



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

Caracterización de Ésteres Metacrílicos y sus Polímeros obtenidos por electropolimerización

Tesis para optar al título de Químico

David Eleazar Mujica Ariztoy

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Eduardo Arturo Soto Bustamante

COTUTOR DE TESIS

Dr. Patricio Romero Hasler

Dr. Eduardo Soto Bustamante

Dr. Patricio Romero Hasler

David Mujica Ariztoy

Resumen

Industrialmente la producción de polímeros se hace a través de catalizadores variados o iniciadores del tipo iónico o radicalarios. Estos polímeros son de utilidad en diversas aplicaciones como celdas solares, aplicaciones electrónicas, entre otras. Es por eso que se hace necesario crear procesos de polimerización in situ que den como resultado polímeros con propiedades físico químicas definidas en una única etapa, lo que no siempre se logra con aquellos métodos anteriormente descritos.

En el presente trabajo se estudia un proceso de polimerización electroinducida para formar polímeros a partir de sus respectivos monómeros. Esta electropolimerización se diferencia de otras en que se realiza con el monómero fundido o en el estado isótropo, sin solventes, iniciadores o electrolitos, obteniéndose un material polimérico líquido-cristalino. La presente tesis se basa en la polimerización de una familia de 12 monómeros líquido-cristalinos 4-(6-(metacriloiloxi) hexiloxi) benzoato de 4-(alquiloxi) fenilo (M6En) estudiando su comportamiento mesogénico, como el de sus polímeros electroobtenidos (EPM6En). Los monómeros M6E1 a M6E5 no mostraron comportamiento mesogénico, mientras que M6E6 presentó mesofases monótropas esméctica A (SmA) y C (SmC); M6E7 además de la SmA enantiótopa, una fase SmC monótopa; M6E8 y M6E9 fases SmA y SmC enantiótropas y de M6E10 a M6E12 poseen una fase SmC enantiótopa.

Los 12 polímeros EPM6En obtenidos forman fases enantiótropas, nemáticas (N) y SmA y C. Los polímeros EPM6E1 al EPM6E4 mostraron un comportamiento de monocapa para las fases SmA y N, mientras que EPM6E5 al EPM6E12 mostraron un comportamiento de bicapa para las fases SmA y C.

Se observó que se pierde el carácter nemátogenico al pasar del EPM6E4 al EPM6E5 y aumenta el carácter esmectogénico lo cual daría cuenta del paso de monocapa a bicapa.

Para la serie homóloga EPM6En se observó que el tiempo de inducción inicial para comenzar la polimerización varió al aumentar el largo de la cadena alifática lateral, siendo mayor el tiempo de inducción a mayor largo de cadena lateral.

Abstract

In the industry, the production of polymers is carried out through various catalysts or ionic and radical initiators. These polymers are useful in various applications such as solar cells, electronic applications, among others. It is necessary to create in situ polymerization processes which result in polymers with defined physicochemical properties in a single step.

In the present thesis an electron induced polymerization process is studied to produce polymers from their respective monomers. This electropolymerization differs from others in that it is carried out with the molten monomer or isotropic state, without solvents, initiators, or electrolytes, obtaining a liquid-crystalline polymer material.

The present work is based on the polymerization of a family of 12 liquid-crystalline monomers 4-(6-(methacryloyloxy)hexyloxy) benzoate of 4-(alkyloxy) phenyl (M6En) studying their mesogenic behavior as well as for their electro obtained polymers EPM6En. The monomers M6E1 to M6E5 are not mesogenic, while M6E6 has a monotropic smectic A (SmA) and C (SmC) phases; M6E7 in addition to the enantiotropic SmA phase, shows a monotropic SmC phase; M6E8 and M6E9 are enantiotropic SmA and SmC phases and from M6E10 to M6E12 presents an enantiotropic SmC phase.

The 12 EPM6En polymers obtained are enantiotropic, they present nematic (N) and SmA and C phases. The polymers EPM6E1 to EPM6E4 showed a monolayer behavior in the SmA and N phases, while EPM6E5 to EPM6E12 showed a bilayer behavior in the SmA and C phases. It was observed that the nematogenic character is lost when passing from EPM6E4 to EPM6E5 and the smectogenic character increases, which would account for the change from monolayer to bilayer.

For the homologous EPM6En series, the initial induction time to begin the polymerization increases as the length of the aliphatic side chain increased.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 Clasificación de las mesofases	9
1.1.1 Cristal Líquido Nemático	10
1.1.2 Cristal Líquido Colestérico	10
1.1.3 Cristal Líquido Esméctico	11
1.2 Estructura molecular de un Cristal líquido Calamítico	14
1.3 Características del Estado Líquido-Cristalino	15
1.4 Caracterización fisicoquímica de compuestos con propiedades líquido-cristalinas..	17
1.5 Metacrilatos y sus polímeros reportados en literatura	18
1.6 Proceso de electropolimerización en estudio	19
1.7 Hipótesis	21
1.8 Objetivo general	22
1.9 Objetivos específicos.	22
2. METODOLOGÍA	22
2.1 Sistema de Electropolimerización	22
2.2 Microscopía de luz polarizada (MLP).....	24
2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
2.4 Caracterización de fases mediante difracción de rayos X (DRX).....	30
2.4.1 Difracción de rayos X de polvo.	32
2.4.1.1 Difracción de rayos X para una fase Nemática	33
2.4.1.2 Difracción de rayos X para fases esmécticas.	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Síntesis de los monómeros	34

3.2 Caracterización fisicoquímica de los monómeros.....	36
3.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN).....	36
3.2.2 Caracterización de mesofases por DSC y DRX.....	38
3.3 Síntesis y caracterización de los polímeros EPM6En.....	41
3.4 Caracterización de los polímeros por ^1H -RMN.....	41
3.5 Seguimiento de la polimerización por microscopía de luz polarizada	43
3.6 Caracterización de mesofases de EPM6En mediante DSC.....	46
3.7 Estructura de los polímeros electro-obtenidos por difracción de rayos X.....	49
4. CONCLUSIONES	59
5. BIBLIOGRAFÍA	61

1. INTRODUCCIÓN

En la historia humana, la creación y desarrollo de materiales ha sido parte importante del quehacer humano. Los Hombres desde muy temprano manipularon ciertos elementos existentes en la naturaleza, para crear herramientas que le permitieran sobrevivir y mejorar su calidad de vida.

Una de las principales razones de este desarrollo en materiales, radica en que ellos ayudan a la sociedad en un sinnúmero de tareas. Los artefactos tecnológicos hacen más fácil la vida y el trabajo y estos abarcan todas las áreas del saber humano, desde la medicina, la construcción, el entretenimiento, etc.

Dentro de estos materiales, están los materiales líquido-cristalinos (Liquid Crystals en inglés). Estos materiales líquido-cristalinos son sustancias químicas que comparten ciertas propiedades con los sólidos cristalinos y también con los líquidos. En los sólidos cristalinos, cada molécula se encuentra unida dentro de una red cristalina de manera rígida, siguiendo un patrón determinado de orden, y pueden desviar parte de la luz. Sin embargo, en un líquido las moléculas se desplazan de manera desordenada y parcialmente al azar. Por tanto, un cristal líquido tiene de los líquidos la capacidad de fluir y de los sólidos la de desviar la luz, adquiriendo con ello propiedades ópticas

Se atribuye el descubrimiento de los cristales líquidos a Friederich Reinitzer en 1888, quien observó un singular fenómeno cuando determinaba los puntos de fusión del acetato de colesterol y del benzoato de colesterol, extraídos previamente de unos vegetales [1]. A la temperatura de 145,5°C los cristales se fundían transformándose en un líquido opaco y

turbio. Al continuar calentando, a los 178,8°C se tornaban en uno completamente claro y transparente, observándose además una variación de volumen y de calor en cada uno de los cambios de estado. Luego, al enfriar la muestra, observó que el proceso de transición de fases ocurría de manera inversa y a las mismas temperaturas [1]. Friederich Reinitzer, le escribe por tanto una carta de lo observado al Físico Alemán Otto Lehman, quién era un cristalógrafo muy respetado de esa época y a la vez especialista en microscopía de luz polarizada. Dentro de sus observaciones Lehmann descubrió que la fase opaca y la transparente del benzoato de colesterol, presentaba zonas de estructura molecular cristalina con actividad óptica, similares a las que poseen los sólidos cristalinos y fue a partir de esta observación que él le denominó “Cristal Líquido”. Con el paso del tiempo, él encontró varios derivados del colesterol que se comportaban así [2]. Se llevaron a cabo diferentes medidas y se propusieron teorías para predecir la existencia de la mesofase (fase entre el estado sólido y el líquido) (figura 1). Las propiedades del cristal líquido surgen porque los compuestos mesógenos están compuestos por partes rígidas y flexibles, que ayudan a caracterizar el orden y la movilidad de su estructura. Los componentes rígidos alinean los restos mesógenos en una dirección y tienen formas distintivas en que se encuentran, típicamente en forma de varillas o discos. Los segmentos flexibles proporcionan movilidad a los mesógenos porque generalmente están formados por cadenas de alquilo, que dificultan la cristalización hasta cierto punto. La combinación de cadenas rígidas y flexibles induce la alineación estructural y la fluidez entre los restos de cristal líquido [3]. En un cristal líquido, las moléculas pueden desplazarse unas respecto a otras con mayor o menor facilidad tal como lo haría un líquido. Sin embargo, todas las

moléculas de un cristal líquido tenderán a estar orientadas del mismo modo. Los cristales líquidos sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperaturas y presiones. A temperaturas altas o presiones 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 (isótropo). 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 [4].

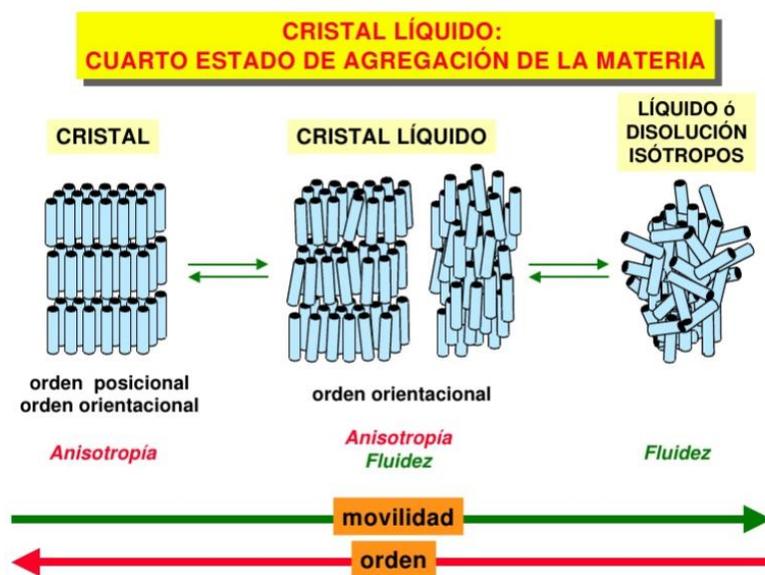


Figura 1. Representación de la disposición molecular de un sólido cristalino frente al aumento de la temperatura.

Los cristales líquidos comparten algunas propiedades físicas de ambos estados, fluyen como lo hacen los líquidos, y al igual que los sólidos cristalinos, son termodinámicamente estables, parcialmente ordenados, birrefringentes y, anisótropos. Un **material** será **anisótropo** si sus propiedades mecánicas son diferentes en diferentes direcciones y **birrefringente** cuando este presenta dos índices de refracción.

1.1 Clasificación de las mesofases

En el estudio de los Cristales Líquidos, el Francés George Friedel, estudió este nuevo estado de agregación intermedio de la materia, al cual llamó “**estados mesomórficos de la materia**” o “**Mesofase**”, y clasificó de acuerdo con el orden adquirido estas mesofases en tres: **a) Nemáticos, b) Colestéricos y c) Esmécticos** [5] (Figura 2).

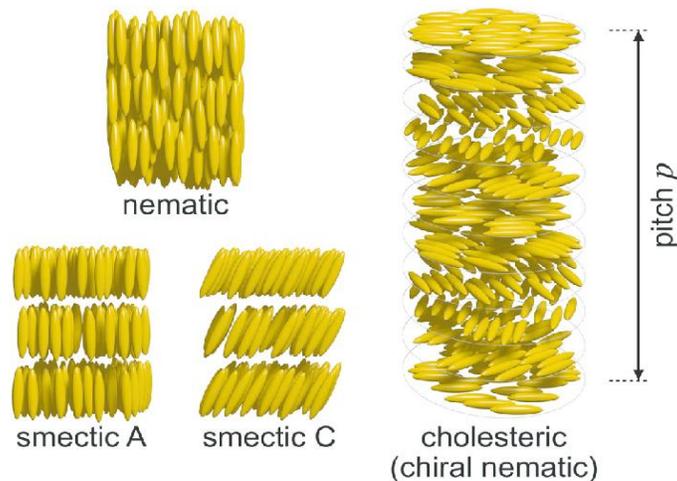


Figura 2. Esquema ilustrativo de las distintas mesofases líquido-cristalinas.

Las fases termótropas son aquellas que dependen solamente de la temperatura para ocurrir y tienen lugar en rangos determinados de temperatura; Si se alcanzan altas temperaturas, la energía cinética romperá el orden de las moléculas del cristal líquido, lo cual provocará una transición a una fase isotrópica, como cualquier otra; si la temperatura disminuye, la mayoría de los cristales líquidos se solidifican formando cristales. Varios cristales líquidos sufren transiciones a través de una variedad de fases diferentes cuando la temperatura varía. Existen las mesofases enantiótropas, las cuales se refieren a fases estables con respecto a otras (generalmente fases cristalinas), las cuales son observables tanto por calentamiento como por enfriamiento. Existen también como caso especial las fases

monótroas, las cuales al ser menos estables que la fase que la antecede no son visibles por calentamiento, sin embargo, es posible observarlas por enfriamiento gracias al sobre enfriamiento.

1.1.1 Cristal Líquido Nemático

La fase cristalina Nemática, se presenta como la fase a mayor temperatura en comparación a las demás, antes del estado isótropo. En la fase nemática las moléculas calamíticas o en forma de barra no tienen orden posicional, pero se autoalinean para tener un orden direccional de largo alcance con sus ejes largos aproximadamente paralelos. Por lo tanto, las moléculas pueden fluir libremente y sus posiciones de centro de masa se distribuyen aleatoriamente como en un líquido, pero aún mantienen su orden direccional de largo alcance. Esta mesofase posee un mayor grado de desorden en la posición de su centro de masa, es por tanto más similar a un líquido isótropo. La fase nemática de cristal líquido se caracteriza por moléculas que no tienen orden posicional pero que tienden a apuntar en la misma dirección, siendo una fase más fluida. La dirección de orientación preferencial del eje molecular, se denomina director [6].

1.1.2 Cristal Líquido Colestérico

La primera vez que se observó esta fase fue en ésteres de colesterol, es por eso por lo que toma o deriva su nombre como fase colestérica. Esta mesofase líquido-cristalina, es una variante de la fase nemática. La fase colestérica se presenta en compuestos **Quirales**. Las moléculas se organizan en capas sin orden posicional dentro de estas, donde la variación del eje director tiende a ser de naturaleza periódica. El período de esta variación (la

distancia sobre la cual se completa una rotación completa de 360°) se conoce como el pitch. Este pitch determina la longitud de onda de la luz que se refleja [7].

1.1.3 Cristal Líquido Esméctico

Las mesofases esmécticas, se presentan a temperaturas más bajas que las fases nemáticas, aparte de esto, también forman capas bien definidas que pueden deslizarse una sobre otra, de forma muy similar al jabón. Es por esto por lo que adoptan el nombre de Esmécticas, del latín “smecticus” que significa limpieza o tener propiedades similares al jabón [8].

Las esmécticas son, entonces, posicionalmente ordenadas a lo largo de una dirección. Las fases esmécticas son más ordenadas que las fases nemáticas. Igualmente presentan orden orientacional, y adicionalmente, orden posicional de corto o largo alcance. Estas fases son lamelares (forman capas), las que pueden presentar un mayor o menor grado de orden.

Las fases más fluidas corresponden a la esméctica A (smA) y esméctica C (smC). Éstas no presentan orden posicional dentro de las capas, pero sí de largo alcance en la dirección de las capas. En la fase smA las moléculas se orientan ortogonalmente dentro de las capas, mientras que en la fase smC se encuentran inclinadas [6].

