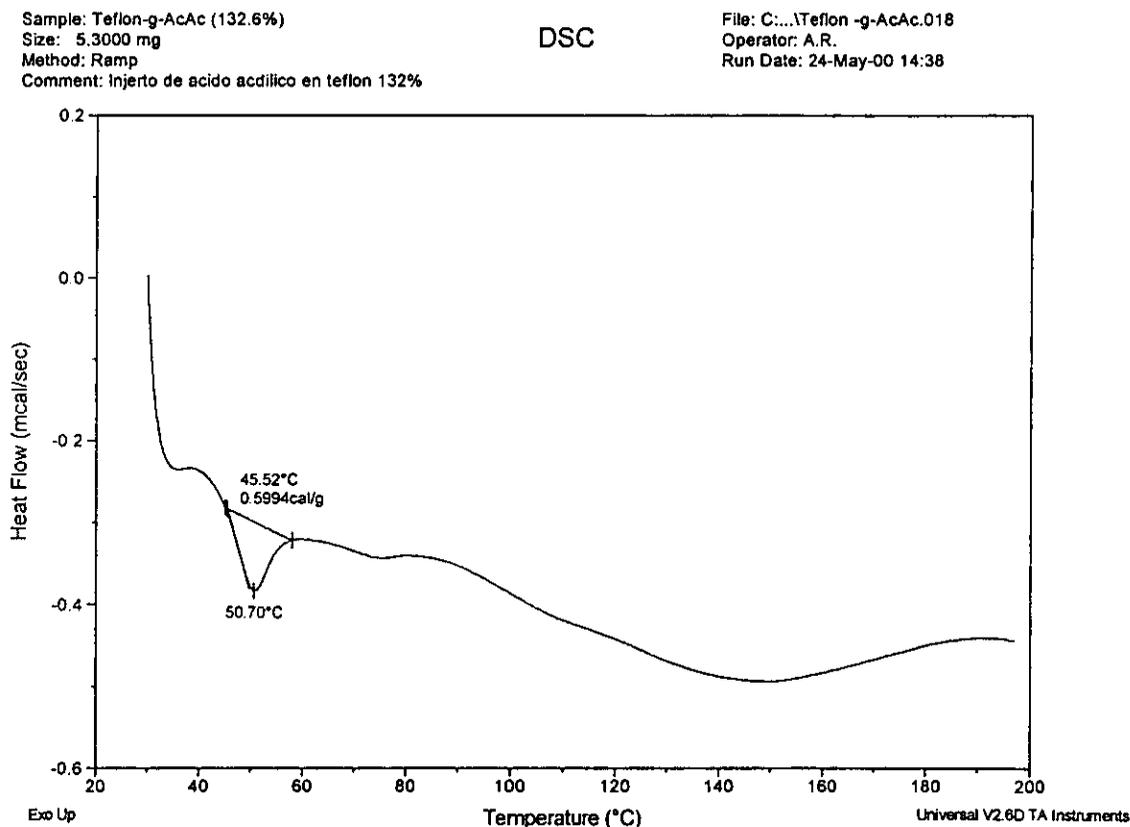


Figura 5.12 Comportamiento térmico del AcAc-g-PTFE. (132%)

Se puede apreciar en forma clara, un cambio en el comportamiento térmico debido al injerto; cambio que ocurre en los 50.7°C.

El termograma siguiente (figura 5.13) presenta a los dos polímeros injertados, ahora copolímeros, y sus respectivos cambios en el comportamiento térmico, que como ya hemos mencionado, es un cambio esperado teóricamente:

