



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA PETROLERA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

DEPARTAMENTO DE MATERIALES AVANZADOS

“Estudio de la orientación molecular en el
proceso de preparación de elastómeros
líquido-cristalinos (LCE) foto-accionables”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO

PRESENTA:
RICARDO MONDRAGÓN PEDRERA

ASESORADO POR:
Dra. LETICIA LARIOS LÓPEZ (CIQA)
M. en C. MIGUEL HESQUIO GARDUÑO (ESIQIE-IPN)



CDMX, MÉXICO.

OCTUBRE, 2019



Folio
T-DEySA-075-19

Asunto
Autorización de tema

CDMX, 24 de septiembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante
RICARDO MONDRAGÓN PEDRERA
PRESENTE

Boleta
2015320678

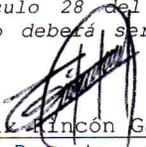
Programa Académico
I. Q. P.

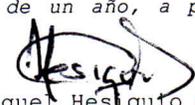
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **M. en C. Miguel Hesiquio Garduño** y la **Dra. Leticia Larios López** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Estudio de la orientación molecular en el proceso de preparación de elastómeros líquidos cristalinos (LCE) foto-accionables"

- Resumen.
- Introducción.
- Objetivos.
- I. Generalidades.
- II. Parte experimental.
- III. Análisis de resultados.
- Conclusiones.
- Referencias.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.


Ing. Félix Rincón García
Jefe del Departamento de
Ingeniería Química Petrolera


M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
Director Interno


Dra. Leticia Larios López
Directora Externa


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp





T-DEySA-075-19

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Asunto

Autorización de Impresión

CDMX, a 14 de octubre de 2019

Pasante

**RICARDO MONDRAGÓN PEDRERA
PRESENTE**

Boleta

2015320678

Programa Académico

I. Q. P.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Estudio de la orientación molecular en el proceso de preparación de elastómeros líquidos cristalinos (LCE) foto-accionables"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Ing. Oscar Jiménez Pérez
Presidente

Atentamente
JURADO

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
Secretario

Dr. Rodrigo Jiménez Gallegos
Vocal 1

Dra. Ana María Salcedo Garrido
Vocal 2

Dra. Leticia Larios López
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55103 Y 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx





Folio
T-DEySA-075-19

Asunto
Cesión de derechos

CDMX, 14 de octubre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Ricardo Mondragón Pedrera** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Petrolera** con número de Boleta: **2015320678**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **M. en C. Miguel Hesiquio Garduño** ceden los derechos del trabajo: **"Estudio de la orientación molecular en el proceso de preparación de elastómeros líquidos cristalinos (LCE) foto-accionables"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **rriiccmmoonpp@hotmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e

Ricardo Mondragón Pedrera

Nombre y Firma del/la
estudiante

Miguel Hesiquio Garduño

Nombre y Firma
Del/la director(a)



Dedicatoria

A ustedes que dan todo a cambio de nada, a ustedes que siempre están en las buenas y en las malas a mi lado, a ustedes que me otorgaron su apoyo desde el comienzo hasta el día de hoy, a ustedes que a lo largo de mi formación académica han confiado en mí y espero nunca defraudarlos, a ustedes que apostaron por mí al venir la primera vez a otro estado para realizar este trabajo, a ustedes mis padres.

Mil gracias!

Gael y Alejandro, esto también va por ustedes.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas junto con el Departamento de Ingeniería Química Petrolera, por otorgarme las bases del conocimiento y las aptitudes que me encaminaron para ser un profesionista y cumplir con esta meta propuesta.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada Saltillo, por permitirme realizar las estadías y hacer uso de sus instalaciones y equipos sin distinción alguna.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado a través del proyecto CB-2015/258195 y la beca de licenciatura 29096.

A la Dra. Leticia Larios López y a la M. C. Rosa Julia Rodríguez González por brindarme su apoyo y confianza en todo este tiempo que estuve en el CIQA.

Al M. en C. Miguel Hesiquio Garduño por darme sus consejos y su amistad durante toda la carrera y por haberme recomendado por primera vez en venir al CIQA.

Al grupo de Cristales Líquidos Isaura, Adrián, Denisse por su apoyo y amistad en todo este tiempo haciéndome sentir parte del grupo.

A mis mejores amigos Luis, Ana, y Ana Karen que siempre están en las buenas y en las malas, también a los amigos de la carrera y amigos de la vocacional 7 que a pesar de la distancia siempre estaremos ahí.

A todos los integrantes de la familia Oyervides Camarena: Sra. Elsa, Ing. Roumaldo, Debanhi, Ángel, Don Mundo y Araceli, así como a toda su demás familia por haberme abierto las puertas de su casa desde el primer día en aquel junio del 2017, de todo corazón gracias.

A mis padres Rita y Gustavo, a mi hermana Bere, mis sobrinos Gael y Alejandro, a mi cuñado Sergio, mi abuelita Severiana (Lupita), y familia en general; pero quiero agradecer especialmente a Dios por permitirme llegar hasta este punto de mi vida profesional tan importante para mí.

Índice

	Pág.
Lista de figuras	5
Lista de tablas	7
Acrónimos	8
Resumen	9
Introducción	10
Justificación	12
Hipótesis	13
Objetivos	
General	13
Específicos	13
I. GENERALIDADES	
1.1 Elastómeros Líquido-Cristalinos	14
1.2 Cristales Líquidos	15
1.2.1 Clasificación de los Cristales Líquidos	17
1.2.2 Mesofases de los Cristales Líquidos	19
1.3 Elastómeros Líquido-Cristalinos (LCE) en polidominios	20
1.4 Elastómeros Líquido-Cristalinos (LCE) en monodominios	21
1.5 Evaluación de la orientación molecular mediante la luz polarizada	22
II. PARTE EXPERIMENTAL.	
2.1 Materiales y Reactivos	25
2.2 Metodología para la preparación de elastómeros líquido-cristalinos	27
2.3 Implementación del SISTEMA 1 para el análisis de la orientación molecular de los LCE de polidominios a monodominios	32
2.4 Implementación del SISTEMA 2 para la evaluación de la orientación molecular de los LCE durante el proceso de termo-accionamiento	37
2.5 Implementación del SISTEMA 3 para la evaluación de la orientación molecular de los LCE en monodominios a diferentes ángulos de rotación	39
2.6 Modelado de la orientación molecular mediante el software SPARTAN 16	40
III. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	
3.1 Preparación de los elastómeros líquido-cristalinos	41
3.2 SISTEMA 1. Análisis de la orientación molecular de los LCE de polidominios a monodominios	43
3.3 SISTEMA 2. Evaluación de la orientación molecular de los LCE durante el proceso de termo-accionamiento	47
3.4 SISTEMA 3. Evaluación de la orientación molecular de los LCE en monodominio a diferentes ángulos de rotación	55
3.5 Modelación de la orientación molecular mediante el software SPARTAN 16	59
Conclusiones	63
Referencias	64
Anexos	
Anexo 1. Trabajo Futuro	67

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1.

Figura 1.1 (a) LCE de cadena principal, (b) LCE de cadena lateral a un costado y (c) LCE de cadena lateral en el extremo. La parte elíptica representa el mesógeno de tipo varilla	14
Figura 1.2 Representación de las moléculas de los estados típicos de la materia	15
Figura 1.3 Representación del estado del cristal líquido entre un sólido cristalino y un líquido	16
Figura 1.4 Representación ilustrativa de los arreglos moleculares presentes en los cristales líquidos. a) tipo rodillo y b) tipo disco	17
Figura 1.5 Moléculas anfifílicas organizadas en interfase aire-agua	18
Figura 1.6 Representación general de la distribución molecular en las mesofases del tipo Nemática (A), Esméctica A (B), Esméctica C (C).	19
Figura 1.7 Comportamiento de los mesógenos en polidominios al someterlos a un calentamiento	20
Figura 1.8 Comportamiento de los mesógenos en monodominios al someterlos a un calentamiento y enfriamiento	21
Figura 1.9 Ejemplificación del funcionamiento de la luz polarizada a través de una muestra	22
Figura 1.10 Microscopio de Luz Polarizada (POM)	23
Figura 1.11 Micrografías de las diferentes texturas microscópicas que se pueden presentar en un Cristal Líquido (LC).	24

CAPÍTULO 2.

Figura 2.1 Esquema de la preparación de las muestras en la primera etapa	29
Figura 2.2 Procedimiento de medición para las muestras antes de ser sometidas a los sistemas de orientación	31
Figura 2.3 Esquema general del sistema de orientación molecular de polidominios a monodominios	31
Figura 2.4 Primer arreglo del sistema de orientación a velocidad constante	32
Figura 2.5 Esquema del primer arreglo de orientación a velocidad constante	33
Figura 2.6 Segundo arreglo del sistema de orientación a velocidad constante	34
Figura 2.7 Esquema del segundo arreglo de orientación a velocidad constante	34
Figura 2.8 Tercer arreglo del sistema de orientación a velocidad constante	35
Figura 2.9 Esquema del tercer arreglo de orientación a velocidad constante	35
Figura 2.10 Arreglo definitivo del sistema de orientación a velocidad constante	36
Figura 2.11 Esquema del último arreglo de orientación a velocidad constante	37
Figura 2.12 Esquema del sistema de termo-accionamiento (Calentamiento/Enfriamiento) de los LCE	37
Figura 2.13 Sistema de termo-accionamiento.	38
Figura 2.14 a) Sistema de rotación. b) Esquema del sistema de rotación	39
Figura 2.15 Diagrama de la relación que existe entre el software y el usuario	40

CAPÍTULO 3.

Figura 3.1 Procedimiento del sistema de reacción, así como las fases en monodominios y polidominios de los LCE	42
Figura 3.2 a) Elastómero con relación mayor del agente espaciador y agente entrecruzante. b) Elastómero con relación menor del agente espaciador y agente entrecruzante.	42
Figura 3.3 Comportamiento de intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la primera etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E05RMn y E06RMe)	44

Figura 3.4 Comportamiento de intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la segunda etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E07RM-E10RM)	45
Figura 3.5 Comportamiento de la intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la tercera etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E11RM-E14RM).....	46
Figura 3.6 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra E07RM2n.....	48
Figura 3.7 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra E08RM1e.....	49
Figura 3.8 Variación de la intensidad de luz transmitida durante el calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) del elastómero E14RM1n. (Las lecturas se registraron cada 5°C y se utilizó un láser rojo de 633nm).	50
Figura 3.9 Variación de la intensidad de luz transmitida durante el calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) del elastómero E14RM1n (Las lecturas se registraron cada 1°C y se utilizó un láser verde de 532nm).....	51
Figura 3.10 Variación de las dimensiones de la muestra E14RM1n a) a 30°C antes de iniciar el calentamiento, b) a 130°C y c) después del experimento al enfriar hasta 30°C	52
Figura 3.11 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra E14RM1n** modificada (** la modificación se refiere a la desactivación del ventilador del sistema de enfriamiento y con el peso de 5.3033 gramos).	53
Figura 3.12 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra E14RM1n*** modificada (***) la modificación se refiere a la desactivación del ventilador del sistema de enfriamiento y con el peso de 2.3151 gramos).....	54
Figura 3.13 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra E14RM1n.....	56
Figura 3.14 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra E17RM1nAz.....	57
Figura 3.15 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra E17RM2nAz	57
Figura 3.16 Micrografías en POM de la muestra E14RM1n colocada en dirección paralela (a y c) a uno de los polarizadores, o con un ángulo de rotación de (b) 45° o (d) 135°. La flecha azul indica la dirección de orientación del LCE.....	58
Figura 3.17 Micrografías en POM de la muestra E17RM1nAz y E17RM2nAz.....	59
Figura 3.18 Modelo molecular del mesógeno RM257 después del modelo semi-empírico.....	60
Figura 3.19 Modelo molecular del agente entrecruzante PETMP.....	60
Figura 3.20 Modelo molecular del agente entrecruzante PETMP después del modelo semi-empírico.....	60
Figura 3.21 Modelo molecular del agente espaciador NDT.....	61
Figura 3.22 Modelo molecular del agente espaciador NDT después del modelo semi-empírico.....	61
Figura 3.23 Modelo molecular del agente espaciador EDDET.....	61
Figura 3.24 Modelo molecular del agente espaciador EDDET después del modelo semi-empírico	61
Figura 3.25 Modelo molecular del azomonómero Az-C ₁₁ después del modelo semi-empírico	61

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 2.

Tabla 2.1 Características de los reactivos utilizados para la elaboración de las formulaciones.....	22
Tabla 2.2 Estructuras químicas de los reactivos utilizados para las formulaciones.....	23
Tabla 2.3 Claves, características y pruebas realizadas a las muestras obtenidas de las formulaciones.	25
Tabla 2.4 Claves, características y muestras del sistema de termo-accionamiento.....	26
Tabla 2.5 Claves, características y muestras del sistema de rotación.	26

CAPÍTULO 3.

Tabla 3.1 Ventajas y Desventajas de los sistemas implementados	62
---	----

ACRÓNIMOS

CIQA: Centro de Investigación en Química Aplicada.

DPA: Dipropilamina.

EDDET: 2,2-(Etilendioxi) dietanotiol.

HHMP: (2-Hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona.

LC: Liquid Crystal.

LCE: Liquid-Crystalline Elastomer.

N: Fase Nemática.

N*: Fase Colestérica

NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap.

NDT: 1,9-Nonaneditol.

POM: Polarized Optical Microscopy.

RM257: 1,4-bis-[4(3-acriloxipropiloxi)benzoilozi]-2-metilbenceno.

Sm: Fase Esméctica.

SmA: Fase Esméctica tipo A.

SmC: Fase Esméctica tipo C,

UV: Luz Ultra Violeta.

RESUMEN

En el presente trabajo se utilizaron diferentes estrategias y/o métodos para llevar a cabo la orientación de los mesógenos que se encuentran incorporados en los elastómeros líquido-cristalinos (LCE's por sus siglas en inglés). Estas estrategias permitieron evaluar el comportamiento y la orientación que presentan las moléculas en un LCE. Para la preparación de estos elastómeros se utilizó un método de entrecruzamiento en dos etapas a partir de dos agentes espaciadores conteniendo 2 o 4 funcionalidades tiol (SH) así como un mesógeno comercial de tipo benzoato y otro de tipo azobenceno. En la primera etapa, se obtuvieron LCE's en polidominios, los cuales fueron sometidas a un esfuerzo uniaxial a una velocidad constante seguida del entrecruzamiento (segunda etapa) iniciada con luz ultravioleta de 365 nm. La orientación de los LCE se monitoreó con un foto-detector que mide la luz transmitida por la muestra colocada entre dos polarizadores en posición cruzada.

Posteriormente, usando el mismo sistema de luz transmitida, se llevó a cabo el análisis de la orientación de las moléculas durante el proceso de deformación de los LCE cuando cambian de monodominio a polidominio por la aplicación de un estímulo térmico. De esto trató el segundo método de análisis abordado en este trabajo; con el cual, se pudo observar y monitorear la pérdida de alineamiento molecular durante el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra orientada. En este análisis, la disminución de la intensidad de luz fue proporcional a la deformación de la muestra; esto es, conforme aumenta la temperatura disminuye el tamaño de la muestra y va cambiando de fase hasta llegar a un punto totalmente isotrópico, donde la extinción de luz es la máxima y el tamaño de la muestra es el mínimo. Durante el enfriamiento, se ve reflejada la capacidad de orientación que tiene la muestra sin necesidad de medir sus dimensiones, solamente con la cantidad de luz transmitida la cual aumenta conforme disminuye la temperatura regresando de un estado de polidominios a monodominio.

También se utilizó un sistema rotatorio de 0 a 360° que permitió analizar la orientación molecular en las muestras en monodominio. Esto se hizo a temperatura ambiente y permitió determinar la homogeneidad de las muestras del LCE. Con esta estrategia, se registró la cantidad de luz transmitida que las muestras permitían a diferentes ángulos de rotación, presentándose máximos y mínimos cada 45°, lo cual, es evidencia de una muestra que se encuentra bien orientada.

Por último, en este trabajo se usó el programa de modelamiento molecular Spartan'16 para tratar de explicar el comportamiento de las moléculas durante el proceso de orientación, a partir del análisis de las interacciones que existen entre los grupos del LCE, y determinar si tal arreglo molecular favorece o impide el alineamiento. Para ello, se realizaron unas pruebas de cálculos simples, los cuales mostraron, que la red elastomérica es muy compleja y el número de átomos es grande, lo que implica largos tiempos de cálculo. Por lo que solamente se pudo hacer el cálculo de la longitud molecular de los precursores del LCE en una conformación de cadena totalmente extendida.

INTRODUCCIÓN

Los Elastómeros Líquido-Cristalinos (Liquid-Crystalline Elastomers (LCE's), por sus siglas en inglés, son polímeros que se encuentran ligeramente reticulados o entrecruzados y tienen en su estructura grupos mesógenos (grupos capaces de desarrollar mesofases de cristal líquido); poseen además, cierta flexibilidad proveniente de la elasticidad que le otorgan las redes de polímeros, lo que le permite experimentar un cambio en las dimensiones de la muestra de forma reversible en respuesta a estímulos externos aplicados.¹

Por sus características estructurales, los LCE's poseen la habilidad de experimentar una elongación o contracción en sus dimensiones en respuesta a un estímulo eléctrico, lumínico, térmico, etc.^{1,2} En algunos casos, la deformación inducida se revierte cuando el estímulo deja de actuar o después de estar cierto tiempo en reposo, o incluso cuando se utiliza un estímulo térmico puede llegar a cambiar de fase rápidamente. Además, este tipo de elastómeros combinan suavidad, elasticidad, durabilidad y ligereza, por lo que podrían tener un amplio potencial de aplicación en diversas áreas como mecatrónica, optomecánica, electrónica, de la salud, etc. Por ejemplo, en 2015, Zeng y col.³ reportaron un estudio donde presentaban el primer "micro-robot" que es activado por luz, el cual fue elaborado a base de elastómeros líquido-cristalinos y un derivado del azobenceno. Este material, al ser irradiado con luz, se contraía y expandía, simulando el movimiento de un músculo, moviéndose a lo largo de una línea recta o siguiendo otros patrones. Además, las altas cargas (esfuerzos) que los LCE pueden soportar durante un proceso de contracción, permiten suponer que estos materiales pueden tener una aplicación como lo pueden llegar a ser músculos artificiales.⁴

Para que un material elastomérico con propiedades de cristal líquido pueda presentar una deformación reversible, requiere de una óptima orientación de las moléculas. Es así que el método de orientación molecular que se utilice en su preparación, así como el análisis o caracterización de esta orientación en determinada dirección, constituyen aspectos relevantes de estudio para entender el comportamiento de estos materiales al ser sometidos a ciertos estímulos.

Por lo anterior, este trabajo se enfoca principalmente en el desarrollo de tres estrategias para analizar la orientación molecular en elastómeros líquido-cristalinos. Los sistemas de estudio son elastómeros LCE obtenidos por una reacción en dos etapas a partir de a) mesógenos di-acrilatos (uno de tipo benzoato y otro de tipo azobenceno), b) dos diferentes agentes espaciadores (el 1,9-nonanoditiol y el 2,2'-(etilendioxi) dietanotiol) y c) una molécula tetratiol (Yakacki⁵ y E.J.²⁴). Para monitorear la orientación de los LCE después de la primera o segunda etapa se utilizó un foto-detector, el cual mide la luz que atraviesa a la muestra cuando está colocada entre dos polarizadores en posición cruzada.

El primer tipo de análisis que se realizó en los elastómeros, inicialmente se encuentran como polidominios, por lo que se induce una orientación molecular a través de la aplicación de un esfuerzo uniaxial a una velocidad de estiramiento constante de 6 mm/min. Para el segundo método de análisis se evaluó el cambio en la orientación que experimenta el LCE en monodominio cuando se somete a un estímulo térmico (termo-deformación) desde 30°C hasta 130°C y en el tercer método, la muestra se analizó a diferentes ángulos de rotación (desde 0 hasta 360°) y se registró el cambio en la luz transmitida.

Todos los métodos de análisis tuvieron como propósito evaluar la orientación molecular que presentan los elastómeros líquido-cristalinos que se elaboraron en este trabajo, con el fin de predecir su posible comportamiento de deformación cuando sea expuesto a un estímulo térmico o la recuperación de su forma original una vez suspendido el estímulo.

JUSTIFICACIÓN

Dado que los Elastómeros Líquido-Cristalinos (LCE) son materiales únicos en su tipo, son de alta demanda en varias áreas del mercado (tecnología, biología, medicina, etc.), debido a que poseen una amplia gama de propiedades. Es por esto mismo que uno de los aspectos principales en la fabricación de LCE se encuentra en la orientación de los mesógenos para formar un estado de monodominio cristalino líquido ya que de estas propiedades depende que tan bien orientados estén los mesógenos.

Dicha orientación se puede conseguir con una técnica de estiramiento mecánico donde la muestra presenta una deformación en la red polimérica y para que esto suceda, primero se tiene que sintetizar el LCE y debe de estar débilmente reticulado, ya que se estirara uniaxialmente hasta conseguir cierta longitud (antes de que llegue al rompimiento de la muestra) y suceda una foto-polimerización.

Un ejemplo típico que se ha reportado, es el proceso de reticulación en dos pasos que realizo Küpfer y Finkelmann ²¹ este concepto consta de agregar moléculas de Cristal Líquido y agentes entrecruzantes como el poli(metilsiloxano) a una red polimérica débil establecida, la cual es deformada con una carga constante para inducir la anisotropía de la red. La carga tiene que exceder la carga mínima que soporta la muestra para obtener una orientación uniforme (monodominio). Las muestras resultantes son generalmente claras y altamente ordenadas.

Existe otro método de orientación mecánica utilizado por Schadt y Seiberle ²² donde se utiliza un fluido que se mueve dentro de un espacio confinado, haciendo que los monómeros cristalinos líquidos fluyan a través de un capilar delgado, disperso en un fluido portador, seguido de una reticulación bajo una irradiación UV. Con esta técnica se pueden hacer una gran cantidad de partículas LCE a microescala.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se proponen diferentes estrategias para orientar los mesógenos de los Elastómeros Líquido-Cristalinos de diferente manera a como lo han hecho Küpfer y Finkelmann ²¹ así como Schadt y Seiberle ²². Estas nuevas estrategias propuestas, buscan implementar y evaluar la orientación molecular durante la aplicación de un esfuerzo a una velocidad constante, pasando de polidominios a monodominios prediciendo el comportamiento de dichas moléculas.

También, se propone trabajar bajo un sistema que involucre un sistema de calentamiento y enfriamiento, pasando de monodominios a polidominios, y que este proceso sea reversible, lo cual es indicativo de una adecuada orientación molecular. Con este trabajo se pretende responder al cuestionamiento de si existe la posibilidad real de monitorear la pérdida de alineamiento molecular durante el calentamiento (termo-accionamiento) de un elastómero líquido-cristalino, algo de lo que se tiene pocos registros.

Así mismo, se buscar obtener un sistema de rotación, el cual permita optimizar el procedimiento que conlleva el utilizar el Microscopio de Luz Polarizada (POM) bajo el mismo concepto que este trabaja, (luz polarizada), pero un sistema con el cual facilite medir directamente la variación del orden molecular en la muestras de LCE.

HIPÓTESIS

La implementación de los nuevos sistemas de orientación molecular permitirá evaluar a detalle el comportamiento que presentarán los mesógenos cuando las muestras sean deformadas por un proceso de estiramiento, calentamiento/enfriamiento y de rotación, utilizando un sistema de luz polarizada, con los cuales se explicará cómo interactúan entre si todos los componentes del LCE, buscando predecir su posible aplicación en un sistema opto-mecánico, electrónico, biológico, etc.

OBJETIVOS

GENERAL

Diseñar nuevos sistemas de orientación molecular con los cuales se pueda evaluar el comportamiento de los mesógenos en los elastómeros líquido-cristalinos mediante el uso de luz linealmente polarizada que permitan determinar los tipos de arreglos moleculares que presenten, así como la dirección en la que se encuentren orientados.

ESPECÍFICOS

- Comparar el uso de dos agentes espaciadores de grupo tiol así como la adición de un mesógeno tipo azobenceno en los LCE.
- Elaborar y mejorar un novedoso sistema de orientación molecular a velocidad constante, que permita un fácil montaje/desmontaje, así como la operación del sistema para que las muestras al ser orientadas se sometan posteriormente a una foto-polimerización.
- Elaborar e inspeccionar las pruebas con un sistema de termo-respuesta en donde se pueda evaluar el comportamiento de la intensidad de luz, generado por un láser, mientras ocurre el calentamiento y enfriamiento de los LCE en monodominio.
- Elaborar y verificar las pruebas en un sistema de rotación, utilizando un sistema de medición que registre la intensidad de luz que se genere por un láser, comprobando que las moléculas tienen cierta orientación.
- Modelar las moléculas de los reactivos y solventes que se utilizaron en la elaboración de los elastómeros, utilizando el software Spartan'16 y poder predecir el comportamiento de dichas muestras.

❖ I. GENERALIDADES

En el primer capítulo, se definirán algunos conceptos como: que es un elastómero líquido-cristalino y un cristal líquido, de igual manera, se presentara una clasificación de los cristales líquidos según sea el acomodo de las moléculas en su estructura o dependiendo el estímulo al que sea sometido, así como, las mesofases presentes en los Cristales Líquidos, el comportamiento de los Elastómeros Líquido-Cristalinos en polidominios y monodominios y, finalmente, una evaluación de la orientación molecular mediante luz polarizada.

1.1 Elastómeros Líquido-Cristalinos

Los elastómeros líquido-cristalinos (LCE) son redes de cadenas poliméricas que se encuentran ligeramente entrecruzadas y que contienen en su estructura unidades mesogénicas ubicadas en la cadena principal (1.1a) y/o como grupos laterales (1.1b y c) ⁶ (ver **Figura 1.1**). Estos grupos de mesógenos mantienen un cierto grado de orientación en la estructura del polímero formando regiones (agregados) líquido-cristalinos pero sin ninguna dirección preferencial, presentando cierta fluidez y al mismo tiempo, las propiedades de elasticidad, suavidad y flexibilidad de los polímeros.