El trabajo de Lehmann fue continuado y ampliado significativamente por el químico alemán Daniel Vorländer, quien, desde principios del siglo XX hasta su retiro en 1935 sintetizó muchos cristales líquidos [9]. Sin embargo, los cristales líquidos no eran populares entre los científicos y el material siguió siendo una pura curiosidad científica durante los siguientes 80 años [2].

Después de la Segunda Guerra Mundial, el trabajo sobre la síntesis de cristales líquidos se reinició en los laboratorios universitarios de investigación en Europa. George William Gray, un destacado investigador de cristales líquidos, comenzó a investigar estos materiales en Inglaterra a finales de la década de 1940. Su grupo sintetizó muchos materiales nuevos que exhibían el estado líquido-cristalino y desarrolló una mejor comprensión de cómo diseñar moléculas que exhibieran dicho comportamiento. Su libro *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals* [10] (en español *Estructura molecular y las propiedades de los cristales líquidos*) se convirtió en una guía sobre el tema. Uno de los primeros químicos estadounidenses en estudiar cristales líquidos fue Glenn H. Brown, comenzando en 1953. En 1965, organizó la primera conferencia internacional sobre cristales líquidos, en Kent, Ohio, la cual pronto condujo al desarrollo de aplicaciones prácticas para estos materiales únicos [11].

Los materiales que presentan propiedades líquido-cristalinas se convirtieron en un foco de investigación en el desarrollo de pantallas electrónicas de panel plano a partir de 1962 en los Laboratorios de la Radio Corporation of America, RCA [12]. Esto ocurrió, cuando el Físicoquímico Richard Williams aplicó un campo eléctrico a una capa delgada de un cristal líquido nemático a 125 °C, observándose la formación de un patrón regular que llamó dominio. Esto llevó a su colega George H. Heilmeyer a realizar la investigación en una pantalla plana de cristal líquido de modo de reemplazar el tubo hueco de rayos catódicos utilizado en televisores. Pero el para-azoxianisobencilidol que Williams y Heilmeyer usaron exhibía el estado de cristal líquido nemático sólo por encima de 80 °C, lo que hizo que no fuera

práctico su uso en un producto comercial. Claramente se necesitaba un material que pudiera funcionar a temperatura ambiente [13].

En 1966, Joel E. Goldmacher y Joseph A. Castellano, químicos de investigación del grupo Heilmeyer en RCA, descubrieron que las mezclas hechas exclusivamente de compuestos nemáticos que difieren sólo en la cantidad de átomos de carbono en las cadenas laterales terminales podían producir cristales líquidos nemáticos a temperatura ambiente. Una mezcla ternaria de compuestos con bases de Schiff dio como resultado un material que tenía un rango nemático de 22-105 °C [14]. La operación a temperatura ambiente permitió hacer el primer dispositivo de visualización funcional [15]. El equipo procedió a preparar numerosas mezclas de compuestos nemáticos, muchos de los cuales tenían puntos de fusión mucho más bajos. Esta técnica de mezclar compuestos nemáticos para obtener una temperatura de operación amplia permitió que el rango se convirtiera en el estándar de la industria y todavía se usa para adaptar materiales para cumplir con aplicaciones específicas.

En 1969, Hans Kelker logró sintetizar una sustancia que tenía una fase nemática a temperatura ambiente, conocida como MBBA [N-(4-Metoxibencilideno)-4-butilanilina] [16], que sería usada como molécula referencial para el estudio de cristales líquidos. El siguiente paso para la comercialización de pantallas de cristal líquido fue la síntesis de otras sustancias químicamente estables con bajas temperaturas de fusión, etapa que George Gray llevó a cabo. El trabajo con Ken Harrison en 1973 condujo al diseño de nuevos materiales que resultaron en la rápida adopción de pantallas LCD de área pequeña dentro de productos electrónicos [17].

Todo lo anterior hace referencia al descubrimiento de los cristales líquidos y su aplicación en el desarrollo de pantallas. Como ya se mencionó, fueron los primeros materiales descubiertos y corresponden a una variante específica de cristales líquidos que se caracterizan por su forma molecular del tipo varilla. Se les conoce como termótropas, ya que la propiedad líquido-cristalina aparece en un rango específico de temperaturas [18]. La segunda variante son los cristales líquidos liótropos y corresponden a mezclas de un analito con un solvente, en donde la propiedad aparecerá en un determinado rango de temperatura y concentración [19].

No solo a este tipo de moléculas con forma de varilla se les ha determinado propiedades líquido-cristalinas. Se han sintetizado otros tipos de moléculas que presentan líquido-cristalinidad. Por ejemplo en forma de disco en 1977 [20] y en forma de cono en 1985 [21], por nombrar algunas.

En 1991, cuando las pantallas de cristal líquido ya estaban bien establecidas, Pierre-Gilles de Gennes, que trabajaba en la Universidad de París, recibió el Premio Nobel de física por descubrir que los métodos desarrollados para estudiar fenómenos de orden en sistemas simples pueden generalizarse a formas más complejas de materia, en particular a cristales líquidos y polímeros [22].

1.2 Estructura molecular de un Cristal líquido Calamítico

Hoy en día se conocen gran cantidad de compuestos orgánicos que poseen propiedades líquido-cristalinas. A continuación, se muestra la estructura típica de un cristal líquido calamítico (figura 3).

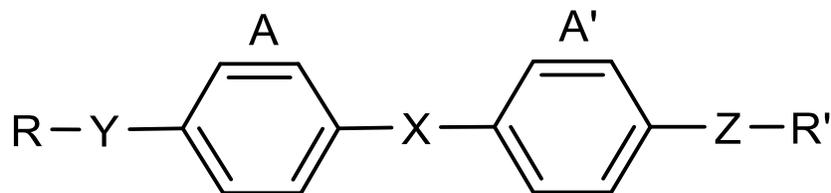


Figura 3. Estructura típica de un cristal líquido Calamítico.

Donde A y A' corresponden a dos anillos aromáticos, los cuales otorgan rigidez a la estructura. Estas unidades de núcleo se conectan entre sí por un grupo de enlace X , el que puede o no estar presente. Cuando no está, se trata de compuestos bifenílicos. Las cadenas terminales R y R' , se conectan con el resto de la molécula por medio de Y y Z . Aquí, X corresponde a un grupo conector del tipo $-\text{CO}_2-$ (éster); $-\text{N}=\text{N}-$ (azo); $-\text{C}=\text{N}-$ (Base de Schiff); $-\text{C}=\text{C}-$ (estilbeno), etc. Y y Z existen o no y cuando existen corresponden a O , S , $-\text{C}=\text{O}$; $-\text{CO}_2-$; $-\text{O}_2\text{C}-$, entre otros. R y R' es un grupo alquilo insaturado o no insaturado.

1.3 Características del Estado Líquido-Cristalino

A las fases líquido-cristalinas se les denomina mesofases, y a materiales que pueden formar mesofases, se les denomina mesógenos. Si la ocurrencia de mesofases está dictada únicamente por la temperatura, estas mesofases se denominan termótropas. Si la ocurrencia de estas mesofases se observa en mezclas de un compuesto generalmente orgánico con un solvente y su aparición también depende de la temperatura, se denominan mesofases liótropas. Como ya describimos anteriormente, las principales fases termótropas que se presentan para materiales líquido-cristalinos de bajo peso molecular, son las fases nemáticas y esmécticas. En el presente estudio, los monómeros corresponden a moléculas alargadas, con forma de varilla (calamíticas), las que presentan fases nemáticas y

esméticas por lo que así definimos que trabajaremos con un sistema líquido-cristalino termótropo calamítico (Figura 4).

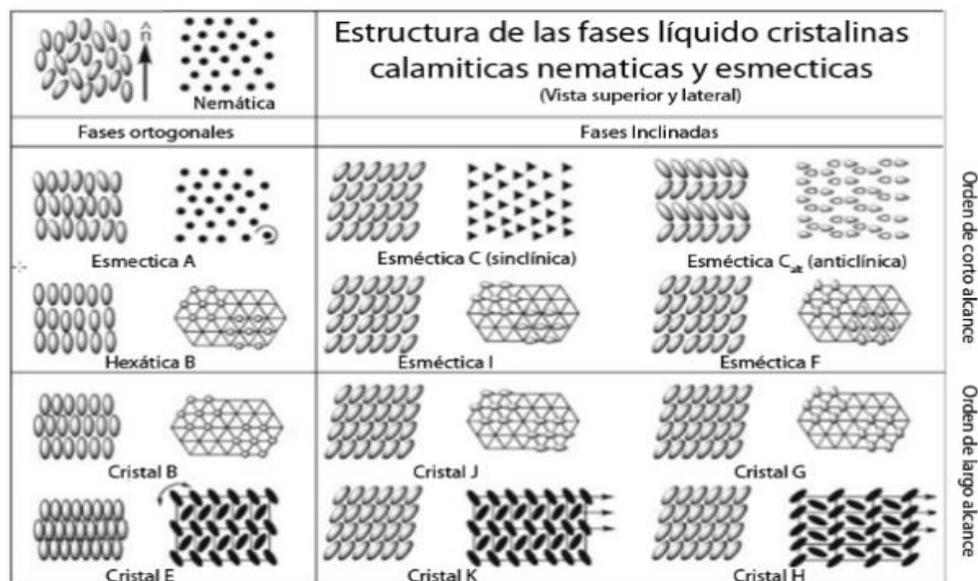


Figura 4. Esquema de fases nemática y esméticas para moléculas calamíticas.

El mismo comportamiento mesógeno que se exhibe en monómeros puede exhibirse en polímeros derivados de estos. Si bien los polímeros de forma tradicional suelen agruparse en polímeros amorfos o cristalinos en su estado sólido, y polímeros isotrópicos en su estado fundido, algunos polímeros pueden mostrar mesofases termótropas y también liótropas [23]. Los polímeros líquido-cristalinos termótropos, pueden ser clasificados en función a su estructura en polímeros de cadena principal, cadena lateral o una mezcla de ellas (Figura 5).

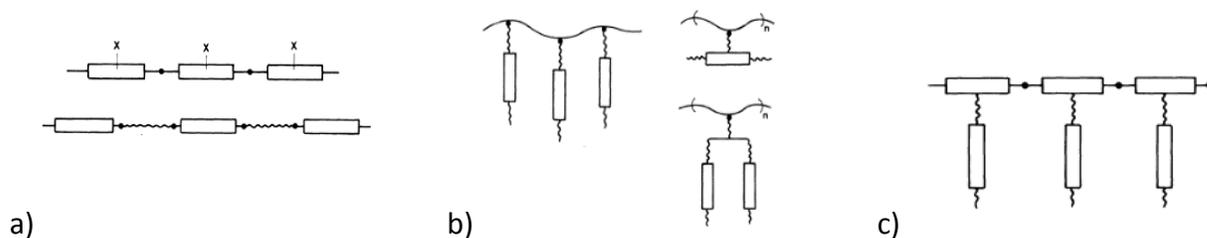


Figura 5. Estructura de polímeros de a) cadena principal; b) lateral y c) mixtos.

En este estudio, los polímeros obtenidos corresponden a polímeros de cadena lateral, en donde se observa una estrecha relación entre el comportamiento mesógeno y la estructura de los polímeros. Esta relación puede ser dividida en cadena principal, y cadena lateral que contiene un separador o espaciador, unido a un grupo mesógeno y una cadena terminal.

La rigidez de la cadena principal depende de su estructura química, siendo una cadena metacrílica la más rígida, luego más flexible una acrílica, y enseguida una etilénica, por nombrar algunas. Si se mantiene constante el grupo lateral mesogénico y el grupo de unión a la cadena, se observa que un aumento en el largo del espaciador provocará la disminución en la temperatura de transición vítrea [18]. Los espaciadores cortos generan mayoritariamente mesofases nemáticas, mientras que los espaciadores más largos dan lugar a mesofases esmécticas. En los polímeros la mesofase SmA puede ocurrir de dos formas, ya sea en monocapa o bicapa [24]. La mesofase SmC suele ocurrir mayoritariamente cuando el tamaño de la cadena alifática terminal aumenta. En casos de largos muy extensos, da lugar a fases esmécticas de alto orden [24].

1.4 Caracterización fisicoquímica de compuestos con propiedades líquido-cristalinas

El comportamiento mesogénico del monómero y polímero, tiene importancia tanto en sus propiedades ópticas para futuras aplicaciones. como en la existencia de mesofases a lo largo de la polimerización. Tanto la velocidad de polimerización, como el peso molecular del polímero obtenido, son afectados cuando la polimerización se lleva a cabo en sistemas ordenados [25,26].

Igualmente, las transiciones de primer orden son transiciones de fase en donde la fase de partida y de llegada son distintas, y donde la nueva fase que se forma ocurre mediante un cambio de entalpía definido a temperatura constante. En un cambio de fase de segundo orden, no existe un quiebre entre la fase de partida y fase de llegada, el cambio es gradual y continuo, observándose generalmente un cambio de calor específico a medida que cambia la temperatura [27]. Con respecto a los monómeros iniciales y los consecuentes polímeros, la caracterización de sus mesofases puede ser estudiada mediante microscopía de luz polarizada (MLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX) en función de la temperatura, siendo estas técnicas complementarias entre sí. Con dichas técnicas será posible caracterizar el tipo de mesofase, las transiciones de primer o segundo orden y el ordenamiento estructural de las moléculas.

1.5 Metacrilatos y sus polímeros reportados en literatura

Estudios reportados en literatura para estos compuestos existen desde 1978 y se resumen en la Tabla N°1. Dichos estudios revelan que los polímeros sintetizados con nuestra técnica presentan las mismas mesofases reportadas acá. Están mayoritariamente dirigidos a los polímeros PM6E1, PM6E2, PM6E4 y PM6E6. El comportamiento de PM6E1 acá encontrado no concuerda con el reportado por Boeffel [29] y Finkelman [32] (nemático) y Achard [28] (solo esméctico A), ya que se encontró comportamientos nemático y esméctico. El comportamiento de PM6E2 está de acuerdo con el reportado por Messinger [34]. Lo mismo se observa para PM6E4 que es similar al estudiado por Achard [28], Bosio [30], Noirez [35], Pépy [37], Ringsdorf [38] y Zentel [39].

Finalmente, PM6E6 es reportada por Finkelmann [32] y Peng [36] con una única mesofase esméctica A. En este trabajo logramos diferenciar la mesofase SmC respecto de la SmA.

Tabla 1: Comparación de transiciones de fase de metacrilatos y sus polímeros encontrados en literatura

	Achard1988 [28]	Boeffel1983 [29]	Bosio1994 [30]	Bualek1988 [31]	Este trabajo
PM6E1	g 50 SmA 100 I	g 47 N 111 I		g 40 N 106 I	g 42.1 SmA 75.6 N 114,6 I
PM6E4	g 40 SmA 95 N 105 I	g 60 S 115 I	g 43.4 SmA 99,9 N 109 I		g 42.5 SmA 90.7 N 105,8 I

	Finkelmann1978 [32]	Hoyle1994 [33]	Mensinger1992 [34]	Noirez1994 [35]	Este trabajo
M6E1	Cr 47 I				Cr 58.7 I
M6E6	Cr 47 N 53 I	Cr 48 S 51 N 57 I			Cr 51.7 I
PM6E1	g 95 N 105 I				g 42,1 SmA 75,6 N 114,6 I
PM6E2			g 90 SmA 100 N 108 I		g 42,4 SmA 81,8 N 116,1 I
PM6E4				g 35 SmA 98 N 108 I	g 42,5 SmA 90,7 N 105,8 I
PM6E6	g 60 Sm 115 I				g 68,2 SmC 90,5 SmA 110,1 I

	Peng1999 [36]	Pépy1990 [37]	Ringsdorf1981 [38]	Zentel1984 [39]	Este trabajo
PM6E1	g 50 N 113,7 I		g 95 N 105 I	g 47 N 111 I	g 42,1 SmA 75,6 N 114,6 I
PM6E4		g 50 SmA 90 N 110 I	g 90 SmA 100 N 108 I	g 39 SmA 109 N 114 I	g 42,5 SmA 90,7 N 105,8 I
PM6E6	g 60 SmA 115 I		g 60 SmA 115 I		g 68,2 SmC 90,5 SmA 110,1 I

1.6 Proceso de electropolimerización en estudio

Este proceso de polimerización electroiniciada en monómeros mesógenos, se diferencia de electropolimerizaciones convencionales, ya que se realiza sobre el monómero fundido, en ausencia de solventes, iniciadores o electrolitos, obteniéndose un polímero líquido-cristalino que se orienta siguiendo el alineamiento de la celda. Estudios preliminares en

familias de Bases de Schiff y azobencenos demostraron la utilidad de este proceso para obtener polímeros orientados, sirviendo de base para el estudio realizado [41].