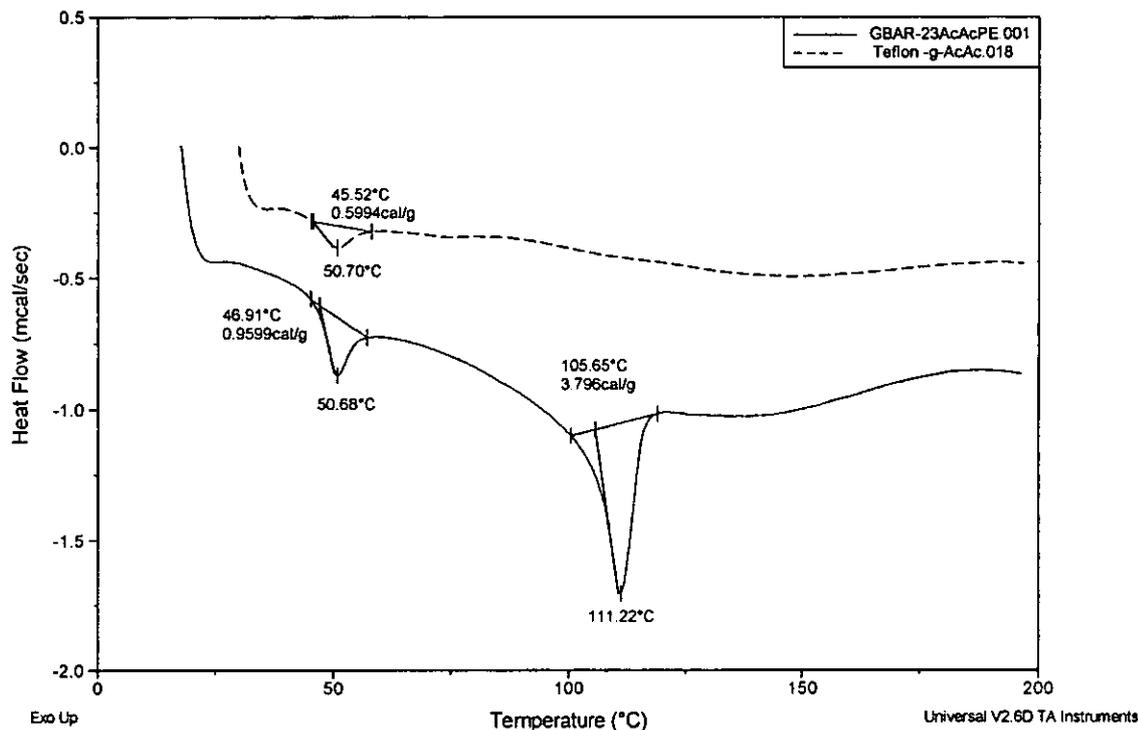


Figura 5.13 Comparación del comportamiento térmico de los dos polímeros injertados. (132% de injerto para el Teflón y 208% para el Polietileno)

Es visible el hecho de que ambos polímeros presentan un cambio, y ese cambio se presenta a la misma temperatura de 50°C (50.7°C en el caso del Teflón y 50.68°C en el caso del Polietileno). De aquí se desprende el hecho de que tenemos una estructura nueva en ambas películas de polímero. El ácido acrílico ahora injertado presenta su temperatura de transición vítrea (T_g) en ese punto. Aunque en un termograma la temperatura de transición vítrea se observa solo como un cambio de pendiente en la curva, como en la siguiente figura, en este caso la T_g se presenta como un pico debido a que el ácido acrílico se encuentra injertado:

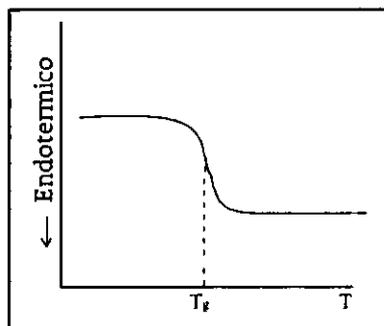


Figura 5.14 Termograma presentando una transición vítrea tipo. (T_g)

De tal manera que ahora deseamos conocer lo que sucede cuando obtenemos las sales respectivas de los copolímeros con biperidil y de nuevo, esperamos observar un cambio en el comportamiento térmico.

El siguiente termograma (figura 5.15) muestra el comportamiento de la sal con biperidil del copolímero de teflón y ácido acrílico (se simboliza AcAc-g-PTFE, que quiere decir ácido acrílico injertado en Politetrafluoroetileno o Teflón.):