Los diferentes tipos de arreglos que se pueden encontrar dependerán de dos aspectos principales; primero, que el volumen específico de las unidades mesogénicas normalmente exceda el volumen específico de la red en la que se encuentre, esta reducción del volumen desplaza la temperatura óptima de la fase cristalina líquida de las redes hacia temperaturas más altas y esto puede modificar las condiciones y propiedades finales del LCE. El segundo es la difusión traslacional (movimiento de las partículas) y el grado de libertad de rotación de las unidades mesogénicas incorporadas o unidas a la cadena principal del polímero.

[28,29]

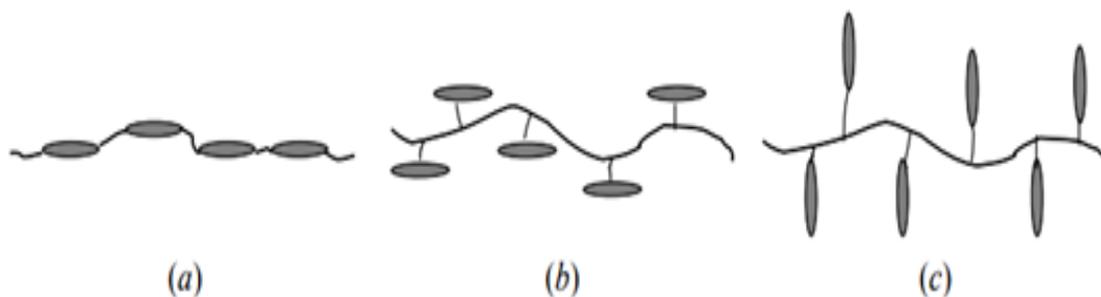


Figura 1.1 (a) LCE de cadena principal, (b) LCE de cadena lateral a un costado y (c) LCE de cadena lateral en el extremo. La parte elíptica representa el mesógeno de tipo varilla.

Los LCE que están orientados en monodominios pueden presentar una gran facilidad para cambiar de forma y tamaño de manera significativa y de forma reversible en respuesta a un estímulo térmico; esto ocurre al pasar de una fase cristal líquido nemática a una fase isotrópica, como se describirá más adelante. También los LCE pueden presentar este cambio en sus dimensiones con una respuesta a un estímulo externo de otro tipo, como puede ser un campo eléctrico o luz de determinada longitud de onda.

Estas respuestas hacen que los LCE sean materiales atractivos para ser incorporados en materiales que funcionen como actuadores en donde se presenten ciclos de contracción y alargamiento, o bien pueden ser integrados en la electrónica para pantallas, así como utilizados en la micro-robótica o sistemas con microfluidos o microelectromecánicos.⁷

Algunos parámetros importantes que se toman en cuenta para que un material pueda ser utilizado como se mencionó anteriormente es la magnitud de la contracción, el esfuerzo que conlleva esta acción y la velocidad de respuesta de estos materiales.

1.2 Cristales Líquidos

Los estados físicos en los que se encuentra la materia tradicionalmente se conocen de acuerdo con la libertad de movimiento que poseen las moléculas: sólido, líquido y gas, como se muestra en la **Figura 1.2**.

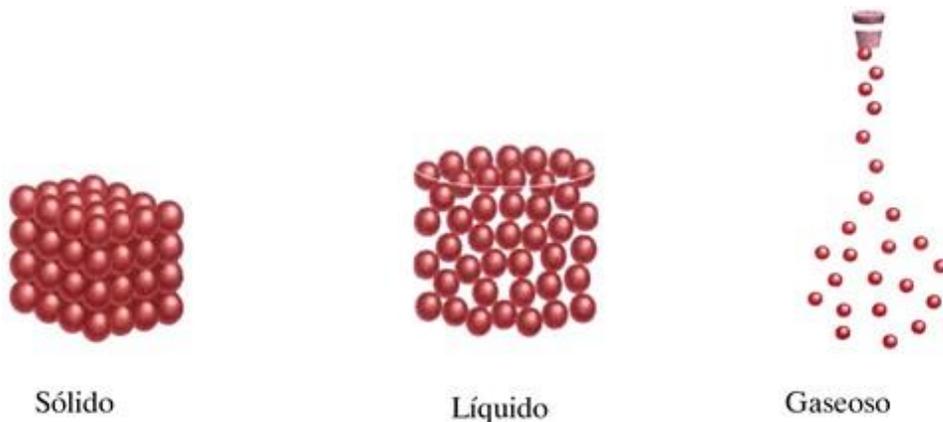


Figura 1.2 Representación de las moléculas de los estados típicos de la materia.⁸

En un sólido, las moléculas se mantienen unidas de forma organizada debido a que las fuerzas de interacción entre átomos son grandes, con lo cual se cuenta con poca libertad de movimiento y favorece la capacidad de formar arreglos ordenados (cristalinos).⁸

Por su parte, las moléculas en un líquido están unidas por fuerzas de atracción débiles, de tal manera que se pueden mover libremente entre ellas sin poseer algún orden interno y se hallan en constante movimiento. Es así que los líquidos tienden a adoptar la forma del recipiente que los contiene.⁸

En un gas, las moléculas están separadas por distancias que son grandes y se encuentran en completo desorden. Las fuerzas de atracción entre los átomos son casi nulas. Las moléculas gaseosas se mueven con total libertad y llenan la totalidad del espacio en el que están contenidas.⁸

Además del sólido, líquido y gas, existe el estado cristal líquido (LC) que es un estado de la materia que se encuentra en un punto intermedio entre un líquido y un sólido cristalino,⁸ como se muestra en la (Figura 1.3), pasando por una o varias fases intermedias denominadas mesofases (más adelante serán descritas), en esas mesofases las moléculas obtienen la fluidez del líquido isotrópico y el orden estructural de un sólido cristalino; en dicho estado, las moléculas presentan movimientos de rotación y/o traslación formando arreglos ordenados.

La diferencia entre líquidos y sólidos cristalinos es la diferencia entre el alcance del orden que existe entre sus arreglos atómicos. En los líquidos, existe un cierto orden pero es de corto alcance, donde la relación entre átomos vecinos puede cambiar tanto desde el punto de vista geométrico, como del energético. En el sólido cristalino, existe un arreglo ordenado de átomos, este es de largo alcance, y forma un arreglo tridimensional que puede obtenerse por la repetición de un arreglo elemental.

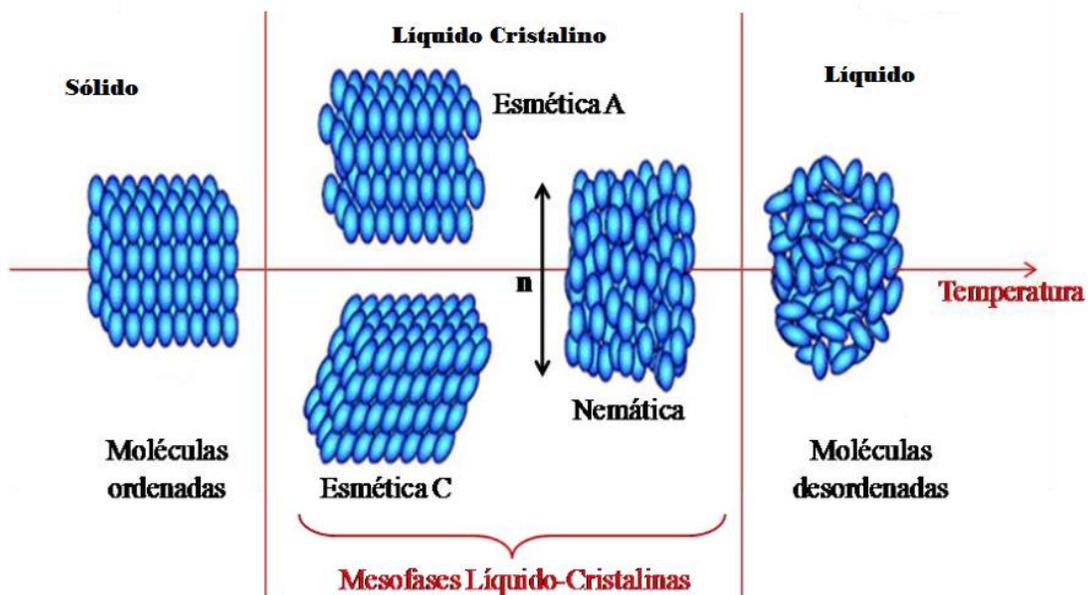


Figura 1.3 Representación del estado del Cristal Líquido entre un Sólido Cristalino y un Líquido.⁸

Dicho estado de la materia fue descubierto por primera vez por el botánico austriaco Friedrich Reinitzer en 1888 que al estudiar el nonanoato de colesterilo llegó a la conclusión de haber encontrado dos puntos de fusión, Reinitzer⁹ observó que durante el calentamiento se presentó un cambio de un sólido cristalino blanco a un líquido opaco en 145.5 °C, y luego a un líquido transparente o líquido isotrópico en 178.5°C, la sustancia al enfriarse apareció con un color azul violeta justo antes de convertirse en un líquido opaco hasta llegar finalmente a un cristal sólido blanco.

Posteriormente Otto Lehmann⁹ físico alemán, utilizó un microscopio de luz polarizada (POM) y una platina de calentamiento, corroborando el rango de temperaturas encontrado por Reinitzer y que en 1900 a este nuevo estado de la materia lo llamo cristal líquido.⁹

Años más tarde, en 1922 Georges Friedel⁹, propuso un término para describir a un material que es capaz de presentar un estado de cristal líquido llamándolo mesógeno. Además clasificó a las fases de cristal líquido (mesofases) que se desarrollan únicamente en función de la temperatura (termotrópicas) como fases nemática, esméctica y colestérica.

En 1970, se demostró que la corriente eléctrica de baja intensidad cambia la estructura interna de la mesofase, lo que provoca variaciones en sus propiedades ópticas. Estas variaciones fueron aprovechadas, junto con todas sus propiedades, en los primeros aparatos que contenían un cristal líquido, como las calculadoras que requerían poca energía para funcionar.³¹

1.2.1 Clasificación de los Cristales Líquidos

Una clasificación de los Cristales Líquidos (LC) que se puede llegar a presentar, es de acuerdo a como se encuentran acomodadas las moléculas en su estructura, pudiendo ser del tipo alargadas en forma de rodillo, o planas en forma de disco, como se observa en la **Figura 1.4**, los tipo rodillo están conformadas de dos anillos aromáticos (A y A') que pueden o no estar conectados a un enlace (X), así mismo consta de una parte flexible que pueden estar conectados a un grupo terminal (R') que pueden ser cadenas alquílicas, oxialquílicas, ésteres, etc., en algunos casos también se utilizan cadenas laterales (R) como grupos ciano, nitro, bromo, etc., que modifican las propiedades físicas de la molécula.⁹

Las moléculas planas en forma de disco por lo general poseen uno o varios anillos aromáticos por lo que las hacen ser muy rígidas y se apilan unas sobre otras, formando pequeñas columnas.

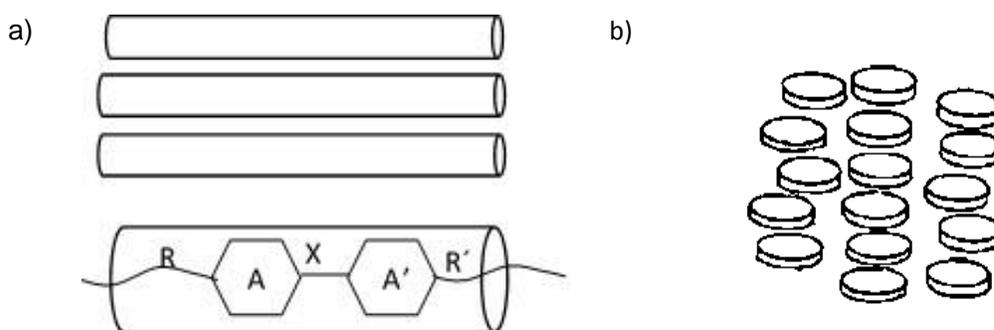


Figura 1.4 Representación ilustrativa de los arreglos moleculares presentes en los cristales líquidos. a) tipo rodillo y b) tipo disco.⁹

En el presente trabajo se trabajaron principalmente con moléculas lineales tipo rodillo. Los cristales líquidos se pueden clasificar además en dos grupos principales, los termotrópicos y los liotrópicos, esta clasificación va a depender del estímulo al que sea sometido y las condiciones en las que se forme la mesofase.

- **Cristales líquidos liotrópicos**

Los cristales líquidos liotrópicos se obtienen en mezclas de moléculas de diferente naturaleza, en respuesta a cambios en su concentración y temperatura, se disuelve una concentración apropiada de un material en algún solvente.⁹

Los sistemas más comunes son formados por el agua y las moléculas anfifílicas (moléculas que poseen una parte hidrofílica que interactúa fuertemente con el agua y una parte hidrofóbica que es insoluble en agua) como jabones y detergentes (ver **Figura 1.5**).^{10,11}

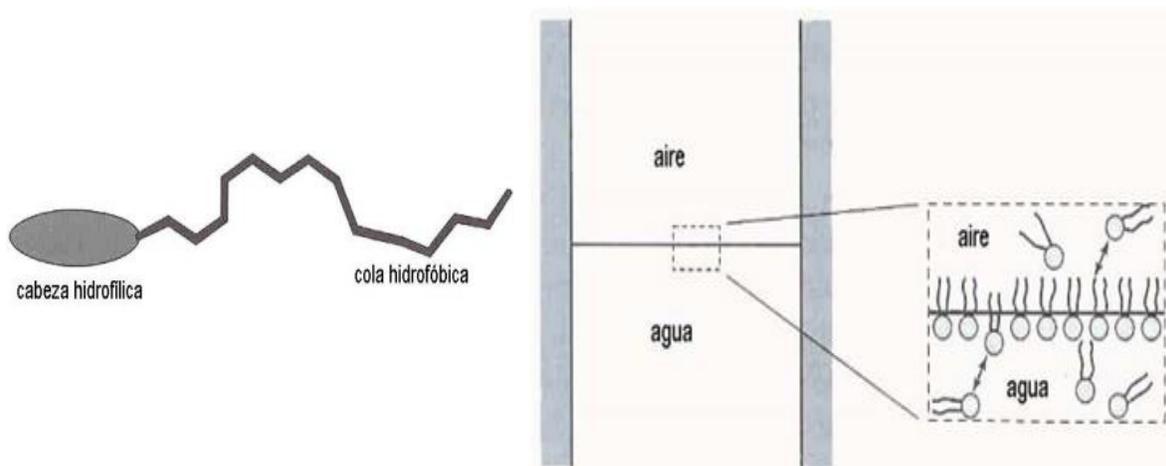


Figura 1.5 Moléculas anfifílicas organizadas en interfase aire-agua.^{10,11}

En este tipo de sistema, la variable más importante que controla la existencia de la fase cristalina líquida es la cantidad de disolvente (o concentración). Algunos ejemplos de este tipo de moléculas son los jabones y varios fosfolípidos que son los principales componentes de la membrana celular.¹²

Este tipo de LC no es adecuado para utilizarse en aplicaciones de la optoelectrónica, debido a que para dicho fin, se es necesario colocar el material en forma de película sobre un sustrato y debido a que no es del todo rígida, lo impide.¹³

- **Cristales líquidos termotrópicos**

Los Cristales Líquidos termotrópicos están formados por un solo componente químico donde sus mesofases son desarrolladas únicamente en función de la temperatura, se pueden presentar al calentar un sólido cristalino o al enfriar un líquido isotrópico, o bien, por calentamiento y enfriamiento de una mesofase termodinámicamente estable y reversible.

Son además los cristales líquidos más utilizados, y ampliamente estudiados por sus propiedades ópticas lineales y no lineales, pueden mostrar además diferentes temperaturas de transición entre estas fases, existen transiciones cristal-cristal, punto de fusión (desde el sólido a la primera mesofase), mesofase-mesofase (cuando existen diferentes mesofases) y punto de aclaramiento (de la última mesofase al líquido isotrópico).¹³

1.2.2 Mesofases de los Cristales Líquidos

Existen tres mesofases principales en los cristales líquidos termotrópicos, las cuales son nemática, esméctica y colestérica.

En la fase **nemática (N)**, las moléculas presentan un desorden mucho mayor que en las demás mesofases, pero poseen un orden orientacional, esto quiere decir, que tienden a alinearse en dirección de un vector director (n), pero algunas de ellas no se encuentran totalmente paralelas, sino con una cierta desviación como se muestra en **(Figura 1.6A)**.¹⁴

En la fase **esmética (Sm)**, las moléculas se encuentran alineadas y formando capas. La fase esméctica es más compleja de describir porque existen diferentes variantes de simetría. La fase esméctica se caracteriza por estructuras de capas, con un orden adicional en cada capa. Dentro de las capas, los centros de las moléculas están dispuestos en planos equidistantes.¹⁵

Los planos pueden moverse perpendicularmente a las capas, y dentro de las capas, son posibles obtener diferentes disposiciones de las moléculas. Las modificaciones esmécticas se clasifican de acuerdo con la disposición de las moléculas dentro de las capas. Las dos fases esmécticas más comunes son la esméctica A (SmA) **Figura 1.6B** y la esméctica C (SmC) **Figura 1.6C**.¹⁵

La fase esméctica A es la menos ordenada de todas las fases esmécticas, poseen moléculas con su eje largo general perpendicular al plano de la capa. En la esméctica C, el eje de orientación de las moléculas se inclina con respecto a la fase de la capa.

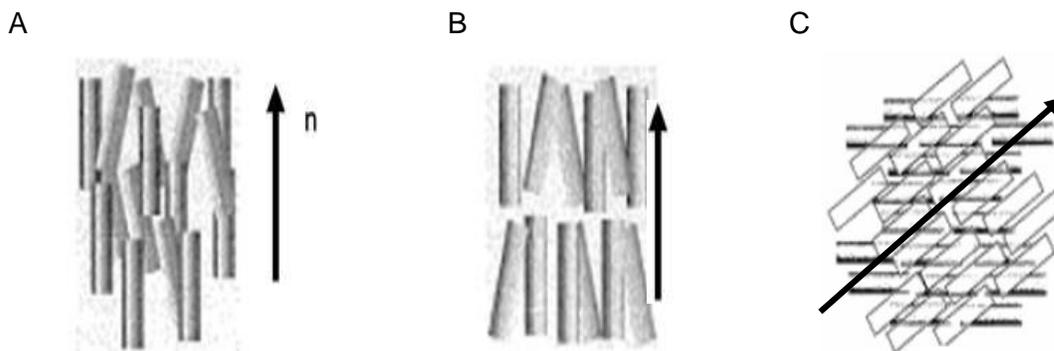


Figura 1.6 Representación general de la distribución molecular en las mesofases del tipo Nemática (A), Esmética A (B), Esmética C (C).¹⁵

La fase **colestérica (N*)**, es una variación de la fase nemática y se caracteriza porque sus moléculas se acomodan en capas delgadas orientadas en una misma dirección, el eje molecular cambia secuencialmente de dirección, y se produce una rotación que por su trayectoria se le asimila a formar una hélice.¹⁶

1.3 Elastómeros Líquido-cristalinos en Polidominios

La mayor parte de la investigación sobre la preparación de elastómeros líquido-cristalinos (LCE) se enfoca en metodologías que involucran reacciones de hidrosililación o el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a partir de pre-polímeros que contienen grupos de entrecruzamiento ya establecidos.¹⁷

En estos casos, se encuentran en una mesofase donde las moléculas están en polidominios y se requiere inducir la orientación de los mesógenos para formar monodominios, lo cual se hace mediante el empleo de superficies pre-alineadas o usando un estiramiento uniaxial con una velocidad o un peso.

Es por esto que los LCE en polidominios, las moléculas en su estructura no fluyen a menos que se le aplique un calentamiento, haciéndose translucidos pero seguirán manteniendo su forma en la cual se encuentren ya que no están bajo ningún tipo de esfuerzo que lo haga cambiar de fase.

Para entender un poco mejor, en la **Figura 1.7** se puede observar como una muestra que después de ser desmoldada, se encuentra en polidominios (con un color blanquecino sólido) y al aplicarle calor, aumente la temperatura y ocurre la transición de la fase de cristal líquido a una fase isotrópica, (se vuelve completamente transparente) sin cambiar en sus dimensiones originales.

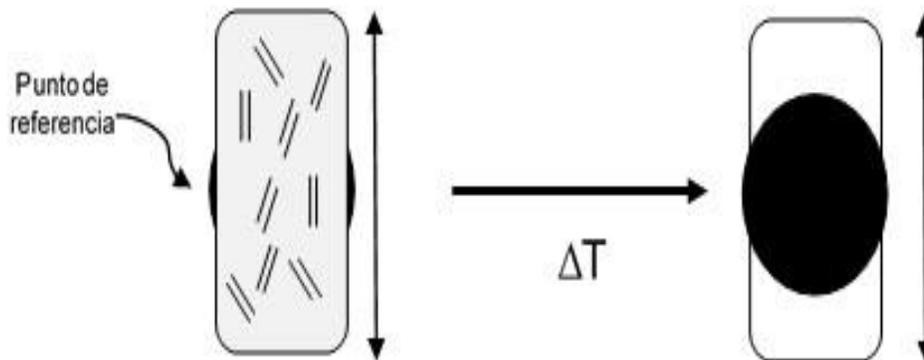


Figura 1.7 Comportamiento de los mesógenos en polidominios al someterlos a un calentamiento.

1.4 Elastómeros Líquido-cristalinos en Monodominios

Para obtener un arreglo en monodominios, el proceso de alineamiento molecular consta de diferentes mesofases por la cual el mesógeno atraviesa, por lo que existen alternativas que facilitan el alineamiento de los mesógenos para obtener LCE en monodominio.

Una de ellas, es la propuesta en años recientes por Yakacki y col,⁵ que ha sido poco explorada e involucra una metodología en dos etapas. En la primer etapa, se utiliza una sencilla reacción tiol-ene con la que se obtienen LCE en polidominios y en una segunda etapa, estas muestras son orientadas mediante un esfuerzo uniaxial, fijando la orientación molecular por el foto-entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, con grupos funcionales activos.

Es bien conocido que mediante un esfuerzo mecánico, es posible orientar un polímero isotrópico hasta alcanzar cierto grado de anisotropía, haciendo que las cadenas que lo componen sigan una sola dirección, en el caso de los elastómeros líquido-cristalinos está demostrado que un esfuerzo uniaxial sobre un elastómero nemático convierte los polidominios en un monodominio visible de manera macroscópica.¹⁸

En la **Figura 1.8** se ilustra mejor como los mesógenos se orientan hasta llegar a una conformación de monodominios. Inicialmente la muestra se encuentra foto-polimerizada mediante luz ultra violeta (UV), la cual permite que se encuentren en monodominios los mesógenos, la muestra presenta una determinada longitud (tamaño) final dependiendo que tan flexible y elástica sea la muestra con un color translucido, donde los mesógenos se encuentran orientados en una sola dirección.

Al someter al LCE a un calentamiento, la muestra disminuye su tamaño, regresando a las longitudes iniciales en el estado de polidominios, la muestra presenta un coloramiento blanquizco donde los mesógenos se acomodan al azar sin seguir una dirección en específico, al seguir aumentando la temperatura pasa a un fase de isotropización donde la muestra, con las longitudes iniciales de la muestra en polidominios, se vuelve completamente translúcida, una vez que la temperatura disminuye, si los mesógenos están bien alineados, se podrá presentar una recuperación de forma, de lo contrario, se quedara en estado de polidominios.

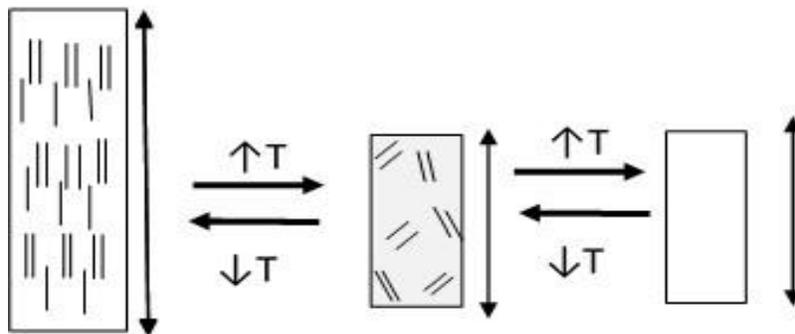


Figura 1.8 Comportamiento de los mesógenos en monodominios al someterlos a un calentamiento y enfriamiento.

1.5 Evaluación de la orientación molecular mediante luz polarizada

Para poder comprender las principales aplicaciones tecnológicas que pueden presentar los cristales líquidos, se requiere tener un conocimiento de sus propiedades ópticas. Los cristales líquidos alteran la polarización de la luz que pasa a través de ellos.

Las ondas de luz son en realidad ondas en campos eléctricos y magnéticos. La dirección del campo eléctrico es la polarización de la onda de luz. Un filtro polarizador selecciona un solo componente de luz polarizada para pasar, mientras absorbe todos los demás componentes de las ondas entrantes.

Si se coloca un segundo filtro polarizador sobre el primero pero con su eje de polarización girado 90° , no puede pasar la luz porque la polarización que pasa por el primer filtro es precisamente la polarización bloqueada por el segundo filtro.

Cuando algunos materiales ópticamente activos, como lo son los cristales líquidos, se colocan entre los filtros polarizadores se cruzan de esta manera, algo de luz puede pasar, porque el material que interviene cambia la polarización de la luz (ver **Figura 1.9**). Si el vector director de la fase nemática no está alineado con ninguno de los filtros polarizadores, la luz que pasa a través del primer filtro se polariza parcialmente a lo largo del director nemático.¹⁹

Este componente de la luz a su vez posee un componente alineado con el filtro polarizador superior, por lo que una fracción de la luz entrante pasa a través de todo el conjunto. La cantidad de luz que pasa es mayor cuando la muestra en fase nemática se coloca en un ángulo de 45° desde ambos filtros. La luz está completamente bloqueada cuando la muestra está paralela a uno u otro filtro.