Específicamente, se estudió la polimerización de una familia de 12 monómeros líquido-cristalinos sintetizados 4-(6-(acriloiloxi)hexilo)benzoato de 4-(alquilo)fenilo (A6En), tanto su comportamiento mesogénico como el de los polímeros obtenidos. Los monómeros A6En son mesogénicos en donde A6E1 y A6E2 presentan una mesofase nemática monótropa y A6E3 a A6E12 poseen una fase esméctica monótropa. Por su parte, los 12 polímeros obtenidos fueron mesógenos enantiótropos. Los polímeros EPA6E1 al EPA6E5 mostraron un comportamiento de monocapa (smB1, smA1 y N), mientras los polímeros EPA6E5 al EPA6E12 mostraron un comportamiento de bicapa (smX2, smC2 y smA2) [41].

Se propuso un mecanismo radicalario debido a la fuerte inhibición de la polimerización por oxígeno, apoyado por los ensayos con un (des)inhibidor radicalario y por la electropolimerización de acrilamida [41].

La reacción ha de llevarse a cabo sobre el monómero fundido o puede realizarse en alguna de sus mesofases o en su estado Isótropo. A consecuencia de no usar electrolitos como parte del proceso y también dado que los monómeros tienen un buen comportamiento dieléctrico, es que el voltaje aplicado es alto comparado a otros sistemas electroquímicos estudiados como la polimerización electroquímica de olefinas [42], o de polímeros intrínsecamente conductores [43].

Se ha observado birrefringencia en el polímero formado, con un punto de aclaramiento bastante mayor al del mostrado por el monómero de origen. También que el proceso de la

polimerización se ve favorecido por campos eléctricos directos y que en celdas con alineamiento planar también se favorece la reacción [44].

Se entiende por alineamiento planar aquellas celdas construidas de tal forma que las moléculas se orienten paralelos a la superficie en una dirección preestablecida.

Las Electropolimerizaciones en estudio se realizaron en monómeros que poseen una parte mesogénica calamítica y una parte polimerizable metacrílica. Junto a ello se utilizaron centros mesógenos basados en éster con diversos largos de cadena terminal (n) de acuerdo con la figura 6.

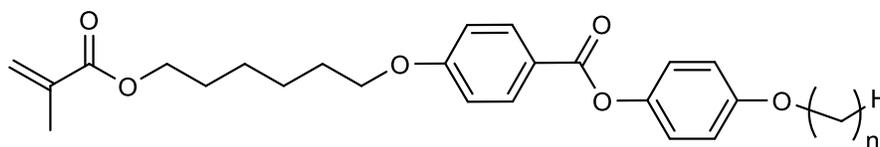


Figura 6. Estructura general de los monómeros (4-(6-(metacrililoiloxi) hexiloxi) benzoato de 4-(alquiloxi) fenilo, con $n=1,12$) polimerizados mediante el proceso de electropolimerización.

1.7 Hipótesis

Si es posible la obtención de polímeros EPA6En mediante la aplicación de un campo eléctrico de monómeros acrílicos A6En con propiedades líquido-cristalinas, entonces el electropolimerizar una serie de monómeros metacrílicos M6En permitirá obtener polímeros EPM6En, que presentarán propiedades líquido-cristalinas.

1.8 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el mesomorfismo de polímeros electro-obtenidos de la familia *EPM6En* mediante técnicas complementarias de Microscopía de Luz Polarizada (MLP), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX).

1.9 Objetivos específicos.

1. Caracterización de la familia de monómeros *M6En*.
2. Síntesis y caracterización de la familia de polímeros Metacrílicos *EPM6En* obtenidos mediante electropolimerización.
3. Caracterización del comportamiento mesogénico de los polímeros *EPM6En* sintetizados.
4. Estudio estructural del tipo de mesofase obtenida.

2. METODOLOGÍA

2.1 Sistema de Electropolimerización

La polimerización electro inducida a estudiar se lleva a cabo en celdas comerciales INSTEC (Figura 7). Estas celdas, están compuestas de dos sustratos de vidrio paralelos de 2 cm x 2 cm, separados entre sí por un espesor de 8 μm , en donde los electrodos depositados en sus caras internas son hechos de ITO (óxido de indio y estaño), con un área entre electrodos de 1 cm^2 . Estas celdas poseen una capa o lámina de poliimida, la cual es utilizada para inducir una orientación preferente en los compuestos líquidos-cristalinos que se ubican en su interior [45], lográndose polímeros orientados en forma planar. Los monómeros son

2.2 Microscopía de luz polarizada (MLP)

Las distintas mesofases que experimentan los materiales líquidos-cristalinos, pueden ser clasificadas preliminarmente en base a sus texturas birrefringentes, observadas en un microscopio de luz polarizada bajo polarizadores cruzados.

Estas texturas son diversos patrones de formas y colores observados en el microscopio y depende del material líquido-cristalino y del sustrato utilizado [46]. Estos son característicos para ciertas mesofases, pero no inequívocos. Aun así, estas texturas suelen ser suficientes para pre-clasificar las mesofases presentes en el sistema, especialmente si se trata de fases de bajo orden, como las fases nemáticas y esmécticas.

Las texturas de fases Nemáticas, Esméctica A y Esméctica C se muestran en la figura 9. Con esta técnica es posible además conocer los rangos de temperatura en las cuales dichas mesofases están presentes, sin embargo, estas temperaturas de transición de fase no son reproducibles ni exactas, para lo cual se utiliza la calorimetría diferencial de barrido (DSC) a fin de determinar las propiedades termodinámicas del sistema.



| *Figura 9. Típicas texturas observadas en microscopía de luz polarizada: a) textura schlieren para fases nemáticas en configuración planar, b) textura focal cónica para una fase esméctica A en configuración planar y c) textura schlieren para fase esméctica C en configuración homeótrota [47].*

Otro de los aspectos, es considerar que las polimerizaciones son llevadas a cabo en el estado isótropo del monómero, el cual evoluciona en el tiempo formando un material birrefringente. Bajo esta situación, la microscopía de luz polarizada es bastante útil para seguir cualitativamente el proceso en base a la aparición de este polímero birrefringente en el tiempo. Así también nos permite evaluar la orientación con respecto a las capas de alineamiento de los polímeros obtenidos, en la que una muestra ordenada transmite una máxima cantidad de luz a 45° con respecto a los polarizadores, mientras extingue la mayor cantidad de luz al estar en 0° con respecto a los polarizadores.

La microscopía de luz polarizada es fácilmente aplicable a nuestros sistemas, puesto que las celdas utilizadas están diseñadas para observar los cambios a medida que se lleva a cabo el proceso.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica analítica que determina el flujo de calor relativo que experimenta una muestra, en comparación con una referencia, al ser sometida a diferentes programas de temperatura, ya sea de calentamiento, enfriamiento, isoterma o combinación de ellas.

Esta técnica fue desarrollada por E. S. Watson and M. J. O'Neill en 1962[48]. Los polímeros se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido TA Q20, que es un equipo DSC de flujo de calor (Figura 10).

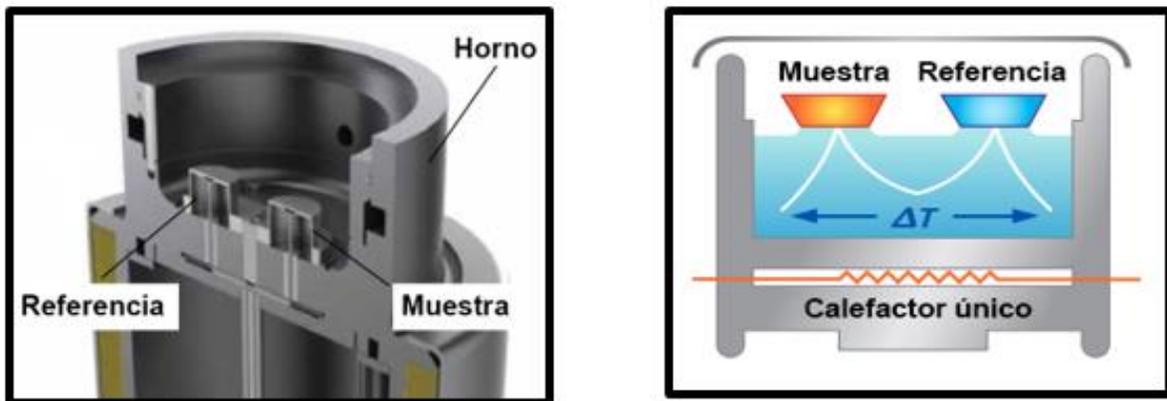


Figura 10. a) Modelo del horno del equipo (TA Q20) utilizado y b) Esquema de los principales componentes de un calorímetro diferencial de barrido.

En donde la muestra a analizar y la referencia comparten un horno en común, que es calentado o enfriado de acuerdo con un programa de temperatura configurado de antemano en el equipo. La temperatura de la muestra y la referencia son registradas independientemente mientras que el calentamiento es común en el horno. Cualquier evento térmico que sufre la muestra, como diferencia de calor específico o de entalpía, se refleja en una diferencia de temperatura respecto a la referencia. En este caso en lugar de medir directamente el calor suministrado, lo que se registra es la diferencia de temperatura, que es posteriormente convertida a flujo de calor. Todos los datos para los monómeros y polímeros fueron tratados con el software TA Universal Analysis.

El principio básico que subyace a esta técnica es que cuando en la muestra ocurre una transición de fase, será necesario que fluya más o menos calor que en la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Si debe fluir menos o más calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Por ejemplo, cuando una muestra sólida funde a un líquido en un proceso de calentamiento, requerirá más flujo de calor hacia la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la referencia. Esto se debe a la absorción de calor por la muestra a medida que experimenta la transición de fase endotérmica de sólido a líquido.

Por otro lado, a medida que la muestra se somete a un proceso de enfriamiento, fenómenos exotérmicos (como la cristalización) ocurrirán. Aquí la muestra elimina energía al sistema lo que se traduce en un pico de transición de fase en sentido opuesto al de la fusión. Al observar la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, los calorímetros de barrido diferencial pueden medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante tales transiciones, sin embargo, no son los únicos procesos de los que advierten.

El DSC también se puede utilizar para observar cambios físicos más sutiles, como las transiciones vítreas [49,50] En el TA-Q20 las muestras monoméricas y poliméricas fueron confinadas en crisoles de aluminio herméticos, y como referencia fue usado un crisol vacío sellado. Las masas utilizadas en el análisis fueron de 1 a 3 mg para los monómeros y cercano a los 0,5 mg para los polímeros electro obtenidos. En general, los monómeros fueron estudiados entre 0 °C y 80 °C con rampas de temperatura de 10 °C/min en dos ciclos de calentamiento y enfriamiento. Para el estudio de los monómeros y polímeros líquido-cristalinos, esta técnica nos permite obtener las temperaturas de transición de fase y sus entalpías asociadas.

En la figura 11, se muestra un termograma obtenido en DSC para un compuesto líquido-cristalino dodecilo-xibifenil-4'-carboxilato de (S)-2-fluoro-4-(2-octanoiloxi) fenilo [51] el cual

presenta muchos mesomorfismos, observándose tanto fases enantiótropas como monótropas y transiciones de fase de primer y segundo orden.

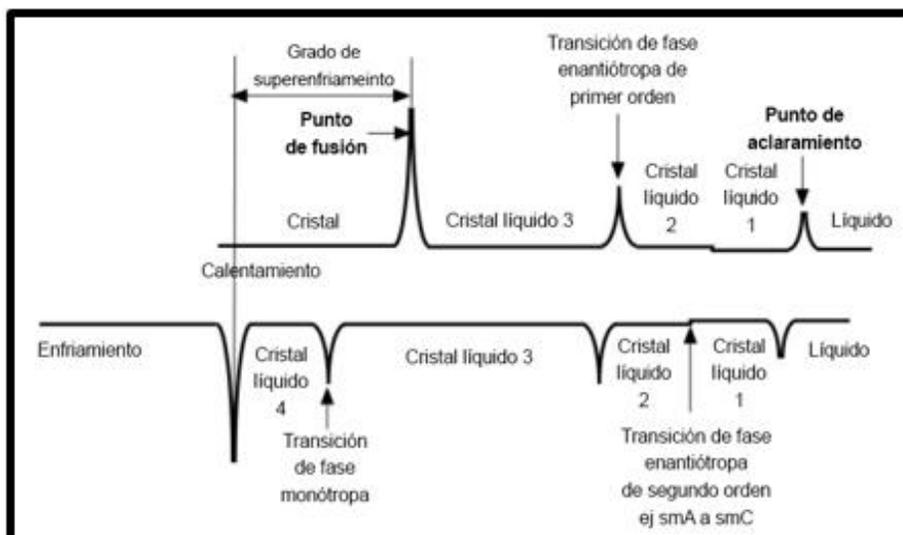


Figura 11. Ejemplo de un termograma para un compuesto líquido-cristalino con transiciones de fase de primer y segundo orden y la ocurrencia de fases enantiótropas y monótropas.

Sin embargo, el DSC no nos provee información de qué fases se están observando. Ciertamente que la magnitud de las entalpías da cuenta del orden que pierde o gana el sistema al pasar de una mesofase a otra, sin embargo, la identificación inequívoca de dichas mesofases debe ser hecha mediante otras técnicas, como la difracción de rayos X.

Para el caso de los polímeros, estos fueron analizados usando calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC).

El principio operativo del MDSC difiere del DSC estándar en que el MDSC utiliza dos velocidades de calentamiento simultáneas: una velocidad de calentamiento lineal que proporciona información similar al DSC estándar y una velocidad de calentamiento sinusoidal o modulada que permite una medición simultánea de la capacidad calorífica de

la muestra. El cambio de temperatura requiere seleccionar un período de modulación (seg) y una amplitud de temperatura de modulación (\pm °C) (Figura 12).

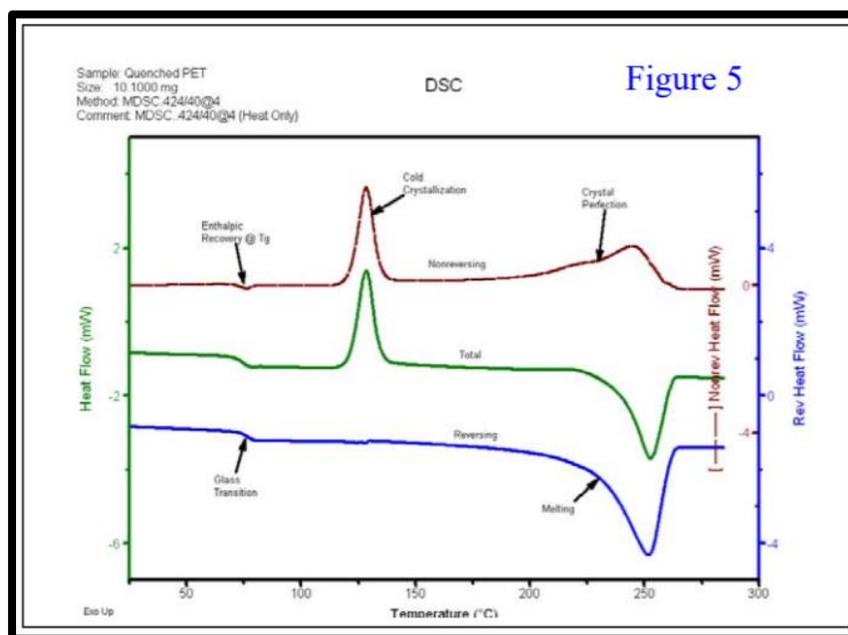


Figura 12. Termografías de señales MDSC más utilizadas: la curva total verde es equivalente a DSC estándar; la curva azul reversible; la curva marrón no reversible.

Los tres termogramas del MDSC más utilizados son: la señal total que es equivalente a DSC estándar; la señal reversible que proporciona información sobre la capacidad calorífica y la fusión y la señal no reversible que muestra los procesos cinéticos (recuperación entálpica y evaporación del agua), análisis fácil de transición vítrea (T_g) y cristalización en frío [52].