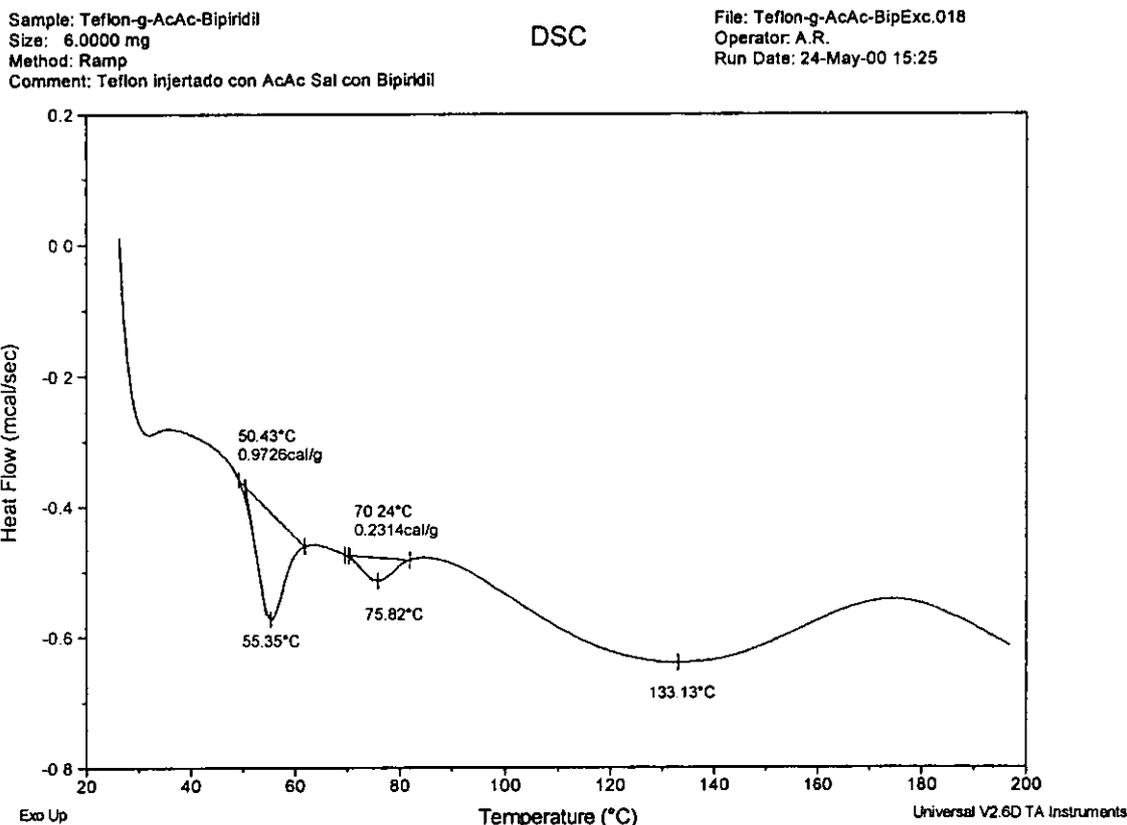


Figura 5.15 Comportamiento térmico de la sal con biperidil del AcAc-g-PTFE.
 (132% de injerto y 22% de sal)

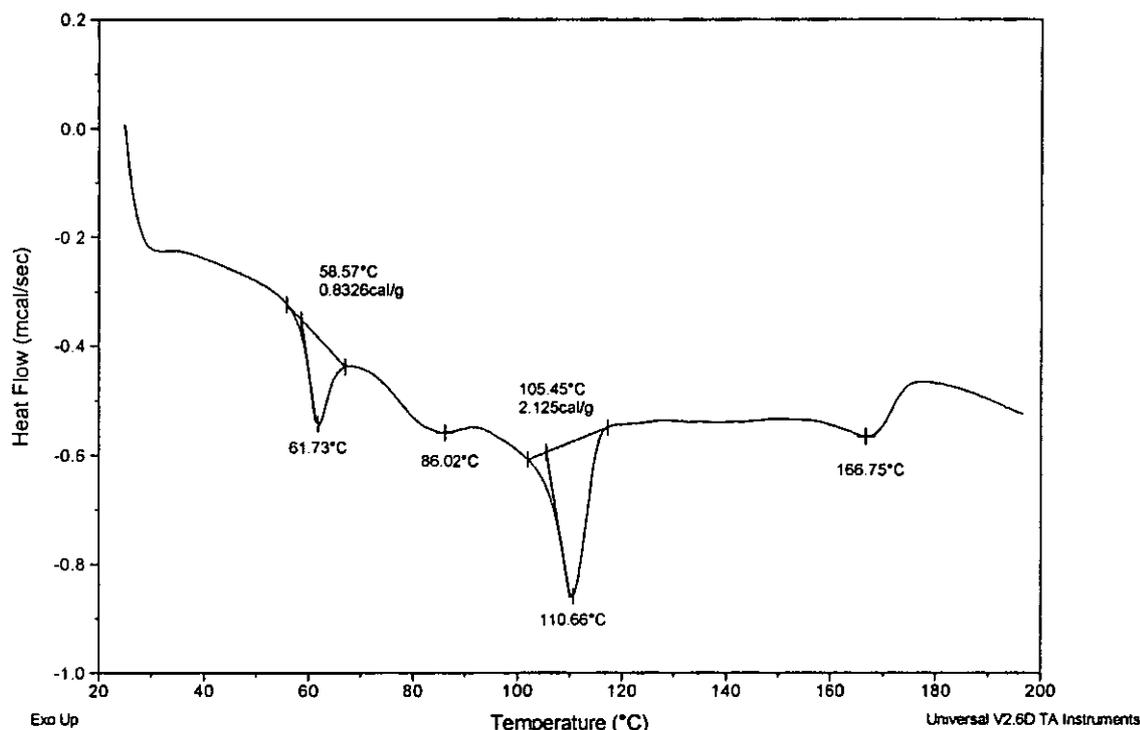
Obsérvese el nuevo cambio que aparece en los 75.82°C. Este cambio se encuentra justo en el intervalo donde el biperidil presenta su mesofase (entre los 69°C y 111°C). Además, la T_g del ácido acrílico ha tenido un corrimiento hacia la derecha (de 50°C a 55.35°C) producto de la presencia de la nueva estructura en el copolímero. La temperatura isotrópica del biperidil (111°C) se encuentra englobada en la banda ancha de los 133.13°C, lo cual no podemos explicar claramente, pero pudiera ser un cambio de fase cristalina del Teflón, favorecida por la presencia del biperidil. También se puede apreciar una banda exotérmica (por los 170°C) que es la temperatura alrededor de la cual se encuentra la descomposición del biperidil.