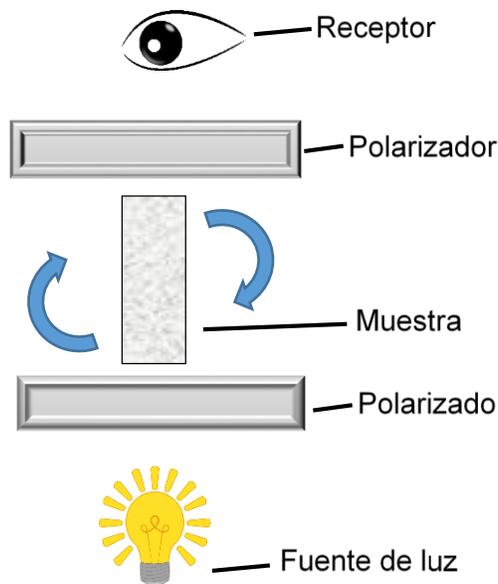


Figura 1.9 Ejemplificación del funcionamiento de la luz polarizada a través de una muestra.

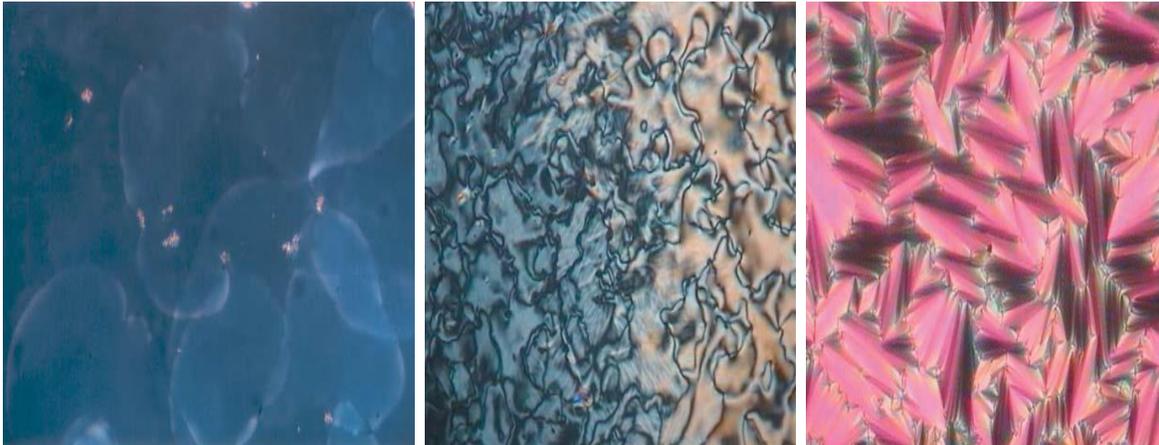
Este principio se maneja principalmente en un Microscopio de Luz Polarizada (POM) (**Figura 1.10**), donde se ocupa la luz polarizada, además de dos polarizadores que se encuentran antes y después de la muestra (debidamente orientados), así como una cámara de video con la cual se pueden capturar las micrografías de la muestra resultante; la ventaja de este sistema, es que se pueden ir monitoreando y observando estos cambios de fases que se presentan en el sistema.



Figura 1.10 Microscopio de Luz Polarizada (POM).

El POM es un sistema que permite identificar las fases que presenta el elastómero con una imagen denominada micrografía, la cual, arroja diferentes texturas microscópicas de un LC y pueden presentarse como tipo homeotrópica **(a)**, Schlieren **(b)**, abanico **(c)**, cónico focal **(d)** y de mosaico **(e)**,^{20,30} estas texturas presentan algunas ligeras variaciones dependiendo de la mesofase que la presenta como se muestran en la **Figura 1.11**

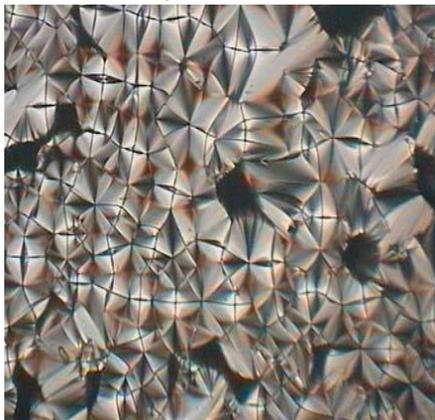
Una desventaja de este método de caracterización es que además del microscopio, se necesita de un foto-detector y de un porta muestras para colocar la muestra. También se requiere de un sistema de rotación externo que se puede acoplar a la base donde se coloca el porta muestras; estas adecuaciones son necesarias para que el sistema quede totalmente centrado, debido a que la luz que pasa por la muestra se encuentra localizada en un punto específico de la muestra.



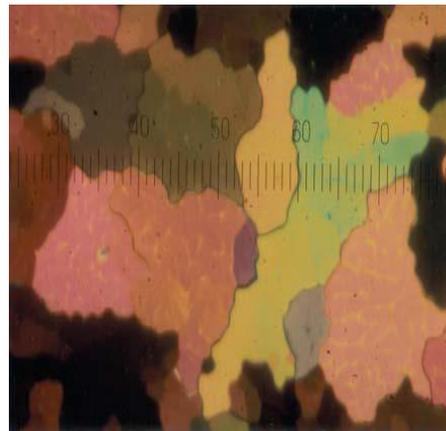
a) Representación típica de una textura homeotrópica.

b) Representación típica de una textura Schlieren

c) Representación típica de una textura abanico



d) Representación típica de una textura cónica focal.



e) Representación típica de una textura mosaico.

Fig. 1.11 Micrografías de las diferentes texturas microscópicas que se pueden presentar en un Cristal Líquido (LC).³⁰

De ahí viene la necesidad de implementar un sistema de rotación que presente el mismo principio que se tiene con el microscopio, con ayuda de dos polarizadores ubicados antes y después de la muestra, que ayuden a polarizar la luz que se origina de un láser, también cuenta con un sensor de intensidad de luz, con el cual, se puede monitorear la cantidad de luz que permite pasar la muestra; este sistema, otorga una facilidad de montaje de la muestra con la cual, se puede seleccionar cualquier parte de la muestra y no solamente un determinado punto como se hace en el POM.

❖ II. PARTE EXPERIMENTAL

En este segundo capítulo, se abordarán, que características presentan los materiales y reactivos utilizados para la formulación de los elastómeros líquido-cristalinos, que metodología experimental se usó, así como la descripción de los tres diferentes sistemas de orientación molecular planteados y el modelado usando el software Spartan'16.²⁵

2.1 Materiales y reactivos

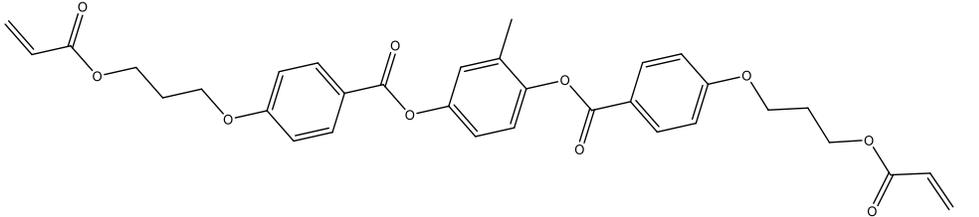
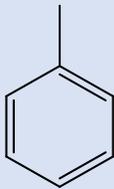
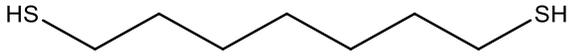
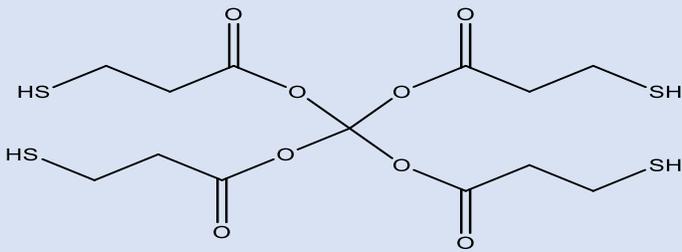
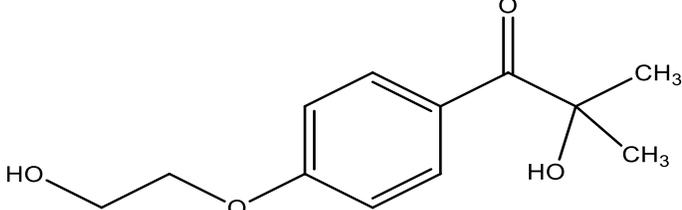
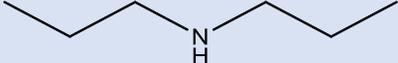
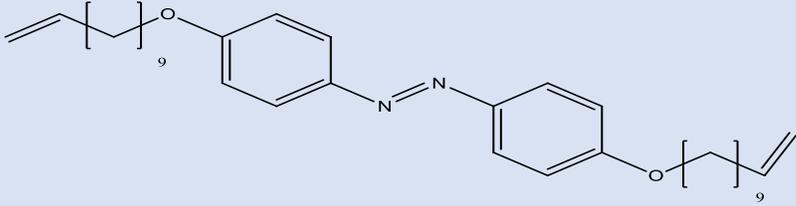
Los reactivos y disolventes empleados para la realización del presente trabajo se enlistan en la **Tabla 2.1**, los cuales fueron adquiridos de los proveedores Wilshire Technologies y Sigma Aldrich, con la excepción del azomonómero Az-C₁₁ (bis (4-undeceniloxi) azobenceno), el cual fue sintetizado por el grupo de Cristales Líquidos del CIQA.³²

Tabla 2.1 Características de los reactivos utilizados para la elaboración de las formulaciones.

Reactivo	Nombre completo	Formula química	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Función
RM257	1,4-bis-[4(3-acriloxipropiloxi)benzoiloxi]-2-metilbenceno	C ₃₃ H ₃₂ O ₁₀	588.60	95	Mesógeno
Tolueno	Tolueno anhidro	C ₇ H ₈	92.14	99.8	Solvente
NDT	1,9-Nonaneditiol	C ₉ H ₂₀ S ₂	192.39	95	Espaciador
PETMP	Tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol	C ₁₇ H ₂₈ O ₄ S ₄	488.66	95	Entrecruzante
HHMP	2-Hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224.25	98	Fotoiniciador
DPA	Dipropilamina	C ₆ H ₁₅ N	101.19	99	Catalizador
EDDET	2,2'-(Etilendioxi) dietanotiol	C ₆ H ₁₄ O ₂ S ₂	182.30	95	Espaciador
Az-C₁₁	Bis(4-Undeceniloxi) azobenceno	C ₃₄ H ₅₀ N ₂ O ₂	518.78	99.5	Mesógeno

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados como se recibieron exceptuando el monómero RM257, el cual fue secado previo a su uso, con la finalidad de eliminar humedad que pudiera interferir en las reacciones de polimerización. En la **Tabla 2.2**, se muestran las estructuras químicas de los reactivos utilizados.

Tabla 2.2 Estructuras químicas de los reactivos utilizados para las formulaciones.

Reactivo	Estructura química
RM257	
Tolueno	
NDT	
PETMP	
HHMP	
DPA	
EDDET	
Az-C ₁₁	

2.2 Metodología para la preparación de los elastómeros líquido-cristalinos

La elaboración de los LCE en este trabajo, se basó en la metodología reportada por Yakacki y col.^{5,23} modificando los porcentajes en exceso de grupos acrilatos de acuerdo a lo reportado por López.²⁴ Dentro de las formulaciones se emplearon diferentes ditioles como agentes espaciadores para evaluar el efecto de las variantes estructurales de estas moléculas: el 1,9-Nonaneditiol (NDT) y el 2,2'-(etilendioxi) dietanotiol (EDDET), así como un mesógeno diacrilato comercial (RM257) y el Tetrakis (3-mercapto propionato) de pentaeritritol (PETMP) como entrecruzante. La relación usada de los precursores se basó en una relación molar 1:1 entre ditiol y tetratiol, y una relación 1:1 entre el mesógeno diacrilato y los tioles, agregando un 15% de exceso del mesógeno. Además, se incorporó un mesógeno de tipo azobenceno, el bis (4-undeceniloxi) azobenceno (Az-C₁₁), adicionándolo en 1% dentro del exceso manejado para el mesógeno. Las claves de los elastómeros obtenidos se encuentran en la **Tabla 2.3**, donde se muestran descritas las características y las pruebas que fueron realizadas a cada una de las formulaciones preparadas.

Tabla 2.3 Claves, características y pruebas realizadas a las muestras obtenidas de las formulaciones.

Muestras	Características	Pruebas realizadas	Sub-muestras
E05RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E05RM2n E05RM3n
E06RMe	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E06RM2e E06RM3e
E07RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación solo a (*) de UV @365 nm	E07RM1n E07RM2n* E07RM3n
E08RMe	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación solo a (*) de UV @365 nm	E08RM1e* E08RM2e
E09RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E09RM1n E09RM2n E09RM3n
E10RMe	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E10RM1e E10RM2e
E11RMe	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E11RM1e E11RM2e E11RM3e
E12RMe	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E12RM1e E12RM2e E12RM3e
E13RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte.	E13RM1n E13RM2n E13RM3n
E14RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación solo a (*) de UV @365 nm	E14RM1n* E14RM2n E14RM3n

E15RMnAz	Con NDT como espaciador y 1% de Azomonómero (Az-C₁₁)	Orientación @ Peso cte., con irradiación de UV @365 nm y corte transversal	E15RM1nAz E15RM2nAz
E16RMeAz	Con EDDET como espaciador y 1% de Azomonómero (Az-C ₁₁)	Orientación @ Peso cte., con irradiación de UV @365 nm y corte transversal, fractura de muestra (/)	E16RM1eAz/ E16RM2eAz/
E17RMnAz	Con NDT como espaciador y 1% de Azomonómero (Az-C ₁₁)	Orientación @ Peso cte., con irradiación de UV @365 nm y corte longitudinal	E17RM1nAz E17RM2nAz

Como parte de la metodología, algunas de las muestras fueron foto-polimerizadas (identificadas con un *) mediante la irradiación con una lámpara de luz ultravioleta (UV) SPECTROLINE MODELO ENF-280C de 365 nm de longitud de onda.

La preparación de los elastómeros se realizó en dos etapas y a manera de ejemplo se describe la siguiente metodología:

Para la primera etapa (**Figura 2.1**), fueron pesados el mesógeno RM257 (polvo blanco) en un vial y se disolvió en el solvente tolueno anhidro. Posteriormente, se calentó en una placa de calentamiento a una temperatura de 80°C por cinco minutos. (Para los elastómeros con azocompuesto, primero pesar el Azomonómero y diluir con tolueno dos tercios del total del tolueno necesario para disolverlo, el resto del tolueno es adicionado después de la incorporación del RM257 al vial, el compuesto Azo, proporcionara una coloración amarillenta). Después de este tiempo se llevó la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se adicionaron los mg del agente espaciador ditiol NDT y del agente entrecruzante tetratiol PETMP, así como el foto-iniciador HHMP. Aparte, se preparó una solución de catalizador DPA en tolueno anhidro en una relación 1:50 y fueron adicionados ciertos mg de esta solución a la mezcla de reacción y se agitó vigorosamente por dos minutos, esto para que se integren de forma homogénea todos los componentes. Esta mezcla fue puesta a una lenta despresurización durante un minuto, para eliminar las burbujas causadas por el mezclado, y posteriormente fue transferida a un molde y se dejó fraguar por doce horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo la muestra se retiró del molde y fue cortada por la mitad longitudinalmente, eliminando los bordes, y secada a vacío con temperatura (80°C) por veinticuatro horas.

Al final de la primera etapa se obtuvieron elastómeros en polidominios. Este grupo LCE fue utilizado para evaluar SISTEMA 1, implementado en este trabajo. Posteriormente, a partir de los LCE en polidominios, en una segunda etapa se obtuvieron los elastómeros en monodominio. Para lograrlo, las muestras fueron sometidas a un proceso de estiramiento uniaxial e irradiadas con luz UV durante 10 minutos para su foto-polimerización, como se mencionó anteriormente.

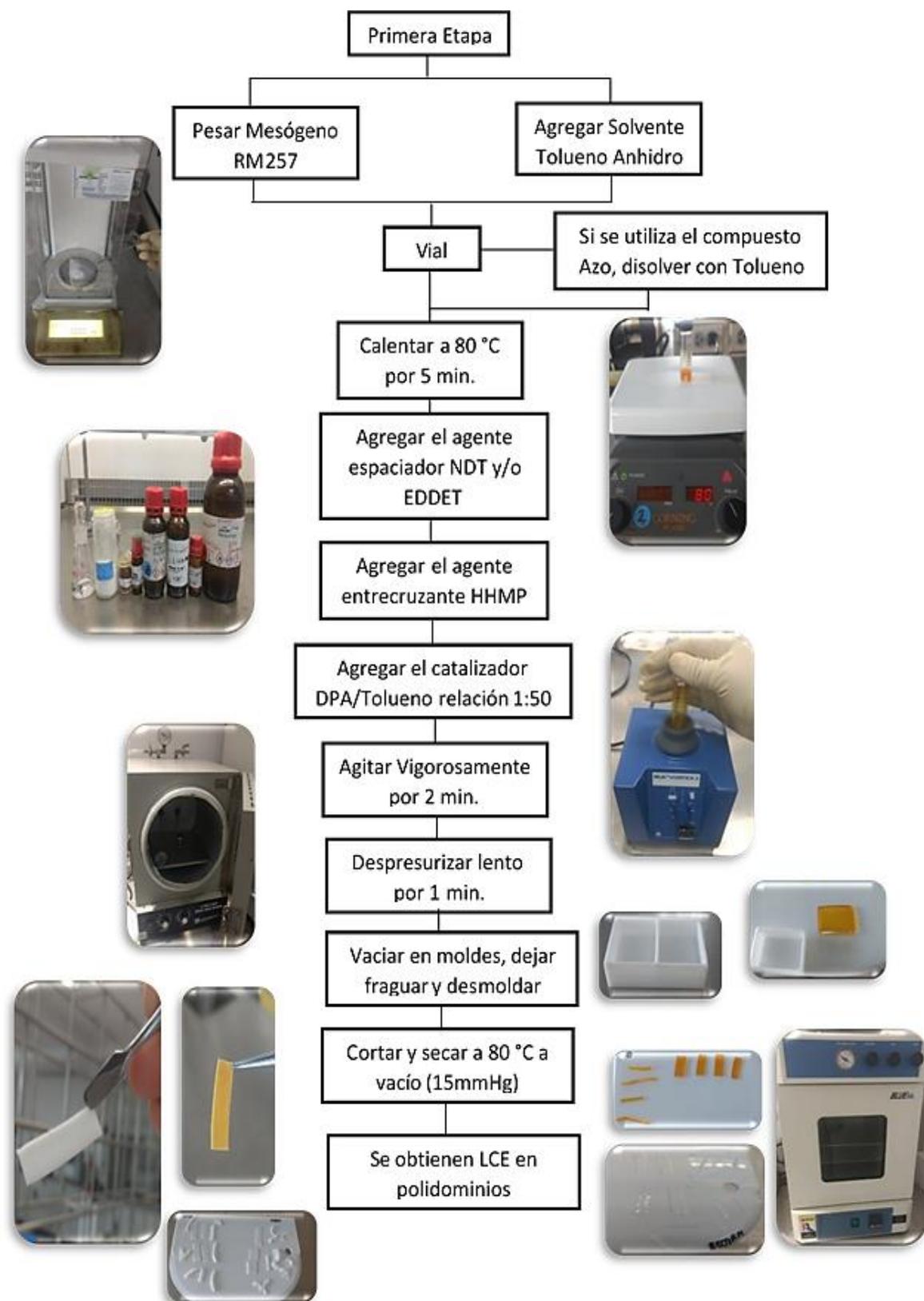


Figura 2.1 Esquema de la preparación de las muestras en la primera etapa.

Las muestras en monodominio que se utilizaron para evaluar el SISTEMA 2 (termo-accionamiento) y el SISTEMA 3 (rotación) se clasifican en las siguientes tablas, (ver **Tablas 2.4 y 2.5**).

Tabla 2.4 Claves, características y muestras del sistema de termo-accionamiento.

SISTEMA DE TERMO-ACCIONAMIENTO				
Muestras	Formulación	Pruebas realizadas	Características del sistema	Sub-muestras
E07RM2n	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación de UV @365 nm	Haz de luz rojo @633 nm	E07RM2n*
E08RM1e	Con EDDET como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación de UV @365 nm	Haz de luz rojo @633 nm	E08RM1e*
E14RM1n	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación de UV @365 nm	Haz de luz rojo @633 nm Haz de luz verde @532 nm (3 veces) Sin sistema de enfriamiento de la platina Con la mitad de peso	E14RM1n*

Tabla 2.5 Claves, características y muestras del sistema de rotación.

SISTEMA DE ROTACIÓN			
Muestras	Formulación	Características del sistema	Sub-muestras
E14RMn	Con NDT como espaciador	Orientación @ Velocidad cte., con irradiación solo a (*) de UV @365 nm	E14RM1n*
E17RMnAz	Con NDT como espaciador y 1% de Azomonómero (Az-C ₁₁)	Orientación @ Peso cte., con irradiación de UV @365 nm y corte longitudinal	E17RM1nAz E17RM2nAz

En la **Figura 2.2**, se muestra el procedimiento de medición que se le aplicaron a todas las muestras antes de ser sometidas a los diferentes 3 sistemas de orientación molecular; en todas las muestras se hace una medición de las longitudes de largo y ancho del LCE en monodominios, así mismo, se presentan dos puntos de referencia con de 1 cm de separación entre ellos para poder analizar posteriormente el porcentaje de elongación que presentan los LCE con respecto a sus medidas originales.

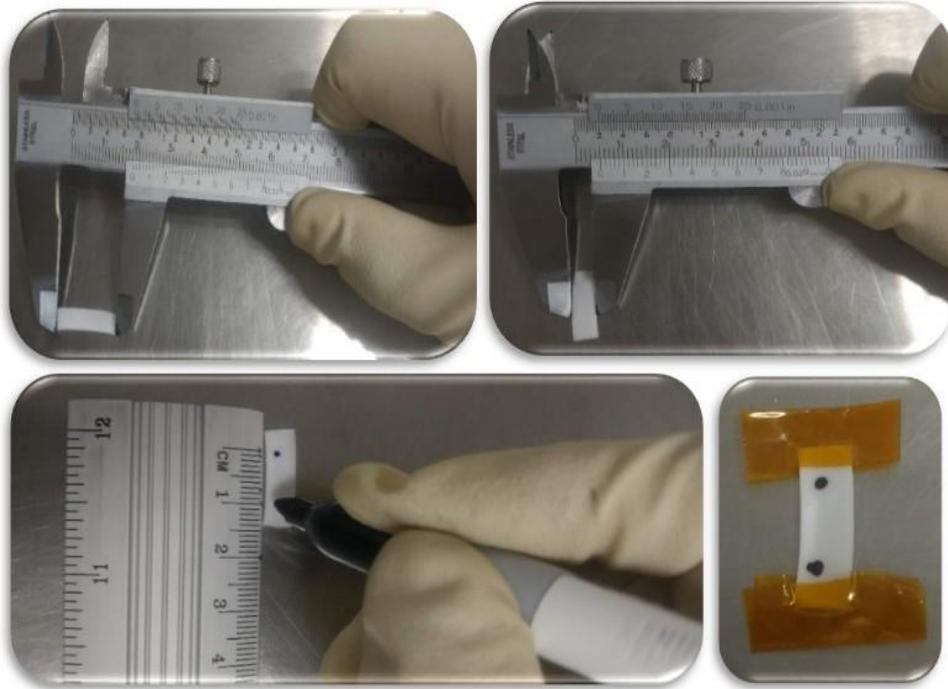


Figura 2.2. Procedimiento de medición para las muestras antes de ser sometidas a los sistemas de orientación.

En la **Figura 2.3**, se encuentra un esquema general del arreglo empleado para el alineamiento de los elastómeros de monodominios a polidominios.

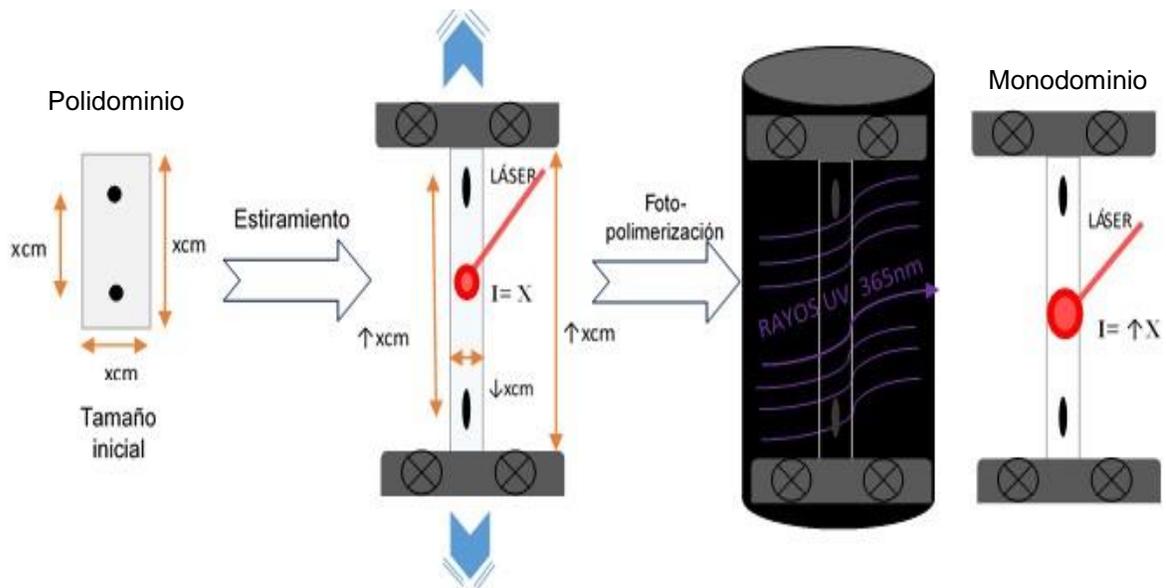


Figura 2.3 Esquema general del sistema de orientación molecular de polidominios a monodominios.