Los polímeros fueron estudiados en un intervalo de temperaturas de -40 a 200 °C, y a rampas de 10 °C/min utilizando 2 ciclos de calentamiento y enfriamiento, obteniendo las temperaturas de transición de fase en el segundo calentamiento.

2.4 Caracterización de fases mediante difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica nos permite identificar las mesofases presentes en nuestros monómeros y polímeros. Se basa en la dispersión de rayos X que ocurre al interactuar los rayos elásticamente con la materia, específicamente con las nubes electrónicas que componen la muestra.

Cuando los átomos y moléculas en una muestra se encuentran ordenados con cierta periodicidad en el espacio, dan lugar a la difracción de rayos X, producto de la interferencia constructiva de los rayos X dispersados [53]. La difracción de rayos X está gobernada por la ecuación de Bragg (1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

la que define a que ángulo debe incidir el haz de rayos X con un plano cristalográfico para que se produzca difracción mediante la interferencia constructiva de los rayos X (Figura 13).

En donde n es el índice del plano cristalográfico que está difractando, d es la distancia de este plano cristalográfico, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente y 2θ es el ángulo de difracción, siendo θ el ángulo de incidencia.

En una muestra cristalina en polvo, existe una gran cantidad de pequeños cristales, los cuales en el espacio están aleatoriamente orientados, de modo que, aunque el rayo incidente incide en un ángulo fijo específico, siempre habrá muchos cristales que coincidan en su orientación relativa al rayo para dar lugar al fenómeno de la difracción.

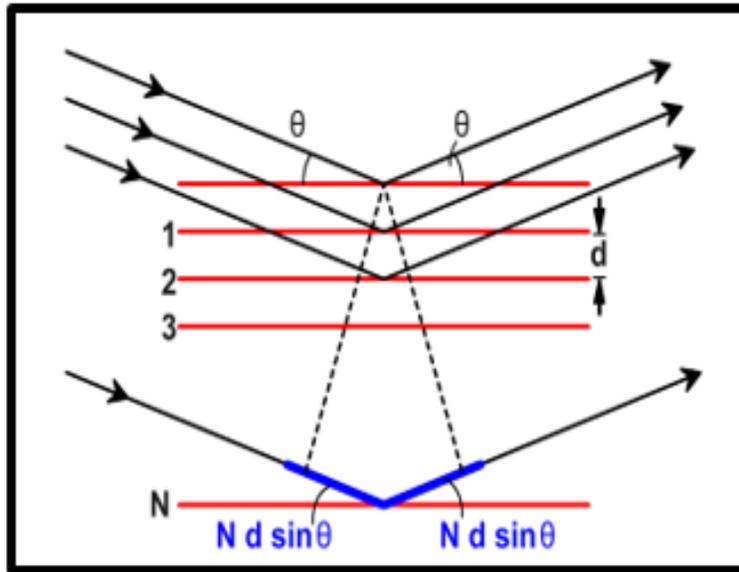


Figura 13. Esquema de la reflexión de haces de luz descrito en la ley de Bragg que origina el fenómeno de la difracción en planos cristalinos [54].

Para nuestro sistema en estudio, las principales mesofases esperables para estos sistemas son las mesofases nemáticas, esmécticas SmA y SmC (Figura 14).

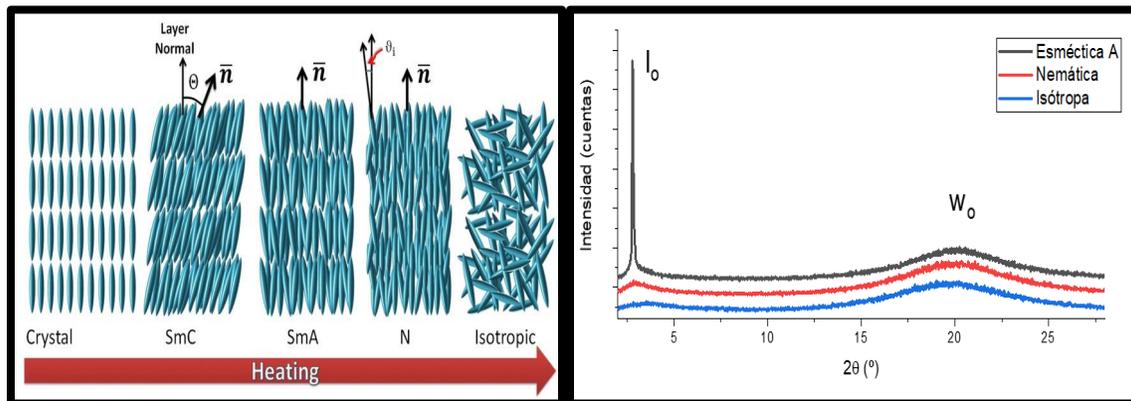


Figura 14. Esquema del orden molecular de las mesofases en estudio y una comparación de difractogramas de polvo obtenidos para estado isótropo y las mesofases Nemática y esméctica A.

2.4.1 Difracción de rayos X de polvo.

El estudio de difracción de rayos X, se realizó en un difractómetro STOE Stadi P, en geometría de transmisión. Este difractómetro cuenta con una lámpara de ánodo de cobre. El rayo que produce es monocromado mediante un cristal curvo de germanio, escogiéndose la línea $K_{\alpha 1}$ a 1,5406 Å del cobre.

La detección se realiza mediante un detector lineal de posición (PSD). El difractómetro cuenta con un horno de calentamiento Instec HCS302 asociado a un controlador STC200. El horno está modificado para estudiar muestras en capilares de vidrio (Figura 15).

La captura de datos se realiza mediante el software STOE WinXPOW® y el análisis, mediante OriginLab.

El difractómetro se calibró utilizando behenato de plata (AgBh) para bajos ángulos [55] y silicio (NIST 640b) para altos ángulos.



Figura 15. Difractómetro STOE Stadi P y Portamuestras para difracción de rayos X en función de la temperatura.

2.4.1.1 Difracción de rayos X para una fase Nemática

El estado nemático, solo tiene orden posicional de corto alcance, sin embargo, presenta un orden orientacional de largo alcance. Esto quiere decir, que las moléculas están orientadas en una dirección particular, al cual denominamos director molecular, observándose un halo ancho y de baja intensidad a altos ángulos, y sin presencia de picos agudos bajo ángulo [56]. En esta región se observa otro halo difuso cuyo promedio corresponde al valor promedio del largo molecular. Es comparable a la difracción del estado isotrópico por lo que su caracterización se realiza complementándolo con mediciones de microscopía de luz polarizada.

2.4.1.2 Difracción de rayos X para fases esmécticas.

En un espectro de rayos X, se evidencia un pico agudo en la zona de bajo ángulo, el cual corresponde al ordenamiento del largo de las moléculas, y se evidencia así por tanto la existencia de un orden posicional de largo alcance. Dentro de las capas, no existe orden posicional de largo alcance, por lo que se observa un halo difuso a altos ángulos para fases fluidas esméctica A y esméctica C [56].

Respecto del pico a bajo ángulo de difracción, que refleja el espesor de la capa d , la que es muy similar al largo de la molécula cuando se encuentra extendida. En caso de observarse largos de capa inferiores al teórico, es porque se ha presentado fases inclinadas como la esméctica C, cuyo ángulo de inclinación y consecuentemente el espesor de capa, puede además depender de la temperatura [56] Otra explicación es un proceso de interdigitación de cadenas terminales muy largas [57].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de los monómeros

Los monómeros estaban disponibles en el laboratorio. Una típica síntesis de los compuestos finales 4-(6-(metacrililoiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-(alquiloxi)fenilo (M6En, n= 1-12), se resumen en la figura 16. La estrategia de dicha síntesis es la preparación del monómero 4-(6-(metacrililoiloxi)hexiloxi)benzoico (M6B) en cantidad suficiente para acoplar las hidroquinonas ya preparadas, según la síntesis descrita en el mismo esquema presente en la figura 16 [58].

Para optimizar el rendimiento de la síntesis final se procuró utilizar intermediarios prácticamente puros, previamente sintetizados, partiendo de estructuras sencillas hasta llegar a las moléculas más complejas, comenzando por la preparación de 4-alquiloxi fenilos. De forma paralela se procedió a preparar las moléculas Br6OH, OH6B y M6B [58].

Para conseguir la formación de productos, se siguieron pasos específicos de la ruta sintética en donde fue muy importante controlar la temperatura, manejo del tiempo, y del pH. Durante el proceso, la mayor dificultad la presentó la síntesis de los fragmentos moleculares: OH6B y M6B, en la etapa de purificación [58].

Respecto de los monómeros, la serie M6En presenta baja solubilidad en etanol caliente. Se prefirió usar siempre etanol debido a su probada propiedad de eliminar contaminantes en la preparación de los monómeros.

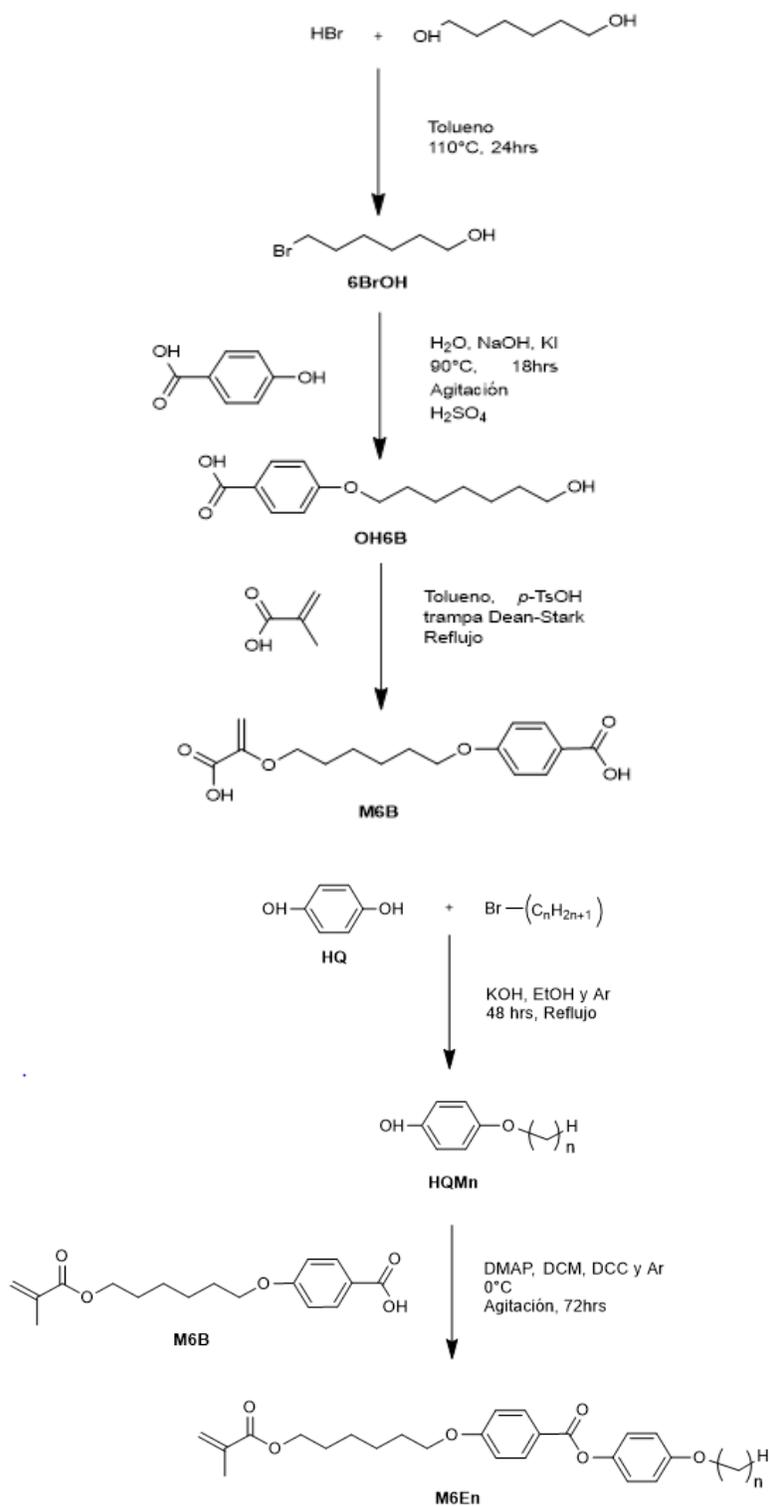


Figura 16: Esquema sintético de los monómeros 6BrOH, OH6B y M6B [58].

3.2 Caracterización fisicoquímica de los monómeros

3.2.1 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN)

Para todos los compuestos metacrilatos sintetizados, se observaron señales características en cada región del espectro. Mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones, se corroboró la estructura de los monómeros finales (Figura 18). Para el análisis se tomará como ejemplo el monómero M6E12 [58] (Figura 17).

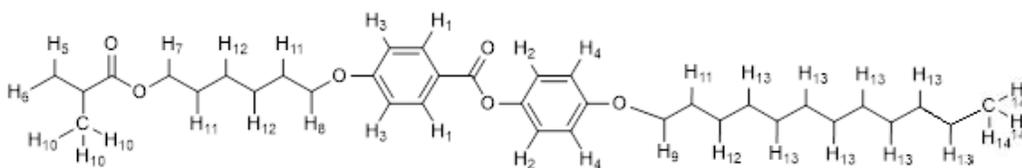


Figura 17: Estructura molecular M6E12 [58]

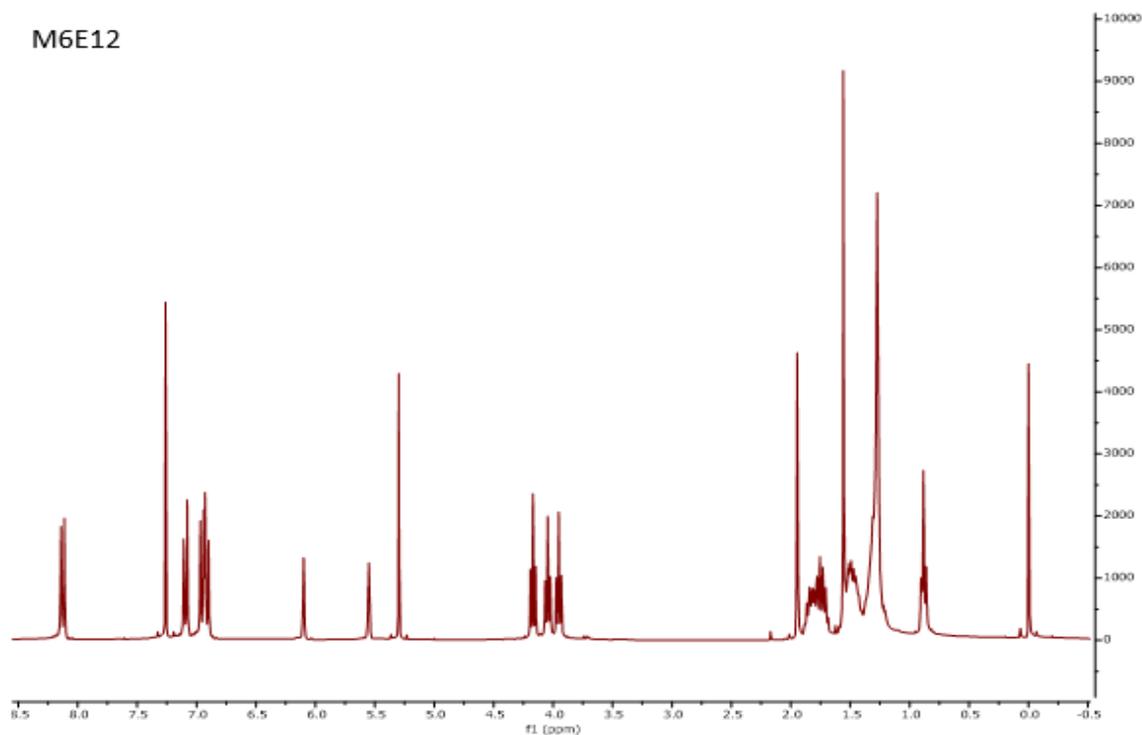


Figura 18: Espectro ^1H -RMN del compuesto M6E12 [58]

¹H-RMN (CDCl₃) δ (ppm) de 4-((6-(metacriloiloxi)hexiloxi) benzoato de 4-dodecil oxifenil

(M6E12):

H₁: 8,13 (d, 2H, J=8,8 Hz, **o**-Ph-CO₂-); **H₂:** 7,09 (d, 2H, J=9 Hz, **p**-Ph-CO₂-); **H₃:** 6,95 (d, 2H, J=8,8 Hz, -CO₂-Ph-**o**); **H₄:** 6,91(d, 2H, J=9,0 Hz, -CO₂-Ph-**p**); **H₅:** 6,10 (s, 1H, **H-C=C(CH₃)-**); **H₆:** 5,55 (s, 1H, **H-C=C(CH₃)-**); **H₇:** 4,17 (t, 2H, -CO₂-**CH₂-**); **H₈:** 4,05 (t, 2H, -**CH₂-O-Ph-CO₂-**); **H₉:** 3,95 (t, 2H, Ph-O-**CH₂-**); **H₁₀:** 1,94 (s, 3H, H₂C=C(**CH₃**)-CO₂-); **H₁₁:**1,78 (t, 6H, -CO₂-CH₂-**CH₂-**; -**CH₂-CH₂-O-Ph-CO₂-**; Ph-O-CH₂-**CH₂-**); **H₁₂:** 1,49 (t, 6H, -CO₂-(CH₂)₂-**CH₂-**; -**CH₂-(CH₂)₂-O-Ph-CO₂-**; Ph-O-(CH₂)₂-**CH₂-**); **H₁₃:** 1,29 (m, 16H, -CH₂-(CH₂)₆-**CH₂-**); **H₁₄:** 0,87(t, 3H, -CH₂-CH₃).