En el caso del Polietileno, la sal con biperidil del AcAc-g-PE presenta el siguiente comportamiento (figura 5.16):

Sample: AcAc-g-PE&Bip#22 (hasta 200°C)
 Size: 5.0000 mg
 Method: GB-AR
 Comment: Abraham Reyes & Guillermina Burillo

DSC

File: GBAR-22AcAcPE-Bip-(200C)...
 Operator: A.R.
 Run Date: 20-Mar-00 12:52



*Figura 5.16 Comportamiento térmico de la sal con biperidil del AcAc-g-PE.
 (228% injerto y 50% sal)*

De nuevo se aprecia un cambio en el comportamiento térmico del copolímero de injerto. El cambio se da en los 86.02°C, y también se encuentra en el intervalo de temperatura en el cual el biperidil presenta su mesofase (69-111°C). También tenemos aquí el corrimiento de la T_g del ácido acrílico (de 50°C a 61.73°C). Además, se observa otro cambio en los 166.75°C, que se encuentra en el intervalo de temperatura en el que se observó que el biperidil presentaba descomposición (160-170°C).

Aquí es importante hacer resaltar un hecho importante, que a su vez explica un par de diferencias significativas en el comportamiento térmico de los dos sistemas – el Teflón y el Polietileno –, dadas no solo por el hecho de que se trata de dos copolímeros distintos.

Ambos análisis térmicos se realizaron con las muestras en que se tiene mayor cantidad de injerto y de sal. En el caso del Teflón, estamos hablando de una cantidad de injerto equivalente al 132%, y de un porcentaje de sal del 22% (muestra #4). Para el caso del Polietileno, tenemos una cantidad de injerto equivalente al 228% y un 50% de sal con biperidil. Los anteriores porcentajes son referidos al peso de las muestras, pero también podemos calcular el número de moles envueltos en las reacciones. El siguiente es un ejemplo de cálculo de número de moles:

Tomando como base un gramo (1 gr) de polietileno y conociendo el peso molecular de la unidad monomérica del polietileno, conocemos el número de moles que se tienen del polietileno, dados por la expresión:

$$\mathcal{N} = W/P.M.;$$

donde \mathcal{N} es el número de moles, W es el peso de la muestra y $P.M.$ es el peso molecular de la especie química. El peso molecular de la unidad monomérica de PE es de 28 gr/gr-mol, el del ácido acrílico es 72 gr/gr-mol y el del biperidil es 156 gr/gr-mol.

Substituyendo los valores de 1 gr y el peso molecular del polietileno, tenemos que el número de moles de polietileno es el siguiente:

$$\mathcal{N} = 1/28 = 35.7 \text{ mmoles de polietileno.}$$

Por otro lado, sabemos cuál fue el aumento en peso de la muestra al ser injertada, que en el caso de la muestra #22 de polietileno fue de 228% (ver tabla 5.2, pág. 57), de tal manera que de 1 gramo pasamos a tener 2.28 gr. De ese peso final sabemos que el correspondiente al polietileno es 1 gr, así es que la resta nos da el peso de ácido acrílico injertado y podemos aplicar la misma ecuación para tener el número de moles del ácido acrílico injertado:

$$\mathcal{N} = 1.28/72 = 17.0 \text{ mmoles de ácido acrílico injertado.}$$

En forma similar, conocemos el peso que aumentó la muestra al formarse la sal del ahora copolímero con el biperidil, así es que procedemos de la misma manera para encontrar las moles del biperidil. En este caso la muestra aumentó un 50% su peso, solo que el peso inicial ya no es un gramo, sino el peso del copolímero, es decir 2.28 gr. De allí que el peso del biperidil formando sal sea de 1.14 gr y por lo tanto el número de moles es:

$$\mathcal{N} = 1.14/156 = 7.3 \text{ mmoles de biperidil.}$$

Si llevamos a cabo las mismas operaciones para el caso del Teflón, llegamos a la conclusión de que el número de moles de biperidil que se encuentran formando sal con el copolímero de AcAc-g-PTFE es de 0.0033 moles; una cantidad importante es la relación de moles de biperidil que están formando sal en ambos copolímeros, de Teflón y PE. Esta operación nos da el siguiente resultado:

$$R_{\text{bip}} = \mathcal{N}_{\text{de sal con PE}} / \mathcal{N}_{\text{de sal con Teflón}} = 0.0073/0.0033 = 2.21$$

donde R_{bip} es la relación de moles del biperidil formando sal en los copolímeros. Es decir, el Polietileno tiene unas dos veces mayor cantidad de injerto y de sal. De allí que:

- 1.- Se aprecia más claramente la mesofase en el termograma del polietileno, además de que también se aprecia la temperatura de descomposición del biperidil – algo que no se aprecia en el caso del Teflón –.