El estiramiento uniaxial de los materiales (SISTEMA 1), se realizó de manera mecánica empleando una bomba hidráulica KD SCIENTIFIC MODELO 780200, a una velocidad de 6 mm/min. Siendo esta etapa crucial para la foto y termo respuesta de los materiales, se buscó optimizar el sistema del estiramiento uniaxial y la evaluación en tiempo real de dicho estiramiento mediante el uso de un foto-detector y un láser de He/Ne de 633 nm, marca RESEARCH ELECTRO-OPTICS, INC con una potencia de 12 mW. Esta evaluación fue importante para determinar la repetitividad del sistema empleado para el alineamiento de los elastómeros. A su vez, fue evaluado el porcentaje final de estiramiento de las muestras después de la foto-polimerización, a partir de mediciones iniciales.

2.3 Implementación del SISTEMA 1 para el análisis de la orientación molecular de los LCE de polidominios a monodominios

En esta etapa, se diseñó un sistema para la orientación de los elastómeros liquido-cristalinos, que inicialmente estaban en polidominios, y además se acopló una serie de componentes que permitieran evaluar la orientación molecular “en tiempo real” durante el estiramiento del elastómero hasta alcanzar una conformación de monodominio.

El propósito inicial para este diseño, era lograr que la muestra de LCE quedara bien colocada y que el sistema de estiramiento uniaxial pudiera deformar de manera continua a la muestra, pues la cantidad de luz que puede atravesar la muestra será proporcional a la orientación molecular. Para lograr lo anterior, se inició con el sistema que se muestra en la **Figura. 2.4** donde se muestra el acomodo de las placas, así como del láser a utilizar.



Figura. 2.4 Primer arreglo del sistema de orientación a velocidad constante

Este arreglo consta de dos pinzas sujetas a un soporte universal, dos placas de metal para sujetar la muestra por los extremos, una de las placas se encuentra fijamente en una mesa óptica flotante, y la otra se encuentra conectada mediante un cable a una bomba hidráulica KD SCIENTIFIC MODELO 780200 como se puede ver en la **(Figura 2.5)**, se estira a una velocidad de 6 mm/min. Esta bomba mueve la placa superior y provoca la orientación del elastómero.

Para la medición de la intensidad de luz que atraviesa la muestra orientada se utiliza un foto-detector que registra el haz de láser rojo RESEARCH ELECTRO-OPTICS, INC 12 mW @ 633 nm, que cruza por un primer polarizador de luz THOR LABS GTH10M / THOMSON POLARIZOR ubicado a $+45^\circ$ con respecto al eje vertical de la muestra, atraviesa la muestra y llega a un segundo polarizador ubicado a -45° con respecto a la muestra. El intervalo de registro del foto-detector fue de 0.0000 a 5.0000.

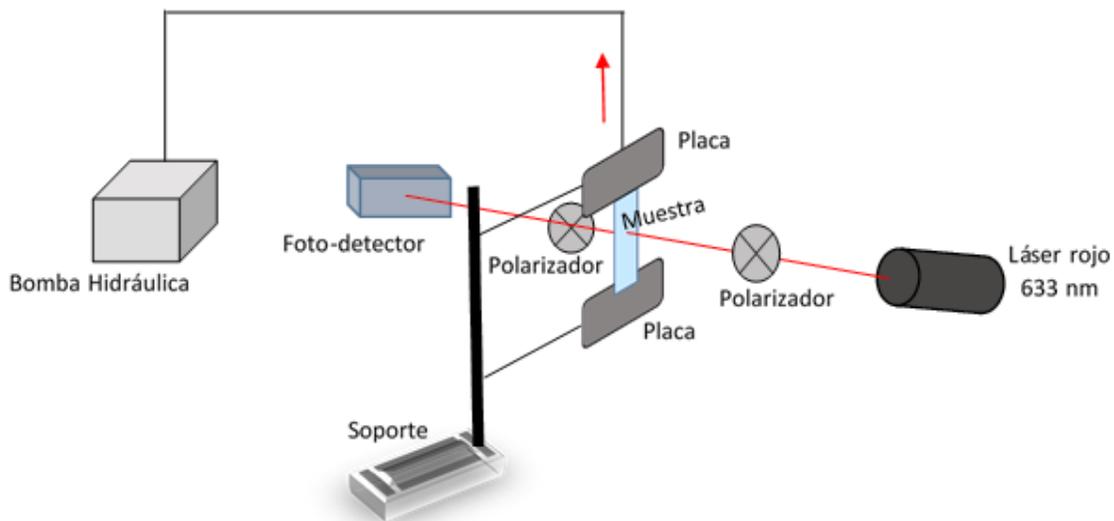


Figura 2.5 Esquema del primer arreglo de orientación a velocidad constante.

Al utilizar este tipo de arreglo, se presentaron algunos inconvenientes, como por ejemplo al ser accionada el movimiento de la bomba, la muestra se gira y por ende, la intensidad de luz transmitida no es la ideal, debido a que el haz de luz debe atravesar una superficie plana sin ninguna curvatura.

Por lo anterior se hicieron modificaciones al sistema y se adaptó un anillo metálico, sustituyendo una de las pinzas para sujetar la muestra, lo que dio lugar al diseño de la **Figura 2.6**.

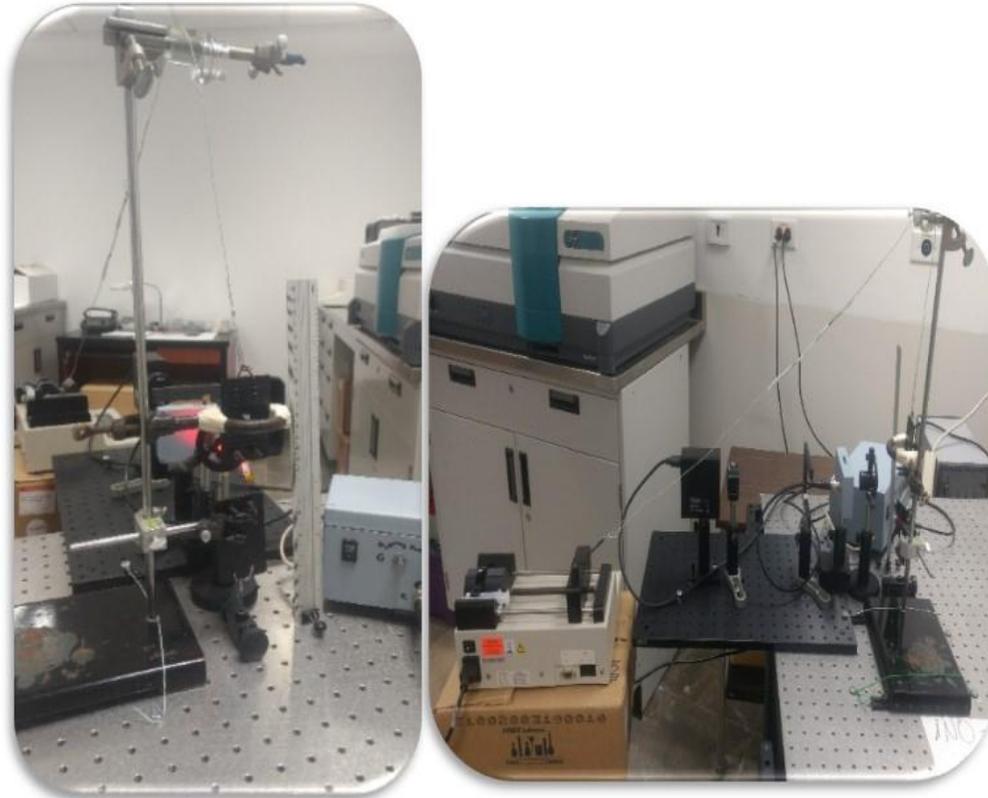


Figura 2.6 Segundo arreglo del sistema de orientación a velocidad constante.

Al hacer las pruebas de orientación en este segundo arreglo (**Figura 2.7**), se observó una obstrucción de la placa superior móvil contra el anillo metálico, presentando pequeños saltos al subirla con el accionamiento de la bomba hidráulica, por lo que los datos de intensidad de luz presentaban una dispersión y un cambio brusco en el comportamiento de la dirección de la luz.

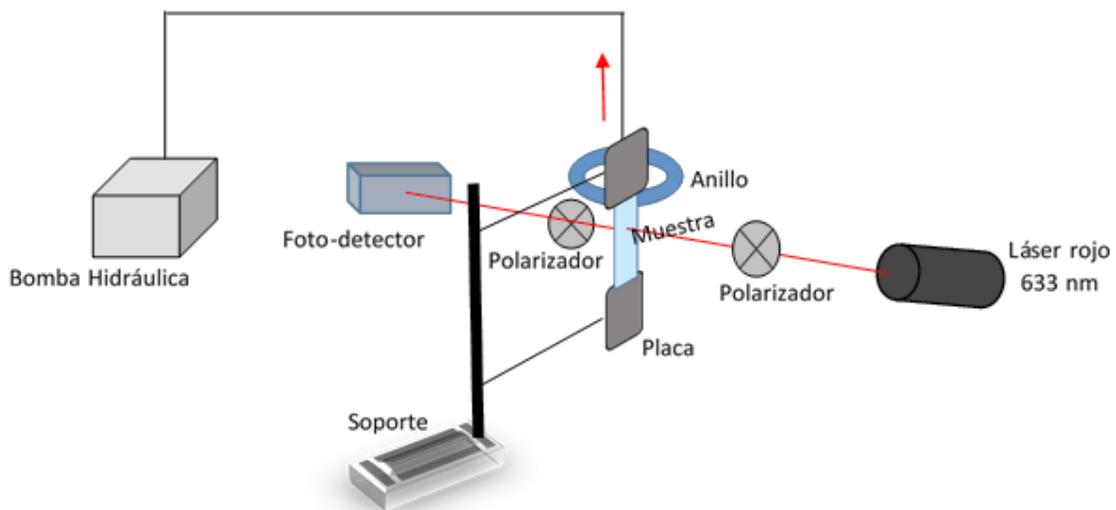


Figura 2.7 Esquema del segundo arreglo de orientación a velocidad constante.

Se dio solución a esto, montando dos pares de rieles de aluminio, como se muestra en la **Figura 2.8**, junto con un juego de espejos que reflejaban el paso del láser; con un acomodo parecido al primer arreglo; entre el primer polarizador y la muestra, se colocaron los espejos para proporcionarle dirección al laser y enfocarlo al centro de la muestra ya orientada.

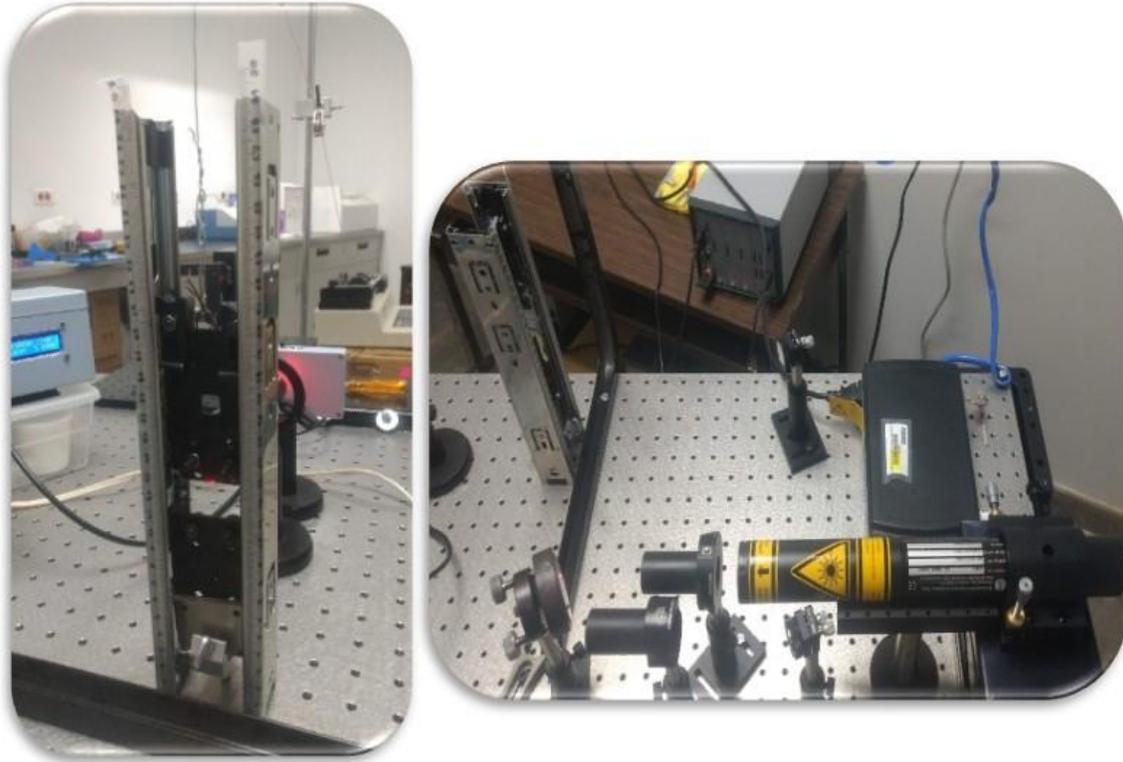


Figura 2.8 Tercer arreglo del sistema de orientación a velocidad constante.

Este tercer arreglo que está representado por la **(Figura 2.9)** arrojo mejores resultados que los dos anteriores, pero al colocar la muestra, resultaba un poco incómodo y no presentaba la suficiente fuerza para soporta todo el esfuerzo generado al accionar la bomba.

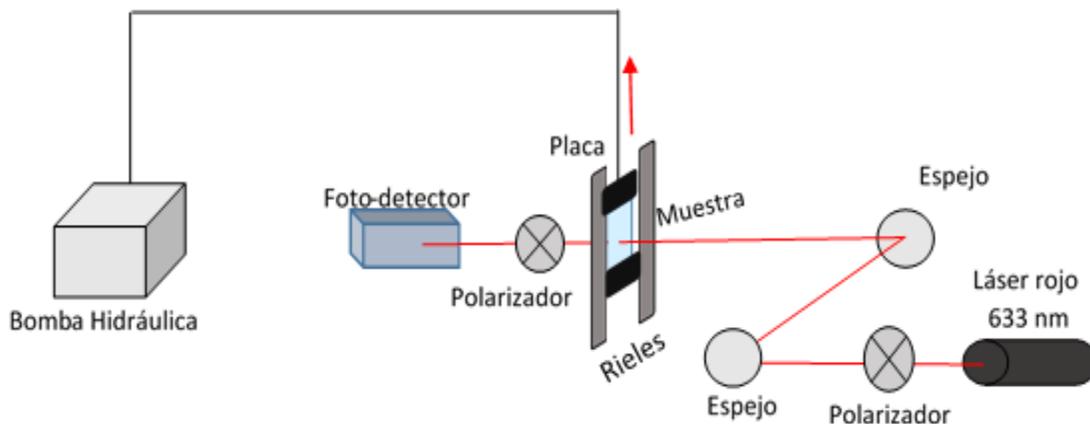


Figura 2.9 Esquema del tercer arreglo de orientación a velocidad constante.

La última modificación hecha al mecanismo, fue agregando unas extensiones a las placas y en la parte interna de los rieles, es la parte donde se presentaba el movimiento como se muestra en la **Figura 2.10**, este arreglo cubre todos los inconvenientes presentados en los casos anteriores, proporcionando un fácil montaje sobre la mesa óptica soportada y de la muestra. Se utilizaron tornillos de media pulgada para soportar el sistema, un cable de 35 cm de longitud para mover la placa, dos poleas para proporcionar un mayor movimiento del cable con la bomba hidráulica. Las bases, postes, soportes ópticos para los polarizadores, así como las placas para la muestra son de la marca THORLABS.

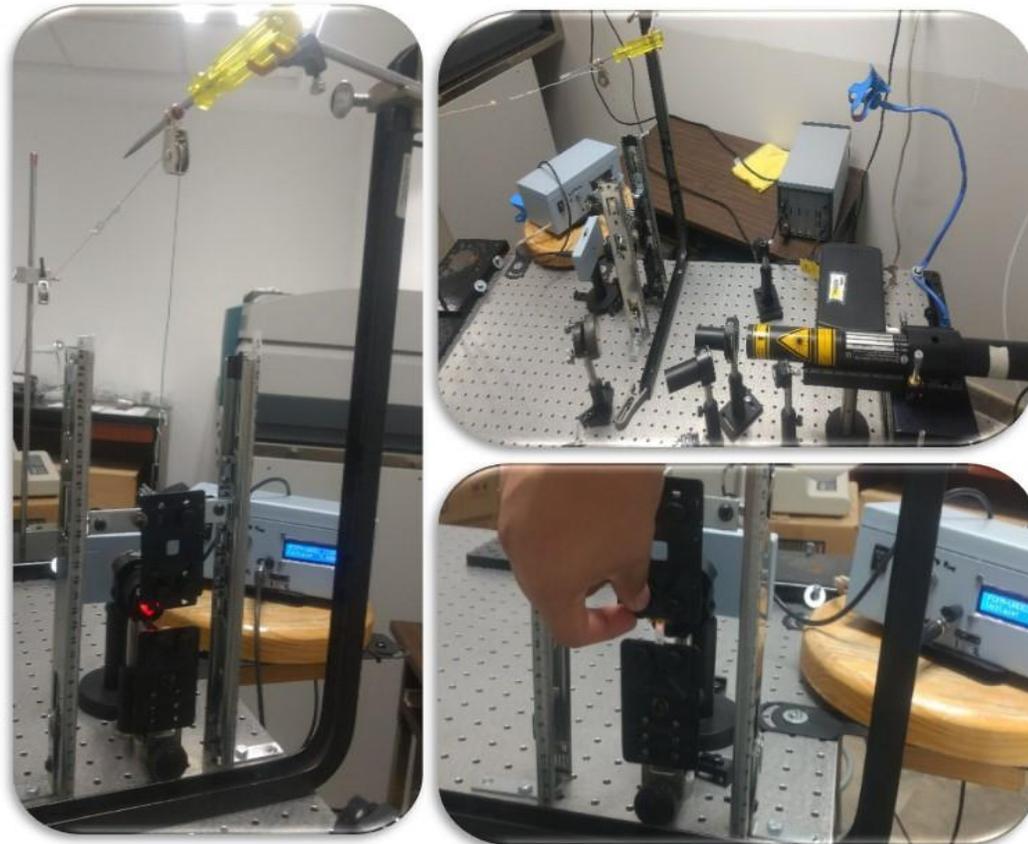


Figura 2.10 Arreglo definitivo del sistema de orientación a velocidad constante.

El recorrido que hace el haz de luz como se muestra en la (**Figura 2.11**) es el siguiente, de un principio pasa por el primer polarizador montado en un rotador graduado a 360° THORLABS PRM1/M, este se sitúa a 2.5 cm de distancia del láser; posteriormente, se refleja en el primer espejo que se encuentra a 17.5 cm del polarizador; y choca con el segundo espejo ubicado a 35cm con una diagonal de 55° respecto al primer espejo; el haz de luz atraviesa la muestra orientada que se encuentra a 35 cm del segundo espejo; y se encuentra con el segundo polarizador a 2.5 cm de distancia de la muestra; este se topa con el sensor que se encuentra a 2.5 cm del polarizador y la señal es detectada por un lector que se encuentra a un costado del sistema, (las distancias entre los componentes del sistema, son las adecuadas para obtener los mejores resultados, esto fue gracias a los arreglos ya realizados).

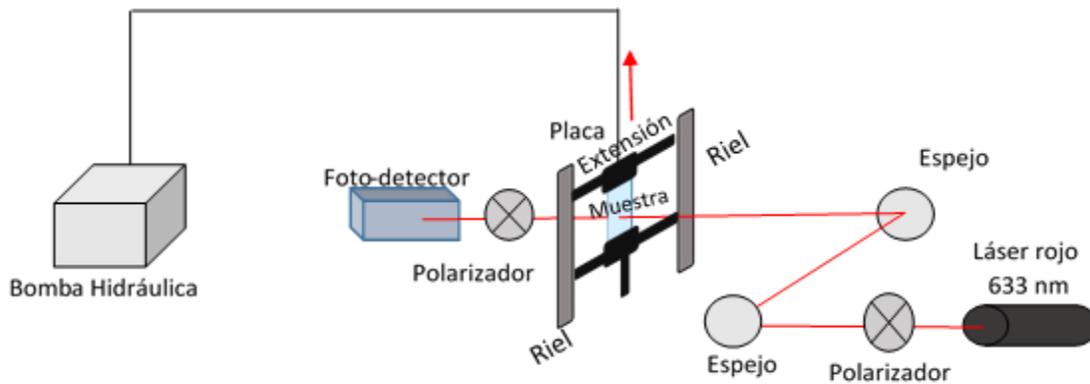


Figura 2.11 Esquema del ultimo arreglo de orientación a velocidad constante.

2.4 Implementación del SISTEMA 2 para la evaluación de la orientación molecular de los LCE durante el proceso de termo-accionamiento

Otro sistema de análisis de orientación molecular que se abordó en el presente trabajo fue un sistema de termo-accionamiento, y tiene como propósito dar seguimiento al cambio de orientación del elastómero, al someterse a un estímulo térmico.

Como se puede ver en la **Figura 2.12**, el sistema funciona con el siguiente principio, la luz que sale del láser, atraviesa la muestra en monodominio, al entrar al calentamiento, la intensidad que presenta va a ir disminuyendo debido a que las moléculas del LCE se están reacomodando, pasando a un estado de polidominio, mientras va aumentando la temperatura, llega a un punto de isotropización donde la intensidad de luz es mínima pero el cuerpo de material es totalmente transparente sin algún orden; al ir bajando la temperatura la intensidad de luz es directamente proporcional, debido a que las moléculas se vuelven a orientar hasta llegar al monodominio. El peso (la carga) que se le coloca en el extremo inferior es con el fin de que la muestra no se doble y mantenga la verticalidad.

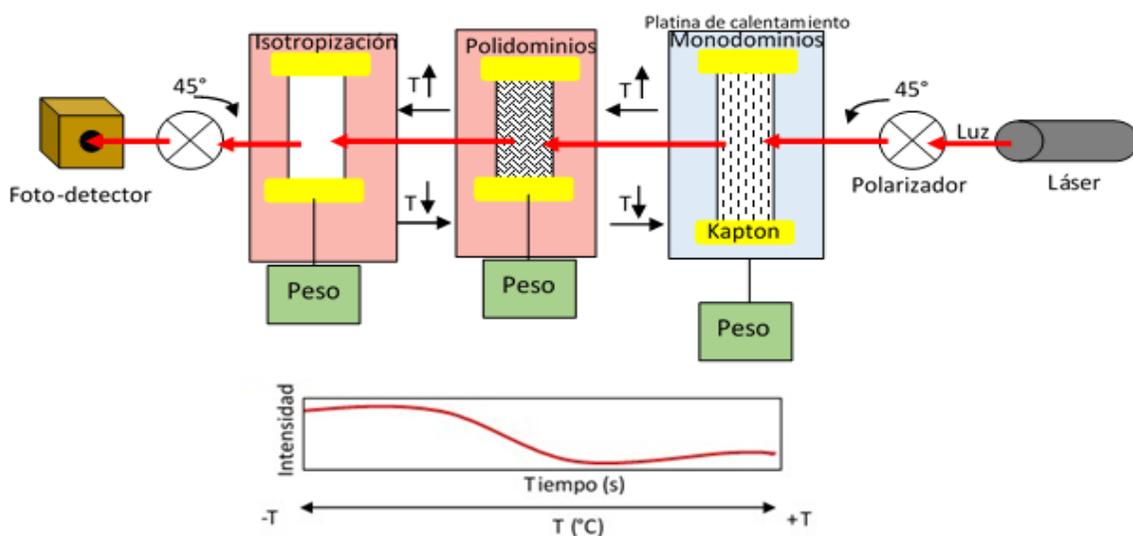


Figura 2.12 Esquema del sistema de termo-accionamiento (Calentamiento/Enfriamiento) de los LCE.

Para este sistema, el arreglo de componentes se muestra en la **Figura. 2.13**, el cual consta de un láser rojo visible de 633nm de longitud de onda; posteriormente, se encuentra a 12.5 cm un polarizador orientado a $+45^\circ$ con respecto al eje paralelo de la muestra; 27 cm después se coloca la platina de calentamiento METTLER TOLEDO FP82HT HOT STAGE conectada a un controlador con el cual se puede manejar la rampa de calentamiento utilizada ($5\text{ }^\circ\text{C /min}$) iniciando en $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta llegar a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y después ir enfriando a la misma velocidad hasta llegar a $30\text{ }^\circ\text{C}$ o temperatura ambiente.

La muestra se coloca en el interior de la platina utilizando cinta Kapton y un porta objetos en uno de los extremos (5.3033 g, peso del porta) para ayudar a la muestra a darle dirección y no se presente ninguna torcedura. A 4 cm de separación se encuentra el segundo polarizador a -45° con respecto al eje de la muestra; y en 0.5 cm se encuentra el sensor, el cual manda la señal a un lector de la intensidad de la luz que atraviesa por la muestra.

Todos los elementos deben de estar alineados para que el láser pueda atravesar sin obstáculos la muestra hasta llegar al sensor (foto-detector).

