

00521
9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Formación de cristales líquidos poliméricos vía
no covalente en películas de polipropileno
inertadas con 4 Vinilpiridina-co-N, N
Dimetilaminoetilmetacrilato**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
MARISOL APARICIO HERNÁNDEZ**



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Formación de cristales líquidos poliméricos vía no covalente en películas de polipropileno injertadas con 4 Vinilpiridina-co-N, N Dimetilaminoetilmetacrilato

TESIS

**Que para obtener el título de
INGENIERA QUÍMICA**

Presenta

Marisol Aparicio Hernández

México D. F.

2003.

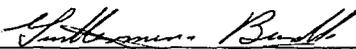
B

Jurado asignado

Presidente	Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua
Vocal	Prof. Joaquín Palacio Alquisira
Secretario	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
1er Suplente	Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz
2do Suplente	Prof. Emilio Bucio Carrillo

**Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Macromoléculas
del Instituto de Ciencias Nucleares. UNAM**

Asesor del tema:



Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua

Sustentante:



Marisol Aparicio Hernández

Indice		Pág.
✦	Agradecimientos	i
✦	Resumen	ii
✦	Glosario de términos	iii
I.	Introducción	1
II.	Objetivos	3
III.	Generalidades	4
	♣ Polímeros	4
	♣ Polimerización	5
	♣ Procesos de polimerización	5
	♣ Pasos comunes en una polimerización por adición mediante radicales libres	6
	♣ Homopolímeros y copolímeros	7
	♣ Justificación del uso del injerto mediante radiación	9
	♣ Modificación de polímeros mediante radiación ionizante	9
	♣ Dosimetría	9
	♣ Dosímetro de Fricke	10
	♣ Reticulación y degradación	11
	♣ Tipos de entrecruzamiento	13
	♣ Injerto	13
	♣ Método directo	13
	♣ Método de preirradiación no oxidativa	14
	♣ Método de preirradiación oxidativa	15
	♣ Propiedades térmicas de los polímeros	15
	♣ Factores cinéticos que controlan la cristalización de los polímeros	17
	♣ Cristales líquidos	18
	♣ Nemático	19
	♣ Esméticos	20
	♣ Colestérica	21
	♣ Clasificación de cristales líquidos	23
	♣ Cristales líquidos poliméricos	24
	♣ Cristales líquidos poliméricos vía no covalente	25
	♣ Fases líquido cristalinas en cristales líquidos poliméricos	26
	♣ Aplicaciones de los cristales líquidos	27
	♣ Enlaces no covalentes	29

•	Polipropileno (PP)	29
•	Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA)	31
•	4 Vinil piridina (4VP)	31
•	Técnicas y equipos utilizados para la preparación y caracterización de las muestras.	31
•	Infrarrojo (IR)	32
•	MLP (Microscopio de luz polarizada)	32
•	DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)	33
•	Ángulo de contacto	34
•	Irradiador (Gammabeam 651 PT)	36
IV.	Parte Experimental	
•	Películas	39
•	Monómeros	39
•	Disolventes	40
•	Compuestos mesogénicos	40
•	Preparación de las muestras	40
•	Formación de sales poliméricas	43
•	Pruebas de Hinchamiento	45
•	Determinación del porcentaje de injerto de DMAEMA y 4 VP para la adición de sales	45
•	Caracterización de películas	46
V.	Resultados y discusión	
•	Injerto	48
•	Hinchamientos	50
•	Caracterización de las películas de polipropileno injertadas con DMAEMA y/o 4VP	
•	Ángulo de contacto	55
•	DSC	56
•	Infrarrojo	58
•	MLP	58
•	Resultados obtenidos en las películas con:	
•	Ácido p-Hexilbenzoico	59
•	Ácido p-1-decnil benzoico	65
•	Ácido p-octiloxi benzoico	67
•	Ácido butoxi difenil O-Hexanoico	73
VI.	Conclusiones	77
VII.	Bibliografía	78

Agradecimientos

Agradezco, a la persona que permitió que yo llegara hasta aquí, pues sin ella nada de esto sería posible ahora:

Gracias mamá

A la **Dra. Guillermina Burillo** por permitirme trabajar en el ICN y tener los conocimientos y paciencia más admirables que conozco.

Al **Dr. Emilio Bucio** por el apoyo que me brindó durante mi estancia en el ICN.

Agradecemos a las siguientes personas por su apoyo técnico en la realización de esta tesis:

Del ICN

- ⊗ **Sr. Salvador Ham**, que siempre estuvo dispuesto a evitar que tuviera que trabajar con ampollas amorfas.
- ⊗ **Dra. Susana Castillo** por el apoyo en la realización de IR
- ⊗ **Físico Francisco García** por su ayuda en la irradiación de películas.

Del IIM

- ⊗ **Carmen Vázquez** por su ayuda en DSC
- ⊗ **Araceli Ordoñez** por el apoyo para el estudio de ángulo de contacto.

A mis **amigos** de la facultad (ya saben quienes) por ser mis amigos.

A las personas que me han ayudado a que esto sea posible.

GRACIAS

Resumen

Se obtuvieron copolímeros de un injerto binario de DMAEMA y 4-VP en PP por medio de irradiación directa.

En este método la película de polipropileno injertada se pone en contacto con una sal polimérica para formar un cristal líquido, variando el solvente, el tiempo de contacto y la temperatura.

Se varía el injerto de los monómeros para encontrar el injerto óptimo en el cual se agregue una mayor cantidad de cristal por medio de interacciones no covalentes (iónica y puentes de hidrógeno). Las películas obtenidas se caracterizan mediante DSC (Calorimetría diferencial de barrido), IR (Infrarrojo), MLP (Microscopio de luz polarizada), y ángulo de contacto por método dinámico.

Se obtuvieron diferentes cantidades de sal formada en las películas, con una tendencia a aumentar con la cantidad de DMAEMA injertada en la película y a disminuir con el aumento del injerto de 4VP.

Las condiciones para obtener la mayor cantidad de sal en la película fueron utilizando CHCl_3 como solvente, temperatura de 31°C , manteniendo durante una hora, el contacto entre el solvente, la sal y la película.

La caracterización de las películas muestra la formación de la sal en estas.

Glosario de términos

En este documento se utilizan algunas abreviaturas. A continuación se presenta el significado de estas:

✱ PP	Polipropileno
✱ DMAEMA	Dimetilaminoetilmetacrilato
✱ 4VP	4-Vinilpiridina
✱ IR	Infrarrojo
✱ DSC	Calorímetro diferencial de barrido (Differential scanning Calorimeter)
✱ MLP	Microscopio de luz polarizada
✱ CLP	Cristal líquido polimérico
✱ CLP's	Cristales líquidos poliméricos
✱ CLP-CP	Cristales líquidos poliméricos de cadena principal
✱ CLP-CL	Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral
✱ Decinil	Ácido p-1-decinil benzoico
✱ Octiloxi	Ácido octiloxi benzoico
✱ Hexil	Ácido hexil benzoico
✱ g	injerto (graft)
✱ T	Temperatura
✱ t	tiempo
✱ MeOH	Metanol
✱ CHCl ₃	Cloroformo
✱ ICN	Instituto de Ciencias Nucleares
✱ IIM	Instituto de Investigación en Materiales

PAGINACIÓN DISCONTINUA

CAPITULO I

Introducción

El campo de los polímeros es por demás uno de los que compete seriamente con los metales como Cobre, Hierro, Aluminio o las aleaciones que poseen propiedades útiles tales como la dureza, flexibilidad, resistencia, propiedades eléctricas como conductividad, propiedades ópticas, etc. (1)

La Química de Radiaciones estudia los efectos químicos y las modificaciones que inducen las radiaciones sobre diversos materiales tales como los polímeros (2). La química nuclear estudia la producción de elementos artificiales como el Co^{60} y el Cs^{137} los cuales son fuente de radiaciones ionizantes que permiten la síntesis de copolímeros de injerto sobre polímeros en estado sólido.

El método de injerto permite la síntesis de copolímeros con propiedades combinadas de ambos polímeros, mediante radiación ionizante que por otros métodos no sería posible alcanzar tales como hidrofiliidad, rugosidad, cristalinidad, conductividad, lubricidad y entrecruzamiento.(3)

Existe una clase de compuestos de gran interés, sobre todo en el caso de la optoelectrónica, que consiste en compuestos de grupos funcionales especiales, tales como cristales líquidos o bien, con propiedades de óptica no lineal, dispersos en una matriz polimérica.

Recientemente se han diseñado compuestos mesógenos a través de uniones no covalentes que facilitan el proceso de síntesis y su aplicación tecnológica, por medio de procesos de autoreconocimiento, es decir, mediante interacciones específicas entre el polímero y el compuesto mesógeno. Estas interacciones pueden ser iónicas, por transferencia de carga o mediante puentes de hidrógeno. Ésta última interacción, es una de las más importantes debido a su estabilidad y orientación.

El proceso de reconocimiento molecular a través de puentes de hidrógeno entre un grupo carboxílico y un grupo piridina, se ha utilizado para la formación de sistemas complejos de CLP's.

Aunque han sido preparados un gran número de cristales líquidos poliméricos (CLPs), utilizando diferentes métodos de síntesis para construir estructuras mesogénicas (con propiedades de cristal líquido), aún existe el problema de que estos sistema formados por uniones no covalentes, utilizando polímeros que contienen el grupo NH o el $-\text{COOH}$, son higroscópicos y con propiedades mecánicas débiles.

La obtención de un compuesto con grupos funcionales especiales y el polímero puede efectuarse por diferentes rutas:

- a) Mezcla del polímero o copolímero con el compuesto funcional
- b) El grupo funcional forma parte del polímero
- c) El grupo funcional está unido por enlaces iónicos (sal polimérica)

d) Injerto de un monómero hidrofílico que forma una sal con el grupo funcional, a un polímero hidrofóbico.

Se puede decir esto por el hecho de que las sales poliméricas estudiadas por diversos investigadores (que consisten en un polímero funcional hidrofílico y una molécula pequeña con propiedades de cristal líquido) tienen desventajas como la falta de resistencia mecánica, opacidad en las películas, higroscopicidad, etc.

Para resolver dicho problema se ha pensado, que, injertando tales materiales en filmes hidrofóbicos se mejorarían las propiedades de la película.

Los polímeros con grupos aminas, que son muy convenientes para formar sales poliméricas con halogenuros o ácidos, son muy higroscópicas y presentan problemas técnicos; dicho problema se disminuye o elimina con la formación de un copolímero en el que el otro componente sea hidrofóbico. Se ha estudiado el injerto de DMAEMA en Polietileno y Polipropileno, y la formación de sales con cristales líquidos en el primer caso.

En el presente trabajo se estudió el sistema formado por el injerto binario de DMAEMA y 4VP injertadas en polipropileno, formando uniones mediante interacciones de puente de hidrógeno con compuestos mesógenos (derivados de ácidos benzoicos), que presentan propiedades de cristal líquido.

Para corroborar la formación de la sal, las películas se caracterizan mediante IR, DSC y MLP.

CAPITULO II

OBJETIVOS

- **Formación de copolímero de injerto de un monómero hidrofílico con los grupos funcionales correspondientes en una película de polímero hidrofóbico (polipropileno) unido a un compuesto mesógeno**
- **Diseñar por medio no covalente, mediante interacciones específicas entre el polímero y el compuesto mesógeno, cristales líquidos poliméricos.**
- **Caracterizar los sistemas formados para corroborar la formación de las sales.**
- **Obtener las condiciones (T, disolvente, t y %g) con las cuales se forma la mayor cantidad de sal en las películas**

CAPITULO III**GENERALIDADES****Polímeros (9, 10)**

Un polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de bajo peso molecular es el monómero. El grado de polimerización es indicado por un numeral griego, según el número de unidades de monómero que contiene; así, se habla de dímeros, trímeros, tetrámero, pentámero y sucesivos. El término polímero designa una combinación de un número no especificado de unidades.

Si el número de unidades es muy grande, se usa también la expresión gran polímero o macromolécula. Un polímero no tiene la necesidad de constar de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todas la misma composición química y la misma estructura molecular. Hay polímeros naturales como ciertas proteínas globulares y polícarbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen todas el mismo peso molecular y la misma estructura molecular; pero la gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades monoméricas y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros. Estas variedades en general no suelen afectar a las propiedades del producto final, sin embargo, se ha descubierto que en ciertos casos hubo variaciones en copolímeros y ciertos polímeros cristalinos. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones. Algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. La lana, proteína del pelo de las ovejas, es otro ejemplo. El hule de los árboles de hevea y de los arbustos de Guayule, son también polímeros naturales importantes.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que se usan en la vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño pequeño son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.

Polimerización

Procesos de polimerización.(13)

Existen diversos procesos para unir moléculas pequeñas con otras para formar moléculas grandes. Su clasificación se basa en el mecanismo por el cual se unen estructuras monómeras o en las condiciones experimentales de reacción.

La polimerización puede efectuarse por distintos métodos, algunos mecanismos de polimerización son:

- *Polimerización por adición.*
 - Adición de moléculas pequeñas de un mismo tipo unas a otras por apertura del doble enlace sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización de tipo vinilo.).
 - Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras por apertura de un anillo sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización tipo epóxido.).
 - Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras por apertura de un doble enlace con eliminación de una parte de la molécula (polimerización alifática del tipo diazo.).
 - Adición de pequeñas moléculas unas a otras por ruptura del anillo con eliminación de una parte de la molécula (polimerización del tipo α -aminocarboxianhidro.).
 - Adición de birradicales formados por deshidrogenación (polimerización tipo *p*-xileno.).
- *Polimerización por condensación.*
 - Formación de poliésteres, poliamidas, polianhidros, etc., por eliminación de agua o alcoholes, con moléculas bifuncionales, como ácidos o glicoles, diaminas, diésteres entre otros (polimerización del tipo poliésteres y poliamidas.).
 - Formación de polihidrocarburos, por eliminación de halógenos o haluros de hidrógeno, con ayuda de catalizadores metálicos o de haluros metálicos (policondensación del tipo de Friedel-Crafts y Ullmann.).
 - Formación de polisulfuros o poli-polisulfuros, por eliminación de cloruro de sodio, con haluros bifuncionales de alquilo o arilo y sulfuros alcalinos o polisulfuros alcalinos o por oxidación de dimercaptanos (policondensación del tipo Thiokol.).

- *Polimerización en suspensión, emulsión y masa.*(22)

- *Polimerización en suspensión.*

En este caso el peróxido es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en agua, y como el monómero y polímero que se obtiene de él son insolubles en agua, se obtiene una suspensión. Para evitar que el polímero se aglomere en el reactor, se disuelve en el agua una pequeña cantidad de alcohol polivinílico, el cual cubre la superficie de las gotitas del polímero y evita que se peguen.

- *Polimerización en emulsión.*

La reacción se realiza también en agua, con peróxidos solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón.

En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas de un tamaño tan pequeño que ni con un microscopio pueden ser vistas. Estas microgotas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión. Posteriormente se lava, quedando siempre restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos.

- *Polimerización en masa.*

En este tipo de reacción, los únicos ingredientes son el monómero y el peróxido. El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con alcohol polivinílico. Sin embargo, debido al gran tamaño de sus partículas no se dispersa en los plastificantes y no se usa para plastisoles.

Pasos Comunes en una polimerización por adición mediante radicales libres.

a)Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ , ultravioleta y rayos X, algunas veces partículas α o β .

b)Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza-cabeza y cola-cola. En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable. En el

segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.

c) Terminación

Existen dos tipos la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

Homopolímeros y copolímeros.

Los materiales como el polietileno, el PVC, el polipropileno, y otros que contienen una sola unidad estructural, se llaman homopolímeros. Los homopolímeros, a demás, contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones.

Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final.

Evidentemente al variar la proporción de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida.

No solo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas.

Los copolímeros se pueden clasificar por el orden en que están situados dentro de la estructura del polímero.

Copolímeros estadísticos

Las unidades estructurales se disponen al azar una respecto de otras originando estructuras del tipo:



suelen designarse por la nomenclatura poli(A-co-B)

Copolímeros alternados

Las unidades estructurales se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero:



suelen designarse como poli(A-alt-B)

Copolímeros del bloque

Las unidades estructurales se disponen de modo secuencial agrupándose los monómeros A y B en secuencias homogéneas:



ó



Se designan como poli (A-b-B). Se pueden formar copolímeros compuestos por varios bloques de unidades monoméricas A ó B por lo que entonces se denominan dibloques, tribloques, tetrabloques, etc.

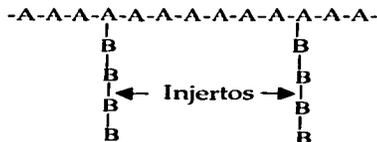
Esta puede considerarse como nomenclatura básica, existen sin embargo, numerosas variantes como pueden ser:



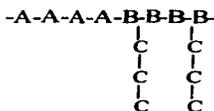
Copolímeros de injerto

Los copolímeros considerados anteriormente son lineales, también se pueden formar copolímeros ramificados mediante injerto cuyas estructuras pueden ser:

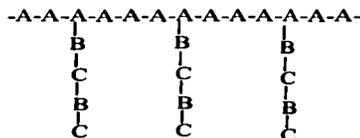
Cadena principal



Las ramificaciones pueden estar distribuidas estadísticamente o de manera regular a lo largo de la cadena principal, se designan como poli(A-g-B), donde g representa *graft* que significa injerto.



Poli [A-b-(B-g-C)]



Poli[A-g(B-alt-C)]

Justificación del uso del injerto mediante radiación

Los copolímeros de injerto pueden sintetizarse por diferente métodos, químicos, fotoquímicos y mediante radiación ionizante.

La radiación ha probado ser la más versátil, prácticamente se puede injertar lo que sea en lo que sea, lo que es imposible lograr por otros métodos.

Modificación de polímeros mediante radiación ionizante.

Las radiaciones emitidas por los núcleos atómicos pueden atravesar un cierto espesor de materia antes de perder totalmente su energía inicial. Como orden de magnitud y para un cuerpo sólido, este espesor se mide generalmente, en metros para los neutrones, en centímetros para los rayos γ , y en milímetros para las partículas β y en centésimas de milímetro para las partículas α y protones.

Este limitado poder de penetración es motivado por interacciones de la radiación con la materia que atraviesa. El carácter de tales interacciones depende del tipo de radiación y de su energía, así como de las propiedades físicas y químicas de la materia atravesada.

Dosimetría (17)

Con el propósito de determinar los cambios químicos y físicos que se llevan a cabo en un sistema expuesto a la radiación ionizante, es necesario conocer la magnitud de la dosis recibida por el sistema. Para esto, se han desarrollado diversos métodos de dosimetría, unos con carácter primario y otros con carácter secundario. Los métodos primarios o absolutos, emplean generalmente cámaras de ionización y calorímetros, y aunque determinan la energía absorbida de la radiación en el sistema, no son satisfactorios en la práctica para la diversidad de aplicaciones de la radiación ionizante, ya que su empleo está restringido a sistemas de naturaleza y geometría especiales, por ejemplo, para el caso de irradiación de sólidos y líquidos es necesario, si se emplea una cámara de ionización o un calorímetro, que el dosímetro y el sistema sean equivalentes con respecto a la radiación, que tengan la misma geometría y diseño, con el propósito de evitar los efectos geométricos de dispersión.