Para la familia de los metacrilatos, los grupos bencénicos presentan señales típicas de protones aromáticos, que corresponden a H₁: 8,13 y H₂: 7,09 (ppm) como dobletes que corresponden a los protones de, **o**-Ph-CO₂ y CO₂-Ph-**o**, en posición “orto” con respecto al grupo éster. Se ven otras dos señales para el H₃: 6,95 y H₄: 6,91 (ppm) que se exhiben como dobletes y que corresponden a los protones **m**-Ph-CO₂ y -CO₂-Ph-**m**, en posición “meta” con respecto al grupo éster. Las constantes de acoplamiento (J) para dichas señales fueron en promedio de 9 Hz [58]. Para los protones alílicos en el doble enlace del metacrilato **H-C=C(CH₃)-CO₂-** y **H-C=C-CH₃** sus señales aparecen siempre a 6,10 y 5,55 (ppm), observándose como un singulete que integran para un protón. La señal del grupo metilo, H₂C=C(**CH₃**)-CO₂- , es un singulete que integra para tres protones a 1,94 (ppm) [58]. Las señales de los protones de los grupos metilénicos directamente unidos a un átomo de oxígeno, se observan como tres tripletes cada uno con integración para dos protones y que aparecen a 4,17, 4,05 y 3,95 (ppm). Estos grupos corresponden a los CH₂ presentes en -**CH₂-O-Ph-CO₂-**, Ph-O-**CH₂-** y H₂C=C(**CH₃**)-CO₂- [58].

Se puede además observar un multiplete que corresponde a los grupos $-\text{CH}_2-$ vecinos a los grupos metilenos informados en el párrafo anterior: $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}_2-$; $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a 1,78 (ppm). Aquí la señal no es resuelta por lo que todos dichos grupos integran en un multiplete para seis protones [58]. En consecuencia, con lo anterior, a 1,49 (ppm) encontramos otro multiplete correspondiente a los protones $-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}_2-$; $\text{Ph}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$, que integran para seis protones [58].

Finalmente, la cadena alifática terminal, concluye con un multiplete que indica la señal de los protones $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$ a 1,29 (ppm) integrando en este caso 6 de éstos mientras que el metilo final de la cadena alquímica aparece como un triplete a 0,87 (ppm) que integra para tres protones [58].

3.2.2 Caracterización de mesofases por DSC y DRX

Los monómeros M6E1 al M6E6, no presentaron fases líquido-cristalinas por calentamiento. Sin embargo, por enfriamiento, en el M6E6 se observa la presencia de dos mesofases. Al medir las distancias entre capas, estas se mantienen más o menos constantes en todo el rango de temperaturas. Este valor constante de d , es indicativo de la existencia de una fase esméctica A. Luego esta fase sufre una inclinación y los valores de espesor de capa d disminuyen, lo que significa que se ha formado una fase esméctica C de primer orden. Luego ambos monómeros presentan un comportamiento monótropo. El monómero M6E7 presenta por calentamiento una fase esméctica A, sin embargo, por enfriamiento, se observa que esta fase esméctica A se convierte en una fase esméctica C que no se observa por calentamiento, siendo esta fase monótropa. En los monómeros M6E8 y M6E9 se observan transiciones esmécticas A - esmécticas C por calentamiento y enfriamiento, dando

paso solamente a transiciones esmécticas A para monómeros de cadena lateral más alta, siendo estas enantiótropas, observables tanto por calentamiento como por enfriamiento. En la tabla 2 se encuentran los monómeros y sus transiciones de fase obtenidas a partir de los datos de DSC.

Tabla 2: Tabla de temperaturas y entalpías de transición de fases obtenidas del análisis de

DSC de los monómeros M6En.

Monómero		Calentamiento	Enfriamiento
M6E1	T(°C)	Cr – 58,7 – I	I – 48,2 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 112,5 – I	I – 104,8 – Cr
M6E2	T(°C)	Cr – 60,4 – I	I – 44,2 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 55,2 – I	I – 38,8 – Cr
M6E3	T(°C)	Cr – 59,7 – I	I – 51,8 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 113,8 – I	I – 107,4 – Cr
M6E4	T(°C)	Cr – 54,8 – I	I – 52,4 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 93,8 – I	I – 1,28 – Cr
M6E5	T(°C)	Cr – 57,2 – I	I – 49,7 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 97,3 – I	I – 95,3 – Cr
M6E6	T(°C)	Cr – 51,7 – I	I – 55,5 – SmA – 49,6 – SmC – 39,4 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 94,8 – I	I – 1,25 – SmA – 2,02 – SmC – 73,7 – Cr
M6E7	T(°C)	Cr – 50,7 – SmA – 55,3 – I	I – 55,2 – SmA – 51,5 – SmC – 44,1 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 100,5 – SmA – 1,63 – I	I – 2,25 – SmA – 2,97 – SmC – 91,5 – Cr
M6E8	T(°C)	Cr – 49,1 – SmC – 56,6 – SmA – 59,7 – I	I – 59,3 – SmA – 52,3 – SmC – 42,1 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 82,2 – SmC – 2,207 – SmA – 1,34 – I	I – 1,28 – SmA – 2,304 – SmC – 67,6 – Cr
M6E9	T(°C)	Cr – 53,4 – SmC – 58,3 – SmA – 59,5 – I	I – 58,6 – SmA – 53,1 – SmC – 47,5 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 93,5 – SmC – 3,13 – SmA – 7,76 – I	I – 8,42 – SmA – 3,19 – SmC – 88,1 – Cr
M6E10	T(°C)	Cr – 49,8 – SmC – 59,7 – I	I – 56,5 – SmC – 42,6 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 86,08 – SmC – 8,16 – I	I – 8,19 – SmC – 73,3 – Cr
M6E11	T(°C)	Cr – 54,6 – SmC – 60,6 – I	I – 57,9 – SmC – 48,1 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 99,1 – SmC – 9,46 – I	I – 11,5 – SmC – 100,2 – Cr
M6E12	T(°C)	Cr – 56,7 – SmC – 59,9 – I	I – 55 – SmC – 38,7 – Cr
	ΔH (J/g)	Cr – 72,7 – SmC – 6,77 – I	I – 9,31 – SmC – 70,6 – Cr

En estos compuestos se observó que, al ir aumentando el largo de la cadena alifática, aumenta tanto el grado de orden del material como el rango líquido-cristalino (Figura 19).

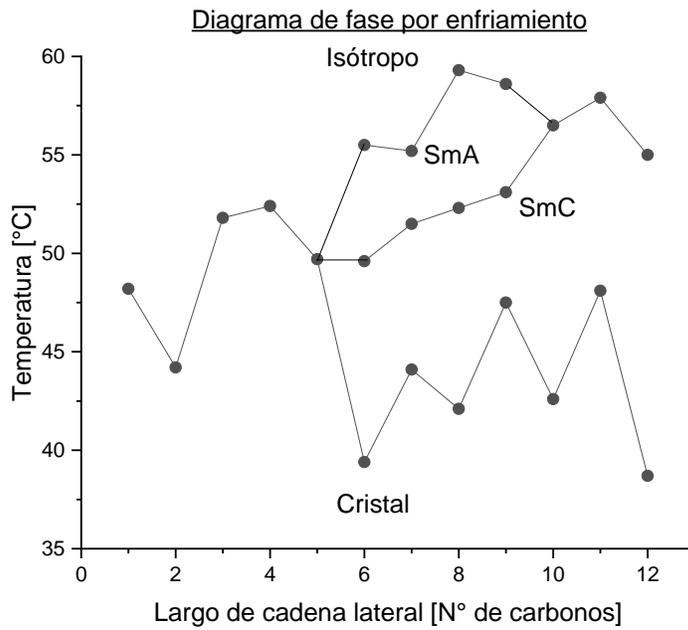
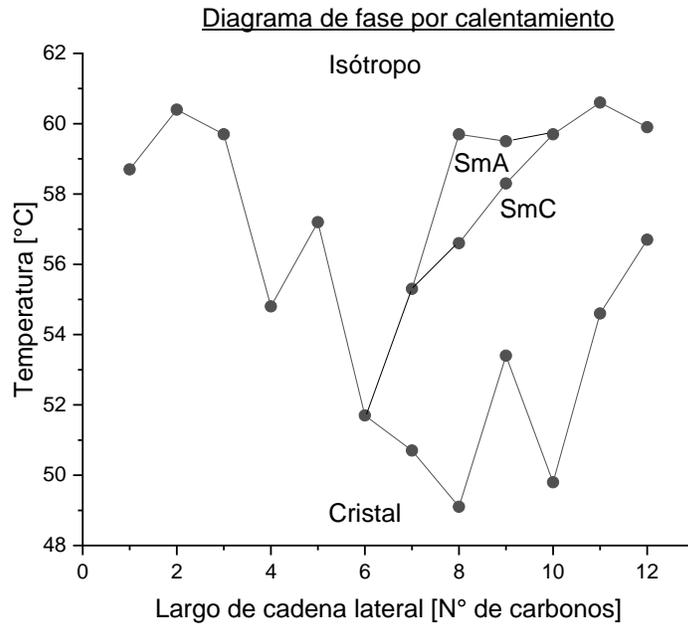


Figura 19: Diagrama de transición de fase para serie monómeros M6En en calentamiento y enfriamiento

3.3 Síntesis y caracterización de los polímeros EPM6En

Se realizó la Electropolimerización de los 12 monómeros de la familia M6En [58]. Esta polimerización se efectuó en celdas de vidrio que poseen alineamiento planar, con un espesor de celda de 8,0 μm , teniendo un área de electrodo de 100 mm^2 . La polimerización se realizó en el estado isotrópico de todos los monómeros a 80°C. El campo aplicado fue de 30 V en régimen directo, durante un tiempo de 24 horas, para asegurar que la cantidad de monómero final sea baja y por lo tanto la tasa de conversión a polímero mayor a un 80%. Estas polimerizaciones fueron observadas por microscopía de luz polarizada para ver el cambio en la birrefringencia en la medida que el polímero se va formando. Una vez ocurrida la polimerización, las celdas fueron mecánicamente abiertas y de ambos sustratos de vidrio con etanol caliente ($\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$) se extrajo el monómero remanente. Finalmente, los polímeros se removieron mecánicamente de los sustratos y se analizaron por DSC y por difracción de rayos X de polvo. A uno de los polímeros EPM6E11 no se le realizó este tratamiento y el efecto de la presencia de monómero se evidencia claramente al estudiar su estructura por DRX (Ver Figura 30).

3.4 Caracterización de los polímeros por ^1H -RMN

La Figura 20 muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero EPM6E12. Si lo comparamos con el espectro del monómero M6E12 (ver figura 18 se observa la evidente desaparición de las señales a 6,10 y 5,56 (ppm) de los protones alílicos en el doble enlace del metacrilato $\text{H}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-$ y $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ observándose la desaparición de los singuletes que integran para un protón. También desaparece la señal del grupo metilo, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-$ la cual es un singulete que integra para tres protones a 1,95 (ppm). En las otras señales se observa un

ensanchamiento producto de la menor movilidad molecular de las cadenas laterales al estar unidas a la cadena metacrílica formada.

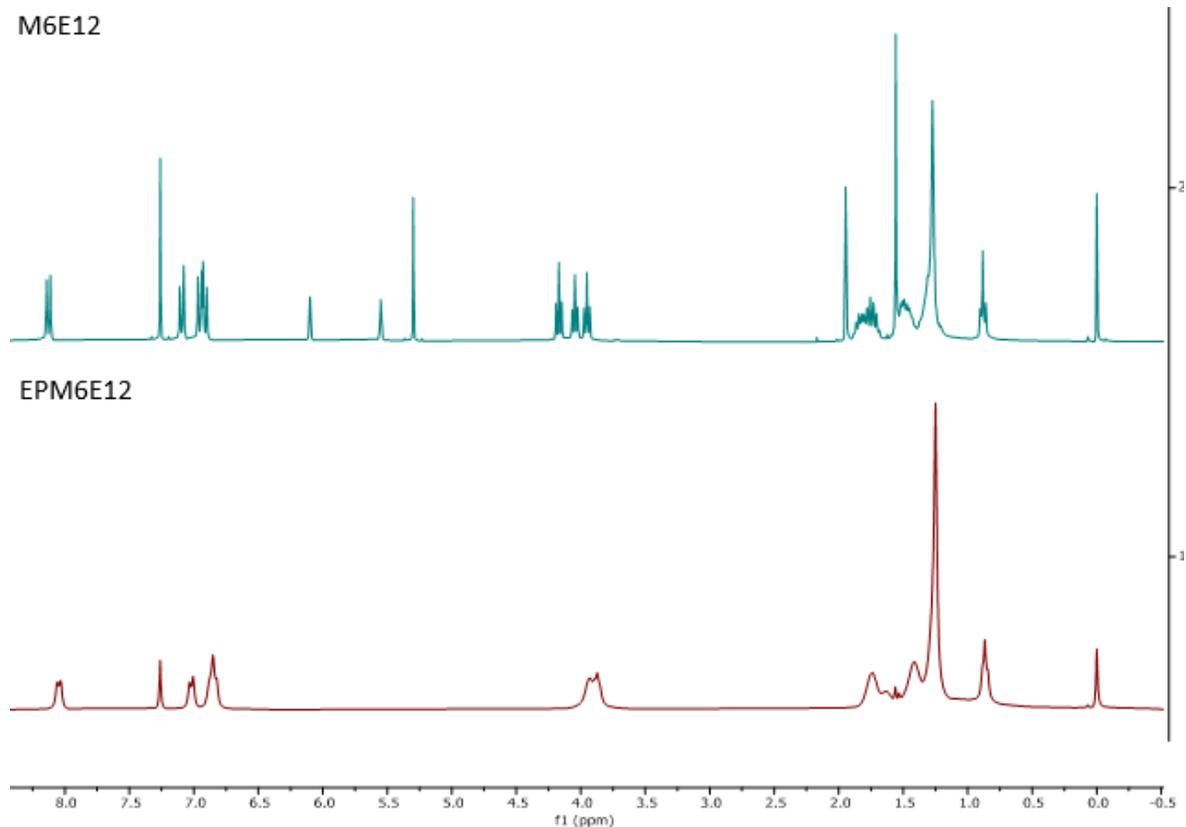


Figura 20: Espectro comparativo 1H-RMN del monómero M6E12 y su polímero EPM6E12

Las señales a 8,18 y 7,14 (ppm) corresponden a los protones (o-Ph-CO_2^-), que integran a 2, también presentes en el monómero a 8,13 y 7,09 (ppm), mientras que la señal a 6,94 (ppm) corresponden a 4 protones que en el monómero aparecen a 6,94 (ppm). Las tres señales características de los grupos CH_2 que en el monómero se encuentran a 4,17; 4,05; 3,95 (ppm) aparecen como una sola señal en el polímero centrada a 3,90 (ppm) y que integra para esos 6 protones. La señal del CH_2 (beta) en el monómero aparece a 1,78 (ppm), mientras que en el polímero aparece a 1,75 (ppm) e integra para 6 protones. La señal del CH_2 (gamma) en el monómero aparece a 1,49 (ppm), mientras que en el polímero aparece

a 1,42 (ppm) e integra para 6 protones. La señal del CH₂ en el monómero aparece a 1,29 (ppm), mientras que en el polímero aparece a 1,25 (ppm) e integra para 14 protones. La última señal que pertenece al metilo alifático aparece en el monómero a 0,87 (ppm), mientras que en el polímero aparece a 0,87 (ppm) e integra para 3 protones (ver figura 21).