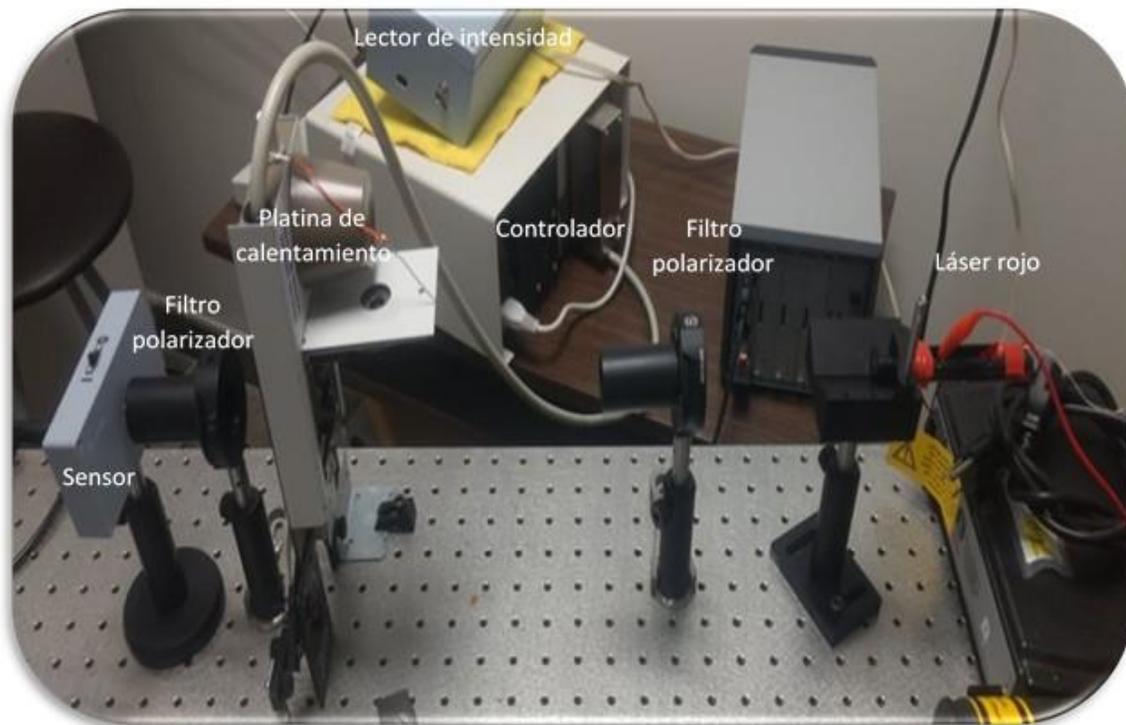


Figura 2.13 Sistema de termo-accionamiento.

2.5 Implementación del SISTEMA 3 para la evaluación de la orientación molecular de los LCE en monodominios a diferentes ángulos de rotación

El sistema de rotación (SISTEMA 3) **Figura 2.14 a)** que se utilizó para la evaluación de la orientación molecular que presentaron los LCE se muestra en la **Figura 2.14 b)**, y consta principalmente, de un láser verde de 532 nm de longitud de onda, enseguida, a 12 cm se encuentra el primer polarizador rotado a $+45^\circ$ con respecto al eje del láser; a 24 cm se coloca el medidor de grados de rotación, el cual se encuentra graduado a 360° y el cual será maniobrado para ir cambiando los y en este mismo se coloca la muestra de forma paralela, tocando los ángulos 0° y 180° , tratando en todo momento que el láser pase por el centro de la muestra, abarcando la misma área conforme se va girando y de debe colocar la muestra lo más orientada y plana posible; posteriormente, se encuentra a 4 cm el segundo polarizador posicionado a -45° con respecto al primer polarizador y se posiciona lo más cerca posible del foto-detector que se encuentra conectado al lector que registra un valor de intensidad que atraviesa la muestra en escala de 0.0000 como mínimo y a 5.0000 como máximo.

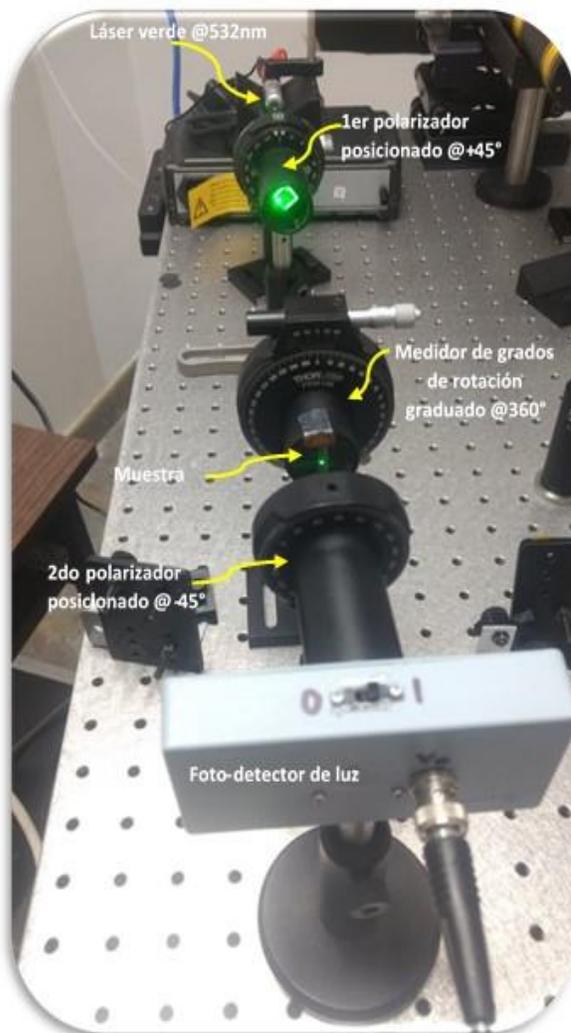
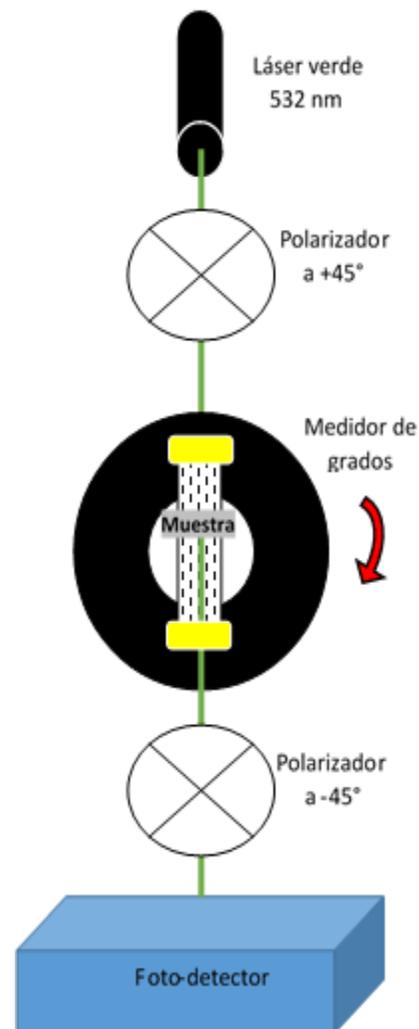


Figura 2.14 a) Sistema de rotación.



b) Esquema del sistema de rotación.

2.6 Modelado de la orientación molecular mediante el Software SPARTAN 16

Por otra parte, se llevó a cabo la modelación molecular utilizando el software Spartan'16²⁵, este programa tiene como objetivo proporcionar a los investigadores y educadores del área de la química general, un software de modelado molecular lo suficientemente poderoso para contribuir en la investigación sin dejar de ser accesible y fácil de usar.

Spartan'16 ("Spartan") está diseñado para abordar algunos cálculos en química y campos relacionados. Spartan comprende una serie de módulos independientes, estrechamente conectados a través de una interfaz gráfica de usuario altamente funcional, pero sencilla y despejada, como se representa en la **Figura 2.15**

Este software de modelamiento molecular puede ser útil para tratar de explicar el acomodo de las moléculas durante el proceso de orientación de los elastómeros líquido-cristalinos (LCE) y analizar si existen algunas interacciones entre los grupos que les favorezca o impidan alinearse.

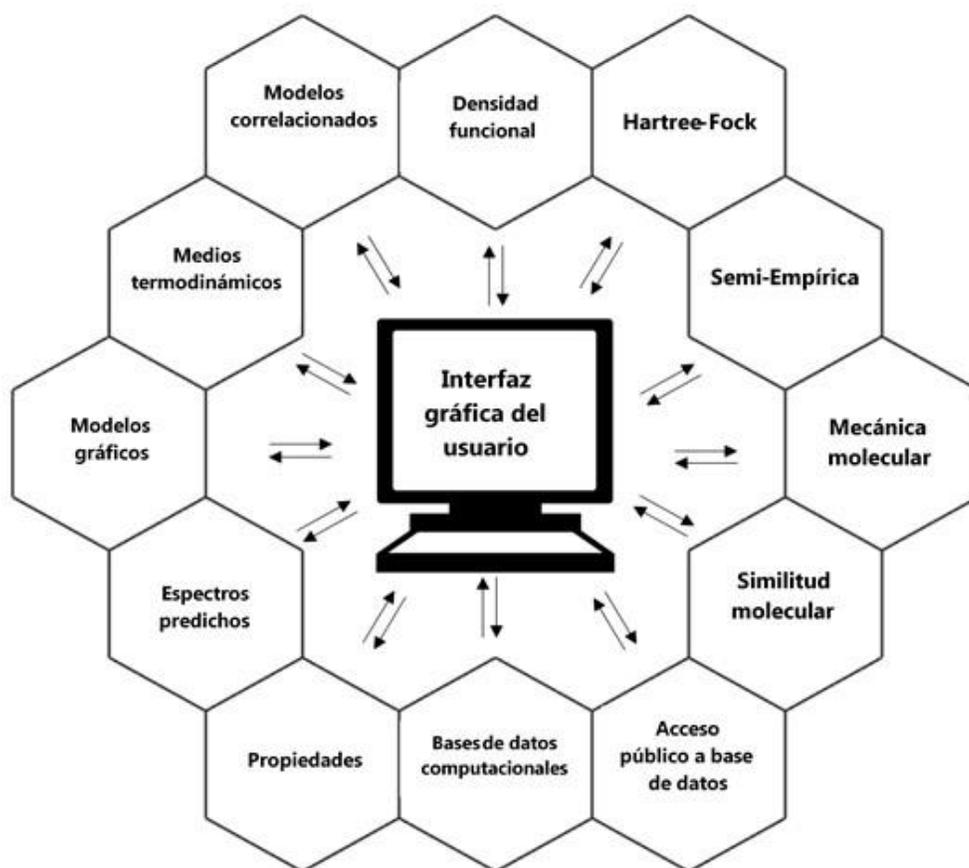


Figura 2.15 Diagrama de la relación que existe entre el software y el usuario.

❖ III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este tercer capítulo, se presentarán los resultados de la preparación de las formulaciones elastoméricas así como el comportamiento que mostraron las muestras de los sistemas de orientación de polidominio a monodominio, también del sistema de monodominio a polidominio (termo-respuesta) y el sistema de rotación junto con las condiciones en las que se trabajó cada sistema; para comparar y decidir qué sistema presenta el mejor comportamiento para la orientación molecular.

3. 1 Preparación de los elastómeros líquido-cristalinos

Para la preparación de los elastómeros líquido-cristalinos (LCE) que se utilizaron en este estudio de la orientación molecular, se siguió el procedimiento en dos etapas reportado por Yakacki y col. ^{5,18} De esta manera se prepararon diversas formulaciones elastoméricas, las cuales se incorporaron en ellas un agente entrecruzante PETMP, así como un agente espaciador el EDDET o el NDT; en dichas formulaciones, se utilizó un exceso de 15% mol del mesógeno di-acrilato RM257 y solamente en algunos casos también se agregó 1% de mesógeno diacrilato Az-C₁₁; esto último, para obtener LCE que pudieran ser sensibles a un estímulo lumínico.

En la **Figura 3.1** se puede observar el sistema de reacción para la síntesis de los elastómeros líquido-cristalinos mediante la reacción de Adición-Michael ²³ que ocurre entre A) el mesógeno (RM257), el agente espaciador (NDT o EDDET) y el agente entrecruzante (PETMP), posteriormente se anexa el catalizador (DPA), así como el foto-iniciador (HHMP) y un solvente (Tolueno). B) marca la representación final de los LCE de la estructura en polidominios. C) es lo que ocurre en el proceso de orientación molecular a velocidad constante, obteniendo un alineamiento temporal de la muestra. D) en este punto, después de aplicar la foto-polimerización con luz ultra violeta (UV) se utiliza para estabilizar los enlaces con el porcentaje en exceso de los grupos acrilato que se le agreguen obteniendo un monodominio de la muestra, el resultado final, es un elastómero alineado en monodominios a una velocidad constante uniaxialmente.

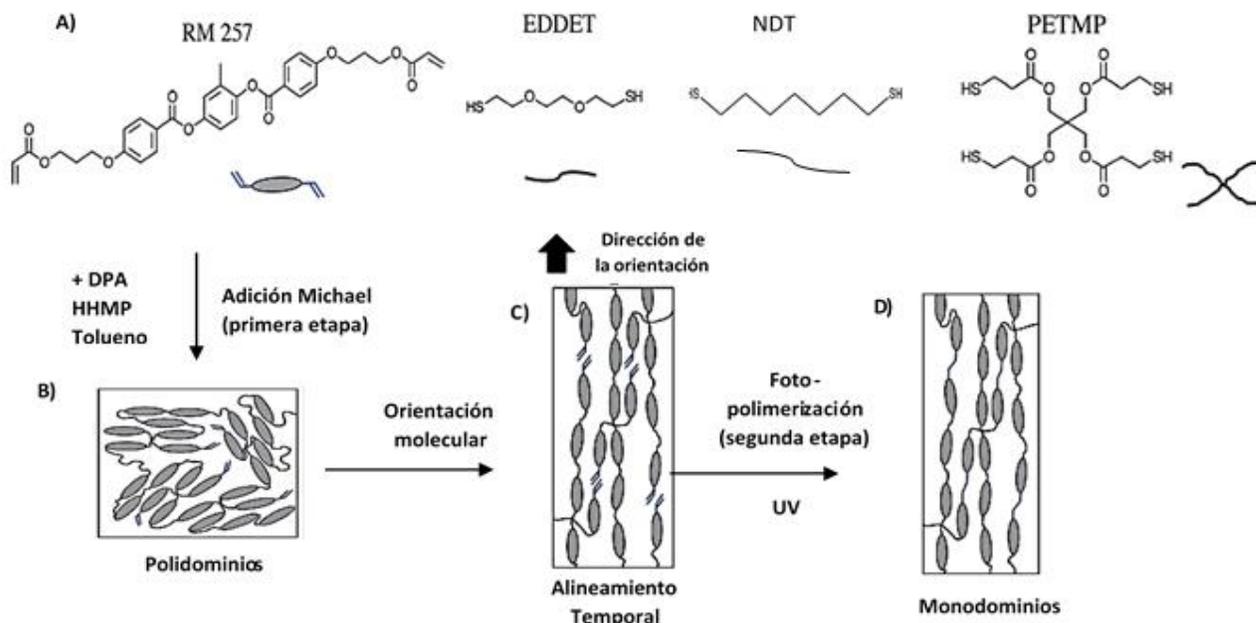


Figura 3.1 Procedimiento del sistema de reacción, así como la fases en monodominios y polidominios de los LCE.⁵

Se pudo observar, que si en la preparación de los elastómeros no se utiliza una relación adecuada del agente entrecruzante y el agente espaciador, el elastómero final puede tener una consistencia rígida y quebradiza, como se muestra en la **Figura. 3.2**; lo cual, no es deseable en un estudio como este donde se analizó la orientación molecular de los LCE, ya que con una consistencia rígida no es posible someterlos a un proceso de orientación.

Es así, que en la primera etapa de este trabajo, fue necesario optimizar la metodología de la preparación de los LCE, con lo que se obtuvieron elastómeros con una buena consistencia como se muestra en el inciso **b**).



Figura 3.2 a) Elastómero con relación mayor del agente espaciador y agente entrecruzante.



b) Elastómero con relación menor del agente espaciador y agente entrecruzante.

También, se presentaron diferencias importantes en el comportamiento de las formulaciones dependiendo del agente espaciador utilizado. Por ejemplo, después de la primera etapa de reacción, las muestras con NDT presentaron una consistencia pegajosa, lo que impedía que se pudieran despegar del molde adecuadamente, a diferencia de las muestras con EDDET, que pudieron desprenderse del molde por si solas. La técnica que se utilizó en el primer caso fue desmoldar las muestras de LCE despegándolas por las cuatro orillas usando una navaja o bisturí preferentemente nuevos; esto para evitar que la muestra se rasgara o se fracturara, lo cual podría afectar el proceso de orientación molecular durante el proceso de estiramiento uniaxial.

Lo anterior muestra que es importante cuidar todos los aspectos en la preparación del LCE, desde, el cómo se realizan (formulaciones) los LCE hasta el desmolde, para obtener muestras adecuadas y así poder estudiar su orientación molecular adecuadamente.

3.2 SISTEMA 1. Análisis de la orientación molecular de los LCE de polidominios a monodominios

Con el primer sistema de medición implementado en este trabajo, se pretendía monitorear el alineamiento molecular del elastómero en polidominios cuando se le aplica un esfuerzo o estiramiento uniaxial para obtener un LCE en monodominios. Como se mencionó en la parte experimental, el arreglo de componentes para alcanzar tal fin consistió en un fotodetector que registra la luz transmitida por la muestra, una fuente de luz, y dos polarizadores colocados a $+45^\circ$ y -45° , antes y después de la muestra, respectivamente.

Para aplicar el estiramiento uniaxial, la muestra sujeta del extremo inferior se mantuvo fija a la mesa, mientras que el extremo superior, fue jalado sobre un riel a una velocidad constante utilizando un motor de una bomba y un tornillo sinfín. Para optimizar este sistema de orientación, se hicieron diferentes modificaciones a este arreglo y además para probar la validez del sistema se evaluaron diversas formulaciones, como se presentara a continuación.

Como una primera etapa del sistema inicial, el comportamiento que presentaron las primeras muestras se presenta en la **Figura 3.3**; donde claramente se puede observar que las muestras que contienen NDT presentaron desde un inicio, el registro de un cierto valor constante de intensidad de luz transmitida, lo cual no se presentó en las muestras con EDDET.

Conforme la muestra fue estirándose, la intensidad de luz fue aumentando de forma continua, presentando pequeñas oscilaciones a lo largo de la gráfica, lo cual pudiera deberse a cierta heterogeneidad en el material que está siendo estirado o bien, a pequeñas alteraciones en el diseño del sistema de estiramiento, ya que aún no se habían hecho las debidas modificaciones en el diseño del sistema de orientación.

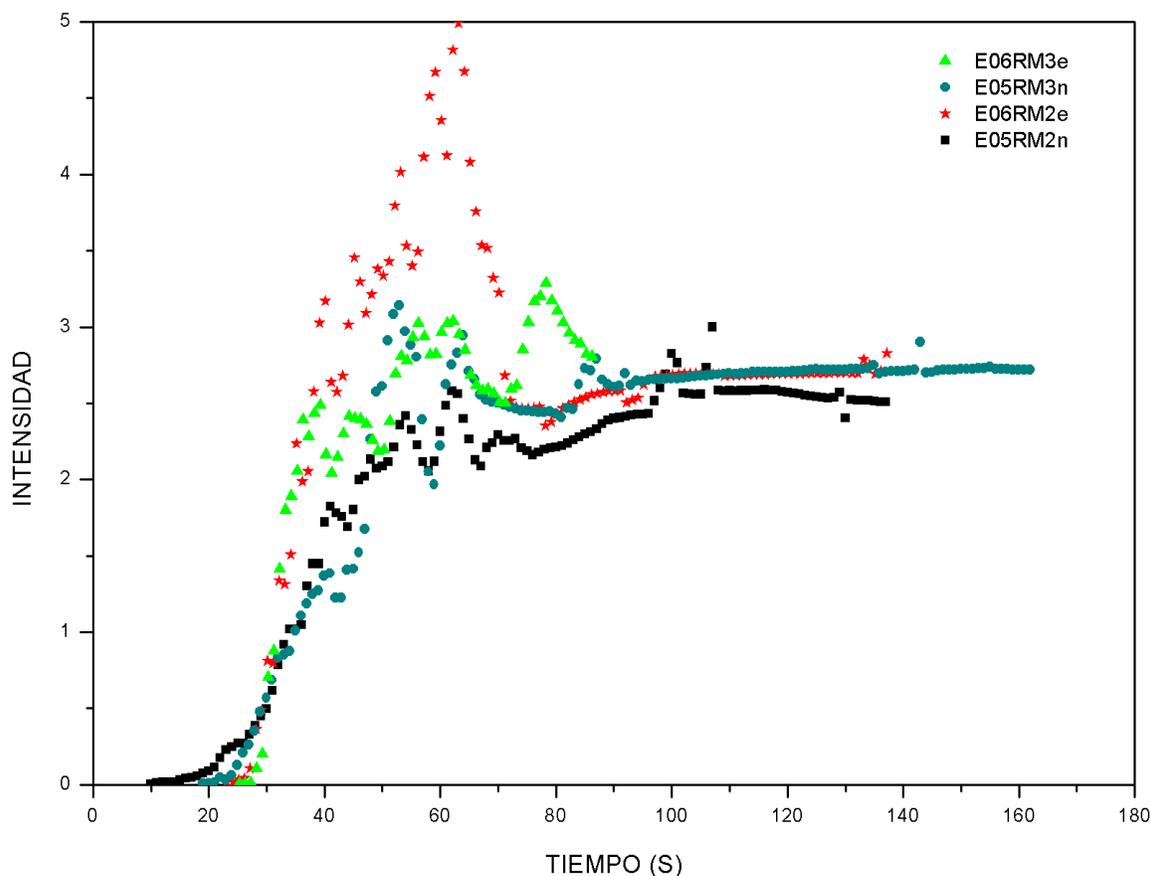


Figura 3.3 Comportamiento de intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la primera etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E05RMn y E06RMe).

En estas muestras analizadas, se presentó un máximo de intensidad, donde las oscilaciones son más grandes a partir de los 35 a 55 segundos encontrándose puntos mínimos y máximos que dan forma a picos; luego, ambos tipos de muestras (con NDT y EDDET) mostraron un valor de luz transmitida prácticamente constante a partir de los 70 segundos.

Una vez acabadas las primeras pruebas, se llevó a cabo la modificación del segundo arreglo del sistema de orientación, donde la evaluación de los elastómeros en este sistema, se puede ver en la **Figura 3.4**, las muestras fueron formuladas con NDT y con EDDET como la gráfica anterior, la diferencia de las muestras anteriores, es que para estas muestras se llevaron a menor tiempo y menor intensidad.

Como se observa en esta gráfica, la intensidad de luz transmitida en las muestras con NDT presenta mayores desviaciones del comportamiento de una curva de avance que los elastómeros con EDDET. Con una curva de avance, también llamada curva "S" ²⁶ se puede dar seguimiento a una transición que se produce en cierto tiempo del análisis y da información de la aceleración con que se está orientando la muestra.

Además, la intensidad de la luz va en aumento debido al proceso de acomodación y orientación que se presenta en los mesógenos, hasta alcanzar un valor máximo que se mantiene prácticamente constante. Aunque las muestras con EDDT presentaron un comportamiento más homogéneo, no fue completamente reproducible para todas las muestras formuladas, algunas presentaron puntos más altos en tiempos más cortos y en otras, no se presentó un incremento en la intensidad conforme aumentaba el tiempo.

Esto indica que, el sistema de medición es funcional para mostrar las diferencias que existen en los elastómeros aunque hayan sido preparados con una misma formulación (mismo agente espaciador); esto podría estar relacionado también con las diferencias presentes en el arreglo molecular o en el grado de entrecruzamiento de cada muestra.

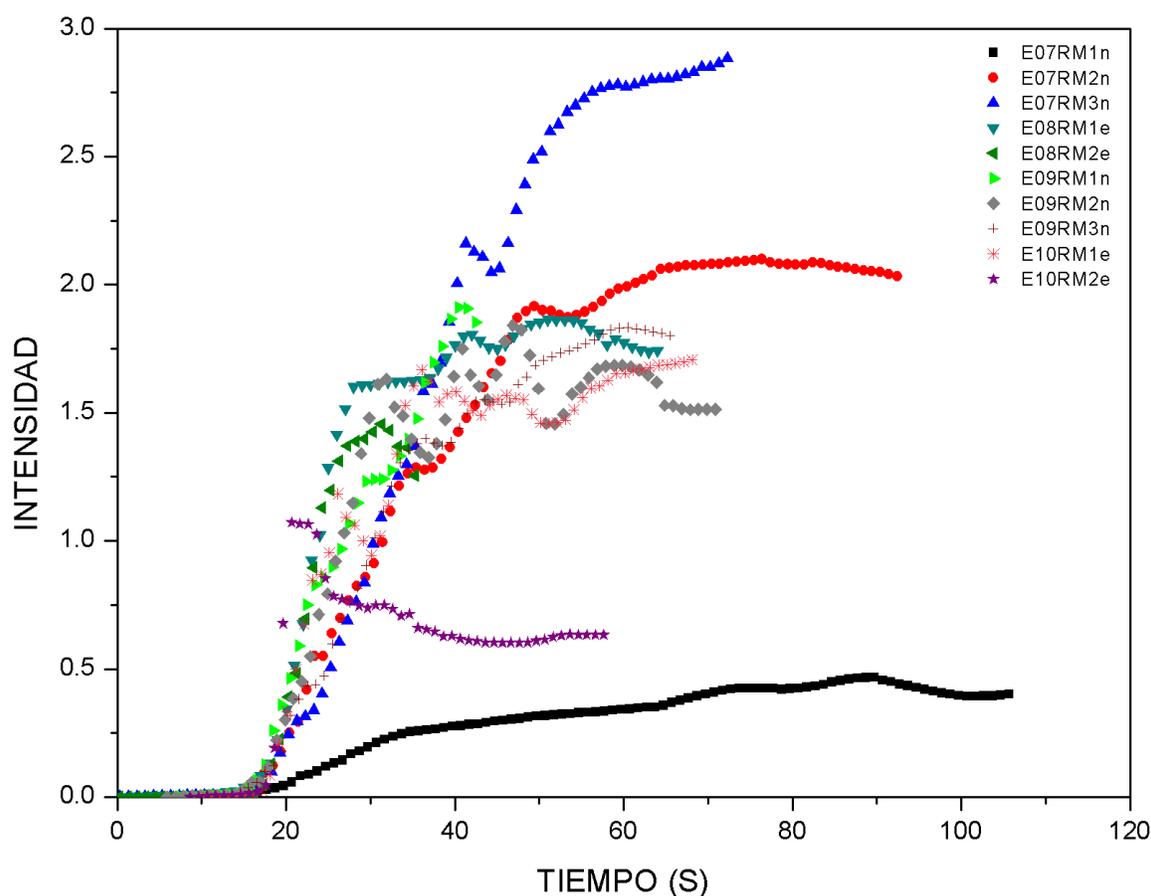


Figura 3.4 Comportamiento de intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la segunda etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E07RM-E10RM).