2.- Se observa un mayor corrimiento de la T_g del ácido acrílico, dada por la mayor presencia no solo del ácido *per se*, sino del biperidil.

Lo anterior se demuestra cuando observamos el comportamiento de los diferentes porcentajes de sales obtenidas para el polietileno (figura 5.17):

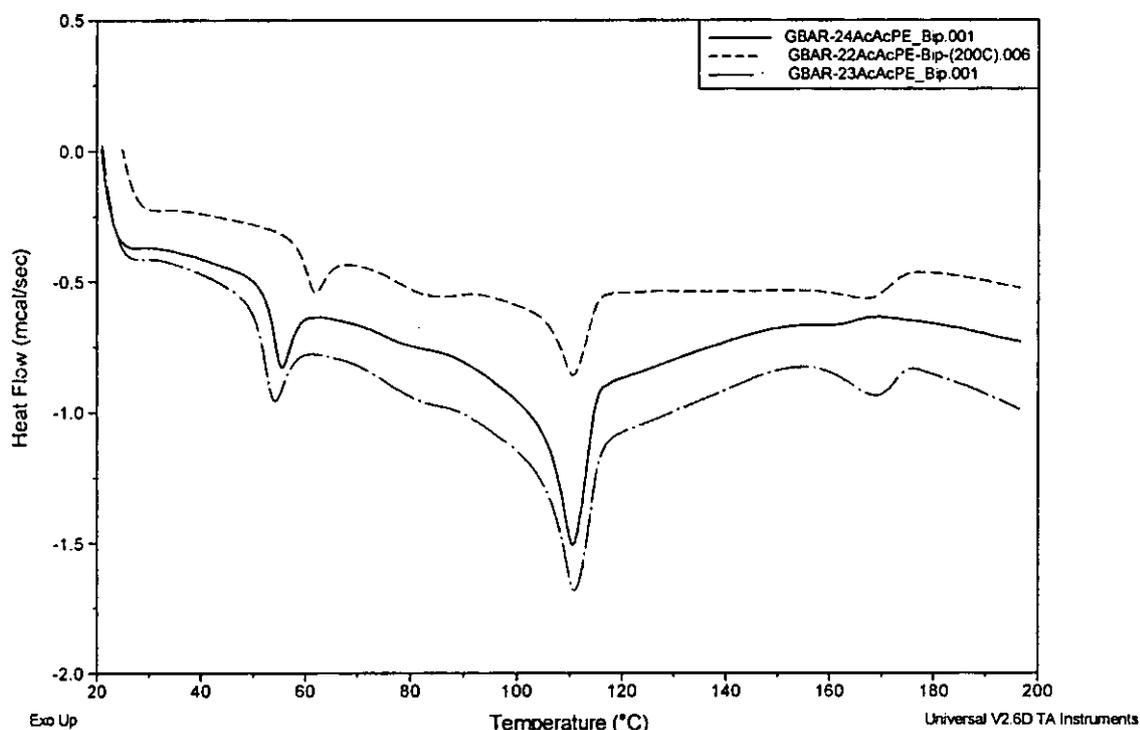


Figura 5.17 Comparación del comportamiento térmico de diferentes porcentajes de sal con biperidil obtenidos con Polietileno.

En el termograma se puede ver que sobre la línea punteada (que representa a la muestra #22) se aprecia mejor el cambio que ocurre por los 80°C – que es la mesofase –, y el cambio de los 170°C – que es la descomposición del biperidil –. Le sigue el termograma señalado con rayas y puntos (muestra #23), que presenta los mismos cambios pero no con la misma resolución y finalmente se encuentra la línea continua (muestra #24), en la cual, poco se puede ver de la mesofase y casi no se aprecia la descomposición del biperidil.

Si se observa la tabla que presenta los resultados obtenidos para las películas de polietileno, se puede apreciar que las cantidades de injerto y de sal se encuentran en el mismo orden (de mayor a menor) 22, 23 y 24. De tal manera que existe la influencia de la cantidad de sal sobre los termogramas, lo que está de acuerdo con lo mencionado anteriormente sobre las diferencias entre los sistemas de Teflón y Polietileno.

Finalmente tenemos al Microscopio de Luz Polarizada como instrumento para aplicar en la caracterización. Con este método fue posible observar el comportamiento líquido cristalino de las películas de Teflón y Polietileno.