Existe la necesidad de conocer la dosis absorbida por el material al ser expuesto a la radiación ionizante, para ello, se han determinado una serie de unidades, de las cuales las principales son:

- Rad

El rad es la unidad para medir la energía absorbida por un cuerpo en un punto dado y en general, la dosis absorbida se define como:

$$D = \frac{\Delta E_D}{\Delta m}$$

En donde ΔE_D es la energía transmitida a la materia por las radiaciones ionizantes en un elemento de volumen cuya masa es Δm . En esta unidad se tiene la condición de que Δm debe ocupar un volumen muy pequeño en el medio que se considere, que el cociente entre la energía y la masa no se modifique por una disminución del mismo y, al mismo tiempo, tiene que ser suficientemente grande para que sea atravesado por muchas partículas y la energía absorbida en él tenga un valor estadístico aceptable.

Un rad equivale a una absorción de energía de 100 ergios por gramo.

- Curie

Un Curie es definido como 37 billones de desintegraciones por segundo. El curie fue originalmente una comparación de la actividad de una muestra comparada con la actividad de un gramo de radio, el tiempo fue medido como 37 billones de desintegraciones por segundo. Una muestra radiactiva que tiene una actividad de 74 billones de desintegraciones por segundo, tiene una actividad de 2 curies.

La abreviación del Curie es "Ci", las fracciones de los Ci, son muy utilizadas, los siguientes son ejemplos de ello:

- Picocuries (pCi) que es 1 millón de curies (1×10^{-12} Ci).
Los picocuries son utilizados para medir pequeñas cantidades de radiactividad en aire y en agua.
- Megacuries (MCi) son 1 millón de curies (1×10^6 Ci).
Megacuries son utilizados para la medición de pequeñas cantidades de radiactividad utilizadas para armas nucleares.
- También son utilizadas otras mediadas tales como los milicuries (mCi), o 1/1000 Ci y nanocuries (nCi), o 1 billón de curies son en ocasiones utilizados.

Dosímetro de Fricke (17)

La reacción involucrada en el dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a sal férrica, en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación.

Fricke propuso este sistema como un dosímetro para rayos X, él seleccionó una solución acuosa de ácido sulfúrico como el solvente a usar de manera que la respuesta debería ser la misma que la del tipo de aire en las cámaras de ionización, para un intervalo de energía de los rayos X.

Se han informado varios procedimientos para preparar la solución del dosímetro. Esta solución deberá ser estable por lo menos durante tres meses almacenada en botellas ámbar. Se adiciona cloruro a la solución para inhibir la oxidación de los iones ferrosos por impurezas orgánicas, esto es innecesario si el agua y los reactivos usados son purificados exhaustivamente. El agua destilada ordinaria, se

redestila junto con una solución alcalina de permanganato de potasio y una ácido de dicromato de potasio, esto es con el objeto de reducir la cantidad de impurezas orgánicas presentes.

El método más común para medir el ión férrico formado es por análisis espectrofotométrico comparando la densidad óptica de las soluciones irradiadas y sin irradiar a una longitud de onda donde los iones férricos muestran un máximo de absorción (304 $m\mu$)

El rendimiento del dosímetro no se ve afectado por la temperatura durante la irradiación en el intervalo de 0 a 65 °C. Incrementando la temperatura de la solución disminuirá su densidad, teniéndose una pérdida en la energía absorbida por unidad de volumen, pero no afecta la energía absorbida por gramo, en lo cual se basa la dosis absorbida.

En común con otros dosímetros, líquidos, el dosímetro de sulfato ferroso tiene la ventaja que puede irradiarse en un contenedor de cualquier tamaño, pudiéndose duplicar las características de las muestras por irradiar.

Si se deja reposar la solución irradiada, el peróxido de hidrógeno formado, oxidará los iones ferrosos, dando el rendimiento normal de ión férrico.

Reticulación y degradación (18)

Método de reticulación de dos polímeros

Se realiza la irradiación de una mezcla o solución de 2 polímeros, P_A y P_B , dando como resultado un entrecruzamiento, esto es, la formación del copolímero P_A-P_B entrecruzado.

En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra. Por ejemplo, el óxido de polifenilo tiene excelente resistencia térmica pero es muy difícil procesarlo. El poliestireno tiene justamente las propiedades contrarias, de manera que al mezclarlos se gana en facilidad de procesamiento, aunque resulte un material que no resistirá temperaturas muy altas. Sin embargo en este caso hay un efecto sinérgico, en el sentido en que la resistencia mecánica es mejor en algunos aspectos que a la de cualquiera de los dos polímeros. Esto no es frecuente, porque puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad entre los dos polímeros y por regla general no la hay, así que en la mayoría de los casos debe agregarse un tercer ingrediente para compatibilizar la mezcla. Lo que se emplea casi siempre es un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los dos polímeros.

Pequeños cambios químicos producidos por radiación pueden producir grandes cambios en las propiedades física en los polímeros.

La efectividad de la radiación para la modificación de los polímeros es influenciada básicamente por la presencia de oxígeno o aditivos, tipo de radiación utilizada, grado de cristalinidad del polímero y el solvente presente.

Charlesby y Lawton observaron que el entrecruzamiento o la degradación en los polímeros, depende de su naturaleza química. Ambos procesos se realizan simultáneamente, aunque siempre hay uno predominante, para el caso del polipropileno, el entrecruzamiento es el dominante. Aunque es posible que un cambio en las condiciones de irradiación varíen el comportamiento de los materiales, es decir que cambien de un predominio de entrecruzamiento a uno de degradación.

El resultado del entrecruzamiento es que el peso molecular del polímero incrementa con el aumento de la dosis mientras que redes tridimensionales son formadas cuando cada cadena polimérica es ligada a otra cadena el promedio.

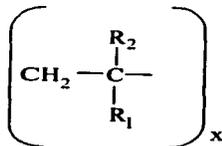
Esta acción esquemáticamente se representa:



La estructura final representa un polímero que no se fundirá a menos que la temperatura se aumente considerablemente sobre la temperatura normal de fusión (y posiblemente ni si quiera sobre de esta, depende de la dosis de irradiación). Un polímero entrecruzado se disolverá parcialmente en uno de sus solventes usuales. Si se trata de disolver, una fracción de gel hinchado con el disolvente, quedará como residuo insoluble, esta fracción aumentará con la dosis de irradiación). Cuando la degradación predomina, en un polímero irradiado, el peso molecular disminuye con el aumento de la dosis de irradiación. El producto final en algunos casos puede ser un líquido de bajo peso molecular. La reacción puede ser vista como sigue.



Muchas teorías han sido buscadas para explicar porque la predominación de la degradación en unos caso y la del entrecruzamiento en otros. Se ha observado que los polímeros con degradación son, predominantemente, aquellos que tienen la siguiente estructura:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La explicación es que R_1 y R_2 producen una tensión estérica, que debilita los enlaces de la cadena principal. Aunque también muchos de los polímeros en los que la degradación predomina, tienen bajos calores de polimerización, que se correlaciona con la tendencia a formar a su monómero durante la pirolisis y a ir hacia la degradación durante la irradiación.

Charlesby (18) sugiere que la secuencia del entrecruzamiento es de la siguiente forma:

- ⇒ Un radical del polímero y un átomo de hidrógeno son formados
- ⇒ Una fracción de los átomos de hidrógeno se ocupan para seguir formando radicales de polímeros secundarios.
- ⇒ Los radicales de los polímeros se combinan fácilmente, con la contribución de catalizadores.
- ⇒ Si el hidrógeno no es utilizado en las primeras colisiones, se separa para finalizar la degradación o liberar otro hidrógeno para continuar con esta.

Existen otros efectos químicos en la radiación de los polímeros hablando sobre entrecruzamiento y degradación, tales como la saturación del producto, la formación del color, y el aumento de los gases tales como hidrógeno, metano, etanos, monóxido y dióxido de carbono. Los polímeros cristalinos pierden una parte de su cristalinidad.

Tipos de entrecruzamiento

Los polímeros entrecruzados se pueden clasificar de la siguiente manera:

- ☛ Entrecruzamiento A/B : La unión entre el polímero A y el B también llamado interentrecruzamiento
- ☛ Entrecruzamiento A/A: La unión del polímero A, a sí mismo
- ☛ Entrecruzamiento A/M/A: La unión del polímero A, a sí mismo debida a la adición del monómero M u otra molécula orgánica pequeña
- ☛ Entrecruzamiento A/I/A: El caso en el que el polímero A aparece unido a sí mismo por la adición de pequeñas partículas de materiales inorgánicos, tales como metales , SiO_2 , vidrio, etc.

Injerto

Existen varios métodos de formación de copolímeros de injerto mediante radiación, formando sitios activos en la matriz polimérica

1. Método directo

En ésta técnica el monómero (el cual puede ser un gas o vapor, un líquido, una solución), es irradiado mientras esta en contacto con el polímero, en aire, o en una atmósfera inerte. El polímero es generalmente irradiado en contacto con un exceso de monómero, pero pueden tenerse variaciones, como por ejemplo, impregnarse anticipadamente con el monómero.

En la polimerización de injerto por radicales, la irradiación produce macrorradicales, P_B , en el polímero P_A y este inicia la polimerización del monómero (B), lo cual da el polímero de injerto PA-PB. La irradiación también genera radicales B, lo cual inicia una polimerización dando como resultado el homopolímero, -B-B-B-B-; con un peso molecular bajo, formando radicales por radiólisis del polímero, esto también puede iniciar una homopolimerización.

En el caso de la radiación sensible al monómero, la homopolimerización procede en forma importante.

Cuando se realizan injertos por método directo, se presenta la homopolimerización, que es una de las principales desventajas de este método. El homopolímero generalmente es un subproducto indeseable, y las diferentes técnicas usualmente reducen o eliminan la formación del homopolímero.

El injerto predomina si el rendimiento de los radicales del monómero es considerablemente más bajo que el rendimiento de la matriz polimérica.

Un injerto también predomina si el polímero es tratado antes de ser irradiado, con una solución de monómero en una radiación sensible al solvente.

La formación del homopolímero durante el injerto puede ser reducida añadiendo un inhibidor al monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero incapaz de penetrar en el polímero.

En el caso donde la energía de activación por la homopolimerización es mayor que la energía de activación por el injerto, la homopolimerización puede ser suprimida si el injerto es llevado a una temperatura lo suficientemente baja. Por ejemplo, ha sido demostrado que la homopolimerización no ocurre cuando la vinil fluoridina es injertado en politetrafluoroetileno si la irradiación es llevada a -78°C . En éste caso la energía de activación por la homopolimerización y el injerto es 25.5 12.6 KJ/mol, respectivamente. La terminación de la reacción de la cadena de homopolimerización es bimolecular (la razón de terminación es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis); mientras la terminación del proceso de injerto es unimolecular (proporcional a la razón de dosis); la terminación unimolecular es característica al injerto.

2. Método de Preirradiación no oxidativa

En éste método la matriz polimérica primero es irradiada en ausencia de aire. Posteriormente el monómero, o una solución de este se pone en contacto con el polímero irradiado, el sistema es calentado y el injerto se produce.

Injertando por éste medio, los macrorradicales son atrapados por el polímero irradiado y la homopolimerización no ocurre. Mientras la ausencia de la homopolimerización es una ventaja, la desventaja de éste método es la posible degradación de la matriz polimérica, con la dependencia significativa de la temperatura, la dependencia de la cristalinidad del polímero (la concentración de los macrorradicales atrapados, es generalmente mayor en la cristalinidad, que en los polímeros amorfos), y comparablemente existe una disminución del injerto.

La técnica de preirradiación no oxidativa puede ser usada para el injerto de monómeros en materiales inorgánicos injertados en polímeros. Sin embargo el rendimiento de los radicales es bajo, mientras los enlaces entre el sustrato y el polímero injertado son débiles.

3. Método de Preirradiación oxidativa

Esta técnica también involucra preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno que también forma macrorradicales, los cuales son convertidos a peróxidos e hidroperóxidos.

Cuando el polímero es irradiado y se calienta en presencia del monómero (pero en ausencia de aire), el peróxido (AO_2A) e hidroperóxido se descomponen, dando radicales ($\text{AO}\cdot$) que sirven como sitios activos para la polimerización de injerto.

Los peróxidos e hidroperóxidos pueden también iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a luz ultravioleta.

Una ventaja del método de peróxidos es que se puede almacenar el polímero por un tiempo considerable antes de injertar.

La desventaja de las técnicas de peróxidos son los radicales del hidroxilo (OH), ya que inducen la homopolimerización del monómero.

Esto puede evitarse añadiendo un metal de transición que suprima la formación de radicales hidroxilo.

Propiedades térmicas de los polímeros.

A temperaturas altas, los polímeros se vuelven líquidos muy viscosos en los que las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. A temperaturas muy bajas, el mismo polímero se observa un sólido duro, rígido y frágil.

El polímero puede solidificarse formando un sólido amorfo o uno cristalino. Como se sabe los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.

Los polímeros completamente amorfos, a temperaturas altas están en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelven cada vez más elásticos hasta que se llega a la *temperatura de transición vítrea*, T_g . Por debajo de la T_g se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a T_g , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve *vítreo*, es decir frágil, porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas.

Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros. En cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares o polarizables, tienen de por sí tan baja movilidad que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas.

En un polímero semicristalino existen dos transiciones:

1. Cuando se funde el polímero (T_m).
2. Cuando el material elástico resultante se vuelve vítreo (T_g).

Entre T_m y T_g , los cristalitas están embebidos en una matriz más o menos elástica y el material es correoso, pero abajo de T_g los cristales están dispersos en una matriz frágil.

Las propiedades mecánicas de los polímeros también cambian con la temperatura y en la gráfica del módulo de elasticidad con la temperatura se aprecian las mismas transiciones.

Abajo de T_g , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los 10^6 psi. La única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares. Esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada.

A temperaturas superiores a T_g , la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición. La aplicación del esfuerzo tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que tiendan a hacer trabajo. Por ejemplo, un esfuerzo de tensión extiende a las moléculas y las orienta en la dirección del esfuerzo aplicado porque así se produce una elongación de la muestra.

Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a T_g , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas.

Entre T_g y T_m , el material es como un hule porque las cadenas están enmarañadas y eso dificulta su movimiento.

A temperaturas cercanas o mayores a T_m , las cadenas poliméricas ya se deslizan y separan causando flujo viscoso irreversible. El material se comporta como un líquido muy viscoso.

Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. La mayor resistencia o mayor módulo se debe al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas. En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menos y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente.

Factores cinéticos que controlan la cristalización.

La velocidad de cristalización de los polímeros depende de factores cinético que afectan la capacidad de los segmentos de cadena, para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina.

Esos factores son:

1. Flexibilidad de las moléculas.
2. Condiciones de la cristalización.

Para que un polímero cristalice, sus moléculas deben tener suficiente elasticidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización.

Uno de los polímeros con cadenas más flexibles es el polietileno, cuyos segmentos *giran* fácilmente y eso explica la gran tendencia a cristalizar.

Cuando los átomos de carbono giran, llegan a quedar *eclipsados* y en esa posición, la repulsión entre ellos es máxima.

Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos y mayor es su polaridad, más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y *menos flexible* es la molécula.

Las estructuras químicas que influyen sobre las cadenas poliméricas son:

- Enlaces dobles

Los enlaces unidos por la doble ligadura no pueden girar, pero en cambio los segmentos de cadena que le siguen gozan de gran movilidad, precisamente porque los carbonos del doble enlace tienen un sustituyente menos, que si se trata de enlaces sencillos.

- Grupos aromáticos

Los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y a veces evitan la cristalización y en otros casos la reducen, por lo que son amorfos, esto no necesariamente es un defecto. Cuando se desea transparencia en un polímero, se selecciona uno amorfo

- Heteroátomos en el esqueleto

Heteroátomos son los átomos que no son de carbono. Las cadenas son muy flexibles, porque los heteroátomos no tienen sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos que le siguen.

- Grupos alquílicos.

Los grupos metílicos del propileno, estorban mucho para el giro de los segmentos y obligan a la molécula a tomar una forma helicoidal, en la que se minimizan las interacciones de estos grupos metilos con otros átomos de la molécula de polipropileno. Sin embargo, esto no impide la cristalización del polipropileno cuando se trata del isotáctico o del sindiotáctico. La consecuencia es una densidad muy baja por el espacio libre que queda dentro de la hélice.

Cristales líquidos (CL's)(5, 6,7)

La persona a la cual generalmente se le da el crédito por el descubrimiento de los cristales líquidos un botánico austriaco llamado Friedrich Reinitzer. En 1888, cuando Reinitzer observaba la fusión de una sustancia orgánica relacionada con el colesterol, él describió que esta poseía dos puntos de fusión, uno en el cual se observaba un líquido turbio y otro donde este cambiaba a un líquido claro.

Los Cristales líquidos son compuestos que contienen propiedades intermedias entre el estado sólido y líquido; varios sistemas biológicos exhiben propiedades de cristal líquido como la retina del ojo humano o los tejidos y músculos del hombre; un ejemplo tecnológico, que explica claramente que son y para que se utilizan los cristales líquidos son las imágenes digitales que aparecen en las pantallas de televisión, computadoras, calculadoras, relojes digitales, etc.

Lo que hace a un cristal líquido diferente de los líquidos ordinarios es la forma de sus moléculas: ellas son largas y delgadas. Aún si la *posición* de las moléculas es aleatoria, su *orientación* puede ser alineada, unas con otras en un patrón regular y eso es lo que crea la estructura ordenada de un cristal líquido.

Las moléculas de un cristal líquido pueden desplazarse unas respecto a otras con bastante facilidad, de forma semejante a las de un líquido. Sin embargo, todas las moléculas de un cristal líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un cristal sólido. Los cristales líquidos sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado intervalo de temperaturas y presiones.

A temperaturas lo bastante altas o presiones lo bastante bajas, el orden de la orientación da paso a las rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es lo bastante baja o la presión es lo bastante alta, las moléculas de un cristal líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad, y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.

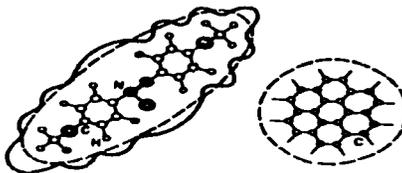
Un cristal líquido fluye, se escurre y toma la forma del recipiente que lo contiene, de la misma manera que lo hace un líquido ordinario como, por ejemplo, el agua. Pero a diferencia de ésta, cuyas moléculas son relativamente simples y prácticamente esféricas, las moléculas de un cristal líquido son, por lo general, o muy alargadas en forma de barra o planadas en forma de disco (Figura).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las moléculas de cristal líquido tienen forma de barras o discos.