En este sistema, continúan presentándose esas pequeñas oscilaciones (picos), debido a que, al realizar el montaje de las muestras no sea el adecuado y debido al arreglo del sistema, se tiene poco espacio para maniobrar la muestra, además, se es posible que algunas muestras no presenten el tamaño adecuado y se terminen quebrando al poco tiempo de iniciada la orientación.

Para concluir con las pruebas y validación de este sistema de análisis, en una tercera etapa, se prepararon y analizaron otras cuatro formulaciones de LCE, y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.5**. En esta gráfica, se observa que todos los LCE sin importar que espaciador tengan (NDT o EDDET), siguen presentando esas pequeñas oscilaciones en la intensidad de luz transmitida durante la orientación de las muestras, aunque la magnitud de estas es menor que las observadas previamente.

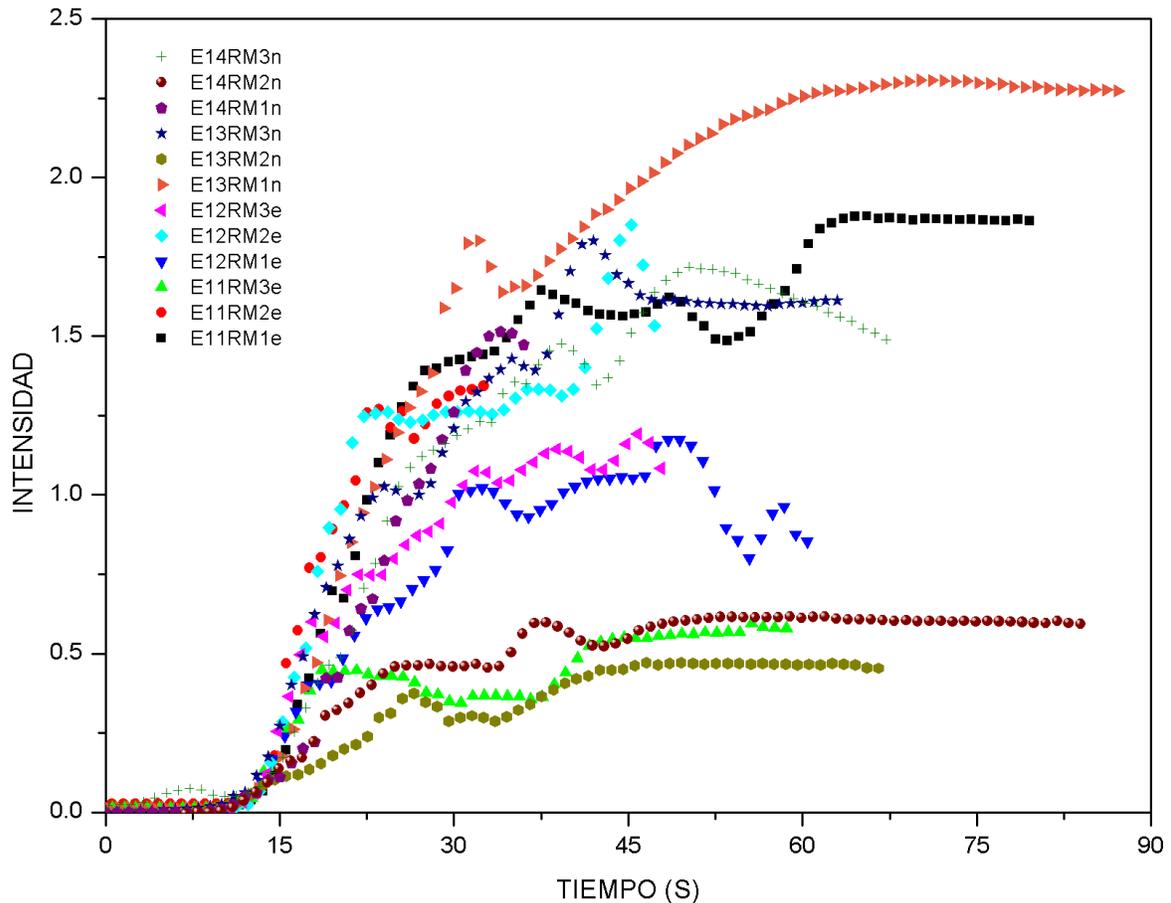


Figura 3.5 Comportamiento de intensidad vs tiempo para las muestras analizadas en la tercera etapa del sistema de orientación a velocidad constante (E11RM-E14RM).

También se observa que las muestras de LCE con espaciador NDT presentaron un comportamiento más cercano al esperado, este comportamiento es, cuando la muestra está en polidominios, a un tiempo cero marque una intensidad cero, al ir incrementando el tiempo de estiramiento, la intensidad va a ir aumentando debido al acomodo de los mesógenos hasta llegar a un punto máximo de intensidad y mantenerse constante en ese valor conforme aumente el tiempo. Estas muestras tuvieron los valores más altos de intensidad de luz transmitida, lo que se asocia a un mejor proceso de orientación de los mesógenos durante el estiramiento uniaxial a velocidad constante. Cabe mencionar que en esta parte, ya se habían optimizado algunos de los componentes del sistema de medición, como se describió en la parte experimental.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, se seleccionaron dos muestras de elastómero LCE con espaciador NDT (**E07RM2n** y **E14RM1n**) y una con espaciador EDDT (**E08RM1e**) para iniciar con las pruebas del termo-accionamiento, que se describen en el siguiente punto.

Estas tres muestras de LCE estaban en una conformación inicial de polidominios por lo que fueron estiradas uniaxialmente e irradiadas con una lámpara de luz UV para que se fijara la conformación de monodominio mediante reacciones de foto-polimerización (entrecruzamiento). Un aspecto observado durante el proceso de irradiación, fue que la intensidad de luz transmitida antes del entrecruzamiento tenía un aumento mayor al 30% en las muestras irradiadas, por lo que se considera que es un aspecto interesante para ser estudiado en estos sistemas en un trabajo futuro.

3.3 SISTEMA 2. Evaluación de la orientación molecular de los LCE durante el proceso de termo-accionamiento

Cuando un elastómero líquido-cristalino se encuentra orientado en monodominio y es calentado hasta su temperatura de isotropización, tiende a reducir su tamaño debido a la pérdida de la orientación molecular de los mesógenos, mostrando algunas veces una transición a polidominios y luego a un estado isotrópico.²⁷ A este cambio de las dimensiones en las muestras se le llama termo-deformación (termo-accionamiento), y en la mayoría de los casos, el cambio es reversible una vez que la temperatura de la muestra disminuye, recuperando su forma inicial.

En términos generales, el comportamiento que se esperaría observar es que, al inicio la muestra de elastómeros muestre un máximo de intensidad de luz transmitida, debido a que la muestra se encuentra completamente en monodominios; y conforme aumente la temperatura, la intensidad de luz vaya disminuyendo hasta llegar a un valor mínimo o nulo de luz. Esto ocurre cuando el LCE alcanza la temperatura en donde la muestra se encuentra en polidominios; una vez que pase este punto, alcanzará su temperatura de isotropización y la muestra será completamente traslúcida por lo que la luz transmitida es mínima. En el enfriamiento, la intensidad de luz va a ir aumentando hasta llegar al valor máximo igual o aproximado al del inicio del calentamiento, esto está relacionado con la buena orientación que contenga el LCE ya que es un proceso reversible donde las moléculas se van acomodando otra vez a la forma en la que fueron foto-polimerizadas.

En la **Figura 3.6** se muestra este análisis para la primera muestra con NDT (**E07RM2n**), en donde se observa una señal máxima de intensidad de luz transmitida de 0.0062 a 65°C y al incrementar la temperatura, este valor disminuye hasta 0.0000 a los 80°C, manteniéndose constante hasta los 105°C. Tomando en cuenta que aproximadamente a 113 °C se encuentra la temperatura de isotropización, el aumento en la intensidad de luz por encima de esta temperatura indica que la muestra se está re-orientando en monodominios en el estado isotrópico.

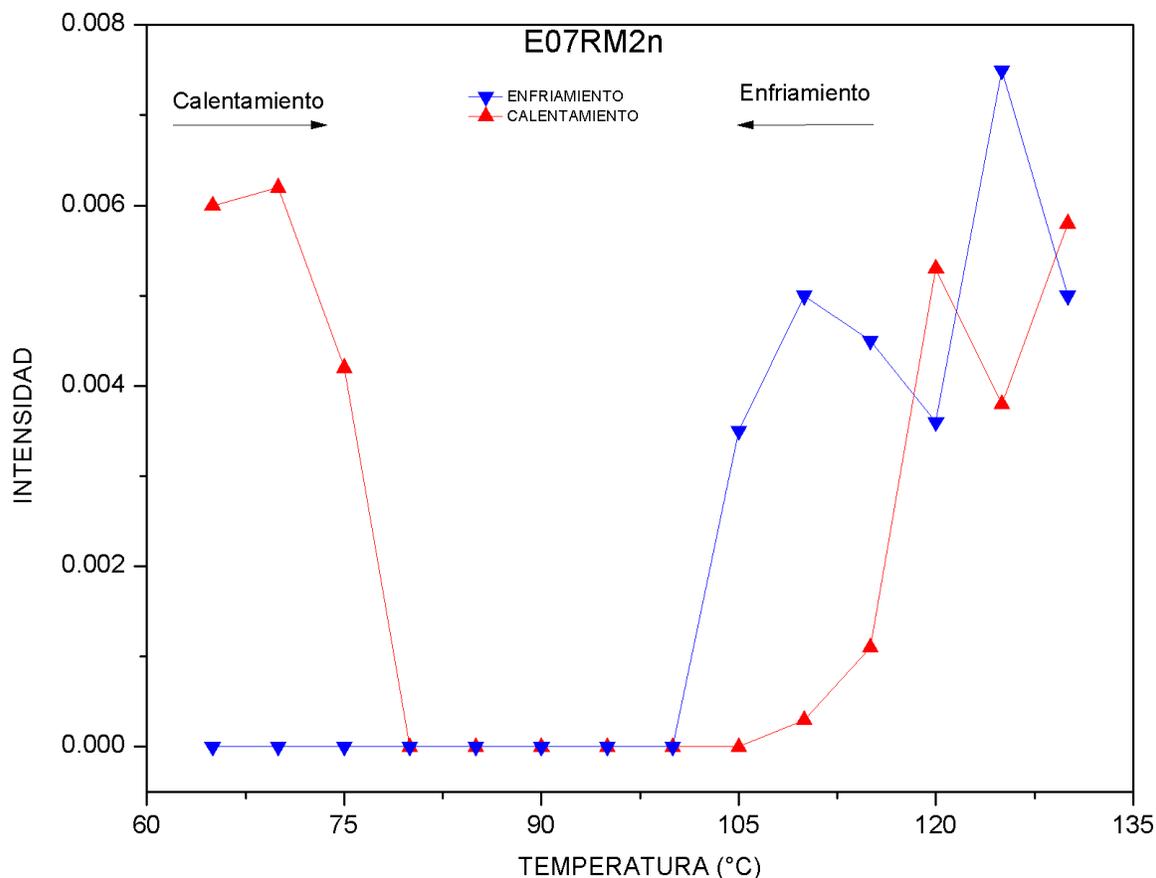


Figura 3.6 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra con NDT (**E07RM2n**).

Por otro lado, durante el proceso de enfriamiento, la muestra de LCE presentó una disminución en el valor de intensidad de luz inicial hasta que llegó a un valor de 0.0000, lo que indica que la muestra llegó a una conformación de polidominios y no regreso al LCE en monodominios inicial. Este comportamiento podría deberse a que la reacción de entrecruzamiento en la segunda etapa de la síntesis del LCE no ocurrió de manera eficiente, muy probablemente porque el foto-iniciador que había sido incorporado en la primera etapa de la reacción podría haber sufrido una desactivación total o parcial, debido al transcurso del tiempo que transcurrió entre la formulación del elastómero hasta el acomodo del sistema para el termo-accionamiento fue muy largo.

Un comportamiento, más o menos similar se presentó con el LCE conteniendo EDDT, como se muestra en la **Figura 3.7**, en este caso, el calentamiento dio inicio a una temperatura de 30°C marcando un máximo de intensidad de luz transmitida de 0.0055 mismo que no se volvió a presentar otra vez en las pruebas, sino que fue disminuyendo conforme aumentaba la temperatura hasta que al llegar a los 55°C marcó un valor mínimo de 0.0000, manteniéndose constante hasta los 110°C.

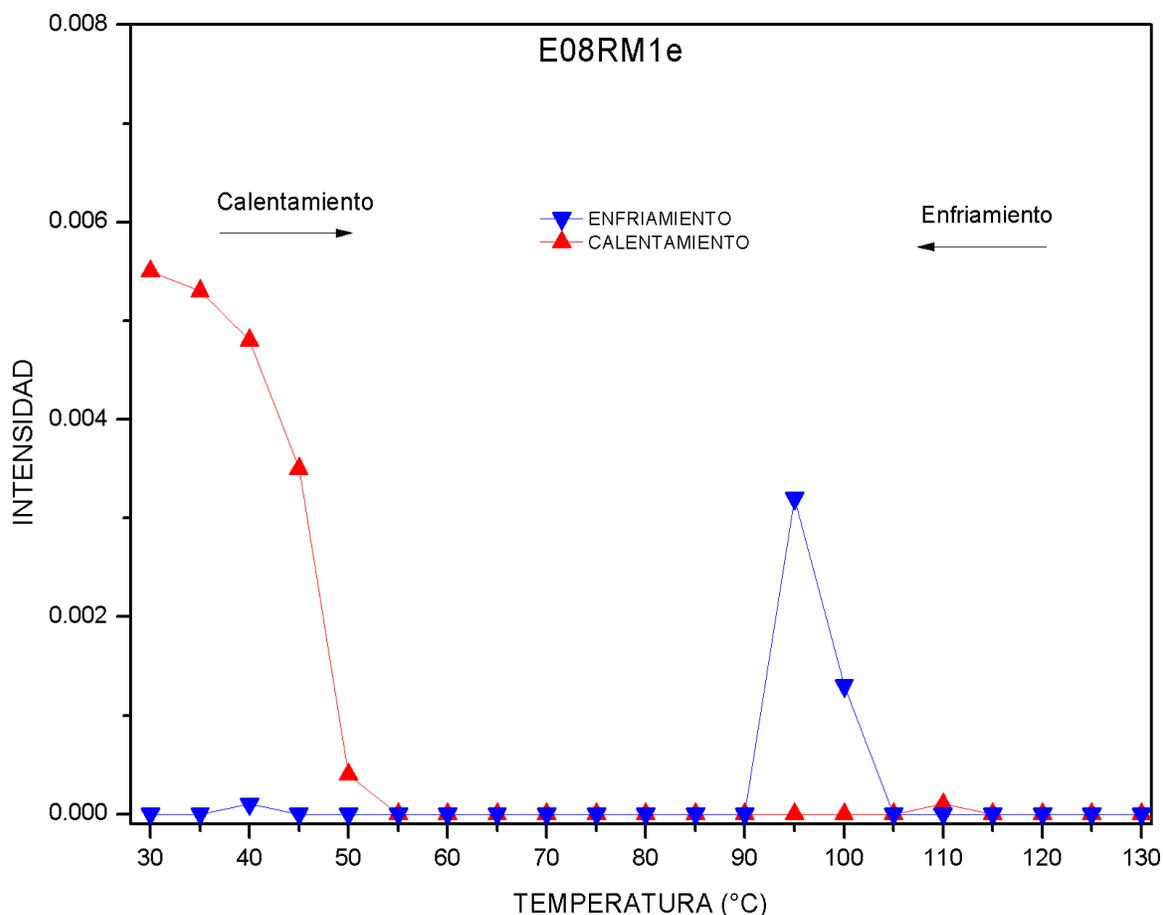


Figura 3.7 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra con EDDT (**E08RM1e**).

Durante el enfriamiento de esta muestra, solo se detectaron dos valores de luz transmitida, lo que se debe a que el LCE se quedó después de los 90 °C en una conformación en polidominios, ya que no pudo regresar al monodominios que tenía inicialmente, por lo que se dispersó toda la luz del láser al tener este tipo de muestras (monodominios). Este análisis se puede complementar con la ausencia de la recuperación en las dimensiones iniciales de la muestra **E08RM1e**, y corrobora que en este LCE tampoco fue eficiente la reacción de entrecruzamiento de la segunda etapa debido a que no pudo regresar a su forma en la que fue orientado.

En la **Figura 3.8**, se muestra el comportamiento en el calentamiento y enfriamiento de la segunda muestra de elastómero con NDT (**E14RM1n**) con los valores de intensidad de luz registrados cada 5°C (usando un láser rojo). Al inicio del calentamiento se observa una intensidad de luz transmitida de 0.0198, y conforme la muestra es calentada, este valor disminuye hasta un mínimo de 0.0000 a 75°C.

Al comparar este comportamiento con el observado para el otro elastómero con NDT (E07RM2n), se puede decir que en esta muestra sí se presenta el comportamiento ideal de un elastómero líquido-cristalino orientado en monodominios. Además, como se mostrará más adelante, el incremento en la intensidad de luz, que se presenta a temperaturas superiores a 80°C puede deberse a que el LCE en el estado isotrópico sufre un alineamiento de las moléculas inducido por el peso vertical que soporta la muestra.

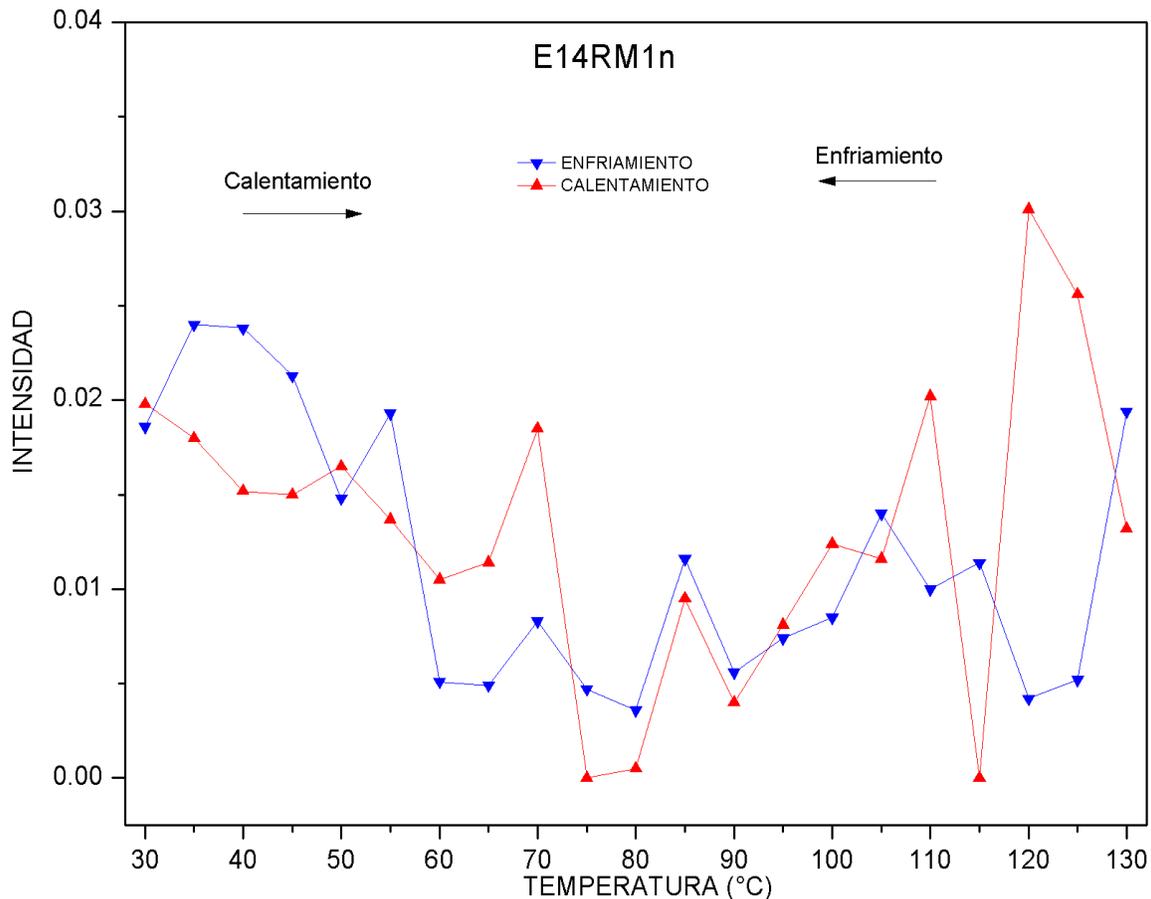


Figura 3.8 Variación de la intensidad de luz transmitida durante el calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) del elastómero **E14RM1n**. (Las lecturas se registraron cada 5°C y se utilizó un láser rojo de 633nm.)

Por otro lado, en la **Figura 3.9** se analizó el mismo elastómero **E14RM1n** pero ahora el registro de luz se hizo cada 1°C (con un láser verde). Este cambio en el láser empleado se debió a problemas técnicos, sin embargo, el comportamiento observado para ambos casos es relativamente similar.

Además, en las dos pruebas anteriores se observa que durante el enfriamiento, la intensidad de luz se recupera más o menos de manera reversible hasta alcanzar un valor máximo a temperatura ambiente; esta observación indica que la muestra presentó una mejor respuesta en el termo-accionamiento que las otras dos muestras evaluadas debido a que presento se tuvo un rango de temperaturas mas grande por que se hizo cada 1°C.

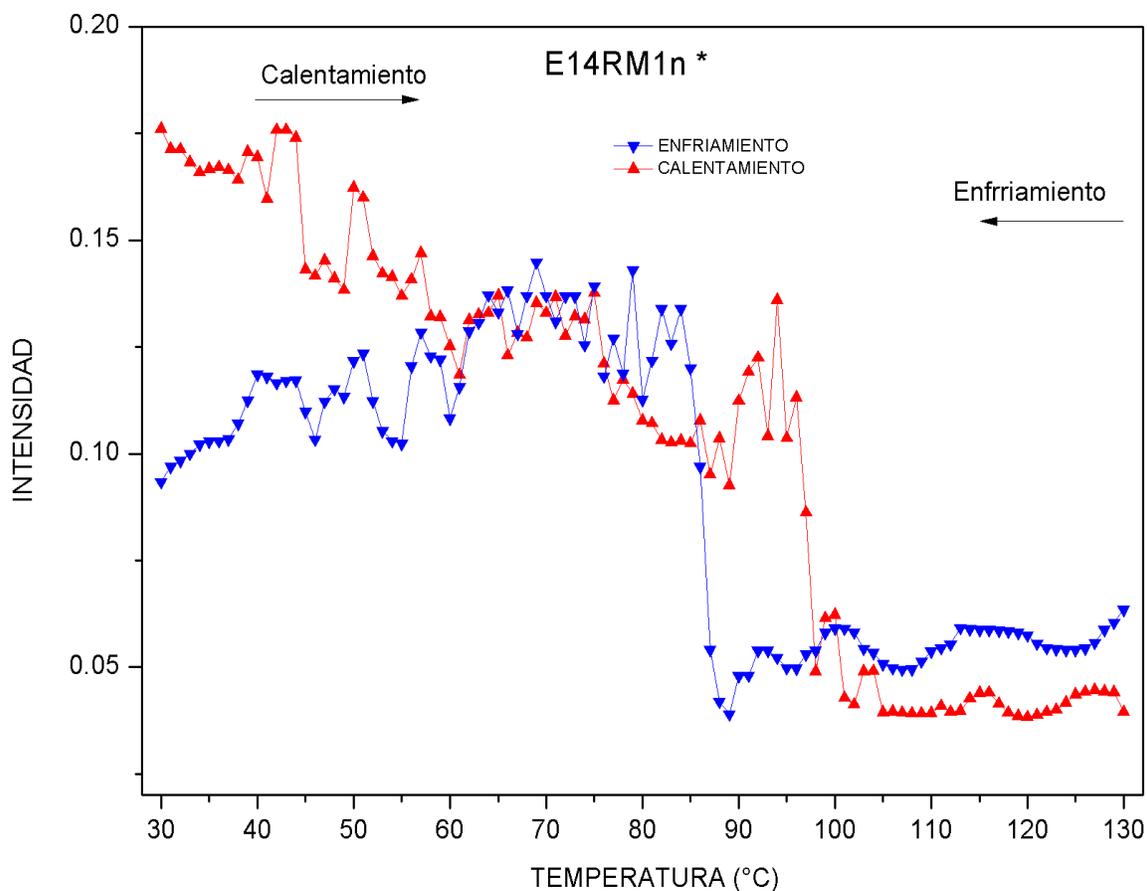


Figura 3.9 Variación de la intensidad de luz transmitida durante el calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) del elastómero **E14RM1n**. (Las lecturas se registraron cada 1°C y se utilizó un láser verde de 532nm.)

En todas las muestras se presentó el mismo comportamiento, al pasar a la fase de enfriamiento una vez acabado el calentamiento, ninguna de ellas inicio en el mismo punto en el que acabo como se plantea en un principio, debido a que para el enfriamiento, no se tuvo un control en la rampa de temperatura preciso, por lo que esta separación entre los puntos finales e iniciales se debe a un error humano, ya que con el movimiento de la compuerta en la platina para enfriar el sistema, pudo mover la muestra y marcar otro valor de intensidad diferente, también se debe a que se manejo un peso bastante significativo en el extremo de la muestra para evitar que se deformara al cambiar de fase y a las oscilaciones del ventilador del sistema de enfriamiento; más adelante estos factores serán eliminados.