Desafortunadamente, aunque en el microscopio es posible observar el comportamiento de ambos sistemas, al momento de obtener las fotografías – lo cual se hizo con un dispositivo manual – en el caso del teflón la luz es tan escasa que no se alcanza a apreciar la estructura. Sin embargo, aquí presentamos lo que sucede a la sal con biperidil del copolímero de ácido acrílico y polietileno a medida que se aumenta la temperatura; tanto el polietileno como el teflón solos no se aprecian en el microscopio debido a que para poder apreciar la estructura de los cristales líquidos se requiere el mínimo de luz, y en esas condiciones ambos polímeros se ven negros.

La siguiente fotografía (figura 5.18) muestra al polietileno con 228% de injerto de ácido acrílico y 50% de sal con 4,4'-Biperidil a una temperatura de 24°C:



Figura 5.18 Fotografía de la sal con biperidil del AcAc-g-PE. (24°C, 50% de sal)

Se aprecian las zonas en las que el cristal líquido se encuentra presente como manchas en la película. Estas zonas se aprecian un poco mejor al utilizar un filtro de color (rojo) al hacer la toma, como se puede apreciar en la siguiente fotografía (figura 5.19):

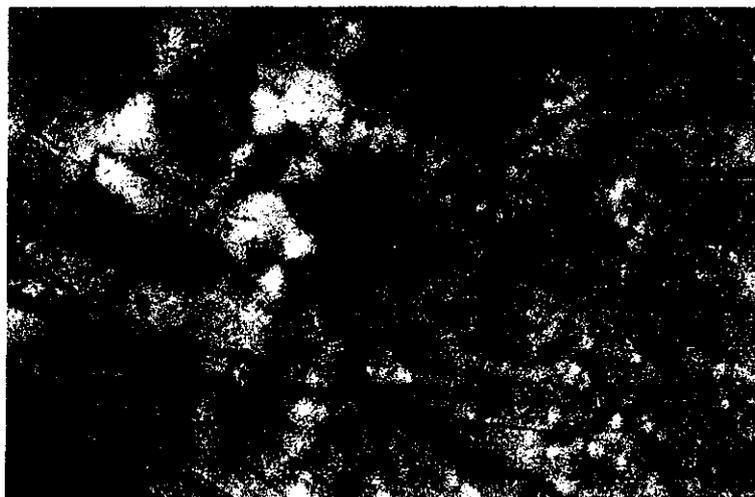


Figura 5.18 Fotografía, tomada con un filtro al rojo, de la sal con biperidil del AcAc-g-PE. (24°C, 50% de sal)

Las zonas en rojo son las del cristal líquido. Ahora bien, si calentamos la muestra esperamos que las moléculas tengan la oportunidad de orientarse y esto se pueda apreciar. La siguiente fotografía (figura 5.19) fue tomada a la misma muestra a una temperatura de 75°C:

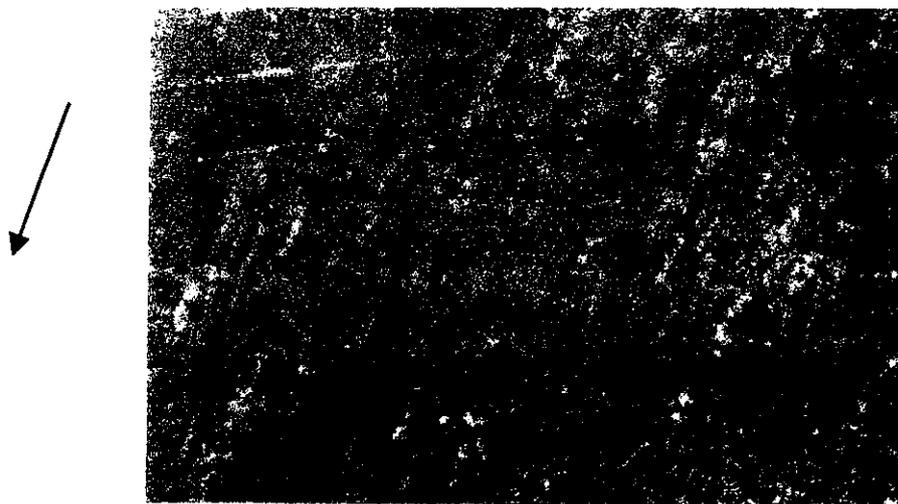


Figura 5.19 Fotografía de la sal con biperidil del AcAc-g-PE. (75°C, 50% de sal)

Se puede ver que las zonas brillantes, que corresponden al cristal líquido ahora no se encuentran desordenadas, sino que se encuentran en cierto orden, debido a que la muestra se encuentra en el intervalo de temperatura correspondiente al cristal líquido. Se aprecia que las zonas cristalinas se encuentran inclinadas un cierto ángulo y en cierta forma apuntando en el sentido de la flecha. Esto es propio de una fase nemática. Esta orientación con un eje determinado corresponde a una propiedad intrínseca de los cristales líquidos nemáticos de orientarse respecto a un eje como se comentó en las bases teóricas.