Esta asimetría molecular tiene una consecuencia muy importante, los átomos dentro de la molécula se sitúan preferentemente a lo largo del eje de la molécula o bien en el plano definido por la molécula misma, dando lugar a una estructura molecular complicada.



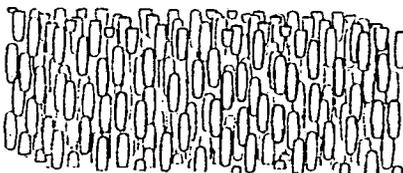
Nubes electrónicas: los enlaces entre los átomos producen una distribución de carga complicada en las moléculas.

Entre las muchas clases de cristal líquido están las fases nemática, colestérica y las distintas fases esmécticas, caracterizadas por una determinada colocación de las moléculas. Muchas veces es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico que cambia la orientación de sus moléculas. Por ejemplo, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de ser claros a ser opacos, o adquieren la capacidad de girar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, ordenadores o computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas de cristal líquido son más nítidas, y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas como los diodos de emisión de luz.

De acuerdo con el tipo de arreglos moleculares que pueden formar, Friedel (1922) clasificó los cristales líquidos en tres grandes clases:

➤ **Nemáticos**

La fase nemática exhibe orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él.



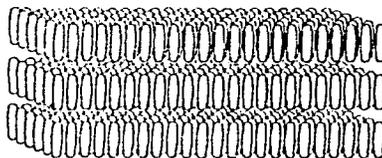
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La fase nemática exhibe orden de orientación, pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.

Respecto a la posición de sus centros de masa, un nemático se comporta como un líquido ordinario y sus moléculas se mueven caóticamente. En cambio difiere totalmente de un líquido ordinario en que sus moléculas se orientan y al moverse mantienen sus ejes paralelos a una dirección común. Es preciso señalar que, por supuesto, este orden nunca es perfecto, sólo ocurre a temperaturas moderadas cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir totalmente este orden de orientación. Recordemos que ya desde las primeras observaciones de Reinitzer sabemos que al calentar un cristal líquido éste se convierte en un líquido ordinario. También es importante mencionar que, además de la temperatura, otras propiedades, como la densidad, son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido cristalina que puede formarse. En efecto, cuando el número de moléculas por unidad de volumen es elevado, o sea, cuando la densidad es grande, las moléculas están más cerca unas de otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo cual favorece la aparición de orden tanto de orientación como de posición en el cristal líquido. Sin embargo, estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación los cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo que flotan verticalmente o que se adhieren a la superficie del recipiente. Precisamente esta característica fue el origen del nombre *nemático* que en griego significa hilo.

➤ Esméticos

En contraste con los nemáticos, que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esméticos constituyen la fase más ordenada. Tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, como las hojas de un libro pero con sus ejes moleculares perpendiculares a estos planos y paralelos entre sí. Éste es, por ejemplo, el arreglo de las moléculas en las capas superficiales de una pompa de jabón y es el que le proporciona la cohesión necesaria para formarse. De hecho, esmético se deriva del vocablo griego que designa una sustancia de propiedades similares al jabón. Como en los nemáticos, las moléculas de esmético también pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en que se encuentran. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden de posición de sus centros de masa. En el caso más ordenado se produce un arreglo regular muy parecido al de la red de un sólido, en el que hay orden y repetición en cada dirección (Figura).

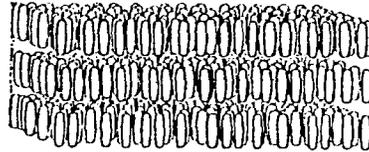


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un cristal esmético con orden de orientación de los ejes moleculares y orden en la posición de sus centros de masa.

En cambio, en el arreglo más desordenado los centros de masa moleculares se mueven caóticamente en cada plano, de modo que en este caso el esmétrico es nemático por planos (Figura).

Debe enfatizarse, sin embargo, que en cualquier caso el esmétrico es siempre fluido y las diferentes capas se deslizan, en mayor o menor grado, unas sobre otras.

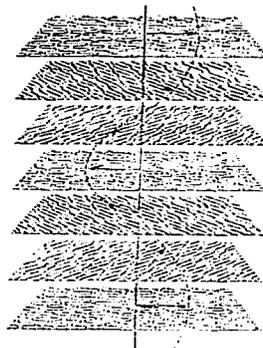


Capas de esmétrico en las que no existe orden de posición. Se comportan como nemáticas en cada plano.

La tercera clase de cristales líquidos posee una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol y por esta razón se le llama colestérica.

➤ **Colestérica**

Como en los esmétricos, las moléculas de colestérico también pueden acomodarse en capas superpuestas, pero con una diferencia crucial: los ejes moleculares se orientan en una dirección paralela al plano mismo de las capas. Más aún, esta dirección cambia ligeramente de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, y en consecuencia el eje de orientación, al pasar de un plano a otro, describe una trayectoria en forma de hélice, como se indica en la figura.

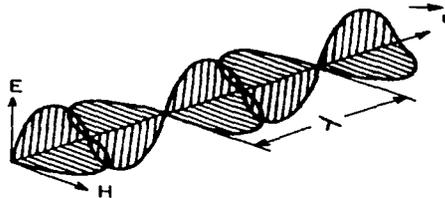


La dirección de orientación molecular en cada plano de colestérico describe una trayectoria helicoidal (línea discontinua).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La arquitectura molecular de los cristales líquidos favorece, a temperaturas y densidades moderadas, la aparición de una dirección especial a lo largo de la cual se orientan las moléculas alargadas y perpendicularmente a ella en las moléculas en forma de disco. La peculiaridad de este tipo de materiales es que la existencia de una dirección preferida afecta el comportamiento de los rayos luminosos en el material cambiando su intensidad, color y dirección de propagación. Por esta razón a esta dirección especial se le llama el eje óptico del material y es la causa de muchos fenómenos ópticos importantes. Es necesario subrayar aquí que la existencia del eje óptico es un fenómeno colectivo que se da en forma espontánea en los cristales líquidos. Así, por ejemplo, si un rayo de luz blanca incide sobre el cristal líquido formando un ángulo con el eje óptico puede transformarse en luz de color al transmitirse a través del líquido pues la velocidad de la luz en el fluido depende de la dirección de propagación respecto al *eje óptico*. Pero, además de este cambio en el color, también puede ocurrir que el rayo saliente se divida en dos rayos luminosos cuyas intensidades relativas varíen dependiendo de la dirección del rayo incidente con el eje óptico. A este fenómeno se le llama *birrefringencia*.

Por otra parte, es bien conocido que los cristales sólidos con ejes ópticos se usan en múltiples aplicaciones tecnológicas en las que es necesario dirigir los rayos luminosos en forma rápida y precisa. Una aplicación muy conocida es la de los polaroides o polarizadores, que sólo transmiten algunos de los rayos luminosos que inciden sobre ellos y que se usan ampliamente en la fotografía en colores o para fabricar lentes que protejan los ojos de la luz deslumbradora del Sol. Para entender mejor la función de un polarizador recordemos que cada onda electromagnética emitida por un sistema particular de cargas en movimiento, consta de un campo eléctrico E y un campo magnético H que oscilan transversalmente a la dirección de propagación de la onda como en la siguiente figura.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Onda electromagnética propagándose en la dirección de u . λ es la longitud de onda.

Aunque en cada onda el campo eléctrico está orientado de modo preciso, en un rayo de luz compuesto de muchas ondas emitidas por diferentes sistemas de cargas a diferentes tiempos, no hay en general una dirección "polarización" bien

determinada del campo eléctrico total. Cuando esto ocurre se dice que la luz es natural o no polarizada.

Los polarizadores permiten, precisamente, convertir la luz natural en polarizada al eliminar del rayo de luz todas aquellas ondas cuya polarización no sea la requerida. Ya que los cristales líquidos poseen eje óptico no es de extrañar que también exhiban muchos de estos fenómenos, los cuales son totalmente insólitos en los líquidos ordinarios. Sin embargo, a diferencia de los cristales sólidos los cristales líquidos presentan una ventaja enorme: debido a la relativa debilidad de las fuerzas de interacción molecular, la orientación del eje óptico se puede variar con mayor facilidad. Existen diversos métodos para "manejar" el eje óptico de un cristal líquido, todos ellos basados en la enorme capacidad de estos sistemas para responder a la acción de campos externos.

Algunos cristales líquidos reflejan las distintas longitudes de onda de la luz según la orientación de sus moléculas. Ésta, a su vez, depende de la temperatura. Estos cristales líquidos se emplean en algunos termómetros que muestran diferentes colores según la temperatura de la sustancia que está en contacto con el cristal líquido.

Los cristales líquidos, según sus propiedades, se clasifican en liotrópicos y termotrópicos:

- **Cristales líquidos termotrópicos**
En estos compuestos las propiedades están en función de la temperatura. Pueden formar *fases nemáticas*, en las que las moléculas están alineadas paralelamente entre sí, a lo largo de sus ejes. *Fases esmécticas*, en las cuales se muestra un mayor grado de orden (bi o tridimensional) que asemeja más a cristales sólidos, estas fases son generalmente más viscosas que las nemáticas. *Fases discóticas*, en las cuales las moléculas tienen un arreglo a lo largo del eje en el plano de la capa y paralelamente de cada una. El eje alineado de cada capa esta rotado por un pequeño ángulo con respecto a la capa adyacente.
- **Cristales líquidos liotrópicos.**
Estos compuestos presentan la propiedad e cristal líquido en función de la concentración y tipo de disolvente. Con estos se pueden formar *fases hexagonales*, que constituyen agregados cilíndricos de moléculas de surfactante empacadas con geometría hexagonal, *fases laminares*, en las que el agua se encuentra entre bicapas de moléculas anfifílicas y *fases cúbicas* en las que las moléculas de surfactante se agregan en esferas, que a su vez se empacan en una red cúbica centrada en el cuerpo.

Cristales líquidos poliméricos (CLP's)

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

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

- ⌘ Los Cristales líquidos poliméricos de cadena principal (CLP-CP) son formados cuando el mesógeno es parte misma de la cadena principal del polímero



CLP-CP

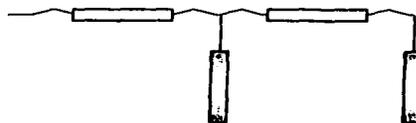
- ⌘ Los Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLP-CL) son formados cuando los mesógenos son conectados con cadenas laterales al polímero, por un "puente" flexible, llamado espaciador



CLP-CL

- ⌘ Los Cristales líquidos poliméricos combinados, como su nombre lo dice, combinan las características de los CLP-CP y CLP-CL. Las unidades mesogénicas de cadena lateral pueden estar unidas a la cadena principal mesogénica de dos formas básicamente:

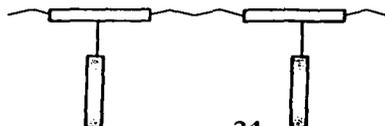
- ⌘ Por medio de una unidad enlazante:



— Mesógeno

— Polímero (y/o conector)

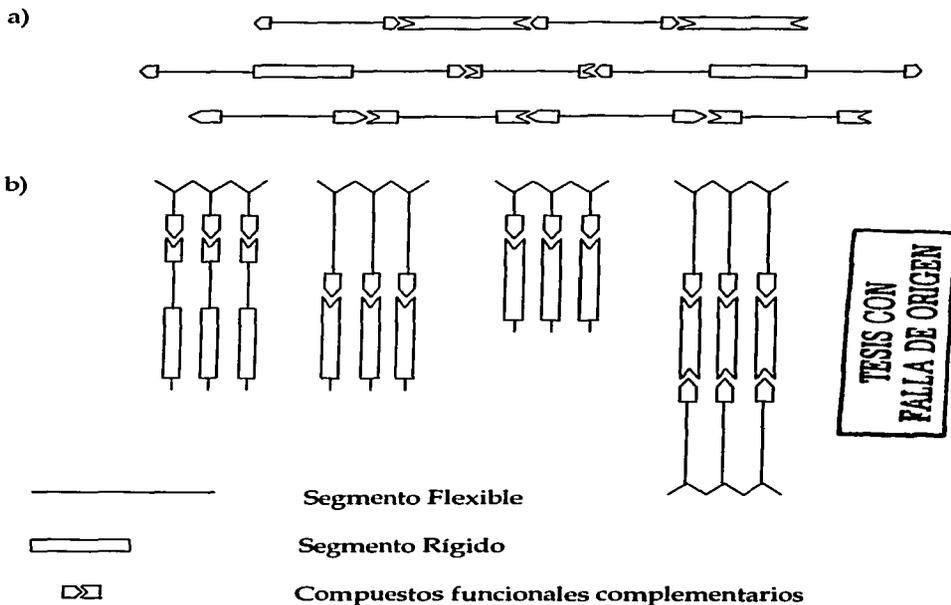
- ⌘ Por medio de una unidad mesogénica:



Otro factor que influye en el comportamiento de los polímeros, es la presencia de espaciadores flexibles largos, un peso molecular bajo y una alternación regular de unidades rígidas y flexibles a lo largo de la cadena principal.

Cristales líquidos poliméricos vía no-covalente(14)

Los cristales líquidos poliméricos son tradicionalmente formados utilizando enlaces covalentes en sus estructuras. Últimamente, ha sido demostrado que los enlaces no-covalentes pueden también ser utilizados para la construcción de estos. Entre ellos están, puentes de hidrógeno, interacciones iónicas, complejos coordinados, interacciones de transferencia de carga y otros efectos donador-aceptor. Una gran variedad de diseños moleculares que incorporan el enlace no-covalente son esquematizados de la siguiente manera, esto es para lo CLP's que presentan mesógenos termotrópicos longitudinales y ramificados.

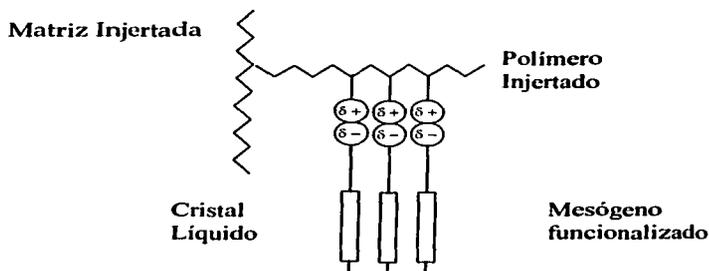


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Diseños esquemáticos de CLP's con enlaces no-covalentes tipo:

- a) Longitudinal y
- b) Ramificados

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



Las uniones no-covalentes juegan una parte importante en los CLP's, ya que pueden inducir mesomorfismo. Se ha demostrado que las uniones no covalentes presenta ventajas en la construcción molecular de los CLP's.

Se puede clasificar a los CLP's no covalentes dentro de la química supramolecular, en donde en forma separada el polímero y el compuesto de bajo peso molecular (compuesto mesógeno) no exhiben propiedades de cristal líquido, pero si las presentan una vez unidos.

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

Fases líquido-cristalinas en CLP

Los CLP's exhiben las mismas fases líquido cristalinas y mesofases exhibidas por los mesógenos de baja masa molar.

Los CLP-CP, a diferencia de mesógenos de baja masa molar, son compuestos de unidades de cadena que varían de tamaño. Esta diferencia de tamaño en las cadenas permite un amplio intervalo de fusión en la fase líquido-cristalina y un amplio intervalo en el cual, el polímero se aclarara a un líquido isotrópico. Por eso, las regiones bifásicas (fases líquido-cristalina) se encuentran en un amplio intervalo de temperaturas. En estos compuestos se han encontrado fases líquido cristalina nemáticas y esmécticas. Los polímeros rígidos de diferentes tamaños de cadena, tienen difícil empaquetamiento en forma de capas y usualmente exhiben una

fase nemática. Los polímeros con unidades flexibles entre las moléculas mesogénicas pueden arreglarse fácilmente en forma de capas. Estos espaciadores flexibles juegan el mismo papel de las cadenas terminales en los cristales líquidos de baja masa molar, así, las unidades espaciadoras más largas, provocan la tendencia esméctica. Los CLP-CP tienden a ser cristalinos con muy altos puntos de fusión.

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

La identificación de las mesofases generadas por los polímeros resulta más difícil que para materiales de baja masa molar.

Aplicaciones de los cristales líquidos (CL) (15)

Actualmente existen numerosas aplicaciones de los cristales líquidos poliméricos en la vida diaria:

- Para pantallas ("displays") son utilizados los CL termotrópicos de bajo peso molecular
- Debido a su tiempo de respuesta más lento que los CL termotrópicos, los CLP's no tienen gran éxito en las pantallas, aunque son útiles en aquellas en que el tiempo de respuesta no es crítico, tal como el almacenamiento de información óptica, la cual se ha explorado ampliamente aunque no se ha comercializado.
- Cuando se forman copolímeros con un polímero amorfo y uno cristalino, los polímeros generalmente incompatibles, se obtienen macromoléculas en

- las cuales los cristales líquidos actúan como el enlace entre estos dos materiales distintos, además de orientar las moléculas en todo el sistema.
- Entre sus aplicaciones se encuentra modular o controlar el flujo en algún proceso.

Todos los CL termotrópicos son fusibles y por lo tanto comercialmente procesables, tienen varias características en común tales como:

- ❖ Módulo de tensión y de flexibilidad decrece mientras la temperatura aumenta.
- ❖ Mientras mayor es el punto de fusión del polímero mayor es el intervalo de temperatura donde las propiedades se mantienen útiles.

La utilidad de los CLP's depende de la habilidad de orientación de sus cadenas. Aún cuando las cadenas del polímero en la mesofase están ya ordenadas, estos materiales pueden solidificarse con un cierto orden en sus cadenas poliméricas. Este hecho permite una de las más importantes aplicaciones de los CLP's: las fibras de ultra alta dureza. El mejor ejemplo es el Kevlar, que es una fibra formada a partir de la fase de cristal líquido de una poliamida. Es una fibra con una fuerza a la tensión 30 veces mayor a la del nylon.

Por otro lado, los CL's y los CLP's responden a campos eléctricos y magnéticos, los cuales implica que pueden ser utilizados por ejemplo, como pantallas de computadoras, equipos electrónicos, etc. Un campo eléctrico o magnético puede orientar a un CL cambiando sus características ópticas.

La mayoría de los CL son relativamente baratos, estables y lo más importante es que pueden fabricarse fácilmente en películas delgadas. Las fibras de alta dureza y las pantallas electro ópticas son dos importantes áreas de la tecnología moderna. Por otro lado, la influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas es muy importante en los CL. La estabilidad térmica de los CL's, generalmente, muy grande. Las fibras de CLP's potencialmente comerciales tienen puntos de fusión que abarcan un intervalo de entre 280 y 400 °C. Estos valores están acompañados de una retención útil de las propiedades mecánicas. Además de la estabilidad térmica de las fibras de CLP's, tienen densidades bajas, menores incluso al vidrio y a algunos metales; esto se traduce en materiales ligeros pero sumamente fuertes que pueden ser utilizados en aplicaciones de naves aéreas o espaciales.