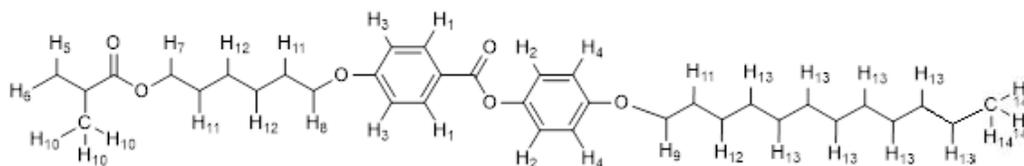


Figura 21: Estructura molecular M6E12 [58]

3.5 Seguimiento de la polimerización por microscopía de luz polarizada

La electropolimerización de los 12 monómeros M6En se logra ubicando la celda con el monómero en el estado isótropo de manera tal que la alineación planar de la celda se encuentre en 45° respecto del analizador, el que a su vez está en 90° respecto del polarizador. De esta forma se logra el máximo paso de luz cuando se forma el material birrefringente (Figura 22).

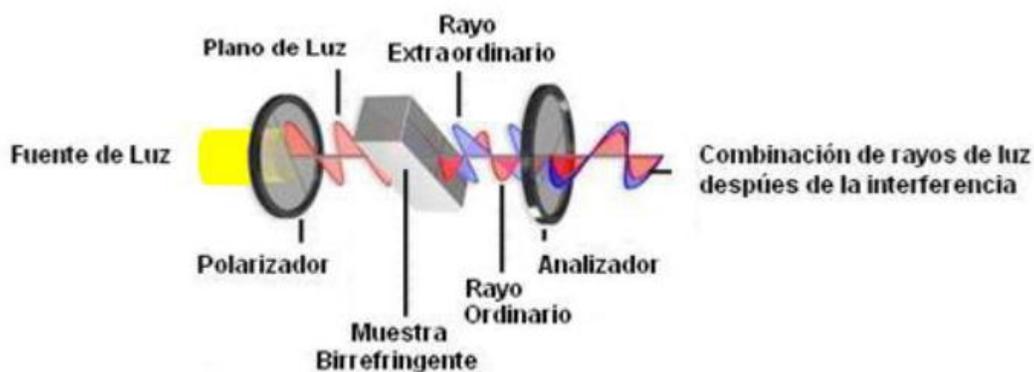


Figura 22: Efectos de la birrefringencia

La microscopía de luz polarizada mostró en el tiempo la formación y desarrollo de texturas birrefringentes, evidencia de un cambio de fase del sistema a medida que avanzaba el proceso de polimerización (Figura 23). Para evitar la fotopolimerización de los monómeros, se utiliza un filtro óptico de paso de banda estrecho de longitud de onda 589 nm, responsable del tono amarillento en las texturas. Al inicio de la electropolimerización, la aparición de la fase birrefringente toma unos minutos lo que se traduce en un período de inducción antes de comenzar la polimerización (Figura 23, entre 0 y 180 s). Dicho período varió de monómero a monómero en las mismas condiciones de electropolimerización. Este período inicial se asocia a la presencia de oxígeno disuelto en el monómero al ser este fundido e ingresado por capilaridad al interior de la celda de polimerización [59]. El oxígeno disuelto ataca a los radicales del monómero activado o cadena en propagación, formando un radical superóxido estable, dicho radical superóxido interrumpe la propagación de los monómeros y la formación de polímero [59-60].

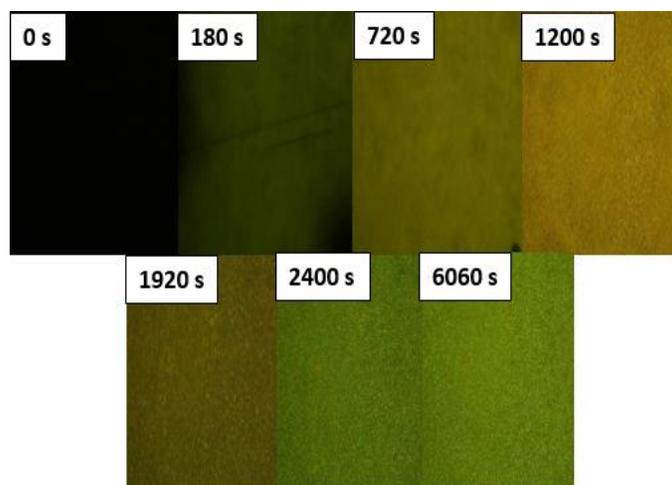


Figura 23: Secuencia temporal del seguimiento por microscopía de luz polarizada de la electropolimerización del monómero: M6E6 ($T = 80^{\circ}\text{C}$; $U = 30\text{ V}$; Magnificación 10x).

Este fenómeno se observa por microscopía de luz polarizada por la evidente ausencia de birrefringencia. Después de ese tiempo de inducción, se puede notar la aparición de colores y texturas. La fase birrefringente para todos los monómeros M6En estudiados ocurre entre los 180 y los 1380 segundos (3 a 23 min) en función del monómero utilizado. Se puede observar una correlación o tendencia clara entre el tiempo de inducción y el largo de la cadena lateral de los monómeros (figura 24). A medida que se aumenta el número de carbonos de la cadena lateral, el tiempo de inducción también aumenta. El monómero M6E6 se escapa de la tendencia observada en el resto de la serie, mostrando el tiempo de inducción menor de todos (180 segundos). Esto puede deberse a que su largo molecular sea el ideal u óptimo para que las cadenas alifáticas interactúen y polimericen más rápido.

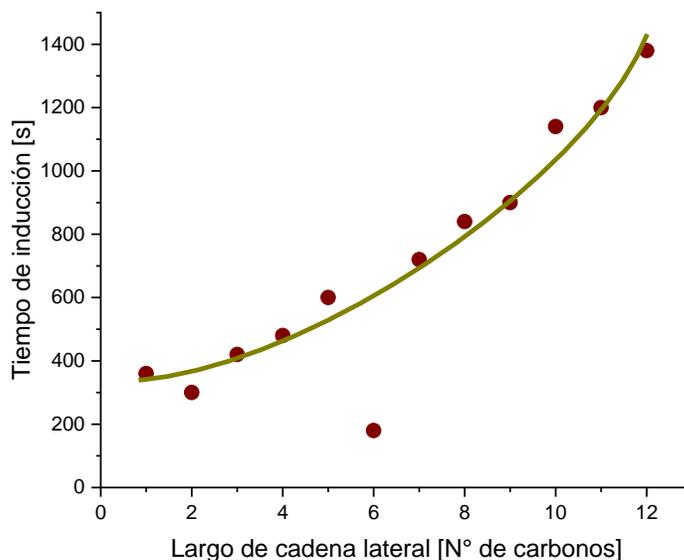


Figura 24: Tiempo de inducción para el inicio de la polimerización de la familia de monómeros en estudio.

3.6 Caracterización de mesofases de EPM6En mediante DSC

El comportamiento líquido-cristalino de los polímeros metacrílicos fue de tipo enantiótopo. En esta serie de compuestos a medida que aumenta el largo de la cadena alifática, se presentan mesofases cada vez más ordenadas (Ver Tabla N°3 y Figura 30).

La asignación de mesofases de forma inequívoca es muy difícil sin otras técnicas complementarias, sin embargo, podemos considerar la existencia de una fase nemática y posteriormente esméctica para las celdas polimerizadas de monómeros pequeños (M6E1 a M6E4). La última entalpía de cambio de fase antes del isotropo para estos compuestos EPM6E1, EPM6E2, EPM6E3 y EPM6E4 presenta valores bajos en comparación con los monómeros de cadena mayor. Será por tanto necesaria la identificación específica de dichas mesofases y las de los polímeros restantes mediante la técnica de rayos x y utilizar el DSC para determinar con exactitud las temperaturas de transición de fase.

La tabla 3 muestra los procesos de calentamiento, donde se ve nuevamente que los polímeros de cadena terminal corta EPM6E1 al EPM6E4 presentan dos fases líquido-cristalinas, siendo estas mesofases N y SmA determinadas por DRX (ver figura 31). Por otra parte, los polímeros EPM6E5 al EPM6E12 también presentan dos eventos térmicos asociados a dos fases líquido-cristalinas, siendo éstas esmécticas. En estos productos se observó que, al ir aumentando el largo de la cadena alifática, aumenta tanto el grado de orden del material como el rango líquido-cristalino.

Tabla 3: Temperaturas y entalpías de transición de fases obtenidas del análisis de MDSC de los polímeros EPM6En. Rango de temperatura 0 a 200 °C, con una velocidad de 1,5°C/min y modulación de 1,5°C cada 90 s.

Polímero		Transiciones de fase
EPM6E1	T(°C)	g – 42.1 – SmA – 75.6 – N – 114.6 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmA – 0.15 – N – 1.76 – I
EPM6E2	T(°C)	g – 42.4 – SmA – 81.8 – N – 116.1 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmA – 0.08 – N – 1.89 – I
EPM6E3	T(°C)	g – 40.7 – SmA – 99.2 – N – 109.2 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmA – 0.55 – N – 1.23 – I
EPM6E4	T(°C)	g – 42.5 – SmA – 90.7 – N – 105.8 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmA – 0.83 – N – 4.58 – I
EPM6E5	T(°C)	g – 39.6 – SmC – 75.2 – SmA – 105.2 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.24 – SmA – 6.96 – I
EPM6E6	T(°C)	g – 68.2 – SmC – 90.5 – SmA – 110.1 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.83 – SmA – 12.86 – I
EPM6E7	T(°C)	g – 44.8 – SmC – 115.6 – SmA – 126.5 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.39 – SmA – 3.44 – I
EPM6E8	T(°C)	g – 71.7 – SmC – 108.4 – SmA – 131.4 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 1.84 – SmA – 4.60 – I
EPM6E9	T(°C)	g – 58.5 – SmC – 121 – SmA – 139.1 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.73 – SmA – 5.54 – I
EPM6E10	T(°C)	g – 60.3 – SmC – 105.5 – SmA – 147.7 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.86 – SmA – 2.58 – I
EPM6E11	T(°C)	g – 45 – SmC – 98.5 – SmA – 142.1 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.56 – SmA – 4.06 – I
EPM6E12	T(°C)	g – 74.2 – SmC – 96 – SmA – 143.8 – I
	ΔH (J/g)	g – (n.d) – SmC – 0.66 – SmA – 5.42 – I

La figura 25 muestra las entalpías de cambio de fase desde el estado isotrópico para cada polímero. Para los polímeros EPM6E1, EPM6E2 y EPM6E3 se desarrollan las menores entalpías típicas para una transición del nemático al isotrópico, mientras que EPM6E4 desarrolla una mayor energía de cambio de fase desde el nemático al estado isotrópico, probablemente debido a ser el polímero antes de la transición a la formación de bicapas.

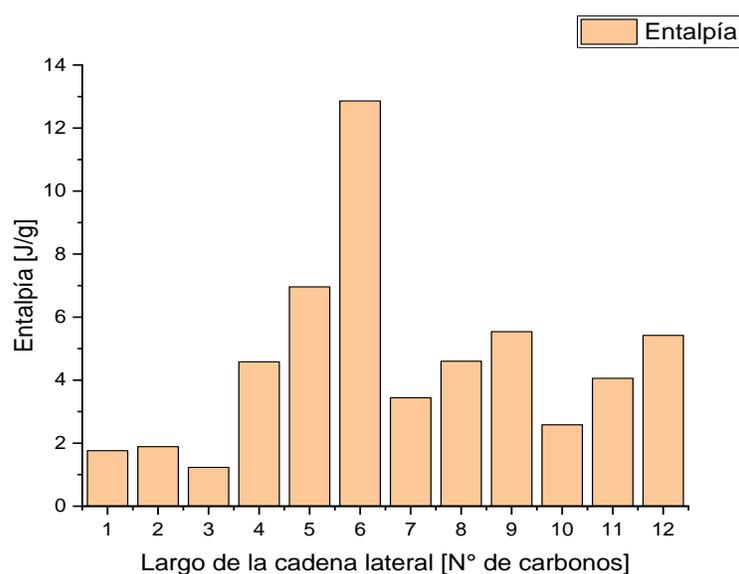


Figura 25: Entalpía de cambio de fase desde el estado isotrópico para la familia de polímeros

EPM6En

El polímero EPM6E6 desarrolla la mayor entalpía de transición al isotrópico ya que corresponde a la situación ideal en el largo de cadena terminal respecto del espaciador. Esto permite una mejor interacción de los grupos ésteres de los centros mesogénicos que se ordenan espacialmente para permitir una mejor formación de puentes de hidrógeno (Figura 26).

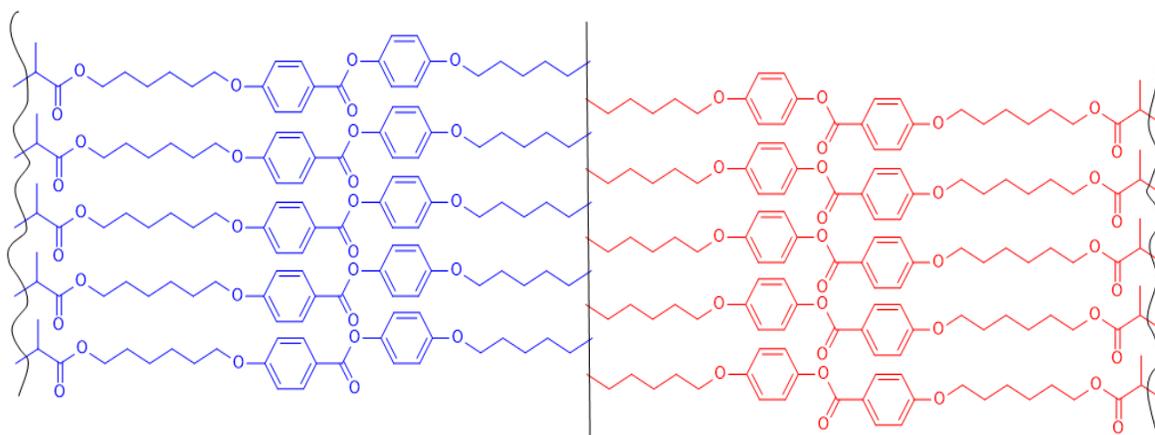


Figura 26: Esquema propuesto para la formación de bicapas del polímero EPM6E6.

3.7 Estructura de los polímeros electro-obtenidos por difracción de rayos X

La técnica de rayos x se utiliza para definir la mesofase en la cual un material (en nuestro caso los polímeros EPM6En) se encuentra a una dada temperatura o rango de temperaturas. Este método nos permitió conocer la distancia entre capas para cada mesofase en función de la temperatura y determinar el tipo de mesofase presente en el cristal líquido.

Desde el punto de vista estructural, mediciones de DRX se realizaron para aclarar la identificación de cada una de las mesofases encontradas. La figura 27 muestra la región de bajo ángulo para el EPM6E4, donde solo se observa el primer pico de Bragg 001, cuya posición es concordante con una estructura de monocapa de una fase esméctica, al ser la distancia entre capas d para dicho compuesto, comparable con el largo teórico molecular lo que indica la formación de una monocapa.