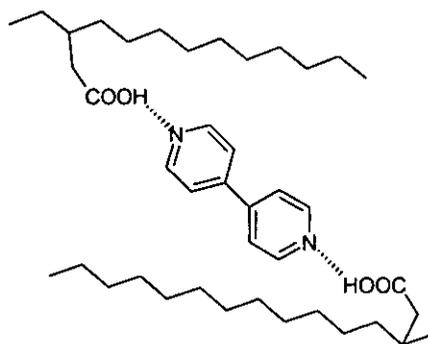
CAPÍTULO VI

Conclusiones

Conclusiones

En el presente trabajo hemos logrado formar las sales (enlaces de hidrógeno) de dos diferentes copolímeros de injerto (AcAc-g-PE y AcAc-g-PTFE) con un compuesto mesógeno (4,4'-bipiridil); es decir, hemos obtenido la configuración macromolecular que habíamos diseñado.

El puente de hidrógeno es una de las interacciones más importantes, la cual juega múltiples papeles que van desde el reconocimiento molecular y auto ensamblaje molecular en moléculas biológicas, hasta el incremento de la miscibilidad en mezclas de polímeros. Mediante el estudio con espectroscopía de infrarrojo de los compuestos sintetizados se confirmó la unión por medio de puentes de hidrógeno de los átomos de nitrógeno del bipiridil con el grupo hidróxilo de ambos copolímeros de injerto; aunque no se identificó la banda del enlace, se identificó la interacción porque ya no hay presencia del dímero y se observa la presencia del bipiridil (enlace $-C=N$, banda de los 1594 cm^{-1}) debida a su interacción con el copolímero. De hecho, se hizo la presentación de la estructura formada, que es la siguiente:



La existencia de la interacción quedó ratificada al hacer el análisis del comportamiento térmico de las sales obtenidas para posteriormente visualizar en el microscopio de luz polarizada su comportamiento óptico, sobre todo en el caso del polietileno, ya que el teflón resultó demasiado opaco para poder ser visualizado.

En resumen, hemos logrado sintetizar y caracterizar la microestructura de estos Cristales Líquidos Poliméricos y también hemos encontrado las mismas características que Geraldine Bazuin encontró al proponer los enlaces no-covalentes como un medio para poder obtener estos materiales; en otras palabras, tenemos un polímero que presenta comportamiento de cristal líquido (mesofase). Pero más allá, mediante la técnica de preirradiación oxidativa de preparación de copolímeros de injerto, nosotros hemos obtenido dos compuestos macromoleculares que presentan mejores propiedades para su procesamiento con respecto a si se hubiera hecho con el polímero del ácido acrílico sin injertar, porque en nuestro diseño se encuentran previstos los problemas que se daban en anteriores diseños debido a la higroscopicidad.

La cantidad de sal con biperidil que se obtuvo en el caso del AcAc-g-PE en comparación con el AcAc-g-PTFE, es unas dos veces más grande. Este resultado se puede entender cuando pensamos en el hecho de que los polímeros que contienen al menos un hidrógeno en cada carbono se reticulan en forma predominante y por lo tanto, el Teflón es un polímero que se degrada con la radiación, lo cual promueve la formación de copolímeros de bloque y el que el ácido acrílico quede fuera del alcance de las moléculas de biperidil, lo que lleve a que existan menos interacciones y por ello se forme menor cantidad de sal.

La obtención de copolímeros de injerto por medio de radiación tiene gran importancia en la síntesis de polímeros funcionalizados, ya que evita el llevar a cabo reacciones que presentan cierto grado de dificultad. Este concepto puede ser utilizado para construir un nuevo tipo de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, el cual puede constituir una nueva forma de aplicación de estos materiales al encontrarse en forma de películas, mismas que se pueden utilizar (toda vez que se encuentre un punto óptimo de porcentaje de injerto y de sal) en aplicaciones tecnológicas, evitando el uso de selladores para mantener al cristal líquido confinado y poder aprovechar sus cualidades.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Watchtower Bible and Track Society of New York. **COMENIUS, EL PRECURSOR DE LA PEDAGOGÍA MODERNA.** Awake! Semimonthly, May 8, Vol. 80, No. 9, pp. 21 1999 (Spanish Edition, ¡Despertad!)
- [2] Peter J. Collings and Jay S. Patel.
Handbook of Liquid Crystal Research
Oxford University Press
New York Oxford 1997
- [3] Birenda Bahadur.
Liquid Crystals Applications and Uses Vol. 1
World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
Singapore 1995
- [4] L. Lawrence Chapoy
Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers
Elsevier Applied Science Publishers Ltd.
England 1985
- [5] Witold Brostow
Polymer Liquid Crystals Series 3
Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals
Chapman & Hall
London, UK 1998
- [6] Raymond B. Seymour; Charles E. Carraher, Jr.
Polymer Chemistry An Introduction
Third Edition
Marcel Dekker, Inc.
New York 1992
- [7] Joel R. Fried
Polymer Science and Technology
Prentice Hall PTR
New Jersey 1995
- [8] Stephen L. Rosen
Fundamental Principles of Polymeric Materials
2nd Edition
Wiley-Interscience Publication
New York 1993