La cristalinidad líquida en combinación con propiedades eléctricas puede lograrse en sólidos orgánicos y en polímeros, por lo que esto permite obtener materiales poliméricos que tienen aplicaciones ópticas no lineales de segundo y tercer orden.

Hay varios polímeros convencionales que se emplean por sus fenómenos óptico-eléctricos. Estos materiales pueden presentar propiedades ópticas no lineales (NLO) (8). Los compuestos orgánicos que tienen sistemas conjugados con una alta polarización son susceptibles de presentar NLO. En general, las propiedades de los CL's dependen de su forma física final y del modo en que son procesados. Su futuro comercial y su disponibilidad esta íntimamente ligados a su bajo costo.

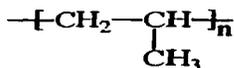
Enlaces no covalentes

En realidad, hay dos tipos de enlaces covalente. La molécula H_2 es un buen ejemplo del primer tipo de enlace covalente el enlace no polar. Ya que ambos átomos en la molécula H_2 tienen una igual atracción (o afinidad) hacia los electrones, los electrones que se enlazan son igualmente compartidos por los dos átomos, y se forma un enlace covalente no polar o puente de hidrógeno. Siempre que dos átomos del mismo elemento se enlazan, se forma un enlace no polar.

Un enlace polar se forma cuando los electrones son desigualmente compartidos entre dos átomos. Los enlaces polares covalentes ocurren porque un átomo tiene una mayor afinidad hacia los electrones que el otro (sin embargo, no tanta como para empujar completamente los electrones y formar un ión). En un enlace polar covalente, los electrones que se enlazan pasarán un mayor tiempo alrededor del átomo que tiene la mayor afinidad hacia los electrones. Un buen ejemplo del enlace polar covalente es el enlace hidrógeno - oxígeno en la molécula de agua.

Polipropileno (PP)

El polipropileno es un polímero versátil es un material puede ser usado en circuitos eléctricos y electrónicos, como plástico y como fibra. Como plástico se utiliza para hacer cosas como envases para alimentos capaces de ser lavados en un lavaplatos, en moldeados por inyección y tiene una amplia utilización en automóviles y herramientas. Esto es factible porque no funde por debajo de $160^\circ C$. Como fibra, el polipropileno se utiliza para hacer alfombras de interior y exterior, la clase que se encuentra siempre alrededor de las piscinas y las canchas de mini-golf. Funciona bien para alfombras al aire libre porque es sencillo hacer polipropileno de colores y porque el polipropileno, a diferencia del nylon, no absorbe el agua.



El termino tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.

El mejor ejemplo es el polipropileno, que antes de 1955 no tenía ninguna utilidad por ser atáctico. En ese año, Giulio Natta en Milán, utilizó para hacer polipropileno, los catalizadores que Karl Ziegler había desarrollado para el polietileno. Esos catalizadores, hechos a base de cloruro de titanio y tri-alquil-aluminio, acomodan a los monómeros de tal manera que todos los grupos metilos quedan colocados del mismo lado en la cadena.

En esta forma, Natta creó el polipropileno *isotáctico*, que tiene excelentes propiedades mecánicas. Hasta ese momento, con los procedimientos

convencionales, sólo se había podido hacer polímeros *atácticos*, sin regularidad estructural.

El polipropileno atáctico es un material ceroso, con pésimas propiedades mecánicas.

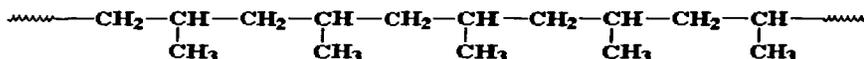
Otros catalizadores permiten colocar los grupos alternadamente, formando polímeros que se llaman sindiotácticos, los cuales, como los isotácticos, tienen muy buenas propiedades.

Estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede hacer a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metallocenos.

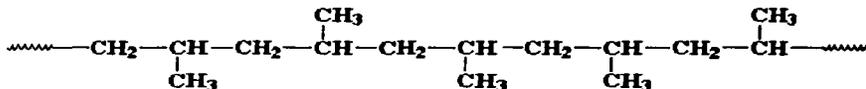
El polipropileno se clasifica de la siguiente manera:

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ❖ Por materias primas: <ul style="list-style-type: none"> ○ Homopolímero ○ Copolímero Impacto ○ Copolímero "al azar" | <ul style="list-style-type: none"> ❖ Por estructura química <ul style="list-style-type: none"> ○ Isotáctico ○ Sindiotáctico ○ Atáctico |
|--|---|

El PP isotáctico es la única forma con interés comercial debido a su cristalinidad, tiene un punto de fusión de 165 °C y una densidad de 0.905. En el polipropileno isotáctico todos los grupos metilos de la cadena están del mismo lado, de esta forma:



En el polipropileno Atáctico los grupos metilos están distribuidos al azar a ambos lados de la cadena, de este modo:

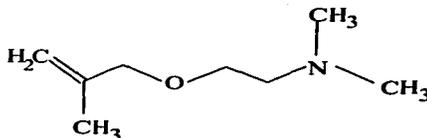


Finalmente, el polipropileno sindiotáctico tiene los radicales metilo alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada estereo-químicamente.

Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA)

Puede ser copolimerizado con otros monómeros para la formación de polímeros de interés en una gran variedad de usos, por ejemplo, floculantes, aumento de la adherencia y del brillo en pinturas del látex; mejorador del grado de la viscosidad, capas de automóviles, dispersor de detergentes y del lodo en aceites lubricantes, entre otras cosas.

La estructura química es:



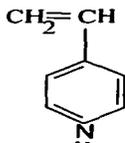
Peso molecular = 157.22 g/mol

4 Vinil piridina (4VP) (16)

Líquido incoloro, hierve con resinificación a unos 159 °C, $d = 0.9746$ (20 °C) índice de refracción 1.5509 (20 °C); se disuelve en agua hasta el 2.5%, el agua se disuelve en él hasta un 15%; soluble en ácidos diluidos, hidrocarburos, alcoholes, cetonas, ésteres. El material comercial contiene inhibidor. Combustible

Los peligros que presenta son que irrita la piel y ojos.

Uso: Elastómeros y productos farmacéuticos. El látex se usa como ligante de neumáticos (41 % de sólidos). El látex se copolimeriza con butadieno-estireno.



Peso molecular = 105.14 g/mol

Técnicas y equipos utilizados para la preparación y caracterización de las muestras:

Para la preparación de las muestras hizo uso del irradiador ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, para las muestras se caracterizaron por: IR, MLP, DSC y ángulo de contacto.

Infrarrojo (IR) (11)

La espectrofotometría de infrarrojo es una de las técnicas más eficaces para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros, porque, con la excepción de unas pocas moléculas homonucleares, tales como el O_2 , N_2 y Cl_2 , todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además, exceptuando las moléculas quirales en el estado cristalino, cada especie molecular tiene un espectro único de absorción de infrarrojos. Así, la coincidencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y la de un compuesto de interés, identifica a éste último de forma inequívoca.

La espectroscopia de infrarrojos es una técnica menos satisfactoria para el análisis cuantitativo que las espectroscopias de ultravioleta y visible, porque dado que los picos que caracterizan la absorción en el infrarrojo son estrechos de ordinario no se cumple la ley de Beer. Además, las medidas de absorbancia infrarroja se consideran menos precisas. A pesar de ello, cuando no es necesario una gran precisión, el carácter irrepetible de un espectro de infrarrojos aporta un grado de selectividad tal a la medida cuantitativa que puede compensar esas limitaciones.

En la región del infrarrojo tiene lugar la absorción vibracional, dado que la energía de radiación es insuficiente para excitar transiciones de electrones.

Las variaciones de niveles rotacionales pueden también originar una serie de picos dentro de cada estado vibracional; sin embargo, en muestras líquidas o sólidas a menudo la rotación está impedida, y por tanto no se detectan los efectos de pequeñas diferencias de energía.

Microscopio de Luz Polarizada (MLP) (12)

En la actualidad sigue siendo válida la definición de que un microscopio es un "instrumento con el cual se pueden observar objetos, o parte de ellos, que son demasiado pequeños para ser analizados a simple vista".

Si bien es cierto que el microscopio óptico tiene limitaciones en cuanto a su poder de resolución en comparación con los modernos microscopios electrónicos, iónicos, de fuerza atómica, etc. también es cierto el hecho de que el microscopio óptico es aún indispensable y de gran aplicación, no sólo en la investigación básica y aplicada sino en diferentes ramas de la industria.

Para explicar los fenómenos de la microscopía de polarización es necesario entender la naturaleza y comportamiento de la luz. Isaac Newton, por 300 años, la considero formada por un conjunto de partículas, y Tomás Young y Agustín Fresnel, más de 170 años después, demostraron que su comportamiento es el de una onda, en la actualidad se considera que la luz posee una naturaleza dual, la cuál depende del sistema de observación y de las circunstancias bajo las cuáles se

observa. De tal manera que cuando se tratan fenómenos de interferencia, difracción y polarización, se considera el comportamiento de la luz como el de una onda, mientras que al tratar con algunos fenómenos de interacción de la luz con la materia (efecto fotoeléctrico, fluorescencia, etc.), se considera que la energía luminosa está compuesta por un conjunto caótico de partículas conocidas como "fotones".

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

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (13)

El análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido es uno de los más empleados.

En la determinación experimental se fijan dos termopares a la base de contenedores que poseen uno, la muestra y el otro la referencia. Una segunda serie de termopares miden la temperatura del orno y del plato sensible al calor.

Durante un cambio de fase el calor es emitido absorbido por la muestra, alterando el flujo de calor a través del plato sensible al calor, la variación de la difusión de calor causa una diferencia de incremento en la temperatura que puede medirse entre el plato y el horno.

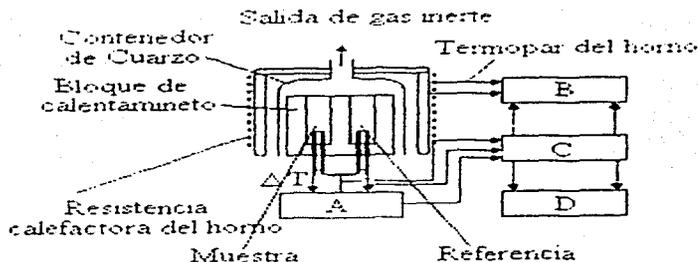
La capacidad calorífica del plato sensible al calor como función de la temperatura es determinada mediante calorimetría adiabática durante el proceso de manufactura del aparato, permitiendo una estimación de la entalpía de transición causada por la fluctuación del incremento de temperatura.

Para un rendimiento óptimo de un sistema cuantitativo de analizador térmico de diferencial (DTA), la muestra puede pesar menos de 10 mg así como también debe ser plana y delgada como sea posible.

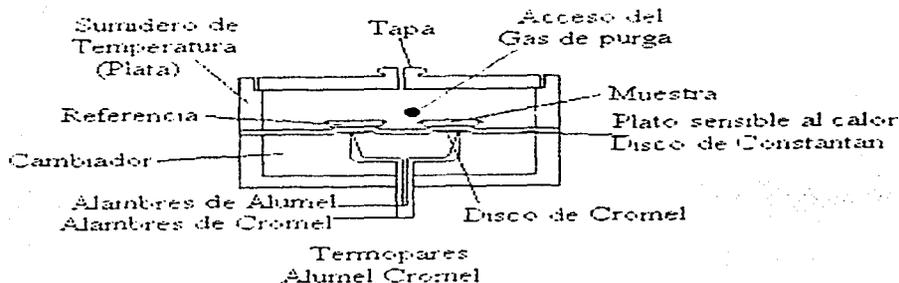
La sensibilidad cuantitativa de estos equipos es típicamente 35 μ W. El horno puede operar hasta 1000 K y si el contenedor esta construido de platino y alúmina hasta de 1500 K.

En las siguientes figuras se muestra:

- Un diagrama clásico de DTA, donde:
 - A = amplificador
 - B = Controlador de temperatura
 - C = Computadora
 - D = Graficador
- Mientras que en la segunda se muestra un esquema del DTA que se utiliza en el Instituto de Ciencias Nucleares, marca TA.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Ángulo de contacto

Cuando una pequeña cantidad de un líquido se coloca sobre una superficie plana, la forma de la gota dependerá de su naturaleza y de las fuerzas existentes entre las dos fases. Si hay repulsión, el líquido tendrá la tendencia a formar un glóbulo, con un ángulo de contacto elevado entre su superficie y la tangente de su curvatura lo que resulta que el sólido no se humecta; por el contrario si la adhesión entre la gota de líquido y el sólido es favorable, el ángulo de contacto resultará pequeño, la gota se extiende, y se dice que el sólido es mojado por el líquido. Estas definiciones

no pueden considerarse al pie de la letra ya que el ángulo de contacto no delimita perfectamente estos dos fenómenos diferentes. De hecho, lo que sí podemos decir es que el sólido es tanto más hidrofílico, cuanto más agudo sea el ángulo y viceversa.

Este fenómeno físico aparece en una interacción entre una gota de líquido y una superficie como sustrato. El ángulo de contacto es comúnmente usado para entender como un líquido y su sustrato o base interactúan el uno con el otro.

Colocando una gota del líquido en la superficie del producto, el ángulo de contacto se forma en la interacción entre el líquido y el sustrato. Por definición, una gota que se posa en el producto manteniéndose y no empapando tiene un ángulo de contacto de 90 grados. Las mediciones de ángulos de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie. Este robusto método (Young-Laplace), establecido hace muchos años, ha ganado una gran aceptación en las ciencias que realizan estudios sobre superficies para aplicaciones relacionadas con:

Impresión	Adhesión	Cosméticos
Agricultura	Biomedicina	Plásticos
Papel	Madera	Agua
Detergentes	Aceites	Contaminación
Tratamiento	Dimensiones de	superficial
Corona	superficie	Aplicaciones médicas
Estucado	Limpieza	Textiles
Farmacéutico	Papeleras	Disolventes
Cartón	Metales	Energía de superficies
Tintas	Pesticidas	
Tratamiento de	Tensión superficial	
estructuras	Absorción	

Cuando la gota de líquido no penetra en el sustrato (por ejemplo la gota de agua en el vaso), la interacción puede ser caracterizada por un ángulo de contacto, si la superficie es suave y homogénea.

Cuando el líquido penetra o se expande en el sustrato la interacción puede ser caracterizada por el ángulo de contacto dinámico como una función de tiempo.

La histéresis en el mojado de una superficie se caracteriza por un aumento / retroceso de los ángulos de contacto describiendo las propiedades mojado / no mojado de la superficie.

El ángulo de contacto es una función de la tensión superficial y de la superficie "libre" de energía del sustrato.

Ángulo de contacto estático

Una gota de líquido que se coloca en una sólida superficie no absorbente alcanzará la condición de "equilibrio" cuando ocurra la situación de no hallarse más allá del expandido.

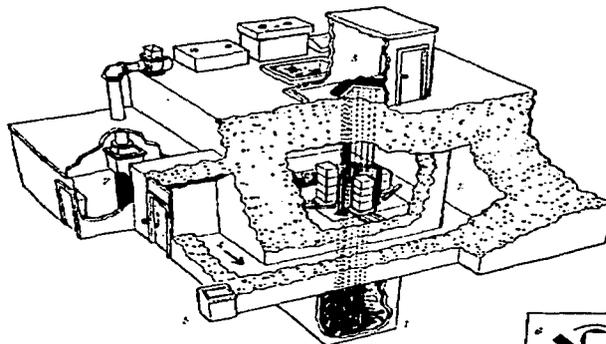
La lectura del ángulo de contacto determinada en esta condición es el ángulo de contacto "estático". Para líquidos de altas viscosidades (Por ejemplo glicerina) es necesario esperar al fin del expandido para que se produzca la lectura determinada.

Ángulo de contacto "dinámico"

En materiales absorbentes, cuando el líquido penetra en el sustrato, el ángulo de contacto cambiará continuamente como una función de tiempo. En ciertas aplicaciones (por ejemplo la cola de impresión) el tiempo de proceso es algo crítico para el proceso del trabajo. Para medir este "ángulo de contacto dinámico" así como el rango o "grado de absorción" y de expansión, es necesario captar una secuencia de imágenes durante la interacción.

Irradiador

Para la irradiación de las películas se utiliza una fuente de rayos gamma de ⁶⁰Co Gammabeam 651 PT con una actividad de 55,800 Ci (julio 1999) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 1. Descripción del irradiador Gammabeam 651 PT.

Las paredes que sirven de blindaje a la cámara de irradiación están diseñadas para una carga de hasta 200 kCi de actividad, con una densidad de concreto de 2.36 gm/cm³. El campo de exposición (IAEA, 1990; Rangel y Cruz, 1993) depende de la carga almacenada, y la exposición exterior a la cámara de irradiación está en los límites establecidos por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, 1994; CIPR, 1990) y de la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias de México.

Para cuestiones de reglamentación en seguridad radiológica (CNSNS, 1993), los irradiadores autoblandados como éste, cumplen los mismos requisitos que los de mayor capacidad de trabajo ya sean panorámicos o de tipo alberca.

El nivel de fiabilidad en la operación y el mantenimiento preventivo del irradiador gamma es verificado periódicamente, la descripción de este mantenimiento es:

1. Alberca de agua deionizada y de blindaje biológico.
2. Detector de radiación L118.
3. Cable manual de emergencia.
4. Interruptor para flotador de nivel de agua.
5. Dispositivos para control de tope de cables de acero.
6. Interruptor de llave de seguridad.
7. Interruptor del tapón del techo de la cámara de irradiación.
8. Extractor de ozono.
9. Filtros para ventilación y detector contra-incendio.
10. Luz de advertencia de presencia de alto nivel de radiación.
11. Indicador de nivel de radiación y alarma L118 exterior.
12. Interruptor de llave y fuente radiactiva de prueba.
13. Puerta de acceso de cerrado automático.
14. Interruptor general de movimiento de las fuentes.