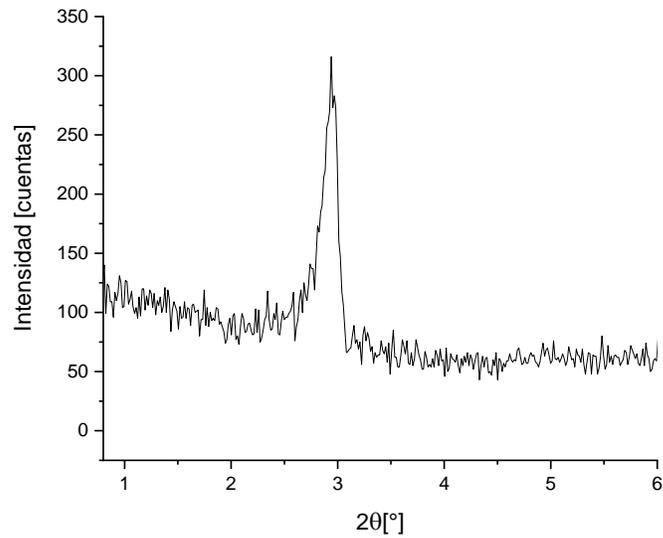


Figura 27. Diffractograma del polímero EPM6E4 a bajo ángulo a 76,5°C.

Por enfriamiento, los valores de las distancias entre capas d se mantienen más o menos constante en todo el rango de temperaturas para cada polímero. Si le sumamos a esto que, en la región de ángulos anchos, se observa un halo difuso de difracción. este aparente valor constante de la distancia entre capas por enfriamiento es indicativo de la existencia de una fase de tipo SmA (Figura 28). Si consideramos que el largo teórico molecular para esta molécula es de 26,7 Å y el experimental es de 30,1 Å respectivamente, existe una dilatación de los valores de d . Dicha diferencia de valores puede deberse a que el metilo del grupo metacrilato interfiere en el empacamiento de las cadenas laterales del polímero haciendo que el ancho de capa sea más grande que el largo molecular.

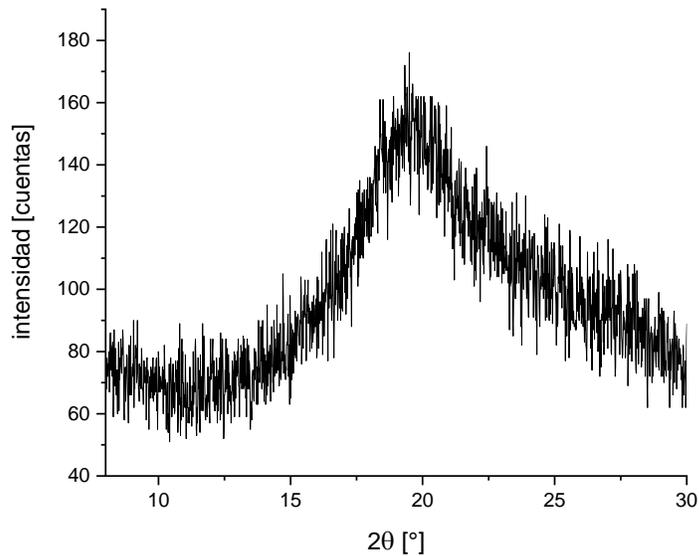


Figura 28. Difractograma del polímero EPM6E4 a alto ángulo a 76,5°C.

Para EPM6E12 (Figura 29) el pico de Bragg 001 se hace más pronunciado e intenso, incluso es posible observar la aparición del reflejo 002, lo que es indicativo del aumento del grado de orden de las moléculas. Las distancias entre capas se mantienen más o menos constante en todo el rango de temperaturas.

Al considerar su largo de capa, vemos como las capas se inclinan, lo cual es señal de la formación de la fase esméctica C. Si consideramos que el largo teórico molecular para esta molécula es de 38 Å y el experimental es de 66,9 Å respectivamente, por tanto, vemos la formación de una bicapa y la contracción de los valores de d puede deberse a la inclinación molecular.

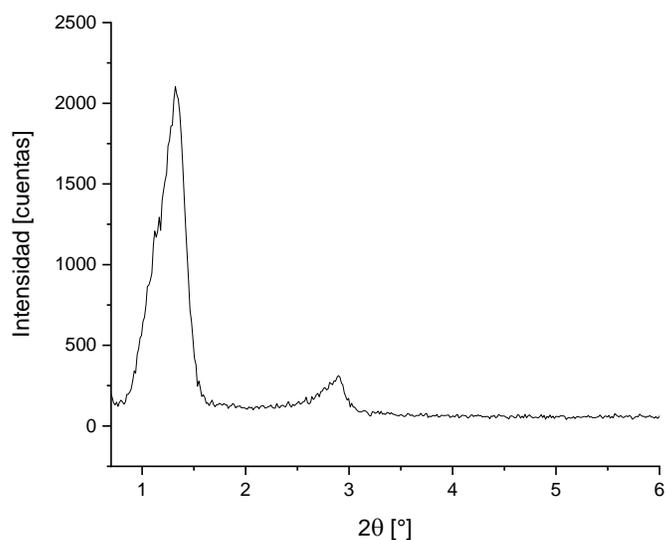


Figura 29. Difractograma del polímero EPM6E12 para una fase esméctica C a 73,9°C.

La Figura 30, muestra el diagrama de fase de los polímeros electro-obtenidos para la serie EPM6En. Este diagrama fue compuesto en base a las mediciones de calorimetría diferencial de barrido para las temperaturas de transición de fases y la difracción de rayos x de polvo para identificar las mesofases observadas. Todos los polímeros obtenidos muestran un comportamiento mesogénico enantiótropo. Los polímeros de cadena lateral corta presentan un carácter nemático que luego pasa esméctico A, mientras que, al aumentar la cadena alifática, el carácter nemático desaparece dando lugar a uno esméctogenico C.

Para los polímeros EPM6E1 al EPM6E4, se observa una fase nemática entre 99°C y 81°C que luego da paso a una fase esméctica de bajo orden. Para los polímeros desde EPM6E5 al EPM6E12 se puede observar la ausencia de una fase nemática y en su lugar, la presencia de una fase esméctica antes de alcanzar el estado isotrópico. A más baja temperatura, estos

polímeros EPM6E5 al EPM6E12 desarrollan una segunda transición de fase a otra fase esméctica. Dicha transición corresponde a la transformación de la fase SmA a la fase SmC.

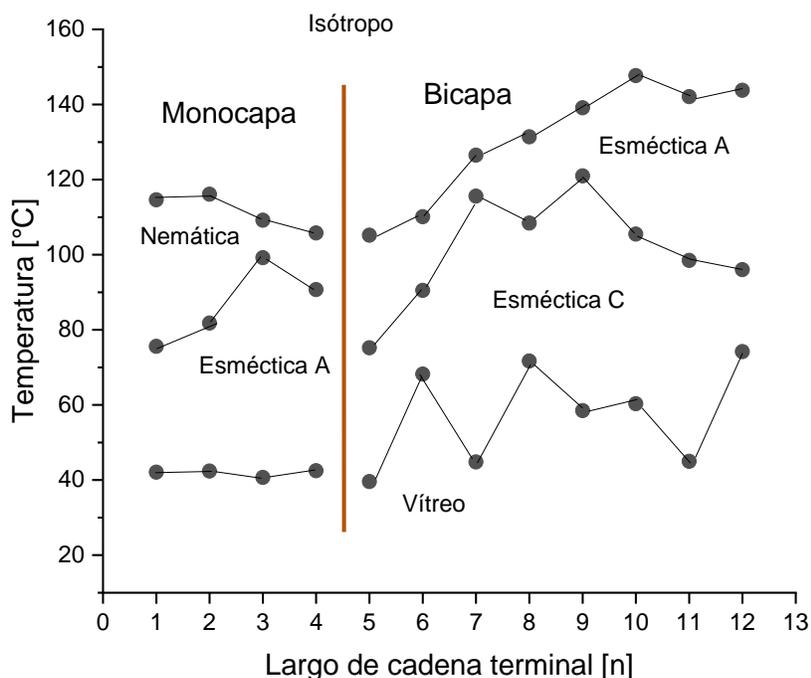


Figura 30: Diagrama de fase obtenido por calentamiento para los polímeros EPM6En en base a DSC y DRX.

En ambos casos, tanto para monocapa y más acentuado en la bicapa, se observa la tendencia del orden par-impar típicamente observado en series homólogas de cristales líquidos [61]. La figura 31 y figura 32 muestra la relación entre el largo de capa d encontrado a partir de los difractogramas para todos los polímeros de la familia EPM6En a distintas temperaturas por enfriamiento. Se ha dividido la serie entre los polímeros de cadena lateral corta ($n=1 - 4$) y de cadena larga ($n=5 - 12$). Lo primero que puede observarse es que los polímeros de cadena lateral corta, desde el EPM6E1 al EPM6E4, presentan una fase lamelar

esmética A de monocapa, ya que el largo molecular experimental es aproximadamente 1,12 a 1,16 veces el largo teórico del monómero.

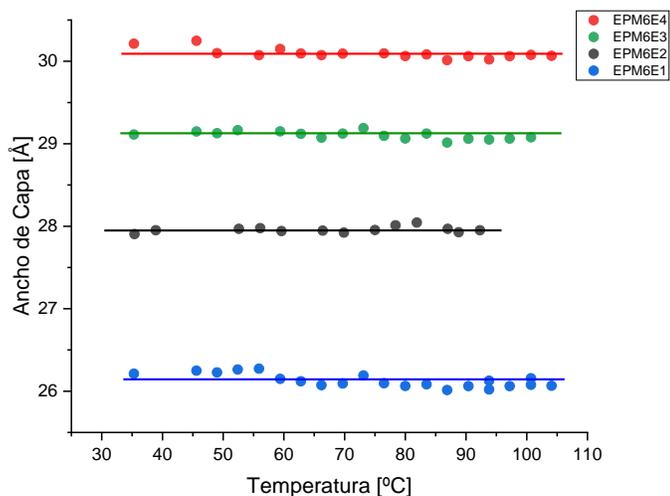


Figura 31. Largo de capa versus temperatura para polímeros EPM6E1 al EPM6E4

Desde el polímero EPM6E5 hasta el EPM6E12 y a medida que aumentamos el largo de la cadena lateral vemos la inclinación de la fase esmética A para dar la fase esmética C debido a una disminución del largo de capa. También se observa que en el polímero EPM6E5 ocurre un cambio de fase esmética lamelar de monocapa a fase esmética lamelar de bicapa, lo que continúa hasta el EPM6E12, con un tamaño de capa entre 1,5 a 2,0 veces el largo teórico del monómero. Este valor se puede deber a la interdigitación y también como hemos dicho a la inclinación de las capas, lo cual puede explicarse como una forma de mejorar el empaquetamiento molecular de la fase, reduciendo el volumen vacío que estas ocupan. Para los polímeros de cadena lateral corta, es posible obtener un buen alineamiento debido a que, en la formación del polímero, desde el estado isotrópico del

monómero, inicialmente se forma una fase nemática, la que ayuda a ordenar la fase esméctica A que se forma. Dicho alineamiento para los polímeros con cadena lateral larga es improbable debido a la transición Isótropo-SmA, que experimentaría el polímero al polimerizar desde su estado isótropo.

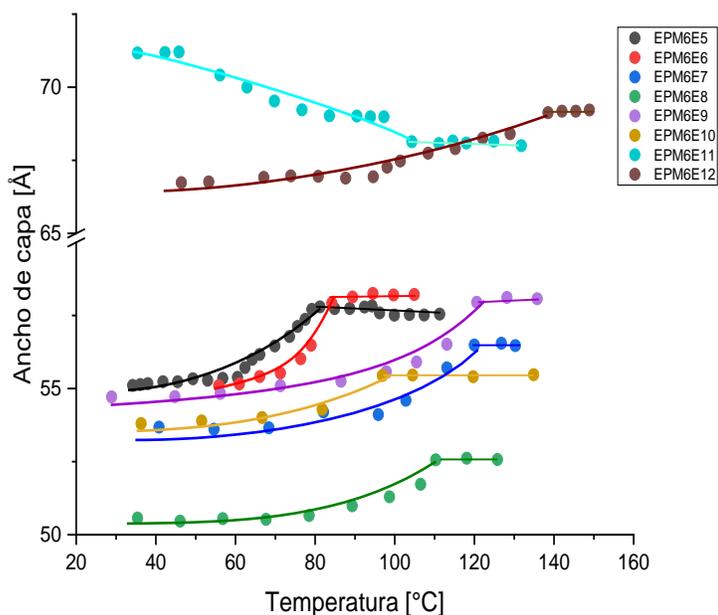


Figura 32: Largo de capa versus temperatura para polímeros EPM6E5 al EPM6E12

La estructura de polímeros líquido-cristalinos de cadena lateral corresponden a mesógenos que están conectados a ambos lados de la cadena principal acrílica formando ya sea una especie de estructura sindiotáctica de los mismos. Estas estructuras poliméricas pueden estar separadas formando bicapas o bien pueden interpenetrarse entre sí conservando el espesor de monocapa del monómero de origen. El comportamiento observado en los polímeros obtenidos puede explicarse por la minimización de espacio vacío, resultante del mayor ancho del centro aromático con respecto a las cadenas alifáticas terminales y del

espaciador. Así para los polímeros EPM6E1 hasta EPM6E4, la cadena terminal es lo suficientemente pequeña para que los mesógenos de una cadena se intercalan con los de otra cadena formando monocapas. Desde el polímero EPM6E5 hasta EPM6E12, la cadena terminal es demasiado grande para alojarse entre los espaciadores de la cadena principal y por lo tanto se forman bicapas.

El proceso de electropolimerización es un proceso dinámico, ya que el polímero se va formando en la medida en que el monómero va disminuyendo su concentración debido al proceso de polimerización. Luego, es de esperar observar diferencias en el comportamiento mesogénico de los polímeros purificados, que se obtienen después de la extracción del monómero remanente. Esto queda evidenciado para el polímero EPM6E11, en donde no se realizó la extracción del monómero y el comportamiento del ancho de capa con la temperatura es distinto a la serie completa: disminuye con la temperatura. Este comportamiento es similar al descrito para una serie homóloga de bases de Schiff en donde se estudia el comportamiento estructural de dichos compuestos cuando el polímero se mezcla con un 33% de monómero [62]

En la figura 33 construida con los datos de la tabla 4, puede verse claramente que el tamaño de la monocapa permanece constante para los polímeros EPM6E1 al EPM6E4. Vemos también que al pasar del EPM6E4 al EPM6E5 se forma una bicapa, la cual a medida que aumenta el largo de la cadena lateral del polímero comienza a disminuir debido a la interdigitación de las moléculas.

Tabla 4: Ancho de capa/Largo teórico obtenidos mediante PDRX para los polímeros

EPM6En

Polímero	EPM6E1	EPM6E2	EPM6E3	EPM6E4	EPM6E5	EPM6E6
d/L	1,18	1,16	1,16	1,12	2,03	1,98
Polímero	EPM6E7	EPM6E8	EPM6E9	EPM6E10	EPM6E11	EPM6E12
d/L	1,79	1,61	1,69	1,57	1,87	1,79

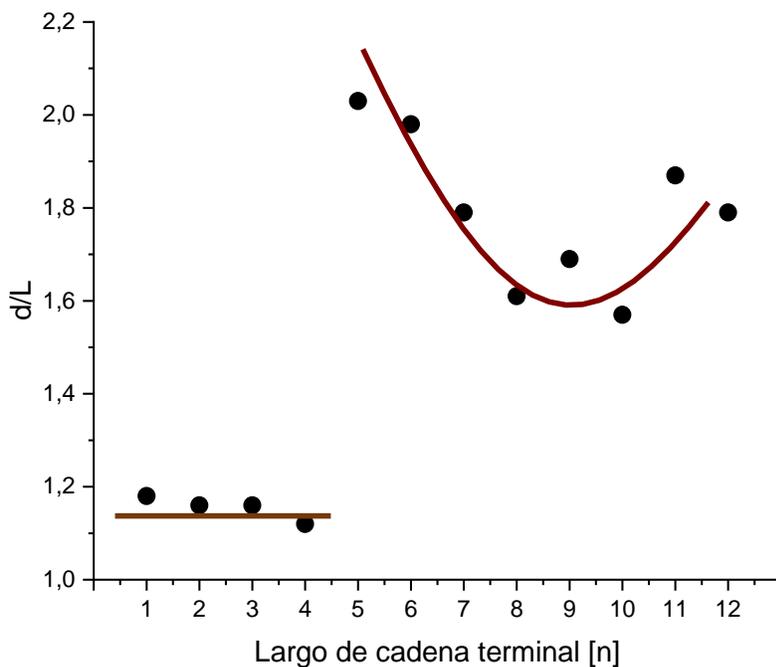


Figura 33. Ancho de capa/Largo teórico obtenidos mediante PDRX para los polímeros EPM6En

En la figura 34 podemos ver dos ejemplos de difractogramas, los cuales serán representativos para la familia, para los polímeros de cadena corta el EPM6E4 y para los polímeros de cadena larga el EPM6E12 a distintas temperaturas.