La contracción y recuperación de forma del elastómero **E14RM1n** (termo-contracción), se hace evidente en las imágenes de la **Figura 3.10**, donde **(a)** se puede observar a la muestra en monodominios a una temperatura de 30°C, antes de ser sometida a la rampa de calentamiento, **(b)** cuando la muestra se calienta a 130°C en donde se observa una disminución de sus dimensiones, y finalmente, **(c)** después que la muestra se enfría hasta 30°C, donde finalmente recupera su forma original.

Para este experimento se utilizó como carga un porta muestras de vidrio (peso de 5.3033 g) en el extremo inferior de la muestra sujetándolo con cinta Kapton, que es una cinta que resiste altas temperaturas.

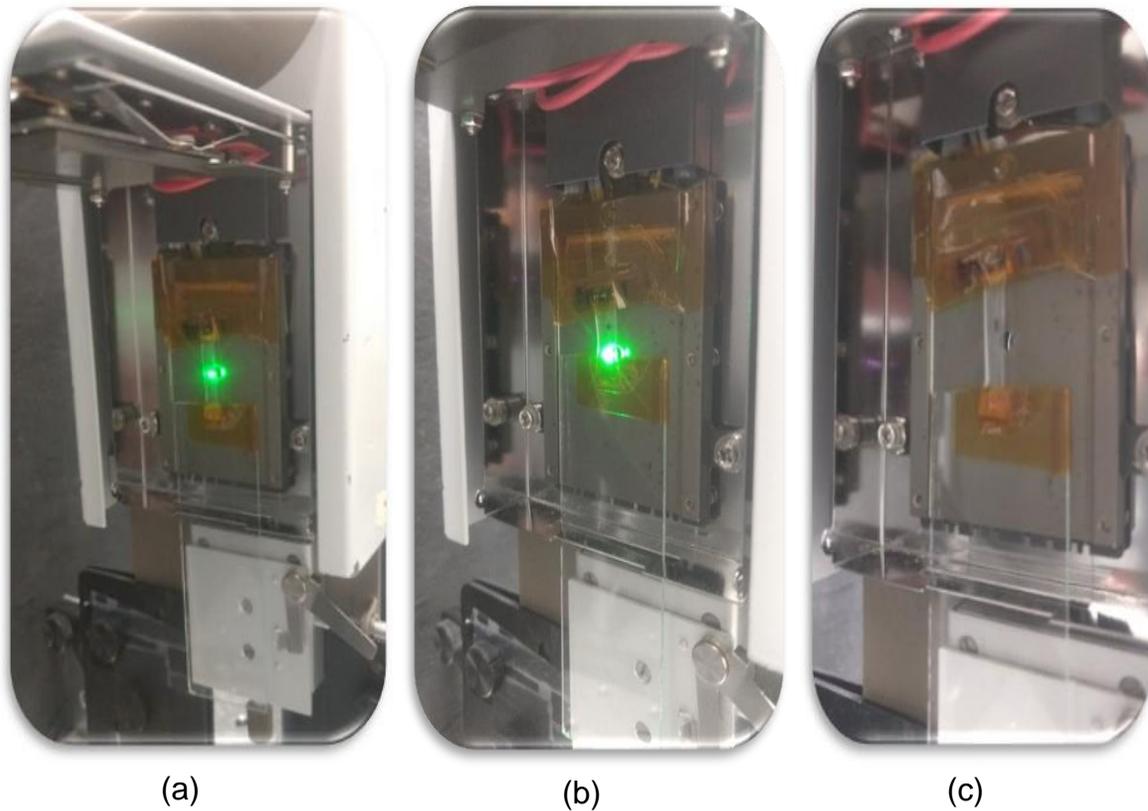


Figura 3.10 Variación de las dimensiones de la muestra **E14RM1n** a) a 30°C antes de iniciar el calentamiento, b) a 130°C y c) después del experimento al enfriar hasta 30°C.

En los gráficos anteriores, se observan claras fluctuaciones (u oscilaciones) con los valores de la intensidad de luz transmitida en función de la temperatura de la muestra, lo que podría deberse entre otros factores a que: 1) el sistema de ventilación de la platina de calentamiento controlado, está perturbando la fluidez del LCE durante el termomaccionamiento, o bien, 2) que la carga sujeta al extremo inferior de la muestra de elastómero sea excesiva, lo que pudiera alterar el libre movimiento en la contracción del LCE, induciendo algún esfuerzo de orientación. Esta carga sirve para que la muestra no se gire o se enrolle mientras ocurre el cambio de fases del polidominios a monodominios hasta llegar al punto isotropico.

Tomando en cuenta lo anterior, se buscó mejorar el sistema de análisis para minimizar las fluctuaciones en la señal registrada. Por lo que primero, el ventilador de la platina de calentamiento/enfriamiento fue desactivado, manteniendo el peso de 5.3033 g y posteriormente, la carga fue reducida hasta 2.3155 g.

Ventilador desactivado. Probablemente el aire del ventilador que forma parte del sistema de enfriamiento de la platina, pueda estar moviendo la muestra durante el proceso de termocionamiento que se da con el calentamiento de la muestra de elastómero, por lo que se buscó optimizar este sistema de medición por la desactivación del ventilador y bajar la rampa de la velocidad de enfriamiento.

Los resultados obtenidos de esta modificación se muestran en la **Figura 3.11**, en donde se presenta un valor de intensidad de luz transmitida máximo en el calentamiento de 0.3031 a 33°C y en el enfriamiento, el valor mínimo alcanzado fue 0.0295 a 126°C. Sin embargo, tampoco en este caso, durante el enfriamiento la muestra pudo recuperar el valor de intensidad de luz transmitida inicial.

Este comportamiento de varianza entre los datos de intensidad con respecto a la temperatura para la misma muestra de análisis se sigue presentado, lo que también pudo deberse a que al desactivar el ventilador de la platina, el control de la temperatura en el enfriamiento no fue tan bueno como en las otras pruebas.

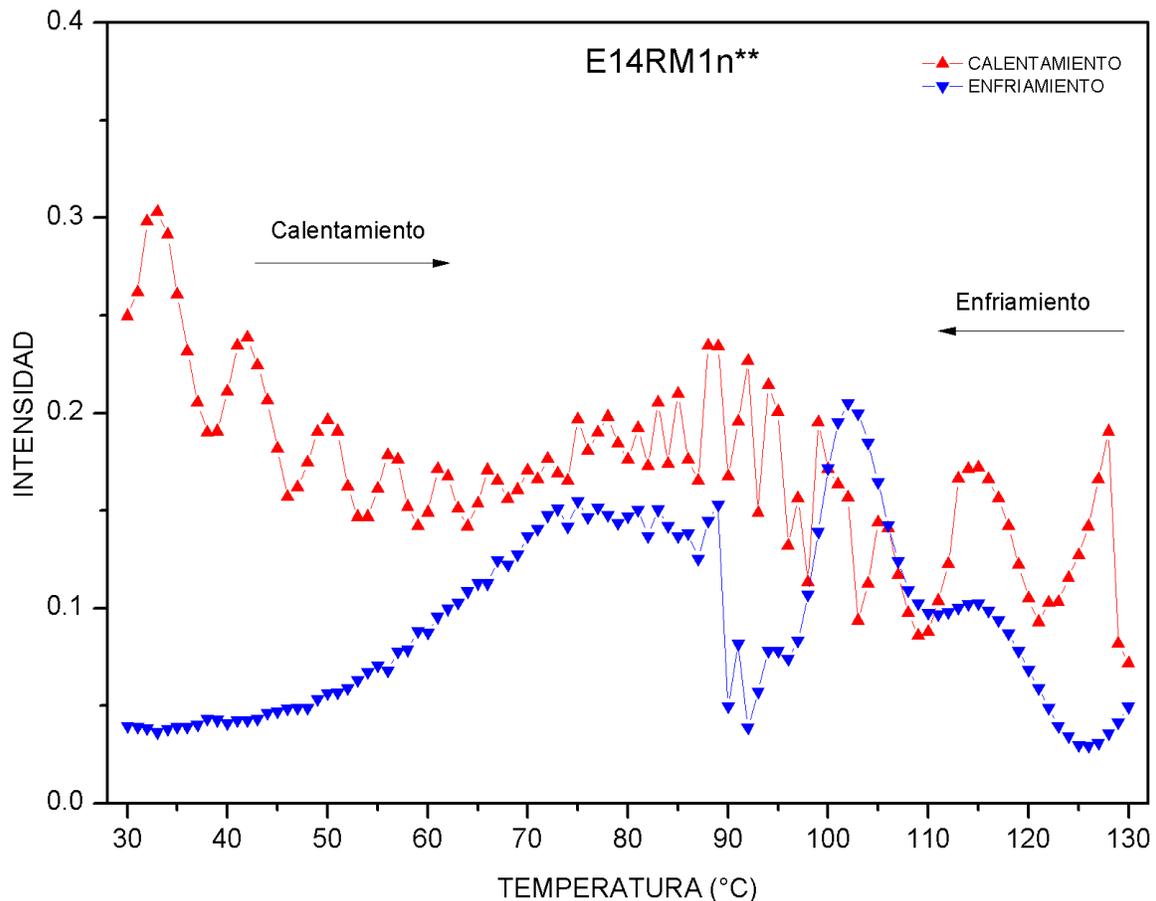


Figura 3.11 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra **E14RM1n**** modificada (** la modificación se refiere a la desactivación del ventilador del sistema de enfriamiento y con el peso de 5.3033 gramos).

Reducción del peso de la placa estabilizadora. La última modificación que se llevó a cabo en el sistema fue la disminución del peso de la placa de vidrio a casi la mitad del original (2.3155 g) y con el ventilador del sistema de enfriamiento desactivado. En la **Figura 3.12** se observa que el comportamiento de la intensidad de luz transmitida en función de la temperatura permanece más estable en comparación con los demás sistemas, presentando una tendencia similar para el calentamiento y enfriamiento. Este comportamiento se acerca más al sistema ideal, por lo que se concluye que al eliminar estos factores (con un peso menor y con el ventilador desactivado) se obtienen mejores resultados, debido a que en la gráfica se puede apreciar que aproximadamente en la temperatura entre 110°C y 115°C ocurre un aumento de intensidad, esto quiere decir que la temperatura de isotropización²⁴ se encuentre en ese rango y en ese punto, esto se pudo comprobar con trabajos anteriores donde se llevó a cabo un análisis de DSC (calorimetría diferencial de barrido) y se encontró que en 113°C esta la Temperatura de isotropización, el elastómero se encuentra en monodominios pero con el tamaño original al que se acomodaron las moléculas, después de esa temperatura se encuentra la fase de polidominios donde la película se hace translúcida como se habló en el capítulo 2.

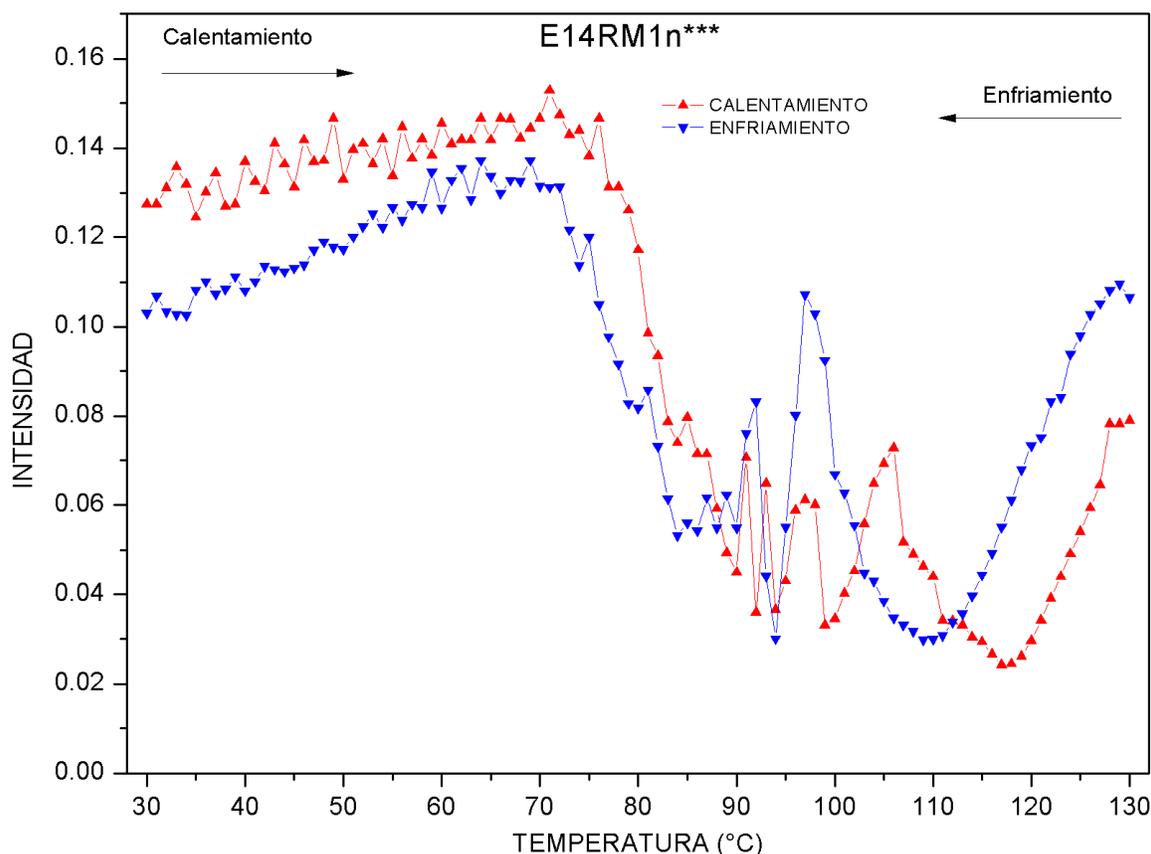


Figura 3.12 Comportamiento de intensidad contra temperatura en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la muestra **E14RM1n***** modificada (***) la modificación se refiere a la desactivación del ventilador del sistema de enfriamiento y con el peso de 2.3151 gramos).

Una vez que se probaron las diferentes modificaciones al sistema de medición del termo-accionamiento de los elastómeros, y haciendo el análisis global de la información obtenida en estas pruebas, se puede decir que se implementó con éxito un sistema de medición del cambio en la orientación molecular de los elastómeros líquido cristalinos cuando son sometidos a un estímulo térmico (calor). Sin embargo, las fluctuaciones observadas en las mediciones de la luz transmitida dejaron ver que el análisis de la orientación molecular en este tipo de elastómeros, es un problema muy complejo. Además, la disminución de estas fluctuaciones cuando se hicieron ligeras modificaciones al sistema indica que el sistema de medición es sensible a múltiples variables y que todavía debe ser optimizado para que pueda ser utilizado de manera rutinaria y confiable.

3.4 SISTEMA 3. Evaluación de la orientación molecular de los LCE en monodominios a diferentes ángulos de rotación

Cuando un haz de luz polarizada linealmente incide sobre un material anisotrópico experimenta varios fenómenos ópticos (transmisión, reflexión o difracción) dependiendo de las regiones ordenadas (cristal líquido) o desordenadas (amorfos).²⁸ De tal manera que al tener un material con cierta orientación (alineamiento) molecular, como es el caso de los elastómeros líquido-cristalinos en monodominio estudiados en este trabajo, la intensidad de luz que puede transmitir la muestra dependerá de la orientación molecular y de la dirección (o el ángulo) del análisis.

Tomando en cuenta que entre mejor orientación molecular en monodominio tenga un elastómero LCE mejor será su desempeño y potencial de aplicación, se consideró importante implementar un sistema (ver Fig. 2.10) que pudiera indicar si una muestra LCE está en una conformación en polidominios o en monodominio. Para probar el sistema de evaluación se utilizaron tres muestras de elastómeros orientados en monodominio. La primera muestra fue el elastómero **E14RM1n**, cuyo termo-accionamiento fue evaluado con el sistema anterior y las otras dos muestras correspondieron a una misma formulación (E17RMnAz) similar al elastómero E14RM1n pero incorporando 1%mol de un mesógeno de tipo azobenceno, de la cual se tomaron dos muestras: **E17RM1nAz** y **E17RM2nAz**.

En el sistema de evaluación, los dos polarizadores fueron posicionados de manera perpendicular entre ellos, formando un ángulo de +45° y -45° con respecto a la posición vertical de la muestra montada en el sistema de rotación. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra fue registrada con un foto-detector para diferentes ángulos de rotación (desde 0 hasta 360°).

En la **Figura 3.13** se muestra el comportamiento obtenido para el análisis de la muestra **E14RM1n**. Como era de esperarse, debido al arreglo de componentes, al inicio de la prueba se observó un máximo de intensidad de luz transmitida y al girar la muestra, la intensidad de luz disminuye hasta observar un mínimo entre los 35 a 40 grados. Se sabe que en una muestra orientada, el mínimo de luz transmitida debería presentarse en 45°, por lo que se podría considerar que en la prueba registrada posiblemente la muestra no fue colocada de forma adecuada.

Continuando con la rotación de la muestra se observaron los máximos y mínimos en intensidad de luz, típicos en una muestra orientada, aunque con el desfase de 5° debido a la mala colocación de la muestra en el sistema de rotación. Esta observación es interesante, porque deja claro que un aspecto importante que debe cuidarse en este tipo de análisis es la colocación adecuada de la muestra de elastómero.

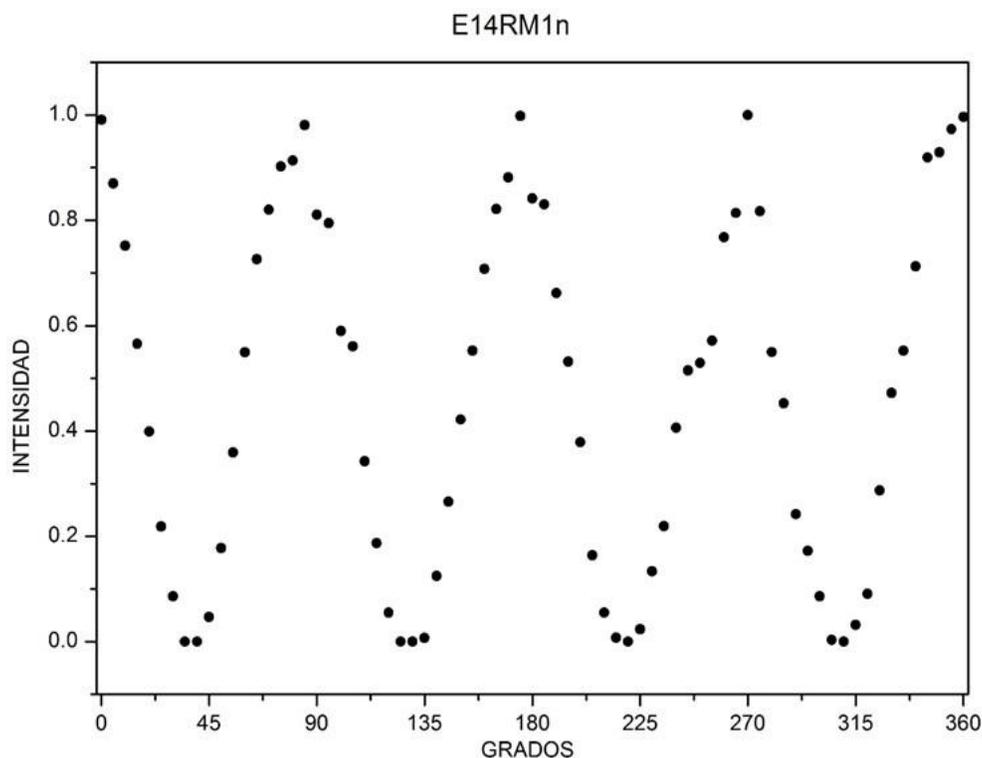


Figura 3.13 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra **E14RM1n**.

Cabe mencionar que el análisis de rotación para la prueba **E14RM1n** se hizo por triplicado. Esto con el propósito de optimizar la posición central del sistema rotatorio, ya que en caso de no ser así, el láser de medición puede golpear una orilla de la muestra o salirse de ella. Además, otro factor que puede afectar a la medición de la intensidad de luz en este sistema es el tamaño de la película. En el caso de muestras demasiado pequeñas se requiere adaptar una extensión al sistema para que en todo momento, el láser incida sobre la muestra. Una estrategia que se utilizó para asegurar que la muestra fuera colocada exactamente al centro del sistema de rotación fue el uso de una placa oscura (una máscara) con un orificio de 5 mm, por el cual pasa exactamente el haz del láser que estará siendo medido.

Una vez optimizado el sistema, se hizo el análisis de las dos muestras de elastómeros conteniendo el mesógeno azobenceno. El comportamiento de la intensidad de luz en función del ángulo de rotación se presenta en las **Figuras 3.14** y **3.15** para las muestras **E17RM1nAz** y **E17RM2nAz**, respectivamente.

Como se observa en las dos gráficas, el comportamiento de estas muestras fue similar al presentado por la muestra **E14RM1n**, solamente que en estos casos, las posiciones de máxima intensidad de luz sí se observaron a 0, 90, 270 y 360° tomando como referencia la posición vertical de la muestra inicial, y las posiciones de mínima luz transmitida se presentaron a 45, 135, 225 y 315°. En este punto, cabe hacer notar que la nula luz transmitida se presenta cuando la dirección de orientación de la muestra coincide con la dirección de uno de los dos polarizadores.

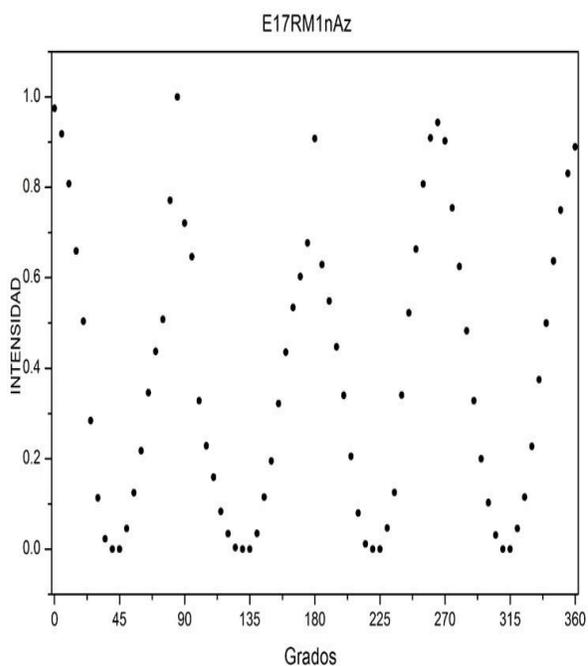


Figura 3.14 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra **E17RM1nAz**.

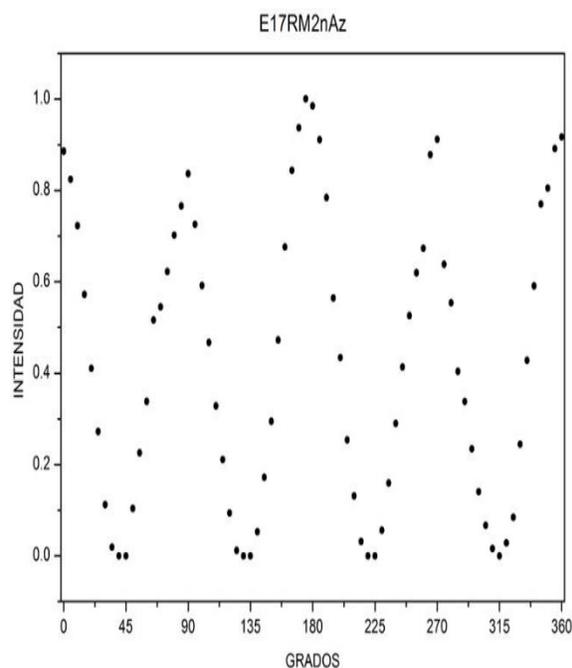


Figura 3.15 Comportamiento del sistema de rotación de la muestra **E17RM2nAz**.

El alineamiento molecular de los LCE orientados en monodominio también puede analizarse mediante un microscopio óptico de luz polarizada (POM) equipado con un fotodetector, en donde se puede determinar el valor de la intensidad lumínica (luz transmitida) para diferentes ángulos de rotación de la muestra. Es así, que para una muestra correctamente orientada y colocada en el sistema de microscopía, la intensidad de la luz que atraviesa la muestra deberá ser prácticamente nula a 0°, mostrar un máximo a 45° y nuevamente extinguirse a 90°. ²⁸

La ventaja de usar la técnica de POM para caracterizar la orientación, es que se puede registrar la imagen de la muestra para los diferentes ángulos de rotación, al mismo tiempo que se registra la variación en la intensidad de luz. Sin embargo, tiene la desventaja de que el costo de la técnica (microscopio, foto-detector, polarizadores, etc.) es elevado comparado con el sistema sencillo de medición implementado en este trabajo.

En la **Figura 3.16** se presentan las imágenes de la muestra E14RM1n registradas en el POM a 0, 45, 90 y 135°, en donde se puede observar claramente las líneas de orientación provocadas en la muestra durante el estiramiento uniaxial del elastómero, cuya dirección se identifica con la flecha azul (b y d). Además, cuando el eje de orientación de la muestra está en posición paralela a alguno de los polarizadores (0 o 90°) (a y c) se observa un campo oscuro y cuando la muestra está a 45 y 135°, se tiene una imagen clara con un máximo de luz transmitida (b y d).