**FALTA
PAGINA**

38

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

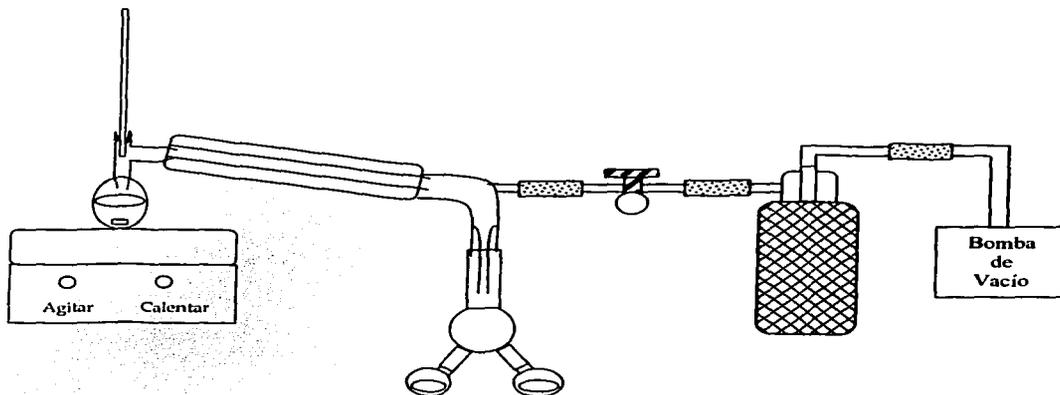
Películas

Las películas de polipropileno empleadas tiene un espesor aproximado de 0.07 mm de espesor, estas se cortan de 1 cm. de ancho por 5 de largo. El polipropileno tiene 71 % de cristalinidad determinada por el método de difracción de rayos X, peso molecular $M_n = 39,000$, $M_w = 179,000$ determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC), para dicha determinación fue utilizado un equipo Varian 9002 e integrador Varian 44000, del ICN-UNAM. Las películas después de cortadas, son agitadas con metanol por 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente son secadas a vacío para la completa eliminación del disolvente.

Los monómeros empleados (4VP y DMAEMA) son destilados a vacío para la eliminación del inhibidor.

Monómeros*Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA)*

El N, N-Dimetilaminoetilmetacrilato empleado es de Aldrich con 98 % de pureza, su punto de ebullición es de 182 -192. Para poder hacer uso de esta, es necesario destilarla, para evitar problemas técnicos, se destila a presión reducida, en intervalo de 32 a 39 °C, este procedimiento es necesario para extraer el inhibidor y quitar las impurezas.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4Vinilpiririna (4VP)

La 4 Vinilpiridina empleada también es de Aldrich con 97% de pureza, inhibida con 0.1% (peso) p-terbutilcatecol. Es utilizada después de ser destilada a presión reducida con una temperatura de entre 23 y 25 °C, es destilada de la misma forma que la DMAEMA.

Disolventes

- ❖ Todos los disolventes empleados son utilizados tal y como se adquieren.

Compuestos mesogénicos

- ❖ Los compuestos mesogénicos utilizados son:

Compuesto mesógeno (Cristal líquido polimérico)	Estructura	Mesofase °C
Ácido p-1-decnil benzoico		78-112
Ácido octiloxibenzoico		101-108-147
Ácido hexilbenzoico		97-99-115
Ácido BDFO Hexanoico *		130-156

Ácido butoxi difenil O-Hexanoico.

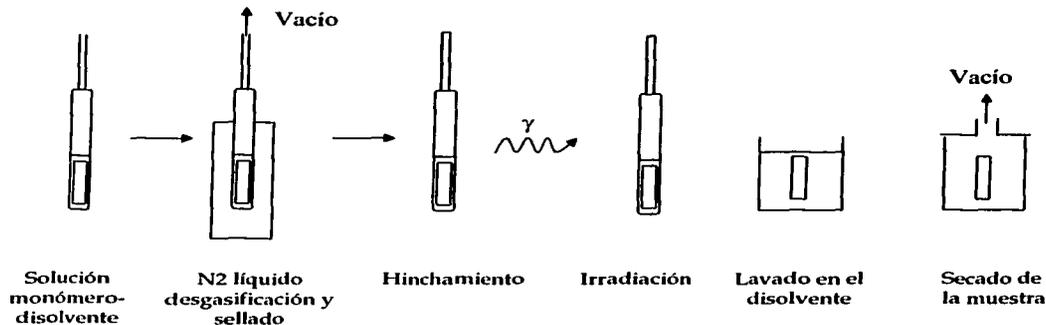
De los cuales, el primero y el último, fueron previamente sintetizados en el Instituto de Ciencias Nucleares. El segundo y tercero son comprados de Aldrich.

❖ Preparación de las muestras:

Previo a la irradiación, las películas de polipropileno son agitadas durante un mínimo de 2 horas en metanol a temperatura ambiente, este tratamiento con el objeto de eliminar cualquier impureza orgánica que se pueda presentar en la película, posteriormente se coloca la película en un desecador de vacío por un mínimo de 24 horas para que esta quede perfectamente seca.

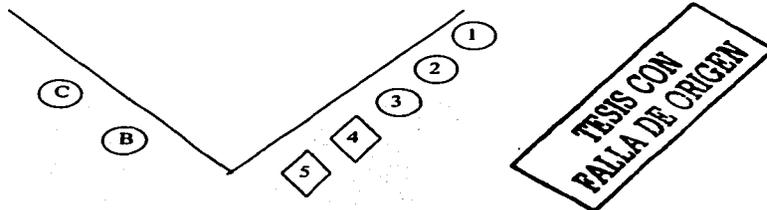
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Se preparan ampolletas uniendo un tubo de ensayo, conteniendo la película pesada, con un tramo de varilla de aproximadamente 15 centímetros de largo, se agrega el monómero y el solvente en caso de haber, respetando los porcentajes determinados, se coloca la ampollita en la línea de vacío y se procede a desgasificar.



Al tener desgasificada la muestra se sella al vacío, posteriormente es llevada al irradiador, la dosis y la intensidad requerida, se controlan por la posición en la fuente, en lugares cuya intensidad ha sido previamente determinada.

Monómero de interés	Intensidad (kGy/hr)	Dosis (kGy)	Tiempo (min)	Posición (según dibujo)
4 Vinil Piridina	4.72	3.2-8.7	40-110	1
Dimetilaminoetilmetacrilato	0.37	3.5	567	C

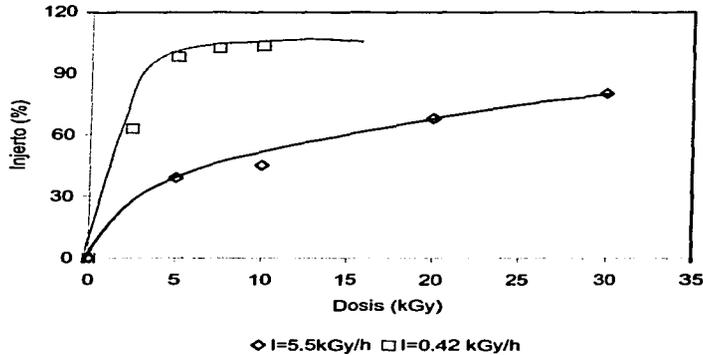


Estas posiciones tienen las distancias ya definidas, debido a que están sobre los soportes del irradiador.

Dichos valores se obtienen de gráficas obtenidas de la referencia (4)

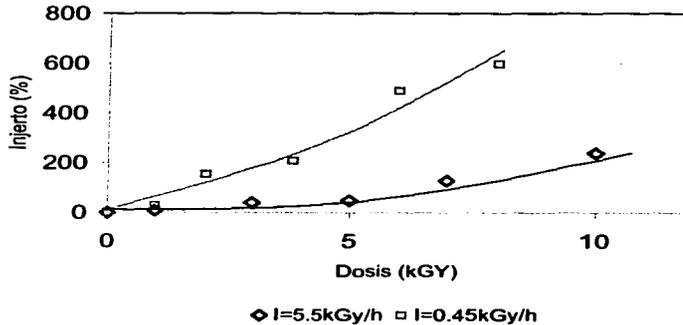
Para toda irradiación el disolvente utilizado fue Dicloroetano (DCE), y la proporción, fue 50% de DCE y 50% de monómero.

Para el caso de DMAEMA se utilizó la siguiente gráfica para el injerto Injerto de DMAEMA-g-PP, 50% monomero en DCE, Método directo



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Mientras que para injertar al 4VP se utilizó la siguiente



Injerto de 4-VP-g-PP, 50% monómero en DCE, Método Directo

Después de irradiar la muestra esta es agitada en un disolvente, para eliminar el homopolímero formado.

- **Si el injerto es 4 Vinilpiridina (4VP)**

Se lavan con Dimetilformamida (DMF) y se coloca en un frasco con suficiente disolvente, se deja en agitación por un período mínimo de 24 horas. Posteriormente se enjuagan con Metanol (MeOH) por 24 horas más. Finalmente se colocan en el desecador de vacío para secar completamente las películas

- **Si el injerto es Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA)**

Las películas son lavadas con tolueno, se dejan en agitación por 24 horas con este disolvente. Al transcurrir dicho periodo, se saca la película y se pone en el desecador a vacío, para eliminar todo el disolvente que haya quedado.

➤ **Formación de sales poliméricas**

Para la formación de las sales, se pesa la película y se coloca en una solución que contenga el compuesto mesógeno en solución, el disolvente, el tiempo y la temperatura, son determinados mediante pruebas de hinchamiento, previas; las películas se mantienen en agitación durante dicho intervalo. Al transcurrir el tiempo necesario, se extrae la película y se coloca en el desecador a vacío durante un mínimo de 24 horas para eliminar todo el disolvente que pueda quedar. Transcurrido este proceso se pesa nuevamente la película y se calcula el porcentaje de sal mediante la misma fórmula que del injerto:

$$\% \text{ Sal} = \frac{(W - W_i)}{W_i} * 100$$

Donde:

W = peso de la película con sal polimérica

W_i = peso de la película sin sal polimérica

Para el caso de una película injertada con DMAEMA y 4 VP, a la cual se le adiciona ácido BDFO Hexanoico, los resultados obtenidos son:

Datos

W_i 0.0348 g

% peso DMAEMA = 38%

% peso 4 VP = 94%

W_f = 0.0396 g

De lo anterior obtenemos la cantidad de sal adicionada a la película de la siguiente forma:

$$\text{Sal} = 0.0396\text{g} - 0.0348 = 0.0048\text{g de BDFO Hexanoico}$$

Para obtener el porcentaje en peso de sal utilizamos la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Sal} = \frac{(0.0396 - 0.0348)}{0.0348} * 100 = 13.8\%$$

Por lo que esta muestra tiene 13.8 % en peso de sal

Para obtener el porcentaje en mol, es necesario primero calcular la cantidad de cada copolímero que tenemos en la película, para lo cual hacemos lo siguiente: Teniendo los pesos de cada componente en la película:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ g de PP (película)} \\ 0.38 \text{ g de DMAEMA} \\ + 0.94 \text{ g de 4 VP} \\ \hline 2.32 \text{ g totales} \end{array}$$

de los cuales tenemos:
DMAEMA

$$\frac{0.38 \text{ g}}{2.32 \text{ g}} * 0.0348 = 0.0057 \text{ g DMAEMA}$$

4 VP

$$\frac{0.94 \text{ g}}{2.32 \text{ g}} * 0.0348 = 0.0141 \text{ g 4 VP}$$

tomando en cuenta los pesos moleculares obtenemos las moles presentes:

$$\text{DMAEMA} = \frac{0.0057 \text{ g}}{157 \text{ g/mol}} = 3.6 * 10^{-5} \text{ mol}$$

$$4 \text{ VP} = \frac{0.0141 \text{ g}}{105 \text{ g/mol}} = 13.43 * 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{PP} = \frac{0.015 \text{ g}}{41 \text{ g/mol}} = 36.58 * 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{BDFO Hexanoico} = \frac{0.0048 \text{ g}}{304 \text{ g/mol}} = 1.5 * 10^{-5} \text{ mol}$$

con los datos anteriores obtenemos el porcentaje en mol:

$$\% \text{ mol DMAEMA} = \frac{3.6 * 10^{-5}}{36.58 * 10^{-5}} * 100 = 9.9 \%$$

$$\% \text{ mol } 4 \text{ VP} = \frac{13.43 \cdot 10^{-5}}{36.58 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 36.7 \%$$

Para la cantidad de sal obtenida, se tienen dos valores, ya que estos dependen de la consideración que se tome en cuenta:

• La sal se adiciona únicamente a DMAEMA

$$\% \text{ mol CL} = \frac{1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol de BDFO Hexanoico}}{3.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol de DMAEMA}} \cdot 100 = 41.6 \%$$

• La sal se adiciona a DMAEMA y 4 VP,

$$\% \text{ mol CL} = \frac{1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol de BDFO Hexanoico}}{17.03 \cdot 10^{-5} \text{ mol de DMAEMA} + 4 \text{VP}} \cdot 100 = 8.8 \%$$

➤ Pruebas de hinchamiento

El hinchamiento de las películas se determinó para poder obtener el mayor porcentaje de adición de la sal y una mejor difusión de esta dentro de la película. El procedimiento para obtener los datos necesarios consiste en pesar la película, colocarla en el disolvente de interés y pesarla después de un intervalo de tiempo determinado, retirar la película, secarla y pesarla, los datos obtenidos se grafican (hinchamiento contra temperatura).

Con lo anterior se obtiene el tiempo óptimo de hinchamiento en la película. Después de determinado este parámetro, se busca la temperatura óptima, de formación de sal, para esto se coloca la película, en el disolvente, durante el tiempo obtenido anteriormente, variando temperaturas, se saca, seca y pesa la película, los datos se manejan de la misma forma que para la determinación del tiempo, se grafica el porcentaje de formación de sal contra la temperatura, con lo que se obtiene la temperatura óptima.

Lo anterior se realiza con cada disolvente, MeOH y CHCl₃, comparando los resultados se elige éste según el mayor porcentaje de hinchamiento obtenido.

➤ Determinación del porcentaje de injerto de DMAEMA y 4VP para la adición de las sales.

Para determinar los porcentajes de injerto al cual realizar la adición de las sales, variamos las cantidades de copolímero en cada película, haciendo pruebas para encontrar el copolímero que mejorara la adición del compuesto mesógeno. Esto se realizó agregando la sal a las películas conteniendo únicamente uno de

los dos polímeros (4VP o DMAEMA) y con diferentes proporciones de estas. Se compararon los resultados obtenidos y se determinó el porcentaje óptimo para la adición de las sales y la relación de monómeros en la muestra.

➤ **Caracterización de películas**

En la caracterización de las películas se utilizó el IR, DSC, MLP y ángulo de contacto

Las muestras se preparan previamente enjuagándolas en MEOH para retirar las impurezas colocándolas en la estufa de vacío para eliminar todas las trazas de agua y disolvente presentes, puesto que estas interfieren con los resultados, para los casos necesarios las películas son pesadas.

⇒ El infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó utilizando un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier de marca Perkin Elmer modelo Paragon 500, para hacer los infrarrojos con la técnica de reflexión total atenuada (ATR), se empleó una placa de selenuro de zinc en la cual, se colocaba la película ejerciéndose presión, en algunos se utilizó el infrarrojo de transmisión, en el que el haz penetra en toda la película ya que con ATR solo se ve la superficie de estas. Para todos los casos, se realizan 16 barridos ("scans") a las películas.

⇒ El Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) es de la marca TA instruments modelo DSC-2010, la velocidad de calentamiento fue variada de 5 °C, 10 °C y 20 °C/min, el rango de temperatura utilizado es de entre 0 °C y 200 °C.

En los termogramas obtenidos, se desean observar las fases de cristal líquido de las sales en las películas en temperaturas alrededor de los 100 °C

⇒ Microscopio de Luz Polarizada (MLP) Se utilizó un microscopio de marca Olympus, con platina de calentamiento y asociado a una cámara fotográfica y a un equipo de cómputo que permite grabar las imágenes, cuenta también con una pantalla que permite observar las películas aumentando el tamaño de estas, se trabajó con las películas colocadas entre dos portaobjetos; el calentamiento se realizó con un rango de temperatura entre ambiente hasta 150 °C, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

Las imágenes obtenidas en el microscopio se comparan con las de las películas sin sales y con las sales puras, esto con el objeto de mostrar las diferencias ocasionadas en las películas debidas a la adición de las sales

Todos los equipos anteriores pertenecen al Instituto de Ciencia Nucleares

⇒ **Angulo de contacto.**

Se utilizó el equipo Sigma 70 Modelo T100F por el método dinámico, basado en la Balanza de Wilhelmy en interfase aire, la película de dimensiones 1x2 cm es introducida tres veces en una cuba que contiene agua tridestilada y des-ionizada, el experimento se realiza por quintuplicado y el resultado es un promedio de los datos obtenidos para cada medición. El equipo pertenece al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

La razón de realizar esta caracterización es la de verificar las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas de las películas.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

Injerto

En la realización de los injertos, se tuvieron las siguientes gráficas.

Para toda irradiación el disolvente utilizado fue Dicloroetano (DCE), y la proporción, fue 50% de DCE y 50% de monómero.

Para el caso de DMAEMA se encontró la siguiente gráfica para el injerto

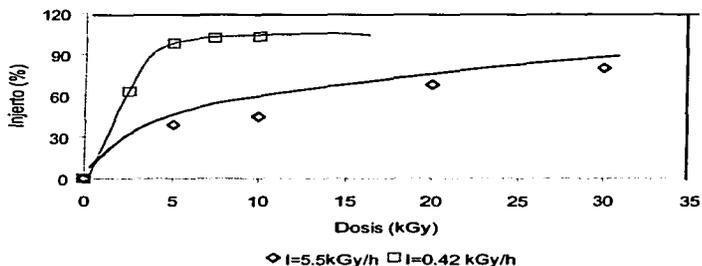
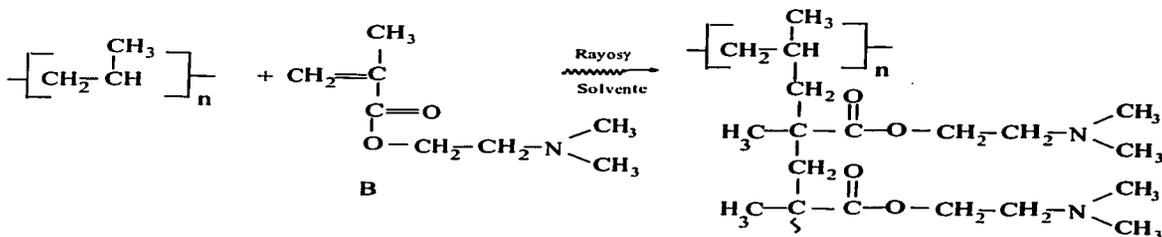

 TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

Figura 1-Formación del injerto de DMAEMA-g-PP, a dos diferentes intensidades de irradiación

La solución utilizada para este injerto fue de 50% de monómero en DCE, por el método directo

En esta gráfica se puede ver que a intensidades mayores, teniendo la misma dosis, el injerto es menor, esto es debido a que se forman rápidamente los radicales recombinándose, por lo que no permiten que estos se difundan en la película, por lo que se forma homopolímero de este, se puede ver también una tendencia a llegar a un injerto límite, para el caso de una intensidad de 5.5 kGy/h, este es de más de 80%, mientras que para I= 0.42 kGy/h, se ve que es de más de 90%.