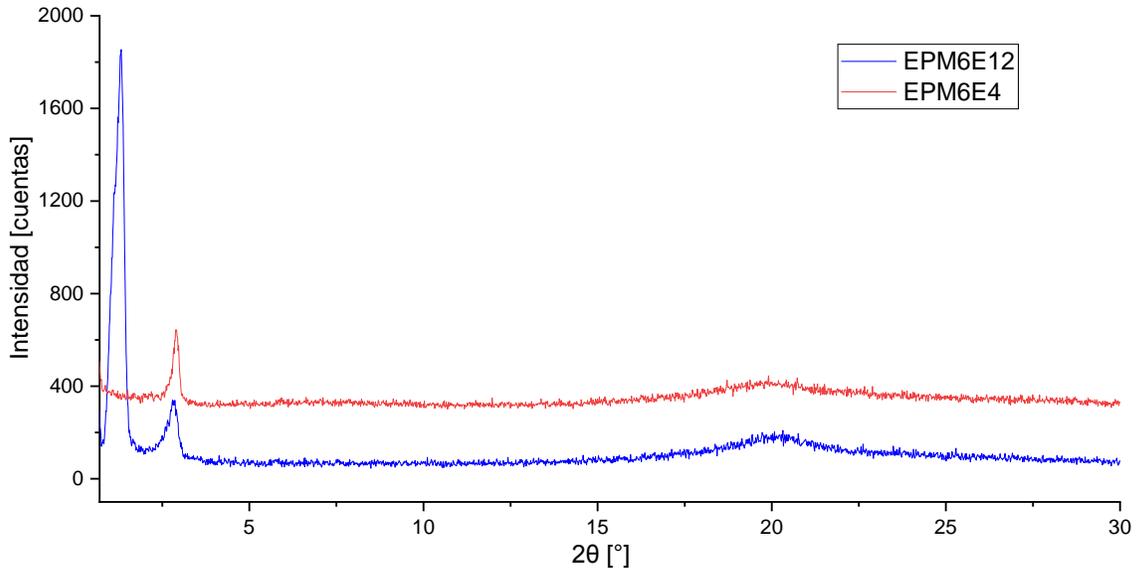


Figura 34. Difractogramas de rayos X de polvo a 40 °C para los polímeros a) EPM6E4 y b) EPM6E12.

En el caso del EPM6E4, vemos la formación de una fase nemática la que se observa en el difractograma como un pico difuso y ancho a bajo y alto ángulo, lo que da cuenta de una fase fluida. A medida que se enfría la fase nemática hacia una fase SmA, estas fluctuaciones esmécticas críticas se vuelven mucho más pronunciadas, conduciendo a un pronunciamiento y aumento de la intensidad del pico a bajo ángulo, lo que se ve como una señal más nítida, pero sin modificar su posición. A alto ángulo el halo difuso permanece esencialmente sin cambios al pasar de nemático a SmA, Lo que indica que a corto alcance la estructura permanece como un líquido. En el caso del EPM6E12, vemos que la señal de la fase esméctica es muy pronunciada y el pico muy resuelto, incluso podemos ver reflejos de la misma señal. En este caso, la SmA se distingue de la SmC por la inclinación de la capa lo cual se puede ver claramente en un gráfico de d vs temperatura (ver figura 32).

4. CONCLUSIONES

Los monómeros utilizados previamente sintetizados en el laboratorio poseen el siguiente comportamiento. Los monómeros M6E1 al M6E5 no son líquido-cristalinos. El M6E6 muestra fases SmA y SmC ambas monótropas. El M6E7 muestra una fase SmA enantiótropa y una fase SmC monótropa. Los monómeros M6E8 y M6E9 muestran fases SmA y SmC enantiótropas, mientras que los monómeros M6E10, M6E11 y M6E12 solo muestran fases SmC enantiótropas. En estos monómeros M6En al aumentar el largo de la cadena alifática, aumenta tanto el grado de orden del material como el rango líquido-cristalino.

El proceso de polimerización electroiniciada para la familia de monómeros M6En, genera polímeros EPM6En líquido-cristalinos de cadena lateral variable desde uno a doce átomos de carbonos, los cuales presentan un comportamiento líquido-cristalino enantiótropo.

El proceso de polimerización presenta un periodo de inducción previo al de propagación, mostrando una clara dependencia con el largo de los monómeros estudiados. En general se observó un aumento del periodo de inducción a medida que se incrementa el largo de la cadena lateral. El monómero M6E6 mostró una excepción registrando el menor tiempo de inducción, lo cual se puede explicar debido a su largo molecular, el cual es el óptimo para que las cadenas alifáticas interactúen y polimericen más rápido.

Estos polímeros presentan mesofases del tipo nemático y esméctico. Para polímeros de cadena lateral corta EPM6E1 al EPM6E4 se observa fases nemáticas y esmécticas A.

A medida que aumenta el largo de la cadena lateral de los polímeros EPM6E5 al EPM6E12 desaparece el comportamiento nemátogenico, pasando a formarse una mesofase esméctica A y esméctica C antes de pasar a fases de alto orden.

Al comparar el ancho de capa con el largo teórico, se encontró un comportamiento de monocapa para los polímeros EPM6E1 a EPM6E4. Al pasar del EPM6E5 hasta EPM6E12 se observa la presencia de bicapas.

La formación de monocapa parece estar inducida por la presencia de una fase nemática antes del estado isotrópico, que ayuda a la intercorrelación de unidades monoméricas. La fase esméctica A permite una orientación alternada de las cadenas laterales, induciendo la formación de bicapas.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie* **9**, 421–441 (1888).
2. Sluckin, T. J., Dunmur, D. A. & Stegemeyer, H. Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals. undefined-undefined (2004).
3. Goodby, J. W., Davis, E. J. & Mandle, R. J. Chemical Structure and Mesogenic Properties. in *Handbook of Liquid Crystals* (ed. J. W. Goodby P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato and P. J. Collings, C. T.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014). doi:10.1002/9783527671403.hlc011.
4. Lavrentovich, O. D. The Physics of Liquid Crystals, Second Edition, by PG de Gennes and J Prost, International Series of Monographs on Physics No 83, published OUP (1993) ISBN 0 19852024 7. *Liq. Cryst. Today* **4**, 7–7 (1994).
5. Noël, C. Characterization of Mesophases. in *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications* (ed. Collyer, A. A.) 31–101 (Springer Netherlands, 1992). doi:10.1007/978-94-011-1870-5_2.
6. Goodby, J. W. Materials and Phase Structures of Calamitic and Discotic Liquid Crystals. in *Handbook of Visual Display Technology* (eds. Chen, J., Cranton, W. & Fihn, M.) 1243–1287 (Springer Berlin Heidelberg, 2012). doi:10.1007/978-3-540-79567-4_81.
7. Collings, P. J. & Hird, M. *Introduction to liquid crystals: Chemistry and physics. Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics* (CRC Press, 2017). doi:10.1201/9781315272801.
8. Smectic | Definition of Smectic by Merriam-Webster. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/smectic>.
9. Weygand, C. Daniel Vorländer. 11. 6. 1867-8. 6. 1941. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **76**, A41–A58 (1943).
10. Buerger, M. J. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. G. W. Gray. Academic Press, New York, 1962. vii + 314 pp. Illus. 63s. *Science (80-)*. **139**, 206–207 (1963).
11. Stegemeyer, H. Professor Horst Sackmann, 1921-1993: An appreciation. *Liq. Cryst. Today* **4**, 1–2 (1994).
12. Castellano, J. *Liquid gold: the story of liquid crystal displays and the creation of an industry*. (World Scientific, 2006).
13. Castellano, J. A. Modifying light: ubiquitous today, liquid-crystal displays are the outgrowth of more than a century of experimentation and development. *Am. Sci.* **94**, 438–446 (2006).

14. de-Sérour, by, Goldmacher, J. E., Castelano, J. A. & Brunswick, N. Electro-optical compositions and devices *Az7%*. vol. 540 (1967).
15. Heilmeyer, G. H., Zanoni, L. A. & Barton, L. A. Dynamic scattering in nematic liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.* **13**, 46–47 (1968).
16. Kelker, H. & Scheurle, B. A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **8**, 884–885 (1969).
17. Gray, G. W., Harrison, K. J. & Nash, J. A. New family of imematic liquid crystals for displays. *Electron. Lett.* **9**, 130–131 (1973).
18. Simmonds, D. J. Thermotropic Side Chain Liquid Crystal Polymers. in *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications* (ed. Collyer, A. A.) 349–406 (Springer Netherlands, 1992). doi:10.1007/978-94-011-1870-5_7.
19. Hall, P. J. & Tiddy, G. J. T. Lyotropic Side Chain Polymer Liquid Crystals. in *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications* 237–272 (Springer Netherlands, 1992). doi:10.1007/978-94-011-1870-5_5.
20. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. & Suresh, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana* **9**, 471–480 (1977).
21. Brostow, W. An Introduction to Liquid Crystallinity. in *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications* 1–30 (Springer Netherlands, 1992).
22. de Gennes, P. -G. Soft Matter (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* vol. 31 842–845 (1992).
23. Collyer, A. A. Lyotropic liquid crystal polymers for engineering applications. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **6**, 981–992 (1990).
24. Dierking, I. Crystallisation of a bent-core liquid crystal mesogen. *Phys. B Condens. Matter* **304**, 51–59 (2001).
25. Krenstel, B. A. & Amerik, M. Y. B. Radical polymerization in anisotropic media under conditions of weak intermolecular interaction. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **13**, 1526–1546 (1971).
26. Barrall, E. M. & Johnson, J. F. A Review of the Status of Polymerization in Thermotropic Liquid Crystal Media and Liquid Crystalline Monomers. *J. Macromol. Sci. Part C* **17**, 137–170 (1979).
27. Van Roie, B. *et al.* Weakly first-order character of the nematic-isotropic phase transition in liquid crystals. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **72**, 041702 (2005).
28. Achard, M.-F., Sigaud, G., Keller, P. & Hardouin, F. Nematic-nematic immiscibility and induced smectic a phases in mixtures with liquid-crystalline side-chain polymers. *Die Makromol. Chemie* **189**, 2159–2168 (1988).

29. Boeffel, C., Hisgen, B., Pschorn, U., Ringsdorf, H. & Spiess, H. W. Structure and Dynamics of Liquid Crystalline Polymers from Deuteron NMR. *Isr. J. Chem.* **23**, 388–394 (1983).
30. Bosio, L., Keller, P., Lee, L. T., Bourgoïn, J. P. & Vandevyver, M. A Study of Phase Change in Langmuir-Blodgett Films of Mesomorphic Side-Chains Polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **242**, 71–77 (1994).
31. Bualek, S. & Zentel, R. Combined liquid-crystalline polymers with chiral phases, 1 2-octanol as chiral end of the mesogens. *Die Makromol. Chemie* **189**, 797–804 (1988).
32. Finkelmann, H., Ringsdorf, H. & Wendorff, J. H. Model considerations and examples of enantiotropic liquid crystalline polymers. Polyreactions in ordered systems, 14. *Die Makromol. Chemie* **179**, 273–276 (1978).
33. Hoyle, C. E., Watanabe, T. & Whitehead, J. B. Anisotropic Network Formation by Photopolymerization of Liquid Crystal Monomers in a Low Magnetic Field. *Macromolecules* **27**, 6581–6588 (1994).
34. Mensinger, H., Stamm, M. & Boeffel, C. Order in thin films of a liquid crystalline polymer. *J. Chem. Phys.* **96**, 3183–3190 (1992).
35. Noirez, L., Davidson, P., Schwarz, W. & Pépy, G. Side-chain liquid crystal polymers: A study by neutron diffraction of the backbone distribution profile in the smectic a phase. *Liq. Cryst.* **16**, 1081–1092 (1994).
36. Bin Peng, Diethelm Johannsmann, and & Rühle*, J. Polymer Brushes with Liquid Crystalline Side Chains. (1999) doi:10.1021/MA981474+.
37. Pépy, G. *et al.* Observation of the conformation and structure of some liquid-crystal polymers by small-angle neutron scattering. *Die Makromol. Chemie* **191**, 1383–1392 (1990).
38. Ringsdorf, H. & Schneller, A. Synthesis, structure and properties of liquid crystalline polymers. *Br. Polym. J.* **13**, 43–46 (1981).
39. Zentel, R. & Strobl, G. R. Structures of liquid crystalline side group polymers oriented by drawing. *Die Makromol. Chemie* **185**, 2669–2676 (1984).

40. Soto-Bustamante, E. & Trujillo-Rojo, V. In situ polymerisation process for obtaining an electro-optical apparatus, said polymer and electro-optical apparatus; and uses thereof. *US Pat. App. 13/982,522* (2012).
41. Soto-Bustamante, E. A. Chapter 10: Electropolymerisation of (Meth)acrylic Mesogenic Monomers. in *RSC Soft Matter* vols 2019-January 208–242 (Royal Society of Chemistry, 2019)
42. Breitenbach, J. W. & Srna, C. Electrochemical initiation of polymerization. *Pure Appl. Chem.* **4**, 245 (1962).
43. Tourillon, G. & Garnier, F. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **135**, 173–178 (1982).
44. Romero-Hasler, P. Electropolymerization process and its applications on light switching devices (spanish). vol. Chemist (University of Chile, 2015).
45. Takatoh, K. *et al. Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices.* (CRC Press).
46. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals. Textures of Liquid Crystals* (Wiley, 2003). doi:10.1002/3527602054.
47. Dierking, I. Color Plates. in *Textures of Liquid Crystals* (ed. Dierking, I.) 167–212 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
48. Jowed, M. *Ara reveza S. Watsoe. E. S. WATSON ETAL* vol. 3 (1962).
49. Watson, E. S., O'Neill, M. J., Justin, J. & Brenner, N. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **36**, 1233–1238 (1964).
50. O'Neill, M. J. The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter. *Anal. Chem.* **36**, 1238–1245 (1964).
51. Goodby, J. W. Phase Transitions: General and Fundamental Aspects. in *Handbook of Liquid Crystals* 1–18 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014). doi:10.1002/9783527671403.hlc004.
52. Thomas, L. C. *Modulated DSC® Paper #1 Why Modulated DSC® ? ; An Overview and Summary of Advantages and Disadvantages Relative to Traditional DSC.*
53. He, B. B. *Two-dimensional x-ray diffraction.*
54. Ewald, P. P. The Principles of X-ray Diffraction. in *Fifty Years of X-Ray Diffraction* 82–101 (Springer US, 1962). doi:10.1007/978-1-4615-9961-6_6.
55. Blanton, T. N. *et al.* JCPDS - International Centre for Diffraction Data round robin study of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard. vol. 10 91–95 (1995).

56. Seddon, J. M. Structural Studies of Liquid Crystals by X-Ray Diffraction. in *Handbook of Liquid Crystals Set* 635–679 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008). doi:10.1002/9783527619276.ch8ca.
57. Pisipati, V. G. K. M. & Rananavare, S. B. Interdigitated smectic a and b mesophases in higher homologues of the 50.m series. *Liq. Cryst.* **13**, 757–764 (1993).
58. Esperanza-González, J. Síntesis y caracterización de ésteres metacrílicos líquido cristalinos para la obtención de polímeros orientados. (Universidad tecnológica metropolitana, 2019).
59. Romero-Hasler, P. Polímeros líquido-cristalinos obtenidos por electropolimerización sin iniciadores de polimerización. (Universidad de Chile, 2019).
60. Belon, C., Allonas, X., Croutxé-barghorn, C. & Lalevée, J. Overcoming the oxygen inhibition in the photopolymerization of acrylates: A study of the beneficial effect of triphenylphosphine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **48**, 2462–2469 (2010).
61. Pink, D. A. The even-odd effect in liquid crystals. A simple model. *J. Chem. Phys.* **63**, 2533–2539 (1975).
62. Vergara-Toloza, R. O., Soto-Bustamante, E. A., González-Henríquez, C. M. & Haase, W. Side chain liquid crystalline composites, occurrence of interdigitated bilayer smectic C phases. *Liq. Cryst.* **38**, 911–916 (2011).