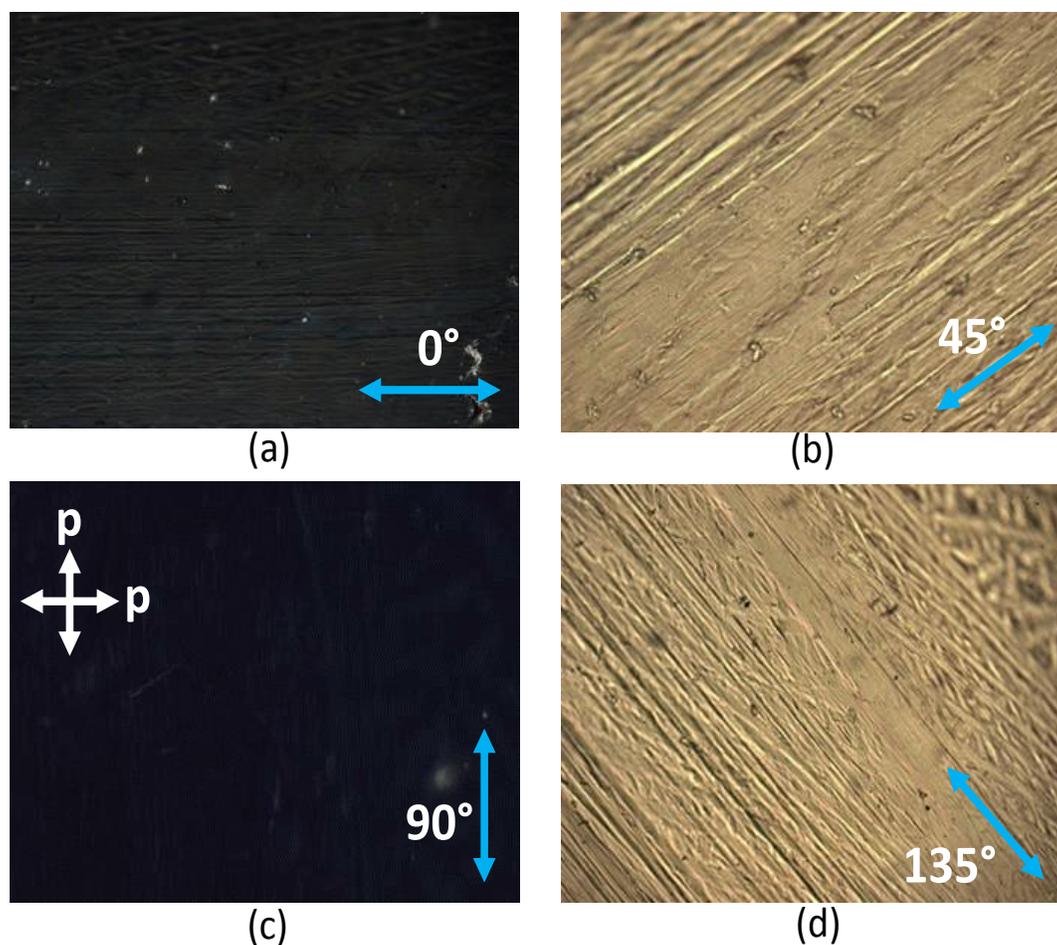


Figura 3.16 Micrografías en POM de la muestra **E14RM1n** colocada en dirección paralela (a y c) a uno de los polarizadores, o con un ángulo de rotación de (b) 45° o (d) 135°. La flecha en azul indica la dirección de orientación del LCE.

Las muestras del LCE **E17RM** también se caracterizaron por POM y las imágenes obtenidas a 45 y 135° se muestran en la **Figura 3.17**. En estas imágenes se observa claramente que todas las muestras están orientadas molecularmente siguiendo un mismo vector de orientación, lo cual corrobora la orientación en monodominio de los LCE al ser analizados en el sistema 3 de este trabajo.

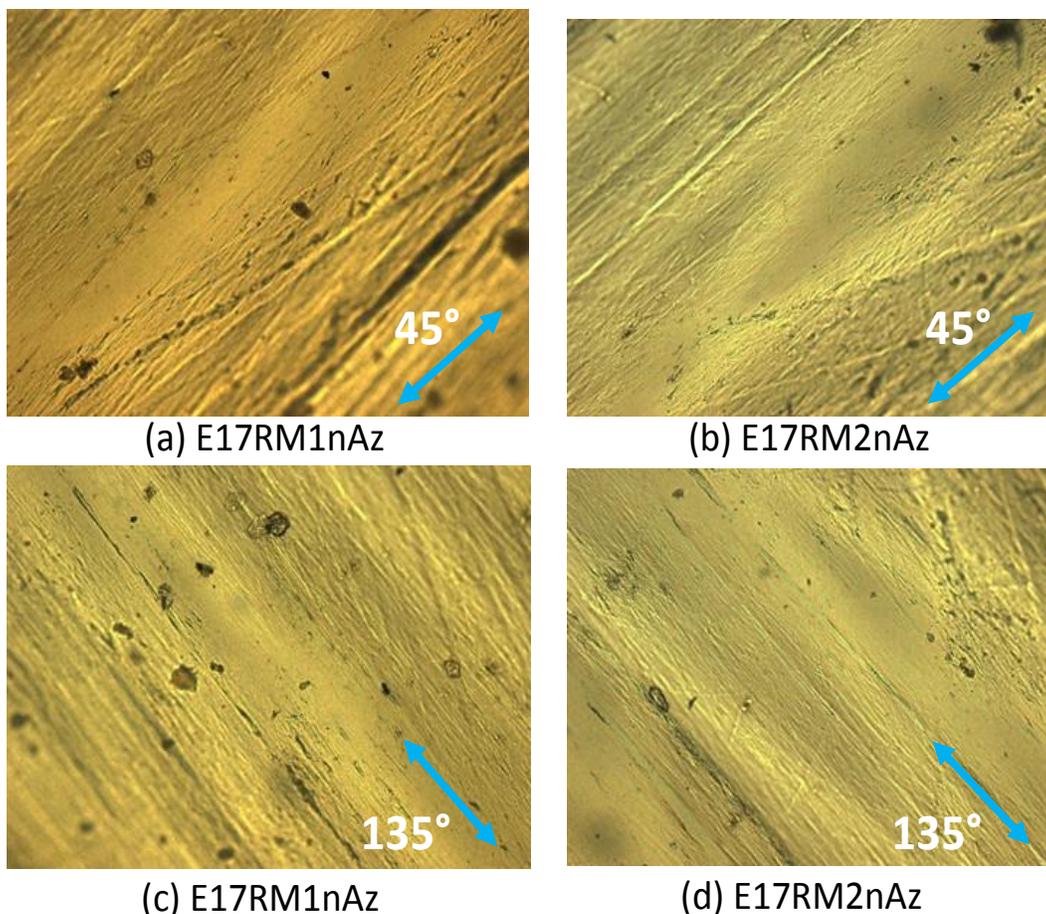


Figura 3.17 Micrografías de POM de la muestras **E17RM1nAz** y **E17RM2nAz**.

3.5 Modelado de la orientación molecular mediante el Software SPARTAN 16

El Software Spartan'16 se utilizó para hacer el modelado molecular de los mesógenos RM257 y Az-C₁₁, del agente espaciador NDT y EDDT, además del agente entrecruzante (PETMP), para corroborar las propiedades químicas y el comportamiento de estos compuestos, además para obtener la longitud de las moléculas y poder representarlas gráficamente.

Este software de modelamiento molecular puede ser útil para tratar de explicar el acomodo de las moléculas durante el proceso de orientación y analizar si existen algunas interacciones entre los grupos que les favorezca o impidan alinearse. Con tal propósito se realizaron unas pruebas de cálculos simples, los cuales mostraron que la red elastomérica es muy compleja y el número de átomos es grande, lo que implica largos tiempos de cálculo. Por lo que solamente se pudo hacer el cálculo de la longitud molecular de los precursores del LCE en una conformación de cadena totalmente extendida. Para la optimización de las moléculas se utilizó un modelo de orbitales moleculares semi-empírico con una aproximación llamada *Neglect of Diatomic Differential Overlap* (NDDO).²⁵

Para el mesógeno RM257, el modelo molecular optimizado se muestra en la **Figura 3.18**, donde las esferas de color gris son átomos de carbono, las esferas rojas son átomos de oxígeno y las blancas son la representación del hidrógeno, además los enlaces se observan de color gris claro. La distancia de la molécula tomada desde el primer hidrógeno hasta el último fue de 35.254 Å equivalente a 3.5254×10^{-7} cm.

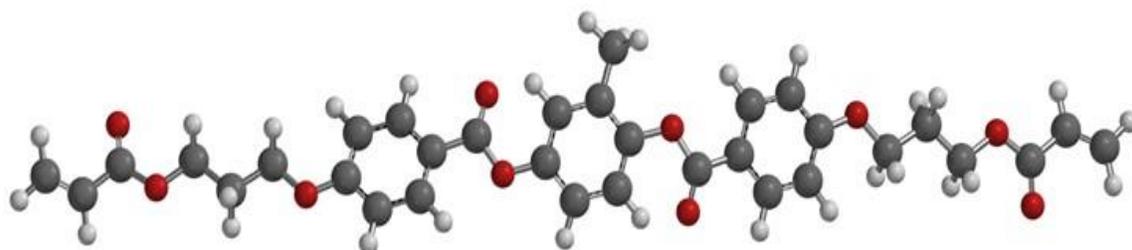


Figura 3.18 Modelo molecular del mesógeno RM257 después del modelado semi-empírico.

Para el agente entrecruzante PETMP, su modelo molecular antes y después de la optimización se muestra en las **Figura 3.19** y **3.20**, respectivamente. La simbología es la misma que la anterior, agregando que las esferas de color amarillas son átomos de azufre. La molécula inicial sufre un reacomodo de átomos durante el proceso de optimización en función de las características electrónicas de cada átomo y sus longitudes de enlace. La distancia de extremo a extremo en una línea diagonal es de 17.164 Å (1.7164×10^{-7} cm) y con respecto a la otra diagonal es de 13.513 Å (1.3513×10^{-7} cm).

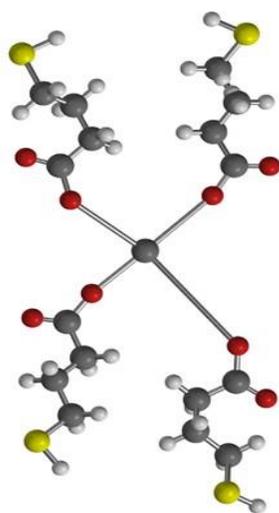


Figura 3.19 Modelo molecular del agente entrecruzante PETMP.

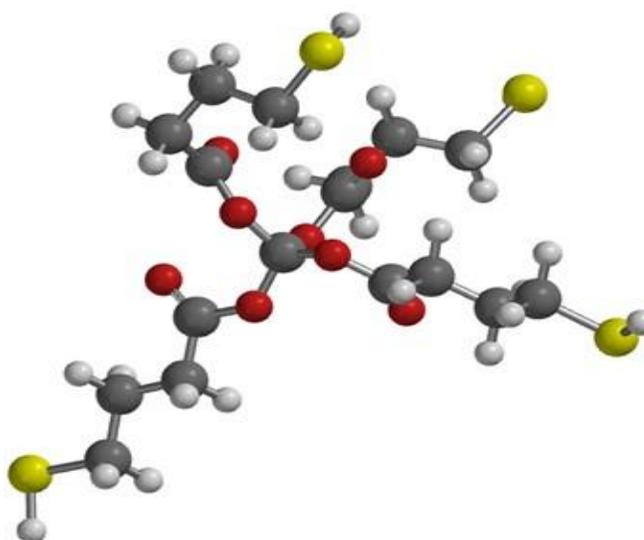


Figura 3.20 Modelo molecular del agente entrecruzante PETMP después del modelado semi-empírico.

Para el agente espaciador NDT, la molécula antes y después de optimizar se presentan en las **Figuras 3.21** y **3.22**, respectivamente. En este caso, las esferas de color amarillas son átomos de azufre y la distancia calculada es de 13.530 Å (1.3530×10^{-7} cm).



Figura 3.21 Modelo molecular del agente espaciador NDT.

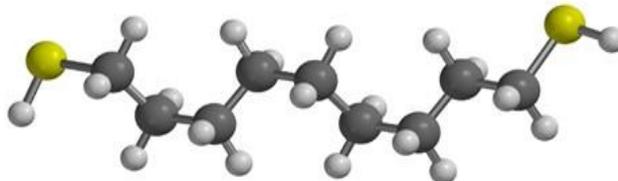


Figura 3.22 Modelo molecular del agente espaciador NDT después del modelado semi-empírico.

El modelo molecular del agente espaciador EDDET antes y después de optimizar se observa en las **Figura 3.23** y **3.24**. Con el cálculo de la distancia de extremo a extremo se obtuvo una longitud molecular de 13.052 Å (1.3052×10^{-7} cm). Al comparar las distancias de los dos agentes espaciadores se puede notar que tienen una longitud molecular similar, por lo que no se esperaría que cambiara significativamente el alineamiento u orientación molecular de los elastómeros LCE, con uno u otro espaciador.

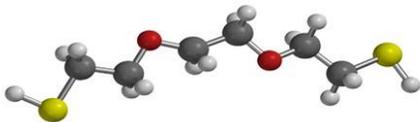


Figura 3.23 Modelo molecular del agente espaciador EDDET.

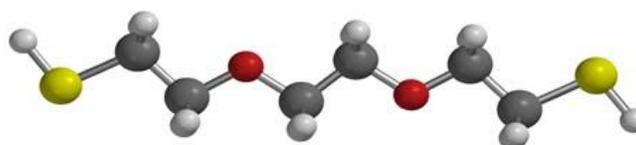


Figura 3.24 Modelo molecular del agente espaciador EDDET después del modelado semi-empírico.

Finalmente, en la **Figura 3.25**, se muestra el modelo molecular del mesógeno Azobenceno Az-C₁₁, en donde se adicionaron las esferas de color azul, que representan a los átomos de nitrógeno. La distancia de extremo a extremo calculada para la molécula optimizada fue de 40.351 Å (4.0351×10^{-7} cm).



Figura 3.25 Modelo molecular del azomonómero Az-C₁₁ después del modelado semi-empírico.

Para concluir, se presentará a continuación, en la **Tabla 3.1**, una comparación de las ventajas y desventajas de los 3 sistemas planteados en el presente trabajo, así como el modelamiento molecular, esto facilitará la identificación de las características que presenta cada sistema de una forma más precisa y así poder aclarar cualquier duda que se tenga al respecto.

Tabla 3.1 Ventajas y Desventajas de los sistemas implementados.

	<u>VENTAJAS</u>	<u>DESVENTAJAS</u>
<p>Sistema 1.</p> <p><i>Análisis de la orientación molecular de los LCE de polidominios a monodominios a velocidad constante.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • El principio con el que se rige, (un esfuerzo mecánico inducido), es posible orientar las moléculas del LCE. • Fácil montaje de la muestra para ser evaluada. • Práctico desmontaje y montaje del sistema en general. • Óptimo manejo de los instrumentos ópticos utilizados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se realizaron varias modificaciones al diseño del arreglo definitivo, lo que implicó mucho tiempo adicional. • La capacidad de la bomba hidráulica para aplicar la fuerza, permite tener un rango de estiramiento muy limitado.
<p>Sistema 2.</p> <p><i>Evaluación de la orientación molecular de los LCE durante el proceso de termo-accionamiento</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede monitorear la pérdida de alineamiento molecular en el calentamiento y enfriamiento de un LCE. • Área de investigación con pocos registros. • Se puede ver reflejada la capacidad de orientación molecular sin necesidad de medir sus dimensiones de la muestra. • Práctico montaje y desmontaje del sistema en general. • Proceso reversible, lo que quiere decir que existe una adecuada orientación molecular del LCE. 	<ul style="list-style-type: none"> • El peso que se le colocó en el extremo de la muestra no permite una óptima contracción de la muestra. • El ventilador del sistema de enfriamiento, provoca pequeñas oscilaciones en las mediciones de intensidad de luz transmitida. • No se tiene buen control en el enfriamiento.
<p>Sistema 3.</p> <p><i>Evaluación de la orientación molecular de los LCE en monodominios a diferentes ángulos de rotación.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • No se necesitan muchos elementos en el sistema para llevar a cabo el análisis. • Práctico montaje y desmontaje del sistema. • Presenta el mismo principio de luz polarizada que en el POM, pero más barato. • Fácil uso de los instrumentos. • Presenta una facilidad de montaje de la muestra a analizar. • Es posible seleccionar cualquier parte de la muestra y no solamente un determinado punto para realizar el análisis. 	<ul style="list-style-type: none"> • No se pueden obtener las micrografías. • El láser utilizado no es el mismo que en las otras dos muestras. • Se presenta un poco de dispersión en la luz al llegar al foto-detector.
<p><i>Modelado de la orientación molecular mediante el Software Spartan.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Es un programa con módulos muy completos con una amplia base de datos químicos. • Proporciona información de las propiedades químicas del compuesto que desea analizar. • Tiene varios modelos matemáticos aplicables. 	<ul style="list-style-type: none"> • La red polimérica manejada en este trabajo es muy compleja y el número de átomos es grande por lo que implica largos tiempos de cálculo. • Solo se hizo el cálculo de la longitud molecular de los precursores.

CONCLUSIONES

Cumpliendo con los objetivos planteados, en este trabajo se diseñaron, implementaron y optimizaron tres estrategias (sistemas) útiles para la inducción y monitoreo de la orientación molecular de los mesógenos en los LCE cuando se les aplica un esfuerzo uniaxial y/o un estímulo térmico.

También, se obtuvieron Elastómeros Líquido-Cristalinos (LCE) con una conformación de los mesógenos tanto en polidominios como orientados en monodominios. En los cuales se utilizaron un mesógeno di-acrilato y dos tipos de espaciadores di-tiol: EDDET y NDT, obteniéndose, con ambos espaciadores, elastómeros LCE en polidominios con buena elasticidad.

Con los sistemas implementados se obtuvo una evaluación a detalle del comportamiento de la orientación de los mesógenos durante el proceso de preparación de los LCE en monodominios por la aplicación de un esfuerzo uniaxial (Sistema 1). Los resultados obtenidos permitieron concluir que existen variables que afectan su capacidad de orientación o alineamiento molecular para obtener un elastómero LCE en conformación de monodominio, por ejemplo el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, los componentes empleados, etc.

A su vez se logró monitorear y evaluar la pérdida de alineamiento molecular durante el calentamiento de una muestra LCE (Sistema 2). Con la evaluación de los elastómeros en el este sistema, se pudo determinar que el LCE con NDT (E14RM1n) tuvo un mejor desempeño en el termo-accionamiento debido a que, experimentó una mayor contracción en sus dimensiones al calentarse y recuperó su forma original al enfriarse. Este comportamiento está relacionado con una mejor orientación de los mesógenos en el elastómero LCE con NDT que con las muestras con EDDET.

Igualmente, se desarrolló un sistema de evaluación rápida y de menor costo que la técnica de microscopía óptica de luz polarizada, para determinar si un LCE se encuentra orientado en monodominio (Sistema 3). Utilizando este sistema, se pudo corroborar mediante el comportamiento gráfico de la luz transmitida con respecto a los grados de orientación, representa que el procedimiento de estiramiento uniaxial de las muestras, seguido de una reacción posterior de foto-polimerización, fue el adecuado para preparar elastómeros LCE con los mesógenos alineados en la dirección del esfuerzo aplicado.

Finalmente, es importante mencionar que entre mejor orientación molecular en monodominio tenga un elastómero LCE, mejor será su desempeño y potencial de aplicación, por lo que las estrategias (sistemas) implementados en este trabajo, sin duda serán de gran ayuda en la preparación de nuevos elastómeros LCE que posean un accionamiento notable reversible.

REFERENCIAS

- [1] H. Jiang, Ch. Lia, X. Huang, “*Actuators based on liquid crystalline elastomer materials*”, *Nanoscale*, 5, 5225-5240, 2013.
- [2] Q. Li, *Intelligent Stimuli-Responsive Materials*, 1era Ed., Canada: John Wiley & Sons, 2013.
- [3] H. Zeng, P. Wasylczyk, C. Parmeggiani, D. Martella, M. Burrese, D.S. Wiersma, “*Light-Fueled Microscopic Walkers*”, *Adv. Mater*, 27, 3883–3887, 2015.
- [4] T. Guin, M. J. Settle, B. A. Kowalski, A. D. Auguste, R. V. Beblo, G. W. Reich, T. J. White, “*Layered liquid crystal elastomer actuators*”, *Nature Comm.*, 9,2531., 2018
- [5] C. M. Yakacki, M. Saed, D. P. Nair, T. Gong, S. M. Redd, C. N. Bowman “*Tailorable and programmable liquid-crystalline elastomers using a two-stage thiol–acrylate reaction*”. *RSC Adv.*, 5, 18997-19001. February 2015.
- [6] M. Li, and P. Keller, “*Artificial muscles based on liquid crystals elastomers*”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364, 2763-2777, August 2006.
- [7] M. Bispo, D. Guillon, B. Donnio, and H. Finkelmann, “*Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Control of the Thermotropic and Elastic Properties*”, *Macromolecules*, 41, 3098-3108, 2008.
- [8] R. Chang, W. College, “*Chemistry*”, seventh English edition, Auckland, London, Milan, San Francisco; Singapore; México; Colombia: McGraw-Hill companies, Inc., 2002.
- [9] X. J. Wang, Q. F. Zhou “*Liquid Crystalline Polymers*”, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [10] C. K. Mathews, K. E. van Holde, K. G. Ahern, “*Bioquímica*”, tercera edición, Oregon: Addison Wesley, 2002.
- [11] P. Nelson, “*Biological Physics: Energy, Information, life*”, Houndmills, 2000.
- [12] I. Khoo, “*Liquid Crystals*”, second edition, Canada: Willey-Interscience A John wiley & Sons, Inc., 2007.
- [13] L. H. Sperling, “*Introduction to physical polymer science*”, fourth edition, Pennsylvania: Willey-Interscience, 2006.

-
- [14] T. S. Chung, G. W. Calundann, and A. J. East, "*Liquid crystal polymers and their applications*", New York: Cheremisinof, 2, 625–675, 1989.
- [15] A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, "*Polymer Liquid Crystals*", Academic Press, San Diego, 1982
- [16] T-S. Chung, Ph. D., "*Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Polymerization, Characterization, Blends, and Applications*", U.S.A: Technomic Publishing Company, Inc., 2001.
- [17] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, "*Handbook of liquid crystals*", Vol. 1: Fundamentals, Chichester; New York; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
- [18] C. M. Yakacki, M. Saed, D. P. Nair, T. Gong, S. M. Redd, C. N. Bowman "*Support Information of Tailorable and programmable liquid-crystalline elastomers using a two-stage thiol–acrylate reaction*". RSC Adv., 5, 18997-19001. February 2015.
- [19] Shurcliff, W.A.: "*Polarized light, production and use*". Harvard University Press, Cambridge, MA, 1962.
- [20] M. Baron, "*Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals*", Pure Appl. Chem. 73, 845-895, 2001.
- [21] J. Kupfer, H. Finkelmann, "*Nematic liquid single crystal elastomers*", Makromol. Chem. Rapid Commun, 12, 717-726, 1991
- [22] M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster and S. M. Kelly, "*Photo-Generation of Linearly Polymerized Liquid Crystal Aligning Layers Comprising Novel, Integrated Optically Patterned Retarders and Color Filters*", Appl. Phys., 34, 3240-3249, June, 1995.
- [23] D.P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli, and C. N. Bowman, "*The thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry*". ACS Publications, 724-744, September, 2013.
- [24] E. J. López, "*Preparación de elastómeros líquido-cristalinos portadores de grupos azobenceno*", Tesis de Licenciatura, UT Altamira, Alt, Tamps, 2017.
- [25] *Tutorial and User's Guide*, Spartan'16 for windows, macintosh and linux. U.S.A, Japan: Wavefunction, Inc., August 15, 2016.

[26] X. Wang, *Azo polymers: Synthesis, Functions and Applications.*, China: Springer, 2017.

[27] Sawyer, L. C., Grubb, D. T., Meyers, G. F. (2008), *Polymer Microscopy*. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media.

[28] W. H. de Jeu, Ed., *Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications*, vol. 250. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[29] G.P. (Grupo de Polímeros), “*Dispersión de Luz Dinámica*”, online, Disponible: gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.25.pdf

[30] I. Dierking, “*Textures of Liquid Crystals*”, Republic of Germany: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

[31] S. Martinez Riachi, “*Cristales Líquidos: un ejemplo fantástico de aplicación tecnológica de las propiedades de la material*”, 1ª ed. Córdoba: Agencia Córdoba Ciencia, 2005.

[32] M. Antonio de Jesús Téllez, “Contribución al estudio de elastómeros LC de tipo azobenceno conteniendo nanoestructuras de oro u oxido de grafeno. Síntesis, comportamiento termotrópico y sus propiedades de termo- y foto-accionamiento”, Tesis Doctoral, CIQA, Saltillo, Coah., 2017.

ANEXOS

Anexo 1. Trabajo Futuro

1. Debido a que en este trabajo se observó que la muestra con NDT, al someterlo en el sistema de termo-accionamiento, tuvo una excelente respuesta, se planteó un análisis con un polarímetro TXP con un sensor el cual calcula con precisión tanto el estado de polarización como el grado de polarización, los datos de polarización se presentan en diferentes formas, una de ellas es la Esfera Poincaré, la cual recibe las señales ópticas del láser y se representa con un punto en una elipse de polarización.

Cuando fue sometida la muestra E14RM1n, al ir girando la muestra en el sistema de rotación para observar el comportamiento de la luz mientras este gira con el polarímetro, se observó un comportamiento poco inusual que se presenta en los LCE, ya que la luz se movía en el eje paralelo de la esfera iniciando en un punto y al ir girando cada 5° este punto se trasladaba en ese eje, hasta llegar a los 45° la luz regresaba al punto donde se presentó el primer punto; se siguieron moviendo y a los 90° regresaba al mismo punto inicial y así cada 45° se presentó un regreso del punto que significa que la luz no rebaso cierta área.

Se llegó a la conclusión de que este comportamiento se presenta en un polarizador, por lo que se dedujo que, el elastómero obtenido, presento características de un polarizador de luz, ya que absorbía la luz que recibía del láser y no importara el Angulo en el que se encontrara, reflejaba una luz polarizada.

Por lo que se obtuvo un elastómero liquido-cristalino que funciona como un polarizador de luz que responde muy bien al termo-accionamiento (cambia en su longitud con respecto a la temperatura), lo que quiere decir que presenta una buena orientación de las moléculas.

Se plantea corroborar estos datos repitiendo la muestra con las mismas caracterizas y condiciones para ver si es reproducible este efecto o no.