Reacción:



Mientras que para injertar 4VP se tuvo la siguiente:

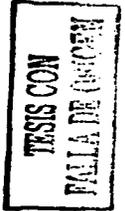
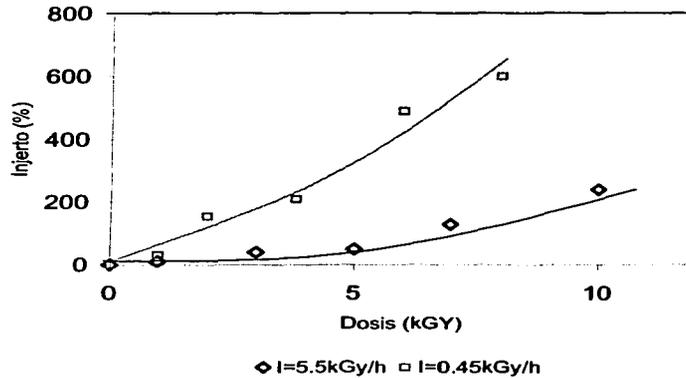
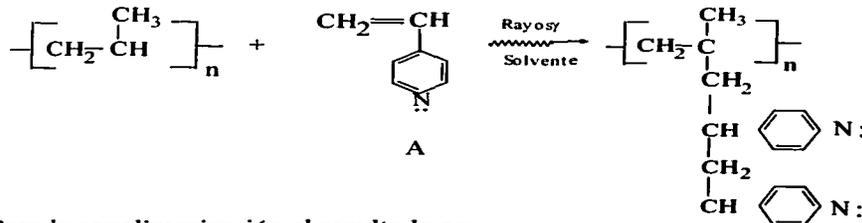
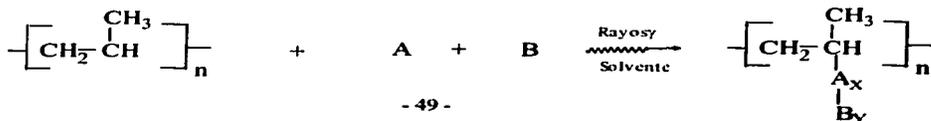


Figura 2- Formación del injerto de 4 VP-g-PP, a dos diferentes intensidades de irradiación
 La solución utilizada para este injerto fue de 50% de monómero en DCE, por el método directo

En esta gráfica se puede observar que al aumentar la intensidad, a dosis iguales, el injerto es menor, la razón es la misma que la anterior, se forman demasiados radicales libres que se recombinan rápidamente.
 Para este caso no se llegó al injerto límite, ya que se llega a valores altos de injerto con dosis bajas (comparando con el injerto de DMAEMA).
 La reacción que describe esto es:

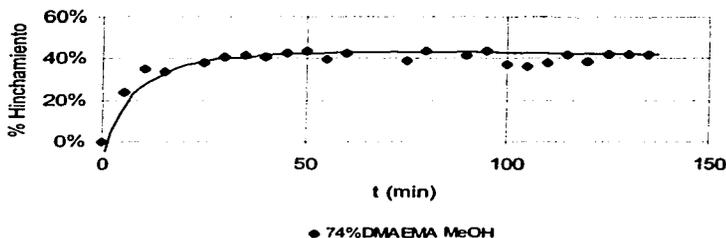


Para la copolimerización el resultado es:



Hinchamientos

Los datos obtenidos para el hinchamiento en MeOH a temperatura ambiente son:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3- Hinchamiento en MeOH, de un injerto de DMAEMA-g-PP de 74%

En esta gráfica se ve que alrededor de 40 minutos se obtiene el hinchamiento límite, y que este es de aproximadamente 40 %, con lo que se puede decir que después en ese tiempo, se podrá adicionar la mayor cantidad de sal a las películas variando la temperatura:

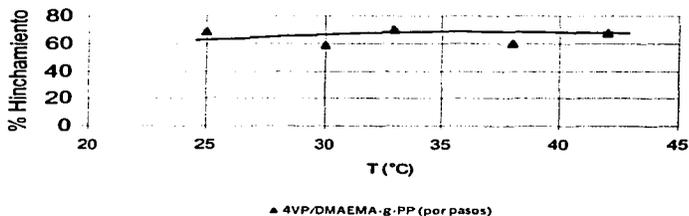


Figura 4- Hinchamiento en MeOH durante 1 hora.

En esta gráfica se puede observar que no hay variación en el hinchamiento de las películas con la temperatura, si el disolvente es MeOH, se puede decir que el comportamiento es lineal y constante.

Los resultados para CHCl_3 a temperatura ambiente son:

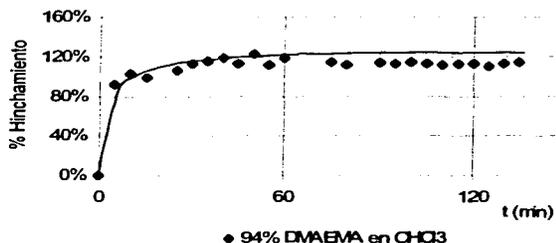
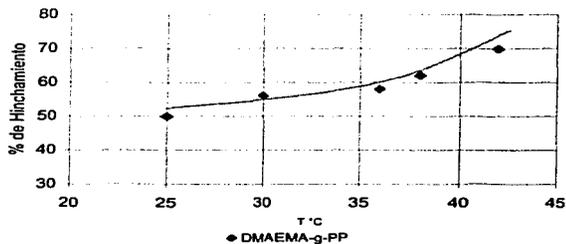


Figura 5- Hinchamiento de película con injerto de 94% DMAEMA-g-pp en CHCl_3

Al igual que con MeOH, al utilizar CHCl_3 se llega a un hinchamiento límite, aunque para este caso a un tiempo igual a 60 minutos, se observa que para este disolvente, el hinchamiento es mayor que con MeOH, este es de más del 100%.

Variando la temperatura obtenemos:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

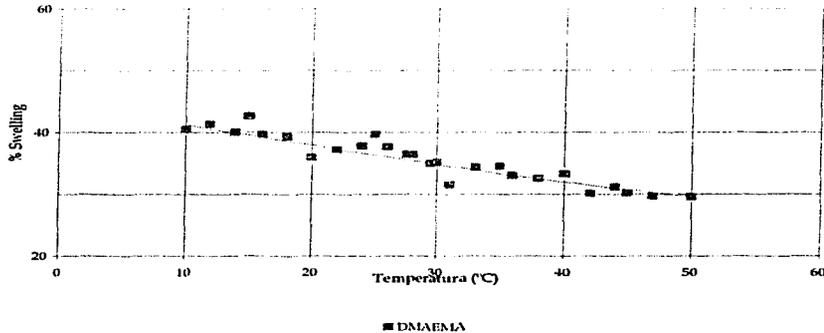
Figura 6 - Hinchamiento de DMAEMA -g-PP en CHCl_3 durante 1 hora

Se puede ver, en la figura 6, que se obtiene una curva en la cual no llegamos al punto máximo con las condiciones con que se trabajó, aunque, el hinchamiento sigue siendo más alto que para MeOH.

La adición de las sales a las películas injertadas, se realiza en CHCl_3 a una temperatura de $32\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, por ser estas las condiciones en las que el hinchamiento es bueno, propiciándo una mayor adición de la sal.

Hinchamiento de las películas en agua

Las pruebas de hinchamiento en agua se llevaron a cabo para observar si el DMAEMA presenta propiedad de respuesta a la temperatura y si esta corresponde a la temperatura "Low Critical Solution Temperature" (LCST) en agua (alrededor de $50\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero (, como sucede cuando se tiene esta como gel(19).

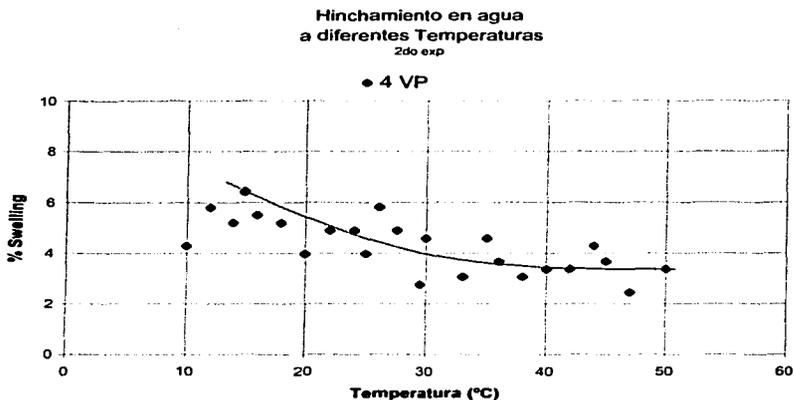


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7-Hinchamiento en agua a diferentes temperaturas para una película injertada 86% DMAEMA-g-PP

En este gráfico se puede observar que a una temperatura mayor de $30\text{ }^\circ\text{C}$, se presenta una disminución en el hinchamiento de la película, con una absorción de humedad relativa del 10%.

Con este comportamiento se puede corroborar que DMAEMA-g-PP sigue presentando respuesta térmica, además de que se presenta alrededor de la LCST.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 8- Hinchamiento en agua a diferentes temperaturas de una película de 23 % 4VP-g-PP

En la figura 8 se observa que el hinchamiento de 4VP en agua es muy bajo, con este bajo porcentaje no es posible decir si este tiene respuesta a la temperatura, ya que el error aumenta al tener valores tan bajos. Para este caso, la absorción de humedad relativa es igual a 3%, muy baja, con lo que se reafirma que no es confiable esta gráfica.

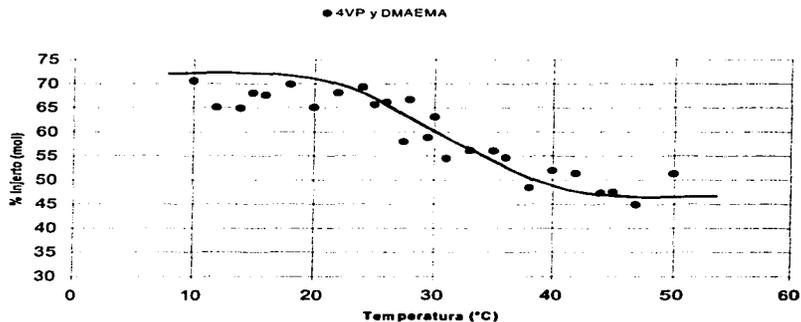
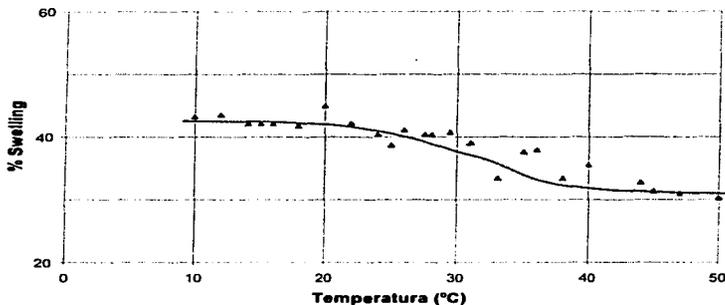


Figura 9 –Hinchamiento en agua de 94% DMAEMA sobre 22% 4VP-g-PP.

De la figura 9 se ve que a pesar de que el 4 VP no tiene respuesta térmica en el caso del injerto binario por pasos que da lugar a un copolímero de injerto, si se observa una respuesta térmica (LSCT), la cual se encuentra, nuevamente, alrededor de 30 °C, y la absorción de humedad relativa nos queda de la siguiente manera:

$$\% \text{ Abs (10}^\circ\text{C)} - \% \text{ Abs (50}^\circ\text{C)} = 70\% - 47 = 23\%$$

De hecho, mayor que si se utiliza una película injertada únicamente con DMAEMA

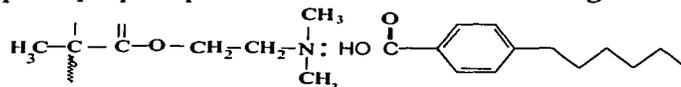


• película con Hexilbenzoico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 10- Hinchamiento del copolímero de 50 % 4VP sobre 96 % DMAEMA-g-PP con 17 % sal (peso)

Basándonos en la suposición de que la sal solo interacciona con DMAEMA, la estructura que se propone para la formación de la sal es la siguiente,



Se observa que el copolímero de DMAEMA, aún adicionado con una sal polimérica, sigue conservando la característica de presentar respuesta ante la temperatura, en este se ve que la absorción de humedad relativa es alrededor de : 30%-40% =10 %, con lo que se puede decir que esta disminuyo nuevamente, a pesar de que había aumentado con el copolímero

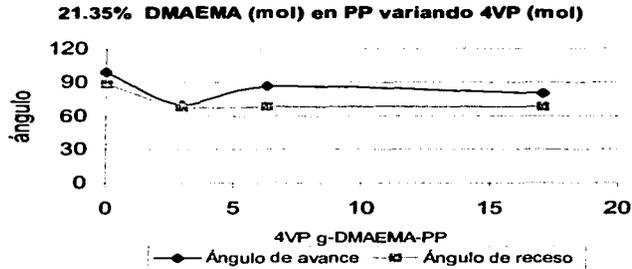
Finalmente se puede decir que el comportamiento que se presenta en estas gráficas es el de un polímero inteligente (que tiene una respuesta a la variación de

temperatura), en el que DMAEMA conservó esta característica, aún estando en un copolímero, y aún teniendo una sal adicionada a su estructura.

Otra de las pruebas realizadas para conocer el incremento en la hidrofiliidad de la superficie es la del ángulo de contacto.

Ángulo de contacto

Los resultados obtenidos de las pruebas de ángulo de contacto se presentan en las figuras 11 y 12.



TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

Figura 11- Resultados del ángulo de contacto para películas con 21.35% (mol) DMAEMA (cte) en PP variando 4VP.

Se puede observar que en este caso, el ángulo permanece casi constante, esto es debido a que la 4 VP es hidrofóbica, de hecho se aprecia que el ángulo permanece casi constante, esto, porque aunque aumenta la cantidad de injerto, la respuesta no varía por la aportación que da PP el cual es hidrofóbico

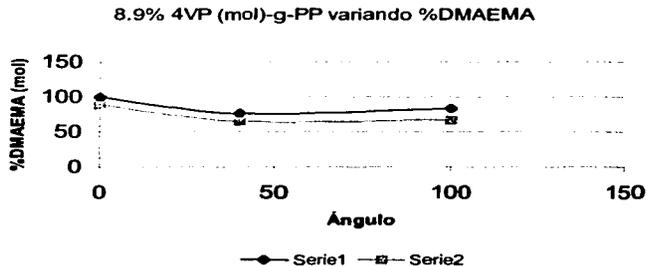
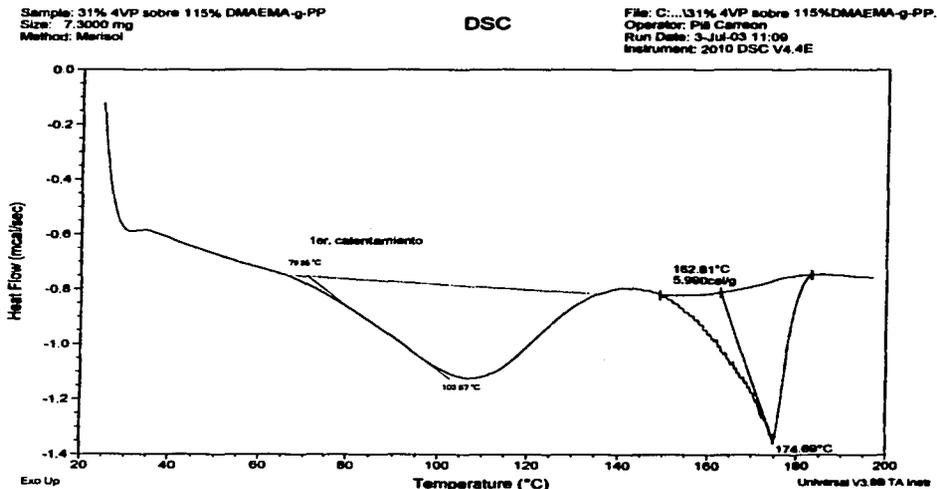


Figura 12 - Angulo de contacto para películas injertadas con diferentes cantidades de DMAEMA, injertada en 8.9% (mol) 4VP-g-PP

En la figura 12, es notorio que DMAEMA es hidrofílico, se puede decir esto, por la disminución en el ángulo de contacto, mientras que para 4 VP disminuye en menor cantidad, para este caso, en el que se varía DMAEMA, disminuye en mayor proporción, reiterando que es un polímero hidrofílico.

Características de las películas utilizadas:

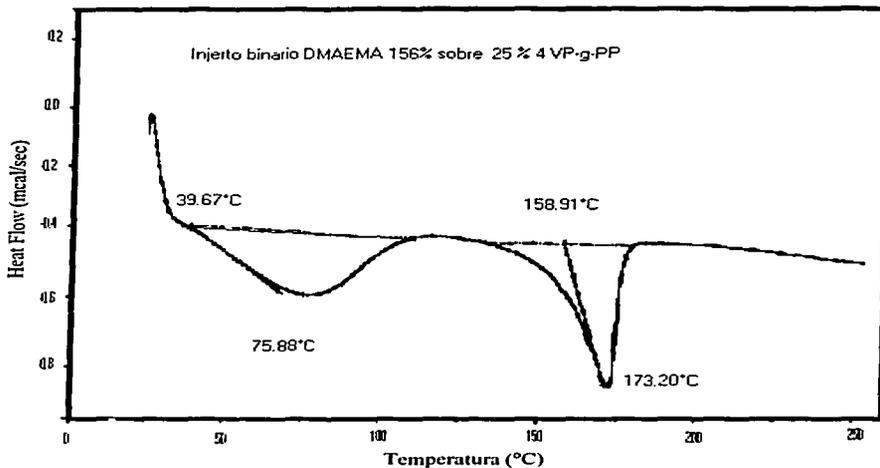
DSC



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 13- DSC del injerto binario 31% 4VP sobre 115% DMAEMA-g-PP

En la figura 13, se puede observar que se presentan respuestas térmicas, el primero alrededor de 100 °C, que corresponde a la Tg del copolímero formado por DMAEMA (19 °C) y 4 VP(108 °C) , la segunda a 174 °C, corresponde a la fusión de PP.

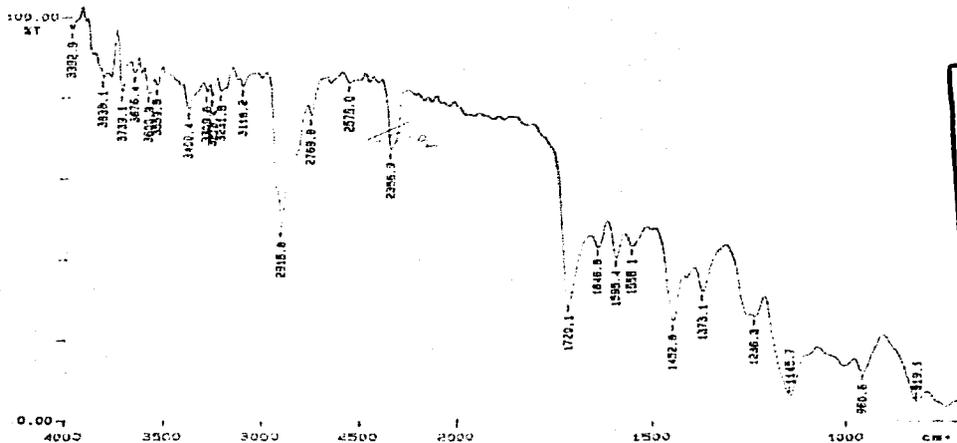


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 14- DSC de 156% DMAEMA sobre 26% 4VP-g-PP

De la figura 14 se observa que nuevamente aparecen cambios térmicos, el primero alrededor de 75 °C correspondiente a la Tg del copolímero de DMAEMA y 4 VP, el segundo, alrededor de 173 °C corresponde al punto de fusión del PP.