- [9] Harry R. Allcock; Frederick W. Lampe
Contemporary Polymer Chemistry
2nd Edition
Prentice Hall
New Jersey 1990
- [10] Carlos E. Rangel Nafaile
Los Plásticos, Materiales del Siglo XX
SEP-UNAM
México 1986
- [11] D. J. Carswell
Introduction to Nuclear Chemistry
Elsevier Publishing Company
Australia 1966
- [12] F. A. Makhlis
Radiation Physics and Chemistry of Polymers
John Wiley & Sons
Moscow 1972
- [13] Adolphe Chapiro
Radiation Chemistry of Polymeric Systems
John Wiley & Sons
France 1962
- [14] Manuel Navarrete; Luis Cabrera
Introducción al Estudio de los Radioisótopos
2^a Edición
Publicaciones UNAM
México 1993
- [15] V. Y. Kabanov, R. E. Aliev and V. N. Kudryavtsev. **Present status and development trends of radiation-induced graft polymerization.** *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 37, No. 2, 175-192 (1991)
- [16] I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi.
Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polyethylene Film by Preirradiation Method. I. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27, 1033-1041 (1982)
- [17] I. Ishigaki, T. Sugo, T. Takayama, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi.
Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polyethylene Film by Preirradiation Method. II. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27, 1043-1051 (1982)
- [18] B. D. Gupta and A. Chapiro. **PREPARATION OF ION-EXCHANGE MEMBRANES BY GRAFTING ACRYLIC ACID INTO PRE-IRRADIATED POLYMER FILMS-I. GRAFTING INTO POLYETHYLENE.** *Eur. Polym. J.* Vol. 25, No. 11, pp. 1137-1143, 1989

- [19] B. D. Gupta and A. Chapiro. **PREPARATION OF ION-EXCHANGE MEMBRANES BY GRAFTING ACRYLIC ACID INTO PRE-IRRADIATED POLYMER FILMS-2. GRAFTING INTO TEFLON-FEP.** Eur. Polym. J. Vol. 25, No. 11, pp. 1145-1148, 1989
- [20] J. P. Lawyer and A. Charlesby. **Grafting of Acrylic Acid onto Polyethylene using Radiation as Initiator.** Radiat. Phys. Chem. Vol. 15, pp. 595-602, 1980
- [21] C. Geraldine Bazuin and Frank A. Brandys. **Novel Liquid-Crystalline Polymeric Materials via Noncovalent "Grafting".** Chem. Mater. 1992, 4, 970-972
- [22] T. Kato, H. Kihara, Uday Kumar, T. Uryu and J. M. J. Fréchet. **A Liquid-Crystalline Polymer Network Built by Molecular Self-Assembly through Intermolecular Hydrogen Bonding.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, No. 15/16, pp. 1644,1645
- [23] L. M. Wilson. **Structure of a Hydrogen-Bonded Liquid-Crystalline Network.** Macromolecules 1994, 27, 6683-6686
- [24] C. B. St. Pourcain and A. C. Griffin. **Thermoreversible Supramolecular Networks with Polymeric Properties.** Macromolecules 1995, 28, 4116-4121
- [25] Frank A. Brandys and C. Geraldine Bazuin. **Mixtures of an Acid-Funcionalized Mesogen with Poly(4-vinylpyridine).** Chem. Mater. 1996, 8, 83-92
- [26] Patricia Sadurní. Tesis de Maestría. **Síntesis y Caracterización de Biomateriales Mediante Radiación Ionizante.** Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, México 2000.
- [27] Emilio Bucio. Tesis de Doctorado. **Formación de Películas de Cristales Líquidos Poliméricos en Poli(Propileno).** Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, México 1999.
- [28] George Socrates
Infrared Characteristic Group Frequencies
Tables and Charts (2nd Edition)
John Wiley & Sons
New York 1996
- [29] Jan F. Rabek
Experimental Methods in Polymer Chemistry
John Wiley & Sons
Sweden 1988

- [30] Gerhart Friedlander; Joseph W. Kennedy; Julian Malcolm
Nuclear and Radiochemistry
John Wiley & Sons
Tokyo 1964
- [31] Joseph E. Wilson
Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics
Marcel Dekker, Inc.
New York 1974