IR



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura15-Infrarrojo 15% DMAEMA sobre 72% 4VP -g-PP

MLP



Figura 16- Muestra de la película con 32% de 4 VP y 91 % de DMAEMA a Temperatura ambiente

En el espectro de la figura 15, se observa la modificación del PP, ya que tenemos la banda del 4 VP a 1597 cm^{-1} (C=C), y la de 1735 cm^{-1} del C=O del DMAEMA.

En la figura 16 se observa que la superficie de la película es lisa, es decir que los polímeros presentes en ella no modifican su morfología a esta no se encuentra ninguna sal adicionada

Ácido p-Hexilbenzoico (Mesofase 97-99-115°C)

Tabla I Resultados obtenidos en la adición de las sales poliméricas del ácido p-hexilbenzoico.

Orden de injerto *	Temp. °C	Tiempo (horas)	Disolvente	Injerto 4VP % peso % mol	Injerto DMAEMA % peso % mol	Formación CL %mol DMAEMA 4VP (a)	Formación CL %mol DMAEMA (b)
1	31	1	CHCl ₃	49% 19.0%	96% 25.1%	18.9%	33.3%
4	20-22 (amb)	24	MeOH	56 % 21.8%	0.0%	23.1%	-
2	31	1	CHCl ₃	1.25% 0.5%	114% 29.8%	26.4%	69.6%
2	31	1	CHCl ₃	25% 9.7%	281% 73.4%	28.4%	32.2%
2	31	1	CHCl ₃	31 % 12.1%	115% 30.0%	29.8%	41.8%
3	31	1	CHCl ₃	0.0%	183% 47.8%	58.3%	58.3%

En esta tabla, se puede observar que si se tiene una mayor cantidad de DMAEMA, la cantidad de sal aumenta, aunque depende de la cantidad de 4 VP con la que se cuente, pues no se debe rebasar el límite en el que ya entorpece la adición de la sal y esta decrece, se tienen 3 diferentes porcentajes en mol, debido a que no se puede saber a que se adiciona la sal exactamente, si al la DMAEMA, 4 VP o a ambas, siendo lo último lo mas probable, aunque no se puede saber en que proporción sea esta relación, por lo que solo se puede compararlo de esta manera.

*En todas las tablas, el orden de injerto se refiere a:

1. 4VP sobre DMAEMA-g-PP
 2. DMAEMA sobre 4VP-g-PP
 3. DMAEMA-g-PP
 4. 4VP-g-PP
- (a) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono a los dos compuestos (DMAEMA y 4 VP)
- (b) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono únicamente a un compuesto (DMAEMA)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Caracterización

DSC

Se determino el DSC a diferentes velocidades con el objetivo de encontrar la velocidad óptima en la cual se define mejor las transiciones cristalinas del copolímero con su injerto.

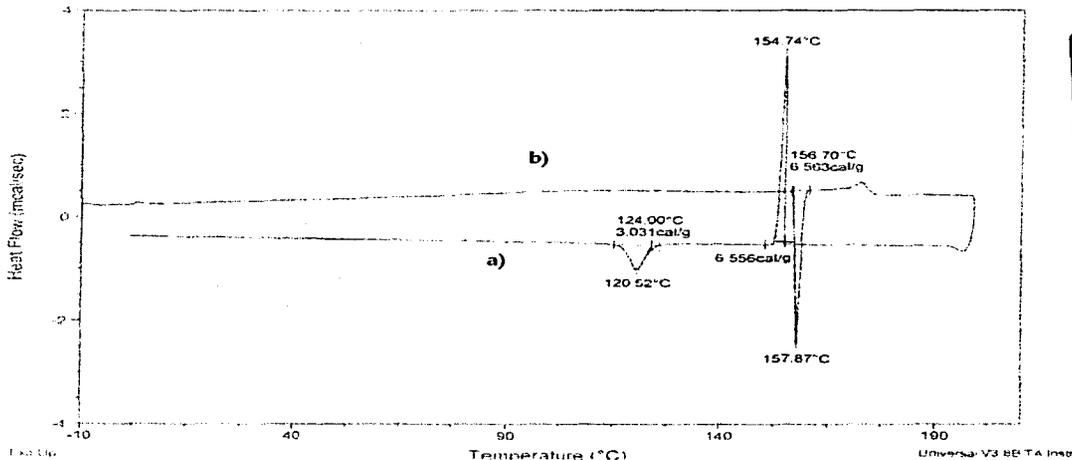
Los resultados que se obtuvieron al variar la velocidad de calentamiento y enfriamiento son los siguientes, cabe destacar que la película utilizada para esta prueba fue la misma para no tener variaciones debidas a otras propiedades.

A 5 °C/min

Sample: Hexilbenzoico 5 Cmir
 Size: 8.1000 mg
 Method: Heat/Cool/Heat
 Comment: 25%4VP 28.1%DMAEMA 29.28%hexilbenzoico

DSC

File: C:\DSC\Marisol-hexilbenzoico 5 001
 Operator: Marisol
 Run Date: 11-Mar-03 16:54
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

Figura 17 DSC de la película con 29.28 % de Acido p-hexilbenzoico 28.1% DMAEMA 25%4VP a) calentamiento b) enfriamiento

A 10 °C/min

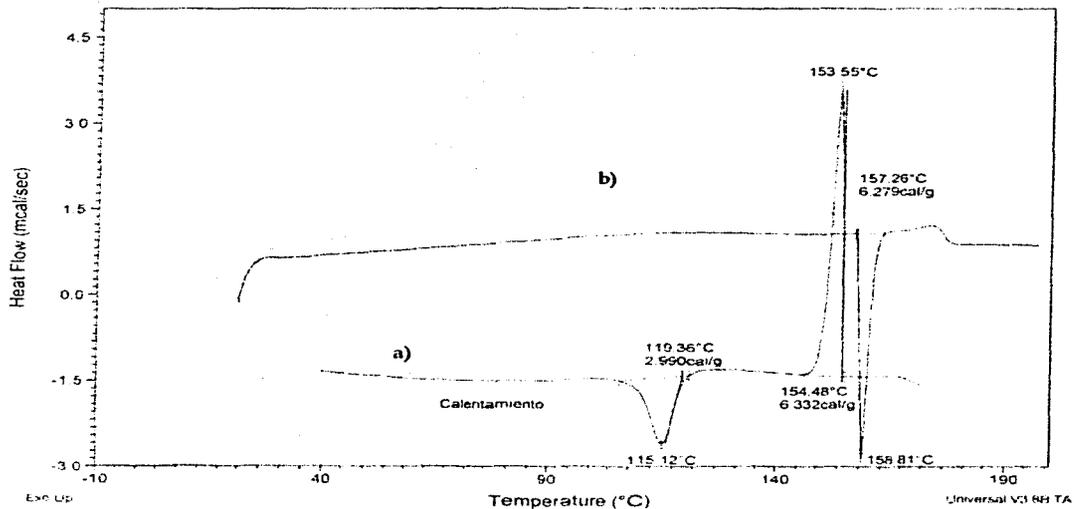


Figura 18- DSC de la película con 29.28 % de Acido p-hexilbenzoico 281% DMAEMA 25%4VP a) calentamiento b) enfriamiento

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A 20 °C/min

Sample: Hexilbenzoico 20 C/min
 Size: 5.9000 mg
 Method: Heat/Cool/Heat
 Comment: 25%4VP 281%DMAEMA 29.28%hexilbenzoico

DSC

File: C:\DSC\Marisol\hexilbenzoico 20 002
 Operator: Marisol
 Run Date: 11-Mar-03 18:26
 Instrument: 2010 DSC V4.4E

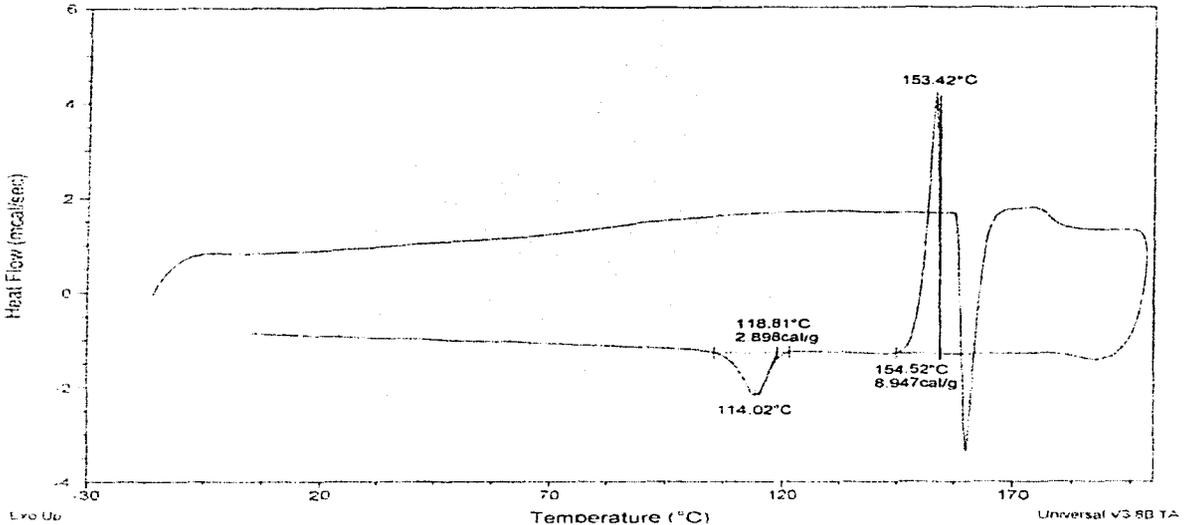


Figura 19- DSC de la película con 29.28 % de Acido p-hexilbenzoico 281% DMAEMA 25%4VP a) calentamiento b) enfriamiento

Observando las tres gráficas anteriores, se puede decir, que la Tg que corresponde a las películas copolimerizadas con DMAEMA y 4 VP en PP, se encuentra entre 80 y 90 °C, si se observa un cambio en estas películas, y este se presenta en un intervalo de 115 y 120 °C, lo cual se puede considerar que es el provocado por la adición de la sal polimérica, pues la transición de esta sal se encuentra entre 97 y 115 °C, por lo que se puede decir que estas se superponen entre sí. También se observa que en el intervalo de fusión de PP (alrededor de 160 °C) este disminuye desde 155 a 158 °C durante la etapa de calentamiento, y se encuentra entre 156 y 159 °C durante el enfriamiento, otra característica que cabe resaltar, es que para esta sal, la fusión de PP resultó exotérmica, esta es, usualmente, endotérmica para el calentamiento y exotérmica para el enfriamiento, se alude esta respuesta a la sal que se encuentra en este sistema.

De nuestros estudios a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 20 °C), también se observa que, estas, no intervienen en los resultados obtenidos, ya que estos no tienen variaciones considerables si se varía esta.

MLP

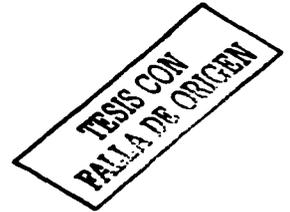


Figura 20- Ácido hexilbenzoico a $T= 105^{\circ}\text{C}$ (primer enfriamiento)

Se puede ver que los cristales fundidos de esta sal presentan mucho colorido, esto es debido a que la temperatura se encuentra dentro de la mesofase del compuesto

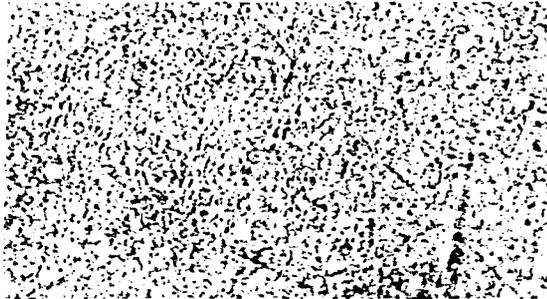


Figura 21- Película de 114 % DMAEMA sobre 1.25% 4 VP-g-PP 30.7% Hexilbenzoico $T = 30^{\circ}\text{C}$ ángulo = 0°

Se ve una película homogénea, con pequeñas zonas mas claras, estas pueden ser debidas a la sal formada.



Figura 22- Película de 114 % DMAEMA sobre 1.25% 4 VP-g-PP 30.7% ácido p-Hexilbenzoico
T = 90 °C ángulo = 0 °

Al acercarnos a la temperatura de transición v , los tonos que presenta la película son mas claros, esto es debido a que durante su transición la sal es mas brillante porque entra en la fase de cristal líquido.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 23- Película con 114 % DMAEMA sobre 1.25% 4 VP-g-PP
30.7% Hexilbenzoico
T = 115 °C ángulo = 90 °

Se ve que aunque la imagen es muy oscura se observan zonas muy luminosas, estas son debidas a la sal que se formo en la película y a que la temperatura se encuentra muy cerca de la mesofase



Figura 24- 114 % DMAEMA sobre 1.25% 4 VP-g-PP 30.7% Hexilbenzoico
T = 150 °C ángulo = 0 °

Debido a que ya sobrepasamos las mesofases de la sal, la película se oscurece y se observa más homogénea.

De estas imágenes, se puede constatar que si hay presencia de sal en la película, ya que si se observan las transiciones de la sal presente en esta.

Ácido p-1-decnil benzoico (Mesofase 78-112 °C)

Tabla II Resultados obtenidos en la adición de las sales poliméricas del ácido p-decnilbenzoico.

Orden de injerto	Temp. °C	Tiempo (horas)	Disolvente	Injerto 4VP % mol	Injerto DMAEMA % mol	Formación CL %mol DMAEMA 4VP (a)	Formación CL %mol DMAEMA (b)
4	20-22 (amb)	24	MeOH	25.0%	0.0%	0.0%	-
1	20-22 (amb)	24	MeOH	36.7%	9.9%	1.5%	6.9%
1	31	1	CHCl ₃	19.0%	25.1%	16.5%	29.1%
2	31	1	CHCl ₃	9.7%	37.1%	7.1%	9.0%
1	31	1	CHCl ₃	2.9%	27.6%	9.0%	9.9%
3	31	1	CHCl ₃	0.0%	47.8%	6.4%	6.4%

*En todas las tablas, el orden de injerto se refiere a:

5. 4VP sobre DMAEMA-g-PP

6. DMAEMA sobre 4VP-g-PP

7. DMAEMA-g-PP

8. 4VP-g-PP

(c) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono a los dos compuestos (DMAEMA y 4 VP)

(d) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono únicamente a un compuesto (DMAEMA)

Para esta sal, no presenta la caracterización en DSC ni IR debido a que los porcentajes de sal obtenidos fueron muy bajos, lo cual no permite que se vean las características esperadas

Sin embargo, se observó la película en el microscopio:

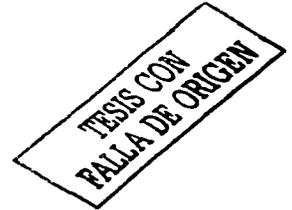


Figura 25- 9.2% Acido p-decinilbenzoico105% DMAEMA 7.3 %4VP
T= 25 °C ángulo = 0°

Se ve una superficie amorfa, que presenta zonas brillants debidas a la sal formada en esta película



Figura 26- Acido p-decinilbenzoico105 % DMAEMA 7.3 %4VP 9.2 % Sal: T= 115 °C ángulo = 0

A pesar de que en esta imagen la sal se encuentra durante su mesofase, no se encuentran grandes diferencia a comparación del inicio, puede ser debido a que hay poca cantidad de sal presente.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 27- 9.2% Acido p-decinilbenzoico 105% DMAEMA 7.3 %4VP
T= 25 °C después de calentada ángulo = 30 °

Durante la mesofase de esta sal, se observan zonas muy iluminadas disminuyendo al máximo la luz que traspasa a esta. Es notorio el cambio que hubo después de calentarla y enfriarla, este es debido a que la sal que se formo se distribuye sobre la película y permite ver estructuras mas definidas en la superficie de esta.

Ácido p-octiloxi benzoico (Mesofase 101-108-147 °C)

Tabla III Resultados obtenidos en la adición de las sales poliméricas del ácido p-octiloxibenzoico.

Orden de injerto	Temp. °C	Tiempo (horas)	Disolvente	Injerto 4VP % mol	Injerto DMAEMA % mol	Formación CL %mol DMAEMA 4VP (a)	Formación CL %mol DMAEMA (b)
4	20-22 (amb)	24	MeOH	25.0%	0.0%	0.0%	-
1	20-22 (amb)	24	MeOH	36.7%	9.9%	2.5%	11.7%
1	31	1	CHCl ₃	9.7%	77.3%	6.6%	7.4%
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	10.4%	7.5%	14.5%
2	31	1	CHCl ₃	8.6%	27.4%	9.1%	12.0%
2	31	1	CHCl ₃	3.9%	27.4%	9.3%	10.6%
2	31	1	CHCl ₃	26.1%	27.4%	9.4%	18.4%
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	34.1%	10.0%	12.9%
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	44.4%	12.2%	14.9%
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	68.7%	13.0%	14.8%
1	31	1	CHCl ₃	9.7%	36.6%	11.8%	14.9%
3	31	1	CHCl ₃	0.0%	46.9%	49.3%	49.3%

*En todas las tablas, el orden de injerto se refiere a:

9. 4VP sobre DMAEMA-g-PP
10. DMAEMA sobre 4VP-g-PP

11. DMAEMA-g-PP
12. 4VP-g-PP

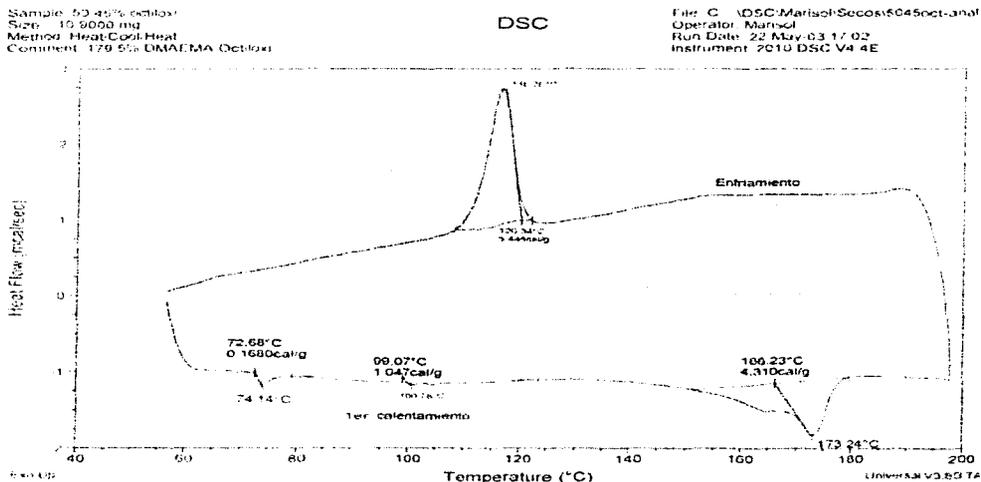
(c) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono a los dos compuestos (DMAEMA y 4 VP)
(f) Se refiere a la cantidad formada de sal tomando en cuenta que se adiciono únicamente a un compuesto (DMAEMA)

Se puede observar que cuando la en la película no hay 4 VP, la adición es mayor, esto es debido a que la película se hincha en menor cantidad y la sal tiene menos interacción con la superficie de esta también se observa en la tabla, que se obtiene la mayor cantidad de sal cuando se realiza la adición utilizando CHCl_3 como disolvente, esto se puede ver, en el caso en el que se tiene 9.7 % de 4 VP, y diferentes cantidades de DMAEMA, se obtuvo mayor cantidad de sal, aún teniendo menor cantidad de DMAEMA, debido a que el hinchamiento de la película en dicho solvente es mayor que en MeOH.

Caracterización

DSC

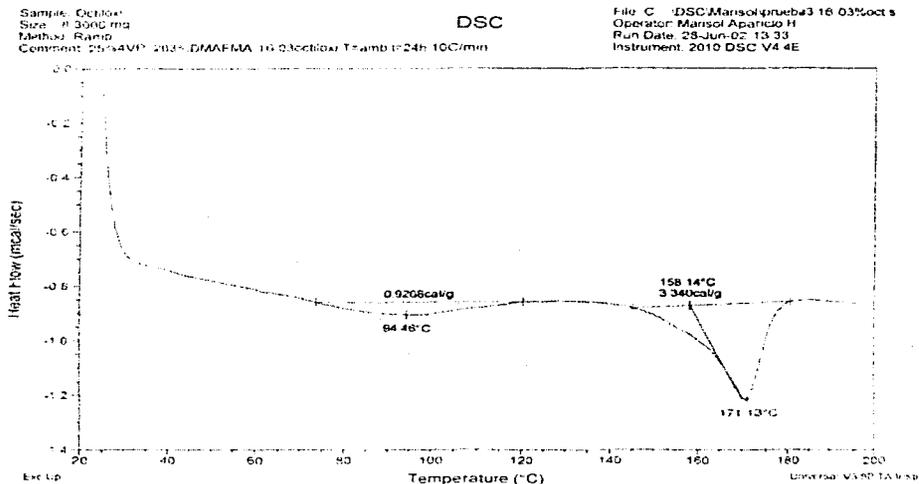
En esta película se hizo una prueba con una película conteniendo solo DMAEMA, el resultado se comparó con el de una película conteniendo ambos polímeros



TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

Figura 28 - 50.45Acido p-octiloxibenzoico 179.5% DMAEMA 50.45 %4VP

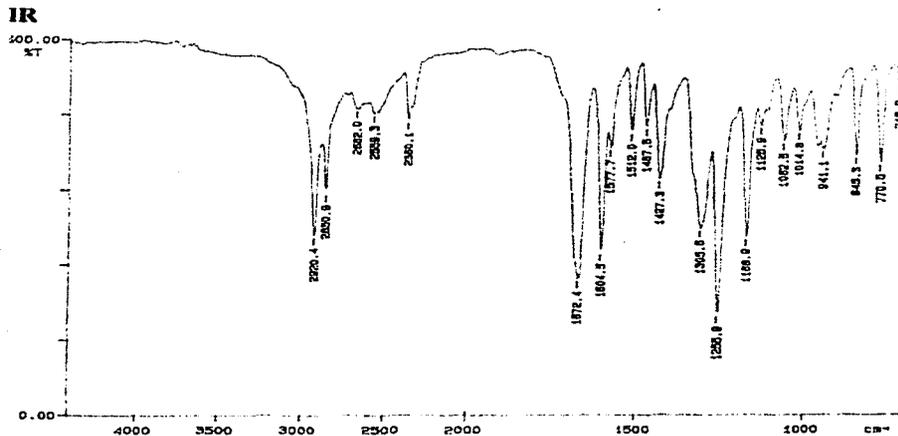
En la figura 28 se puede observar la Tg del DMAEMA que se presenta de la sal a 74 °C, esta se puede observar fácilmente gracias a que esta película contiene una gran cantidad de esta, se observa también la respuesta correspondiente a la sal, que es alrededor de 99 °C, este se recorrió a comparación del que aparece en la película con el copolímero (75-86 °C) solo



TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

Figura 29 16 % Ácido p-octiloxibenzoico 263% DMAEMA 25 %4VP

En la figura 29 se observa, que probablemente debido a que hay menor cantidad de sal, la Tg que aparecía en el caso anterior no se encuentra en este, pero sí aparece la respuesta recorrida a casi 95 °C debida a la adición de la sal y a la transición debida a la mesofase.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 30- Infrarrojo del ácido octiloxibenzoico

A 1305 cm^{-1} aparecen los picos correspondientes al dímero además que a 1672 se presentan los característicos de $\text{C}=\text{O}$ de las sales.

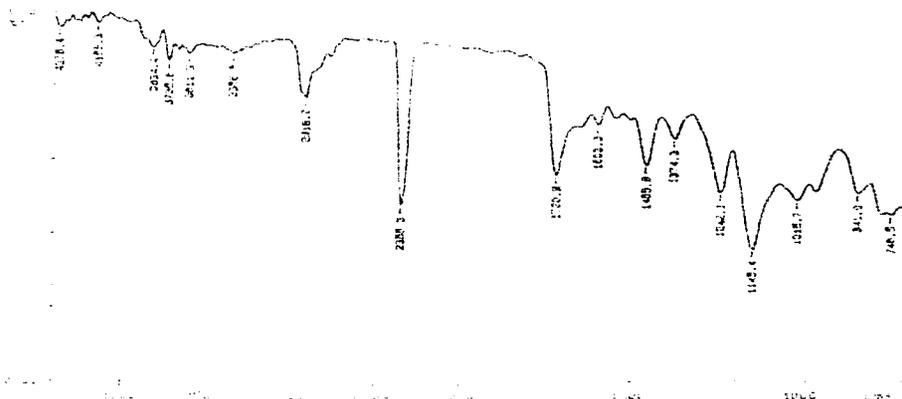
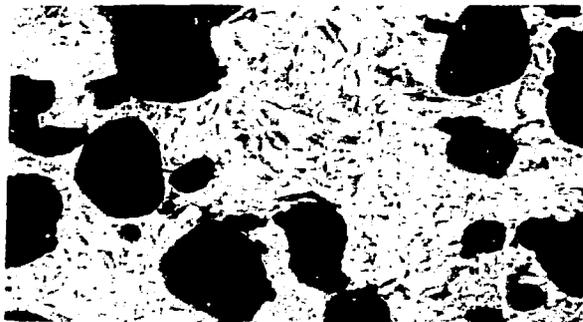


Figura 31-Infrarrojo de la película de la sal del copolímero 12.6% Octiloxi 25% 4 VP 140 % DMAEMA

En la figura 31, hay un pico en 1720 que se debe probablemente al C=O del DMAEMA (originalmente a 1735) y la banda del C=O del octiloxi originalmente a 1672 se recorre a campos mas bajos y casi desaparece debido a la formación de la sal.

También, desaparece la señal en 1255, debido al rompimiento del dímero del -COOH del benzoico al formarse la sal.

MLP



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 32 Ácido octiloxi benzoico. T= 136°C (segundo calentamiento)

En esta imagen, la temperatura se ubica dentro de la mesofase (101-108-147 °C) de la sal, esta es la razón por la que la muestra se ve muy brillante (se encuentra en la zona de cristal líquido)



Figura 33- Película con 67% de 4VP 105% DMAEMA y 11% octiloxi benzoico.
T = 30 °C ángulo = 0°

Se observa una superficie con zonas brillantes, no homogénea, por lo que, comparando con la figura 16, podemos decir que estas son debidas a la presencia de la sal.



Figura 34- Película con 67% de 4VP 105% DMAEMA y 11% octiloxi.
T = 95 °C ángulo = 0°

Comparando las figuras anteriores, la superficie de la última (34) es mas brillante que en la 32, esto, debido a que la temperatura se aproxima a la de la mesofase de la sal (101-147 °C)



Figura 35- Película con 67% de 4VP 105% DMAEMA y 11% sal.
T = 100 °C ángulo = 30°

En la figura 35, la película, se encuentra dentro del intervalo de la temperatura mesogénica.

Al quitarle la mayor cantidad de luz (aumentando el ángulo de incidencia de la luz), corroboramos la presencia de sal, ya que la película no se muestra homogénea ni opaca, por el contrario, se observa zonas muy brillantes, lo cual es esperado debido a las propiedades del cristal líquido.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 36- Película con 67% de 4VP 105% DMAEMA y 11% octiloxi benzoico..
T = 150 °C ángulo = 0°

En esta figura, se encuentran zonas mas oscuras, esto es debido a que la sal se ha fundido porque hemos sobrepasado la temperatura en la que se presenta el comportamiento de cristal líquido, este, se ha extendido sobre la película homogéneamente; también se observa que se presentan zonas circulares por toda la superficie, suponemos que estas son debidas a la presencia de la sal.

Ácido butoxi difenil O-Hexanoico. (Mesofase 130-156 °C)

Tabla IV Resultados obtenidos en la adición de las sales poliméricas del ácido butoxi difenil O-Hexanoico

Orden de injerto	Temp. °C	Tiempo (horas)	Disolvente	Injerto 4VP % mol	Injerto DMAEMA % mol	Formación de CL %mol DMAEMA 4VP (a)	Formación CL %mol DMAEMA (b)
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	44.4%	1.1%	1.3%
4	20-22 (amb)	24	MeOH	24.0%	0.0%	1.5%	-
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	10.4%	1.9%	3.6%

Orden de injerto	Temp. °C	Tiempo (horas)	Disolvente	Injerto 4VP % mol	Injerto DMAEMA % mol	Formación de CL %mol DMAEMA 4VP (a)	Formación CL %mol DMAEMA (b)
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	68.7%	3.8%	4.4%
2	20-22 (amb)	24	MeOH	9.7%	34.1%	3.9%	5.0%
1	20-22 (amb)	24	MeOH	36.7%	9.8%	9.3%	43.5%
2	31	1	CHCl ₃	9.7%	37.1%	10.2%	12.9%
1	31	1	CHCl ₃	2.9%	27.6%	12.4%	13.6%
3	31	1	CHCl ₃	0.0%	46.9%	15.0%	15.0%

En esta tabla, con el incremento de 4 VP viene una disminución en la cantidad de sal formada, esto es debido a que como se forman mediante enlaces no-covalentes, estas no se presentan con tanta facilidad con 4 VP, en donde esperábamos uniones por puentes de hidrógeno, las cuales no se dieron, además de que esta no presenta tanto hinchamiento como del DMAEMA.

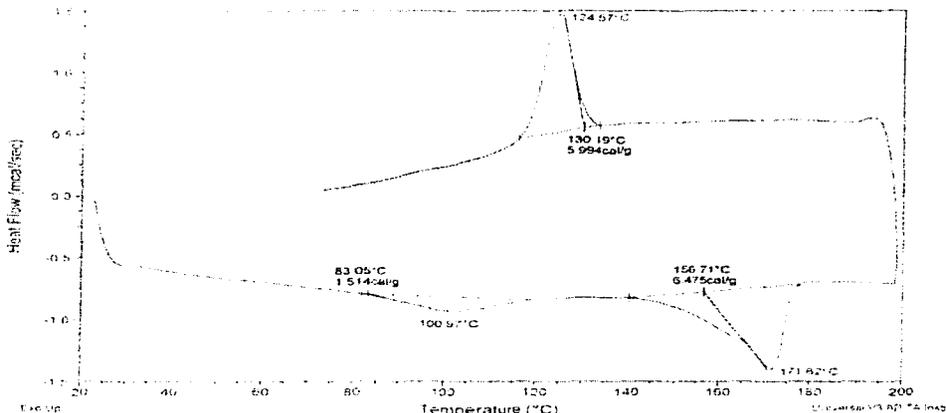
Caracterización

DSC

Sample: 25.9100H seco (amb)
 Size: 9.0000 mg
 Method: HeatConduct
 Comment: 38% DMAEMA 60% 4VP 35.9% COOH (seca) seca

DSC

File: C:\DSC\Manual\Secos\COOH 35.9MA
 Operator: Manolo
 Run Date: 28 Apr 03 16:10
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Figura 37- DSC de la película con 35.9 % de ácido butoxi difenil O-Hexanoico 38 % DMAEMA 60 %4VP

En este termograma, se presenta la respuesta debida a las propiedades del cristal líquido de la sal, alrededor de 100 °C, nuevamente esta se recorrió, mostrando la que si hubo formación, cabe mencionar que durante el enfriamiento, se recorrió el punto de fusión del PP hasta 125 °C aproximadamente, esta es otro cambio debido a la formación de la sal.

MLP



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 38- Película con 25% de 4VP 142% DMAEMA con 13% sal.
T = 25 °C ángulo = 0

Se observa una superficie no homogénea, la cual, suponemos que es debida a la sal formada por la comparación de la imagen 16, en la cual la película no contiene ningún compuesto mesogénico



Figura 39- Película con 25% de 4VP 142% DMAEMA con 13% sal.
T = 125 °C ángulo = 0

Debido a que hemos sobrepasado la mesofase de la sal, en la figura, se presenta una superficie mas brillante, en la cual la sal esta fundida.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 40- Película con 25% de 4VP 142% DMAEMA con 13% sal.
T = 30 °C ángulo = 90

Después de calentar la película, cuando esta se enfría, se presentan zonas mas claras, estas son debidas a que la sal formada se distribuye sobre la película y permite que la luz la atraviese de diferente forma comparando con el estado inicial, esto nos indica la presencia de la sal polimérica formada.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- Se formó un injerto binario por pasos y se observó que el rendimiento es mayor a menor razón de dosis y que el porcentaje de injerto de 4 Vinilpiridina, es mayor que el de Dimetilaminoetilmetacrilato en el intervalo de dosis estudiados.
- El porcentaje de hinchamiento límite de las películas es mayor cuando se utiliza Cloroformo como disolvente, por lo que éste fue el utilizado para la formación de sal.
- Se encontró que las propiedades de respuesta a la temperatura (LCST) del Dimetilaminoetilmetacrilato, se conservan aún como copolímero de injerto (DMAEMA-g-PP), como copolímero de injerto (4VP sobre DMAEMA-g-PP) y aún en un sistema en el cual está presente el cristal líquido (Ácido Hexilbenzoico en 4 VP sobre DMAEMA-g-PP).
- Los compuestos estudiados con propiedades de cristal líquido, sí formaron sales con los grupos funcionales amida del Dimetilaminoetilmetacrilato, mediante interacción iónica, lo cual puede ser confirmado por FTIR (Infrarrojo), por la desaparición del dímero del ácido benzoico a aproximadamente 1300 cm^{-1} y por el desplazamiento de la banda del COOH en 1255 cm^{-1} . No hubo interacción de la 4 Vinilpiridina con los ácidos benzoicos como esperábamos, por lo que el incremento en la cantidad de esta en el injerto, se traduce en una disminución en la formación de la sal.
- El DSC (Calorimetría diferencial de barrido) muestra la mesofase del sistema Cristal líquido polimérico en el caso de todas las sales, esta respuesta se presenta recorriendo la respuesta de entre $80\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$, que tiene solo con DMAEMA y 4 VP, hasta entre 100 y $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando ya tiene la sal..
- MLP (Microscopía de luz polarizada) no muestra en forma muy clara la formación de las sales en todos los casos, las imágenes obtenidas de un CLP solo, son sumamente diferentes a las obtenidas cuando forma parte de sistema en el cual están presentes otros polímeros.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Issac A. Katime *Química Física Macromolecular*, Bilbao 1994
2. J. W. Akitt, *NMR and Chemistry, An introduction to modern NMR spectroscopy*, Chapman & Hall, Third edition, 1992
3. Chi-Ming Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, SPE Books from Hanser Publishers, 1994
4. David Ricardo Hidalgo Olgún, *Tesis Modificación de polipropileno con DMAEMA y 4-VP en forma individual y binaria mediante el injerto por radiación en pasos*.2001
5. Report of the committee on Liquid Crystalline Polymer. Liquid Crystalline Polymer. National Materials Advisory Board. National Academy Press, 1990.
6. Peter j. Collings. *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*. Princeton University Press, 1990.
7. Colin Booth and Colin Price. *Comprehensive Polymer Science. Volume 1. Polymer Characterization*. Ed. Pergamon Press. 1989
8. J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, y D. Ulrich. Ed., *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*. Kluwer Academic Publishers, 1988.
9. José Luis Angulo Sánchez. *Caracterización Fisicoquímica de polímeros*. Limusa 1994
10. Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd. *Química Orgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 5ª edición.
11. Skoog Douglas A., West Donald M., Holler F. James. *Fundamentos de Química Analítica*. Tomo 2. 4ª Edición. Editorial Reverté, S. A. 1997
12. Castellanos-Guzmán A. G. *Microscopía de Polarización. Principios y Aplicaciones*. México, 1999.
13. Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press. 1953
14. Brostow Witold. *Mechanical and Thermophysical properties of polymer liquid crystal*. Cap 3. Design of polymer liquid crystals with non-covalent bonds. Chapman & Hall USA 1998
15. Bahadur Birenda. *Liquid Crystals. Applications and uses*. Vol. 3. World Scientific. Canada 1994.
16. Hawley. *Diccionario de Química y de productos químicos*. Va. Edición. Ediciones Omega, S. A. Barcelona 1993
17. Loyola Vargas Victor Manuel. *Apuntes sobre química nuclear y radioquímica*. Universidad Autónoma de Querétaro. Escuela de Ciencias Químicas.
18. Wilson Joseph E. *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*. Marcel Dekker, Inc. New York 1974.

19. Sun Hang Cho, et al. Temperature-sensitive swelling behavior of polymer gel composed of poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) and its copolymers. *European Polymer Journal* 35 (1999) 1841-1845
20. Soo Young Park, et al. Characterization of temperature-induced phase transition of polymer complex composed of poly (N, N-dimethylamino)ethyl methacrylate and poly(ethylacrylamide) by H-NRM relaxation time measurement. *European Polymer Journal* 37 (2001) 1745-1790.
21. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/emulsion.htm>
22. <http://www.udabol.edu.bo/biblioteca/mfq/quimica/quimica/trabajos/trabajos1/96/plasticos.doc>